

수산가공제품의 품질수준 향상을 위한
기능성 포장재 및 그 이용기술 개발에 관한 연구
Development of Functional Packaging Materials and Utilization
Technology for the Quality Improvement of Processed Seafood

2004. 10

연구기관
한국식품연구원

해양수산부

제 출 문

해양수산부 장관 귀하

본 보고서를 “수산가공제품의 품질수준 향상을 위한 기능성포장재 및 그 이용기술 개발에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2004년 10월 19일

주관연구기관명 : 한국식품연구원

총괄연구책임자 : 김 영 명

연 구 원 : 김 동 수

연 구 원 : 박 형 우

연 구 원 : 정 문 철

연 구 원 : 박 중 혁

연 구 원 : 변 지 영

참 여 기 업 명 : 코리아임팩트(주)

요 약 문

I. 제목

수산가공식품의 품질수준 향상을 위한 기능성 포장재 및 그 이용기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

수산 가공식품의 품질향상과 위생적 안전성 제고 및 유통 안정성 증진을 통한 고부가가치 실현 및 이로 인한 수산식품산업 발전을 위한 공통적 핵심 산업공정 기술로서 기능성 식품포장재 및 적절한 활용기술 개발은 매우 중요한 과제라 할 수 있겠다. 이를 위하여 산업적으로 사용빈도가 높은 기능성 첨가물질 및 유연 포장재를 중심으로 하여 가스 및 수분 투과성이 조절되고 항균 및 항산화기능성 등을 갖춘 수산가공식품용 기능성 포장소재를 개발하는 것이 본 연구의 목적이다.

수산가공식품은 다양한 성분 및 기호특성을 갖는 수산 동·식물을 원료로 하여 다양한 가공 방법에 의해 생산되며 총 생산량은 단순저장 목적의 원형동결품을 포함하여 연간 160-170만톤 수준이나 원료성격의 원형동결 제품과 산업용 원료인 어분과 어유 및 한천제품을 제외한 수산가공식품의 연간 생산량은 약 50만톤 전후이다. 수산식품 소재는 대체적으로 육상식품 소재에 비해 쉽게 변질되어 식중독을 일으키기 쉽고 불포화 지방산 함량이 높아 지질산패가 용이하며 저장·유통 중 색택과 향미가 불안정한 품질특성을 갖고 있어 이에 대한 적절한 기술적 대응을 위해 품질 안정화 및 저장유통 수명연장을 위한 기능성 포장재의 개발 활용 및 포장 후 살균 처리기술 개발은 긴요한 실정이다.

그러나 국내의 식품 포장재 관련 기술개발은 산소, 가스 및 수증기 차단성, 내열성 등 기본적인 포장 기능성을 갖춘 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 나일론 등 각종 석유화학계열의 유연 포장재가 다종·다양하게 개발 활용 중에 있으나 본 연구에서 추구코져 하는 항균성, 항산화성에 초점을 맞춘 유연 포장재의 개발 활용은 거의 초기상태이며 포장대상 식품도 대부분 청과물 등 농산 생체식품의 품질유지용으로 활용되고 있을 뿐 수산가공식품용 기능성 포장재료 및 그 활용은 극히 미미한 수준에 있다고 할 수 있다.

이러한 기본적인 문제 해결을 위해서는 적절한 식품포장재의 사용과 함께 식품의 품질저하 및 부패변질 요인들에 대한 복합적 대응기술의 개발 응용이 요구되고 있으나 관련 연구개발의 저조 및 산업계의 무관심으로 상품성 제고를 위한 외포장 중심의 기술개발 외에 기능성 포장재의 개발 및 이용은 거의 이루어지지 못한 문제점이 있다.

따라서 국내·외에서 급격히 발전하고 있는 기능성 포장재 및 첨단 응용기술을 수산식품의 가공 유통에 접목시키므로써 국내 관련 산업의 획기적 발전에 기여하고 국내 식품문화 수준의 향상 및 국민 식생활여건의 지속적 개선을 위해 다소 늦었지만 이제부터라도 정책적 연구개발을 적극 수행할 필요가 있다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

1. 수산가공품의 포장 및 저장 조건별 품질 유지 수명 조사

포장개선에 의한 품질 안정성 증진 대상 식품으로 계획된 수산 가공식품 3종(튀김어묵, 건멸치 및 맛김)을 시료로 하여 함유지질의 산화안정 특성과 포장조건별 가온저장 중 지질성분의 변화특성 및 갈변도 변화를 시험 조사하였다.

2. 항산화 및 항균 기능성 물질 탐색 및 선정

항산화 및 항균 기능성 물질의 검토는 국내·외 전문가 면담 및 Foodex Japan 등 국제 식품교역전 참관, 국내 및 일본시장 조사 등을 통하여 기능성 포장재 제조방법 중 항균 및 항산화 포장재 제조방법에 중점을 두고 항산화 기능성 물질 10종, 항균 기능성 물질 12종을 검토하였다. 항산화 및 항균특성을 부여하기 위한 후보물질 선정은 모델 특성실험을 거쳐 항산화 효과가 높은 TBHQ 및 Tocopherol과, 항균효과가 높은 키토산, 목초액 및 은지올라이트를, 항갈변 물질로는 벤조트리아졸을 선정하였다.

3. 기능성 일반 PE 필름 제조 및 효능 검토

저밀도 polyethylene 수지에 항산화 기능성 소재로는 TBHQ 및 Tocopherol을, 항균기능성 소재로서는 키토산과 은지올라이트 및 목초액을, 항갈변 기능성 소재로는 벤조트리아졸을 20%의 중량비로 배합한 master batch pellets을 제조하여 적정 비율로 polyethylene 수지와 혼합하여 blowing extrusion 공법으로 기능성분이 함유된 일반 PE 필름(두께 30-40 μ m, 폭 500mm)을 제조하였다. 기능성 일반 PE 필름의 효능을 검토하기 위한 기초연구로 수산건제품 중 건멸치를 시료로 하여 기능성 일반 PE 필름 시제품 종류별로 함기 및 진공포장 후 37 $^{\circ}$ C 인공자외선 노출환경에서 1개월간 저장하면서 함유지질의 산화안정성을 조사하였다. 키토산 및 은지올라이트, 목초액 첨가 항균 기능성 일반 PE 필름의 효과를 정밀 검토하기 위하여 가온 저장시 미생물의 증식이 빠르게 진행되는 튀김어묵을 대상으로 하여 저장 기간 및 온도에 따른 미생물 증식억제 효과를 측정하였다.

4. 기능성 진공 PE 필름 제조 및 효능 검토

기능성 일반(단층, Mono layer) PE 필름의 기능성 발현 증진을 위해 저밀도폴리에틸렌 수

지(Low density polyethylene, LDPE)에 항균 기능성 소재인 키토산, 목초액 및 은지올라이트를, 항산화 기능성 소재에 있어서 Tocopherol을, 항갈변 기능성소재로 벤조트리아졸을, 복합기능성 물질로 [Tocopherol + 은지올라이트 + 벤조트리아졸] 을 첨가하여 LDPE sheet를 가공한 다음 nylon으로 건식 접착하여 산소 및 수증기 투과성이 없으며, 내열성이 강한 항균, 항산화 및 복합 기능성 진공 PE 필름을 제조하였다. 기능성 진공 PE 필름의 효능을 정밀검토하기 위하여 수산건제품 4종 (건멸치, 조미오징어, 건조오징어, 반건조 오징어), 어육제품 1종 (튀김어묵), 수분함량이 높은 시료 8종 (염장고등어, 염장 삼치, 멧게살, 새우살, 조갯살, 새우젓, 조개젓)등을 대상으로 하여 항산화 및 항균 기능성 진공 PE 필름의 효과를 정밀 검토하였다.

5. 항산화 및 항균 복합기능성 진공 PE 필름의 제조 및 효능 검토

식품의 저장 유통 중 품질 안정성은 산소, 수분, 미생물 작용 및 빛의 영향 등 복합적 요인들에 의해 저하되기 때문에 항산화 또는 항균기능성 등 단독 기능성 포장재만으로는 효과적인 품질안정 효과를 기대하기 어렵다. 따라서 항균 및 항산화 효과를 복합적으로 발휘할 수 있는 기능성 포장재 개발을 위해 항산화 및 항균기능성 소재를 조합하여 복합기능성 적층 PE 포장재를 시험 가공한 후 건멸치, 조미오징어, 염장고등어 및 새우젓을 가온저장하면서 복합기능성 적층 PE 포장재의 지질산화 억제효과 및 미생물증식억제효과를 동시에 측정 하였다.

6. 기능성 포장재의 응용기술 검토

항산화 진공 포장재의 효능평가 결과 수산건제품의 경우 항산화 및 항균기능성 발현이 고 수분 식품에 비해 상대적으로 미미하여 포장지 내 환경공기조성변화에 의한 항산화 효과검토를 위해 불활성가스(탄산가스, 질소) 치환포장 및 탄산가스 발생제 내포장 방식으로 건멸치에 대한 저장 실험(단기 가온저장 실험)을 행하였다.

항산화 포장재 시제품의 기능성 강화를 위한 적정 원료 전처리 조건설정 실험의 일환으로 항산화 기능성 강화 일반 PE 포장재 2종(TBHQ 0.2%, Tocopherol 0.2%)을 사용하여 대표적 갈변식품인 박피 사과 및 감자 편을 시료로 하여 다양한 원료의 전처리 조건별 냉장 및 상온 저장 중 갈변진행 패턴을 관능검사 방법으로 조사하였다.

7. 산업공정 및 경제성 검토

본 연구과제에서 추구하는 기능성 강화 PE 필름은 피포장 식품에 따라 수분함량이 낮은 건조식품과 고수분 식품으로 구분하여, 건조식품의 경우 진공포장을 하지 않으면서 항산화 및 항균기능성을 발휘할 수 있는 포장 수단으로서 불활성 가스치환포장(Modified atmospheric packaging, MA포장) 또는 탄산가스 발생제 내포장 방식에 의한 포장방식을 집중 검토하였다.

또한 고수분 식품용 기능성 포장제로서는 진공포장 효과를 갖으면서 항산화 및 항균기능성을 보유한 PE 필름의 개발이 효과적인 것으로 검토되었다.

이와 같은 2 종류의 기능성 포장방식에서 MA 포장의 경우 기존의 공기 및 수분 투과성이 없는 기존의 진공 포장재를 활용하여 적절한 조건에서 MA 포장방법을 적용할 경우 특별한 산업적 공정개발은 필요하지 않은 것으로 검토되었으며, 탄산가스 발생제를 내포장 방식으로 응용한 MA 포장법의 경우에도 기존의 수분 또는 산소흡착제 내포장 방식에 의한 포장법 적용으로 산업적 활용에 큰 문제는 없을 것으로 검토되었다. 항산화 항균 기능성 PE 필름의 경제성은 항균활성이 높은 키토산 함유 기능성 PE 필름과 피포장 식품에 대하여 항산화 및 항균활성을 동시에 발현하는 키토산 및 Tocopherol 함유 PE 필름의 제조원가를 분석하여 상업화전 경제성을 일반 대조필름과 비교 검토하여 추가비용을 줄이는 방법으로 업무를 진행하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과

가. 기능성 일반 PE 필름 개발

저밀도 polyethylene 수지에 항산화 기능성 소재로는 TBHQ 및 Tocopherol을, 항균기능성 소재로서는 키토산과 은지올라이트 및 목초액을, 항갈변 기능성 소재로는 벤조트리아졸을 20%의 중량비로 배합한 master batch pellets을 제조하여 적정 비율로 polyethylene 수지와 혼합하여 blowing extrusion 공법으로 기능성분이 함유된 일반 PE 필름(두께 30-40 마이크론, 폭 500mm)을 시험 가공하였다. 기능성분의 종류에 따라 PE 필름 중 기능성분의 최종 함유농도는 TBHQ는 0.2%, Tocopherol는 0.2%, 키토산은 0.2%, 은지올라이트 1.0% 및 목초액은 5.0%, 벤조트리아졸은 1.0% 수준으로 하였다.

항산화 소재로서 TBHQ와 토코페롤을, UV차단 소재로서 Benzotriazole을 함유한 일반 PE 필름에 대표적인 수산건제품 중 하나인 건멸치를 시료로 하여 기능성 일반 PE 필름 시제품 종류별로 함기 및 진공포장 후 37°C 인공자외선 노출환경에서 1개월간 저장하면서 함유지질의 산화안정성을 조사하였다. 저장한 건멸치의 실험 처리구 산가는 함기포장시 대조구에 비해 17, 13 및 22% 씩 각각 낮은 수준으로, 진공포장시에는 24, 21 및 26%씩 각각 낮은 수준으로 나타남으로서 건멸치 저장시 항산화 및 UV 차단 기능성 포장재의 효과가 있는 것으로 확인하였다.

키토산 및 은지올라이트, 목초액 첨가 항균 기능성 일반 PE 필름의 효과를 정밀 검토하기 위하여 가온 저장시 미생물의 증식이 빠르게 진행되는 튀김어묵을 대상으로 하여 저장 기간 및 온도에 따른 미생물 증식억제 효과를 측정하였다. 장기간 및 온도가 증가할수록 모든 실험구에서 생균수는 증가하였으며, 키토산 및 은지올라이트, 목초액 첨가 기능성 일반 PE 필름은 대조구에 비해 저장초기 미생물증식 유도기간이 1 log cycle 정도 억제되었으며, 기능성 물질 첨가 수준에 따른 활

성은 키토산, 목초액 및 은지올라이트 순으로 항균활성이 높은 것을 확인하였다.

나. 기능성 진공 PE 필름 개발

기능성 일반(Mono layer) PE 필름의 기능성 발현 증진을 위해 저밀도폴리에틸렌 수지 (Low density polyethylene, LDPE)에 항균 기능성 소재인 키토산, 목초액 및 은지올라이트를 각각 0.2%, 5.0% 및 1.0%씩, 항산화 기능성 소재에 있어서 Tocopherol을 0.2%, 항갈변 기능성 소재로 벤조트리아졸 0.2%, 복합기능성 물질로 Tocopherol(0.2%)+은지올라이트(1.0%)+벤조트리아졸(0.2%) 첨가하여 두께 0.05 mm의 LDPE sheet를 가공한 다음 0.015mm 두께의 nylon으로 견식 접착하여 산소 및 수증기 투과성이 없으며, 내열성이 강한 항균, 항산화 및 복합 기능성 진공 PE 필름을 제조하였다.

기능성 진공 PE 필름의 효능을 정밀검토하기 위하여 수산건제품 4종 (건멸치, 조미오징어, 건조오징어, 반건조오징어), 어육제품 1종 (튀김어묵)을 기능성 진공 PE 필름으로 함기 및 진공 포장하여 항산화 및 항균 효능을 검토하였다.

항균 기능성 진공 PE 필름은 일반 PE 필름에 비해 모든 시료에서 저장 기간 동안에 1 log cycle 낮은 미생물 증식억제 효과를 나타내었으며, 특히 키토산 첨가 진공 PE 필름은 목초액 및 은지올라이트 첨가 포장재에 비해 항균효과가 우수함을 확인하였다. 항산화 기능성 진공 PE 필름은 진공 포장시 일반 PE 필름에 비해 30%정도 지질 산화 억제효과가 있는 것으로 확인되었다. 복합 기능성 진공 PE 필름은 모든 시료에 있어서 저장 기간 동안에 1 log cycle 낮은 미생물 증식억제효과를 나타내었으며, 지질 산화 억제효과는 20% 정도 억제됨을 확인하였다.

특히 고수분 식품의 경우 함기 밀착포장만으로도 진공 포장의 효과를 나타내는 것을 확인하여, 수산가공품 중 수분함량이 높은 시료 8종(염장고등어, 염장 삼치, 명게살, 새우살, 조갯살, 새우젓, 조개젓, 명게살)을 대상으로 하여 항산화 및 항균 기능성 진공 PE 필름의 효과를 정밀 검토한 결과, 항산화 기능성 진공 PE 필름의 경우 30-40% 정도의 지질의 산화억제효과가 나타났다. 또한, 항균 기능성 진공 PE 필름은 모든 시료에서 미생물 증식 억제효과가 있었으며, 특히 키토산 첨가 기능성 진공 PE 필름은 저장기간 동안에 1-2 log cycle 정도 미생물 증식을 억제시켰다.

다. 항산화 및 항균 복합 기능성 진공 PE 필름 개발

항산화 및 항균 단독 기능성 포장재의 효과 입증과 복합 기능성 포장재의 효를 따라서 항균 및 항산화 효과를 복합적으로 발현할 수 있는 기능성 포장재 개발을 위해 항산화 및 항균기능성 소재를 조합하여 복합기능성 진공 PE 포장재를 개발하였다.

복합 진공 PE 필름은 *Staphylococcus aureus* 및 *E. coli*에 대하여 70-99% 이상의 미생물 증식 억제효과를 나타내었으며, 특히 키토산(0.2%)과 Tocopherol(0.3%)을 함유한 복합기능성 포장재의 경우 주요 병원성 미생물에 대하여 99.9% 이상의 높은 항균성을 나타내었다.

건멸치, 조미오징어, 염장고등어 및 새우젓을 가온저장한 다음 지질산화 억제효과 및 미생물증식억제효과를 동시에 측정한 결과 복합 진공 포장재는 건멸치 및 조미오징어의 지질산화를 40%이상 억제시켰으며, 염장고등어 및 새우젓의 경우에 있어서 복합 진공 PE 필름은 일반 PE 필름에 비해 60%이상의 미생물 증식억제 효과 및 30-40% 수준의 함유지질 산화억제 효과가 있는 것으로 나타났다.

라. 가스치환(MA) 포장 연구

기능성 필름에 저수분 수산식품을 저장하여 그 효과를 증대하기 위하여 포장지 내 환경공기 조성변화에 의한 항산화 효과검토를 위해 NaHO_3 와 구연산의 혼합비에 따른 화학적 반응을 통하여 생성되는 CO_2 가스로 포장재 내 산소를 제거함으로써 지질의 산화를 억제시킬 수 있을 것으로 생각되어 건멸치에 대하여 효능평가를 실시하였다. 또한 CO_2 발생 내포장에 의한 효능을 비교평가하기 위하여 N_2 치환 및 CO_2 치환포장법에 따른 효능도 알아보았다.

그 결과, N_2 , CO_2 치환 및 CO_2 발생물질 내포장 실험구와 공히 유사한 항갈변 및 항산화 효과를 나타내었으며 특히 CO_2 발생물질 내포장 방식의 경우 함기 포장에 비해 40% 이상의 항갈변 효과를 확인하였다.

마. 산업공정 및 경제성 검토

본 연구과제에서 추구하는 기능성 강화 PE 필름은 피포장 식품에 따라 수분함량이 낮은 건조식품과 고수분 식품으로 구분하여, 건조식품의 경우 진공포장을 하지 않으면서 항산화 및 항균 기능을 발휘할 수 있는 포장 수단으로서 불활성 가스치환포장(Modified atmospheric packaging, MA포장) 또는 탄산가스 발생제 내포장 방식에 의한 포장방식을 집중 검토하였다. 또한 고수분 식품용 기능성 포장재로서는 진공포장 효과를 갖으면서 항산화 및 항균기능성을 보유한 PE 필름의 개발이 효과적인 것으로 검토되었다.

이와 같은 2 종류의 기능성 포장방식에서 MA 포장의 경우 기존의 공기 및 수분 투과성이 없는 기존의 진공 포장재를 활용하여 적절한 조건에서 MA 포장방법을 적용할 경우 특별한 산업적 공정개발은 필요하지 않은 것으로 검토되었으며, 탄산가스 발생제를 내포장 방식으로 응용한 MA 포장법의 경우에도 기존의 수분 또는 산소흡착제 내포장 방식에 의한 포장법 적용으로 상업적 활용에 큰 문제는 없을 것으로 검토되었다.

항산화 항균 기능성 PE 필름의 경제성은 항균활성이 높은 키토산 함유 기능성 PE 필름과 피포장 식품에 대하여 항산화 및 항균활성을 동시에 발휘하는 키토산 및 Tocopherol 함유 PE 필름의 제조원가를 분석하여 상업화전 경제성을 일반 대조필름과 비교 검토 하였다.

기능성 PE 필름 제조시 PE, PE/PE 및 PE/Nylon층에 따른 제조원가를 검토한 결과 기능성물질 첨가 수준에 따라 키토산 단독 첨가필름의 경우 master batch 가공시 톤당 125,000원 상승하였으며, 키토산 및 Tocopherol은 톤당 485,000원 상승하였다.

기능성 PE 포장필름의 종류에 따라 일반 PE 필름, PE/PE 적층 필름 및 나일론/PE/PE 적

층 필름으로 구분하였을 때 키토산 단독 첨가 필름의 제조원가는 기능성분을 첨가하지 않은 일반 대조 필름 대비 각각 3.4%(27.58원/매/200 x 300mm), 3.2%(29.25원/매) 및 2.1%(44.42원/매) 상승하였으며, 키토산 및 Tocopherol 혼합처리 복합기능성 필름의 경우 대조필름 대비 11.8%(29.83원/매), 11.3%(31.50원/매) 및 7.3%(46.67원/매) 수준으로 각각 제조원가가 상승하는 것으로 검토되었다.

이처럼 기능성 PE 필름은 대조필름에 비해 제조원가가 2.1-11.8% 수준으로 소폭 상승하는 것으로 검토되었으나 피포장식품의 유통기간 연장에 따른 이윤을 감안한다면, 키토산 단독 및 키토산+ Tocopherol 함유 PE 필름의 상업적 이용에는 경제적 손실이 없을 것으로 검토되었다.

2. 연구개발사업 결과로 예상되는 효과

수산가공품의 품질안정화 및 저장수명 연장을 위한 포장기술의 혁신으로 내수용 및 수출용 제품의 기술경쟁력을 획기적으로 제고 하므로써 국산 수산가공제품의 상품성 향상에 의한 부가가치 제고가 가능(연간 수출가공품 매출액의 10% 이상 증대 가능)한 것으로 기대되며 가공식품의 품질 안정화를 위한 포장기술 발전 및 기능성분의 식품산업 활용 확대에 식품가공 및 포장산업과 식품 소재산업 기술수준의 혁신이 기대된다.

3. 연구개발 사업결과의 활용방안

항균, 항산화 및 저장수명 연장 기능의 새로운 식품포장재가 개발되어 기존의 비위생적 수산제품의 포장재를 대체하므로써 전통 수산제품의 품질수준 향상 및 수출상품으로서 국제경쟁력 향상을 위해 산업계의 광범위한 활용이 기대된다.

또한, 개발제품의 포장 기능 특성은 한국식품연구원의 개발제품 설명회, 메스콤 홍보, 식품기술전 출품 등의 방법으로 소비자에게 홍보하며 학술적 가치가 있는 연구결과는 국내.외 전문 학술잡지에 발표 하므로써 관련 학술발전에 기여함은 물론 산업적 실용화의 과학적 지원 기반을 구축할 수 있을 것으로 기대된다.

Summary

I . Title

Development of functional packaging materials and utilization technology for the quality improvement of processed seafood.

II. Objectives and significances

As it's well known, the major factors affecting quality deterioration of seafoods are microbial action and oxidation, and its quality stabilities are also affected by storage conditions and processing technologies. In this connection, the roles of packaging materials are adding the commercial values and also improving the quality stability during distribution from production to final consumption. In this regards, development of highly effective functional flexible film for the protection of processed seafood from the microbial action and oxidation are major concerns of this research project.

III. Contents and Scope

We conducted this research projects with the contents and scopes as follows;

- o Basic survey works for the screening of antimicrobial and antioxidative food additives as a functional ingredients of PE film
- o Collection and analysis of industrial information on the functional film for the use of processed seafood
- o Development of antimicrobial and antioxidative Mono layer PE film
- o Development of antimicrobial and antioxidative Two layer PE film for the use of vacuum packing
- o Development of multifunctional, antimicrobial and antioxdative, PE film
- o Application of functional PE film for the use of non-fisheries foodstuffs
- o Considerations for the industrial production and economic feasibility

IV. Results

1. Development of functional Mono layer PE film.

For the processing of Mono-layer functional PE film, series of experimental process as like screening of active ingredients, optimization of processing master batch pellets, intermediate materials containing functional ingredients, formulation of master batch and polyethylene, optimization of twin screw extrusion process including cooling for making PE film were studied. As a results of experimental works, final formulations for the antioxidative Mono layer PE film were adding TBHQ or Tocopherol to the low density polyethylen(LDPE) with the final concentration of 0.2%, and benzotriazol(1.0%) were considered as useful antibrowning ingredients.

For the preparation of antimicrobial mono layer PE film, chitosan(0.2%), silver zeolite(1.0%), or pyroligneous liquor(5.0%) were highly effective as functional ingredients.

As a results of packaging trials of functional mono layer PE films, a reasonable antioxidative effects as lowering acid value as 13-26% during storage of dried anchovy, packed with or without air, at 30°C for 40 days.

It was also found that reasonable growth inhibitory activities, as inhibited the growth rate as 1-log cycle in the initial stage of storage, were also determined when fish cake sample were packed in antimicrobial mono layer PE film and stored at 10°C for 10 days.

In addition, the antimicrobial activities were effective in order of ingrediens as as chitosan, pyroligneous liquor, and Ag-zeolite.

2. Development of functional Two layer PE film.

Antioxidative and antimicrobial activities of functional PE film were successfully enhanced by lamination of nylon and functional PE film, probably caused by combination of oxygen barrier properties of nylon and functional properties of ingredients in the PE film. The optimum thickness of nylon and PE film were 15-20 and 30-40 micrometers, respectively. Consequently, antimicrobial activities of functional Two layer PE film were reasonably enhanced as 3 fold stronger compared to mono layer PE film, and maximum increase of antioxidative activities as 40% compared to control packaging.

3. Development of multi functional Two layer PE film.

A multi-functional, antimicrobial and antioxidative, Two layer PE film were successfully prepared by combination of chitosan (0.2%) and tocopherol(0.3%) with LDPE and lamination with nylon. It was found the antimicrobial activities of multifunctional two layer PE film, presented as inhibition rate of typical sanitary strains as staphylococcus aureus and E-coli ,were over 99.9%, and also revealed highly antioxidative properties of lowering acid value as low as 60% compared to control in case of packing and storage of dried anchovy at 40°C.

4. Application of CO₂ generating agent and MA packaging effect.

An experimental MA packing trials, combination of common vacuum film with CO₂ generating agents, for the stable preservation of easily oxidative seafood as dried anchovy, were successfully conducted. A 2 : 3 weight mixture of NaHCO₃ and citric acid were highly effective as a CO₂ generation agents in the presence of water vapor in the packaging pouch, and it was possible to obtain almost same effect as MA packaging methods using 100% CO₂ or nitrogen as inner gas.

V. Recommendations

All the results obtained from this research could be applicable to the food industry and PE packaging film industries. It is also expected that positive concerns of food and packaging industry for the wide application of this functional film to enhance and stabilize the quality levels of most of easily perishable foodstuffs in Korea during both exportation and domestic distribution.

CONTENTS

Summary	10
I. Introduction	18
II. Material & Method	20
1. Experimental Materials	20
2. Experimental Method	20
2.1. General composition	20
2.2. Acid value and peroxide value	20
3.3. Determination of induction period by AOM method	20
3.4. Analysis of total migrative ingredients from film to food	21
3.5. Analysis of extractable functional ingredients in sample film	21
3.6. Sensory evaluation	21
3.7. Determination of antimicrobial properties	22
3.8. Microbial analysis	22
3.9. Prediction of shelflife	22
3.10. Determination of VBN	22
3.11. pH	23
3.12. Thiobarbituric acid(TBA)	23
3.13. Browning	23
3.14. Heat resistant properties of functional PE film	23
3.15. Tensile strength	23
III. Results and Discussions	25
1. Basic survey on the antimicrobial and antioxidative food additives as a functional ingredients of PE film	25
1.1. Collection and analysis of industrial information	25
1.2. Storage characteristics of processed seafoods by packaging conditions	29
1.3. Screening of functional material for functional ingredients of PE film	44
2. Development of functional Mono layer PE film	54
2.1. Formulation of functional ingredients	54
2.2. Processing of functional Mono layer PE film	61
2.3. Characterization of functional Mono layer PE film	63
3. Development of functional Two layer PE film	85
3.1. Processing of functional Two layer PE film	85
3.2. Characterization of functional Two layer PE film	99

3.3. Determination of heat resistant properties of functional Two layer PE film	211
3.4. Preparation and characterization of multi-functional Two layer PE film	213
4. Application of functional PE film	231
4.1. Experiment on the effect of MA packaging	231
4.2. Transparency of functional PE film	239
4.3. Application of functional PE film on agricultural products	240
5. Considerations for the industrial production and economic feasibility	250
5.1. Consideration of industrial process and complementation of conditions	250
5.2. Economic feasibility	255
IV. Conclusion and recommendation	259
V. Application of results	263
VI. References	264

목 차

요약문	3
제 1 장 서론	18
제 2 장 재료 및 방법	20
제 1절 실험 재료	20
제 2절 실험 방법	20
1. 일반성분 분석	20
2. 산가 및 과산화물가 측정	20
3. AOM에 의한 산패유도기간 측정	20
4. 포장재로부터 기능성분의 총이행량 분석	21
5. 포장재 추출 기능성 물질의 정량	21
6. 관능검사	21
7. 항균성의 측정	22
8. 특정 미생물 측정	22
9. Shelf-life 예측	22
10. 휘발성 염기질소	22
11. pH	23
12. Thiobarbituric acid(TBA)가	23
13. 갈변도 측정	23
14. 기능성 진공 PE 필름의 내열성 검토	23
15. 인장강도 측정	23
제 3장 결과 및 고찰	25
제 1절. 수산가공품 및 포장재용 기능성 첨가물질 기초 조사	25
1. 기술정보 수집 및 산업기술 동향 정밀 분석	25
가. 기능성 포장 관련 국내·외 기술정보 조사	25
나. 국내·외 수산 가공품의 포장재 응용 실태 조사	25
다. 외국의 상업용 기능성 포장소재 조사 및 확보	26
2. 수산가공품의 포장조건별 품질보존 특성 연구	29
가. 수산가공제품의 포장조건별 품질유지 수명 조사	29
나. 수산가공제품의 저장조건별 품질유지 수명 조사	33
3. 포장재용 기능성첨가 물질 탐색 및 선정	44
가. 항산화성 첨가소재의 탐색	44
나. 항균성 첨가소재의 탐색	50

제 2절 기능성 일반 PE 포장재 개발	54
1. 기능성 일반 PE 포장재 가공을 위한 기능성 원료의 배합	54
가. 항산화 필름	54
나. 항균 필름	58
2. 기능성 일반 PE 포장재 제조	61
3. 기능성 일반 PE 포장재 품질특성 검토	63
가. 기능성분 강화 포장재에 의한 수산가공식품의 품질 안정화 기초연구	63
나. 자외선 투과조절과 수분흡착 기능성 포장재의 수산 견제품에 대한 응용실험	66
다. 기능성 포장재의 효능강화를 위한 기능성분 내포장 병용효과와 원료 전처리 보완 기술	72
(1) 기능성물질의 내포장 방식에 의한 산화억제 및 비효소갈변 억제 실험	72
(2) 기능성 포장재의 효능증대를 위한 원료 전처리 보완 기술 연구	83
제 3절 기능성분 강화 적층 PE 포장재 개발	85
1. 기능성 적층 PE 포장재 가공	85
가. 기능성분 함유 PE Master Batch의 가공	85
나. Tow Layer PE sheet의 가공	87
다. PE/Nylone 진공 기능성 포장재 개발	92
2. 기능성 적층 PE 포장재의 품질특성 검토	99
가. 항균 기능성 적층 PE 포장재의 효과	99
나. 항산화 기능성 진공 PE포장재의 효과	134
다. 항갈변 기능성 적층 PE 포장재의 효과	152
라. 복합 처리 기능성 적층 PE 포장재의 효과	176
3. 기능성 진공 PE 필름의 내열성 검토	211
4. 항산화 및 항균 복합기능성 진공 PE 필름의 제조 및 효능 검토	213
가. 기능성분 강화 복합 진공 PE 필름의 가공	213
나. 기능성분강화 복합진공 PE 필름의 기능성물질 함유량 및 인장강도 측정	214
다. 기능성분 강화 복합 진공 PE 필름의 항산화 및 항균 효과	215
라. 복합 진공 PE 필름의 수산가공품에 대한 효능 평가	220
제 4절 기능성 포장재의 응용 기술	231
1. 가스치환(MA) 포장 연구	231
가. NaHO ₃ 와 구연산의 혼합비에 따른 CO ₂ 가스 발생 조건 검토	231
나. 공기조성 변화에 따른 항산화 증진효과 검토	235
2. 기능성 포장재의 제조 방법별 투명도	239
3. 기능성 PE 필름의 비 수산식품에 대한 적용가능성 검토	240
제 5절 산업공정 및 경제성 검토	250
1. 산업공정 조건 검토 및 문제점 보완	250

2. 경제성 검토	255
제 4장 결론 및 건의사항	259
제 5장 연구결과 활용계획	263
제 6장 참고문헌	264

제 1장 서론

수산가공식품은 다양한 성분 및 기호특성을 갖는 수산 동·식물을 원료로 하여 다양한 가공 방법에 의해 연간 160 - 170만톤 규모로 생산되나 단순저장 원료성격의 원형동결 제품과 산업용 원료인 어분과 어유 및 한천제품을 제외한 수산가공식품의 연간 생산량은 약 50만톤 전후이다. 수산식품 소재는 대체적으로 육상식품 소재에 비해 쉽게 변질되어 식중독을 일으키기 쉽고 불포화 지방산 함량이 높아 지질 산패가 용이하며 저장·유통 중 색택과 향미가 불안정한 품질특성을 갖고 있어 이에 대한 적절한 기술적 대응을 위해 품질 안정화 및 저장유통 수명연장을 위한 기능성 포장재의 개발 활용 및 포장 후 살균 처리기술 개발은 긴요한 실정이다. 또한 수산 가공식품은 고단백 저지방 등 높은 영양적 특성 때문에 쉽게 미생물 작용에 의해 쉽게 부패, 변질되는 특성이 있으며 이의 효과적 제어를 위해서는 강력한 살균방법 및 물리 화학적 보조수단의 도입 활용이 품질유지의 주요 수단 이었다. 그러나 수산식품은 가혹한 가열살균 조건에서는 위생적 안전성을 확보할 수는 있으나 과도한 풍미 및 영양 손실의 발생과 함께 가공비용의 증가에 의한 생산성의 악화 등 많은 문제점을 야기할 수 있다.

전통적으로 식용하여온 수산가공 식품은 주로 건제품, 염신·장품·해조제품 등으로 품질특성이 각기 다양할 뿐 아니라 관련 산업의 영세성 등에 기인하여 품질수준 향상 및 상품성 제고를 위한 기능성 포장재 및 그 이용기술 개발은 거의 이루어지지 못하였다. 또한 어육연제품, 조미가공품, 맛김 등 외래 수산가공식품의 경우도 '80년대 이래 급격한 내수소비 확대가 이루어져 왔으며 제품에 따라서는 부분적으로 위생포장 유통이 이루어지기도 하였으나 아직까지 품질특성의 유지를 위한 포장 유통이 적절히 이루어지지 못함으로서 상업제품의 유통 중 높은 반품을 발생이 산업의 채산성 악화와 상품수준의 저하 및 국민건강 차원에서의 위해 가능성을 야기하는 등의 문제점을 내포하고 있다. 그러나 국내의 식품 포장재 관련 기술개발은 산소, 가스 및 수증기 차단성, 내열성 등 기본적인 포장 기능성을 갖춘 각종 석유화학계열의 유연 포장재가 다종·다양하게 개발 활용 중에 있으나 본 연구에서 추구코져 하는 항균성, 항산화성에 초점을 맞춘 유연포장재의 개발활용은 거의 초기상태이며 포장 대상 식품도 대부분 청과물 등 농산생체식품의 품질 유지용으로 활용되고 있을 뿐 수산가공식품용 기능성 포장재료 및 그 활용방법은 아직 적극적 개발이 이루어지지 못하고 있는 실정이다.

수산식품의 유통 중 품질안정 등과 관련하여 이러한 기본적인 문제해결을 위해서는 적절한 식품포장재의 활용을 포함하여 식품의 품질저하 및 부패변질 요인들에 대한 복합적 대응기술의 개발응용이 요구되고 있으나 관련 연구개발의 저조 및 산업계의 무관심으로 상품성 제고를 위한 외포장 중심의 기술개발 외에 기능성 포장재의 개발 및 이용은 거의 이루어지지 못해 국내 수산가공산업의 여건상 품질수준 향상과 위생적 안전성 확보 및 상품성 제고를 위한 관련

포장재와 응용기술의 개발 활용이 극히 미비한 상황에서 수산가공식품 고유의 품질유지 가능성이 우수하면서 경제적인 기능성 포장재의 개발과 적절한 활용은 대량생산에 의한 원가절감 수준에 머물고 있는 국내 수산가공산업의 부가가치 제고 및 산업 기술수준 향상 차원에서도 적극적인 연구개발이 이루어져야 할 시점이다.

따라서 수산 가공식품의 품질향상과 위생적 안전성 제고 및 유통 안정성 증진을 통한 고부가가치 실현 및 이로 인한 수산식품산업 발전을 위한 공통적인 핵심 산업공정 기술로서 기능성 식품포장재의 개발 및 적절한 활용기술 개발을 위해 산업적으로 사용빈도가 높은 항균 및 항산화 소재와 일반 PE 포장재를 중심으로 하여 가스 및 수분차단성과 항균 및 항산화 기능성 등의 기능성을 갖는 수산가공식품용 기능성 포장소재를 우선 개발하고자 하였다.

제 2장 재료 및 방법

제 1 절 실험 재료

본 실험에 사용된 항산화 및 항균 기능성 물질은 토코페롤(Tocopherol), 티비에치큐(Tertiary Butyl Hydroquinone, TBHQ), 키토산, 목초액, 은지올라이트 및 벤조트리아졸을 사용하였다.

기능성 물질을 함유한 포장재의 항산화 및 항균 효과를 알아보기 위한 시료들은 현지 또는 가락동 농수산물 시장에서 신선할 것을 구입하여 실험재료로 즉시 사용하였으며 실험에 사용되어진 약품은 시약급으로 사용하였다.

제 2 절 실험 방법

1. 일반성분 분석

일반성분은 AOAC방법(Morwitz, 1990)에 준하여 측정하였다. 즉, 수분함량은 105℃ 항온건조법으로 측정하였고, 조단백질함량은 단백질 분석기(Kjeltec. Auto 1030 Analyzer, Tecator, Sweden)을 사용하여 Semi-micro Kjeldahl법으로 측정하였다. 또한 조지방 함량은 diethyl ether를 용매로하여 Soxhlet 추출법으로 구하였고, 조회분 함량은 전기 회화로로 550~600℃에서 직접 회화법으로 회화시켜 측정하였다.

2. 산가(Acid Value) 및 과산화물가(Peroxide value)의 측정

시료로부터 함유지질을 Bligh & Dyer법으로 추출하여 정제한 다음 산가는 AOCS. Te la - 64의 방법으로, 과산화물가는 AOCS. Cd 8-53의 방법으로 측정하였다.

3. AOM에 의한 산패유도기간 측정

유지의 산패유도기간(Induction period) 측정은 Auto oxidation stability tester(Swiss 의 Metrohm사 Rancimat Model 679)를 사용하여 측정하였다. 즉, 시료유 5g에 HPLC용 순수 50ml을 가한 후 90℃에서 5.56ml/sec의 속도로 연속적으로 공기를 불어넣으면서 48시간 가열

반응시켰을 때 지질의 산패진행에 따라 생성되는 총 휘발성물질의 누적생성량을 자동 계산하는 Active oxygen method(AOM)법으로 산패발생 유도기간을 측정하였다.

4. 포장재로부터 기능성분의 총이행량 분석

포장재를 10×10 cm의 크기로 잘라 시험편을 준비하고 항량이 될 때까지 정확히 칭량한 다음, 삼각플라스크에 넣고 1 평방인치의 시료 표면적당 10ml의 추출용매 (methylene chloride)를 채워 넣고 16시간 동안 비등온도에서 가열시키면서 추출하였다. 추출이 끝난 후에는 추출액을 모두 mess cylinde에 담아 추출액의 정확한 용량을 측정하였다. 추출이 끝난 시료는 50℃ 항온기에 옮겨서 약 1시간 동안 시료편에 묻어 있던 methylene chloride를 휘발시킨 후 시료편을 떼내어 데시케이터 내에서 항량시킨 후 칭량하였다. 총이행량은 다음식에 따라 계산하였다.

$$\text{총이행량 (mg/dm}^2\text{)} = \frac{\text{Ma} - \text{Mb}}{\text{S}}$$

Ma: 추출전 포장재 시료편의 무게 합계; Mb: 추출후 포장재 시료편의 무게 합계

S: 포장재 시료편의 표면적

5. 포장재 추출 기능성 물질의 정량

Methylene chloride 추출액중의 개별 기능성 물질 함량을 HPLC에 의해 분석하였으며, 분석 전단계로서 항산화제의 분석에 이용될 흡광도 조건을 찾기 위하여 spectrophotometer를 이용하여 4가지 표준물질(은지올라이트, 목초액, 키토산, Tocopherol)을 각각의 용매에 50ppm 씩 용해시킨 후 흡광도를 scanning 하였다. 포장재 시료에서 분리된 기능성 물질의 확인 및 정량은 HPLC에 의하였으며 총 이행량 실험에서 추출된 추출액을 0.45µm의 membrane filter로 여과한 후 heating block에서 농축시킨 다음 기능성 표준물질과 retention time을 비교하는 방법으로 포장재중의 기능성 첨가물질을 확인 정량하였다.

6. 관능검사

수산물의 품질평가 경험이 풍부한 7인의 전문 패널원을 구성하여 시료의 외관, 풍미, 색 및 전체적인 기호도에 대하여 5 점 평점법으로 측정하였다.

7. 항균성의 측정

미생물의 측정은 항균제로 전처리한 시료 1g을 0.85% 식염수 9ml을 가하여 무균적으로 마쇄한 후 균질화한 다음 10진법으로 희석하여 Plate count agar에 희석시료를 접종한 다음 37℃에서 48시간 배양 후 집락수를 계산하였다.

8. 특정 미생물 측정

특정 미생물 (*E. coli*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Lactobacillus plantarum*)을 대상으로 기능성 포장재의 항균효과를 알아보았다. *E. coli*는 nutrient broth, *Lactobacillus plantarum*는 MRS broth, *Saccharomyces cerevisiae*는 YM broth를 사용하였으며, *Saccharomyces cerevisiae*는 28℃에서 나머지 균은 37℃에서 배양하였다. 사전 배양된 각각의 균 배양액 1 ml를 100 ml의 액체배양에 접종한 다음 멸균된 기능성포장재 시험편 (1×10 cm, 20개)을 첨가하여 600 nm에서 흡광도를 측정하여 증식억제 효과를 측정하였다.

9. Shelf-life 예측

건멸치의 shelf-life 는 저장조건 온도에서 기호도 (관능검사치) 평가치로부터 , 튀김어묵의 shelf-life 는 저장조건 온도에서 생균수 값으로 shelf-life 값을 구하였다. 이상의 실험결과를 이용하여 저장 중 시료의 관능적 품질변화의 속도상수(기울기)는 아래식에 의한 Q_{10} 값을 산출하였다. 여기서 Q_s 는 일정 온도에서의 저장수명이다.

$$Q_{10} = \frac{Q_s T}{Q_s (T+10)}$$

10. 휘발성 염기질소

휘발성 염기질소는 Conway unit (1950)을 다소 수정하여 다음과 같이 측정하였다. 즉, 시료 10g에 7% TCA 용액 90mL을 가하여 30분간 균질화한 후 여과지 (Whatman NO 1, England)로 여과시켰다. Conway unit 외실에 여과액 1mL 및 과량의 K_2CO_3 1mL, 내실에는 0.01 N H_2SO_4 용액 1mL를 각각 넣고 37℃에서 60분간 반응시켰다. Burnswin (0.07% methyl red, 0.01% methylen blue)지시약을 1~2 방울 첨가한 다음 0.01 N NaOH로 적정하여 측정하였다.

11. pH

pH는 시료 10g을 증류수 90ml에 현탁하여 pH meter(Metrohm Ltd, CH-9101 Herisau., Switzerland)로 측정하였다.

12. Thiobarbituric acid value(TBA 가)

TBA가는 Tarladgis 등의 방법을 다소 수정하여 다음과 같이 측정하였다. 즉, 시료 10g에 3.86% percholic acid 90mL 및 3% BHA 용액 0.2mL을 첨가하여 Homogenizer로 8,000rpm에서 10초간 균질화 한 다음 증류수 2ml을 첨하여 여과지 (Whatman NO 1, England)로 여과시켰다. 여과한 상등액 2mL과 TBA 시약 2mL을 혼합하여 100℃에서 30분간 가열한 후 실온에서 방냉한 다음 UV/spectrophometer(Jasco,주)성진아이앤드티)로 흡광도(531nm)를 측정하였다.

13. 갈변도 측정

갈변도 측정은 Chung and Toyomizu의 방법을 사용하였다. 시료 2g에 n-hexane을 30mL 가하여 24시간 동안 진탕한 다음 여과지 (Whatman NO 1, England)로 여과 후 여과액에 chloroform-methanol (2:1, V/V)용액 30mL을 가하여 30분간 진탕한 후 UV/spectrophometer(Jasco,주)성진아이앤드티)로 흡광도(460nm)를 측정하였다.

14. 기능성 진공 PE 필름의 내열성 검토

기능성 진공 PE 필름의 내열성 및 안전성 검토를 위해 100℃에서 10, 20, 30분간 가열하였고 121℃ 1기압에서 15분 동안 고압 가열한 후 외관상 변화를 관찰하였다.

15. 인장강도 측정

PE 포장재의 인장강도는 ASTM(1995)의 방법에 따라 rheometer(Fudo, VRN 20101J, Japan)로써 측정하였다. 복합 진공 PE 필름을 가로 1.5cm, 세로 3cm의 실험규격으로 조정하고 상대습도 65±2%, 20±2℃ incubator에서 24시간 동안 안정화시킨 후 측정하였다. Rheometer의 조건에서 plate speed가 5.0cm/min 이었으며 plate 힘은 10Kg 이었다. 인장강도는 필름의 끊어질 때의 강도에 대한 필름의 폭과 두께를 곱한 값의 비(pa)로 나타내었다. 인장강도 계산식은 다음과 같다.

$$\text{인장강도(Kg/cm}^2\text{)} = \frac{\text{절단할때까지의 최대하중(Kg)}}{\text{시험편의 두께(cm)} \times \text{시험편의 폭(cm)}}$$

제 3 장 결과 및 고찰

제 1 절 수산가공품 및 포장재용 기능성첨가물 기초조사

1. 기술정보 수집 및 산업기술 동향 정밀 분석

가. 기능성 포장 관련 국내·외 기술정보 조사

인터넷, KISTI 주제조사, 일본의 현지조사 등을 통해 “食品の 安全. 衛生包裝”의 40여편의 기술정보를 수집 분석하여 연구개발에 활용하였다.

나. 국내·외 수산 가공품의 포장재 응용실태 조사

본 연구과제의 포장실험 대상인 연제품(튀김어묵), 맛김 및 건멸치를 대상으로 국내·외 포장기술 동향을 조사하여 연구에 활용하였다(표 1 ~ 3).

(1) 국내 수산 건제품 포장기술 동향

재래시장의 경우 아직도 비포장 유통제품이 많으나 백화점, 대형마트 및 외국계 대형 식품매장 유통제품의 경우 대부분 포장유통이 보편화되고 있으며 포장재질은 대체적으로 PP, SSF, 복합다층필름, OPP/CPS, OPP/SSF, Paper, Nylon 등의 포장소재가 널리 사용되고 있으나 아직도 내용물의 산화억제, 부패 변질 및 갈변억제 등을 위한 기능성 포장재 또는 포장기법의 활용은 거의 이루어지지 않고 실정이었으며, 특히 건조제품의 특성상 진공포장 및 차광포장 등의 기법도 활용되지 못하고 있는 실정이었다(표 1).

(2) 일본의 수산 건제품 포장 기술 동향

일본 시장의 경우 수산건제품은 산소흡착제 및 수분 흡수제 동봉 포장, 가스투과성이 없는 적층 포장재나 항산화 및 차광효과를 겨냥한 불투명 적층 유연 포장재에 의한 진공포장 또는 불활성가스 치환포장, 내용물에 대한 항산화제 처리(주로 비타민 E나 BHA의 처리)후 합기 포장 등의 방법을 다양하게 사용하고 있었으나 아직까지도 항균 또는 항산화 기능성을 갖는 유연 포장재의 경우 銀 제올라이트 등의 무기계 항균성 물질을 첨가한 항균 기능성 유연 포장소재의 개발 및 상용화 추진단계로서 아직까지 보편적인 산업활용은 이루어지지 못하고 있는 실정이었다.

(3) 어육 연제품의 국내·외 포장 기술 동향

튀김어묵, 맛살 등 어육 연제품은 포장 후 고온살균에 의한 제품 특유의 탄력 상실 등 물성 및 향미 유지가 어려워 고온살균을 하지 않으면서도 품질유지기간을 연장할 수 있는 기능성 포장재의 필요성이 상대적으로 큰 수산가공품으로서 기존 제품은 대체적으로 제품가공 → 위생포장(합기 포장 또는 진공포장) → 저온유통 또는 고온살균 후 상온유통 등의 다양한 경로를 갖게되며 이때 사용되는 포장재는 표 2와 같이 대부분 OPP/PE, PET/PE, OPP/PE/SSF, 폴리스틸렌/염화비닐수지, PE, NY(나일론)/PE, PP/PE/NY, OPP/NY/EVOH/LLDPE 등과 같은 적층 유연 포장재가 사용되고 있었으나 대부분 가스차단기능성 및 내열성을 부여한 포장 소재일 뿐 항산화 또는 항균기능성 소재의 사용은 찾아볼 수 없는 실정이었다. 이와 같은 어육 연제품의 경우 일본에 있어서도 포장재의 사용은 국내와 큰 차이가 없는 것으로 조사되었다.

(4) 맛김 제품의 포장 기술 동향

대부분 식용유를 도포하고 식염을 가하여 조미 배소한 국산 조미김의 경우 OPP, OPP/복합다층, PET/PE/AL/CPP, PS/복합다층, OPP/SSF 등의 투명재질을 사용하되 가스차단성이 적은 OPP 단일 포장재질을 사용하는 경우 실리카겔과 같은 건조제 봉입 포장을 하는 경우가 많으며 산소투과억제 및 광차단성 부여를 위한 알미늄 적층 포장재의 사용도 부분적으로 상용화되고 있으나 함유지질의 산화억제를 위한 적극적 항산화 기능성 포장재의 개발 응용사례는 찾아보기 어려운 실정이었다.

한편 일본의 경우도 포장재의 재질은 국내의 경우와 거의 유사하나 OPP 또는 OPP/알미늄 적층 포장재를 사용하되 건조제봉입 투명 합기 포장, 건조제봉입 광차단 포장, 건조제봉입 광차단 열접착 및 지퍼식 포장 등의 상품화가 보편화되고 있는 추세였다. 그러나 일본의 조미김 제품은 국산 김제품과 달리 식염과 식용유를 사용하지 않는 특성이 있어 국산 제품과의 산화 안정특성 등 품질특성상의 차이가 있을 것으로 검토되었다(표 3).

다. 외국의 상업용 기능성 포장소재 조사 및 확보

일본의 시장조사 및 Foodex Japan 국제 식품교역전 참관을 통해 기능성 포장재의 개발 동향 및 신소재를 다음과 같이 수집하여 연구에 활용하였다.

- o Grease Clean : 유흡착시트(Daikoku사)
- o 구이용 Cookingpaper(旭化成/사란렐사)
- o 찜용 Cooking paper(旭化成/사란렐사)
- o 자숙용 Cooking paper(旭化成/사란렐사)
- o 위생도시락 Box(Daikoku사)
- o Pulp Mold Box(Daikoku사)
- o 향균시트 OPP(Daikoku사)
- o 기타 산업용 기능성 PE 포장재

표 1. 국내 주요 수산건제품의 포장재 응용 실태

상품명	제조원	중량(g)	포장재질
건오징어(大)	(주)태정수산	5마리	PP
꽃새우	(주)일등수산	200g	OPP/SSF
조미장줄포	삼우산업	170g이상	복합다층필름
퀴치포	(주)오천산업	200g	복합다층필름
홍합살	(주)성원물산	200g	OPP/CPS
조개살	(주)성원물산	200g	OPP/CPS
건새우	(주)일등수산	100g	복합다층필름
마른멸치(가이리)	(주)일등수산	300g	OPP/SSF
원적외선구운한치	(주)장원상사	50g	복합다층필름
뱅어포	(주)일등수산	90g이상	복합다층필름

*국내·외 백화점, 대형마트 및 대형 식품매장 유통제품 참조

표 2. 국내 주요 어육연제품의 포장재 응용실태

제품유형	상품명	제조원	중량(g)	포장재질
튀김어묵 (합기포장)	삼호어묵잔치	(주)삼호물산	240g	OPP/PE
	부산어묵	늘푸른바다	240g	PET/PE
	또래부산어묵	미도식품	430g	PET/PE
	한마당대림鮮어묵	(주)대림수산	405g	OPP/PE
	부산 鮮어묵	미도식품	200g	OPP/PE/SSF
	삼호종합어묵골드	(주)삼호물산	400g	PET/PE
튀김어묵 (진공포장)	삼호김밥어묵	(주)삼호물산	160g	PS/PVC
	피자치즈맛새참바	(주)대림수산	350g	폴리에틸렌
	참참바 골드	(주)삼호물산	400g	NY/PE
맛 살 (진공포장)	김밥용오양맛살	(주)오양수산	220g	PP/PE/NY
	크래미	(주)한성기업	100g	CPP/NY/EVOH/LLDPE
	한성통통맛살	(주)한성기업	2170g	NY/PE
	함박웃음골드계맛살	(주)동영식품	330g	NY/PE

*국내·외 백화점, 대형마트 및 대형 식품매장 유통제품 참조

표 3. 국산 및 일본산 조미김의 포장재 응용실태

구분	상품명	제조원	중량(g)	포장재질
국산	즉석재래구운김	LG마트(송파점)	10~25매	OPP, 건조제
	즉석조미파래	SHL CHOICE	45g	OPP, 건조제
	재래조미김	한빛촌 김	50g이상	PET/PE/AL/OPP
	한빛촌도시락김	한빛촌 김	5g이상	복합필름
	함박웃음식탁용김	쌍용식품	20g이상	OPP/복합필름
	양반전통김	(주)동원식품	6.5g	PET/PE/AL/OPP
	버섯맛김	(주)대현식품	5g이상	OPP/SSF
	시골김	시골종합식품	20g이상	PS/복합다층필름
	양반김	(주)동원식품	2.1g이상	PET/PE/AL/OPP
일본산	ひとくち 手巻き 焼海苔	(株)山形屋海苔店	4절 16매	투명 PP재질, 지퍼식/열접착, 실리카겔 봉입
	山形屋 極上 焼海苔 紫薫	(株)山形屋海苔店	8절 5매	Al/PE적층, 건조제 봉입
	山形屋 手巻き焼海苔	(株)山形屋海苔店	2절 8매	Al/PE 적층필름, 지퍼식/열접착, 건조제 봉입

*국내·외 백화점, 대형마트 및 대형 식품매장 유통제품 참조

2. 수산가공품의 품질보존 특성 연구

가. 수산가공제품의 특징 및 포장 조건별 품질유지 수명 조사

포장 개선에 의한 품질 안정성 증진 대상 식품으로 계획된 수산 가공식품 3종(튀김어묵, 건멸치 및 맛김)을 시료로 하여 함유지질의 산화안정 특성과 포장조건별 가온저장 중 지질성분의 변화 특성 및 갈변도 변화를 시험 조사하였다.

표 4. 공시재료 3종의 일반성분 조성(단위: %)

시료	수분	단백질	지질	당질	회분
건멸치	32.5	34.7	6.4	11.20	15.2
맛김	6.88	35.8	2.3	41.52	13.5
튀김어묵	66.6	12.7	2.5	15.5	2.7

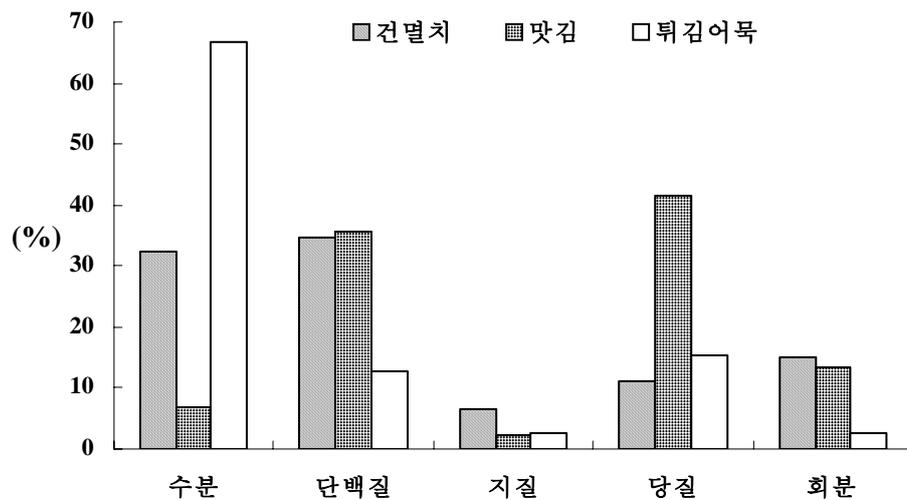


그림 1. 공시재료 3종의 일반성분 조성.

(1) 함유 지질의 산화안정특성 조사

공시재료 3종의 함유지질을 Chloroform-methanol 혼합용매를 사용하는 Bligh & Dyer 법으로 추출 정제한 다음 Active Oxygen Method(AOM법)을 이용하여 90℃ 조건에서 방치

하면서 강제적으로 산패 발생을 유도하면서 산패 발생 유도시간(induction period)을 비교 측정하였다. 실험결과 표 5, 그림2 에서와 같이 산패유도시간은 맛김 > 건멸치 > 어묵 순으로 길게 나타났다. 이처럼 시료별 함유지질의 산화안정특성이 각각 다르게 나타나는 것은 맛김의 경우 지질이 대부분 가공과정에서 첨가된 식물성 유지로서 그 자체가 산화안정성이 높은 지방산조성을 갖고 있을 뿐 아니라 고소한 향미 발현 특성 부여를 위해 참기름 등을 소량 혼용하는 경우가 많기 때문에 산패 발생 유도시간이 가장 길며, 건멸치의 경우 원료멸치에서 유래한 불포화도가 높은 지방산 조성을 갖는 함유지질 특성 때문에, 튀김어묵의 경우 지나친 가열조리유지를 사용하는 유통 공정과 어묵유래 산패 촉진 인자들의 영향 때문에 산패 발생 유도시간이 상대적으로 짧게 나타난 것으로 검토되었다.

표 5. AOM에 의한 공시재료별 수산가공품 함유 지질의 산패 발생 유도시간

시 료	측정온도(°C)	산패발생 유도 시간(Hr)
맛 김 추출유	90	39.1
건 멸 치 추출유	90	18.3
튀김어묵 추출유	90	4.9

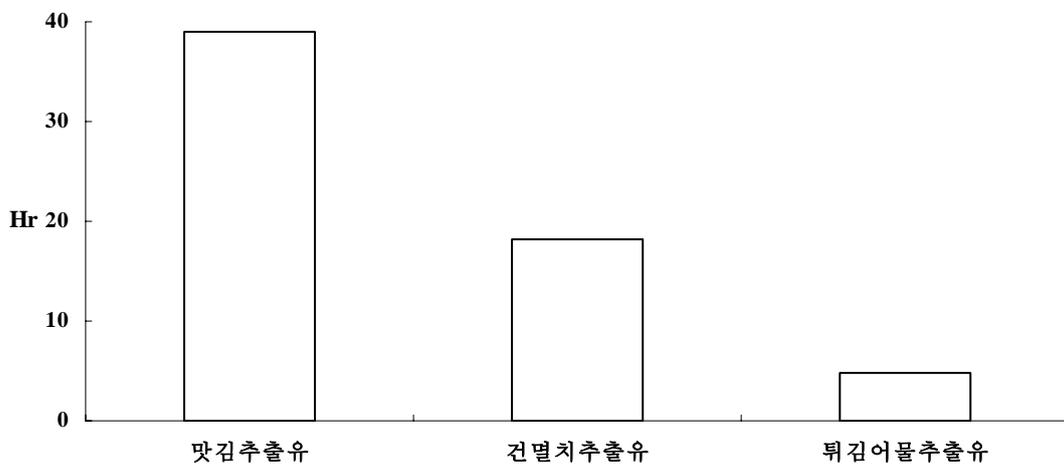


그림 2. AOM에 의한 공시재료별 수산가공품 함유 지질의 산패 발생 유도시간.

(2) 포장 조건별 가온 저장 중 지질의 산화특성 조사

기능성 포장재의 적용 실험을 위한 전단계 실험으로서 건멸치 등 3종의 시판수산 제품을 신선한 상태로 구입하여 각각 투명한 PE/Nylon 적층 포장재를 사용하여 일반 합기포장 및 진공포장 처리한 후 37°C의 Incubator에 방치하면서 함유 지질의 산가 (Acid value)와

과산화물가(POV)의 경시적 변화를 분석 조사하였다.

가온 저장한 수산제품으로부터 추출한 지질의 산가 및 과산화물가의 변화는 저장 초기부터 급격히 증가하는 양상을 보였으며 증가속도는 원료제품의 종류 및 포장 형태에 따라서도 큰 차이를 보여주었다.

표 6에서와 같이 산가의 변화는 저장 0day 시점에서 튀김어묵 < 맛김 < 건멸치 순으로 낮은 값을 보였으나 가온저장 시간이 경과함에 따라 7일 후에는 맛김 < 튀김어묵 < 건멸치 순으로 증가폭이 작은 것으로 나타났다. 가온 저장 7일 후 시료유지는 산화에 의한 이취가 관능적으로 쉽게 감지되었으며 포장방법에 따라 저장 7일 후 저장 0Day 대비 산가의 증가는 진공포장의 경우 맛김 422.5%, 튀김어묵 421.7%, 건멸치 337.1%로서 맛김의 증가폭이 가장 현저하였다. 이에 비하여 합기 포장의 경우 동일 저장기간에 맛김은 588.8%, 튀김어묵은 531.3%, 건멸치는 402.5%로서 진공포장의 경우와 유사한 경향이었으나 절대적 증가폭은 상대적으로 높게 나타났다.

표 6. 시판 건멸치, 맛김 및 튀김어묵의 37℃ 가온 저장 중 산가의 변화

원료제품	0일	2일		4일		7일	
		진공 포장	합기 포장	진공 포장	합기 포장	진공 포장	합기 포장
건 멸 치	7.07	9.55	11.81	15.32	18.01	23.83	28.46
맛 김	2.67	3.26	4.21	7.38	9.51	11.28	15.72
튀김어묵	3.13	4.29	9.72	9.69	11.83	13.20	16.63

한편 가온 저장 중 과산화물가의 변화도 산가의 변화와 비슷한 경향을 나타내었다. 표 7에 제시한 바와 같이 저장 0 Day 시점에서는 맛김 < 건멸치 < 튀김어묵 순으로 낮게 나타났으며 7일간 가온 저장 후 POV 값은 진공포장의 경우 건멸치 320.5%, 맛김 373.5%, 튀김어묵 344.96%로서 맛김 제품의 POV 증가폭이 상대적으로 높았다. 또한 합기 포장시에도 POV의 증가경향은 진공 포장시와 유사한 경향을 보였는바 건멸치 417.3%, 맛김 564.2% 및 튀김어묵 417.4% 로서 맛김의 증가폭이 상대적으로 높게 나타났다.

표 7. 시판 건멸치, 맛김 및 튀김어묵의 37℃ 가온 저장 중 POV의 변화

원료제품	0일	2일		4일		7일	
		진공 포장	합기 포장	진공 포장	합기 포장	진공 포장	합기 포장
건 멸 치	8.19	11.25	17.40	17.33	29.68	26.25	34.18
맛 김	5.39	10.59	15.28	16.50	25.01	20.13	30.41
튀김어묵	9.19	18.71	27.44	24.89	32.62	31.70	38.36

(단위: meq/kg oil)

(3) 가온 저장 중 갈변도의 변화

시료의 가온 저장 중 포장방법에 따른 갈변발생 특성을 알아보기 위해 진공포장 및 합기 포장으로 구분하여 건멸치 등 3종의 시료를 37℃ 가온조건에 저장하면서 지용성 갈변물질의 생성 특성을 경시적으로 조사한 결과는 표 8에 제시한 바와 같다.

시료의 추출지질에 대하여 420nm에서 측정된 OD 값은 가온 저장기간이 경과함에 따라 비교적 빠르게 증가하는 경향을 보였으며 저장 0 Day 시점에서 흡광도는 원료제품에 따라서는 튀김어묵과 맛김이 거의 동일한 수준을, 건멸치는 상대적으로 높은 흡광도값을 보여 건멸치의 가온저장 중 갈변발생 가능성이 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 또한 가온저장 7일 후의 추출지질 갈변도는 맛김 < 튀김어묵 < 건멸치 순으로 낮게 나타나므로 시료에 따른 갈변 발생정도의 차이가 심함을 알 수 있었다.

표 8. 건멸치, 맛김 및 튀김어묵의 37℃ 가온 저장 중 지용성 갈변물질의 변화

원료제품	0 일	2일		4일		7일	
		진공 포장	합기 포장	진공 포장	합기 포장	진공 포장	합기 포장
건 멸 치	3.208	3.271	3.814	3.456	4.075	3.482	4.207
맛 김	3.063	3.196	3.165	3.176	3.192	3.231	3.584
튀김어묵	3.055	3.165	3.204	3.232	3.497	3.256	3.679

(단위 : 420 nm에서의 흡광도값)

나. 수산가공제품의 포장 및 저장조건별 품질유지 수명 조사

맛김, 튀김어묵 및 건멸치에 대한 가온저장 중 품질보존 특성 조사결과를 토대로 하여 향균 및 항산화 포장소재 시제품을 활용하여 항산화기능성 포장재 시제품의 경우 맛김과 건멸치를, 향균 포장재 시제품의 경우 튀김어묵을 시료로 하여 각각 합기포장 및 진공포장한 후 37°C에서 12일간 저장하면서 시료 함유지질의 산가, 과산화물가, AOM에 의한 induction period 측정, 미생물의 측정, 색택 및 갈변도의 측정, 색택과 냄새에 대한 관능검사 등의 품질 지표 변화조사를 실험하였다.

(1) 맛김의 포장조건별 가온저장 특성

갓 구어낸 시판 맛김을 투명 진공, 투명 합기, 불투명 진공, 불투명 합기 및 불활성 가스치환포장 처리구로 구분하여 포장하고 37°C에서 12일간 저장하면서 관능적 기호도, 산가 및 과산화물가의 변화를 조사관찰한 후 각 품질지표간의 상관관계를 비교분석한 결과는 다음 표 9 ~ 15에 제시한 바와 같다.

모든 포장시험 처리구에서 저장기간이 경과함에 따라 기호성 및 함유지질의 열화 현상이 발생하였으며 저장 중 기호성의 변화 정도는 포장방법에 따라 불투명합기포장 > 투명합기포장 > 불투명진공포장 > 투명진공포장 > 가스치환포장 순으로 빠르게 저하하므로서 포장조건에 따른 품질저하 속도의 차이가 큰 것을 알 수 있었다(표 9).

포장 조건에 따른 기호성과 품질지표간의 상관관계를 토대로 조사한 품질저하 속도는 산가의 경우 투명진공포장 > 투명합기포장 > 불투명합기포장 > 가스치환포장 > 불투명진공포장 순으로 빠르게 나타났다. 또한 과산화물가(POV)의 변화에 있어서는 불투명합기포장 > 투명합기포장 > 투명진공포장 > 불투명진공포장 > 가스치환포장 순으로 빠르게 진행되는 양상을 보임으로서 전체적으로 산소분압과 광차단성이 맛김의 가온저장 환경에서 지질의 산화 및 기호성 저하의 주요 요인임을 알 수 있었다. (표 9 ~ 15)

표 9. 맛김의 37°C 가온 저장시 포장 조건에 따른 관능적 품질의 변화

관능적 특성	온도 (℃)	포장 조건	저장기간(일)					
			0	2	4	6	8	12
외관	37	A	4.3	4.1±0.63	4.0±0.87	3.9±0.17	3.8±0.94	3.7±1.16
		B	4.3	4.0±0.48	4.1±0.05	3.9±0.82	3.8±0.65	3.8±0.87
		C	4.3	4.1±0.66	4.1±0.87	3.9±0.28	3.8±0.97	3.8±0.26
		D	4.3	4.0±0.87	4.1±0.50	3.9±0.04	4.0±0.23	3.8±0.55
		E	4.3	4.3±0.01	4.1±0.52	4.0±0.07	3.9±0.54	3.9±0.63
풍미	37	A	4.3	4.1±0.57	3.7±0.26	3.3±0.03	3.2±0.87	2.5±0.36
		B	4.3	4.0±0.57	3.6±0.71	3.1±1.52	3.0±0.00	2.4±0.59
		C	4.3	4.0±0.15	3.8±0.87	3.5±0.79	3.1±0.03	2.5±0.51
		D	4.3	3.8±0.46	3.5±0.48	3.3±0.87	3.0±0.83	2.2±0.17
		E	4.3	4.2±0.03	4.1±0.61	3.9±0.82	3.7±0.59	3.3±0.03
전반적 인 기호도	37	A	4.3	4.1±0.21	3.8±0.06	3.6±0.87	3.4±0.97	3.1±0.56
		B	4.3	4.0±0.71	3.5±0.03	3.5±1.00	3.2±0.14	2.5±0.62
		C	4.3	3.9±0.46	3.8±0.48	3.7±0.49	3.2±0.46	2.8±0.82
		D	4.3	3.9±0.03	3.5±0.41	3.5±0.86	3.1±0.57	2.3±0.46
		E	4.3	4.1±0.93	3.9±0.62	4.0±0.67	3.7±0.49	3.3±0.67

A : 투명진공포장, B : 투명합기포장, C : 불투명진공포장, D : 불투명합기포장, E : 가스치환포장
 ※ 관능검사 : 5점 척도법(1점 : 극히 불량, 2점 : 불량, 3점 : 보통수준, 4점 : 우수, 5점 : 극히 우수)

표 10. 맛감의 37℃ 가온 저장 중 포장조건에 따른 갈변도 효과

포장조건	저장기간(일)				
	2	4	6	8	12
투명한 진공포장	3.4737	3.4761	3.4941	3.5402	3.6651
투명한 합기포장	3.4833	3.4865	3.5314	3.5497	3.6325
불투명한 진공포장	3.4907	3.5306	3.5034	3.5416	3.5996
불투명한 합기포장	3.4930	3.4925	3.5252	3.6001	3.6240
가스치환포장	3.5213	3.4934	3.5031	3.5355	3.5872

(단위 : 420nm에서의 흡광도 값)

표 11. 맛김의 37℃ 가온 저장 중 포장조건에 따른 Acid Value의 변화

포장조건	저장기간(일)				
	2	4	6	8	12
Control	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
투명한 진공포장	1.25	1.54	1.23	24.72	40.17
투명한 합기포장	1.25	1.39	1.10	27.08	35.41
불투명 진공포장	0.97	1.23	1.08	14.54	14.50
불투명 합기포장	1.25	1.49	1.15	20.27	23.85
가스 치환포장	1.11	1.10	2.03	14.57	20.32

표 12. 맛김의 가온 저장시 포장조건에 따른 Peroxide Value의 변화

포장조건	저장기간(일)				
	2	4	6	8	12
Control	5.39	5.39	5.39	5.39	5.39
투명 진공포장	8.72	11.87	19.87	28.11	40.17
투명 합기포장	9.55	13.56	20.18	31.48	41.11
불투명 진공포장	8.23	10.28	15.49	25.09	36.83
불투명 합기포장	10.37	14.39	20.02	35.70	40.86
가스 치환포장	7.20	9.14	14.55	20.67	34.32

표 13. 맛김의 단일 온도 저장 중 기호도(y)와 저장기간(x)과의 상관관계

Temp. (°C)	포장조건	Correlation equation	Correlation coefficient
37	A	$y = -0.10x + 4.26$	- 0.9853
37	B	$y = -0.14x + 4.27$	- 0.9716
37	C	$y = -0.12x + 4.26$	- 0.9635
37	D	$y = -0.16x + 4.27$	- 0.9711
37	E	$y = -0.08x + 4.30$	- 0.9300

A : 투명진공포장, B : 투명합기포장, C : 불투명진공포장, D : 불투명합기포장, E : 가스치환포장

표 14. 맛김의 단일 온도 저장 중 기호도(y)와 산가(x)와의 상관관계

Temp. (°C)	포장조건	Correlation equation	Correlation coefficient
37	A	$y = 3.49x - 0.69$	- 0.8218
37	B	$y = 3.23x - 0.54$	- 0.8286
37	C	$y = 1.37x - 1.79$	- 0.7143
37	D	$y = 2.19x - 3.54$	- 0.7554
37	E	$y = 1.79x - 2.89$	- 0.8101

A : 투명진공포장, B : 투명합기포장, C : 불투명진공포장, D : 불투명합기포장, E : 가스치환포장

표 15. 맛김의 단일온도 저장 중 기호도(y)와 과산화물가(x)와의 상관관계

Temp. (°C)	포장조건	Correlation equation	Correlation coefficient
37	A	$y = 3.03x + 2.89$	- 0.9778
37	B	$y = 3.14x + 3.45$	- 0.9761
37	C	$y = 2.71x + 2.43$	- 0.9546
37	D	$y = 3.20x + 4.07$	- 0.9432
37	E	$y = 2.45x + 2.14$	- 0.9451

A : 투명진공포장, B : 투명합기포장, C : 불투명진공포장, D : 불투명합기포장, E : 가스치환포장

(2) 건멸치의 포장조건별 가온저장 특성

저장기간 2주 이내의 갓 출하된 시판 건멸치(체중 5cm 전후, 경남 남해산 특상품)를 투명 진공포장, 투명 합기포장, 불투명 진공포장, 불투명 합기포장 및 CO₂+N₂ 가스치환포장 처리구로 구분하여 포장하고 37°C에서 12일간 저장하면서 관능적 기호도, 산가 및 과산화물가의 변화를 조사관찰한 후 각 품질지표간의 상관관계를 비교분석한 결과는 다음 표 16 ~ 19에 제시한 바와 같다.

모든 포장시험 처리구에서 저장기간이 경과함에 따라 기호성 및 함유지질의 열화 현상이 발생하였으며 저장 중 기호성의 변화 정도는 포장방법에 따라 맛김의 경우와 같이 불투명합기포장 > 투명합기포장 > 불투명진공포장 > 투명진공포장 > 가스치환포장 순으로 빠르게 저하 하므로써 포장조건에 따른 품질저하 속도의 차이가 큰 것을 알 수 있었다(표 16).

포장 조건에 따른 기호성과 품질지표간의 상관관계를 토대로 조사한 품질저하 속

도는 산가의 경우 투명함기포장 > 투명진공포장 > 불투명진공포장 > 불투명함기포장 > 가스치환포장 순으로 빠르게 나타났다. 또한 과산화물가(POV)의 변화에 있어서는 투명함기포장 > 가스치환포장 > 불투명함기포장 > 불투명진공포장 > 투명진공포장 순으로 빠르게 진행되는 양상을 보임으로서 전체적으로 함유지질의 열화에 미치는 포장 요인으로서 광차단보다는 산소분압의 영향이 상대적으로 큰 것을 알 수 있었고, 광차단성이 맛김의 가온저장 환경에서 지질의 산화 및 기호성 저하의 주요 요인임을 알 수 있었다 (표 16 ~ 19).

표 16. 건멸치의 37℃ 가온저장시 포장 조건에 따른 관능적 품질의 변화

관능적 온도 특성 (°C)	포장 조건	저장기간(일)						
		0	2	4	6	8	12	
외관	37	A	4.3	4.0±0.00	2.9±1.06	3.6±0.24	3.8±0.22	3.5±0.49
		B	4.3	4.0±0.00	2.6±0.48	3.3±0.40	3.8±0.10	3.3±0.58
		C	4.3	3.5±0.71	3.0±0.82	3.6±0.87	3.8±0.00	3.6±1.00
		D	4.3	4.0±0.00	3.3±0.65	3.4±0.48	3.8±1.15	3.2±0.00
		E	4.3	4.0±0.41	3.8±0.24	4.0±0.10	3.9±0.78	3.9±0.48
풍미	37	A	4.3	3.5±0.64	2.8±0.24	2.7±0.75	2.9±0.35	2.7±0.66
		B	4.3	3.4±1.25	2.8±0.36	1.6±0.73	2.3±0.90	2.5±0.83
		C	4.3	3.6±0.57	3.1±0.15	2.5±0.57	2.8±0.00	2.6±0.90
		D	4.3	3.6±0.48	3.2±0.47	1.7±0.46	2.6±1.20	2.2±0.50
		E	4.3	3.0±0.41	3.5±0.42	2.1±0.42	3.0±0.53	2.9±0.43
전반적인 기호도	37	A	4.3	3.6±0.48	2.9±0.65	2.9±0.82	2.5±0.55	2.2±0.28
		B	4.3	3.5±1.00	2.7±0.39	2.0±0.74	2.0±0.00	1.9±0.20
		C	4.3	3.4±0.43	3.0±0.41	2.6±0.45	2.4±0.79	2.0±1.02
		D	4.3	3.8±0.38	3.1±0.47	2.0±0.34	1.9±0.52	1.6±0.50
		E	4.3	3.4±0.34	3.6±0.34	2.5±0.42	2.7±0.47	2.4±0.00

A : 투명진공포장, B : 투명합기포장, C : 불투명진공포장, D : 불투명합기포장, E : 가스치환포장

* 관능검사 : 5점 척도법(1점 : 극히 불량, 2점 : 불량, 3점 : 보통수준, 4점 : 우수, 5점 : 극히 우수)

표 17. 건멸치의 단일온도 저장 중 기호도(y)와 저장기간(x)과의 상관관계

Temp. (°C)	포장조건	Correlation equation	Correlation coefficient
37	A	$y = -0.17x + 3.95$	- 0.8813
37	B	$y = -0.20x + 3.81$	- 0.7923
37	C	$y = -0.18x + 3.91$	- 0.9013
37	D	$y = -0.24x + 4.08$	- 0.8838
37	E	$y = -0.15x + 3.96$	- 0.7785

A : 투명진공포장, B : 투명합기포장, C : 불투명진공포장, D : 불투명합기포장, E : 가스치환포장

표 18. 건멸치의 단일온도 저장 중 기호도(y)와 산가(x)와의 상관관계

Temp. (°C)	포장조건	Correlation equation	Correlation coefficient
37	A	$y = 1.84x + 8.13$	- 0.8774
37	B	$y = 2.25x + 9.43$	- 0.8305
37	C	$y = 1.53x + 8.06$	- 0.8074
37	D	$y = 1.45x + 8.02$	- 0.9553
37	E	$y = 1.27x + 6.94$	- 0.9488

A : 투명진공포장, B : 투명합기포장, C : 불투명진공포장, D : 불투명합기포장, E : 가스치환포장

표 19. 건멸치의 단일온도 저장 중 기호도(y)와 과산화물가(x)와의 상관관계

Temp. (°C)	포장조건	Correlation equation	Correlation coefficient
37	A	$y = 2.86x + 7.45$	- 0.9685
37	B	$y = 4.15x + 9.55$	- 0.9762
37	C	$y = 3.18x + 4.57$	- 0.9444
37	D	$y = 3.30x + 6.60$	- 0.9779
37	E	$y = 3.58x + 6.32$	- 0.9654

A : 투명진공포장, B : 투명합기포장, C : 불투명진공포장, D : 불투명합기포장, E : 가스치환포장

(3) 튀김어묵의 포장조건별 가온저장 특성

두께 3-4mm의 판상 시판 튀김어묵을 투명 진공, 투명 합기, 불투명 진공, 불투명 합기 및 불활성가스치환포장 처리구로 구분하여 포장하고 37°C에서 12일간 저장하면서 관능적

기호도, 산가 및 과산화물가의 변화를 조사관찰한 후 각 품질지표간의 상관관계를 비교분석한 결과는 다음 표 20~ 23에 제시한 바와 같다.

모든 포장시험 처리구에서 저장기간이 경과함에 따라 기호성 및 함유지질의 열화 현상이 발생하였으며 저장 중 기호성의 변화 정도는 포장방법에 따라 불투명함기포장 > 투명함기포장 > 불투명진공포장 > 가스치환포장 > 투명진공포장 순으로 빠르게 저하하므로서 포장조건에 따른 품질저하 속도의 차이가 큰 것을 알 수 있었다(표 20).

포장 조건에 따른 기호성과 품질지표간의 상관관계를 토대로 조사한 품질저하 속도는 산가의 경우 투명함기포장 > 투명진공포장 > 불투명진공포장 > 불투명함기포장 > 가스치환포장 순으로 빠르게 나타났다. 또한 과산화물가(POV)의 변화에 있어서는 투명함기포장 > 불투명함기포장 > 투명진공포장 > 불투명진공포장 > 가스치환포장 순으로 빠르게 진행되는 양상으르 보임으로서 전체적으로 함유지질의 변패 및 기호성의 저하에 산소분압의 영향이 상대적으로 큰 것을 알 수 있었다(표 20 ~ 23).

표 20. 튀김어묵의 37℃ 가온저장 중 포장조건에 따른 관능적 품질의 변화

관능적 특성	온도 (°C)	포장 조건	저장기간(일)					
			0	2	4	6	8	12
외관	37	A	4.3	3.8±0.29	2.9±0.74	3.6±0.25	3.8±0.33	2.7±0.40
		B	4.3	3.8±0.50	3.2±0.72	3.3±0.54	3.3±0.45	2.8±0.34
		C	4.3	3.8±0.29	3.3±0.64	3.6±0.43	3.3±0.63	2.8±0.19
		D	4.3	4.0±0.00	3.3±0.51	3.4±0.64	3.0±0.10	2.8±0.00
		E	4.3	3.9±0.25	3.5±0.58	4.0±0.10	3.5±0.00	3.0±0.00
풍미	37	A	4.3	2.5±0.53	2.8±0.29	2.7±0.54	2.5±0.30	2.2±1.02
		B	4.3	3.0±0.71	2.0±0.00	1.6±0.48	2.2±0.88	1.2±0.92
		C	4.3	3.1±0.48	3.0±0.42	2.5±0.98	2.7±0.98	2.5±1.20
		D	4.3	3.3±0.40	2.7±0.38	1.7±0.54	2.2±0.74	1.5±0.80
		E	4.3	3.7±0.48	2.7±0.90	2.1±0.76	3.0±1.00	2.8±0.53
전반적 인 기호도	37	A	4.3	2.7±0.75	2.7±0.64	2.9±0.60	2.8±0.23	2.2±0.58
		B	4.3	3.1±0.64	2.4±0.14	2.0±0.76	2.4±0.03	1.9±0.82
		C	4.3	3.3±0.39	3.1±0.27	2.6±1.04	2.7±0.42	2.2±1.11
		D	4.3	3.6±0.40	2.9±0.10	2.0±0.73	2.0±0.57	1.5±0.00
		E	4.3	3.8±0.39	3.1±0.65	2.5±1.02	2.7±0.20	2.5±0.00

A : 투명진공포장, B : 투명합기포장, C : 불투명진공포장, D : 불투명합기포장, E : 가스치환포장

※ 관능검사 : 5점 척도법(1점 : 극히 불량, 2점 : 불량, 3점 : 보통수준, 4점 : 우수, 5점 : 극히 우수)

표 21. 튀김어묵의 단일온도 저장 중 기호도(y)와 저장기간(x)과의 상관관계

Temp. (°C)	포장조건	Correlation equation	Correlation coefficient
37	A	$y = -0.12x + 3.59$	- 0.5561
37	B	$y = -0.17x + 3.60$	- 0.6866
37	C	$y = -0.16x + 3.86$	- 0.8388
37	D	$y = -0.24x + 3.98$	- 0.9006
37	E	$y = -0.15x + 3.96$	- 0.7730

A : 투명진공포장, B : 투명합기포장, C : 불투명진공포장, D : 불투명합기포장, E : 가스치환포장

표 22. 튀김어묵의 단일온도 저장 중 기호도(y)와 산가(x)와의 상관관계

Temp. (°C)	포장조건	Correlation equation	Correlation coefficient
37	A	$y = 2.01x + 1.84$	- 0.9829
37	B	$y = 2.03x + 4.29$	- 0.9875
37	C	$y = 1.89x + 3.75$	- 0.9765
37	D	$y = 1.85x + 2.83$	- 0.9887
37	E	$y = 1.32x + 4.16$	- 0.9779

A : 투명진공포장, B : 투명합기포장, C : 불투명진공포장, D : 불투명합기포장, E : 가스치환포장

표 23. 시판튀김어묵의 단일온도 저장 중 기호도(y)와 과산화물가(x)와의 상관관계

Temp. (°C)	포장조건	Correlation equation	Correlation coefficient
37	A	$y = 3.47x + 10.83$	- 0.9905
37	B	$y = 3.60x + 15.31$	- 0.9399
37	C	$y = 3.47x + 10.21$	- 0.9853
37	D	$y = 3.54x + 16.23$	- 0.9032
37	E	$y = 2.37x + 6.97$	- 0.9735

A : 투명진공포장, B : 투명합기포장, C : 불투명진공포장, D : 불투명합기포장, E : 가스치환포장

3. 포장재용 기능성첨가 물질 탐색 및 선정

가. 항산화성 첨가소재의 탐색

(1) 후보 첨가소재

식품은 미생물에 의해서 부패될 뿐 아니라 공기중의 산소에 의해서도 변질되며 변질의 양상은 보통 이미, 이취의 발생 및 변색 등의 형태로 나타나는 경우가 많다. 유지의 산패는 그 대표적인 예로서 이러한 외관상의 변질·변화될 뿐 아니라 내용적으로도 산화, 중합, 분해 등의 화학적 반응이 일어나서 때로는 영양가를 떨어뜨리기도 하고, 때로는 유해성분을 생성하여 중독을 일으키며, 간장 장애 등이 나타나는 수도 있다.

식물유 특히 종자유는 그것이 식물 중에 있을 때에는 기름 중에 함유되어 있는 토크페롤이 산화를 방지·억제하고 있어서 그런대로 변화가 안되는데, 이것을 제품화할 때에는 정제과정에서 토크페롤이 제거되므로 그 이후부터는 산화가 빨라지게 된다. 이러한 변질을 방지하는 데에는 공기와의 접촉을 차단하는 포장방법 채용이나 산화방지제(antioxidant)를 첨가하는 방법이 널리 이용되고 있다.

산화방지제(antioxidant)에는 에리소르빈산(Erythorbic acid), 아스코르빈산(Ascorbic acid) 등의 수용성인 것과 몰식자산프로필(Propyl gallate), 부틸히드록시아니솔(Butylhydroxy anisole, BHA), 디부틸히드록시톨루엔(Di-butyl hydroxy toluene, BHT) 등의 지용성인 것이 있는데 수용성인 것은 주로 색소의 산화 방지에 사용되고, 지용성인 것은 유지 또는 유지를 함유하는 식품에 사용된다. 새로 지정된 아스코르빌 팔미테이트(Ascorbyl palmitate)는 비타민 C의 효력 강화효과를 동시에 추구할 수 있는 유지용 산화방지제로 이용된다.

유지는 효소, 수분, 금속염, 열, 광선 등의 존재 하에서는 산화되기 쉬운데, 처음에는 서서히 진행되며, 그 기간이 지나면 급격하게 진행된다. 이 처음의 느린 기간을 유도기간(Induction period)이라고 한다.

산화방지제는 이와 같은 유지의 산화·분해과정에서 생기는 유리기나 과산화물에 작용하여 이들에 의한 산화의 연쇄반응을 중단시키고, 산화방지제 자신은 산화된다. 따라서 산화방지제는 이미 산패를 일으킨 유지나 유도기간이 상당히 진행된 유지에는 첨가하여도 효과가 약하고, 또 유지의 산패를 완전히 방지할 수도 없으며, 다만 신선한 유지에 사용할 때 그 유도기간을 어느 정도 억제할 수 있을 뿐이다.

또 산화방지제를 과용한다 하여도 일반적으로 그 효과는 상승하지 않을 뿐 아니라 오히려 저하하는 경우마저 있다. 보통 사용기준량 근처가 적정사용량이므로 그런 점에서도 사용기준을 지킬 필요가 있다.

식품위생법으로 지정된 산화방지제는 L-아스코르빈산과 그 나트륨염, 에리소르빈산과 그 나트륨염, 부틸히드록시아니솔(BHA), 디부틸히드록시톨루엔(BHT), 터셔리부틸이드로퀴논(TBHQ), 몰식자산프로필, 아스코르빌 팔미테이트, DL- α -토크페롤, EDTA 칼슘 2나트륨 및 EDTA 2나트륨 등 12종이며, 본 실험에 사용된 항산화제로는 BHT, BHA, TBHQ, 아스코르빈산, 에리소르빈산나트륨, 천연 토크페롤, 시스테인, citric acid 등 8종을 사용하였다.

(2) 후보 물질들의 항산화 효과

본 실험에 사용된 항산화제 BHT, BHA, TBHQ, 아스코르빈산, 에리소르빈산나트륨, Tocopherol, 시스테인, citric acid 등 8종을 신선한 대두유에 농도별로 첨가하여 250ml 샘플병에 100ml 씩 넣고 밀봉한 다음 50°C로 유지된 incubator에 넣고 저장하면서 2주 간격으로 지질의 산패지표 성분의 변화를 측정 조사하였다.

표 24에 제시한 바와 같이 항산화제의 종류 및 첨가농도에 따른 시료지질의 50°C 가속저장 중 420nm에서 측정된 갈변도의 변화는 항산화제의 종류에 따라 BHA<Tocopherol<BHA< TBHQ<Cystein<Ascorbic acid<Citric acid 순으로 낮게 나타났으며 처리효과는 처리농도가 증가함에 따라 약간씩 증가하는 경향을 나타내었다.

또한 첨가소제의 종류 및 농도에 따른 시료지질의 가온저장 중 산가의 변화는 표 25에 제시한 바와 같다. 즉, 가온 저장한 유지로부터 산가의 변화는 저장 초기부터 증가하는 경향을 보였으며 증가속도는 항산화제의 첨가 수준에 따라 차이를 보여 주었다.

대체적으로 초기 산가가 6.86~38.64로 나타났으며 그 중에서도 TBHQ, BHA, Tocopherol을 첨가한 처리구가 갈변 방지 효과가 좋은 것으로 나타났다. Citric acid의 경우 초기 산가가 다른 처리구에 비해 높아 갈변 방지 억제효과가 적은 것으로 보여졌다. 또 시간이 경과함에 따라 산가가 조금씩 증가하는 경향을 보였으며 TBHQ 0.20%, Tocopherol 0.20%첨가한 것이 갈변 억제 효과가 좋은 것으로 나타났다.

또한 항산화제의 첨가가 유지의 가온 저장 중의 과산화물가의 변화에 미치는 영향을 조사한 결과는 표 26과 같다. 과산화물가의 변화는 산가의 변화와 비슷한 경향을 보였는데 초기의 과산화물가가 급격히 증가하여 다소 높은 값을 보였다. Ascorbic acid의 경우 다른 처리구에 비해 높은 수치를 보였으며 1.0%~3.0% 첨가한 경우 과산화물가가 112.47meq/kg oil~57.76meq/kg oil로 상당히 높은 수치를 나타냈으며 갈변도, 산가 등 전반적으로 항산화 억제 효과가 적은 것으로 보여지고 그 외의 처리구는 비슷한 경향을 보였다.

특히 TBHQ는 0.1~0.4% 첨가한 경우 12.18~4.57meq/kg oil로 갈변 억제 효과가 가장 좋은 것으로 나타났으며, Tocopherol 의 경우 0.20% 첨가한 처리구가 6.47meq/kg oil로 항산화 효과가 좋은 것으로 나타났다.

표. 24 각종 항산화제를 첨가한 대두유의 50℃ 저장 중 갈변도 변화

시험처리구		저장기간(주)	
항산화제	첨가농도(%)	2	4
TBHQ	0.1	0.0401	0.0208
	0.2	0.0408	0.0258
	0.3	0.0215	0.0169
	0.4	0.0199	0.0156
BHA	0.1	0.0393	0.0247
	0.2	0.0187	-0.0084
	0.3	0.0110	-0.0085
	0.4	0.0177	-0.0075
Tocopherol	0.2	0.0379	0.0080
	0.5	0.0395	0.0119
	0.8	0.0410	0.0087
	1.0	0.0168	-0.0036
	2.0	0.0379	-0.0088
Citric acid(3)	1.0	0.4937	0.5313
	2.0	0.3635	0.4742
	3.0	0.0761	0.1185
Ascorbic acid(1)	1.0	0.0724	0.0613
	2.0	0.1651	0.1782
	3.0	0.2157	0.2400
BHT	0.1	0.0134	0.0038
	0.2	0.0218	0.0125
	0.3	0.0245	0.0112
	0.4	0.0421	0.0157
Cystein(2)	0.2	0.0299	0.0206
	0.3	0.0384	0.0280
	0.4	0.0587	0.0409
	0.5	0.0705	0.0478
(1)+(2)+(3)	0.1 + 0.1 + 0.1	0.0633	0.0599
(1)+(2)	0.1 + 0.1	0.0704	0.0780

표. 25 각종 항산화제를 첨가한 대두유의 50℃ 저장 중 Acid Value의 변화

시험처리구		저장기간(주)	
항산화제	첨가농도(%)	2	4
TBHQ	0.1	8.03	16.30
	0.2	6.86	13.02
	0.3	6.84	12.01
	0.4	7.01	12.35
BHA	0.1	7.63	23.28
	0.2	10.70	16.28
	0.3	11.71	18.74
	0.4	9.80	10.73
Tocopherol	0.2	6.58	10.97
	0.5	7.89	12.46
	0.8	7.53	11.31
	1.0	7.33	8.72
	2.0	7.59	10.47
Citric acid(3)	1.0	24.50	30.19
	2.0	38.64	42.05
	3.0	32.40	38.29
Ascorbic acid(1)	1.0	13.11	18.82
	2.0	10.15	16.45
	3.0	9.32	18.38
BHT	0.1	8.76	8.84
	0.2	8.85	11.64
	0.3	9.57	10.58
	0.4	9.11	10.58
Cystein(2)	0.2	7.99	13.55
	0.3	7.19	10.85
	0.4	7.42	10.30
	0.5	7.74	11.22
(1)+(2)+(3)	0.1 + 0.1 + 0.1	13.65	12.66
(1)+(2)	0.1 + 0.1	15.57	15.57

표. 26 항산화제 첨가 대두유의 50℃ 저장 중 POV의 변화(meq/kg oil)

시험처리구		저장기간(주)	
항산화제	첨가농도(%)	2주	4주
TBHQ	0.1	12.18	22.03
	0.2	10.23	14.12
	0.3	7.75	11.65
	0.4	4.57	9.77
BHA	0.1	59.29	87.92
	0.2	49.12	54.28
	0.3	29.55	43.88
	0.4	25.86	31.81
Tocopherol	0.2	38.06	92.64
	0.5	29.02	106.74
	0.8	15.94	100.64
	1.0	13.45	97.64
	2.0	6.47	99.63
Citric acid(3)	1.0	23.06	71.32
	2.0	18.55	57.73
	3.0	14.82	50.29
Ascorbic acid(1)	1.0	112.47	84.72
	2.0	91.04	64.55
	3.0	57.76	53.55
BHT	0.1	38.94	66.72
	0.2	28.91	60.91
	0.3	17.80	41.25
	0.4	15.87	32.48
Cystein(2)	0.2	29.60	104.11
	0.3	18.59	110.59
	0.4	13.09	97.72
	0.5	11.12	93.28
(1)+(2)+(3)	0.1 + 0.1 + 0.1	56.57	110.40
(1)+(2)	0.1 + 0.1	21.26	70.38

나. 항균성 첨가소재의 탐색

(1) 후보 첨가소재

식품가공시 보존료 또는 항균성물질(Preservatives, antimicrobial agents)은 식품 중에서 변패나 부패의 원인이 되는 미생물을 사멸시키거나 그 증식을 억제하는 작용이 있어서 그 사용목적은 살균료와 같지만 식품에 대한 보존기구는 살균작용(bacteriocidal action)보다는 부패미생물에 대한 정균작용(bacteriostatic action)이나 효소적 발효작용의 억제(antienzymatic action)에 있다.

식품보존료 또는 항균성물질의 사용상 이점은 식품의 품질에 미치는 영향이 적고 첨가 방법이 간단하여 저비용으로 식품의 유통 중 품질안정화가 가능하다는 점일 것이다. 보존료 또는 항균성 식품첨가물의 이와 같은 작용기능상의 이점을 최대한 활용한 기능성 포장재 개발의 기초 자료 확보를 위해 현행 식품관련 법규에서 식품첨가물로 사용이 허용되었거나 국내외 선행연구 결과 항균기능성이 우수한 소재로 관심을 끌고 있는 주요 항균소재들을 대상으로 하여 튀김어묵을 대상 식품으로 한 모델 항균효과 실험을 수행하였다.(표 27)

표 27. 모델 항균특성 실험에 사용된 항균제의 종류 및 처리조건

항 균 제	처리농도(%)	처리시간(분)
소르빈산칼륨	0.5, 1.0, 2.0, 4.0	1분
안식향산나트륨	0.4, 0.6, 0.8, 1.0	1분
DF-100	원액, 2.5, 5.0, 10	1분
크 린 콜	원액, 2.5, 5.0, 10	1분
목 초 액	원액, 2.5, 5.0, 10	1분
주 정	원액, 60, 70, 80	1분
은(황화은)	2.0, 4.0, 6.0, 10	1분
은지올라이트	2.0 4.0 6.0 10	1분'
키토산	0.2, 0.5, 1.0, 1.5	1분
Ethyl paraben	0.2, 0.5, 1.0, 1.5	1분
Butyl paraben	0.2, 0.5, 1.0, 1.5	1분
Propyl paraben	0.2, 0.5, 1.0, 1.5	1분

(2) 후보물질의 처리농도별 항균효과

12종의 항균물질의 처리농도별 수용액에 튀김어묵을 1분간 침지처리한 후 미생물의 증식특성을 조사한 결과 항균성물질을 처리한 시험구는 전반적으로 control에 비해 균수가 적게 검출되었다. 여러 항균제 중에서도 소르빈산칼륨 0.5%, DF-100, 은지올라이트, 키토산 0.5%, 프로필 파라벤 0.5%가 항균작용이 좋은 것으로 나타났다.

소르빈산칼륨의 경우 2.0% 이상의 농도에서는 균이 검출되지 않은 반면 0.5~1.0%에서 $3.5 \times 10^2 \sim 1.9 \times 10^3$ CFU/ml의 균이 검출되었고, DF-100, 은지올라이트는 처리농도에 상관없이 전반적으로 회석액에 대해 균수가 가장 적게 나타났으며 안식향산나트륨은 0.4~0.6%에서 균이 $4.2 \times 10^2 \sim 7.3 \times 10^4$ CFU/ml의 균이 검출되었다.

황화은의 경우 항균효과가 좋았지만 항균성 첨가소재로서의 산업적 사용 검토사례가 적어 최종 항균성 소재로서는 선정을 유보하였다. 주정과 Grafefruit seed extract를 주성분으로 한 크린콜은 처리농도 2.5% 이상에서 균이 검출되지 않았으며 천연 항균소재라 할 수 있는 목초액은 처리농도 2.5% 이상에서 균이 검출되지 않으므로서 비교적 강력한 항균성을 갖는 것으로 검토되었다. 또한 생약성분을 주원료로 한 한방화장품의 항균소재로 널리 사용되는 파라벤류의 경우 처리농도 0.5% 이상에서 모두 균이 검출되지 않으므로서 강력한 항균특성을 보였으나 식품에 대한 직접적 사용사례가 드물어 최종적 항균 후보물질로서는 성전에서 제외하였다. 이와 같은 실험 결과를 토대로 항균기능성 후보 첨가소재로서 은지올라이트와 키토산, 목초액을 우선 선정하였다.(표 28, 29)

표 28. 각종 항균제 처리에 의한 튀김어묵의 미생물 증식 억제효과

항균소재	처리농도(%)							
	control	0.2	0.5	1.0	2.0	2.5	5.0	10.0
DF-100	1.51×10^6	-	3.4×10^2	-	-	ND	N.D	N.D
크린콜	1.51×10^6	-	5.3×10^4	-	-	ND	N.D	N.D
목초액	1.51×10^6	-	3.2×10^4	-	-	N.D	N.D	N.D
키토산	1.51×10^6	2.9×10^2	N.D ¹⁾	ND	ND	-	-	-
Ethyl Paraben	1.51×10^6	8.9×10^4	ND	ND	ND	-	-	-
Butyl Paraben	1.51×10^6	2.1×10^4	N.D	ND	ND	-	-	-
Propyl Paraben	1.51×10^6	2.9×10^2	N.D	ND	ND	-	-	-

¹⁾ ND: Not detected, 처리조건 : 1분간 침지, 단위: CFU/ml

표 29. 각종 항균제 처리에 의한 튀김어묵의 미생물 증식억제 효과

항균소재	처리농도(%)				
	control	0.5	1.0	2.0	4.0
소르빈산칼륨	1.51×10^6	1.88×10^3	3.5×10^2	N.D ¹⁾	N.D
	control	0.4	0.6	0.8	1.0
안식향산나트륨	1.51×10^6	7.3×10^4	4.2×10^2	N.D	N.D
	control	60	70	80	90
주정	1.51×10^6	5.0×10^2	2.3×10^2	N.D	N.D
	control	2.0	3.0	4.0	5.0
황화은	1.51×10^6	5.0×10^2	2.3×10^2	N.D	N.D
	control	2.0	4.0	6.0	10
은지올라이트	1.51×10^6	N.D	N.D	N.D	N.D

¹⁾ ND: Not detected, 처리조건 : 1분간 침지, 단위: CFU/ml

(3) 후보물질의 처리시간별 항균효과

12종의 항균물질의 침지처리 시간에 따른 미생물 증식특성을 검토한 결과 대체적

으로 control에 비해 균 검출율이 적게 나타났다. 침지시간이 길어질수록 균 검출율이 급격히 저하하는 양상을 보였다.

항균제의 종류에 따라서는 적정 처리농도 조건에서는 항균제의 대부분이 처리 효과가 좋은 것으로 나타났지만 은지올라이트의 항균성이 특히 우수한 것으로 나타났으며 이외에도 목초액, 주정, 크린콜, 파라벤류 등도 적정 처리농도 조건에서 1분 이상 침지처리 하므로서 효과적으로 균의 증식을 억제할 수 있는 것으로 검토되었다(표 30).

표 30. 각종 항균제 처리에 의한 튀김어묵의 미생물 증식 억제효과(처리시간별)

항균소재	첨가농도 (%)	CFU/ml/treatment time			
		control	30초	1분	2분
소르빈산칼륨	2.0	1.51×10^6	9.3×10^4	ND	ND
안식향산 나트륨	0.6	1.51×10^6	2.7×10^4	2.17×10^5	4.1×10^5
DF-100	10	1.51×10^6	3.8×10^6	ND	ND
크린콜	10	1.51×10^6	9.6×10^2	N.D	N.D
목초액	10	1.51×10^6	9.2×10^2	N.D	N.D
주정	80	1.51×10^6	1.5×10^2	N.D	N.D
황화은	6.0	1.51×10^6	2.5×10^5	N.D	N.D
은지올라이트	6.0	1.51×10^6	N.D	N.D	N.D
키토산	1.0	1.51×10^6	1.3×10^4	N.D	N.D
Ethyl Paraben	1.0	1.51×10^6	7.6×10^2	ND	ND
Butyl Paraben	1.0	1.51×10^6	4.0×10^2	ND	ND
Propyl Paraben	1.0	1.51×10^6	1.18×10^2	ND	ND

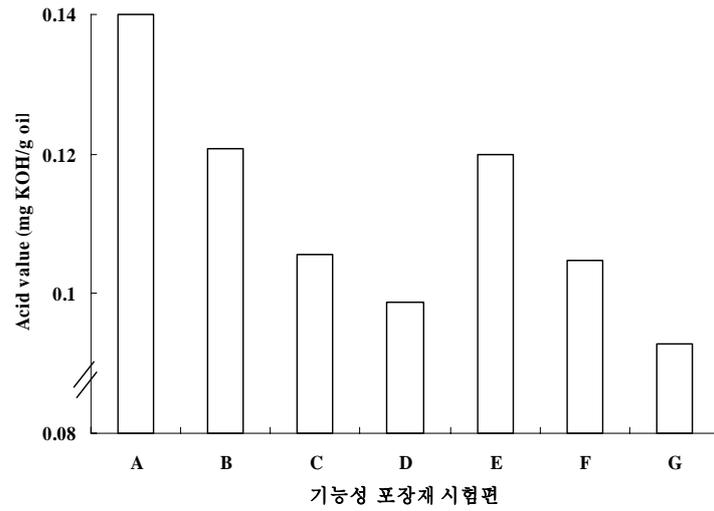
제 2 절 기능성 일반 PE 포장재 개발

1. 기능성 일반 PE 포장재 가공을 위한 기능성 원료의 배합

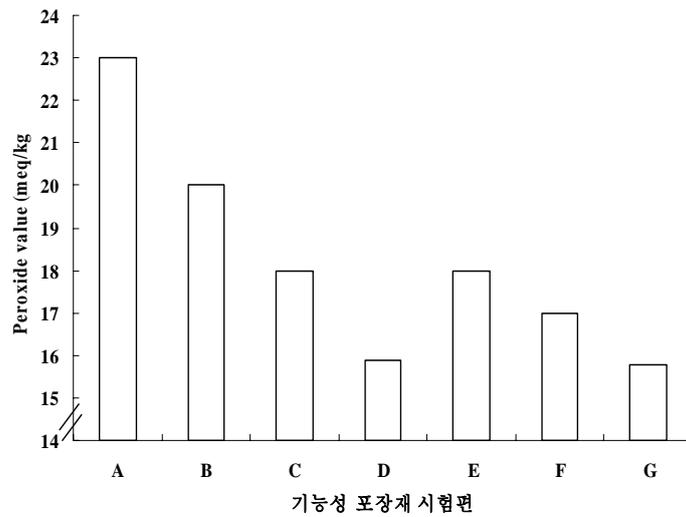
가. 항산화 필름

(1) 첨가 농도 결정

항산화력이 높은 것으로 조사된 TBHQ와 Tocopherol을 저밀도 polyethylene 수지에 각각 20% 농도로 첨가하여 master batch pellets을 제조하고, 이를 다시 polyethylene 수지에 첨가비를 조절·회석하여 blowing extrusion 성형함으로써 최종적으로 첨가물 함량 0.1~0.5%의 폭 50 cm, 두께 0.030~0.040 mm의 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 항산화력은 포장재 시험편(1×10 cm, 20개)을 옥수수 기름과 함께 삼각 플라스크에 넣고 밀봉한 다음 60℃의 저장온도에 방치하면서 산가와 POV의 변화를 조사하여 항산화력을 비교 평가하였다. TBHQ의 농도에 따른 산가 및 POV의 변화는 TBHQ의 농도가 증가할수록 산가와 과산화물생성에 대한 안정성이 증가하는 경향을 나타내고 있었으나 일정 수준이상 첨가시 더 이상 큰 효과는 없는 것으로 나타나 필름에 대한 TBHQ의 첨가농도는 0.2%가 가장 적합한 것으로 나타났다. Tocopherol의 경우 역시 농도가 증가할수록 산가와 과산화물생성에 대한 안정성이 증가하는 경향을 나타내고 있었으나 일정 수준이상 첨가시 더 이상 큰 효과는 없는 것으로 나타나 필름에 대한 Tocopherol의 첨가농도 0.2%에서 가장 좋은 효과를 나타내는 것으로 나타났다. 따라서 TBHQ 0.2%와 Tocopherol 0.2%의 농도로 제조된 필름의 항산화력을 비교평가하기 위하여 일반 PE필름으로 제조된 pouch와 개발필름에 옥수수 기름을 넣고 60℃의 저장온도에서 비교 실험한 결과는 TBHQ와 Tocopherol이 첨가된 항산화 필름이 일반 필름보다 산가와 과산화물가의 증가경향이 비교적 낮게 나타나고 있었고, 항산화물질 중에서는 TBHQ를 혼합한 필름이 Tocopherol에 비하여 산가와 과산화물가의 증가가 완만하게 나타나고 있으나, 그 차이는 그리 크지 않았다(그림 3).



(산가 변화)



(과산화물가 변화)

그림 3. TBHQ 및 Tocopherol 농도를 달리해서 제조한 필름을 첨가한 옥수수 기름의 저장 중 산가 및 과산화물가 변화(60℃).

A: 일반 PE 필름; B: TBHQ 0.1%; C: TBHQ 0.2%; D: TBHQ 0.5%; E: Tocopherol 0.1%; F: Tocopherol 0.2%; G: Tocopherol 0.5%

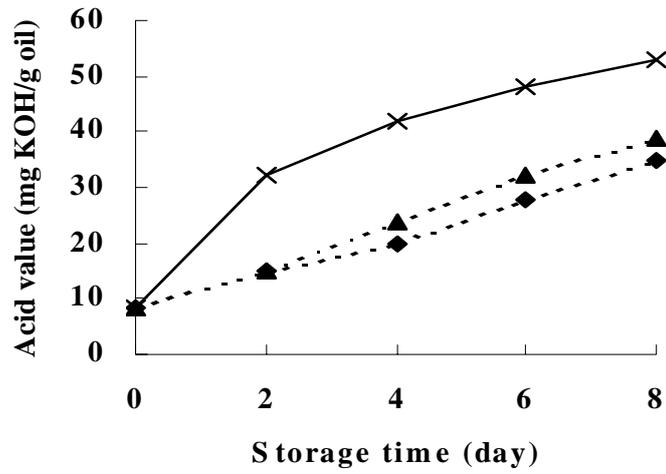
(2) 두께 결정

일정한 농도(0.2%)로 기능성 물질 2종(TBHQ 및 Tocopherol)을 첨가하여 최적의 항산화 포장재 두께를 알아보기 위해 필름 두께에 따른 가스 및 수분 투과도를 일반 PE 필름과 비교하여 알아보았다(표 31). 또한 건멸치를 이용하여 40°C에서 8일간 저장하면서 건멸치의 산가 변화를 알아보았다(그림 4). 기능성 물질 함유 항산화 포장재를 내층과 외층으로 분리하여 내층은 25 μm 으로 외층은 20 μm 과 25 μm 으로 각각 나누어 총 두께가 45 μm , 50 μm 가 되도록 가공하였고, 일반 PE 필름은 총 두께가 25 μm 과 45 μm 이 되는 것을 비교 한 결과 가스 투과도에서는 50 μm 의 항산화 포장재가 45 μm 의 일반 PE 필름보다 더 적은 양의 가스가 투과되는 것을 볼 수 있었으나 항산화 포장재의 경우 45 μm 와 50 μm 두께의 포장재의 차이는 크게 없었다. 수분 투과성에서는 항산화 포장재가 두께와 상관없이 모두 일반 PE 포장재 보다 월등히 작은 양의 수분 투과도를 보여주었다. 건멸치의 저장 중 산가의 변화는 45 μm 와 50 μm 의 항산화 포장재가 45 μm 의 일반 PE 필름보다 더 낮은 산가를 보였는데 시간이 지날수록 더 큰 차이를 나타내었다. 항산화 포장재의 두께는 TBHQ 와 Tocopherol 모두 45 μm 와 50 μm 두께의 필름 모두 적합한 것으로 나타났으나 경제적인 면을 본다면 45 μm 두께의 포장재가 더 합당한 것으로 나타났다.

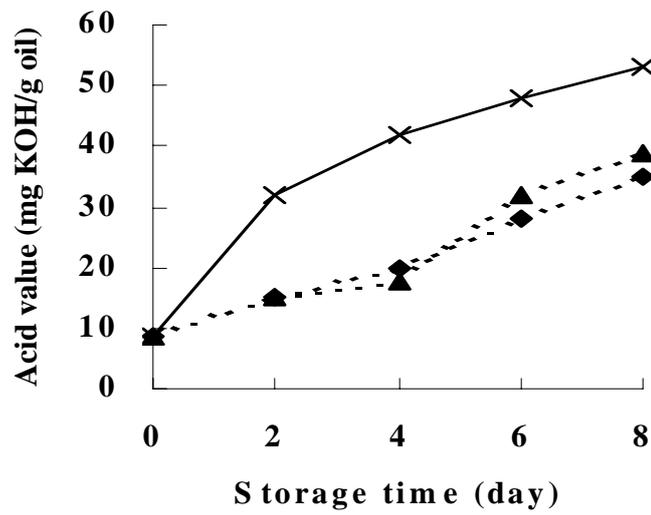
표 31. 항산화 기능성 일반 PE 포장재의 두께에 따른 가스 및 수분 투과도

포장재	총 두께 (μm)	내층 (LDPE)	외층 (LDPE)	Permeation ¹⁾			Water vaper ²⁾
				CO ₂	N ₂	O ₂	
Control	25	25	-	42,500	2,800	7,900	32
	45	25	20	41,000	2,700	7,640	22
TBHQ 0.2%	45	25	20	41,500	2,750	7,600	24
	50	25	25	40,000	2,670	7,450	20
Tocopherol 0.2%	45	25	20	41,200	2,700	7,650	23
	50	25	25	40,500	2,590	7,500	21

¹⁾ cm³(mL, cc)/m². bar; ²⁾ g/m². day. bar



(TBHQ 함유 항산화 필름)



(Tocopherol 함유 항산화 필름)

그림 4. 포장 두께에 따른 건멸치의 저장 중 산가 변화

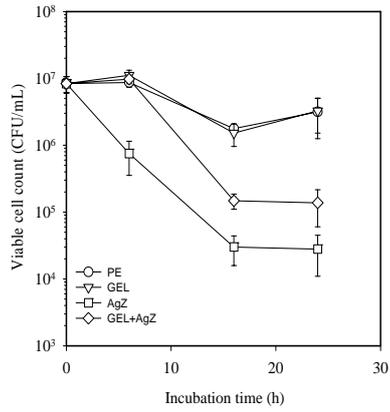
-x- : Control (내층 25 μ m, 외층 20 μ m) -▲- :항산화 포장재 (내층 25 μ m, 외층 20 μ m)
 -◆- :항산화 포장재 (내층 25 μ m, 외층 25 μ m); 포장 방법 : 일반포장

나. 항균 필름

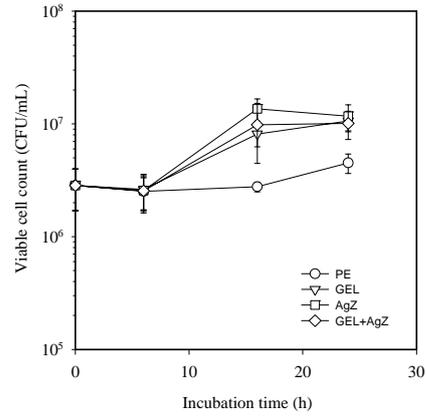
(1) 첨가 농도 결정

저밀도 polyethylene 수지에 목초액과 은지올라이트 및 이들의 동량 혼합물로 제조된 천연 항균성물질을 각각 20% 농도로 첨가하여 master batch pellets을 제조하고, 이를 다시 1 : 3의 비율로 polyethylene 수지에 희석하여 blowing extrusion 성형함으로써 최종적으로 첨가물 함량 5%의 폭 50 cm, 두께 0.030~0.040 mm의 필름을 제조하였다. 완성된 필름의 항균 활성은 표준시험 미생물로서 gram-positive bacteria인 *L. plantarum*, gram-negative bacteria인 *E. coli*, 효모로서 *S. cerevisiae*, 곰팡이류로 *F. oxysporum*를 선택하여 이들 균주에 대한 항균능력을 검토하였다. 이들 필름 재질의 항균성 측정방법으로는 평판계수법을 적용하였다. 사전 배양한 각 균체를 pH 7.0의 인산염 또는 *L. plantarum*의 경우 pH 4.5 구연산염 완충액에 일정 농도로 현탁한 다음, 멸균된 포장재 시험편(1×10 cm, 20개)과 함께 삼각 플라스크에 넣고 30℃로 유지되는 진탕 배양기에 24시간 동안 보관하면서 주기적으로 균체 현탁액을 채취하여 peptone 수용액에 적절히 희석한 후 plating하여 생균수를 측정하였다. 실험 결과 항균물질이 첨가된 폴리에틸렌 필름은 *L. plantarum*과 *F. oxysporum*에 대해서 긍정적인 항균효과를 나타내었으나, *S. cerevisiae*에 대해서는 효과가 없었으며, *E. coli*에 대해서는 오히려 역효과를 나타내었다. 항균물질로서는 목초액과 은지올라이트의 동량 혼합물로 처리된 필름이 우수한 결과를 나타내었다. 또한 키토산 농도를 달리해서 제조한 필름의 곰팡이 (*P. chrysogenum*, *A. niger*, *Amali*) 증식 억제율은 키토산 0.2% 이상 첨가하였을때 곰팡이 생육을 완전히 억제할 수 있는 것으로 나타났다(그림 5).

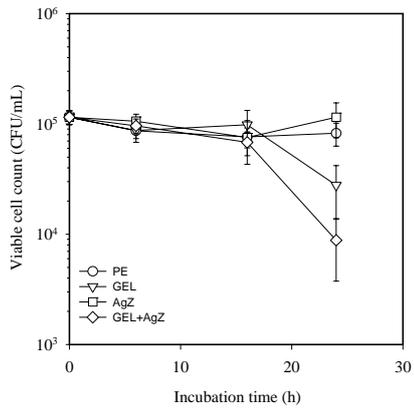
따라서 항산화 일반 PE 필름의 기능성물질 첨가농도로 은지올라이트 1.0% 및 목초액은 각각 5.0%, 키토산은 0.2% 수준으로 하였다.



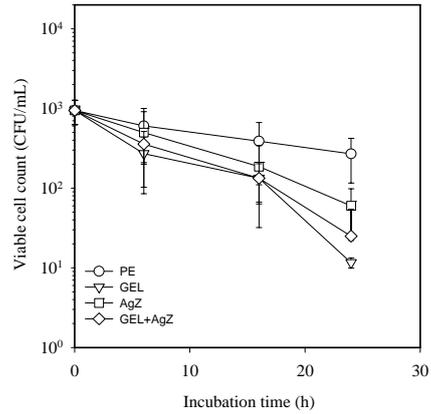
(*L. plantarum*)



(*E. coli*)



(*S. cerevisiae*)



(*F. oxysporum*)

그림 5. 키토산, 목초액 및 은지올라이트 첨가하여 제조한 필름의 병원성 미생에 대한 항균효과.

-○-: 일반 PE 포장재; -▽-: 목초액 5.0%; -□-: 키토산 0.2% -◇-: 은지올라이트 1.0%

(2) 두께 결정

항균 기능성 물질 3종(키토산, 은지올라이트 및 목초액)을 각각 0.2%, 1.0%, 5.0% 씩 첨가하여 최적의 항균 포장재 두께를 알아보기 위해 필름 두께에 따른 가스 및 수분 투과도를 일반 PE 필름과 비교하여 알아보았다(표 32). 또한 일반 병원성 미생물을 이용하여 두께에 따른 항균 포장재의 항균 효과를 알아보았다(표 33). 기능성 물질 함유 항균 포장재를 내층과 외층으로 분리하여 내층은 25 μm 으로 외층은 20 μm 과 25 μm 으로 각각 나누어 총 두께가 45 μm , 50 μm 가 되도록 가공하였고, 일반 PE 필름은 총 두께가 25 μm 과 45 μm 이 되는 것을 비교 한 결과 가스 투과도에서는 45 μm 와 50 μm 의 모든 항균 포장재가 45 μm 의 일반 PE 필름보다 더 적은 양의 가스가 투과되는 것을 볼 수 있었으나 45 μm 와 50 μm 의 항균 포장재의 가스 투과정도는 차이가 극히 적었다. 수분 투과성에서는 모든 항균 포장재가 두께와 상관없이 모두 일반 PE 포장재 보다 월등히 작은 양의 수분 투과도를 보여주었다. 병원성 미생물의 항균 효과에서는 45 μm 두께에서 가장 항균성이 높았으나 50 μm 두께의 항균 포장재와 큰 차이는 없었다. 따라서 항균 포장재의 두께는 항산화 포장재의 경우와 마찬가지로 경제적인 면과 항균력을 고려하여 45 μm 두께가 적합한 것으로 나타났다.

표 32. 항균 기능성 일반 PE 포장재의 두께에 따른 가스 및 수분 투과도

포장재	총 두께 (μm)	내층 (LDPE)	외층 (LDPE)	Permeation ¹⁾			Water vapor ²⁾
				CO ₂	N ₂	O ₂	
Control	25	25	-	42,500	2,800	7,900	32
	45	25	20	41,000	2,700	7,640	22
키토산 0.2%	45	25	20	41,500	2,750	7,640	24
	50	25	25	41,250	2,500	7,555	21
은지올라이트 1.0%	45	25	20	41,200	2,700	7,650	23
	50	25	25	41,150	2,620	7,450	22
목초액 5.0%	45	25	20	41,200	2,700	7,620	23
	50	25	25	40,500	2,610	7,550	21

¹⁾ cm³(mL, cc)/m². bar; ²⁾ g/m². day. bar

표 33. 필름 두께에 따른 항균 기능성 포장재의 항균 효과

포장재	총 두께 (μm)	내층 (LDPE)	외층 (LDPE)	항균 효과		
				<i>E.coli</i>	<i>S.aureus</i>	<i>S.cerevisiae</i>
키토산 0.2%	45	25	20	98.8	92.3	88.5
	50	25	25	98.2	92.5	86.3
은지올라이트 1.0%	45	25	20	99.2	95.4	93.8
	50	25	25	98.8	94.6	94.5
목초액 5.0%	45	25	20	90.2	90.2	90.2
	50	25	25	95.2	91.6	93.7

2. 기능성 일반 PE 포장재 제조

모델실험에 의해 탐색 선정된 기능성 첨가소재(후보물질)를 저밀도 polyethylene 수지에 배합한 masterbatch pellets을 제조하여 모델실험에 의한 항균 및 항산화 기능성 발현특성을 검토하여 적정 혼합비를 결정하였다.

저밀도 polyethylene 수지에 기능성 첨가소재를 일정농도로 배합한 masterbatch pellets을 제조하고, 이를 다시 일정비율로 polyethylene 수지에 희석하여 blowing extrusion 방법으로 성형하여 일정규격의 Sheet상 유연포장재를 시험가공 하였다(그림 6).



그림 6. 기능성 일반 PE 필름 제조과정

3. 기능성 일반 PE 포장재 품질특성 검토

가. 기능성분 강화 포장재에 의한 수산가공식품의 품질 안정화 기초연구

(1) 기능성 포장재 함유성분의 이행 실험

합성수지는 종이, 금속이나 유리 등의 포장재가 갖는 단점을 보완하는 기능과 편리성을 갖기 때문에 식품포장재로서 매우 광범위하게 허용되고 있다. 그러나 합성수지는 가소제, 항산화제, 안정제 대전방지제 등의 첨가물뿐만 아니라 단량체나 oligomer 등의 미 반응물질이 식품과의 반응에 의하여 식품으로 이행되는 것이 문제시 되고 있다. 따라서 각 국가에서는 관련 법규를 제정하여 포장재로부터 위해물질의 양과 범위를 규제하고 있으며, 미국에서는 규제되고 있는 물질에 대한 이행 시험 조건은 21 Code of federal regulation (CFR)에 규정되어 있다. 유럽연합과 일본 및 국내의 규정에서는 규제 여부와 상관없이 동일한 이행 실험방법과 조건이 적용되고 있다. 표 34은 각 국가 권역별로 규정된 이행실험 방법 및 조건을 나타낸 표이다. 본 실험에서는 폴리올레핀계 포장재의 물성을 변화시키거나 oligomer 등과 같은 포장재 물질을 과도하게 분해 추출시키지 않는 methylene chloride를 추출용매로 하여 기능성포장재 (Tocopherol, Ag-zeolite, 목초액, 키토산)의 총이행량을 분석하였다. 그림 7은 추출시간에 따른 기능성포장재의 총이행량을 나타내었다. 모든 실험구는 추출 3시간까지 총이행량이 증가하였으며, 그 후 추출 시간이 증가할수록 일정한 값을 유지하였다.

(2) 포장재 시제품으로부터 기능성분(Tocopherol, Ag-zeolite, 목초액, 키토산)의 추출량 분석

Tocopherol 및 은지올라이트 등 0.05~5.0 중량% 수준의 기능성분을 첨가하여 조한 일반 PE 포장재 시제품의 Methylene chloride 추출액 중 HPLC에 의해 분석한 기능성분별 함유량은 Tocopherol 17 mg/g, Ag-zeolite 18 mg/g (Ag 이온) 및 목초액 20 mg/g, 키토산 25 mg/g(총 유기산량)으로 나타났다 (표 35).

(3) 기능성물질의 식품 이행량 분석

건멸치 및 어묵을 대상으로 하여 기능성포장재의 함기 및 진공포장 후 실온 1개월 저장시 포장재로부터 피 포장식품에 대한 기능성물질의 이행정도를 HPLC로 분석하였다 (표 36). 함기 포장의 경우 Tocopherol은 5.2 ppm, Ag-zeolite는 4.4 ppm, 목초액은 5.0 ppm, 키토산은 6.2 ppm, 함유되어 있는 것으로 나타났다. 진공포장의 경우는 Tocopherol은 15.2 ppm, Ag-zeolite는 10.3 ppm, 목초액은 19.0 ppm, 키토산은 11.0 ppm, 으로 함기포장에 비해서는 1.7배(TBHQ) ~ 3.8배(목초액) 범위로 높게 나타났다. 이로서 함기 포장보다 진공포장에 의한 기능성분 작용 가능성이 훨씬 높았으며 함기 포장시 피 포장식품 외에 환경공기 중으로의 기능성분 이행량이 많아 가스차단성 필름 가공의 필요성이 큰 것으로 나타났다.

표 34. 국가 권역별로 규정된 이행실험 방법 및 조건

Foodstuffs	Simulant	Country		Test condition	
				70°C < T100	100°C < T121
Aqueous	Distilled water	Asia		60°C/30min	95°C/30min
		EU		100°C/2h	121°C/2h
	USA	CFR	fill boiling->cool to 38°C	121°C/2h	
		CFSAN	100°C/30min->40°C/10d	121°C/2h	
10% ethanol					
Fatty	n-Heptant	Asia		25°C/1h	25°C/1h
		USA	CFR	49°C/15minb	66°C/2h
	CFSAN		100°C/30min->40°C/10d	121°C/2h	
	95% Ethanol	EU		-	60°C/4.5h
		EU		100°C of reflux/2h	121°C/2h
	Vegetable oil	EU		-	60°C/2.5h
	Isp-octane	EU		-	121°C/2h
Tenax	EU		-		

표 35. HPLC를 이용하여 포장재에 함유되어 있는 기능성물질의 정량

Functional material	Concentration (mg/g)
Tocopherol	17
키토산	25
목초액	18
은지올라이트	20

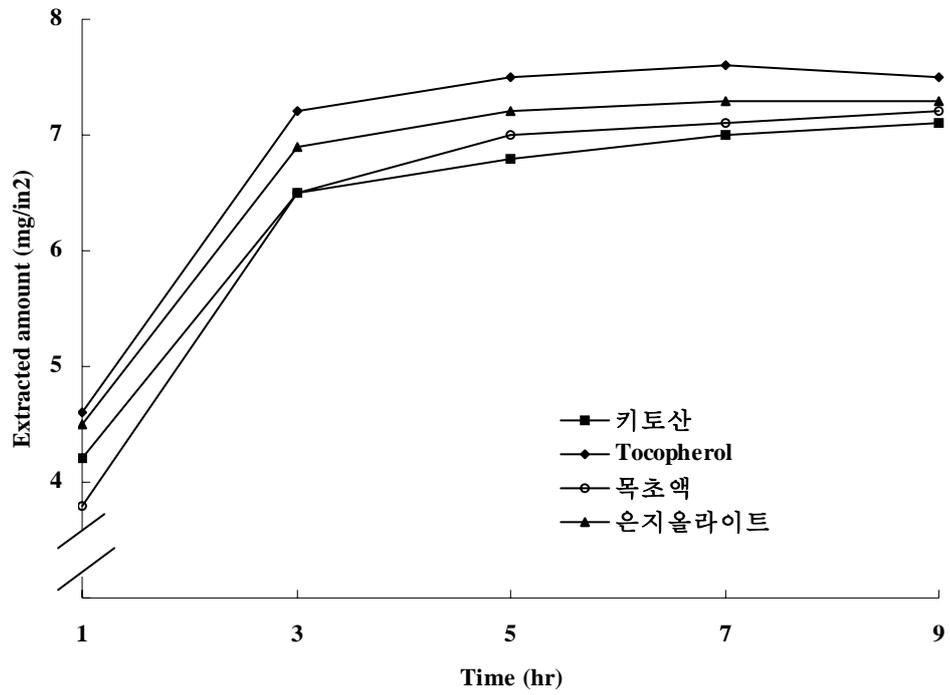


그림 7. Methylene chloride로 추출한 기능성포장재의 시간별 총이행량

표 36. HPLC를 이용하여 포장재에 함유되어 있는 기능성물질이 식품으로의 이행량 측정

Functional material	식품	포장방법	Concentration (ppm)
Tocopherol	건멸치	합기	5.2
		진공	15.2
목초액	튀김어묵	합기	5.0
키토산		진공	19.0
		합기	6.2
은지올라이트		진공	11.0
		합기	4.4
		진공	10.3

나. 자외선 투과조절과 수분흡착 기능성 포장재의 수산 건제품에 대한 응용실험

(1) 항산화 및 UV 차단 기능성 일반 PE 포장재 시제품의 항산화 특성

건멸치를 시료로 하여 기능성 포장재 시제품 종류별로 합기 및 진공포장 후 37℃ 인공 자외선 노출환경에서 1개월간 저장하면서 함유지질의 산화안정성을 조사한 결과 항산화 소재로서 TBHQ와 Tocopherol을, UV차단 소재로서 Benzotriazole을 함유 포장재 저장실험 처리구의 산가는 합기포장시 대조구에 비해 17, 13 및 22% 씩 낮은 수준으로, 진공포장시 24, 21 및 26% 씩 각각 낮은 수준으로 나타남으로서 건멸치 저장시 항산화 및 UV 차단 기능성 포장재의 효과가 있는 것으로 검토되었다 (그림 8).

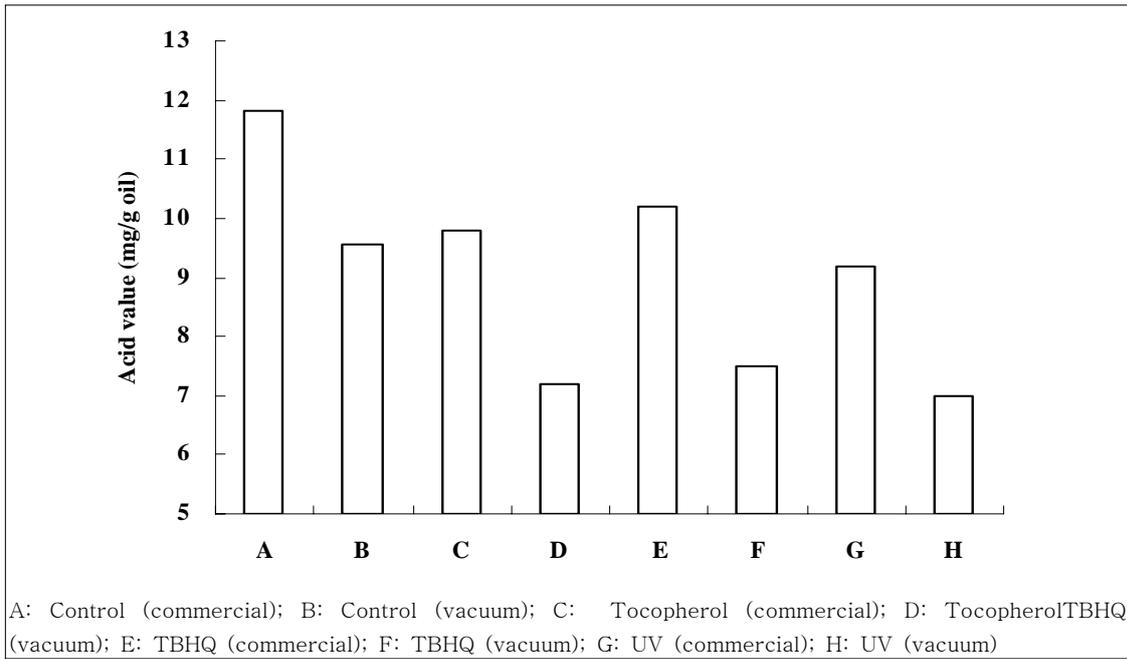


그림 8. 기능성 포장재에 건멸치를 포장한 다음 37°C에서 1 개월 동안 자외선에 노출시킨 후 산가의 변화

(2) 항산화 및 UV 차단 기능성 일반 PE 포장재 시제품의 수분 투과성

항산화 및 UV 차단 기능성 일반 PE 포장재 시제품의 수분투과성 검토를 위해 건멸치를 시료로 하여 항산화 및 UV 차단 기능성 포장재별로 합기포장 후 37℃ 에서 40일간 저장하면서 흡.탈습 특성을 조사한 결과 함유수분의 함량은 약 2.5% 포인트 수준으로 감소하였으며 등온 흡습곡선에서 수분활성의 변화에 따른 평형수분의 감소는 비교적 완만하게 나타났다(그림 9, 10). 이는 수증기 및 가스차단성이 불충분한 일반 PE 포장재의 특성에 기인한 것으로서 2차 기능성 포장재 시제품 가공시 수증기 및 가스차단성 부여를 위해 PE와 Nylon을 적층한 형태의 시제품을 가공하였다.

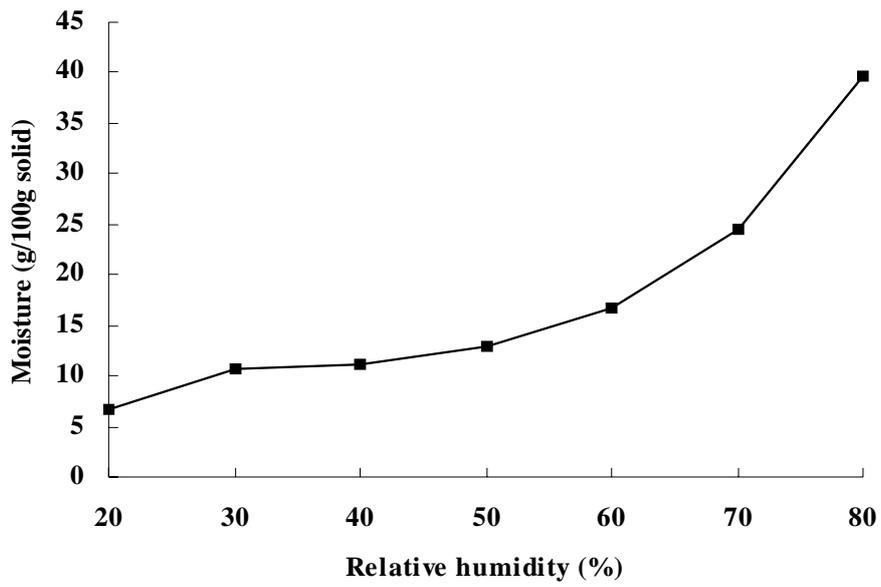


그림 9. 25°C에서 저장한 건멸치의 등온흡습곡선

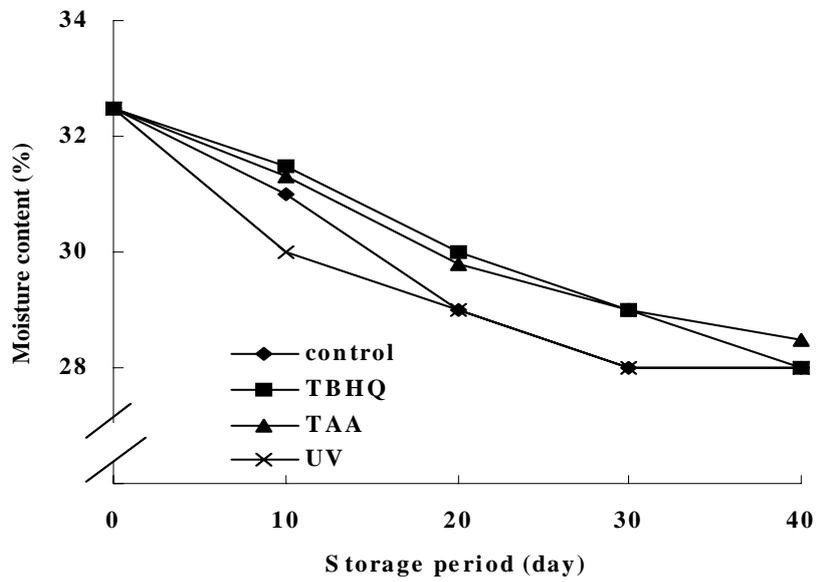


그림 10. 기능성 포장재로 포장한 건멸치의 수분함량의 변화

(3) 키토산의 항균활성

키토산은 게, 새우 등 갑각류나 곤충류의 표피, 균류의 세포벽 등에 널리 분포되어 있으며, poly- β (1,4)-N-acetyl-D-glucosamin의 섬유상 중합체로서 직선상으로 연결된 구조를 가지고 있으며, 이러한 키토산을 탈아세틸화 하면 키토산이 된다. 키토산은 여러 가지 활성이 있는 것으로 밝혀지면서 크게 주목받고 있는데, 최근 키토산의 항균활성, 항종양활성, 콜레스테롤 저하작용 및 고혈압 억제작용 등의 다양한 생리작용이 알려짐에 따라 의학, 식품과 같은 여러 분야에서 광범위하게 응용되고 있다. 그림 11은 키토산 농도에 따른 곰팡이 (*P. chrysogenum*, *A. niger*, *Amali*)의 증식 억제율을 나타내었다. 곰팡이 증식 억제율은 키토산 0.4% 이상 첨가하였을 때 생육을 완전히 억제할 수 있었다. 튀김어묵을 homogenize하여 20g을 삼각플라스크에 분취하여 121°C에서 15분간 고압증기멸균하고 여기에 0.5% 키토산 0.1 mL을 첨가하였다. 액체배지 중 *P. chrysogenum*를 10^7 CFU/mL정도로 조정된 배양액 0.1 mL을 병태육에 첨가하여 잘 혼합한 후 10°C에 저장하였다. 일정간격으로 시료를 채취하여 표준한천평판 배양법으로 생균수를 측정하였다. 그림 12는 10°C에 저장한 튀김어묵의 생균수 변화를 나타내었다. 키토산 첨가구는 저장 0일째 2.5×10^6 CFU/mL에서 저장 24시간 이후 3.1×10^3 CFU/mL로 감소하였으며, 저장기간 동안에 일정한 값을 유지하였다.

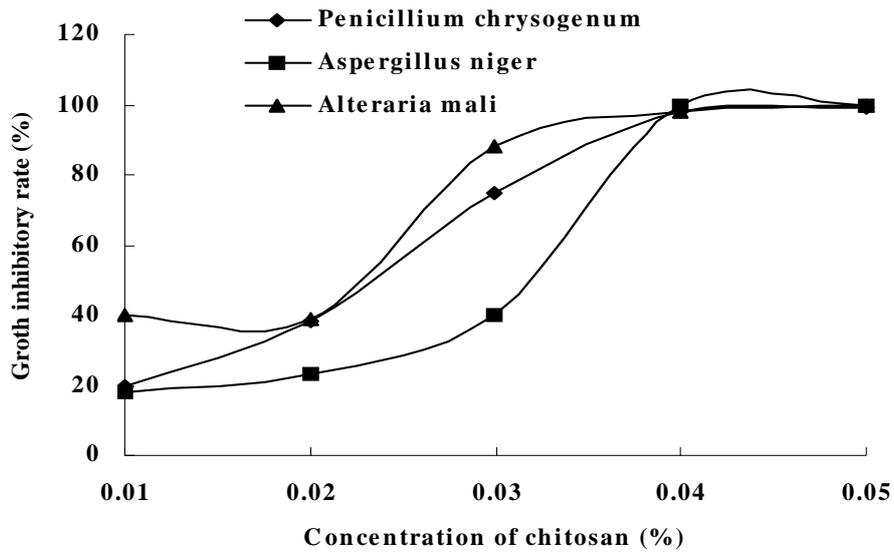


그림 11. 키토산 농도에 따른 곰팡이 (*P. chrysogenum*, *A. niger*, *Amali*)의 증식 억제율

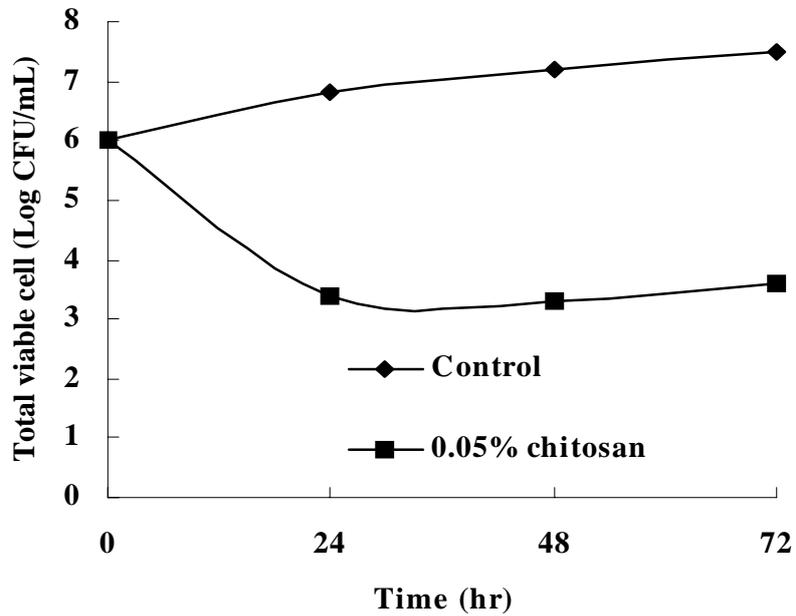


그림 12. 10°C에 저장한 튀김어묵의 생균수 변화

다. 기능성 포장재의 효능강화를 위한 기능성분 내포장 병용효과와 원료 전처리 보완기술

(1) 기능성물질의 내포장 방식에 의한 산화억제 및 비효소적 갈변억제 실험

기능성포장 중 비교적 다양한 기초연구 결과가 있는 제품이 탈산소포장 (oxygen scavenging packaging)이다. 탈산소포장은 주로 탈산소제가 산소투과성 소포장내에 들어 있어 내포장 공간(head space)의 산소를 흡수함으로써 주로 곰팡이류의 성장억제와 지방의 산패를 방지하는 효과가 있는 것으로 알려지고 있다. 수분은 식품의 품질 안정성에 영향을 주는 인자로 수분을 제거하거나 흡습할 수 있는 물질이 필요하다. 현재 상업적으로 많이 이용되고 있는 탈산소제로서 산화철분말 (powdered iron oxide) 및 수분흡착제로서 실리카겔(silica gel)을 내포장 형태로 기능성 일반 PE포장재와 병용하여 수산건제품에 대한 품질특성을 알아보았다.

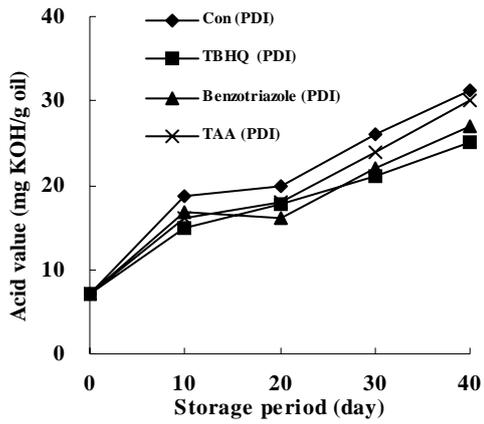
(가) 항산화기능성 강화 일반 PE 포장재의 산화억제 효과

산화철분말 (powdered iron oxide)을 내포장한 후 기능성 일반 PE 포장재 (TBHQ, Benzotriazole 및 Tocopherol)로 포장한 건멸치의 저장 중 산가의 변화를 그림 13에 나타내었다. 20℃에서 저장시 건멸치의 저장 중 산가의 변화는 대조구의 합기포장 및 산화분말 철 내포장 병용 처리구의 경우 저장 초기 7.1에서 저장 10일째 각각 23.4 및 18.7로 증가하였다가, 그 후 저장기간 동안에 계속적으로 증가하여 저장 40일째에 건멸치의 산가는 각각 43 및 31로 각각 증가하였다. 항산화제 (TBHQ) 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 산가 변화는 저장초기 7.1 mg KOH/g oil에서, 저장 40일째 각각 37 및 25 mg KOH/g oil으로 증가하였다. UV 차단제 (Benzotriazole) 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 산가 변화는 저장초기 7.1 mg KOH/g oil에서 저장 40일째 36 및 27 mg KOH/g oil으로 증가하였다. Tocopherol 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 산가 변화는 저장초기 7.1 mg KOH/g oil에서, 저장 40일째 각각 40 및 30 mg KOH/g oil으로 증가하였다.

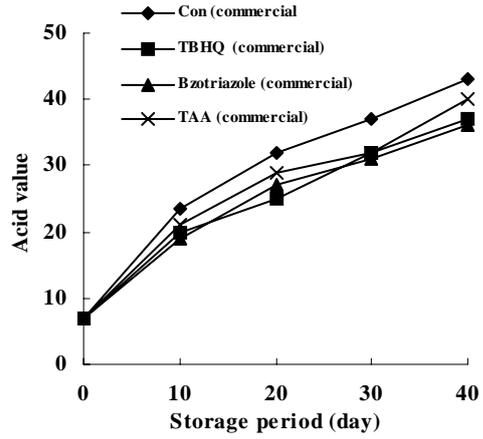
30℃에서 저장시 건멸치의 저장 중 산가의 변화는 대조구의 경우 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 처리구는 저장 초기 7.1 mg KOH/g oil에서 저장 40일째 각각 51 및 38 mg KOH/g oil로 증가하였다. 항산화제 (TBHQ) 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방법으로 포장한 건멸치의 산가 변화는 저장초기 7.1 mg KOH/g oil에서, 저장 40일째 각각 45 및 33 mg KOH/g oil으로 증가하였다. UV 차단제 (Benzotriazole) 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 산가 변화는 저장초기 7.1 mg KOH/g oil에서, 저장 40일째 44 및 35 mg KOH/g oil으로 증가하였다. Tocopherol 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 산가 변화는 저장초기 7.1 mg KOH/g oil에서, 저장 40일째 48 및 38 mg KOH/g oil

으로 증가하였다.

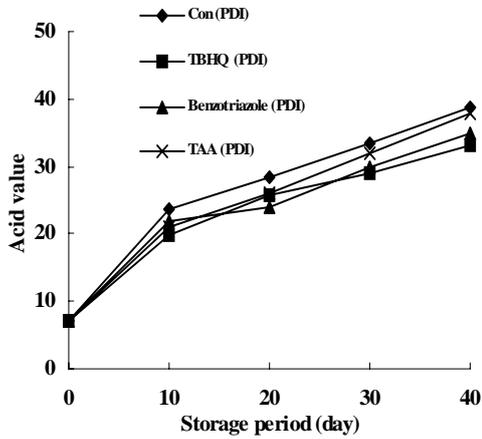
40℃에서 저장시 건멸치의 저장 중 산가의 변화는 대조구의 경우 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 처리구는 저장 초기 7.1 mg KOH/g oil에서, 저장 40 일째 각각 54 및 42 mg KOH/g oil으로 증가하였다. 항산화제 (TBHQ) 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 산가 변화는 저장초기 7.1 mg KOH/g oil에서, 저장 40 일째 48 및 36 mg KOH/g oil으로 증가하였다. UV 차단제 (Benzotriazole) 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 산가 변화는 7.1 mg KOH/g oil에서, 저장 40 일째 각각 47 및 38 mg KOH/g oil로 증가하였다. Tocopherol 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 산가 변화는 저장초기 7.1 mg KOH/g oil에서, 저장 40 일째 각각 51 및 41 mg KOH/g oil으로 증가하였다.



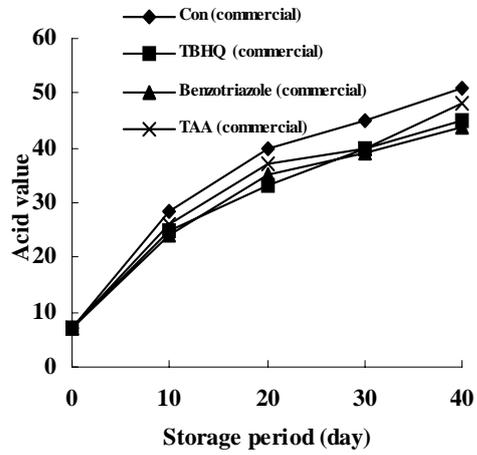
(산소흡착제 내포장, 20°C)



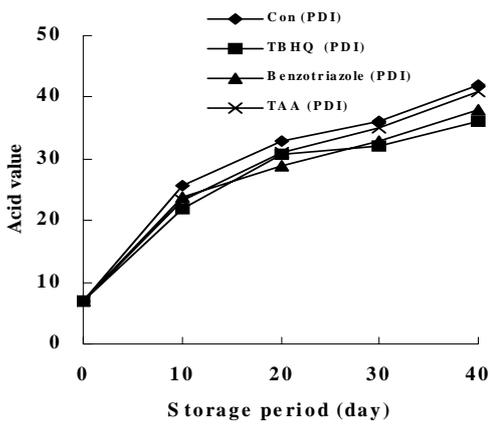
(함기포장, 20°C)



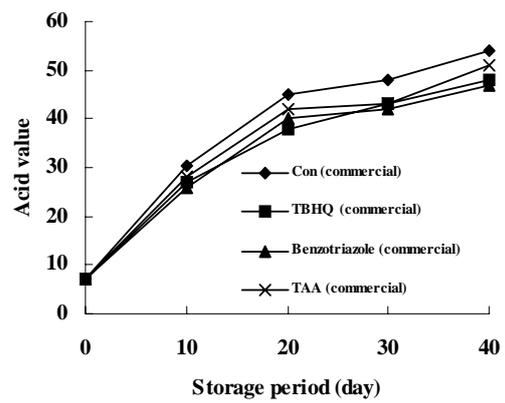
(산소흡착제 내포장, 30°C)



(함기포장, 30°C)



(산소흡착제 내포장, 40°C)



(함기포장, 40°C)

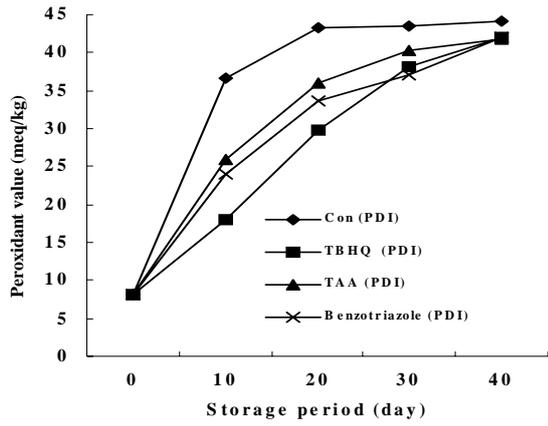
그림 13. 온도와 포장방법을 달리하여 저장한 건멸치의 산가 변화

◆: Control; ■: TBHQ 함유 일반 PE 포장재; ▲: Benzotriazole 함유 일반 PE 포장재
 -x: Tocopherol 함유 일반 PE 포장재

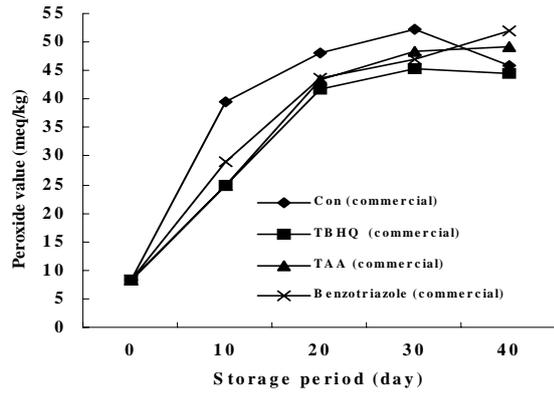
기능성 일반 PE 포장재 (TBHQ, Benzotriazole 및 Tocopherol) 및 산화철분말 (powdered iron oxide)을 내포장 병용으로 포장한 건멸치의 저장 중 과산화물가의 변화를 그림 14에 나타내었다. 20℃에서 저장시 건멸치의 저장 중 과산화물가의 변화는 대조구의 경우 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 처리구는 저장 초기 8.2 meq/kg에서, 저장 40 일째 각각 58 및 47 meq/kg으로 증가하였다. 항산화제 (TBHQ) 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 과산화물가의 변화는 저장초기 8.2 meq/kg에서, 저장 40일째 45 및 37 meq/kg으로 증가하였다. UV 차단제 (Benzotriazole) 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 과산화물가의 변화는 저장초기 8.2 meq/kg에서, 저장 40 일째 37 및 45meq/kg으로 증가하였다. Tocopherol 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장병용 방식으로 포장한 건멸치의 과산화물가의 변화는 저장초기 8.2meq/kg에서, 저장 40 일째는 각각 48 및 38meq/kg으로 증가하였다.

건멸치를 30℃에서 저장시 저장 중 과산화물가 변화는 대조구의 경우 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 처리구는 저장초기 8.2 meq/kg에서, 저장 40 일째 각각 63 및 52 meq/kg으로 증가하였다. 항산화제 (TBHQ) 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 과산화물가의 변화는 저장초기 8.2 meq/kg에서, 저장 40 일째 각각 50 및 42 meq/kg으로 증가하였다. UV 차단제 (Benzotriazole) 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 과산화물가의 변화는 저장초기 8.2 meq/kg에서, 저장 40 일째 각각 52 및 42 meq/kg으로 증가하였다. Tocopherol 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 과산화물가의 변화는 저장초기 8.2 meq/kg에서, 저장 40 일째 각각 53 및 43 meq/kg으로 증가하였다.

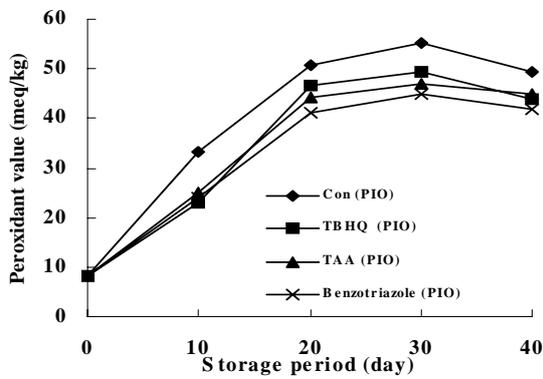
건멸치를 40℃에서 저장시 저장 중 과산화물가의 변화는 대조구의 경우 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 처리구는 저장 초기 8.2 meq/kg에서, 저장 40 일째 각각 66 및 56 meq/kg으로 증가하였다. 항산화제 (TBHQ) 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 과산화물가의 변화는 저장초기 8.2 meq/kg에서, 저장 40 일째 54 및 45 meq/kg으로 증가하였다. UV 차단제 (Benzotriazole) 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 과산화물가의 변화는 저장초기 8.2 meq/kg에서, 저장 40 일째 55 및 45 meq/kg으로 증가하였다. Tocopherol 기능성 일반 PE 포장재로 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 방식으로 포장한 건멸치의 과산화물가의 변화는 저장초기 8.2 meq/kg에서, 저장 40 일째 56 및 46 meq/kg으로 증가하였다.



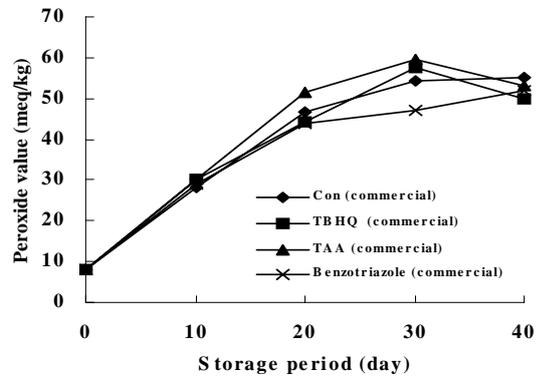
(산소흡착제 내포장, 20°C)



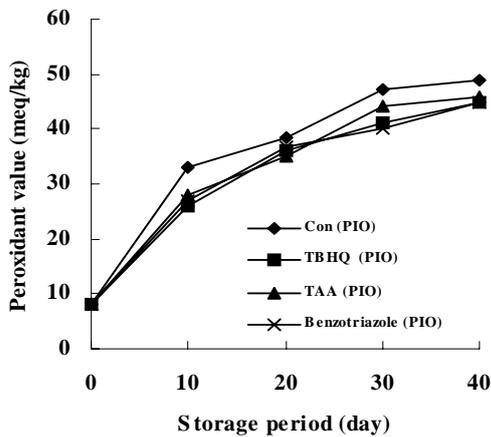
(함기포장, 20°C)



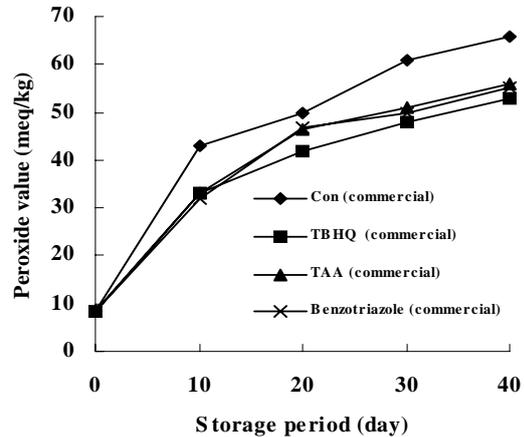
(산소흡착제 내포장, 30°C)



(함기포장, 30°C)



(산소흡착제 내포장, 40°C)



(함기포장, 40°C)

그림 14. 온도와 포장방법을 달리하여 저장한 건멸치의 과산화물가 변화

◆: Control; ■: TBHQ 함유 일반 PE 포장재; ▲: Benzotriazole 함유 일반 PE 포장재

-×: Tocopherol 함유 일반 PE 포장재

(나) 항산화 기능성 강화 일반 PE포장재의 갈변 억제 효과

기능성 일반 PE 포장재 (TBHQ, Benzotriazole 및 Tocopherol) 및 산화철분말 (powdered iron oxide)을 내포장 병용으로 포장한 건멸치의 저장 중 갈변도의 변화를 관능검사를 통하여 알아보았다 (표 37~39).

건멸치를 20℃에서 저장하였을때 갈변도의 변화는 저장 10 일째 산화철분말 내포장 병용 실험처리구는 항산화기능성 일반 PE 포장재 단독 처리구에 비해 높은 관능적 특성 (외관, 향, 전체적 기호도)을 나타내었다. 또한 항산화제 (TBHQ) 기능성 일반 PE 포장재는 UV 차단제 (Benzotriazole) 및 Tocopherol 첨가 기능성 일반 PE 포장재에 비해 관능적 특성이 높았다. 저장 10일째까지는 외관 및 풍미가 모든 제품에서 좋은 평가를 얻었으나, 저장기간이 증가할수록 관능적 특성이 낮아지는 경향을 나타내었다 (표 37).

건멸치를 30℃에서 저장하였을때 갈변도의 변화는 저장 10일째까지 산화철분말 내포장 병용 실험처리구는 관능적 특성이 3.0이상으로 나타났으며, 항산화기능성 일반 PE 포장재 단독 처리구의 경우는 3.0 이하로 낮게 평가되었다. 저장기간이 증가할수록 산화철분말 내포장 병용 실험처리구 및 항산화기능성 일반 PE 포장재 단독 처리구 모두 관능적 특성이 3.0 이하로 낮은 평가를 얻었다. 항산화제 (TBHQ) 기능성 일반 PE 포장재는 UV 차단제 (Benzotriazole) 및 Tocopherol 첨가 기능성 일반 PE 포장재에 비해 관능적 특성이 높았다 (표 38).

건멸치를 40℃에서 저장하였을때 갈변도는 저장 10 일째 산화철분말 내포장 병용 실험처리구 및 항산화 기능성 일반 PE 포장재 단독 처리구 모두 관능적 특성이 3.0 이하로 낮은 평가를 얻었으며, 저장기간이 증가할수록 갈변도는 급격히 감소하여 관능적 특성은 낮은 평가를 얻었다 (표 39).

표 37. 산소흡착 내포장 및 합기포장하여 20℃에서 저장한 건멸치의 갈변도 변화 관능표

Treatment	Storage period (day)								
	20			30			40		
	Appearance	Flavor	Acceptance	Appearance	Flavor	Acceptance	Appearance	Flavor	Acceptance
con (PIO)	3.8	3.8	3.8	2.5	2	2.3	2.2	2.3	2
con (합기)	3.5	3.5	3.5	2.3	2	2.2	2	2	2
항산화제 (PIO)	4.5	4.0	4.0	2.8	2.5	2.5	2.7	2.6	2.7
항산화제 (합기)	4.1	3.8	3.8	2.8	2.3	2.5	2.5	2.3	2.3
Benzotriazole (PIO)	4.2	4.0	4.0	2.8	2.5	2.5	2.6	2.6	2.6
Benzotriazole (합기)	4.0	3.8	3.8	2.5	2.3	2.3	2.5	2.3	2.3
초산 (PIO)	4.3	4.0	4.0	2.8	2.5	2.5	2.6	2.6	2.6
초산 (합기)	3.9	3.8	3.8	2.6	2.3	2.5	2.2	2	2.2

PIO: 산화철분말

표 38. 산소흡착 내포장 및 합기포장하여 30℃에서 저장한 건멸치의 갈변도 변화 관능표

Treatment	Storage period (day)								
	20			30			40		
	Appearance	Flavor	Acceptance	Appearance	Flavor	Acceptance	Appearance	Flavor	Acceptance
con (PIO)	3.4	3.3	3.5	2.3	2.3	2.0	2.2	2.3	2.0
con (합기)	2.8	2.8	2.8	2.3	2.0	2.2	2.0	2.0	2.0
항산화제 (PIO)	4.3	3.5	3.8	2.3	2.8	2.5	2.7	2.5	2.7
항산화제 (합기)	3.8	3.0	3.0	2.8	2.3	2.5	2.5	2.3	2.3
Benzotriazole (PIO)	3.8	3.5	3.5	2.3	2.8	2.5	2.6	2.6	2.6
Benzotriazole (합기)	3.5	3.0	3.0	2.5	2.3	2.3	2.5	2.3	2.3
초산 (PIO)	3.8	3.5	3.5	2.3	2.8	2.5	2.6	2.6	2.6
초산 (합기)	3.0	2.8	2.8	2.6	2.3	2.5	2.2	2.0	2.2

PIO: 산화철분말

표 39. 산소흡착 내포장 및 합기포장하여 40℃에서 저장한 건멸치의 갈변도 변화 관능표

Treatment	Storage period (day)								
	20			30			40		
	Appearance	Flavor	Acceptance	Appearance	Flavor	Acceptance	Appearance	Flavor	Acceptance
con (PIO)	2.8	3.0	2.7	1.8	1.8	1.9	1.0	1.0	1.0
con (합기)	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
항산화제 (PD)	3.3	3.3	3.5	2.3	2.0	2.0	1.5	1.2	1.2
항산화제 (합기)	2.3	2.0	2.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Benzotriazole (PD)	2.8	3.0	2.8	1.8	1.8	1.9	1.0	1.0	1.0
Benzotriazole (합기)	1.8	2.0	1.8	1.2	1.2	1.2	1.0	1.0	1.0
초산 (PD)	3.3	2.8	2.8	2.3	2.2	2.1	1.0	1.0	1.0
초산 (합기)	1.8	2.0	1.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

PIO: powdered iron oxide

유통기간을 설정하기 위해서 포장재별로 회귀방정식을 산출하였다. 각 회귀방정식에 유통 가능한 관능검사치 (전체적 기호도)가 3 이상이 되는 날을 산출하여 유통 가능 기간으로 설정하였다.

20℃에서 저장한 건멸치는 대조구의 경우 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 처리구의 유통기간은 각각 25 및 27일로, TBHQ, UV 차단제 (Benzotriazole) 및 Tocopherol 첨가 기능성 일반 PE 포장재 단독 처리구는 각각 28, 31 및 28일로 추정되었다. TBHQ, UV 차단제 (Benzotriazole) 및 Tocopherol 첨가 기능성 PE 포장재 산화철분말 내포장 병용 처리구의 유통기간은 35, 34 및 34일로 추정되었으며, 산화철분말 내포장 병용 실험처리구가 항산화 기능성 PE 포장재 단독 처리구에 비해 유통기간이 25% 정도 연장되었다.

30℃에서 저장한 건멸치는 대조구의 경우 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 처리구의 유통기간은 각각 15 및 25일로 추정되었으며, TBHQ, UV 차단제 (Benzotriazole) 및 Tocopherol 첨가 기능성 일반 PE 포장재 단독 처리구는 19, 20 및 15일로 추정되었다. TBHQ, UV 차단제 (Benzotriazole) 및 Tocopherol 첨가 기능성 PE 포장재 산화철분말 내포장 병용 처리구의 유통기간은 31, 29 및 30일로 추정되었다.

40℃에서 저장한 건멸치는 대조구의 경우 합기포장 및 산화철분말 내포장 병용 처리구의 유통기간은 0 및 17일로, TBHQ, UV 차단제 (Benzotriazole) 및 Tocopherol 첨가 기능성 일반 PE 포장재 단독 처리구는 0, 1 및 0일로 추정되었다. TBHQ, UV 차단제 (Benzotriazole) 및 Tocopherol 첨가 기능성 PE 포장재 산화철분말 내포장 병용 처리구의 유통기간은 24, 18 및 19일로 각각 추정되었다 (표 40).

표 40. 건멸치의 각 온도별, 포장별 조건에서 기호도와 유통기간과의 상관관계

Temp (°C)	Packaging materials	Regression Equation	R ²	Shelf-life (days)
20	con (PIO)	$y^{1)} = -9.6774x^{2)} + 56.129$	0.8710	27
	con (Commercial)	$y = -11.307x + 59.02$	0.8480	25
	TBHQ (PIO)	$y = -15.385x + 81.538$	0.9280	35
	TBHQ (Commercial)	$y = -11.307x + 62.412$	0.8480	28
	Benzotriazole (PIO)	$y = -14.286x + 77.143$	0.9230	34
	Benzotriazole (Commercial)	$y = -13.333x + 70.667$	0.9980	31
	Tocopherol (PIO)	$y = -14.286x + 77.143$	0.9230	34
	TAA (Commercial)	$y = -11.06x + 61.336$	0.8848	28
30	con (PIO)	$y = -10x + 55$	0.7500	25
	con (Commercial)	$y = -23.077x + 83.846$	0.9230	15
	TBHQ (PIO)	$y = -14.865x + 76.081$	0.8176	31
	TBHQ (Commercial)	$y = -26.923x + 100$	0.9423	19
	Benzotriazole (PIO)	$y = -18.493x + 84.247$	0.8323	29
	Benzotriazole (Commercial)	$y = -21.429x + 84.286$	0.7500	20
	TAA (PIO)	$y = -21.429x + 94.286$	0.9643	30
	TAA (Commercial)	$y = -32.143x + 111.43$	0.9643	15
40	con (PIO)	$y = -11.751x + 51.935$	0.9988	17
	con (Commercial)	$y = -21.053x + 57.368$	0.8420	0
	TBHQ (PIO)	$y = -8.4352x + 48.839$	0.9700	24
	TBHQ (Commercial)	$y = -18.987x + 57.215$	0.9494	0
	Benzotriazole (PIO)	$y = -11.111x + 51.111$	0.9980	18
	Benzotriazole (Commercial)	$y = -17.857x + 55$	0.8929	1
	TAA (PIOVaccum)	$y = -10.931x + 51.498$	0.9838	19
	TAA (Commercial)	$y = -18.987x + 57.215$	0.9494	0

¹⁾ y: days; ²⁾ x: Sensory (acceptance) value; PIO: powdered iron oxide

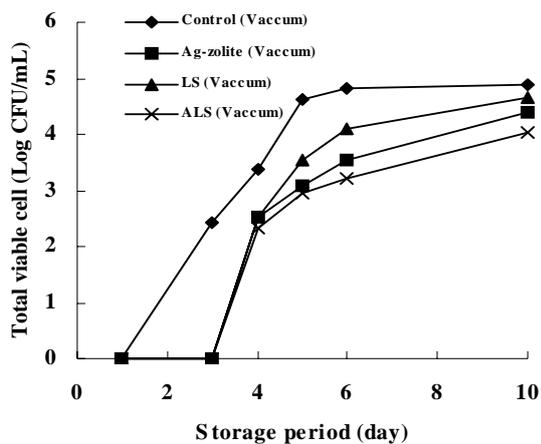
(다) 항균기능성 강화 일반 PE 포장재의 미생물증식 억제 효과

항균기능성 일반 PE 포장재 (은지올라이트, 목초액 및 키토산) 및 수분흡착제 (실리카 겔)을 내포장 병용으로 포장한 튀김어묵의 저장 중 생균수의 변화 그림. 15에 나타내었다.

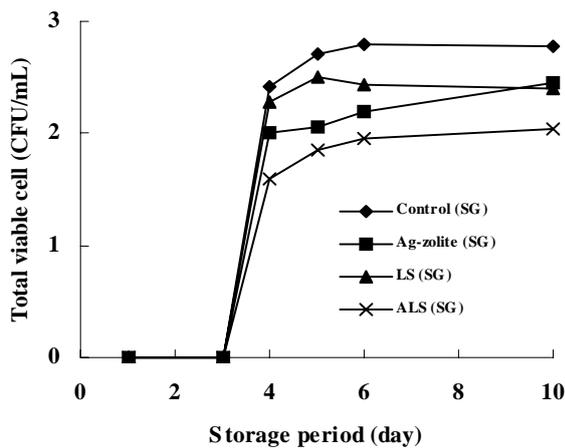
저온 (10°C)에서 저장한 튀김어묵은 항균기능성 일반 PE 포장재 단독 처리구 및 항균기능성 일반 PE 포장재 내포장 병용 실험처리구에서 저장 3일째에는 생균수가 측정되지 않았으며, 은지올라이트, 목초액 및 키토산 첨가 기능성 PE 포장재 단독 실험처리구는 저장 4일째 각각 3.4×10^2 , 3.4×10^2 및 2.2×10^2 CFU/g에서, 저장기간이 증가할수록 다소 증가하였다. 은지올라이트, 목초액 및 키토산첨가 기능성 PE 포장재 내포장 병용 실험처리구는 저장 4일째 각각 2.6×10^2 및 1.0×10^2 , 1.9×10^2 및 4.0×10^3 CFU/g으로 증가하였다가 저장기간 동안에 일정한 값을 유지하였다.

20°C에서 저장한 튀김어묵은 은지올라이트, 목초액 및 키토산 첨가 기능성 PE 포장재 단독 실험처리구는 저장 3일째 각각 1.2×10^5 , 9.6×10^4 , 5.5×10^3 및 5.1×10^3 CFU/g으로 증가하였다가, 저장기간이 증가할수록 서서히 증가하였다. 은지올라이트, 목초액 및 키토산 첨가 기능성 PE 포장재 내포장 병용 실험처리구는 저장 3일째 2.4×10^3 , 6.1×10^3 및 3.7×10^3 CFU/g에서 저장 5일째 각각 6.8×10^5 , 2.5×10^6 및 7.9×10^5 CFU/g 까지 증가하였다가 그 후 저장 기간동안에 일정한 값을 유지하였다.

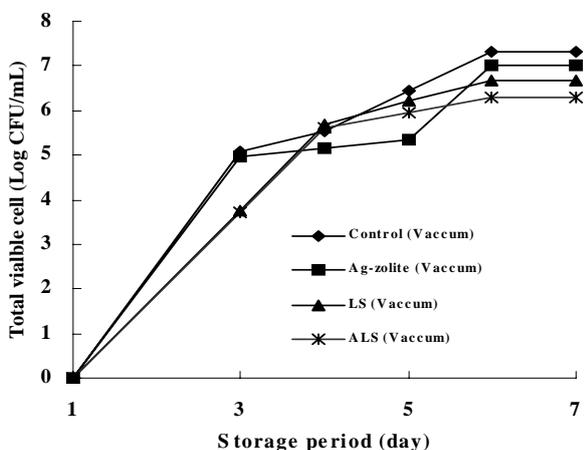
30°C에서 저장한 튀김어묵은 항균기능성 PE 포장재 단독 처리구는 저장 1일째 $3.8 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^4$ CFU/g으로 측정되었으며, 대조구는 저장 6일째에 3.0×10^9 CFU/g까지 증가하였다. 항균기능성 PE 포장재 단독 처리구는 저장 4일째까지는 일정한 값을 유지하였다가 그 후 저장기간 동안에 다소 증가하였다. 항균기능성 PE 포장재 내포장 병용 실험처리구의 대조구는 저장 1일째 2.8×10^4 CFU/g에서 저장 3일째 2.0×10^7 CFU/g으로 급격히 증가한 다음 저장기간 동안에 서서히 증가하였다. 항균기능성 PE 포장재 내포장 병용 실험처리구는 저장 1일째 $2.4 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^4$ CFU/g사이에 측정되었으며, 저장 3일째 $2.3 \times 10^6 \sim 7.8 \times 10^6$ CFU/g으로 증가하였다가 저장기간 동안에 일정한 값을 유지하였다.



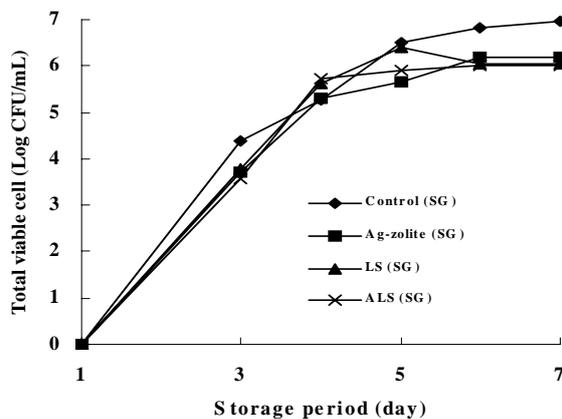
(수분흡착 내포장, 10°C)



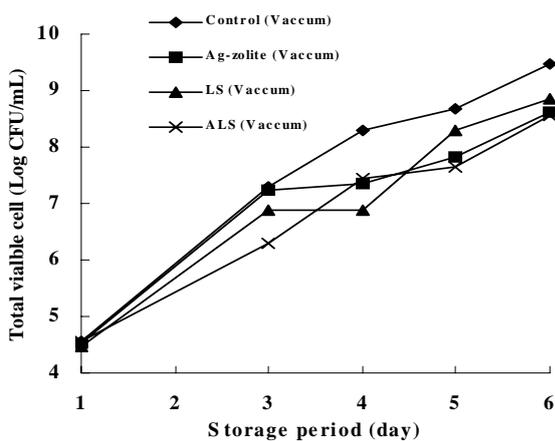
(함기포장, 10°C)



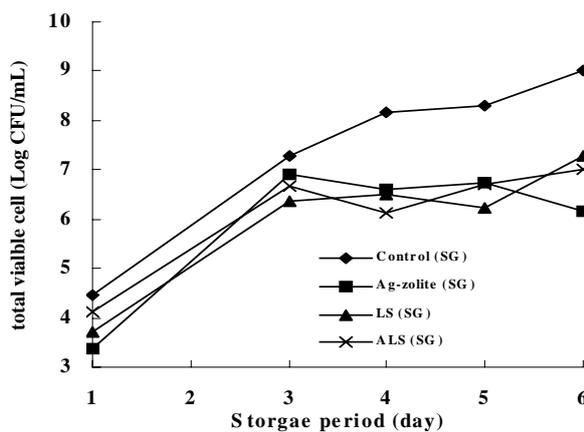
(수분흡착 내포장, 20°C)



(함기포장, 20°C)



(수분흡착 내포장, 30°C)



(함기포장, 30°C)

그림 15. 온도와 포장방법을 달리하여 저장한 튀김어묵의 생균수 변화.

◆ -Control; ■-은지올라이트 함유 일반 PE 포장재; ▲-목초액 함유 일반 PE 포장재
 ×-키토산 함유 일반 PE 포장재

(2) 기능성 포장재의 효능증대를 위한 원료 전처리 보완 기술 연구

(가) 기능성분 내포장 방식에 의한 산화 안정화 효과

건멸치의 항산화 포장효과 증진을 위한 기초실험의 일환으로서 일반 PE 포장재를 사용하여 질소가스 치환포장시 산소흡착제와 수분흡착제 내포장 방식의 병용효과를 실험 검토하였다. 건멸치를 포장방법별로 산소흡착제 또는 수분흡착제를 내포장한 상태에서 질소가스 치환포장 후 40일간 상온 저장시 지질의 산화특성을 조사한 결과 산소흡착제 내포장 시험처리구의 경우 대조구 및 수분흡착제 내포장 시험처리구에 비해 상대적으로 지질의 산화속도가 낮은 경향을 보였다 (그림 16). 이와 같은 실험결과를 토대로 하여 현재 항산화 기능성 PE 적층포장재 시제품을 사용하여 산소흡착제 내포장방식 및 질소가스 치환포장 효과를 시험 중에 있다.

(나) 기능성분 내포장 방식에 의한 미생물증식 억제 효과

튀김어묵의 항균포장 효과 증진을 위한 기초실험의 일환으로서 일반 PE 포장재를 사용하여 질소가스치환 포장시 산소흡착제와 수분흡착제 내포장 방식의 병용효과를 실험 검토하였다. 튀김어묵을 포장방법별로 산소흡착제 또는 수분흡착제를 내포장한 상태에서 질소가스 치환포장 후 30℃에서 10일간 저장시 미생물 증식패턴을 조사한 결과 산소흡착제 내포장 시험처리구가 대조구 및 수분흡착제 내포장 시험처리구에 비해 상대적으로 낮은 미생물 증식패턴을 보였다 (그림 17). 이러한 실험결과를 토대로 하여 현재 항균기능성 PE 적층포장재 시제품을 사용하여 산소흡착제 내포장방식 및 질소가스 치환포장 효과를 시험 중에 있다.

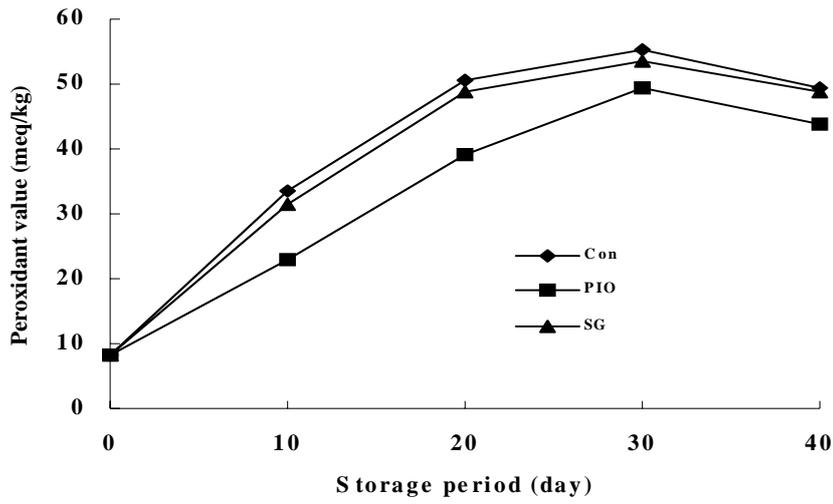


그림 16. 산소흡착제 및 수분흡착제 첨가에 의한 건멸치의 산화억제 효과

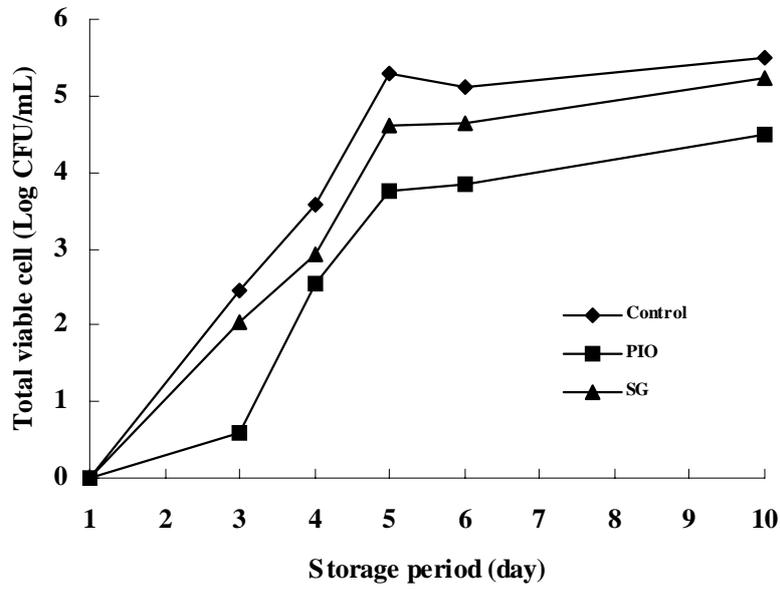


그림 17. 산소흡착제 및 수분흡착제 첨가에 의한 튀김어묵의 생균수의 변화

제 3 절 기능성분 강화 진공 PE 포장재 개발

기능성 일반(Mono layer) PE포장재의 기능성 발현을 증진시키기 위하여 진공포장이 가능한 항균기능성 진공PE포장재, 항산화 및 항갈변기능성 진공PE포장재 및 복합기능성 진공PE포장재를 가공하였으며, 기능성 진공PE포장재의 주요 수산가공품의 품질안정성에 미치는 효과를 실험하였다.

1. 기능성 진공 PE포장재 가공

가. 기능성분 함유 PE Master Batch의 가공

기능성 일반(Mono layer) PE포장재의 효능실험 결과를 토대로 하여 저밀도 폴리에틸렌(Low Density Polyethylene : LDPE)수지에 항균기능성 소재로서는 은지올라이트, 목초액 및 키토산을, 항산화 기능성소재로서는 Tocopherol과 TBHQ를, UV차단 기능성물질로는 벤조트리아졸(benzotriazole)을 농도별로 첨가하여 master batch pellets 제조하였다 (그림 18). 기능성 진공 PE포장재 가공을 위한 Master batch 가공시 LDPE에 대한 소재별 첨가농도는 항균소재로서 은지올라이트 10%, 목초액 20%, 키토산 5%, 항산화 소재의 경우 TBHQ 5%, Tocopherol 5%, UV 차단기능소재의 경우 벤조트리아졸 10% 첨가가 적당하였다 (표 41).



그림 18. PE (polyethylene) Master batch pellets 제조.

표 41. PE Master batch 가공시 향균, 항산화 및 항갈변 기능성 소재별 적정 농도

기능성 소재		농도 (%)
향균	키토산	5
	은지올라이트	10
	목초액	20
항산화	TBHQ	5
	Tocopherol	5
항갈변	벤조트리아졸	10

나. Two Layer PE film의 가공

저밀도폴리에틸렌(Linear Low Density Polyethylene, LLDPE)을 기본 소재로 하여 기능성 첨가소재별 PE master batch pellets을 첨가 혼합한 후 기능성 물질의 최종농도를 설정하여 PE sheet 가공용 2축 스크류 Extruder를 사용하여 토출온도 $140 \pm 2^\circ\text{C}$ 조건에서 두께 0.05 mm, 폭 80 cm의 2 layer LDPE(기능성 함유 PE층)/LLDPE sheet를 제조하였다 (그림 19~22). 2 Layer PE Sheet 가공시 기능성 소재별 최종 함유농도는 향균기능성 포장재의 경우 은지올라이트, 1.0%, 목초액 5.0%, 키토산 0.2%를, 항산화기능성 포장재의 경우 Tocopherol 0.2%, UV 차단기능성 포장재의 경우 벤조트리아졸 1.0%, 복합기능성 포장재의 경우 Tocopherol 0.2% + 은지올라이트 1.0% + 벤조트리아졸 1.0% 수준이 되도록 처리 가공하였다 (표 42).



LLDPE (Linear Low Density Polyethylene)



토코페롤 옥테이트 (Tocopherol octate) 함유 Master batch와 LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) 혼합물



은지올라이트 (Ag-zelite) 함유 Master batch와 LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) 혼합물



키토산 (Chitosan) 함유 Master batch와 LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) 혼합물



목조각 함유 Master batch와 LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) 혼합물

그림 19. LLDPE Master batch, 항산화 및 항균성 물질 함유 LLDPE Master batch

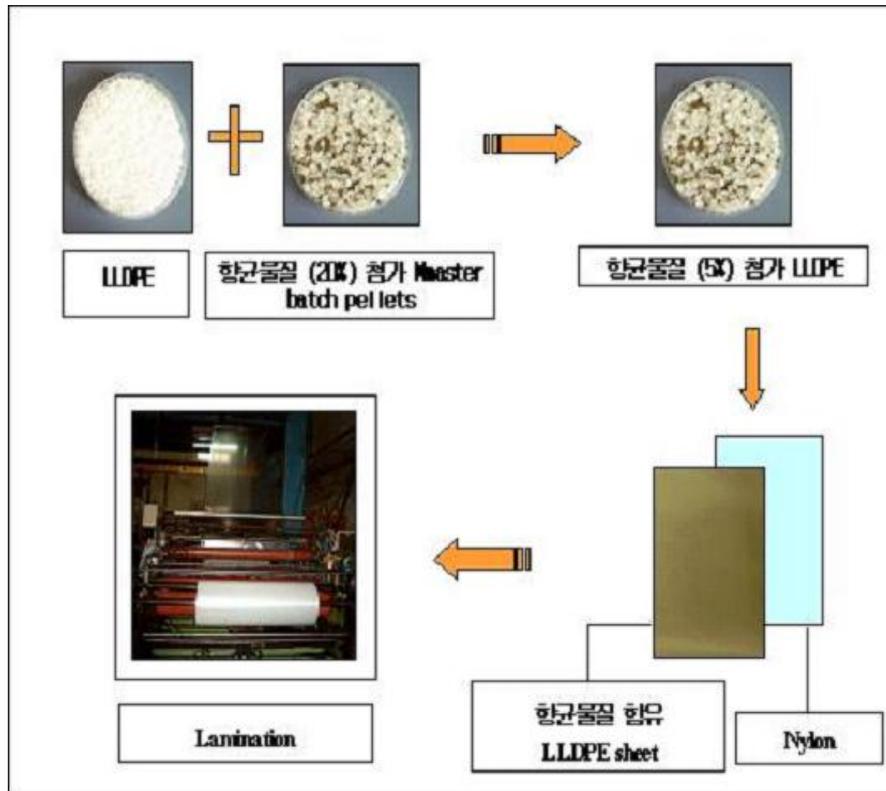


그림 20. 항균물질 첨가 기능성 진공 PE 필름 제조 공정

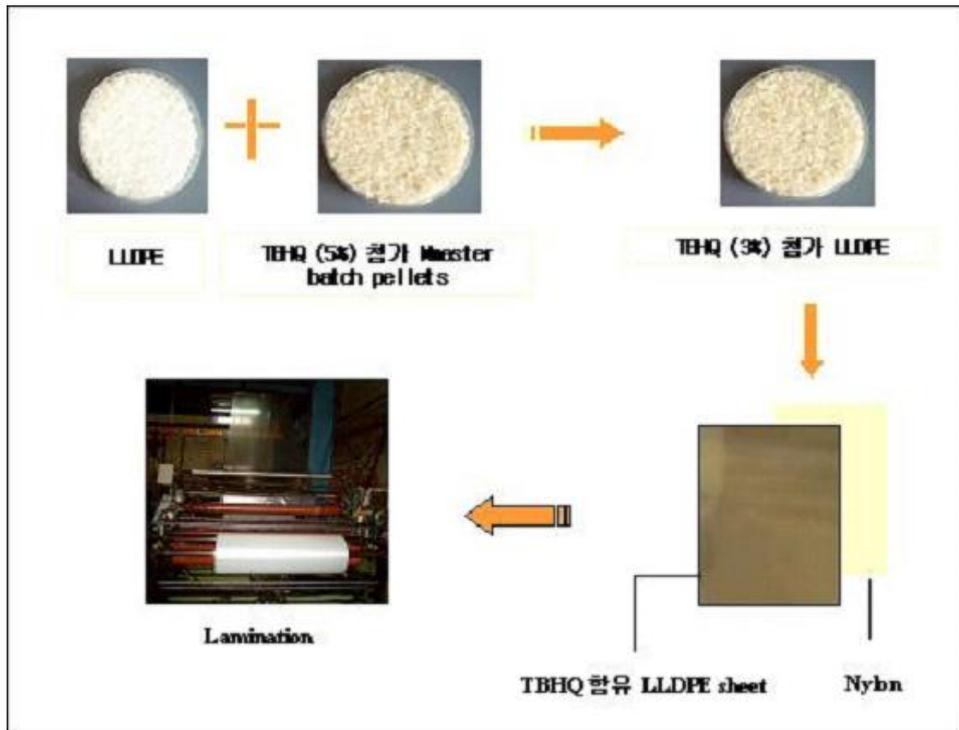


그림 21. 항산화 물질 함유 기능성 진공 PE 필름의 제조 공정

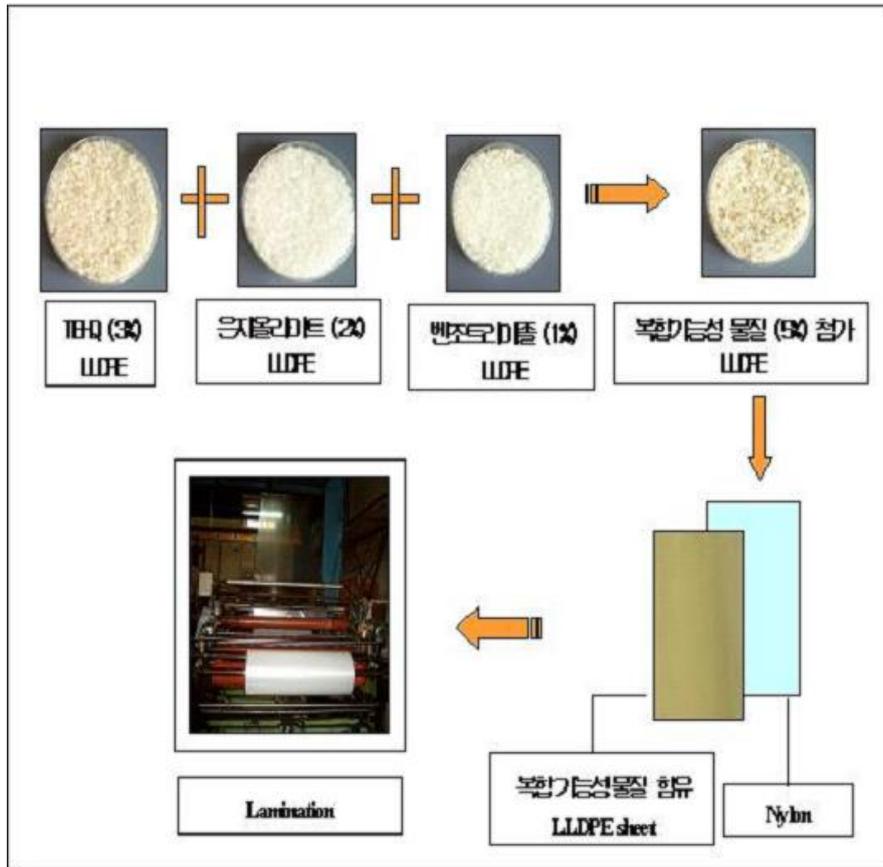


그림 22. 복합물질함유 기능성 진공 PE 필름의 제조 공정

표 42. 기능성 LDPE film 가공시 첨가소재별 농도

기능성 소재		농도 (%)
항균기능성	키토산	0.2
	은지올라이트	1.0
	목초액	5.0
항산화기능성	Tocopherol	0.2
UV 차단 기능성	벤조트리아졸	1.0
항균+ 항산화+ UV 차단 기능성	Tocopherol+ 은지올라이트 + 벤조트리아졸	0.2+ 1.0+ 1.0

다. PE/Nylone 진공 기능성 포장재 개발

항균기능성, 항산화 및 UV 차단기능성 및 복합기능성 성분을 첨가하여 가공한 2 layer LDPE/LLDPE sheet(두께 0.05mm)를 원단으로 하여 기능성분이 함유되지 않은 LLDPE면에 nylon을 사용하여 건식접착(Dry lamination) 하는 방법으로 산소 및 수증기 차단성이 없으면서 진공포장이 가능한 다양한 기능성 진공 PE포장재 시제품을 가공하고자 nylon에 따른 진공 포장재의 가스 및 수분 투과도를 실험하였고(표 43.) 항산화 진공 포장재는 건멸치를 이용하여 산가를(그림 23), 항균 진공 포장재는 튀김어묵을 이용하여 항균 효과를 알아보았다(그림 24 ~ 26).

기능성 진공 포장재를 내층, 외층, nylon으로 나누어 내층과 외층은 기능성 일반 포장재 실험에서 가장 적합한 두께로 결정된 25 μ m와 20 μ m으로 정하고 nylon의 두께를 15 μ m, 20 μ m, 25 μ m 두께로 나누어 실험하였다. 그 결과 nylon이 20 μ m인 총 두께가 65 μ m인 포장재가 가장 적합한 것으로 나타났다. 항산화 진공 포장재 두께에 따른 산화 억제 효과를 알아보기 위해 건멸치를 40 $^{\circ}$ C에서 8일간 저장하면서 산가를 알아본 결과 nylon이 25 μ m인 총 두께가 70 μ m인 포장재에서 가장 우수한 산화억제율을 보였으나 nylon이 20 μ m인 총 두께가 65 μ m인 포장재와 거의 차이가 없었다. 또한 항균 진공 포장재 두께에 따른 항균 효과를 알아보기 위해 튀김어묵을 20 $^{\circ}$ C에서 5일간 저장한 후 미생물의 증식율을 관찰한 결과 nylon이 20 μ m인 총 두께가 65 μ m인 포장재에서 가장 우수한 항균력을 나타내었다. 따라서 기능성 진공 포장재의 경우 총 두께가 65 μ m(내층 25 μ m, 외층 20 μ m, nylon 20 μ m)인 포장재가 가장 적합한 것으로 나타났다.

표 43 . 기능성 진공 필름의 두께에 따른 가스 및 수분 투과도

필름	총두께 (μm)	내층 (LDPE)	외층 (LDPE)	Nylon층	permeation ¹⁾			Water vaper ²⁾
					CO ₂	N ₂	O ₂	
대조구	45	25	20	-	41,000	2,700	7,640	22
Tocoph- erol (0.2%)	60	25	20	15	1,200	800	1,300	12
	65	25	20	20	<10	<10	<10	<5
	70	25	20	25	<10	<10	<10	<5
키토산 (0.2%)	60	25	20	15	1,150	750	1,200	10
	65	25	20	20	<10	<10	<10	<5
	70	25	20	25	<10	<10	<10	<5
은지올라 이트 (1.0%)	60	25	20	15	1,250	700	1,150	11
	65	25	20	20	<10	<10	<10	<5
	70	25	20	25	<10	<10	<10	<5
목초액 (5.0%)	60	25	20	15	1,150	770	1,105	12
	65	25	20	20	<10	<10	<10	<5
	70	25	20	25	<10	<10	<10	<5

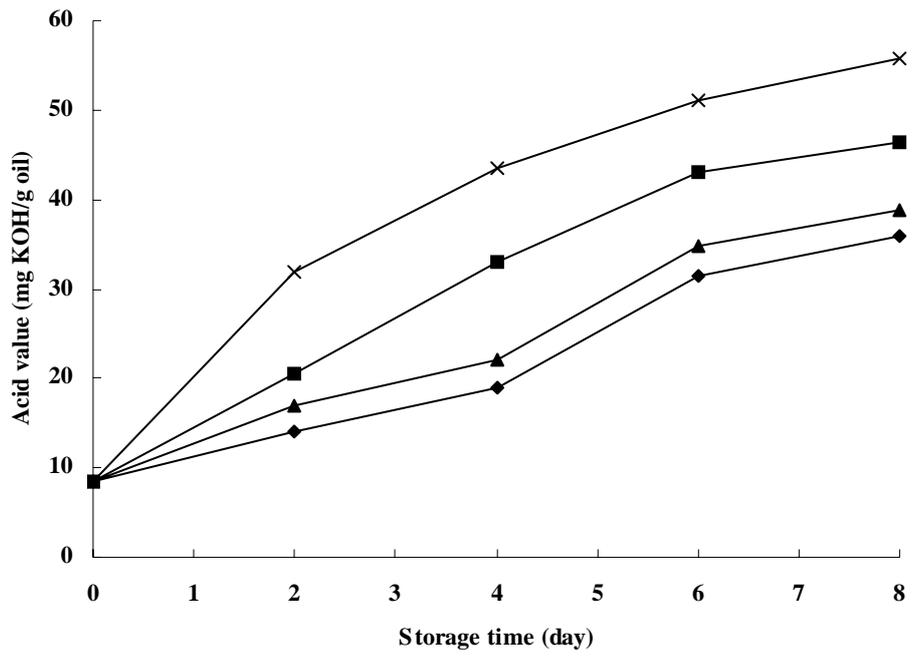


그림 23. Tocopherol 함유 Nylon두께별 진공 포장재의 건멸치 저장 중 산가 변화

-×-: 대조구 -■-: 토코페롤 0.2% (Nylon 15 μm); -▲- : 토코페롤 0.2% (Nylon 20 μm);
 -◆- : 토코페롤 0.2% (Nylon 25 μm); 저장온도 40℃

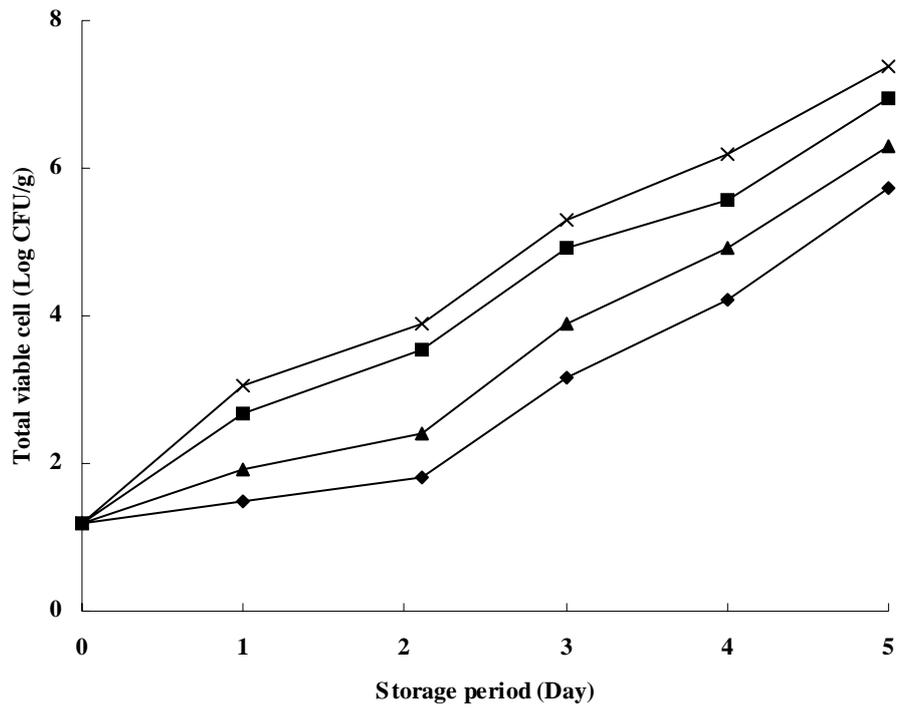


그림 24. 키토산 함유 Nylon두께별 진공 포장재의 튀김어묵 저장 중 생균수 변화

-×-: 대조구; -■-: 키토산 0.2% 함유 (Nylon 15µm); -▲-: 키토산 0.2% 함유(Nylon 20µm);
 -◆-: 키토산 0.2% 함유 (Nylon 25µm); 저장온도 20℃

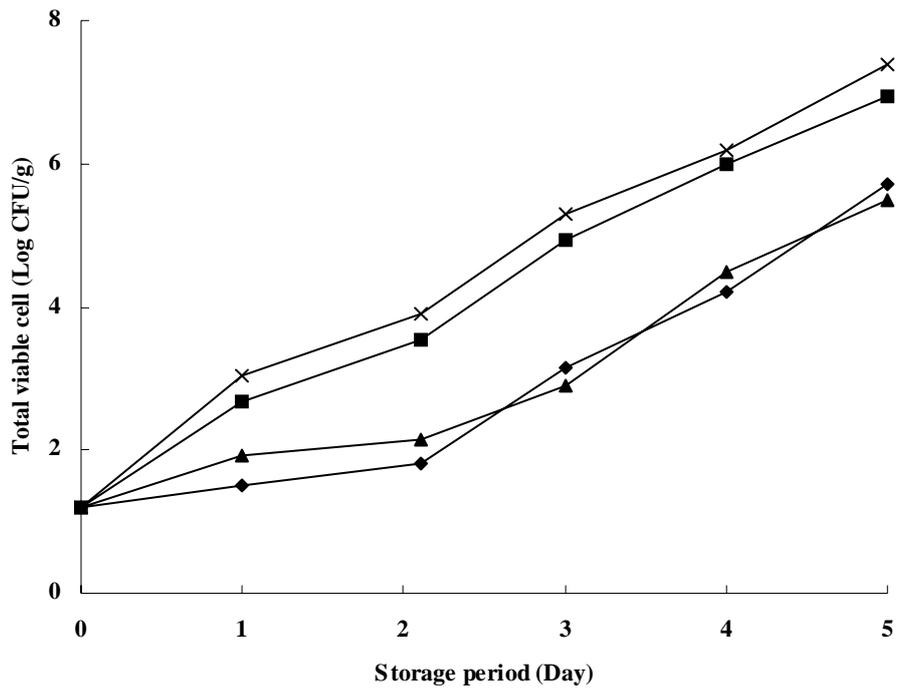


그림 25. 은지올라이트 함유 Nylon두께별 진공 포장재의 튀김어묵 저장 중 생균수 변화

-×-: 대조구; -■-: 은지올라이트 1.0% 함유 (Nylon 15µm); -▲-: 은지올라이트 1.0% 함유(Nylon 20µm);
 -◆-: 은지올라이트 1.0% 함유 (Nylon 25µm);

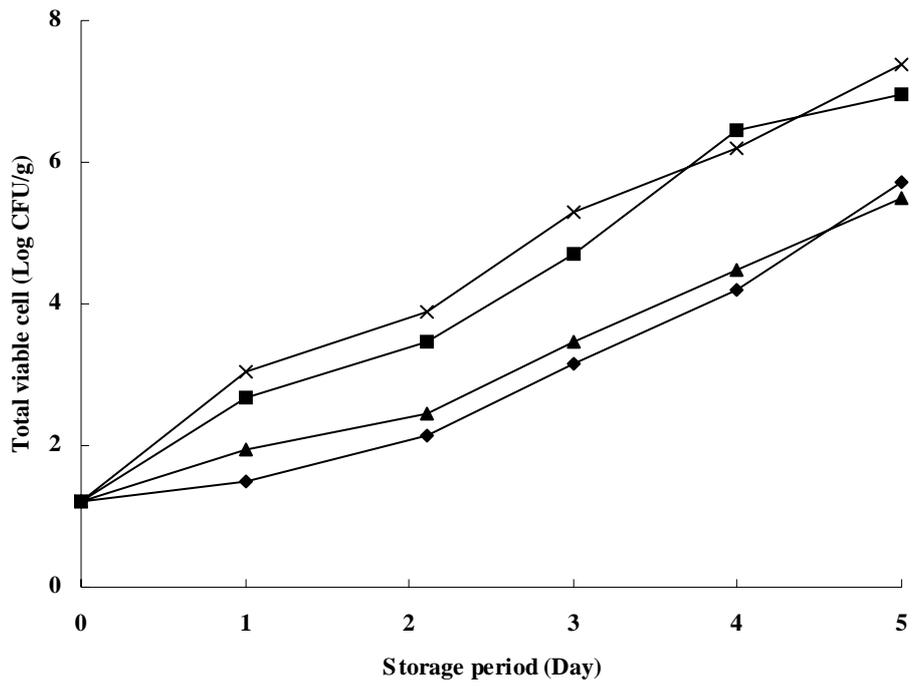


그림 26. 목초액 함유 Nylon두께별 진공 포장재의 튀김어묵 저장 중 생균수 변화
 -x-: 대조구; -■-: 목초액 5.0% 함유 (Nylon 15µm); -▲-: 목초액 5.0% 함유(Nylon 20µm);
 -◆-: 목초액 5.0% 함유 (Nylon 25µm);



그림 27. Two layer LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) sheet 제조 장면

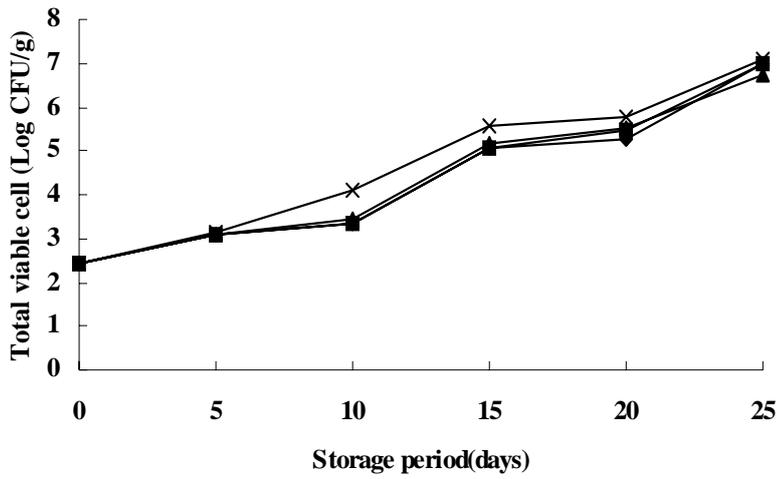
2. 기능성 진공 PE포장재의 품질특성 검토

가. 항균 기능성 진공 PE포장재의 효과

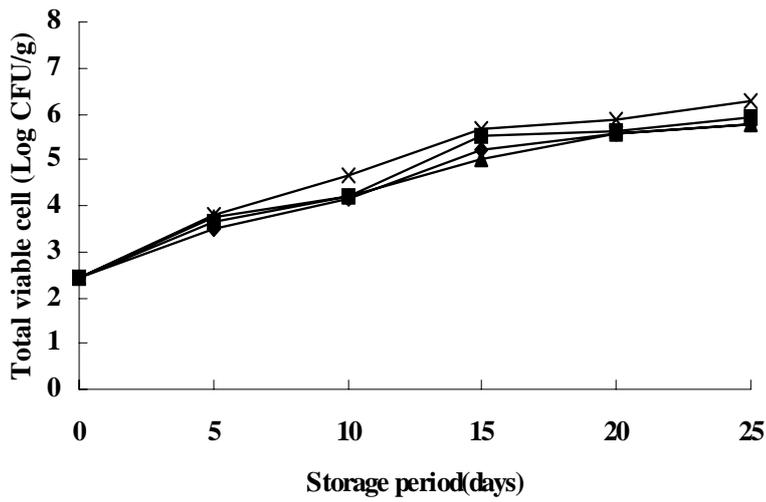
항균물질인 키토산, 목초액, 은지올라이트를 첨가한 진공 PE포장재를 제조한 다음 그 효능을 알아보기 위해 튀김어묵, 조미오징어, 반건오징어, 염장고등어, 염장삼치, 새우살, 조갯살(바지락), 멧게를 항균 기능성 진공 PE포장재에 넣고 저장하면서 그 변화를 알아보았다.

(1) 항균 기능성 진공 PE포장재의 생균증식 억제 효과

항균 기능성 진공 PE포장재에 진공 및 합기 포장한 각 시료의 저장기간 및 온도에 따른 생균수의 변화를 그림 28~39 에 나타내었다. 모든 실험구에서 생균수는 포장방법과는 상관없이 저장기간과 온도가 증가 할수록 생균수가 증가하였으나 키토산, 목초액 및 은지올라이트 첨가 항균 기능성 진공 PE포장재는 일반 PE 포장재에 비해 생균수가 낮은 증가율을 나타내었다. 저장 기간을 길게 두고 실험하는 것 보다 저장 기간을 짧게 두고 실험한 결과에서 더 효과가 있는 것이 입증되었고 이때 특히 키토산 첨가 항균기능성 진공 PE포장재에서 가장 우수한 효과를 나타내었다. 식품포장의 본래 목적은 식품을 외부미생물이나 기타오염으로부터 방어하는 것으로 이 같은 오염원으로부터 효과적으로 식품을 보존하기 위해서라고 보고한 바, 본 실험에 있어서 일반 PE 포장재는 저장기간과 온도가 증가 할수록 생균수가 급격하게 증가하는 반면 항균 기능성 진공 PE포장재는 비교적 완만한 증가를 보여 생균수의 증식을 효과적으로 억제시키는 것으로 보였다. 특히 키토산은 여러 가지 활성이 있는 것으로 밝혀지면서 최근 크게 주목받고 있는데 그 중 항균효과가 크다는 보고가 있어 식품과 같은 여러 분야에 광범위하게 사용 되고 있는 실정이다. 따라서 본 실험에서 항균 기능성 포장재 중 키토산 함유 포장재가 다른 항균 기능성 포장재에 비해 우수한 효과를 나타낸 것은 이를 입증하는 결과라고 할 수 있다. 그러나 수분이 적은 식품의 경우 수분이 많은 식품에 비해 다소 효과가 떨어지는 경향을 나타내어 이를 보완하는 연구가 이루어져야 할 실정이다.



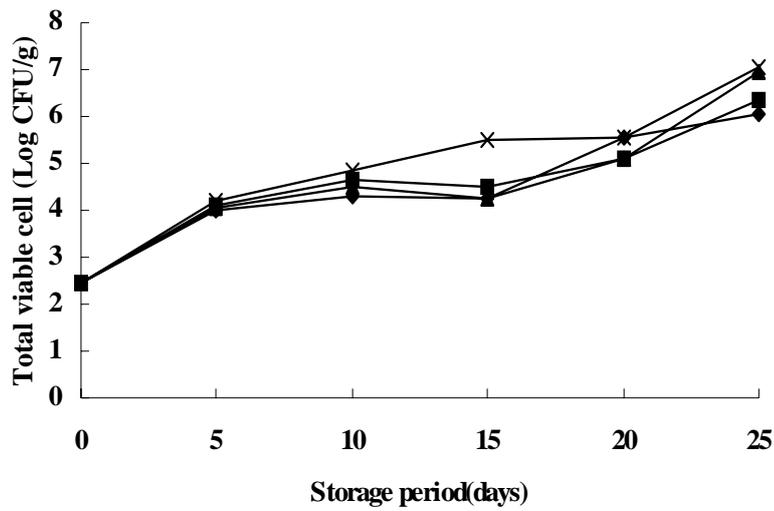
(진공포장)



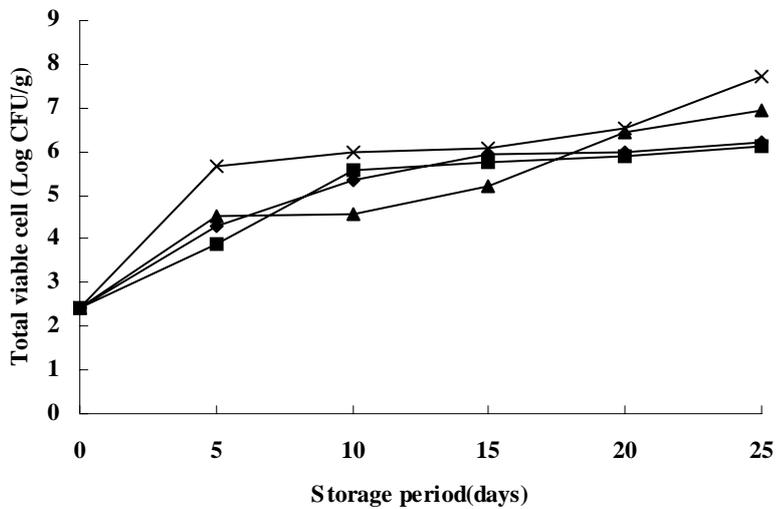
(함기포장)

그림 28 . 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 튀김어묵 생균수 변화(5℃ 저장).

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



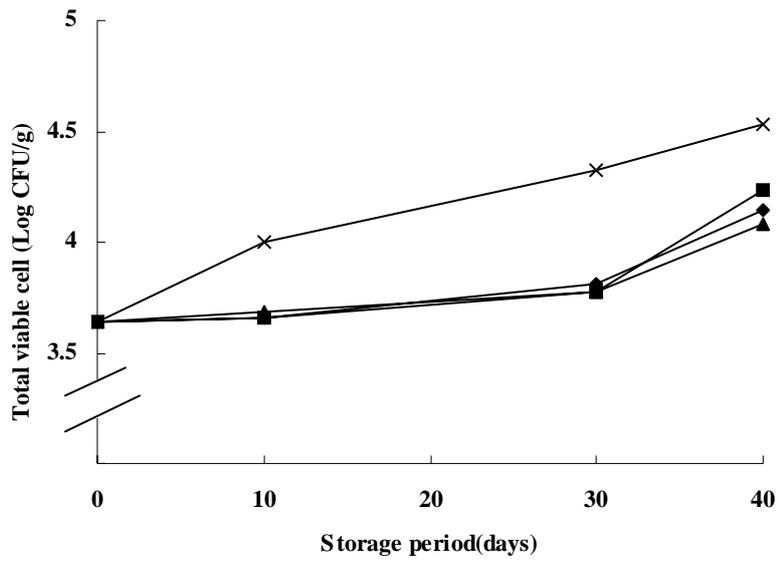
(진공포장)



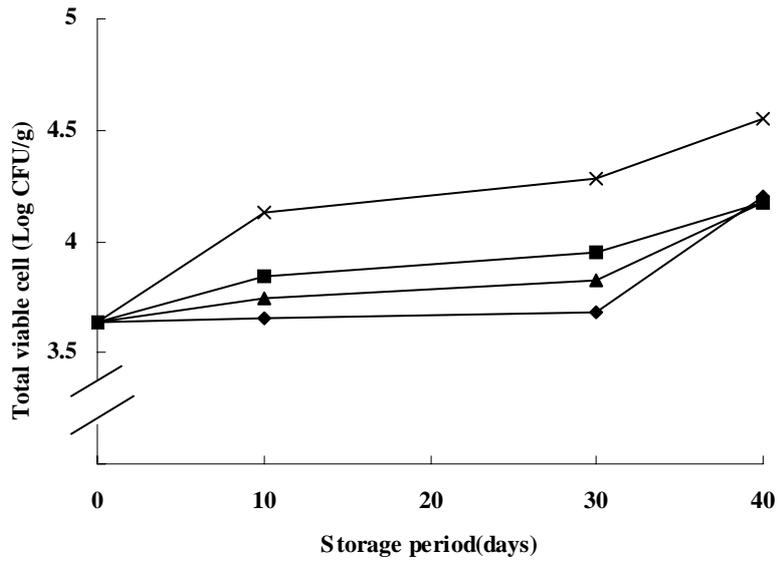
(함기포장)

그림 29 . 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 튀김어묵 생균수 변화(25℃ 저장).

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



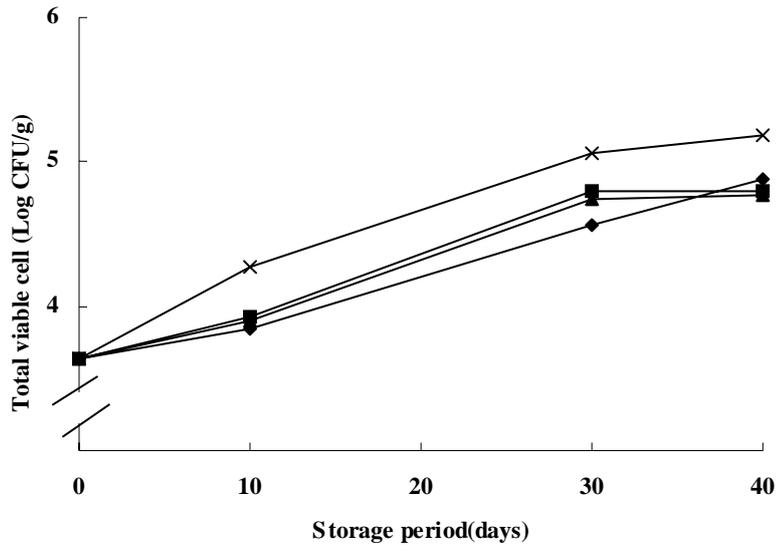
(진공포장)



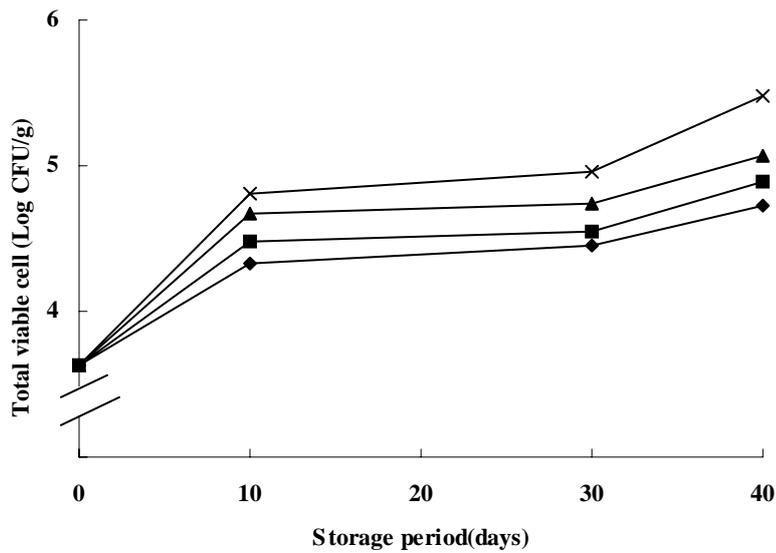
(함기포장)

그림 30 . 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조미오징어 생균수 변화(20℃ 저장).

-◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
 -▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



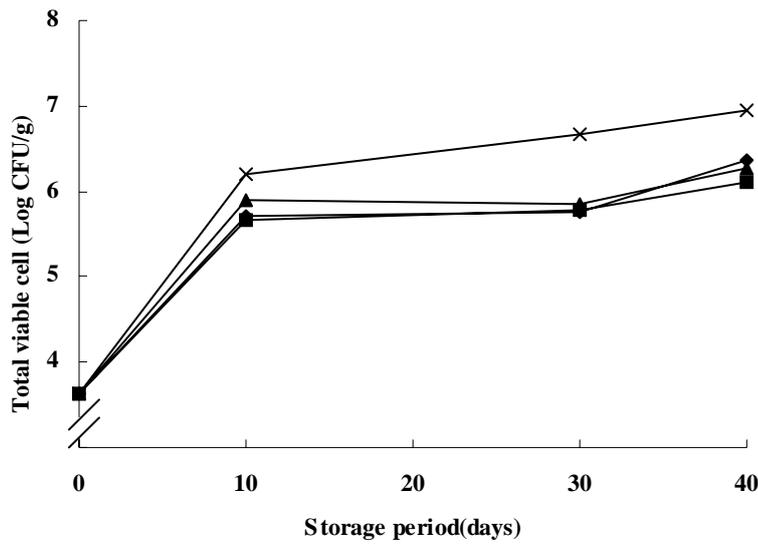
(진공포장)



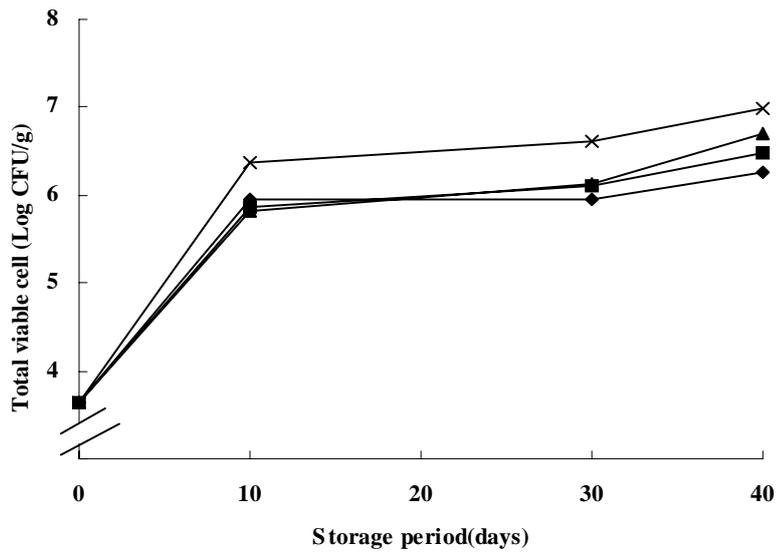
(합기포장)

그림 31 . 향균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조미오징어 생균수 변화 (30℃ 저장).

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



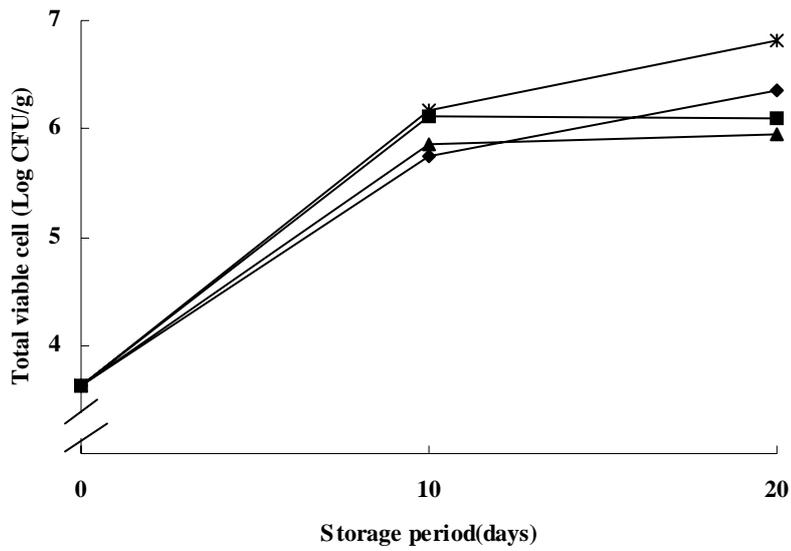
(진공포장)



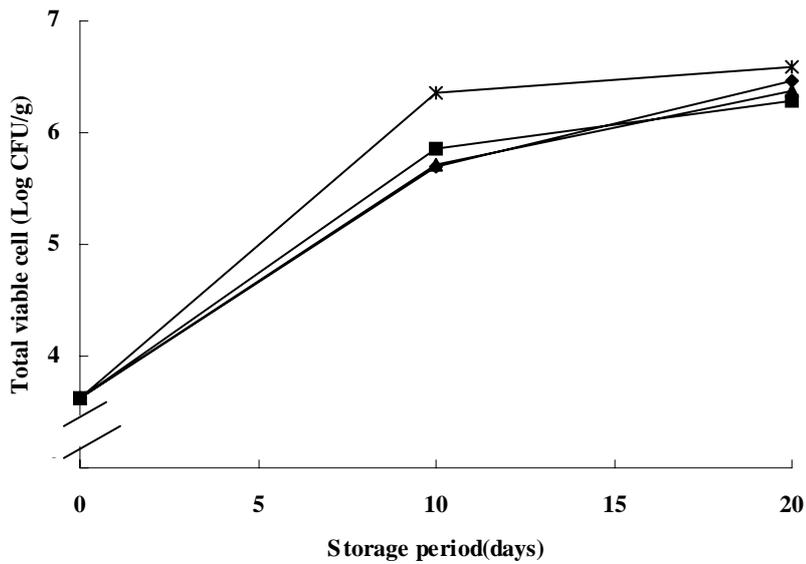
(함기포장)

그림 32. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조미오징어 생균수 변화 (40°C 저장).

-◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
 -▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



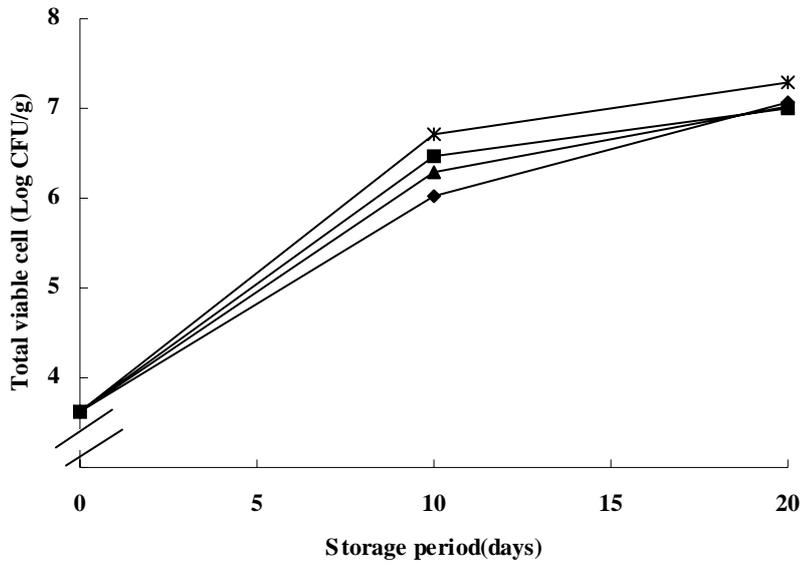
(진공포장)



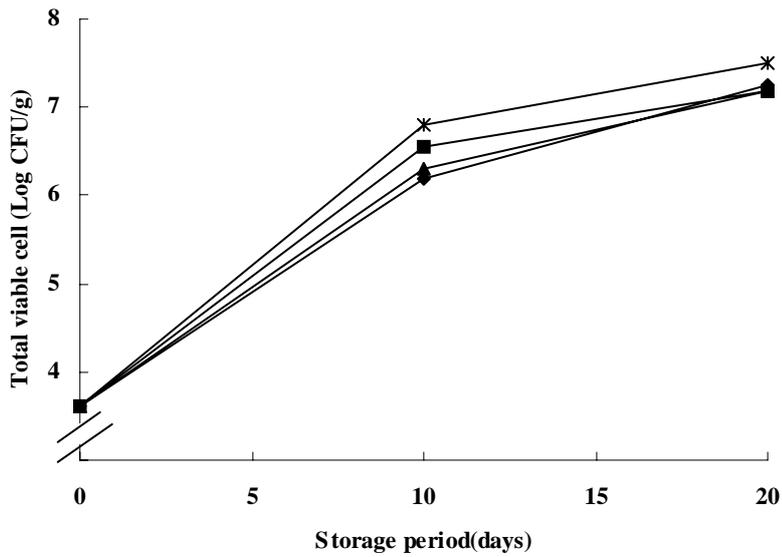
(함기포장)

그림 33. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 반건조오징어 생균수 변화 (5°C 저장).

◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, ■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, ×- 일반 PE 포장재



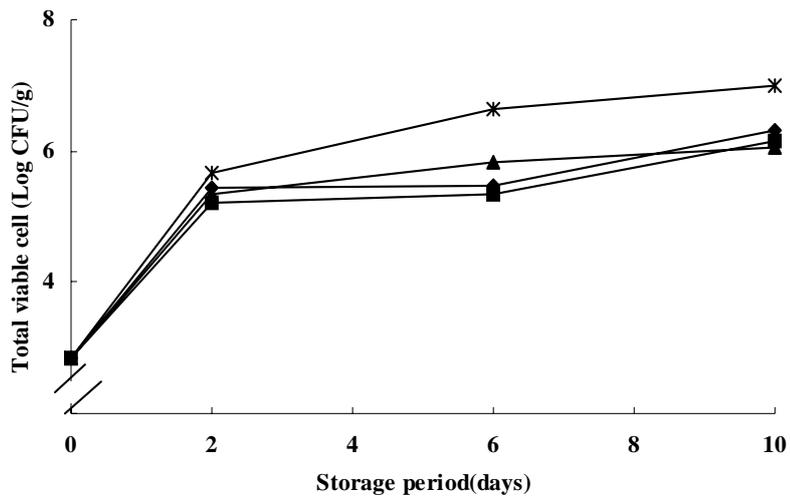
(진공포장)



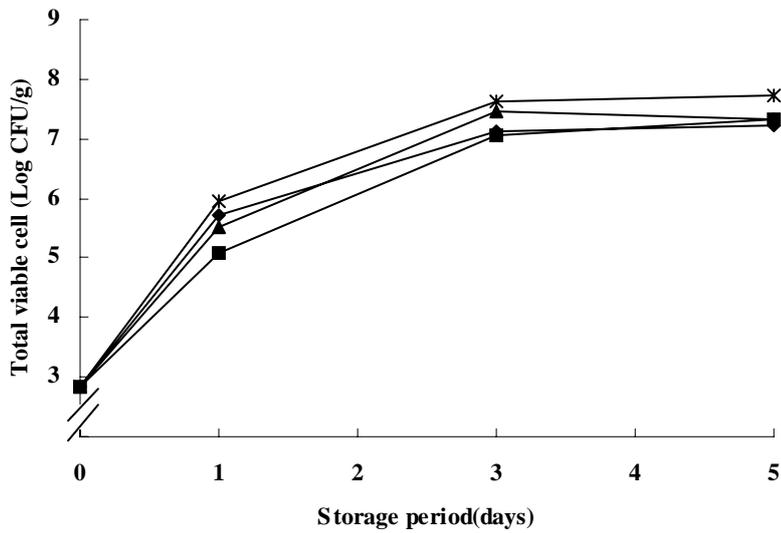
(함기포장)

그림 34. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 반건조오징어 생균수 변화 (15℃ 저장).

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



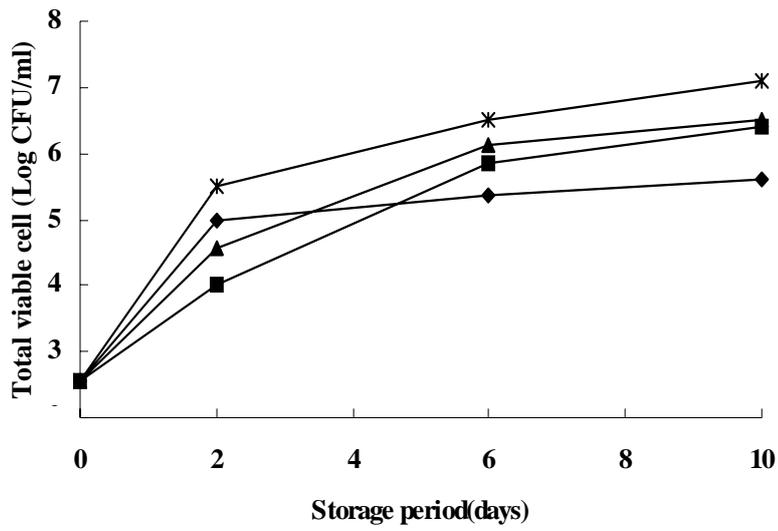
(10°C)



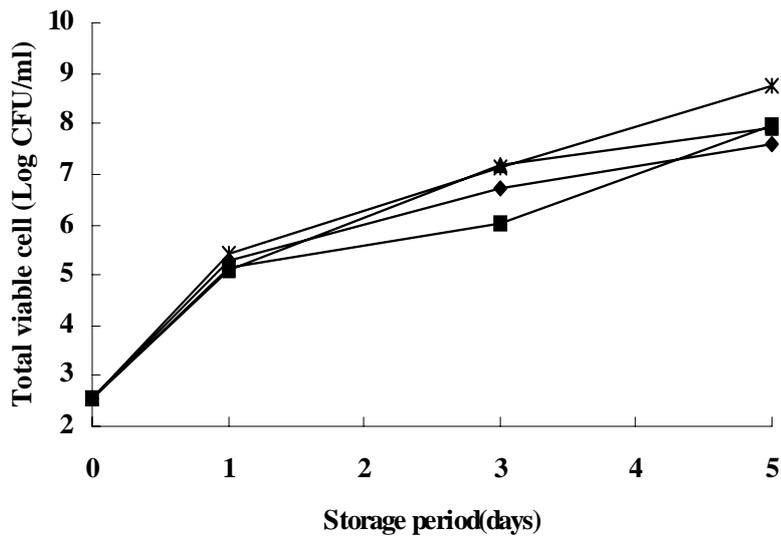
(20°C)

그림 35. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장고등어 생균수 변화.

-◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
 -▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



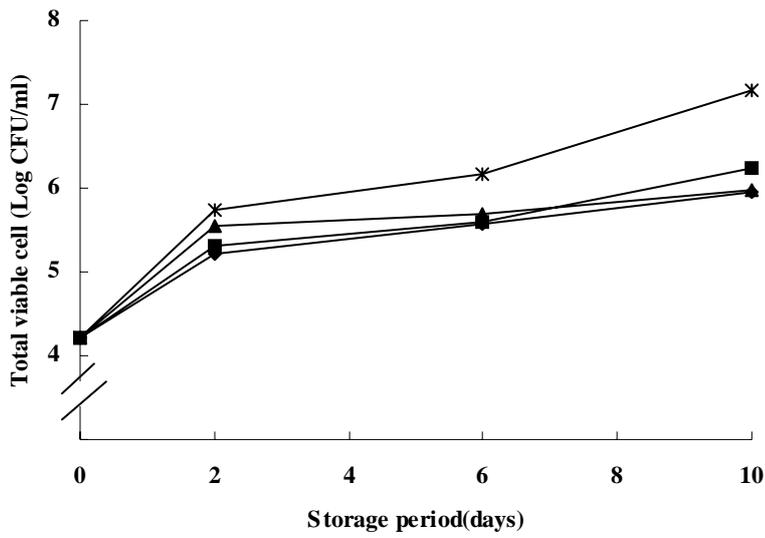
(10°C)



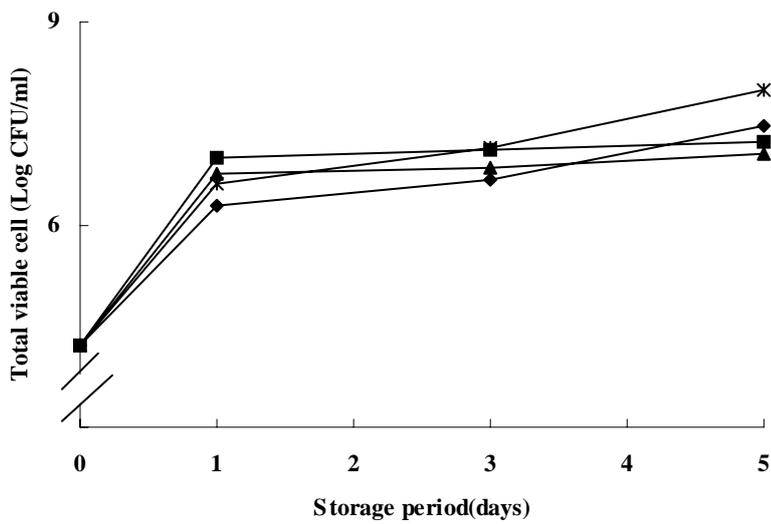
(20°C)

그림 36. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장삼치 생균수 변화.

◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, ■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
 ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, ✱- 일반 PE 포장재



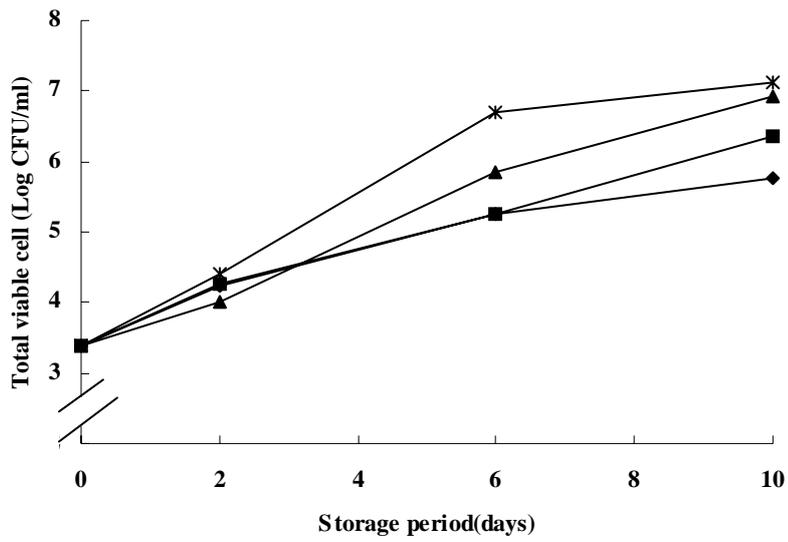
(10°C)



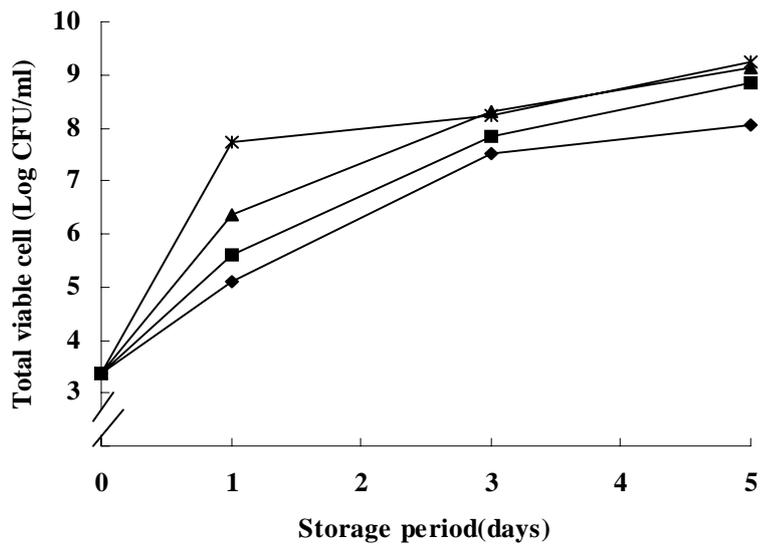
(20°C)

그림 37. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 새우살 생균수 변화.

-◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
 -▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



(10°C)



(20°C)

그림 38. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조갯살 생균수 변화.

-◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
 -▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -x- 일반 PE 포장재

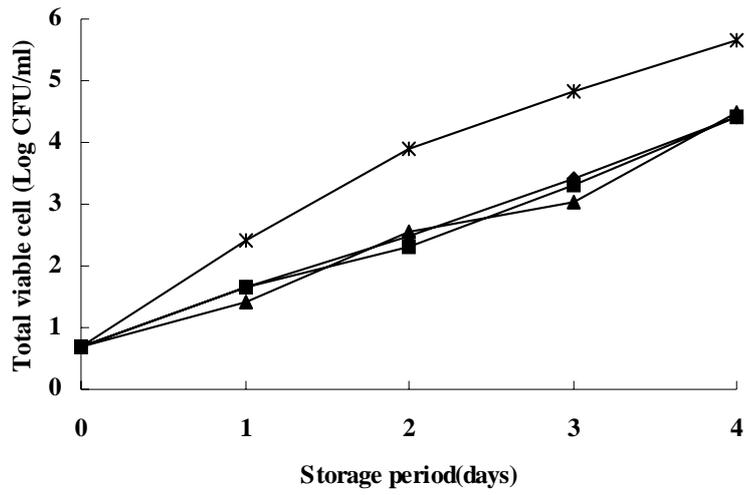
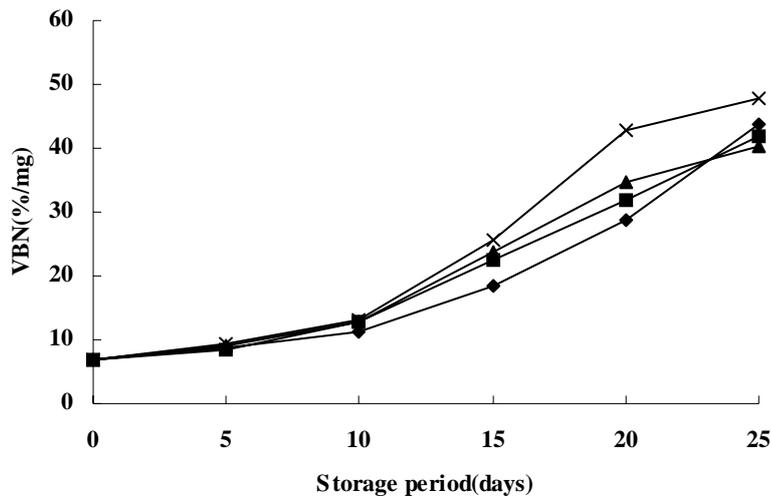


그림 39. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 멧게 생균수 변화(10℃).

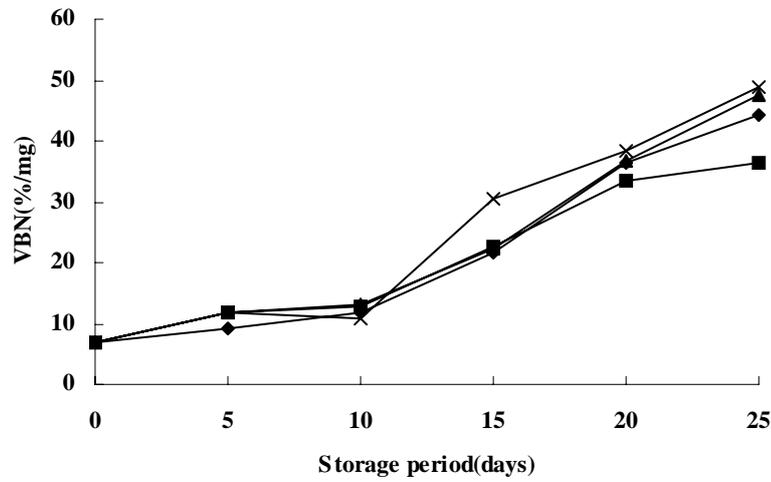
-◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
 -▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재

(2) 휘발성 염기질소 변화

휘발성 염기질소는 선어의 부패 정도를 나타내는 것으로 항균 기능성 진공 PE포장재에 진공 및 합기 포장한 각 시료의 저장기간 및 온도에 따른 휘발성 염기질소의 변화를 그림 40~53에 나타내었다. 모든 실험구에서 포장방법과는 상관없이 저장기간과 온도가 증가 할수록 휘발성 염기질소가 증가하였으나 키토산, 목초액 및 은지올라이트 첨가 항균 기능성 진공 PE포장재에 저장한 실험군은 일반 PE 포장재에 포장한 대조군에 비해 비교적 낮은 증가율을 나타내었다. 수분이 적은 튀김어묵, 조미오징어, 반건조오징어 시료에서는 온도가 높을수록, 저장말기로 갈수록 대조구와 더 큰 차이를 나타내었다. 수분이 많은 시료인 염장고등어, 염장삼치, 새우살, 조갯살, 멧게에서는 온도가 높을수록 급격하게 증가하였으며, 낮은 온도에서 대조구와 최고 40(%/mg)까지 차이가 남으로 큰 차이를 나타내었다. 이는 수분이 많은 식품일수록, 온도와 저장기간이 높아질수록 더 빨리 부패한다는 것으로 이때 본 실험에서 일반 PE 포장재보다 항균 기능성 진공 PE포장재에 저장한 실험군의 휘발성 염기질소 값이 작다는 것은 항균 기능성 물질의 효과를 입증하는 것이라고 할 수 있다. 또한 수분이 많은 시료 중 낮은 온도에서 대조구와 더 큰 차이를 나타낸 것은 식품을 항균 기능성 진공 PE포장재에 저장한다면 저장기간을 연장할 수 있는 식품의 저장기간을 연장하는 기능성 포장재로서 사용 가능성이 있다고 본다. 항균성 물질을 첨가한 포장재별로 대조군과 비교해 본다면 생균수와 같은 결과로 키토산 첨가 포장재가 가장 우수한 효과를 나타내어 미생물 증식을 억제시킴으로 휘발성 염기질소 증가 또한 억제 된다고 보여진다.



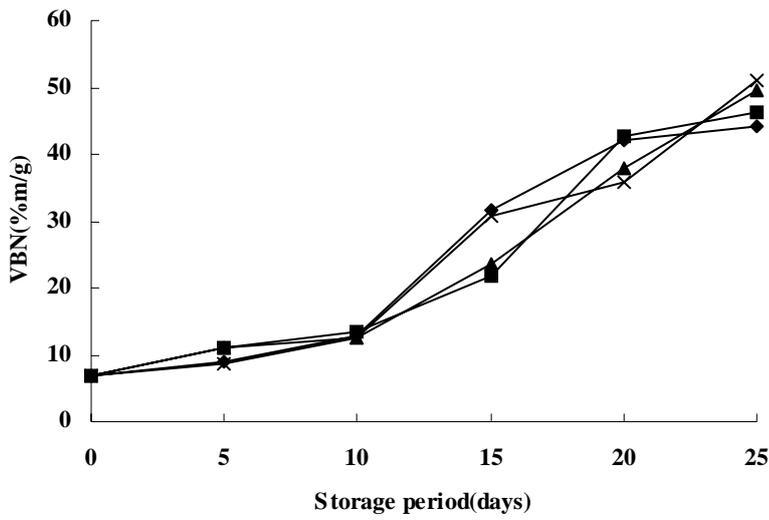
(진공포장)



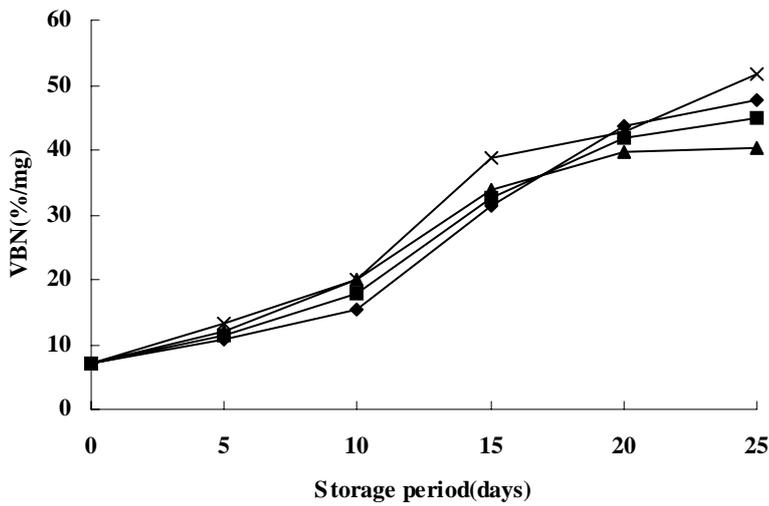
(진공포장)

그림 40. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 튀김어묵 휘발성 염기질소 변화 (5°C 저장).

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



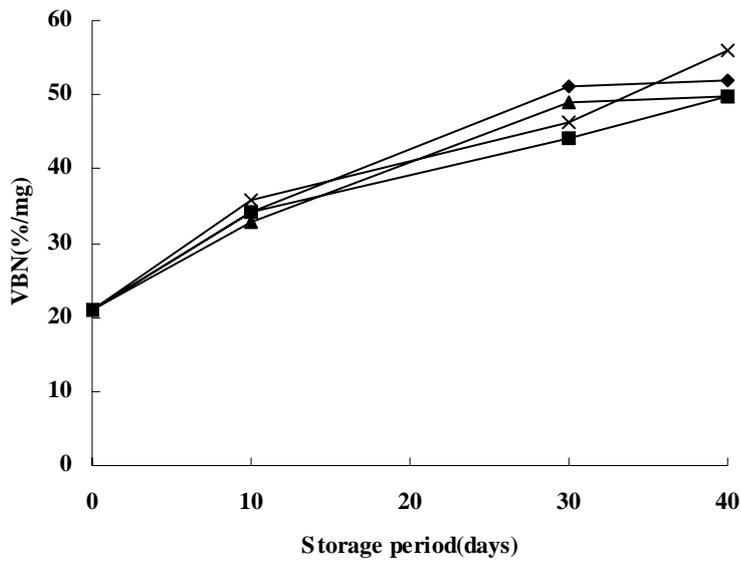
(진공포장)



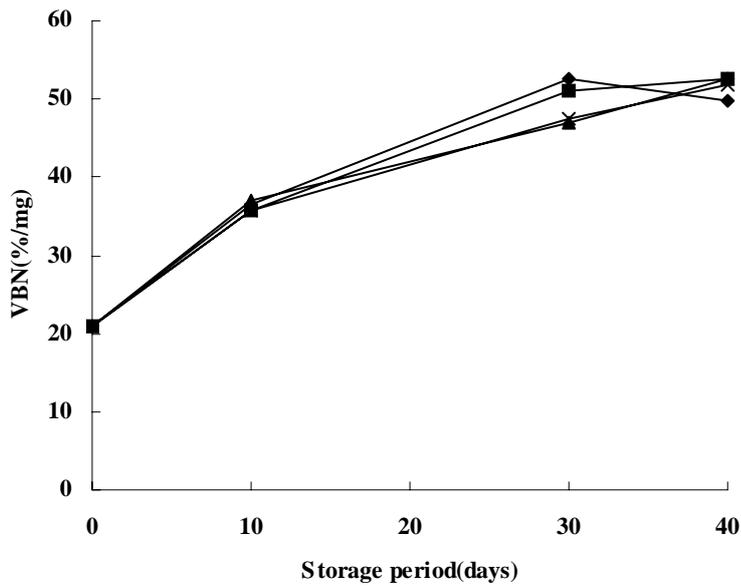
(함기포장)

그림 41. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 튀김어묵 휘발성 염기질소 변화 (25℃ 저장).

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



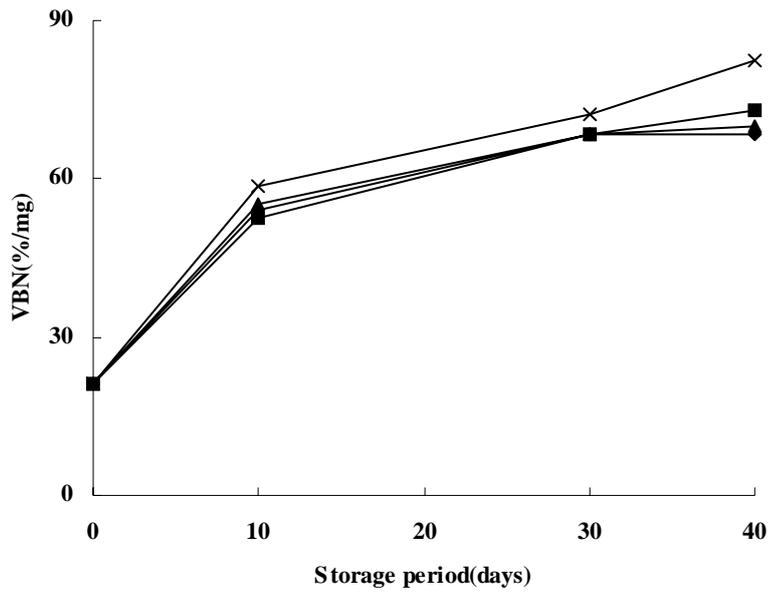
(진공포장)



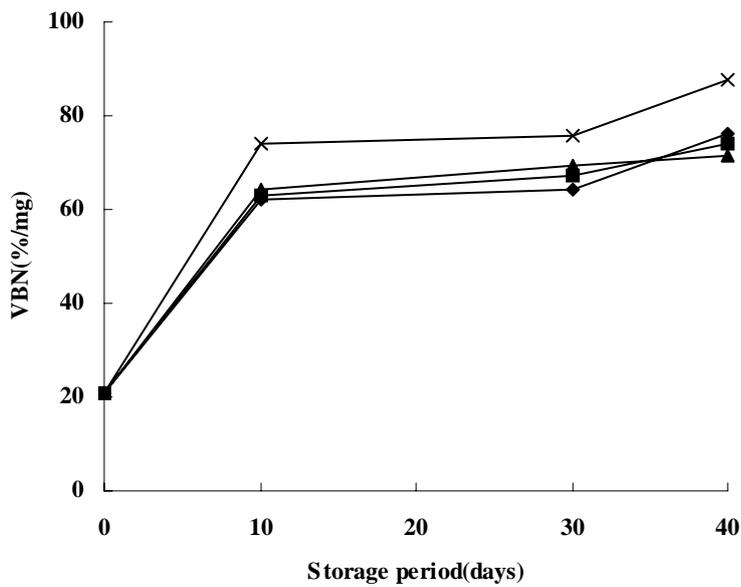
(함기포장)

그림 42. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조미오징어 휘발성 염기질소 변화 (20℃ 저장).

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



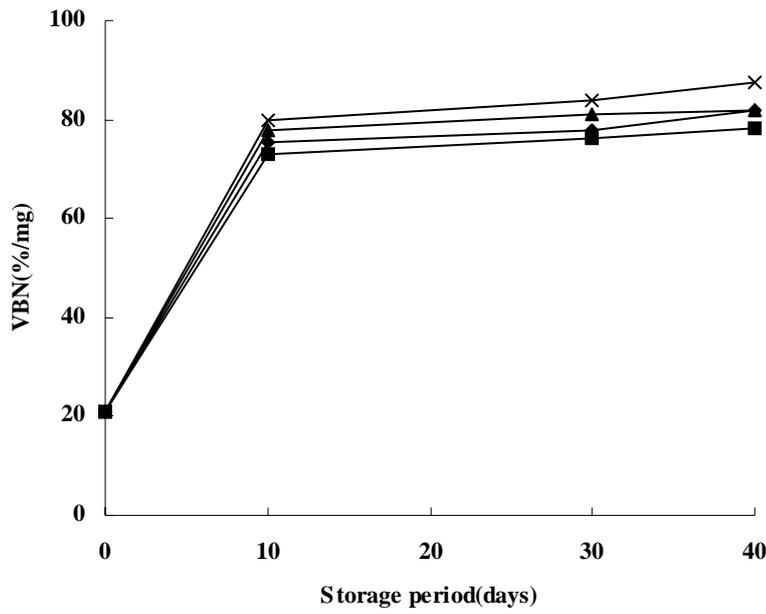
(진공포장)



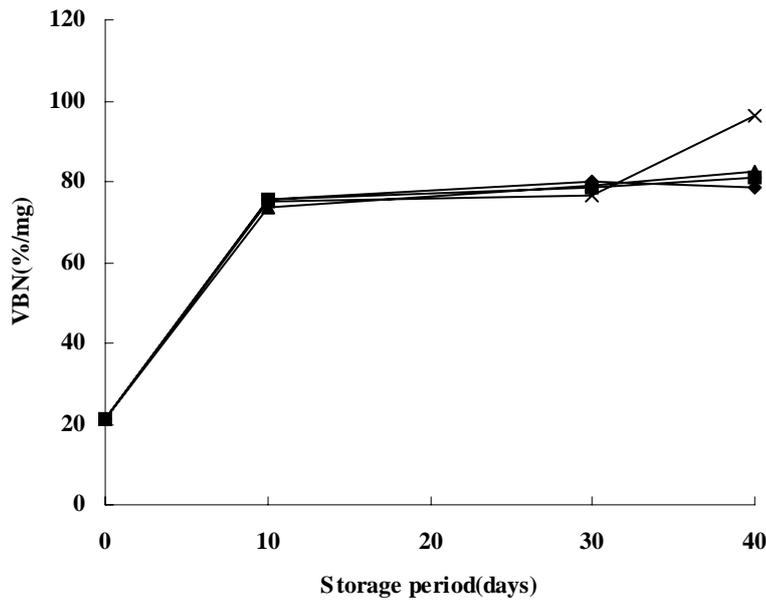
(함기포장)

그림 43. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조미오징어 휘발성 염기질소 변화(30℃ 저장).

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



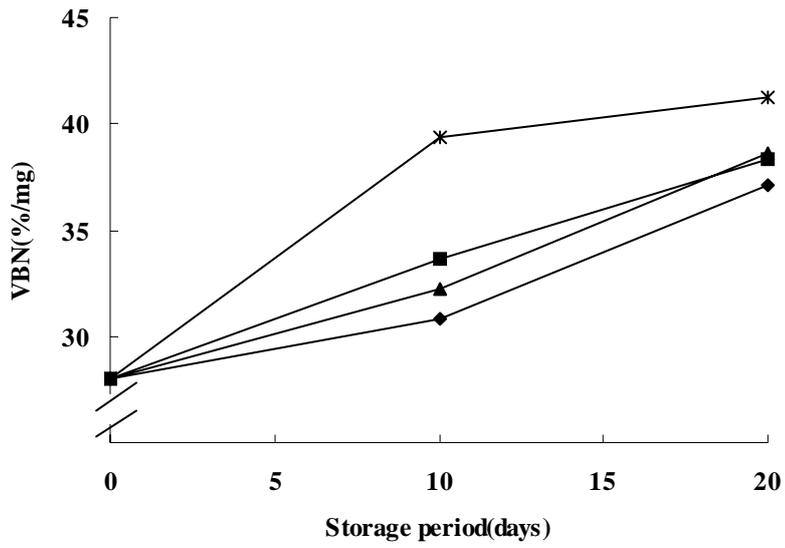
(진공포장)



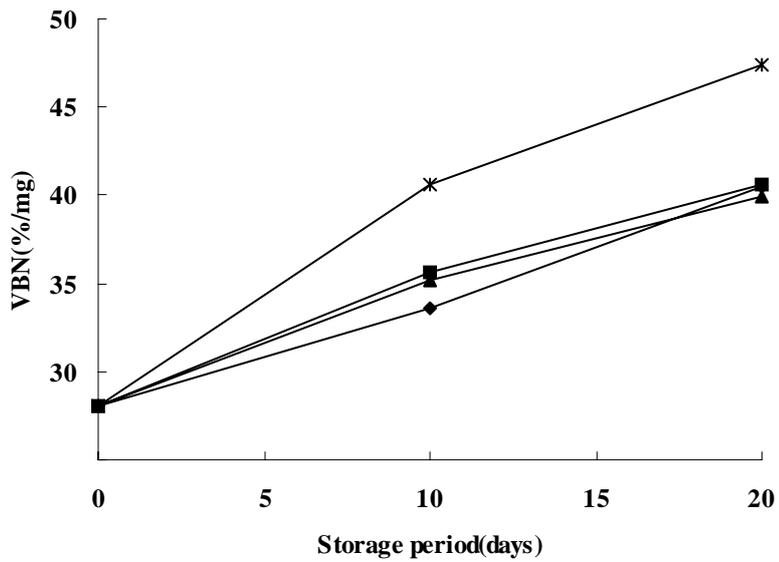
(함기포장)

그림 44. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조미오징어 휘발성 염기질소 변화(40℃ 저장).

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



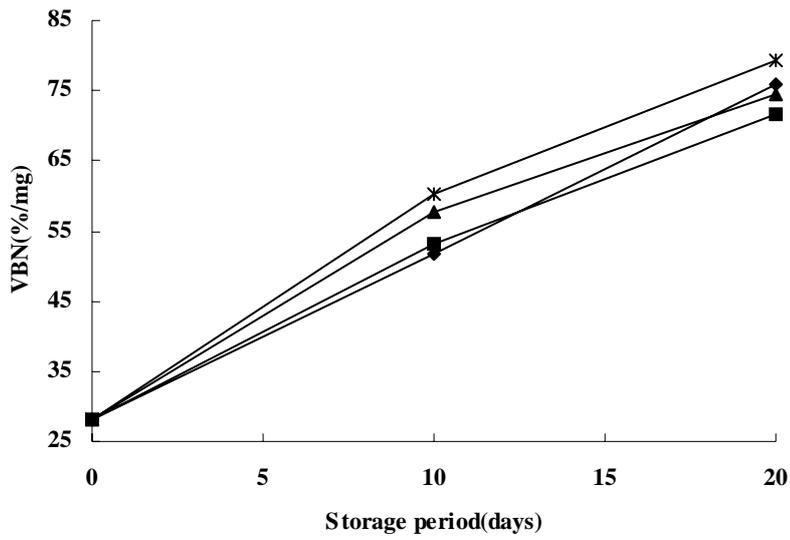
(진공포장)



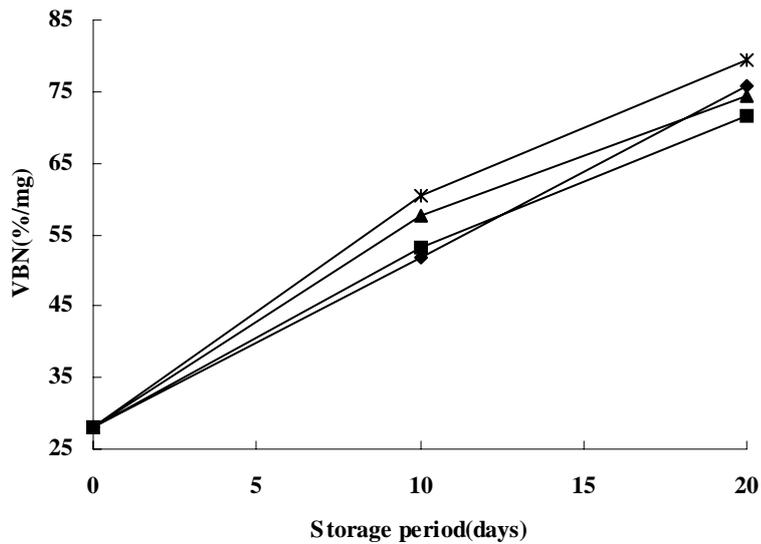
(함기포장)

그림 45. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 건조오징어 휘발성 염기질소 변화(5℃ 저장).

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -✱- 일반 PE 포장재



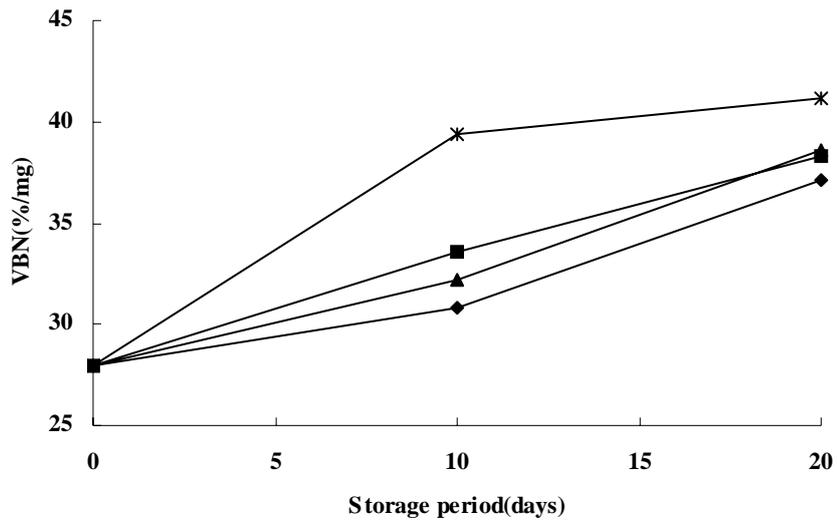
(진공포장)



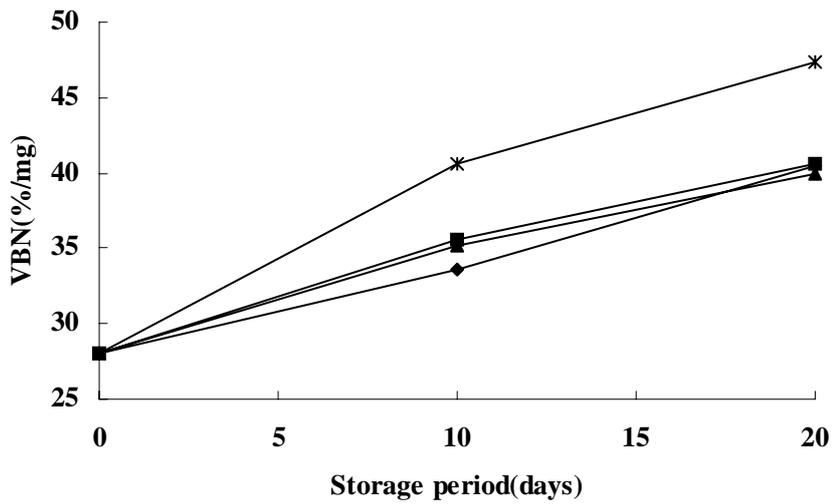
(함기포장)

그림 46. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 건조오징어 휘발성 염기질소 변화(15℃ 저장).

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -✱- 일반 PE 포장재



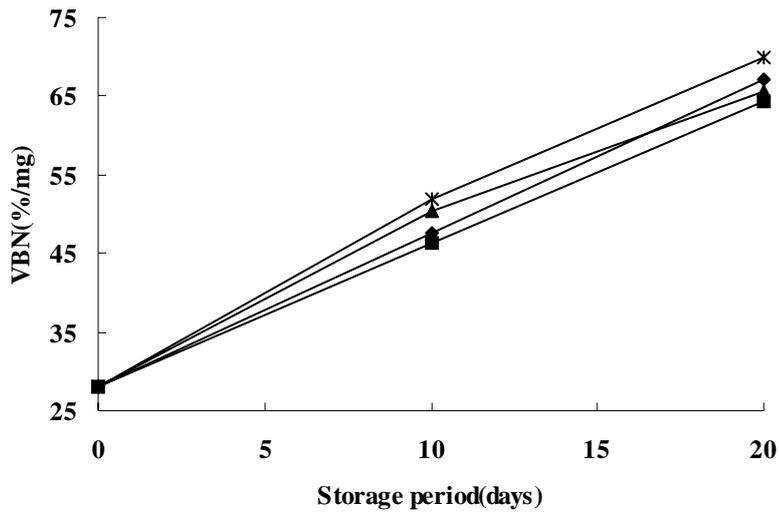
(진공포장)



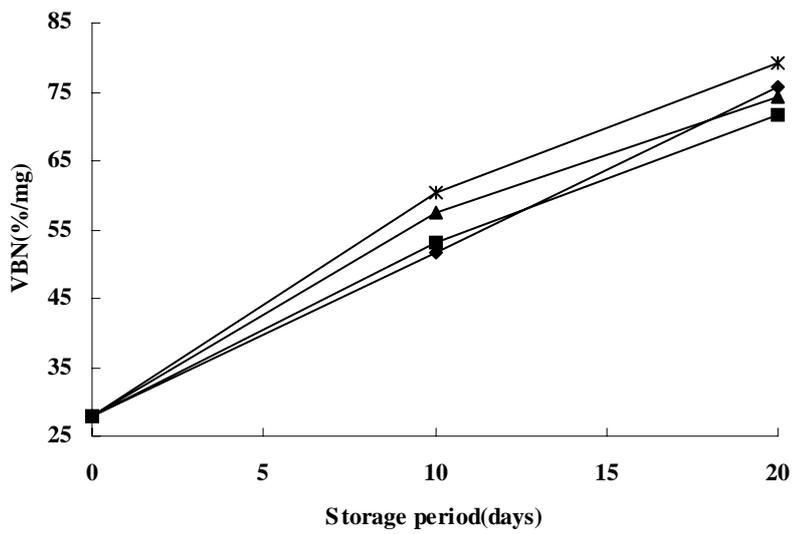
(함기포장)

그림 47. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 반건조오징어 휘발성 염기질소 변화(5℃저장).

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



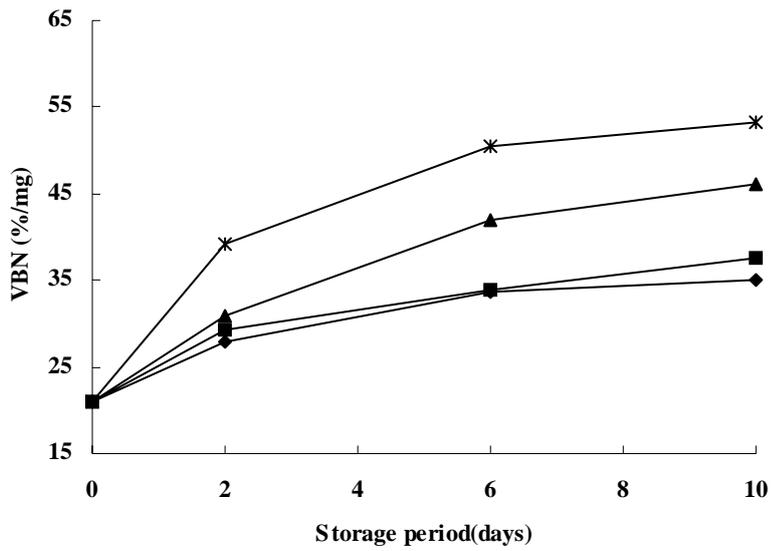
(진공포장)



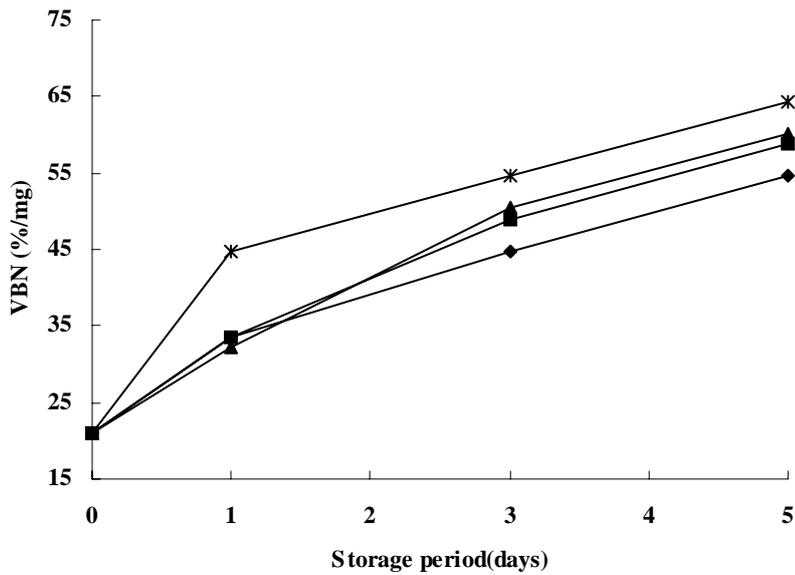
(함기포장)

그림 48. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 반건조오징어 휘발성 염기질소변화(15℃저장).

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



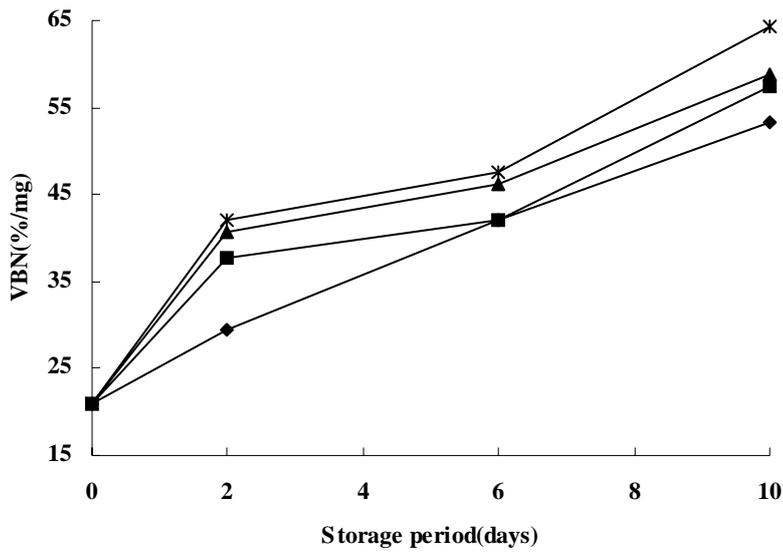
(진공포장)



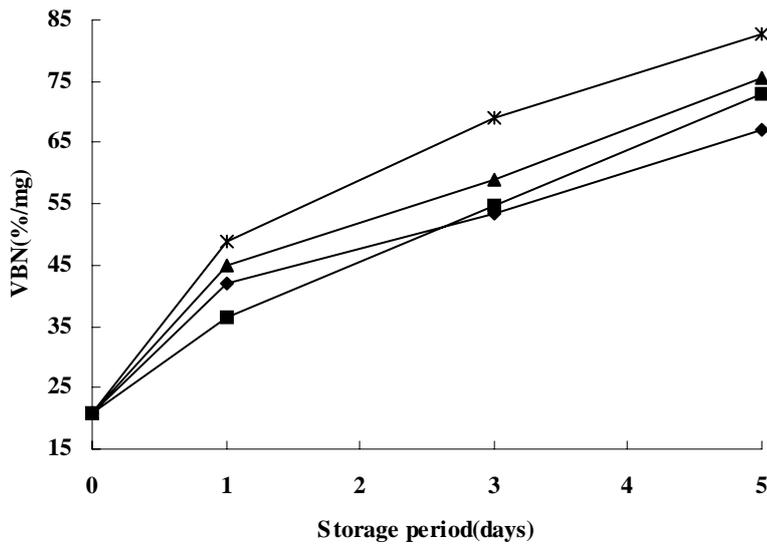
(함기포장)

그림 49. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장고등어 휘발성 염기질소 변화.

-◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
 -▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -✱- 일반 PE 포장재



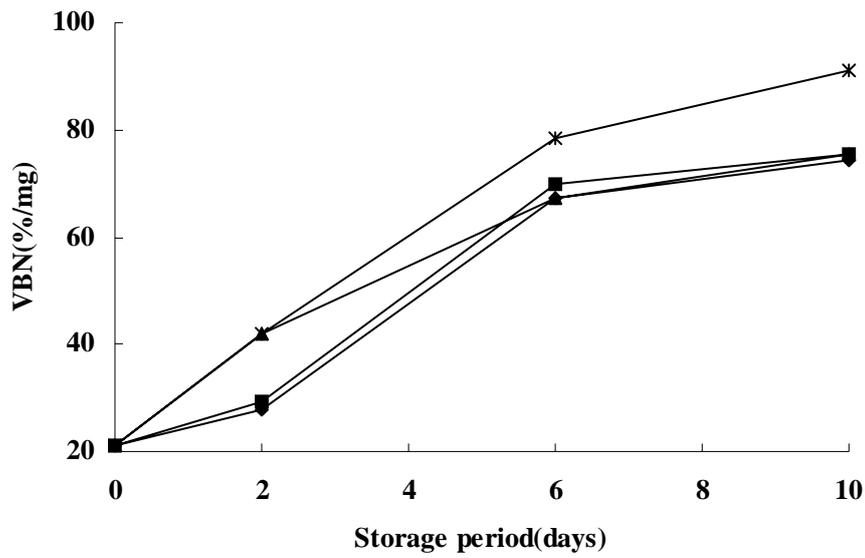
(10°C)



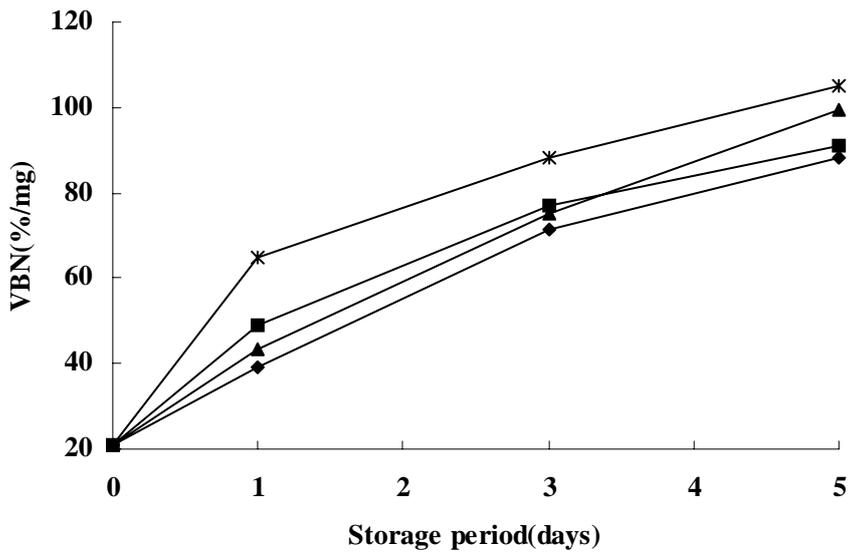
(20°C)

그림 50. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장삼치 휘발성 염기질소 변화.

-◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
 -▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재



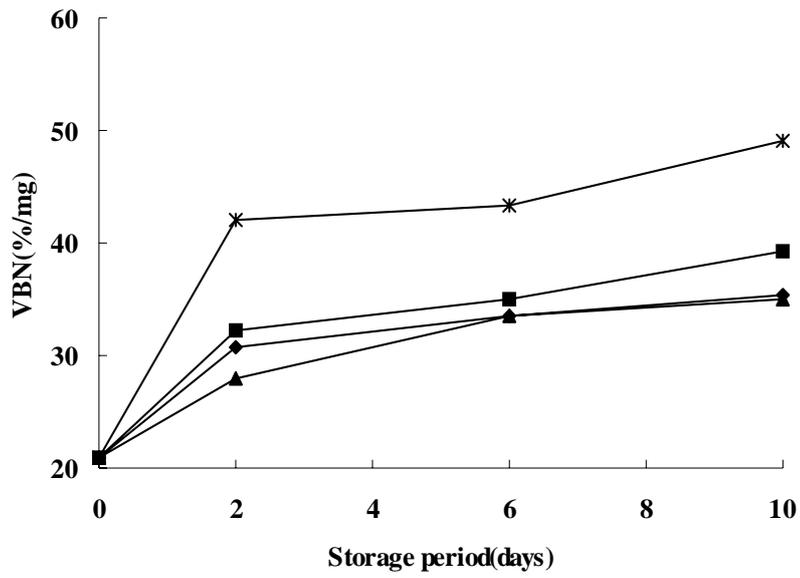
(10°C)



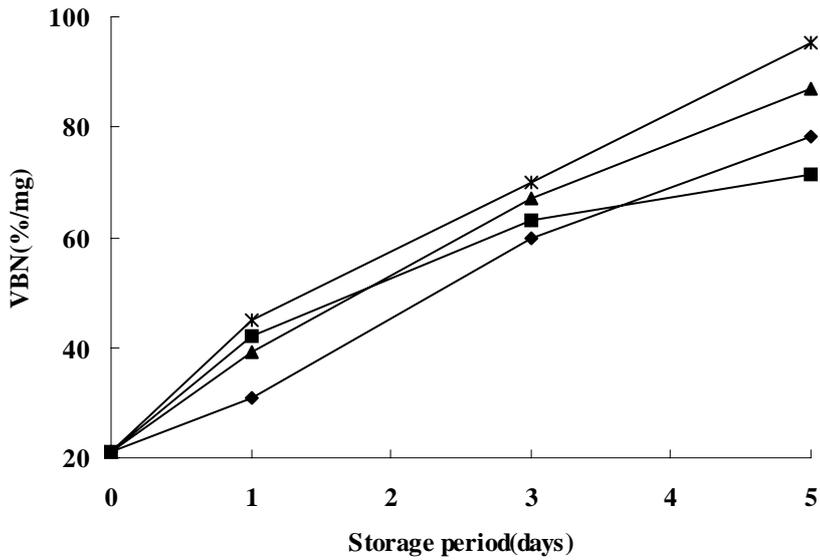
(20°C)

그림 51. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 새우살 휘발성 염기질소 변화.

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지울라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -✱- 일반 PE 포장재



(10°C)



(20°C)

그림 52. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조갯살 휘발성 염기질소 변화.

- ◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
- ▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -✱- 일반 PE 포장재

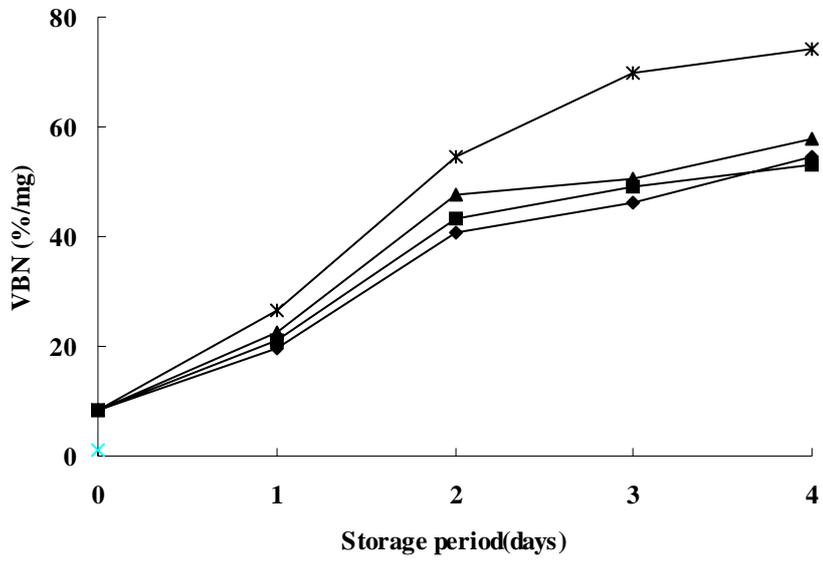


그림 53. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 멥게 휘발성 염기질소 변화(10℃).

-◆- 키토산 함유 기능성 진공 PE포장재, -■- 목초액 함유 기능성 진공 PE포장재
 -▲- 은지올라이트 함유 기능성 진공 PE포장재, -×- 일반 PE 포장재

(3) pH 변화

항균 기능성 진공 PE포장재에 진공 및 혐기 포장한 각 시료의 저장기간 및 온도에 따른 pH의 변화를 표43~60에 나타내었다. 모든 실험군에서 포장방법과는 상관없이 저장기간과 온도가 증가할수록 pH가 감소하였으나 키토산, 목초액 및 은지올라이트 첨가 항균 기능성 진공 PE포장재에 포장한 실험군은 항균성 물질에 의한 영향으로 일반 PE 포장재에 포장한 대조군에 비해 높은 pH를 나타내었다. 또한 pH는 저장 초기에 급격하게 떨어졌다가 저장 말기로 갈수록 서서히 감소하였는데 그 폭 또한 항균 기능성 진공 PE 포장재의 PH 감소 폭이 대조군에 비해 크지 않았음을 볼 수 있다.

표 43 . 향균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 튀김어묵 pH 변화

Days	5℃ 진공포장			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.71	6.71	6.71	6.71
5	5.60	5.30	5.34	5.30
10	4.87	4.88	4.86	4.75
15	4.76	4.77	4.8	4.64
20	4.68	4.62	4.62	4.65
25	4.65	4.67	4.69	4.68
Days	5℃ 함기포장			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.71	6.71	6.71	6.71
5	5.76	5.67	5.57	5.4
10	5.51	5.09	5.30	4.76
15	4.73	4.63	4.66	4.68
20	4.54	4.49	4.56	4.46
25	4.68	4.60	4.57	4.60
Days	25℃ 진공포장			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.71	6.71	6.71	6.71
5	4.55	4.53	4.52	4.50
10	4.50	4.48	4.48	4.45
15	4.41	4.42	4.43	4.38
20	4.38	4.41	4.40	4.37
25	4.33	4.32	4.36	4.23
Days	25℃ 함기포장			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.71	6.71	6.71	6.71
5	4.50	4.44	4.48	4.37
10	4.39	4.31	4.33	4.15
15	4.36	4.33	4.30	4.17
20	4.32	4.28	4.27	4.13
25	4.29	4.25	4.21	4.12

표 44 . 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조미오징어 pH 변화

Days	20℃ 진공포장			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.64	6.64	6.64	6.64
10	6.00	6.01	6.03	6.04
30	6.04	6.03	6.05	6.05
40	6.06	6.06	6.06	6.07
Days	20℃ 합기포장			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.64	6.64	6.64	6.64
10	6.10	6.04	6.02	6.05
30	6.05	6.12	6.05	6.10
40	6.07	6.17	6.06	5.96
Days	30℃ 진공포장			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.64	6.64	6.64	6.64
10	6.03	6.04	6.01	6.00
30	6.01	6.03	6.00	5.98
40	6.02	5.97	5.94	5.87
Days	30℃ 합기포장			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.64	6.64	6.64	6.64
10	6.15	6.21	6.09	6.01
30	6.04	6.03	6.03	5.98
40	5.94	5.93	5.94	5.94
Days	40℃ 진공포장			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.64	6.64	6.64	6.64
10	5.81	5.87	5.83	5.90
30	5.86	5.91	5.88	5.91
40	5.94	5.94	5.92	5.94
Days	40℃ 합기포장			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.64	6.64	6.64	6.64
10	5.93	5.91	5.95	6.02
30	5.85	5.89	5.94	6.00
40	5.80	5.82	5.91	5.93

표 45. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 반건조오징어 pH 변화

5℃ 진공포장				
Days	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.53	6.53	6.53	6.53
10	6.30	6.43	6.27	6.15
20	6.03	6.17	6.15	6.10
5℃ 함기포장				
Days	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.53	6.53	6.53	6.53
10	6.24	6.27	6.44	6.15
20	6.17	6.11	6.22	6.06
15℃ 진공포장				
Days	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.53	6.53	6.53	6.53
10	6.17	6.51	6.34	6.29
20	6.13	6.14	6.13	6.02
15℃ 함기포장				
Days	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.53	6.53	6.53	6.53
10	6.52	6.48	6.22	5.96
20	6.18	6.07	5.96	5.97

표 46 . 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장고등어 pH 변화

Days	10℃			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	5.87	5.87	5.87	5.87
2	5.10	5.26	5.32	5.01
6	4.98	4.52	4.64	4.57
10	4.71	4.43	4.31	4.23
Days	20℃			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	5.87	5.87	5.87	5.87
1	4.96	5.13	5.22	5.00
3	4.73	4.32	4.52	4.21
5	4.58	4.21	4.16	4.05

표 47 . 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장삼치 pH 변화

Days	10℃			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.37	6.37	6.37	6.37
2	6.36	6.35	6.29	6.04
6	6.28	6.28	6.11	5.92
10	6.17	6.08	5.85	5.31
Days	20℃			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.37	6.37	6.37	6.37
1	6.21	6.18	6.03	5.98
3	6.03	6.00	5.91	5.64
5	5.99	5.95	5.64	5.41

표 48 . 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 새우살 pH 변화

Days	10℃			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	8.20	8.20	8.20	8.20
2	7.89	7.84	7.83	7.77
6	7.80	7.74	7.72	7.45
10	7.44	7.64	7.53	7.38
Days	20℃			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	8.20	8.20	8.20	8.20
1	8.17	8.01	8.03	7.89
3	7.84	7.81	7.78	7.78
5	7.54	7.55	7.52	7.44

표 49. 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조갯살 pH 변화

Days	10℃			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.35	6.35	6.35	6.35
2	5.74	5.59	5.71	5.73
6	5.73	5.56	5.53	5.4
10	5.5	5.41	5.33	4.88
Days	20℃			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.35	6.35	6.35	6.35
1	5.75	5.7	6.12	5.81
3	5.59	5.46	5.42	5.49
5	5.1	5.16	4.88	4.82

표 50 . 항균 기능성 진공 PE포장재로 포장한 멧게 pH 변화

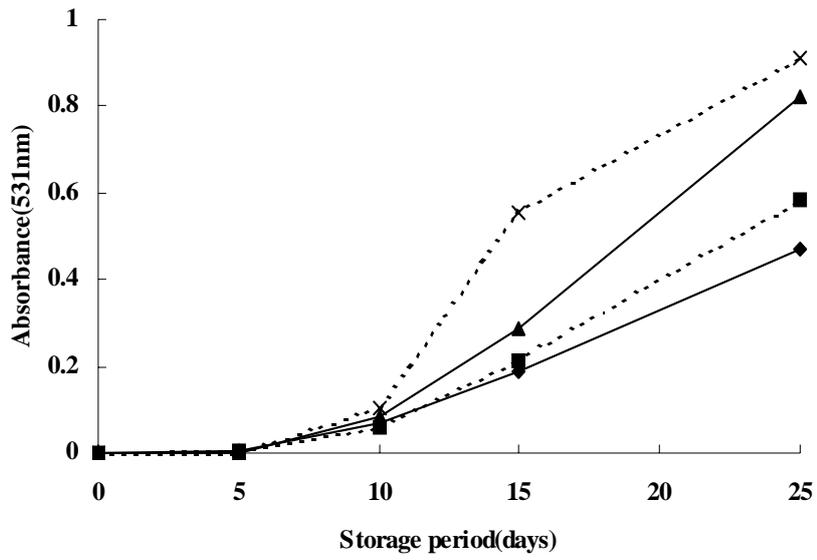
Days	10℃			
	키토산	목초	은지올라이트	대조구
0	6.30	6.30	6.30	6.30
1	6.00	6.06	6.01	5.89
2	5.84	5.92	5.79	5.61
3	5.57	5.61	5.43	5.44
4	5.52	5.31	5.24	5.15

나. 항산화 기능성 진공 PE포장재의 효과

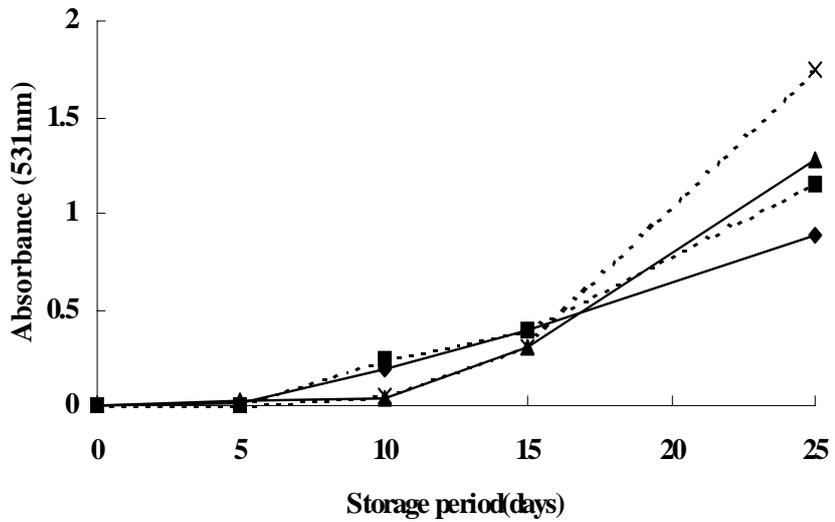
항산화물질인 Tocopherol을 첨가한 진공 PE포장재를 제조한 다음 그 효능을 알아보기 위해 염장고등어, 건조오징어, 조미오징어, 반건오징어, 새우살, 조갯살(바지락), 새우젓 및 조개젓을 항산화 기능성 진공 PE포장재에 넣고 저장하면서 그 변화를 알아보았다.

(1) Thiobarbituric acid(TBA)가 변화

TBA는 지질의 산화 정도를 나타내는 것으로 항산화 기능성 진공 PE포장재에 진공 및 합기 포장한 각 시료의 저장기간 및 온도에 따른 TBA가 변화를 그림 54~61에 나타내었다. 모든 처리구에서 저장기간과 온도가 증가함에 따라 TBA가도 증가하였으나 항산화 기능성 진공 PE포장재에 포장한 실험군이 일반 PE 포장재에 포장한 대조군 보다 낮은 값을 나타내었다. 수분이 많은 염장고등어, 새우살, 조갯살, 새우젓, 조개젓에서는 경사가 급격하게 증가한 반면 수분이 적은 건오징어, 조미오징어, 반건오징어는 경사가 완만한 것을 볼 수 있었다. 그러나 오히려 수분이 많은 실험군의 TBA가가 대조군과 더 큰 차이를 나타내어 항산화 물질의 영향을 더 많이 받은 것으로 보여진다. 진공 및 합기 포장과는 상관없이 낮은 온도에서 보다 높은 온도에서 저장한 실험군이 TBA가가 더 높게 나타났다. 이와 같은 결과로 항산화 물질인 Tocopherol을 첨가한 기능성 포장재가 식품의 지질산화를 억제시킴을 알 수 있었다.



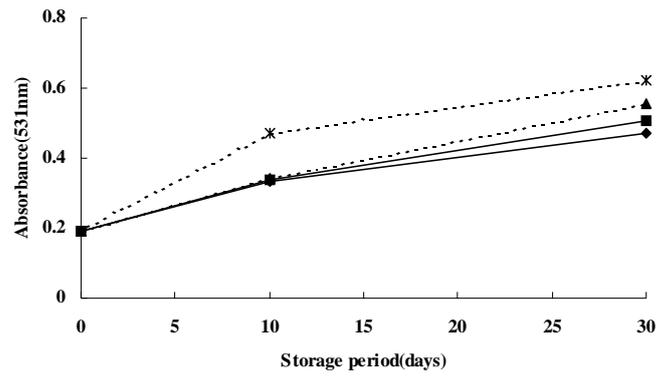
(5°C)



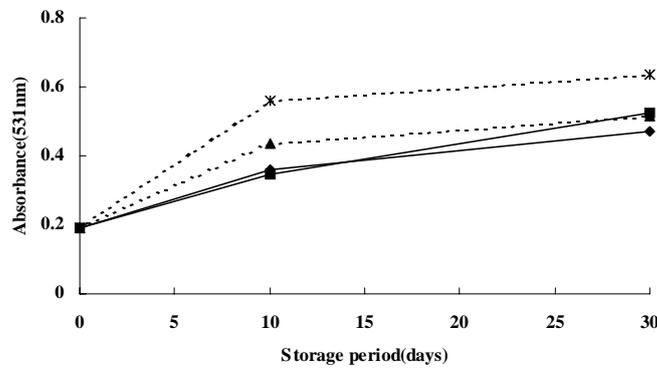
(10°C)

그림 54. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장고등어 TBA가 변화.

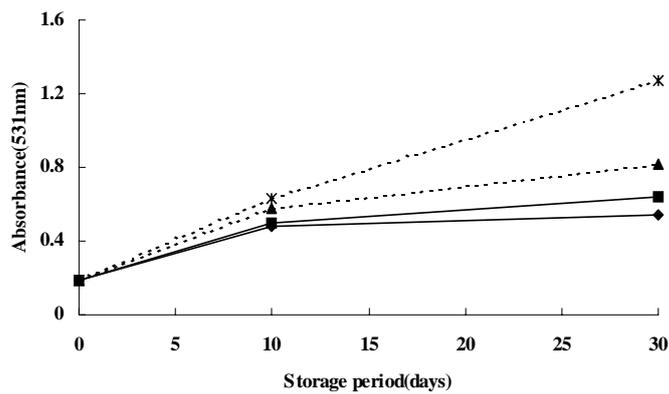
- ◆- Tocopherol 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- Tocopherol 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



(20°C)



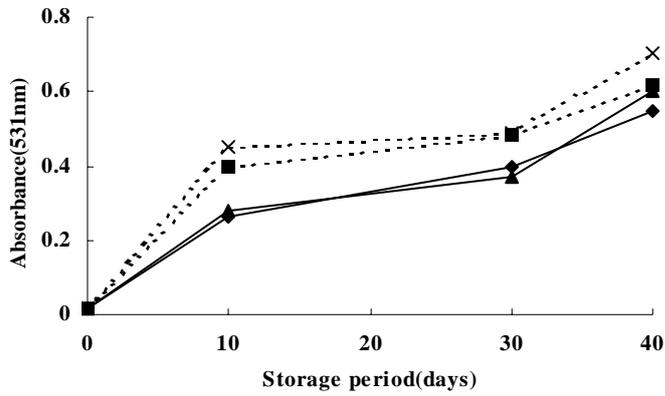
(30°C)



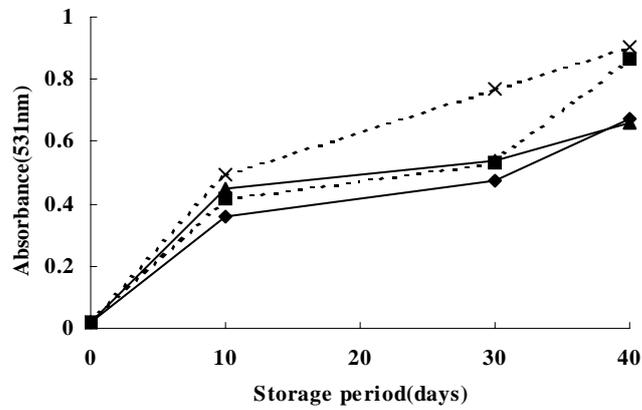
(40°C)

그림 55. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 건조오징어 TBA가 변화.

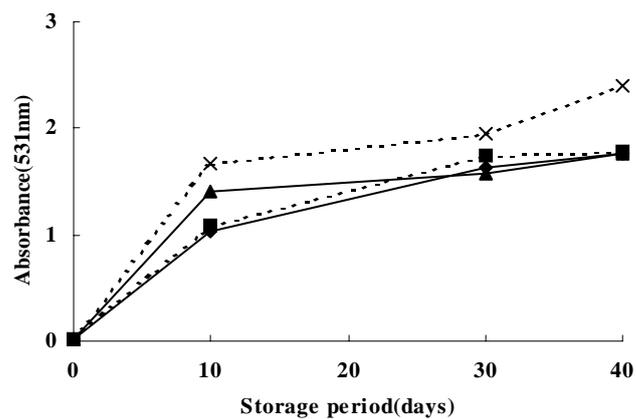
-◆- Tocopherol 함유 기능성 포장재(진공포장), -■- 일반 PE 포장재(진공포장)
 ...▲... Tocopherol 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



(20°C)



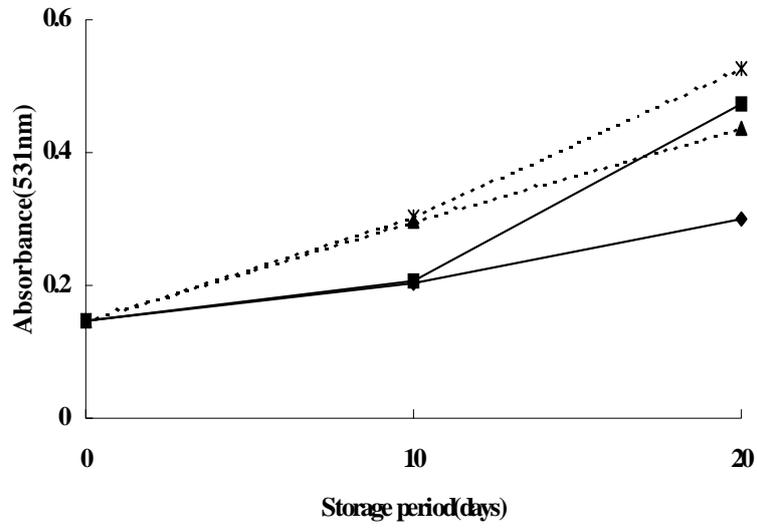
(30°C)



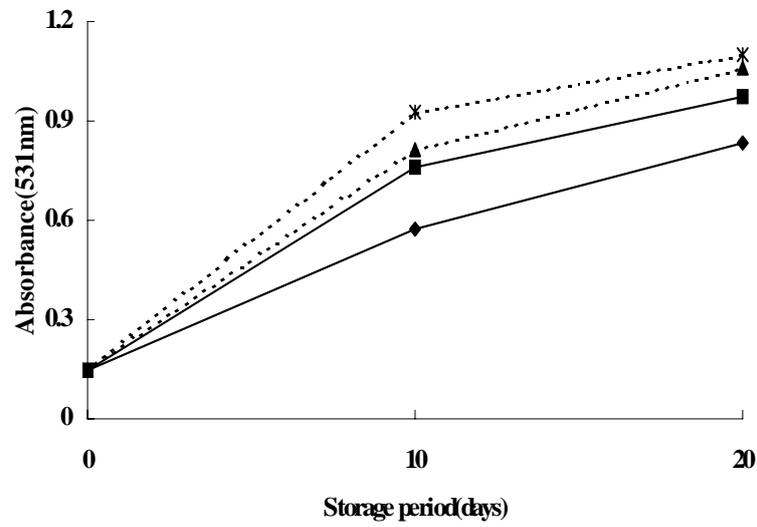
(40°C)

그림 56. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조미오징어 TBA가 변화 .

- ◆- Tocopherol 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- Tocopherol 함유 기능성 포장재(함기포장), ...×... 일반 PE 포장재(함기포장)



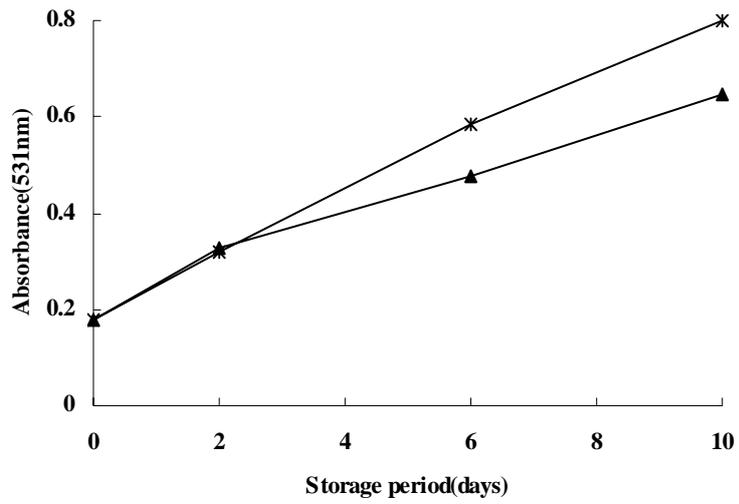
(5°C)



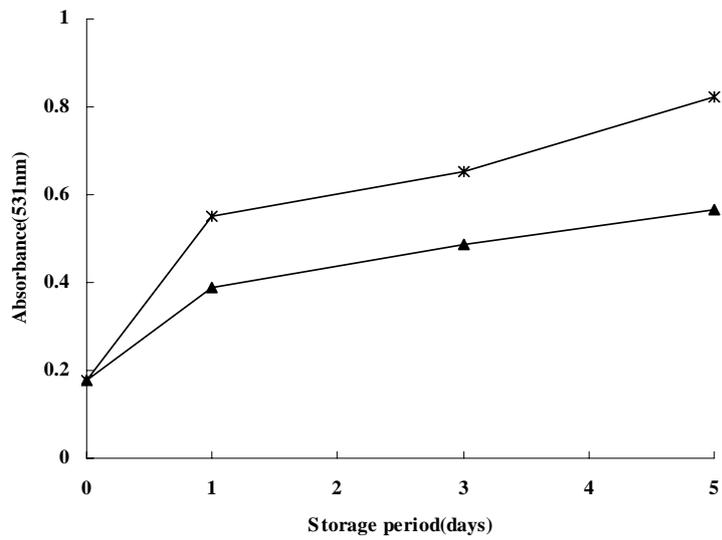
(15°C)

그림 57. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 반건조오징어 TBA가 변화.

—◆— Tocopherol 함유 기능성 포장재(진공포장), —■— 일반 PE 포장재(진공포장)
 …▲… Tocopherol 함유 기능성 포장재(합기포장), …×… 일반 PE 포장재(합기포장)



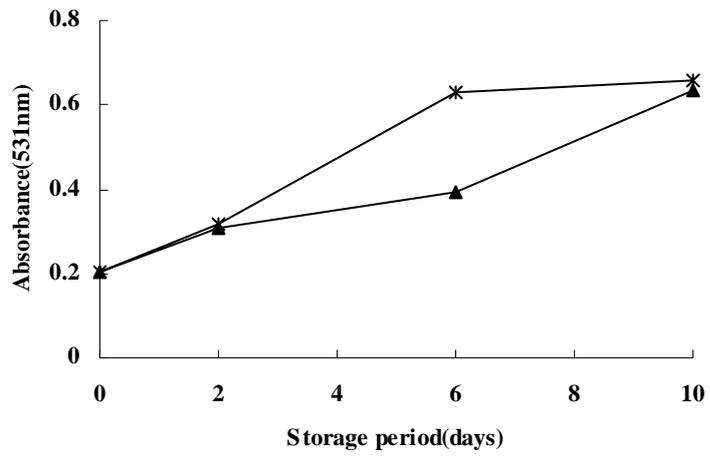
(10°C)



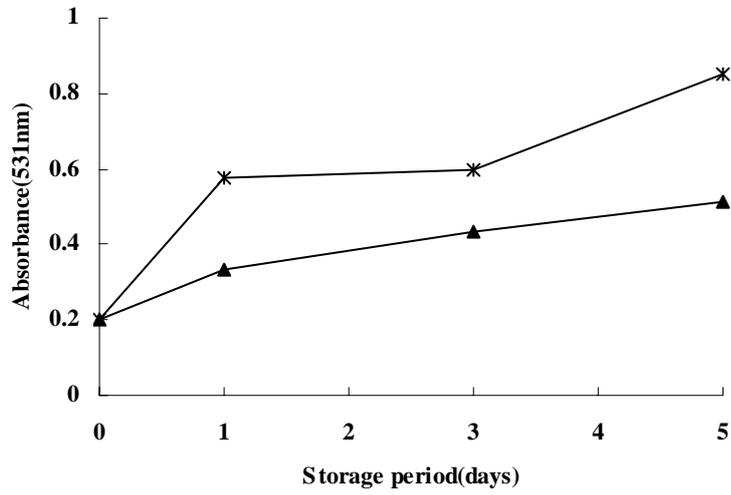
(20°C)

그림 58. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 새우살 TBA가 변화.

-▲- Tocopherol 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재



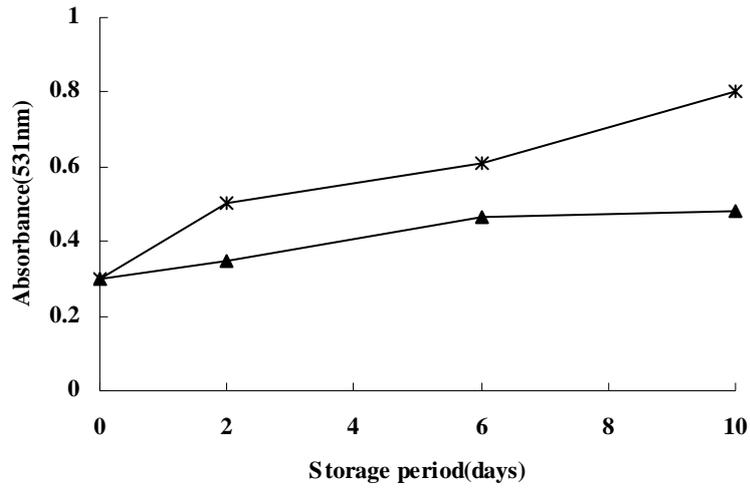
(10°C)



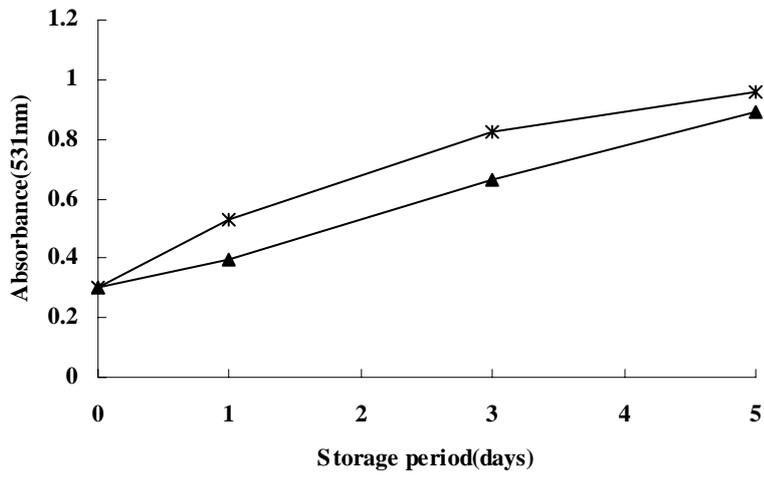
(20°C)

그림 59. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조갯살 TBA가 변화.

-▲- Tocopherol 함유 기능성 포장재, -x- 일반 PE 포장재



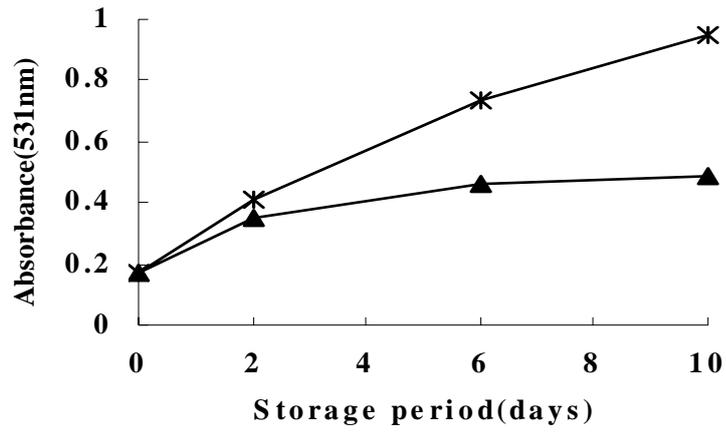
(10°C)



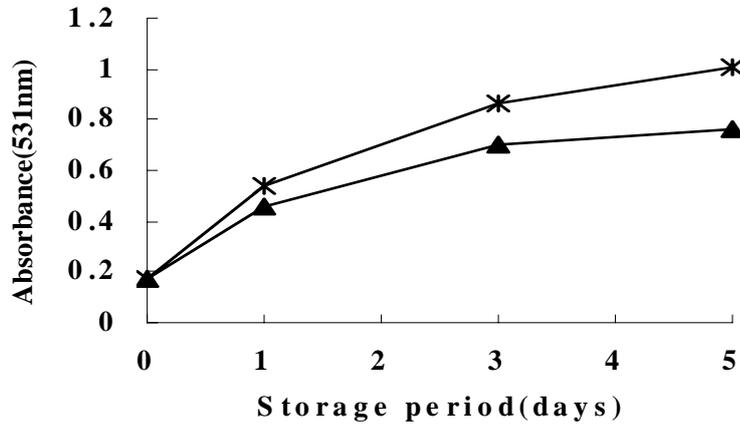
(20°C)

그림 60. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 새우젓 TBA가 변화.

-▲- Tocopherol 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재



(10°C)



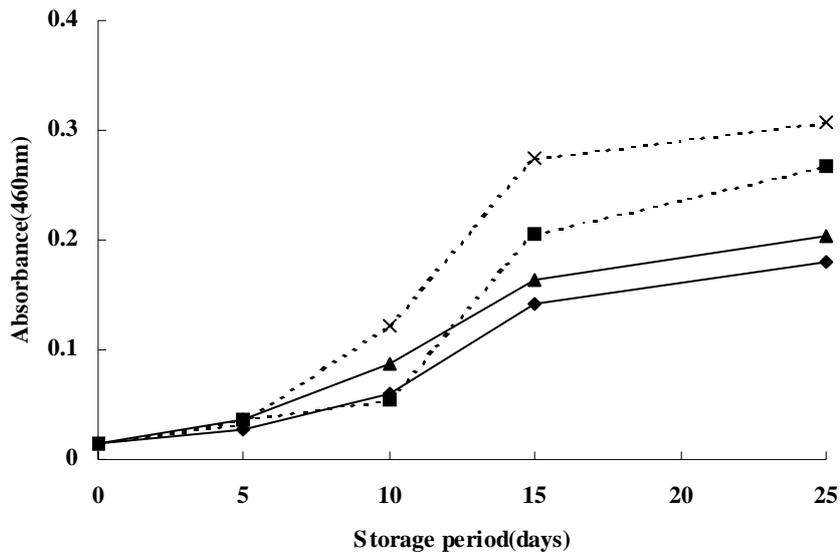
(20°C)

그림 61. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조개젓 TBA가 변화.

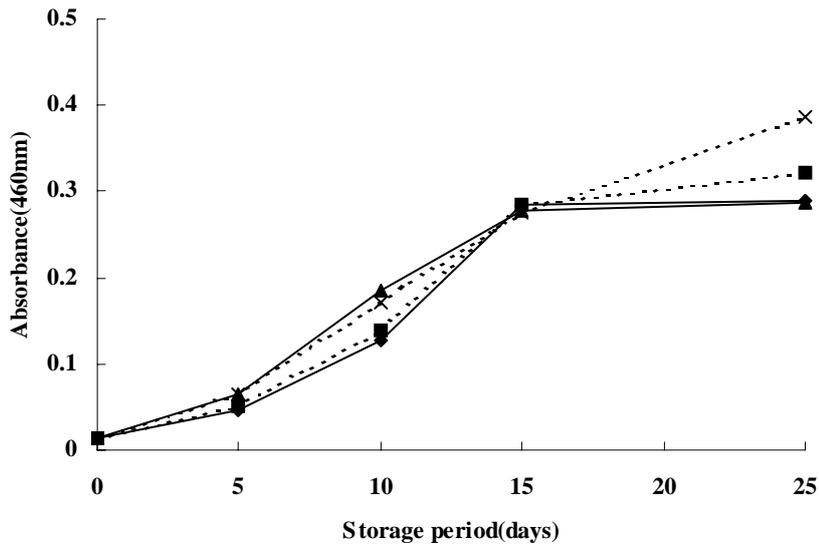
-▲- Tocopherol 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재

(2) 갈변도 변화

항산화 기능성 진공 PE포장재에 진공 및 함기 포장한 각 시료의 저장기간 및 온도에 따른 갈변도 변화를 그림 62~69에 나타내었다. 모든 처리구에서 저장기간과 온도가 증가함에 따라 갈변도가 증가하였다. 포장내에 존재하는 공기중의 산소만으로도 지방의 산화와 갈변을 촉진한다고 보고한 바가 있듯이 본 실험에서 거의 모든 실험군에서 대조군 보다 약간씩 갈변도가 낮게 나타나 항산화 물질이 식품의 산화를 억제함으로 갈변 또한 억제됨을 알 수 있었다. 특히 낮은 온도에서 저장한 실험군이 높은 온도에서 저장한 실험군 보다 갈변도가 낮아 갈변은 온도와도 상관관계가 있는 것으로 보여진다.



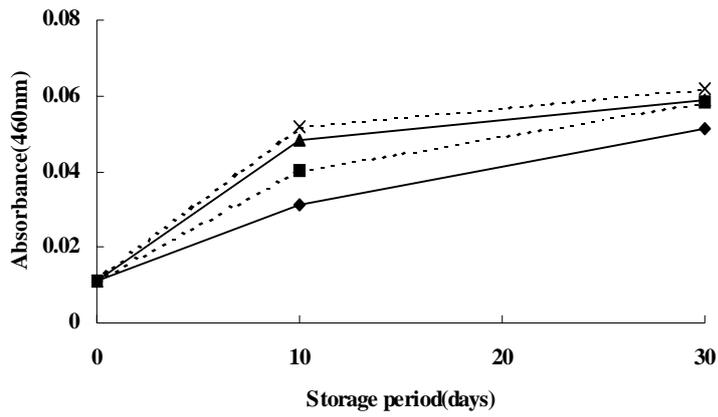
(5°C)



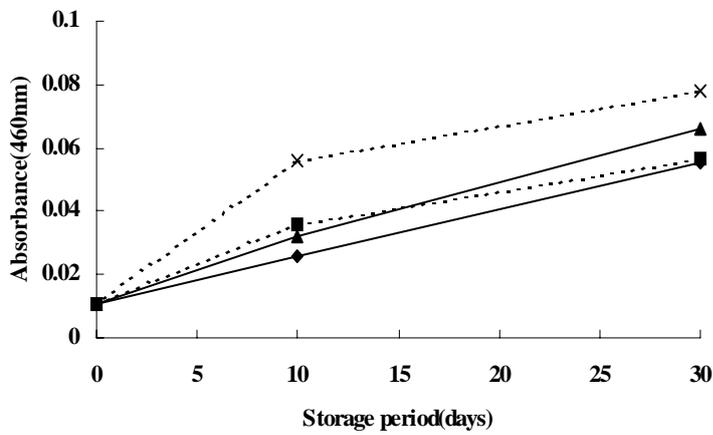
(10°C)

그림 62. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장고등어 갈변도 변화.

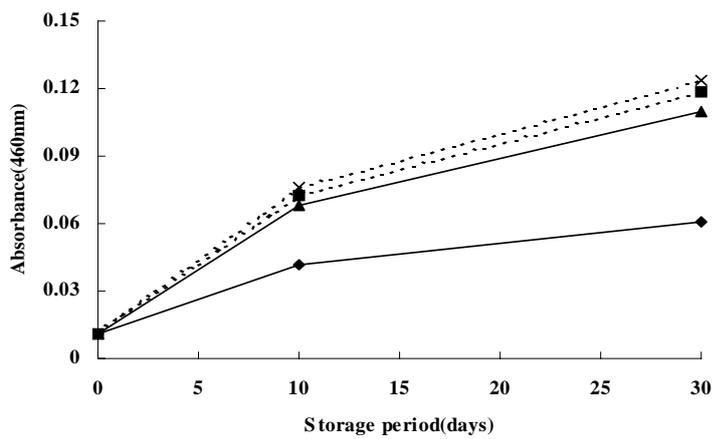
- ◆- Tocopherol 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- Tocopherol 함유 기능성 포장재(함기포장), ...×... 일반 PE 포장재(함기포장)



(20°C)



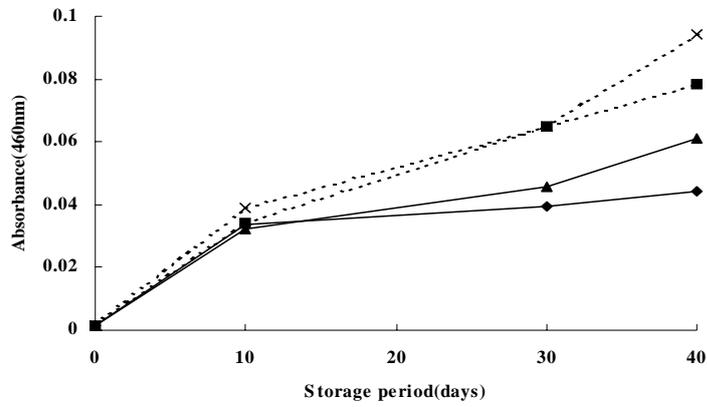
(30°C)



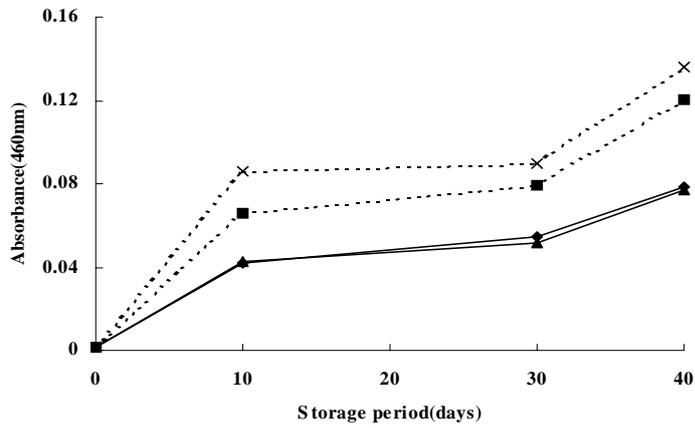
(40°C)

그림 63. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 건조오징어 갈변도 변화.

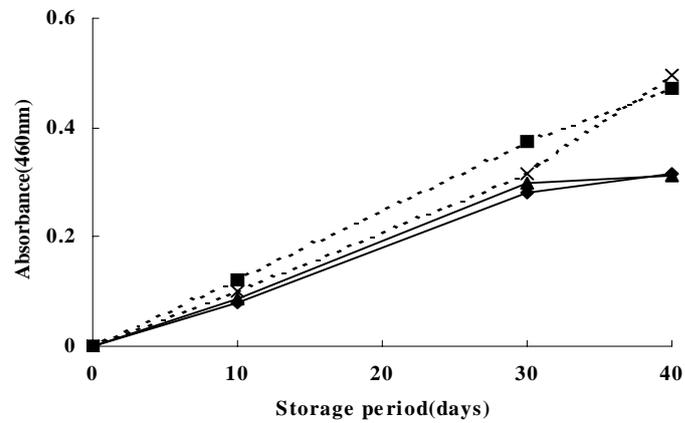
- ◆- Tocopherol 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- Tocopherol 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



(20°C)



(30°C)

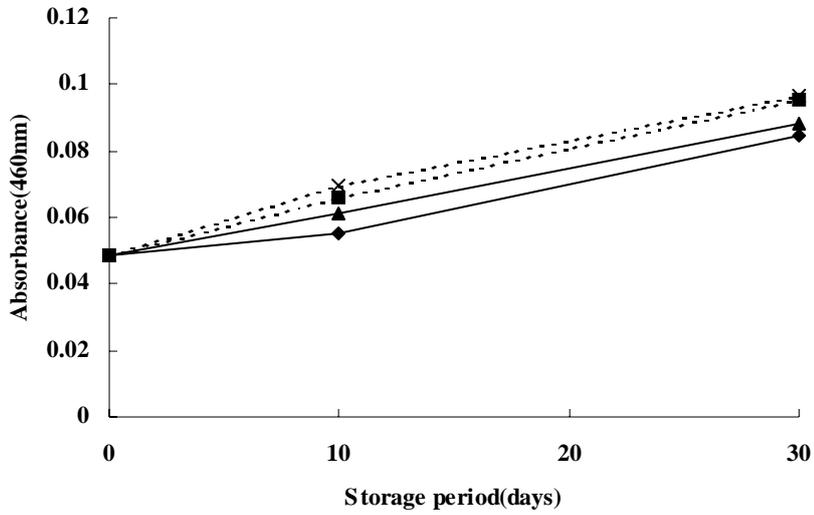


(40°C)

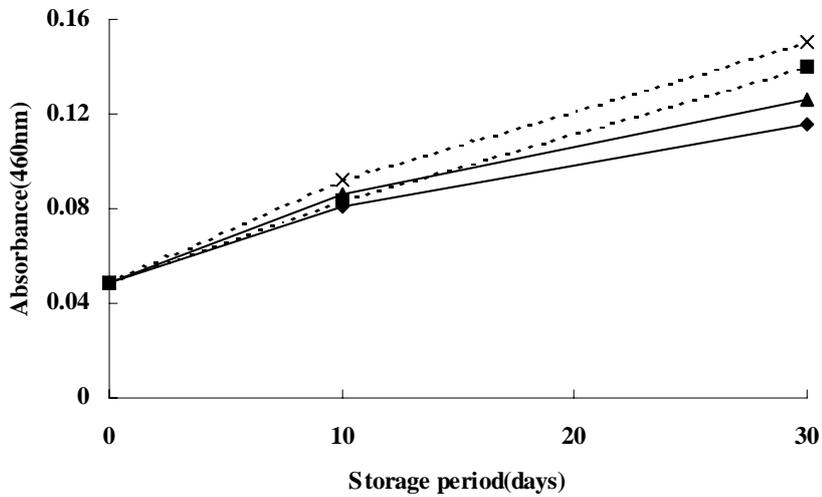
그림 64. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조미오징어 갈변도 변화.

◆- Tocopherol 함유 기능성 포장재(진공포장), ■- 일반 PE 포장재(진공포장)

-▲- Tocopherol 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



(5°C)

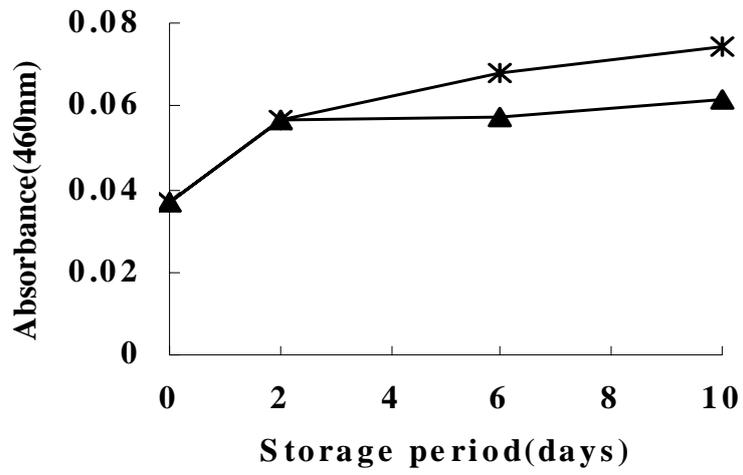


(15°C)

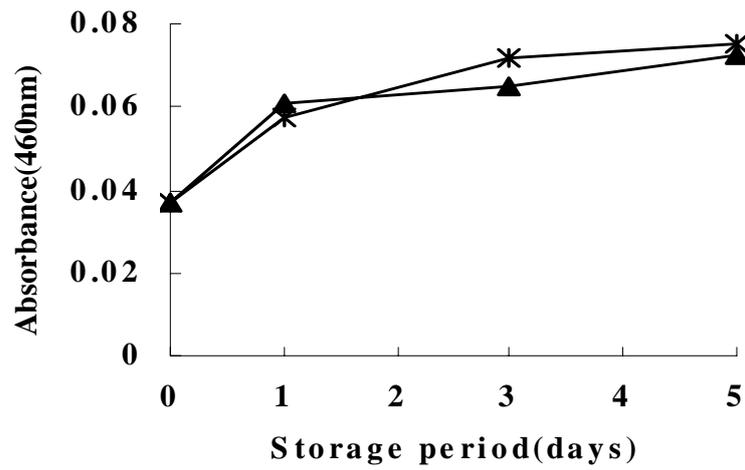
그림 65. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 반건오징어 갈변도 변화.

-◆- Tocopherol 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)

-▲- Tocopherol 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



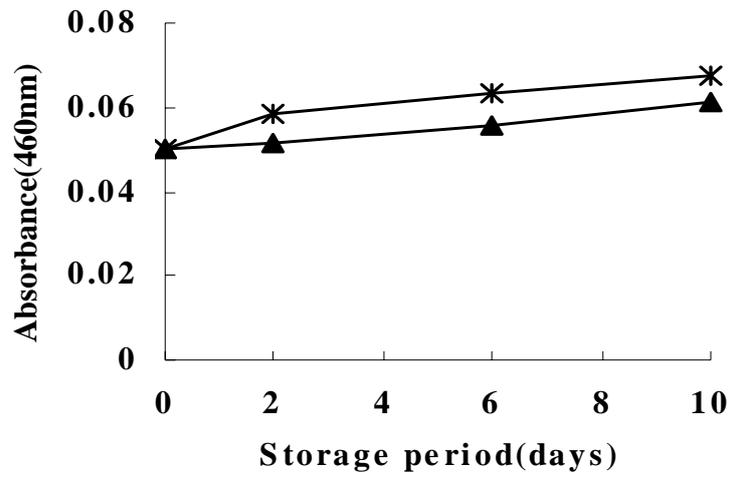
(10°C)



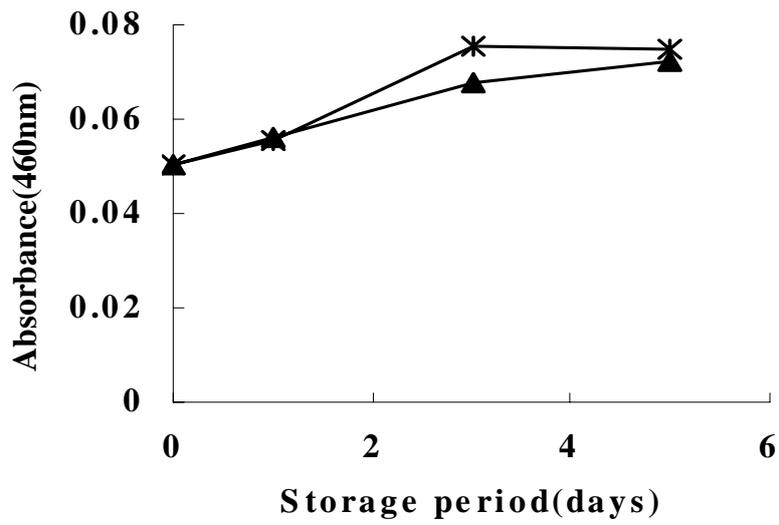
(20°C)

그림 66. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 새우살 갈변도 변화.

-▲- Tocopherol 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재



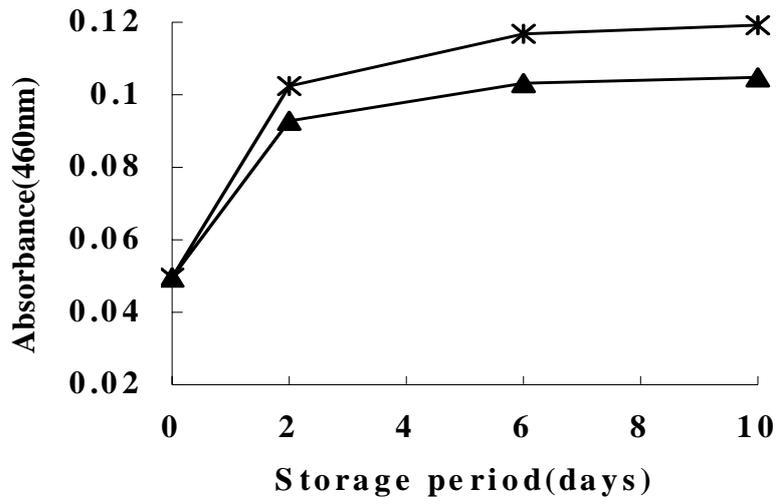
(10°C)



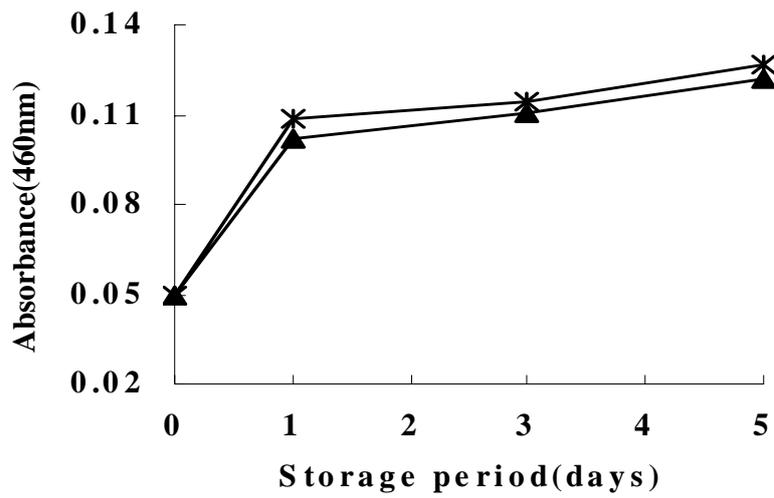
(20°C)

그림 67. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조갯살 갈변도 변화.

-▲- Tocopherol 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재



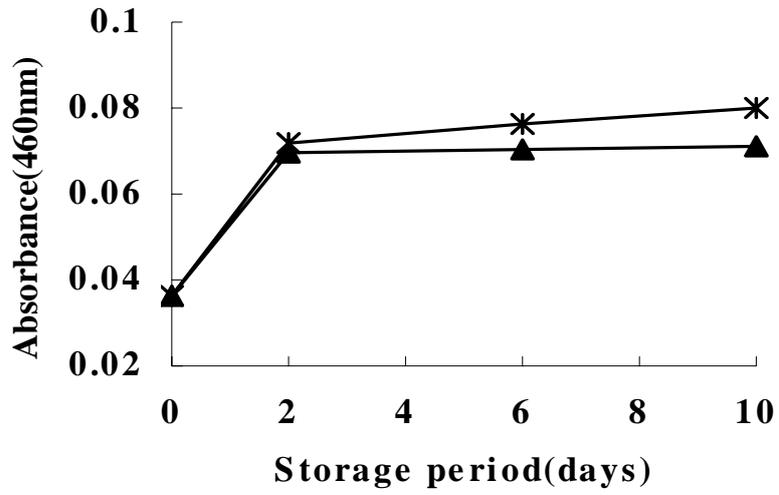
(10°C)



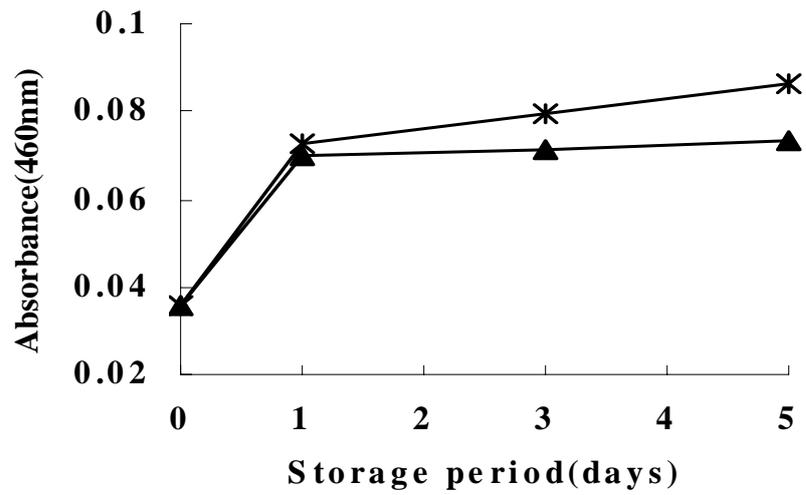
(20°C)

그림 68. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 새우젓 갈변도 변화

-▲- Tocopherol 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재



(10°C)



(20°C)

그림 69. 항산화 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조개젓 갈변도 변화.

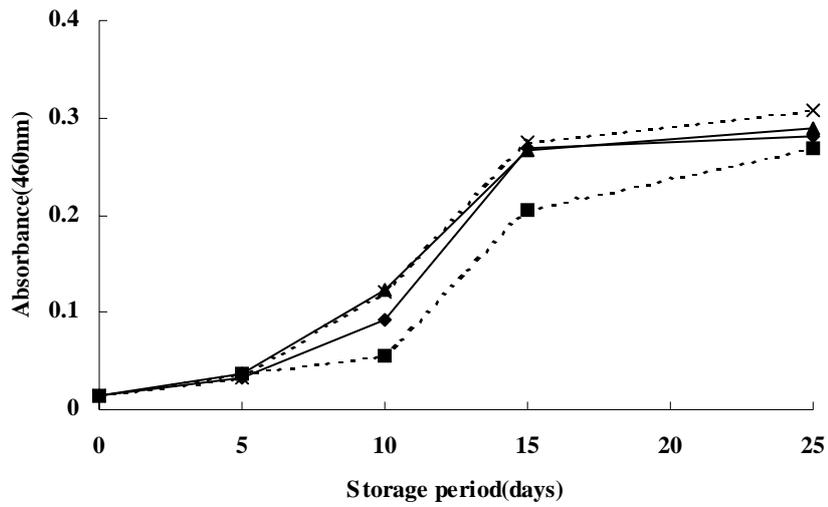
-▲- Tocopherol 함유 기능성 포장재, -*- 일반 PE 포장재

다. 항갈변 기능성 진공 PE포장재의 효과

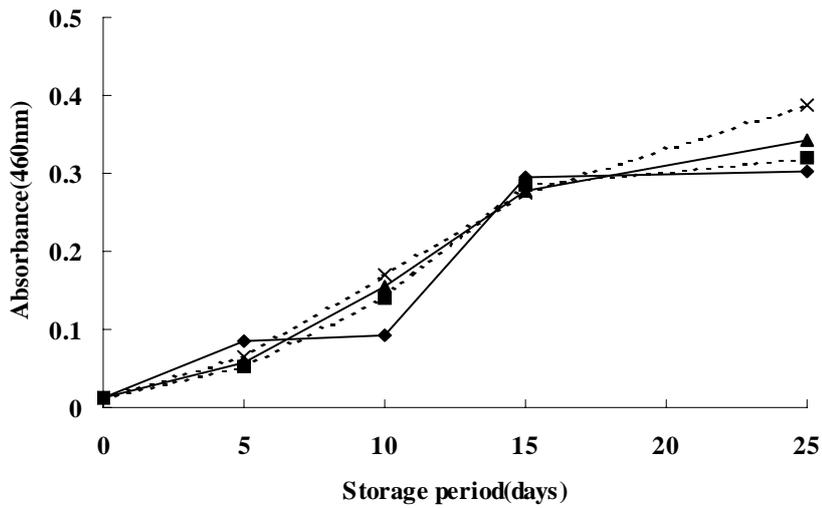
항갈변 물질인 Benzotriazol을 첨가한 진공 PE포장재를 제조한 다음 그 효과를 알아보기 위해 염장고등어, 건조오징어, 조미오징어, 반건오징어, 새우살, 조갯살(바지락), 새우젓 및 조개젓을 항산화 기능성 진공 PE포장재에 넣고 저장하면서 그 변화를 알아보았다.

(1) 갈변도 변화

산화와 갈변은 밀접한 관계가 있다는 연구결과에 따라 항산화 기능성 포장재의 효과를 분석하기 위해 사용한 시료와 동일한 시료를 사용하여 항갈변 기능성 진공 PE포장재에 포장 후 동일 기간과 동일 온도에서 저장 실험하였다. 항갈변 기능성 진공 PE포장재에 진공 및 합기 포장한 각 시료의 저장기간 및 온도에 따른 갈변도 변화를 그림 70~77에 나타내었다. 모든 실험군에서 저장기간 및 온도가 증가할수록 갈변도가 증가하였다. 대조구의 경우 가장 높은 온도(40℃)와 가장 긴 저장기간(40일)에서 저장한 조미오징어의 경우 저장 말기에는 갈변도가 0.5정도까지 나타났다. 저장한 대부분의 시료에서 항갈변 기능성 진공 PE포장재에 포장한 실험군이 일반 PE 포장에 포장한 대조군 보다 약간 낮은 갈변도를 나타내어 항갈변 물질의 기능성을 입증하기는 하였으나 항균 물질이나 항산화 물질보다는 낮은 효과를 나타내어 이를 보완하는 항갈변 기능성 포장재에 대한 연구가 더 이루어져야 한다고 판단된다.



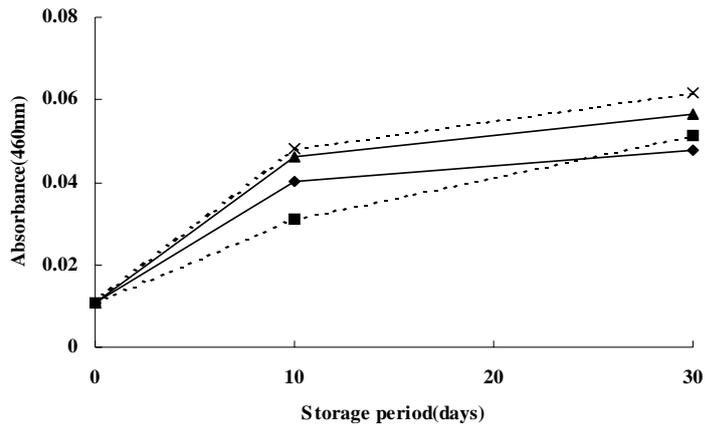
(5°C)



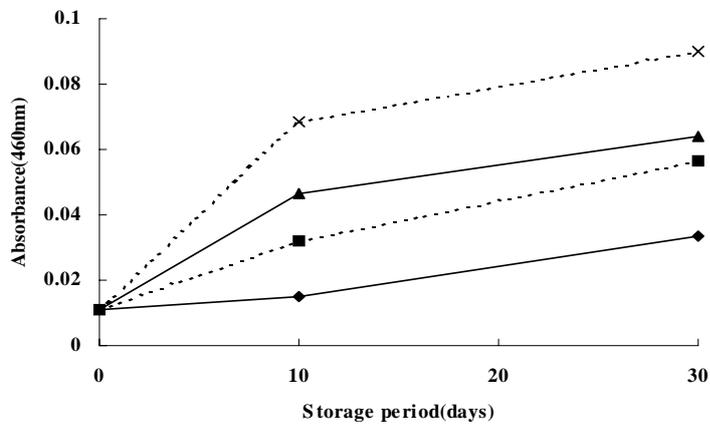
(10°C)

그림 70. 항갈변 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장고등어 갈변도 변화.

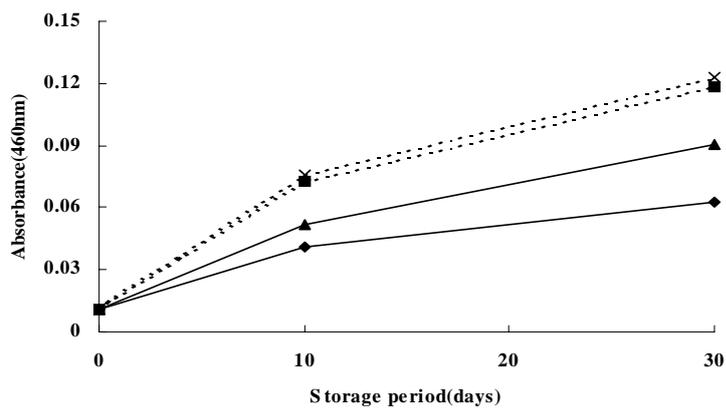
- ◆- 벤조트리아졸 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 벤조트리아졸 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



(20°C)



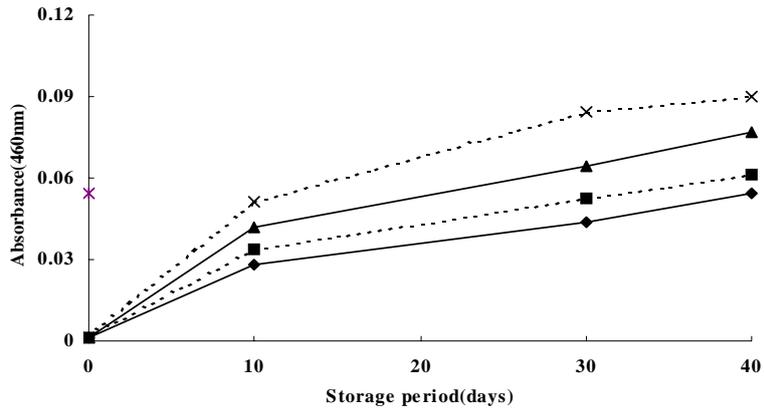
(30°C)



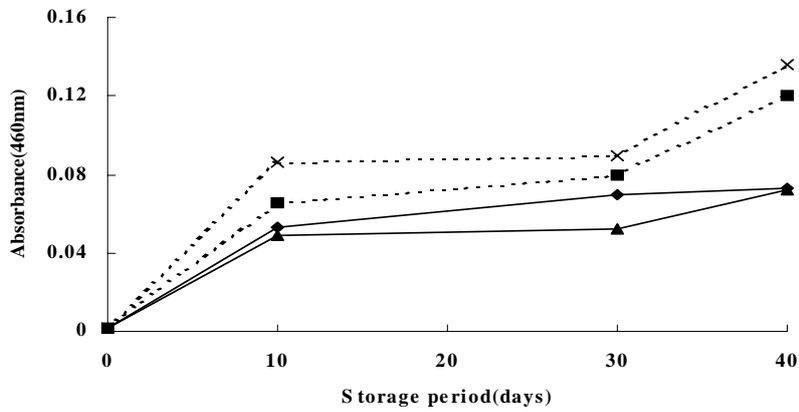
(40°C)

그림 71 . 향갈변 기능성 진공 PE포장재로 포장한 건조오징어 갈변도 변화.

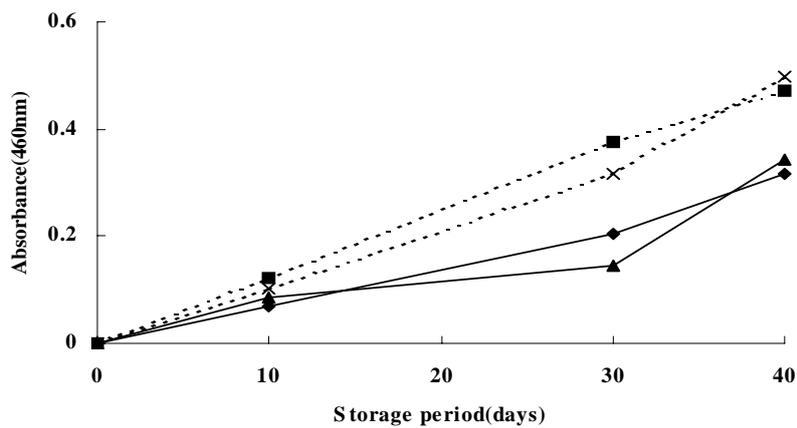
- ◆- 벤조트리아졸 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 벤조트리아졸 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



(20°C)



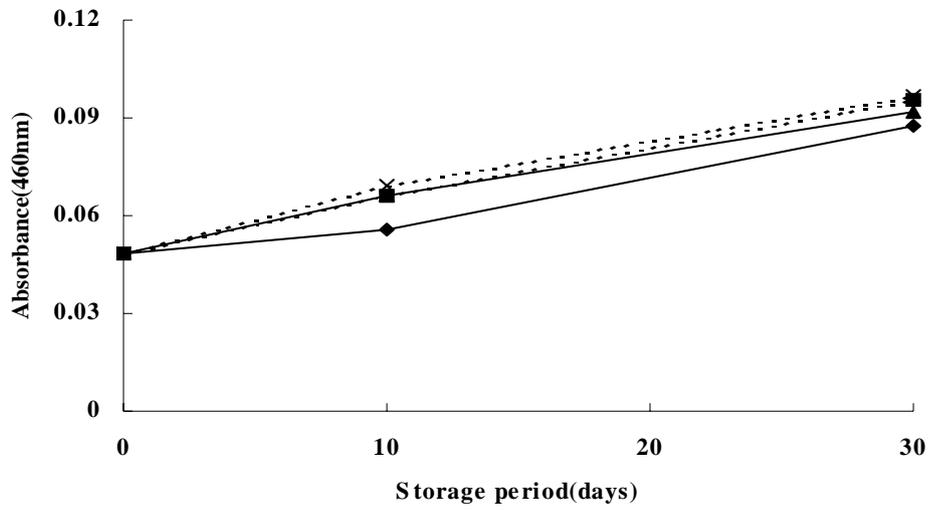
(30°C)



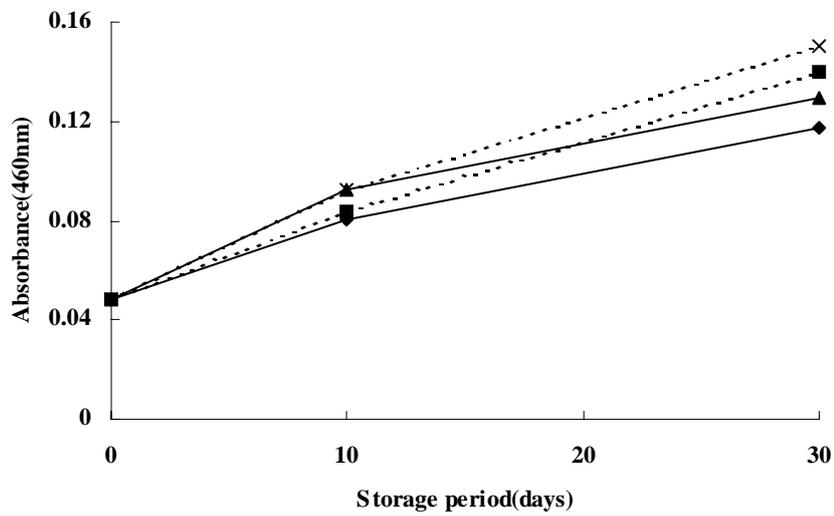
(40°C)

그림 72. 항갈변 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조미오징어 갈변도 변화.

- ◆- 벤조트리아졸 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 벤조트리아졸 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



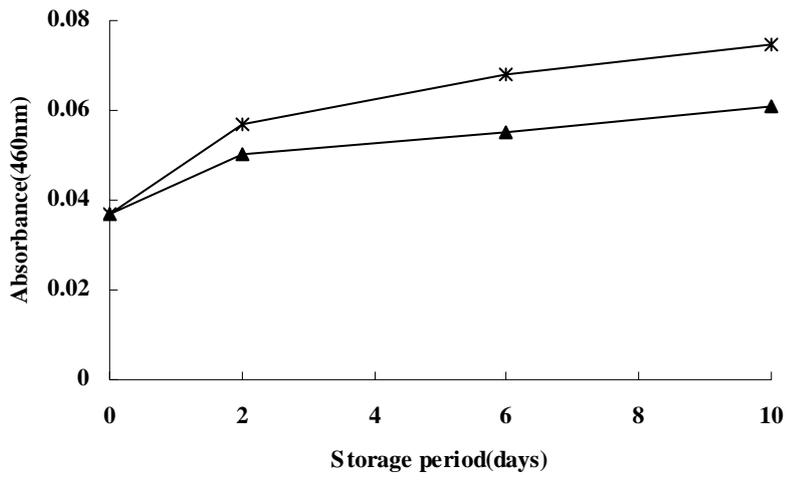
(5°C)



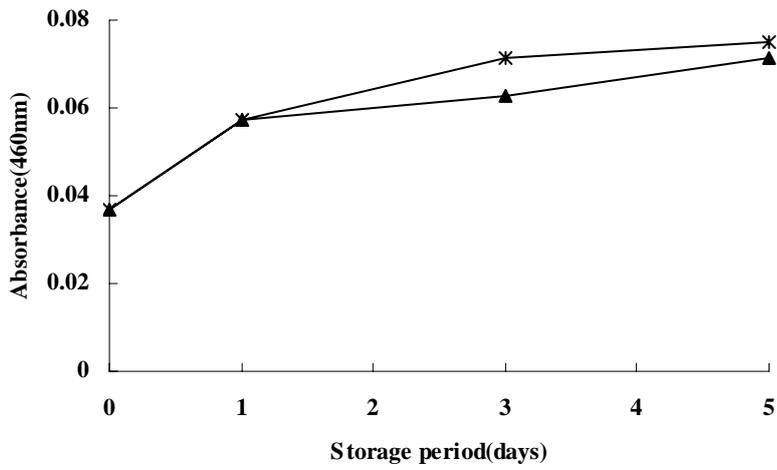
(15°C)

그림 73. 항갈변 기능성 진공 PE포장재로 포장한 반건조오징어 갈변도 변화.

- ◆- 벤조트리아졸 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 벤조트리아졸 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



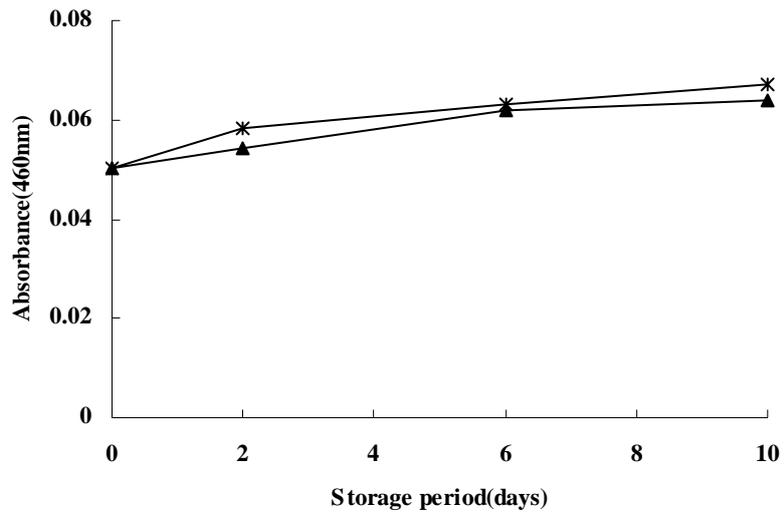
(10°C)



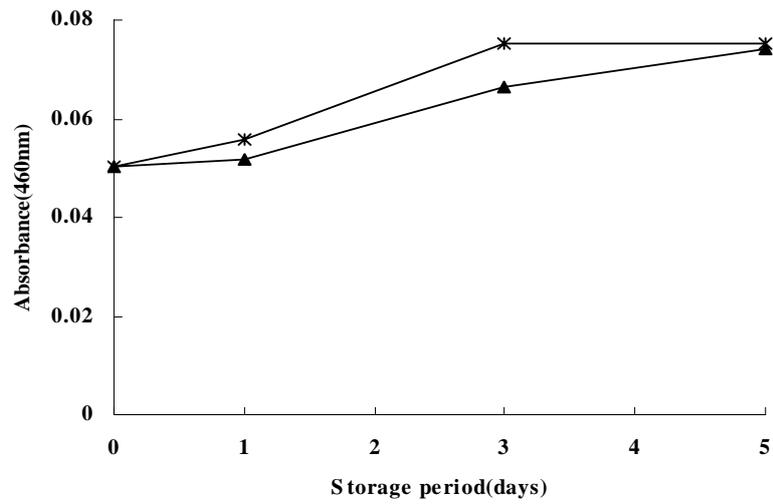
(20°C)

그림 74. 항갈변 기능성 진공 PE포장재로 포장한 새우살 갈변도 변화.

-▲- 벤조트리아졸 함유 기능성 포장재, -x- 일반 PE 포장재



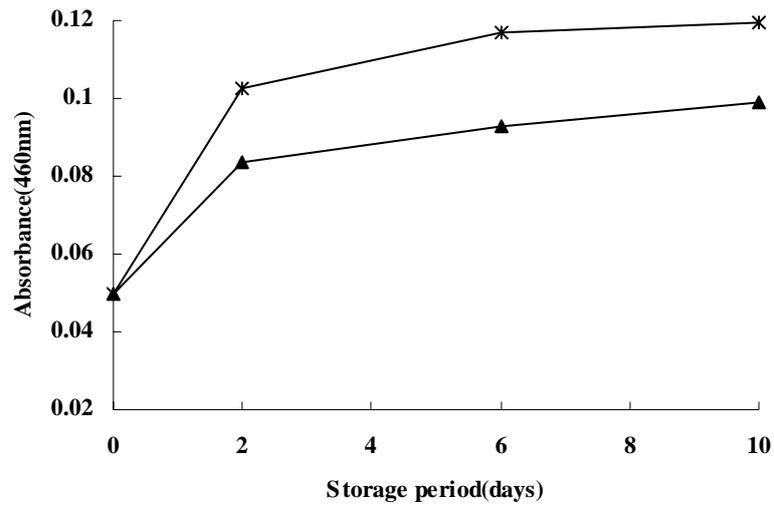
(10°C)



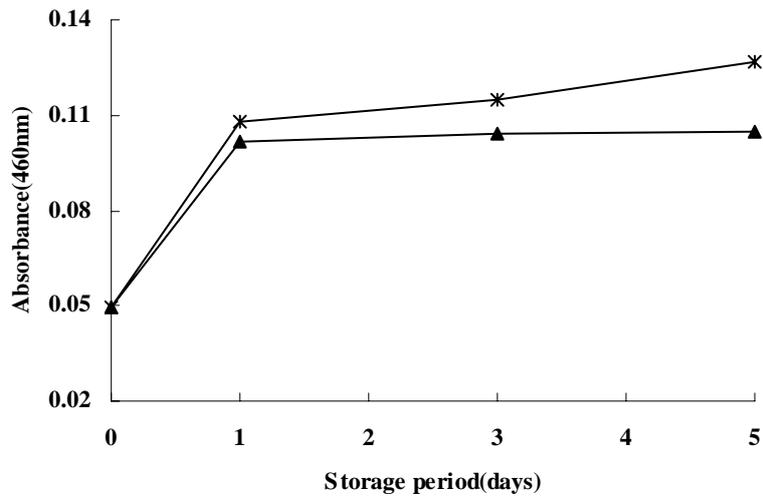
(20°C)

그림 75. 항갈변 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조개살 갈변도 변화.

-▲- 벤조트리아졸 함유 기능성 포장재, -*- 일반 PE 포장재



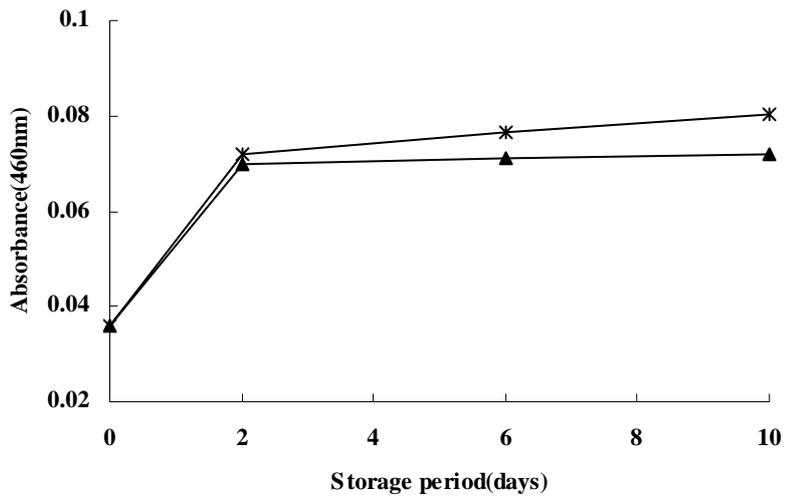
(10°C)



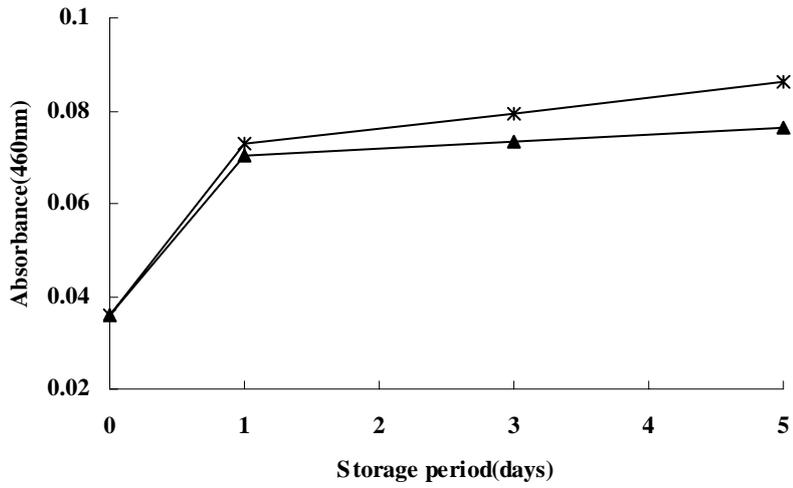
(20°C)

그림 76. 항갈변 기능성 진공 PE포장재로 포장한 새우젓 갈변도 변화.

-▲- 벤조트리아졸 함유 기능성 포장재, -*- 일반 PE 포장재



(10°C)



(20°C)

그림 77. 항갈변 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조개젓 갈변도 변화.

-▲- 벤조트리아졸 함유 기능성 포장재, -*- 일반 PE 포장재

(2) 관능적 평가

항갈변 기능성 포장재의 효과를 알아보기 위해 항갈변 기능성 진공 PE포장재에 진공 및 함기 포장한 각 시료의 저장기간 및 온도에 따른 표면, 향(산패취), 전반적인 기호도에 대하여 관능적 특성을 조사하였다. 관능적 특성 평가 결과는 표 51 ~ 64와 같다. 모든 시료에서 저장 온도가 높을수록, 저장기간이 길어질수록 점수는 낮아지는 경향을 나타내었다. 동일한 시료에서 실험구와 대조구를 비교하여 보면 저장 초기에는 실험구가 전반적으로 대조구보다 높은 점수를 받았으나 저장 말기로 가면서 대조구와 비슷한 점수를 받거나 오히려 낮은 점수를 받는 결과를 나타내었다. 진공 및 함기 포장을 비교하여 보면 점수차이가 크게 나타나지 않음을 볼 수 있었다. 또한 낮은 온도에서 저장한 실험군이 높은 온도에서 저장한 실험군보다 높은 점수를 받았다. 본 실험의 결과로 항갈변 기능성 포장재에 식품을 저장할 때 단기저장은 용이하나 장기저장은 어려운 것으로 나타나 이를 보완하는 연구가 이루어져야 할 것으로 보인다.

표 51. 항갈변 진공 PE포장재에 저장한 염장고등어 관능적 기호도

Storage period(day)	5℃ 진공					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	4.1	4.0	3.9	4.0	3.2	3.4
15	3.8	3.2	3.4	3.2	2.4	2.6
25	3.1	3.0	3.0	2.5	2.1	2.3

Storage period(day)	5℃ 함기					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	3.5	4.6	4.2	3.2	3.4	3.3
15	3.0	4.2	3.5	2.2	3.1	2.6
25	3.0	3.0	3.0	1.8	2.1	1.9

*1점: 매우 나쁘다; 2점: 나쁘다; 3점: 보통이다; 4점: 좋다; 5점: 매우 좋다

표 52 . 항갈변 진공 PE포장재에 저장한 염장고등어의 관능적 기호도

Storage period(day)	10℃ 진공					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
5	5.0	3.4	3.8	5.0	3.0	3.2
10	4.8	4.1	4.7	3.0	2.1	1.9
15	3.2	2.8	2.9	3.0	2.2	2.7
25	3.0	2.1	1.9	1.0	1.0	1.0

Storage period(day)	10℃ 함기					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
5	5.0	3.3	3.3	5.0	2.9	2.4
10	3.0	3.0	3.0	1.8	1.2	1.4
15	3.0	3.2	3.1	1.3	1.1	1.1
25	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

*1점: 매우 나쁘다; 2점: 나쁘다; 3점: 보통이다; 4점: 좋다; 5점: 매우 좋다

표 53 . 향갈변 진공 PE포장재에 저장한 건조오징어의 관능적 기호도

Storage period(day)	20℃ 진공					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
30	4.8	4.0	4.4	4.5	4.8	4.6

Storage period(day)	20℃ 함기					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	5.0	4.8	4.9	5.0	5.0	5.0
30	4.7	4.9	4.8	4.3	4.5	4.4

*1점: 매우 나쁘다; 2점: 나쁘다; 3점: 보통이다; 4점: 좋다; 5점: 매우 좋다

표 54 . 향갈변 진공 PE포장재에 저장한 건조오징어의 관능적 기호도

Storage period(day)	30℃ 진공					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	4.3	4.8	4.6	4.3	4.8	4.5
30	3.5	4.0	3.8	4.1	4.3	4.2

Storage period(day)	30℃ 함기					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	4.3	4.8	4.5	4.5	4.3	4.4
30	2.5	3.0	2.8	3.2	3.8	3.5

*1점: 매우 나쁘다; 2점: 나쁘다; 3점: 보통이다; 4점: 좋다; 5점: 매우 좋다

표 55 . 항갈변 진공 PE포장재에 저장한 건조오징어의 관능적 기호도

Storage period(day)	40℃ 진공					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	3.0	2.8	2.9	3.8	4.0	3.9
30	1.9	1.5	1.7	2.4	2.6	2.5

Storage period(day)	40℃ 함기					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	2.5	3.0	2.7	3.2	4.0	3.6
30	1.3	1.5	1.4	2.2	2.5	2.3

*1점: 매우 나쁘다; 2점: 나쁘다; 3점: 보통이다; 4점: 좋다; 5점: 매우 좋다

표 56 . 항갈변 진공 PE포장재에 저장한 조미오징어의 관능적 기호도

Storage period(day)	20℃ 진공					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
30	5.0	5.0	5.0	4.5	4.0	4.2
40	3.8	3.5	3.6	4.0	4.0	4.0

Storage period(day)	20℃ 합기					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	5.0	5.0	5.0	5.0	4.5	4.5
30	4.8	5.0	4.9	3.5	4.0	3.8
40	3.0	3.5	3.2	3.8	3.5	3.7

*1점: 매우 나쁘다; 2점: 나쁘다; 3점: 보통이다; 4점: 좋다; 5점: 매우 좋다

표 57 . 향갈변 진공 PE포장재에 저장한 조미오징어의 관능적 기호도

Storage period(day)	30℃ 진공					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	3.0	4.0	3.5	4.5	4.0	4.3
30	3.0	3.5	3.2	2.5	3.0	2.8
40	3.0	3.0	3.0	2.3	2.5	2.4

Storage period(day)	30℃ 함기					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	3.0	3.5	3.2	3.5	3.0	3.2
30	2.8	3.0	2.9	2.5	2.0	2.2
40	2.5	2.2	2.3	2.0	2.0	2.0

*1점: 매우 나쁘다; 2점: 나쁘다; 3점: 보통이다; 4점: 좋다; 5점: 매우 좋다

표 58 . 항갈변 진공 PE포장재에 저장한 조미오징어의 관능적 기호도

Storage period(day)	40℃ 진공					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	2.3	2.0	2.2	1.9	2.2	2.1
30	1.8	1.5	1.6	1.4	1.2	1.4
40	1.5	1.5	1.5	1.3	1.0	1.2

Storage period(day)	40℃ 함기					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	2.1	2.0	2.1	2.5	2.0	2.3
30	1.5	1.5	1.5	1.2	1.0	1.1
40	1.5	1.2	1.3	1.2	1.0	1.1

*1점: 매우 나쁘다; 2점: 나쁘다; 3점: 보통이다; 4점: 좋다; 5점: 매우 좋다

표 59 . 향갈변 진공 PE포장재에 저장한 반건조오징어어의 관능적 기호도

Storage period(day)	5℃ 진공					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10	5	4.5	4.7	4.5	4.1	4.3
20	3.5	4.0	3.7	3.5	4.0	3.7

Storage period(day)	5℃ 함기					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
5	5.0	4.3	4.6	4.5	4.0	4.2
10	3.5	4.0	3.3	3.0	2.0	2.5

*1점: 매우 나쁘다; 2점: 나쁘다; 3점: 보통이다; 4점: 좋다; 5점: 매우 좋다

표 60 . 항갈변 진공 PE포장재에 저장한 반건조오징어의 관능적 기호도

Storage period(day)	15℃ 진공					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
5	2.0	1.3	1.6	2.0	2.0	2.0
10	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

Storage period(day)	15℃ 함기					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
5	2.5	2.5	2.5	2.0	1.3	1.6
10	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

*1점: 매우 나쁘다; 2점: 나쁘다; 3점: 보통이다; 4점: 좋다; 5점: 매우 좋다

표 61 . 항갈변 진공 PE포장재에 저장한 새우살의 관능적 기호도

Storage period(day)	10℃					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
2	4.0	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0
6	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
10	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

Storage period(day)	20℃					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
1	3.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0
3	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

*1점: 매우 나쁘다; 2점: 나쁘다; 3점: 보통이다; 4점: 좋다; 5점: 매우 좋다

표 62 . 항갈변 진공 PE포장재에 저장한 조갯살의 관능적 기호도

Storage period(day)	10℃					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
2	5.0	3.0	3.0	4.0	2.0	2.0
6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
10	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

Storage period(day)	20℃					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
1	4.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0
3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

*1점: 매우 나쁘다; 2점: 나쁘다; 3점: 보통이다; 4점: 좋다; 5점: 매우 좋다

표 63 . 항갈변 진공 PE포장재에 저장한 새우젓의 관능적 기호도

Storage period(day)	10℃					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
2	4.0	3.5	3.9	3.8	3.1	3.2
6	2.7	1.5	2.3	2.1	1.6	1.8
10	1.2	1.0	1.2	1.0	1.0	1.0

Storage period(day)	20℃					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
1	3.6	2.4	3.2	2.1	1.5	1.7
3	2.0	1.4	1.5	1.0	1.0	1.0
5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

*1점: 매우 나쁘다; 2점: 나쁘다; 3점: 보통이다; 4점: 좋다; 5점: 매우 좋다

표 64 . 향갈변 진공 PE포장재에 저장한 조개젓의 관능적 기호도

Storage period(day)	10℃					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
2	5.0	3.8	4.3	4.0	3.1	3.5
6	3.4	2.1	2.6	2.0	1.0	1.4
10	1.2	1.0	1.3	1.0	1.0	1.0

Storage period(day)	20℃					
	벤조트리아졸			대조구		
	표면	향(산패취)	전반적인 기호도	표면	향(산패취)	전반적인 기호도
0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
1	4.5	3.8	4.2	4.2	3.2	3.4
3	1.8	1.0	1.2	1.0	1.0	1.0
5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

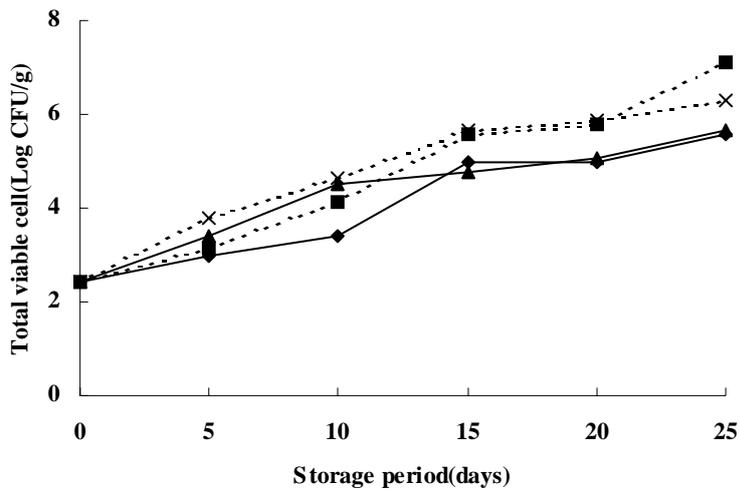
*1점: 매우 나쁘다; 2점: 나쁘다; 3점: 보통이다; 4점: 좋다; 5점: 매우 좋다

라. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재의 효과

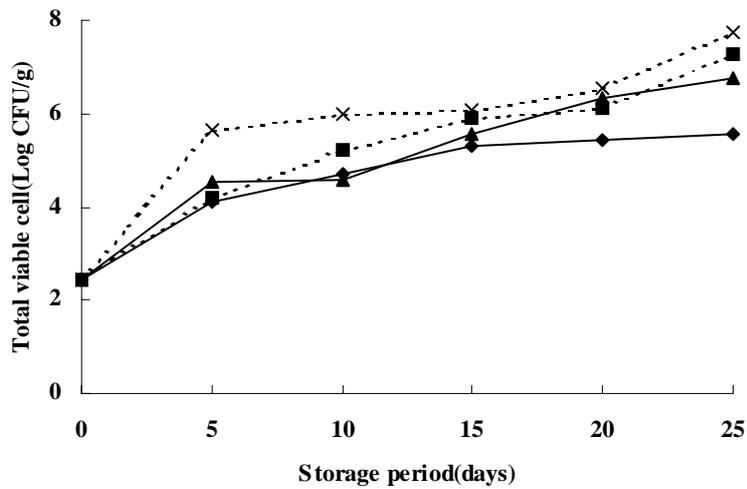
복합 처리(산화 기능성 성분인 Tocopherol(0.2%), 항갈변 기능성성분 Benzotriazol (1.0%) 및 항균기능성 성분으로서 은지올라이트(1.0%) 의 혼합물을 첨가)한 기능성 포장재의 효과를 알아보기 위해 튀김어묵, 염장고등어, 건조오징어, 조미오징어, 반건오징어, 염장삼치, 명게, 새우살, 조갯살(바지락), 새우젓 및 조개젓을 복합 처리 기능성 진공 PE포장재에 넣고 저장하면서 그 변화를 알아보았다.

(1) 생균수의 증식 억제 효과

복합 처리 기능성 진공 PE포장재에 진공 및 합기 포장한 각 시료의 저장기간 및 온도에 따른 생균수의 변화를 그림 78~85 에 나타내었다. 모든 실험구에서 생균수는 포장방법과는 상관없이 저장기간과 온도가 증가 할수록 생균수가 증가하였으나 복합 처리 기능성 진공 PE포장재는 일반 PE 포장재에 비해 생균수가 낮은 증가율을 나타내었다. 항균 기능성 포장재 중 키토산이 월등히 좋았던 것에 비해 복합 기능성 물질이 그 만큼의 효과가 있다고는 볼 수 없지만 다른 항균소재의 목초액이나 은지올라이트와는 비슷한 효과를 나타내었다. 복합 처리 기능성 포장재에서는 합기 포장보다 진공 포장에서 생균수의 증식을 더 억제하는 것으로 나타났으며 높은 저장 온도에서보다 낮은 저장 온도에서 더 큰 효과를 볼 수 있었다.



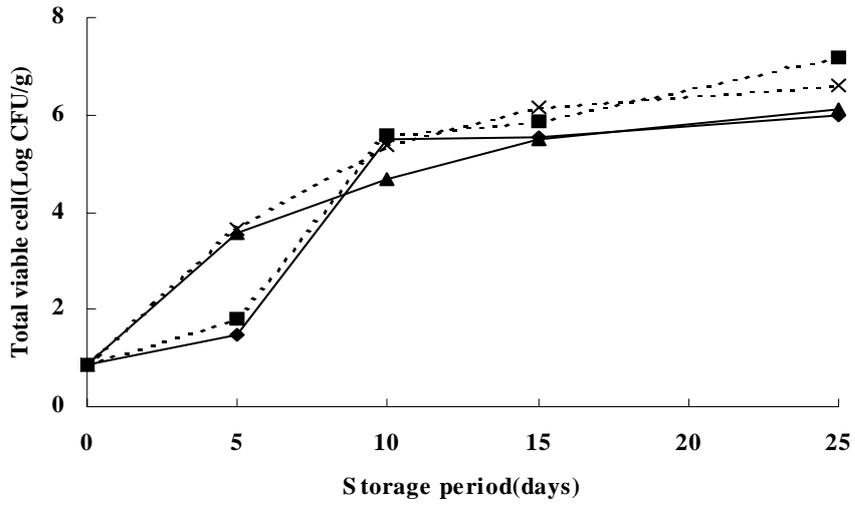
(5°C)



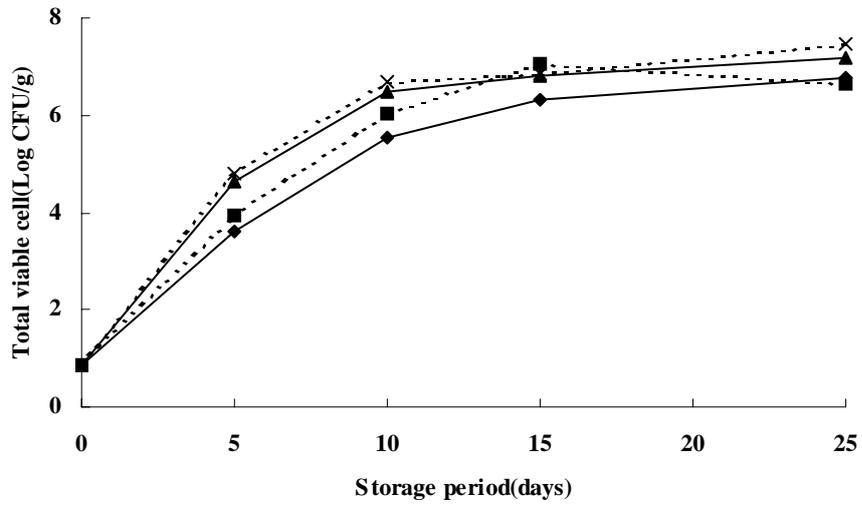
(25°C)

그림 78. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 튀김어묵 생균수 변화.

- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



(5°C)



(10°C)

그림 79. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장고등어 생균수 변화.

- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)

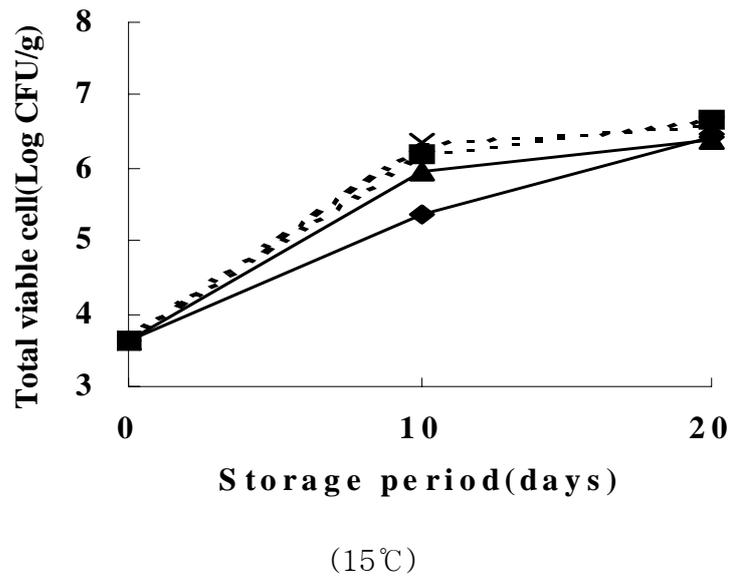
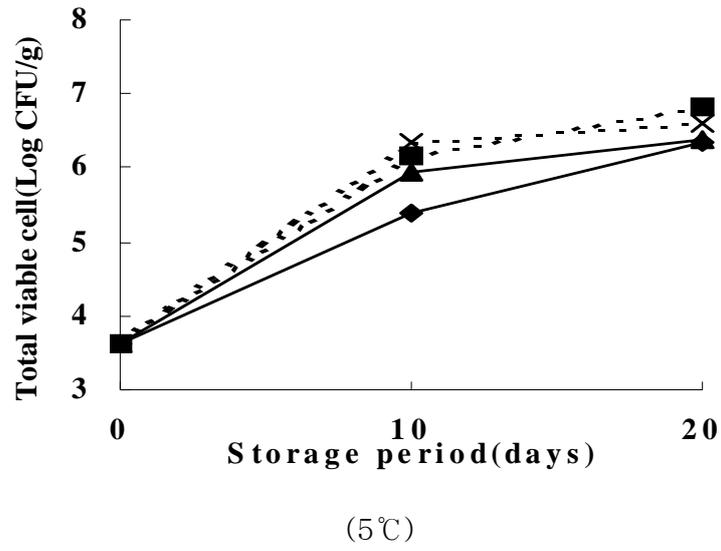
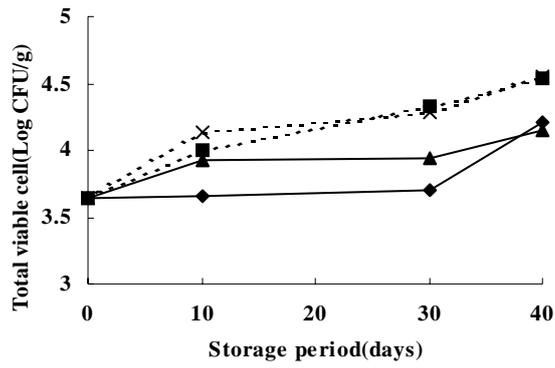
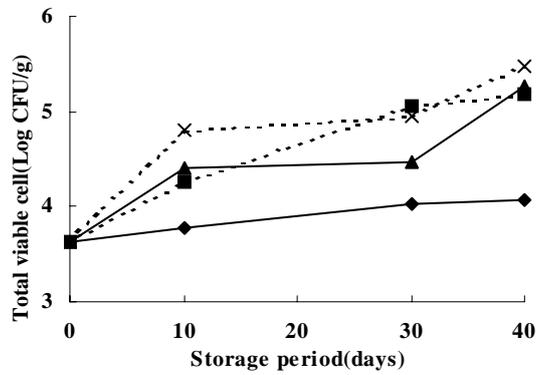


그림 80. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 반건조오징어 생균수 변화.

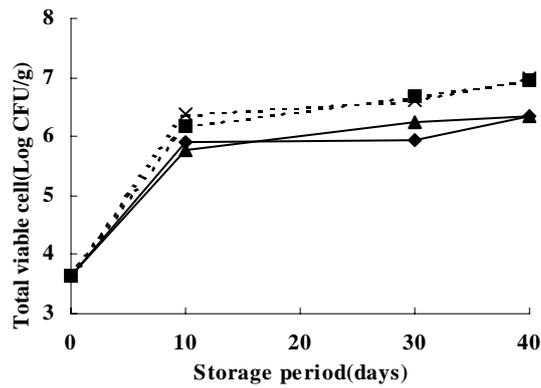
- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(함기포장), ...×... 일반 PE 포장재(함기포장)



(20°C)



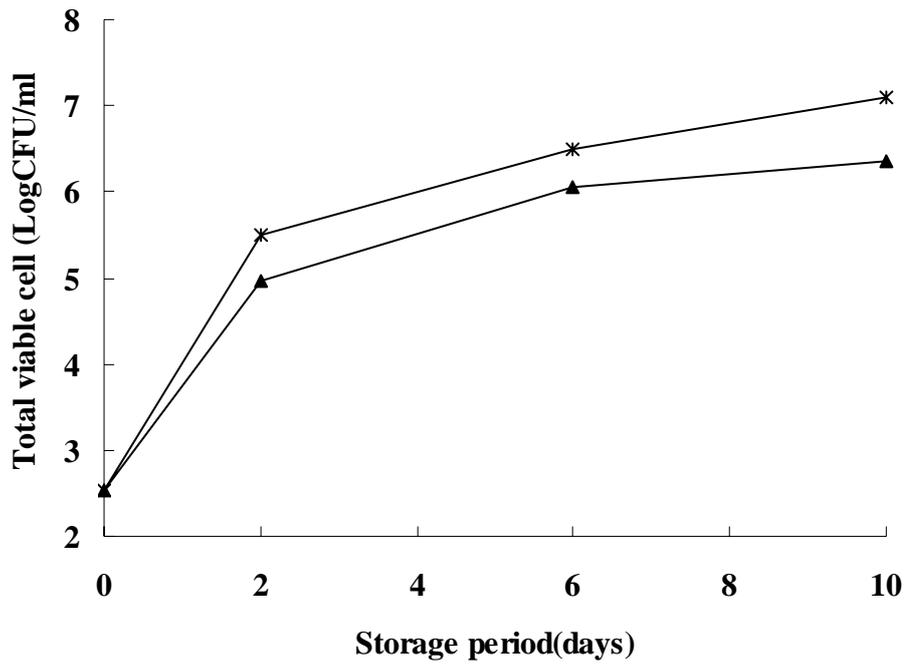
(30°C)



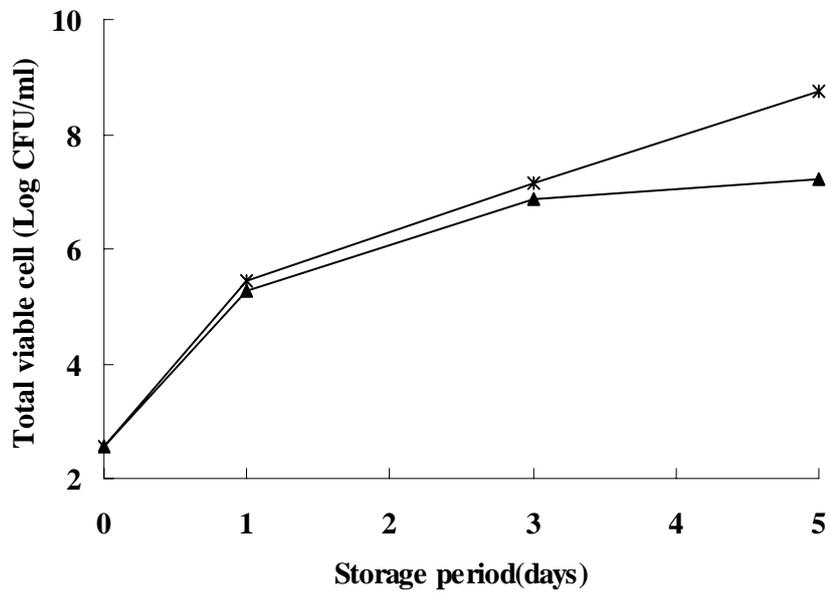
(40°C)

그림 81. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조미오징어 생균수 변화.

- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



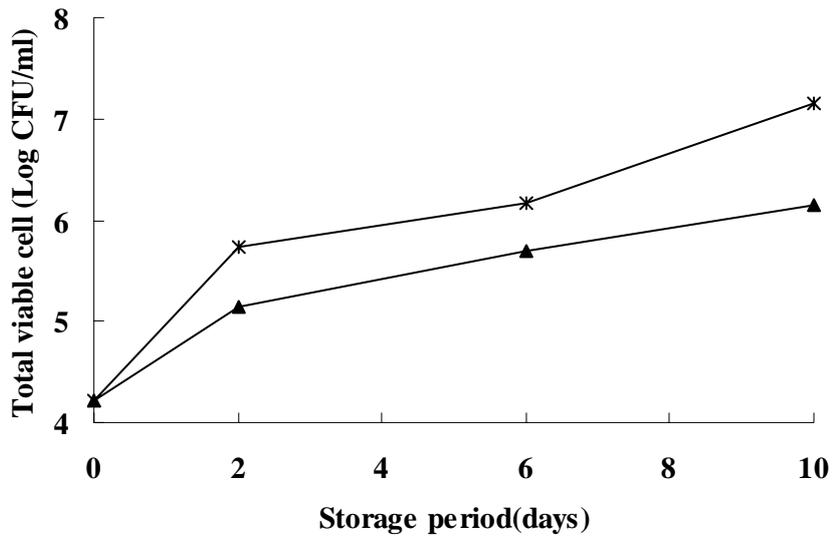
(10°C)



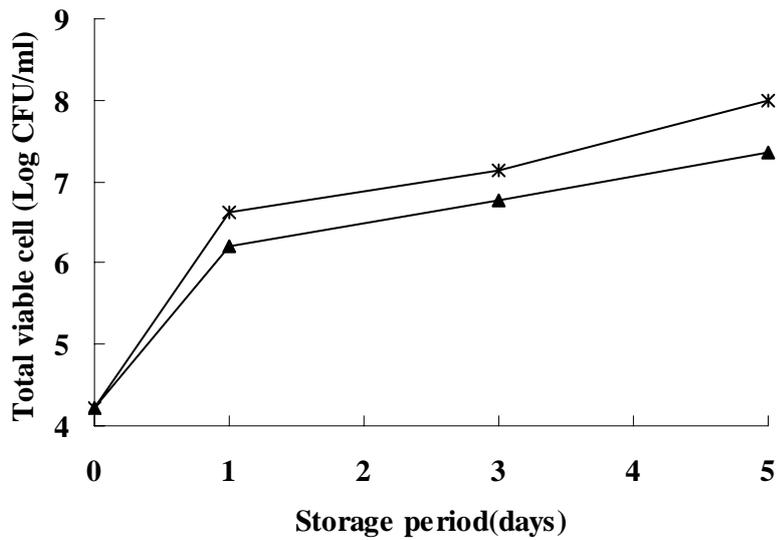
(20°C)

그림 82. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장삼치 생균수 변화.

-▲- 복합물질 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재



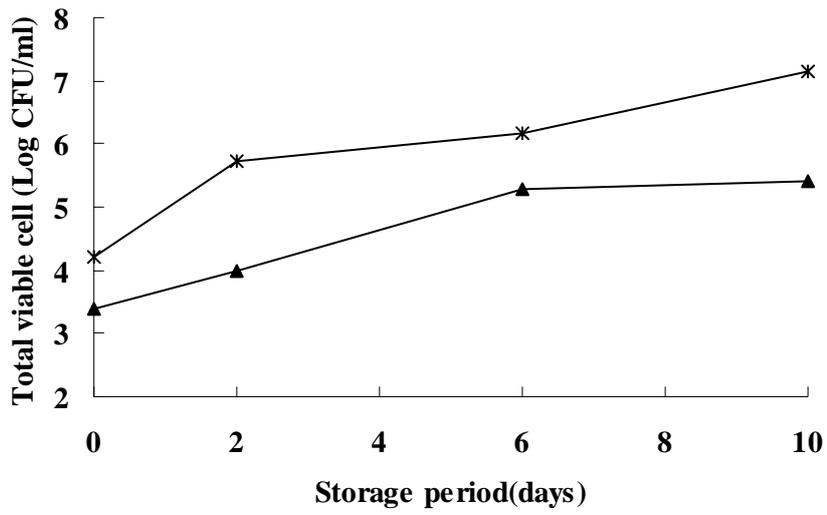
(10°C)



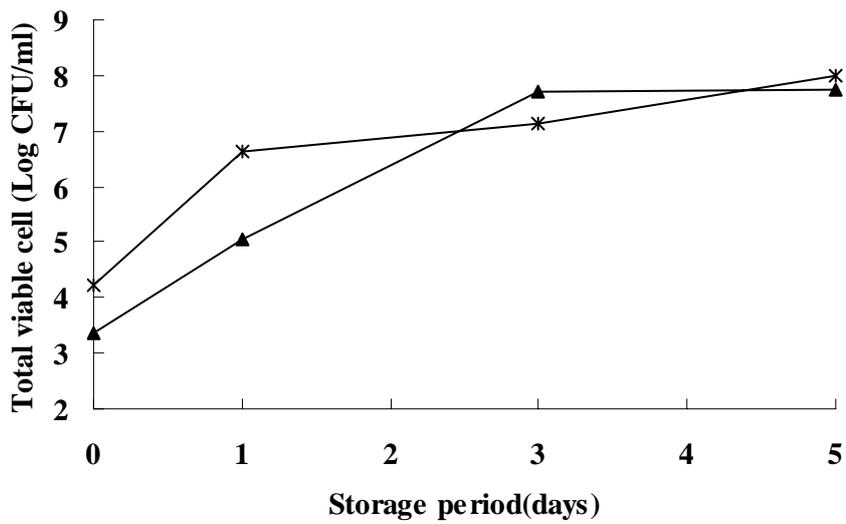
(20°C)

그림 83. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 새우살 생균수 변화.

-▲- 복합물질 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재



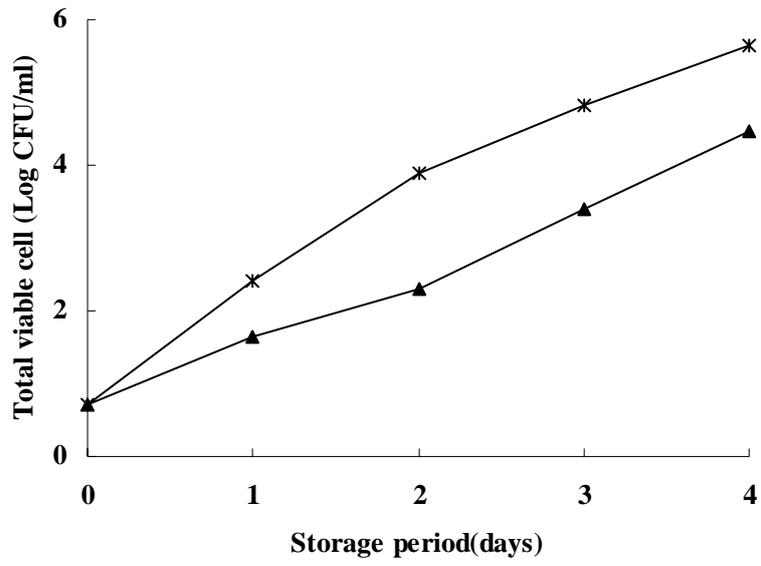
(10°C)



(20°C)

그림 84. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조갯살 생균수 변화.

-▲- 복합물질 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재



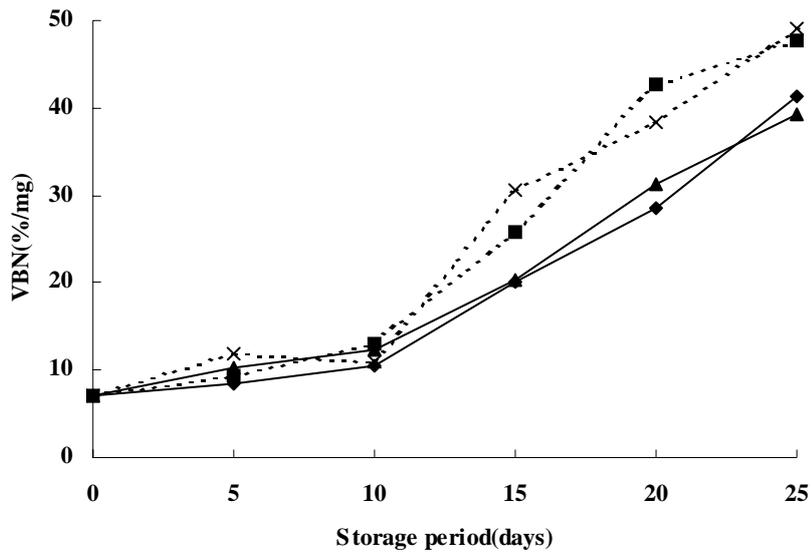
(10°C)

그림 85. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 멥게 생균수 변화.

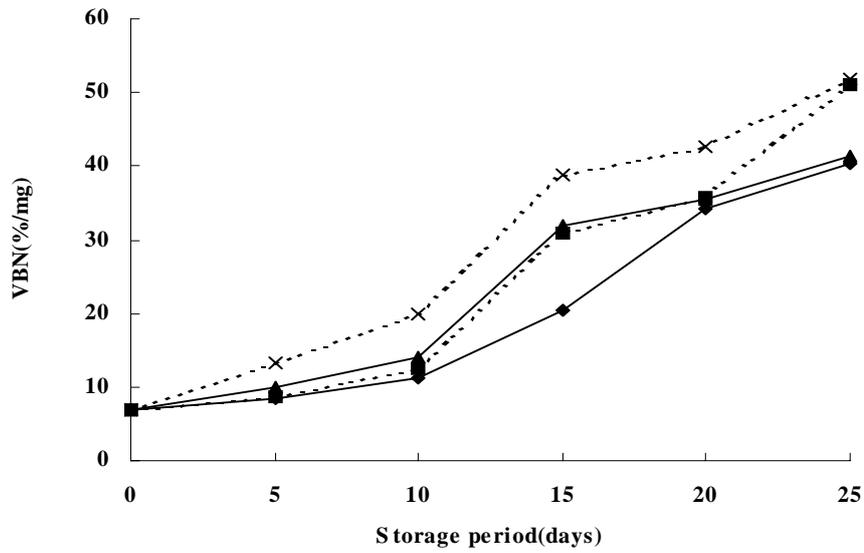
-▲- 복합농질 함유 기능성 포장재, -x- 일반 PE 포장재

(2) 휘발성 염기질소 변화

복합 처리 기능성 진공 PE포장재에 진공 및 함기 포장한 각 시료의 저장기간 및 온도에 따른 휘발성 염기질소의 변화를 그림 86~94에 나타내었다. 모든 실험구에서 생균수는 포장방법과는 상관없이 저장기간과 온도가 증가 할수록 휘발성 염기질소가 증가하였으나 복합 처리 기능성 진공 PE포장재는 일반 PE 포장재에 비해 휘발성 염기질소가 낮은 증가율을 나타내었다. 높은 저장 온도에서보다 낮은 저장 온도에서 더 큰 효과가 있었고 저장기간을 길게 두고 실험 한 것 보다 짧게 두고 실험 한 것이 더 효과적임을 알 수 있었다. 이 같은 결과는 생균수의 증식 억제 효과와 비슷한 경향으로 생균수의 증식은 휘발성 염기질소의 증가와 상관관계가 있는 것으로 나타났다.



(5°C)

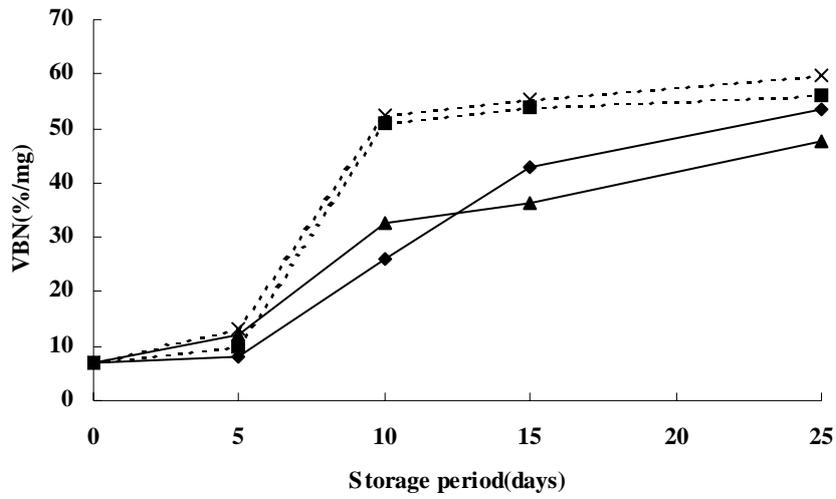


(25°C)

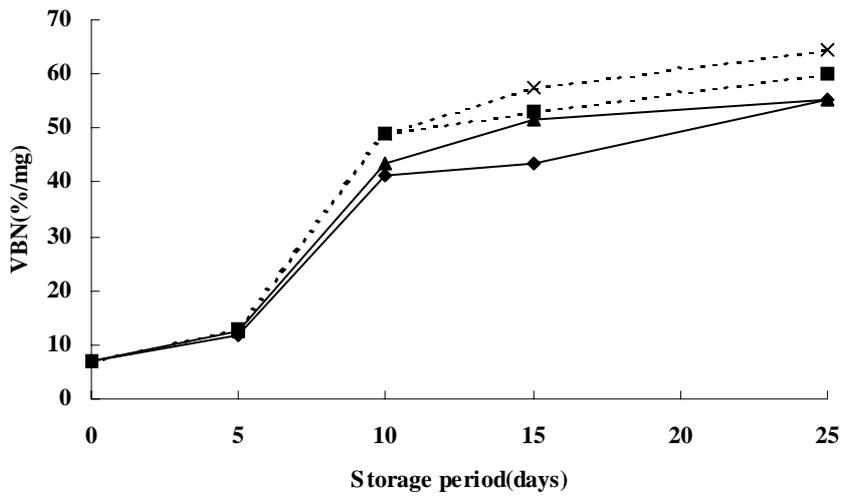
그림 86. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 튀김어묵 휘발성염기질소 변화.

◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)

▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(함기포장), ...×... 일반 PE 포장재(함기포장)



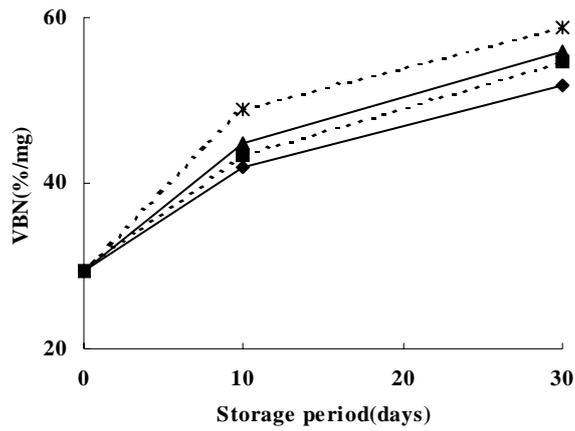
(5°C)



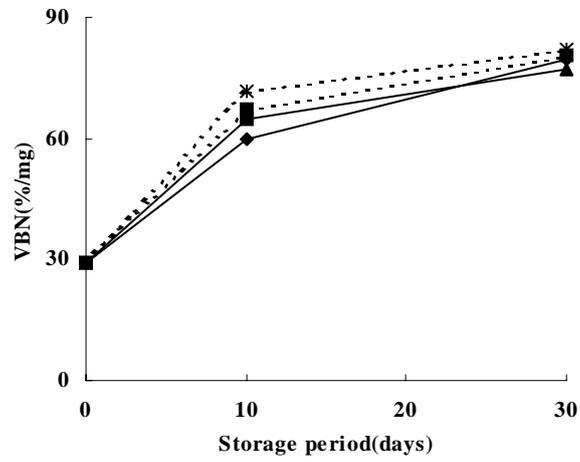
(10°C)

그림 87. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장고등어 휘발성염기질소 변화.

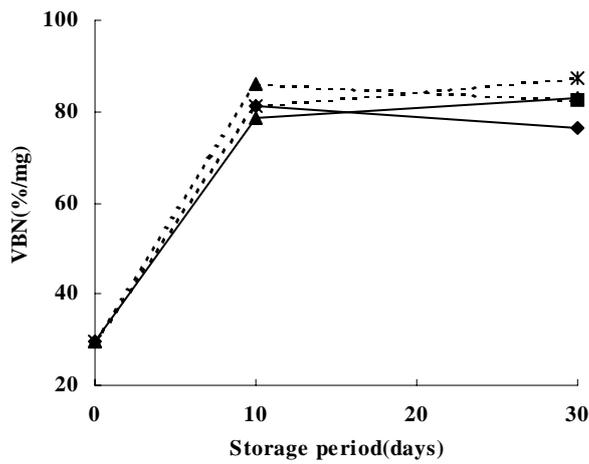
- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



(20°C)



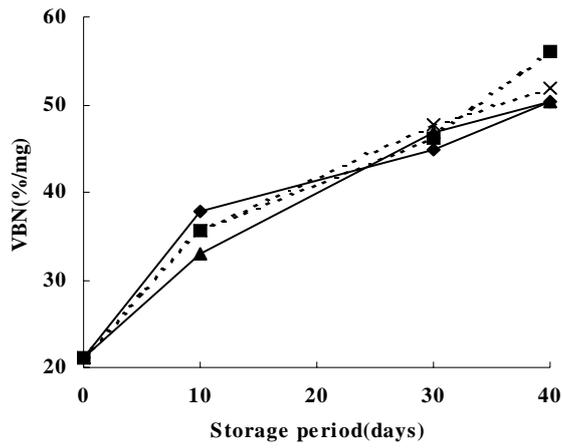
(30°C)



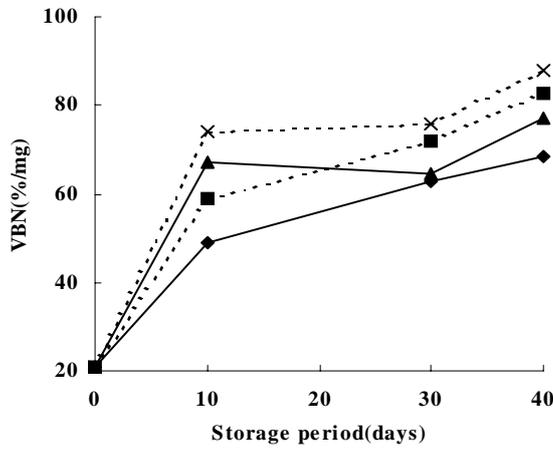
(40°C)

그림 88. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 건조오징어 휘발성염기질소 변화

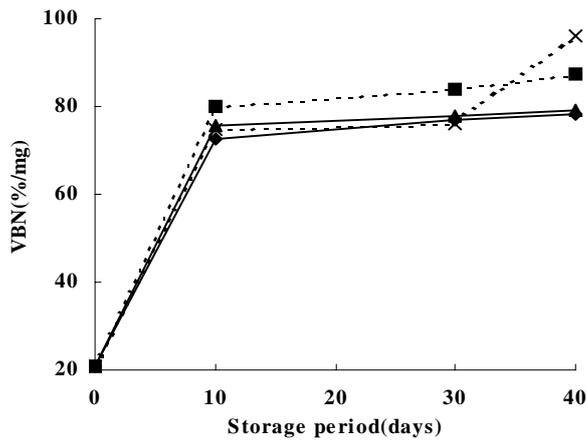
- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



(20°C)



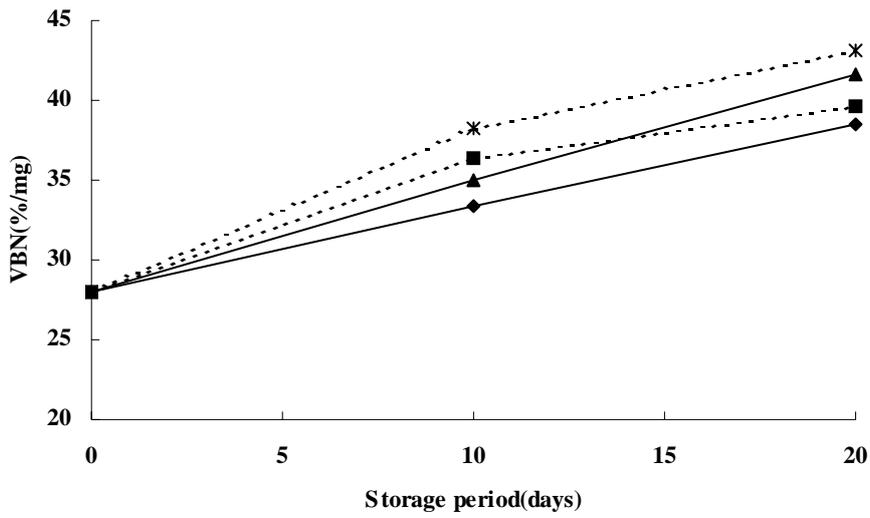
(30°C)



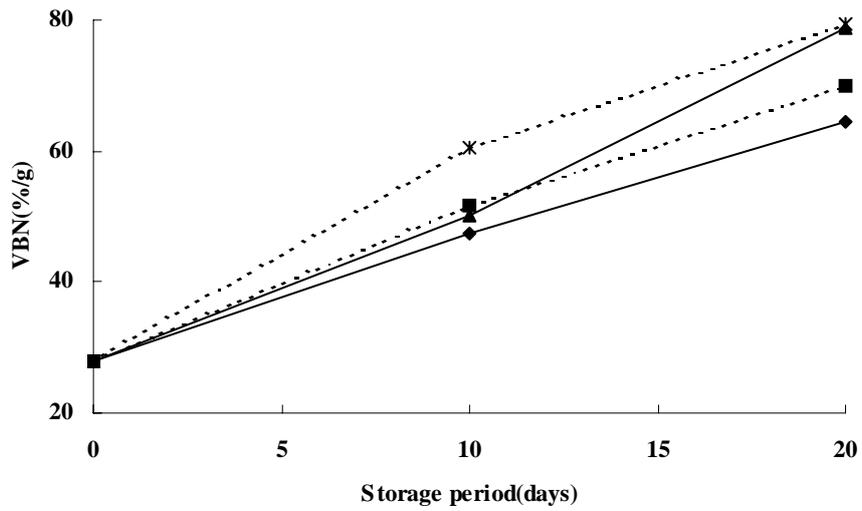
(40°C)

그림 89. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조미오징어 휘발성염기질소 변화.

- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



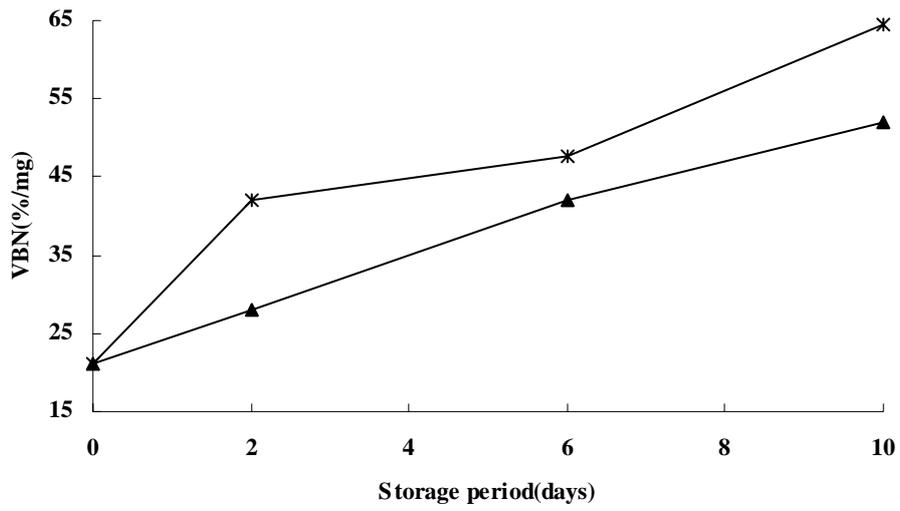
(5°C)



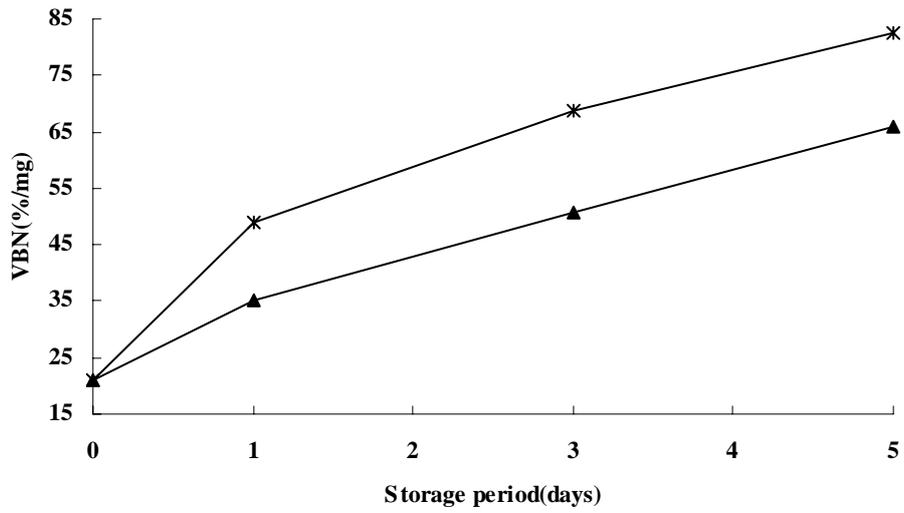
(15°C)

그림 90. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 반건조오징어 휘발성염기질소 변화.

- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



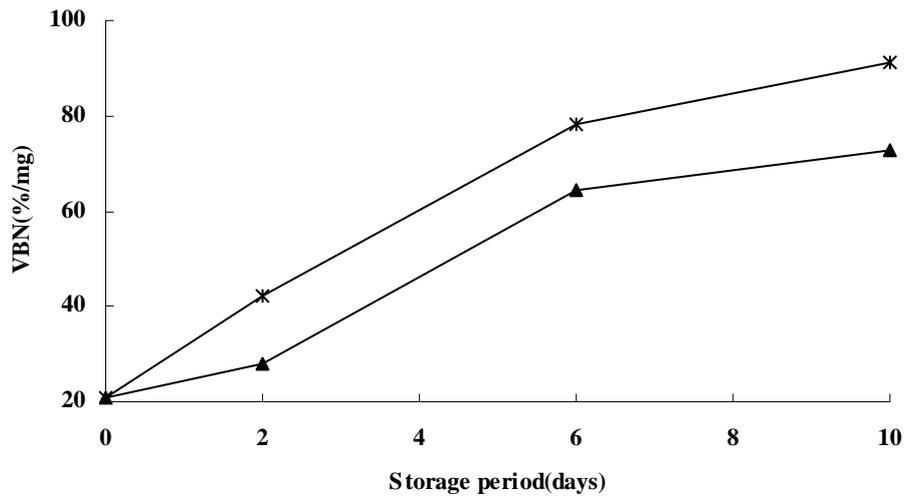
(10°C)



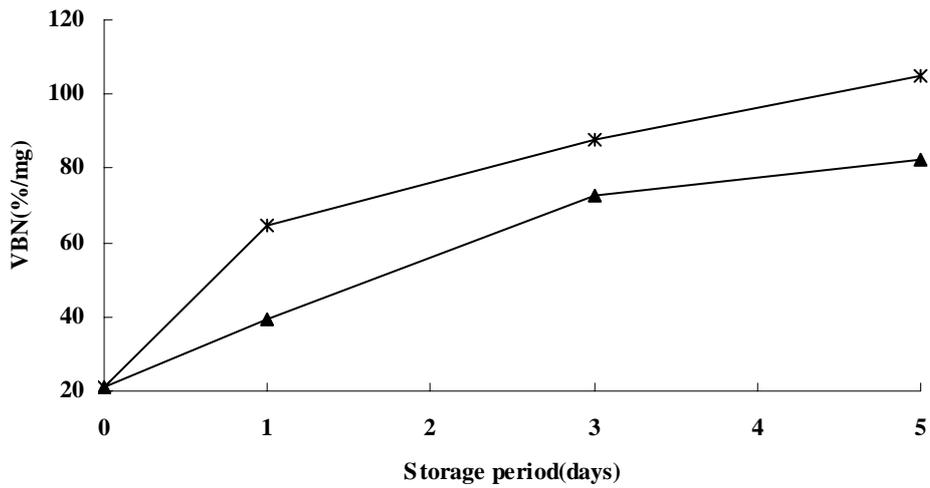
(20°C)

그림 91. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장삼치 휘발성염기질소 변화.

-▲- 복합물질 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재



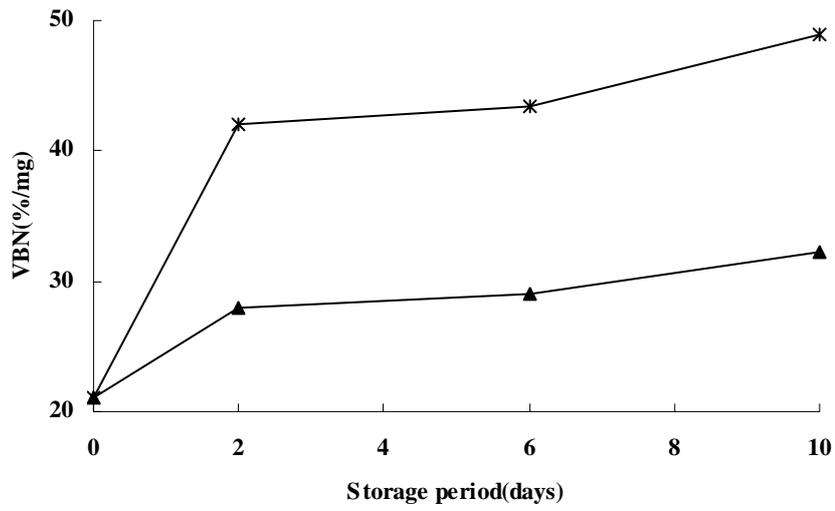
(5°C)



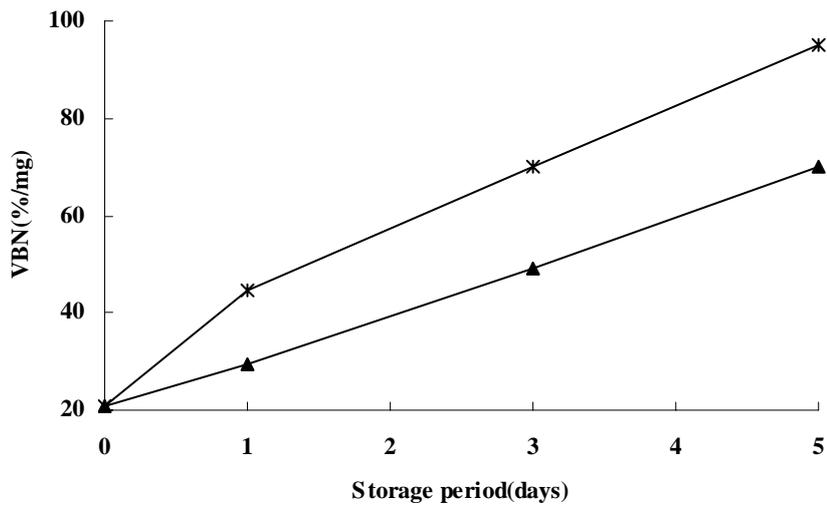
(10°C)

그림 92. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 새우살 휘발성염기질소 변화.

-▲- 복합물질 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재



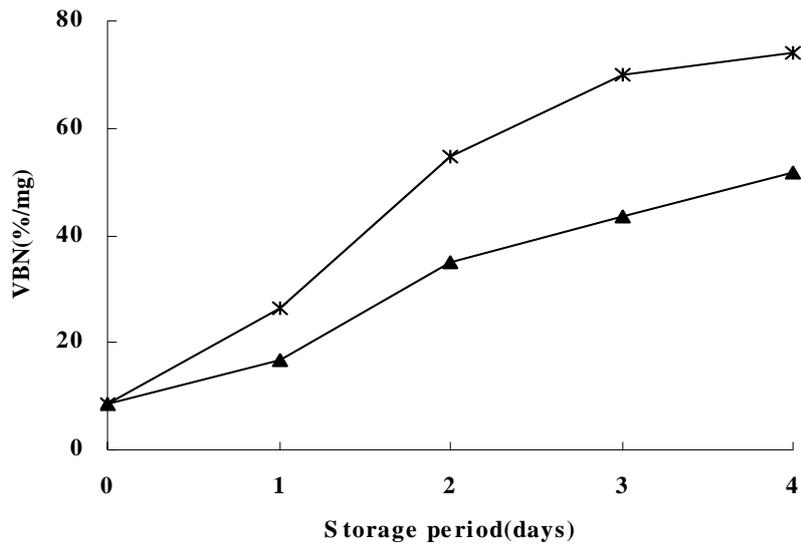
(5°C)



(10°C)

그림 93. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조갯살 휘발성염기질소 변화.

-▲- 복합물질 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재



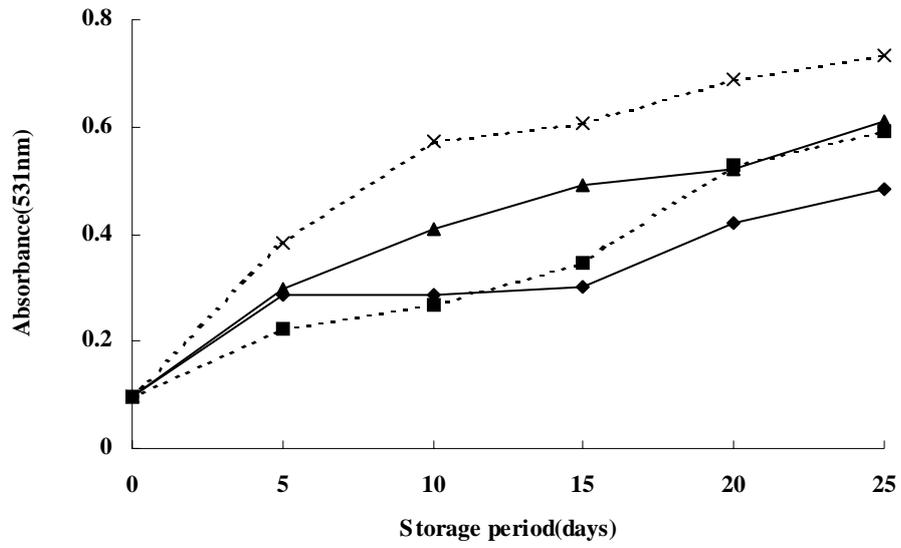
(10°C)

그림 94. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 멥게 휘발성염기질소 변화.

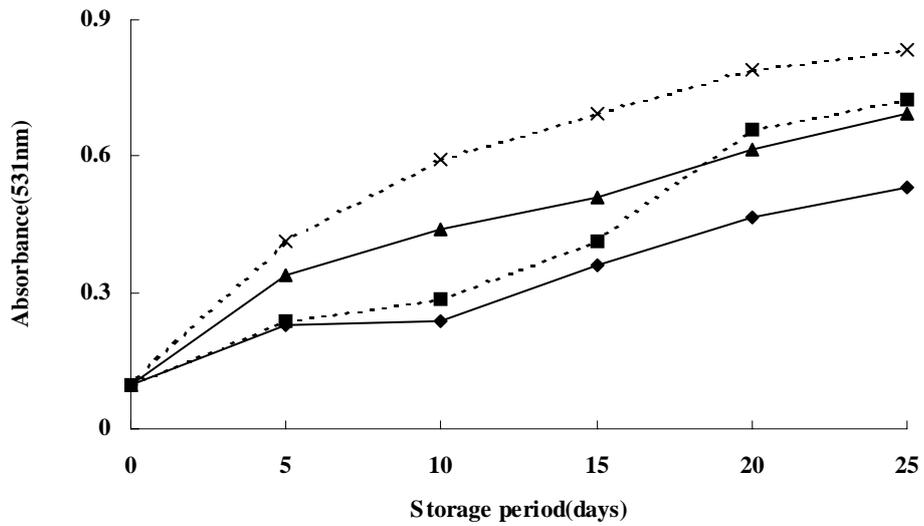
-▲- 복합물질 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재

(3) Thiobarbituric acid(TBA)가 변화

복합 처리 기능성 진공 PE포장재에 진공 및 합기 포장한 각 시료의 저장기간 및 온도에 따른 TBA가 변화를 그림 95~101에 나타내었다. 대부분의 시료에서 복합 처리 기능성 진공 PE포장재에 저장한 실험군이 일반 PE 포장재에 저장한 대조군 보다 TBA가가 낮게 나타났다. 진공 및 합기 포장에서 진공 포장이 합기 포장보다 효과가 있는 것으로 나타나 TBA가는 포장재의 접촉과 관계가 있는 것으로 보인다. 저장기간을 짧게 두고 저장한 시료에서 더 효과가 있는 것으로 나타나 생균수나 휘발성 염기질소 값과 비슷한 결과를 보여 산가 또한 식품의 저장과 깊은 관련이 있는 것으로 나타났다.



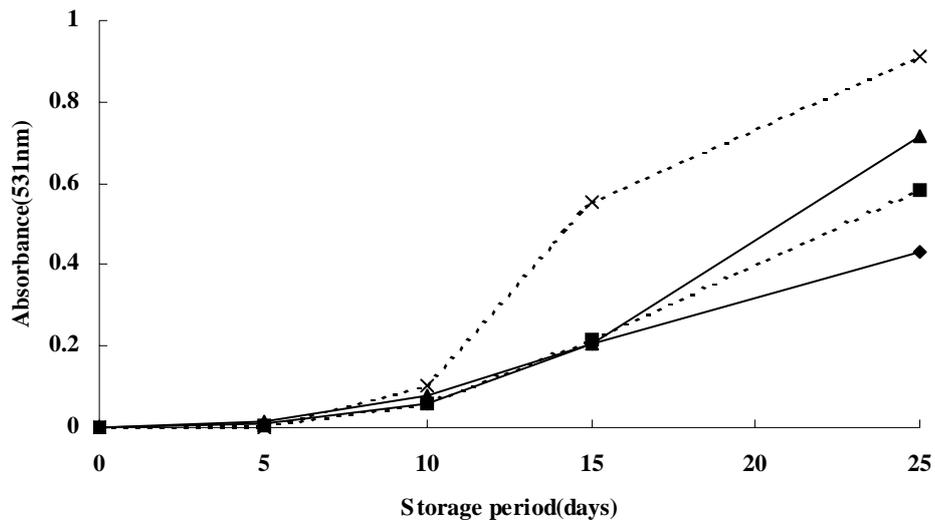
(5°C)



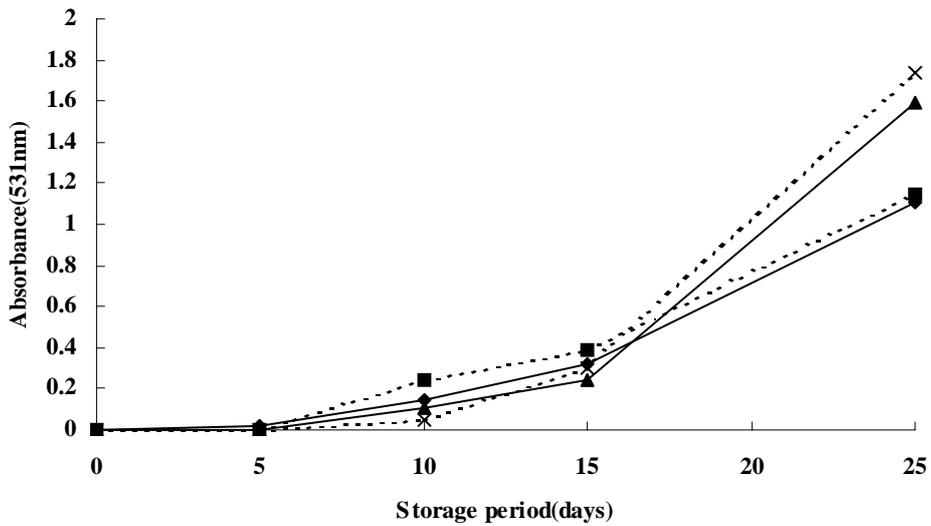
(25°C)

그림 95. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 튀김어묵 TBA가 변화.

- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



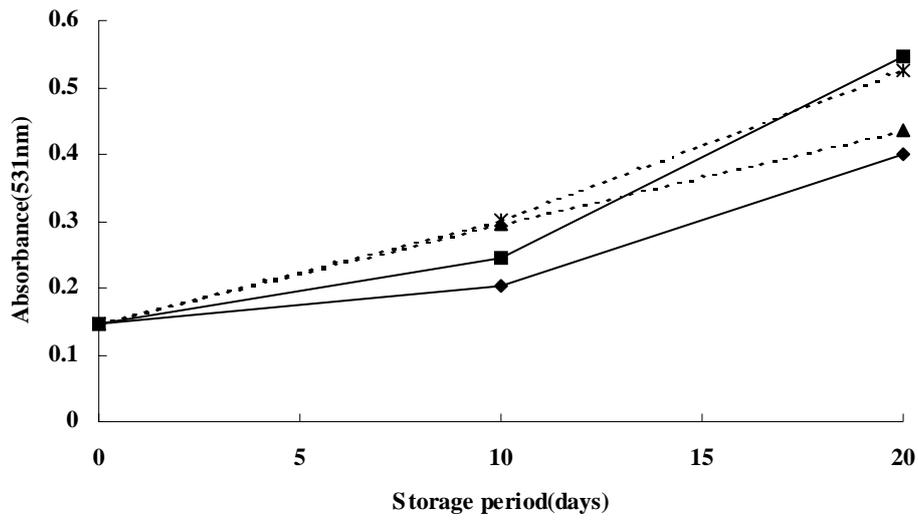
(5°C)



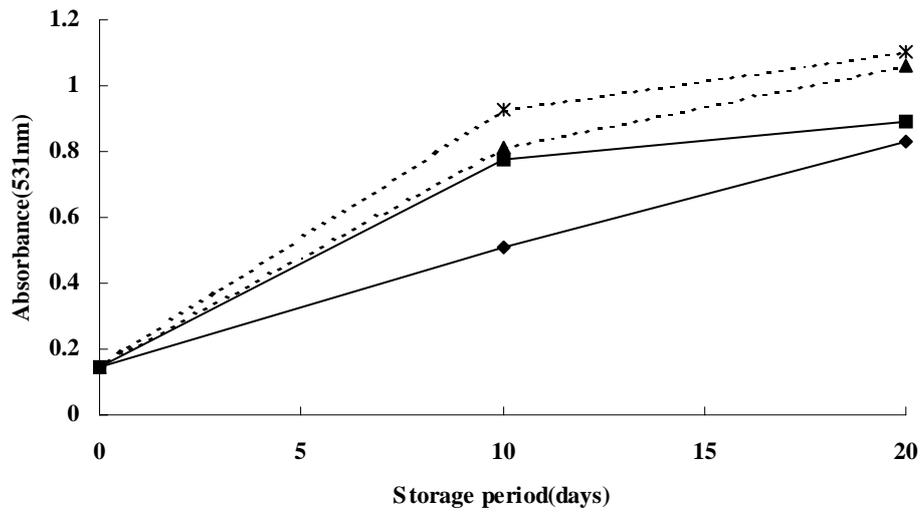
(10°C)

그림 96. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장고등어 TBA가 변화.

- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



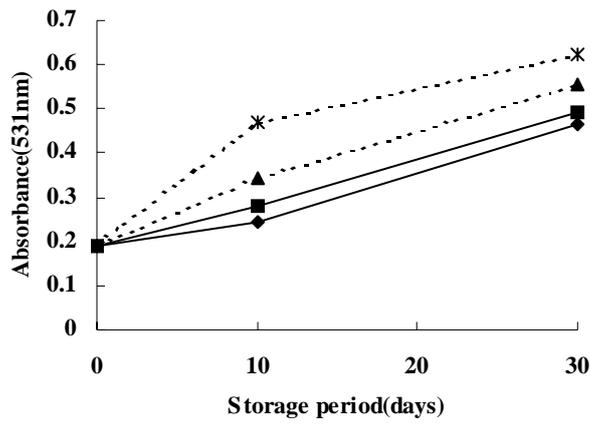
(5°C)



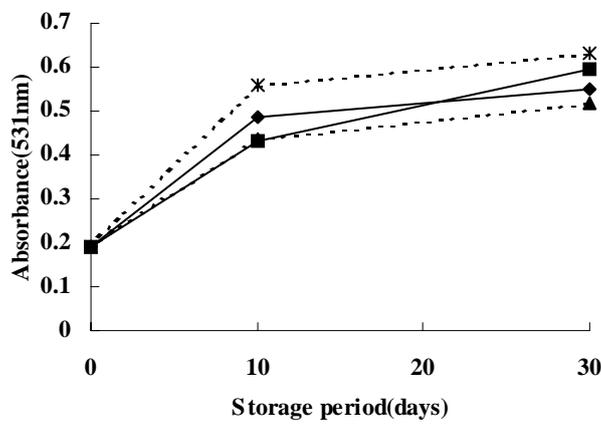
(15°C)

그림 97. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 반건조오징어 TBA가 변화.

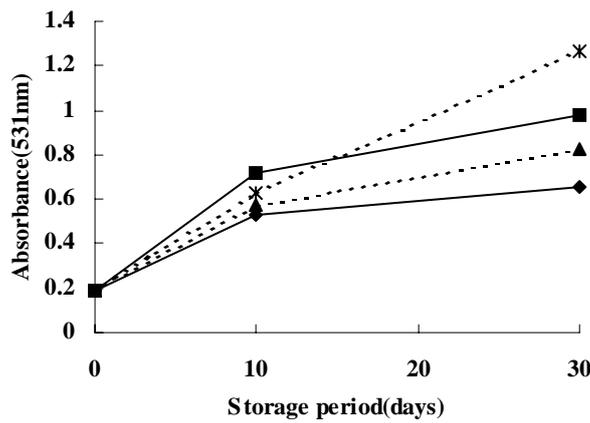
- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...▲... 일반 PE 포장재(진공포장)
- 복합물질 함유 기능성 포장재(함기포장), ...×... 일반 PE 포장재(함기포장)



(20°C)



(30°C)



(40°C)

그림 98. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 건조오징어 TBA가 변화.

- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...▲... 일반 PE 포장재(진공포장)
- 복합물질 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)

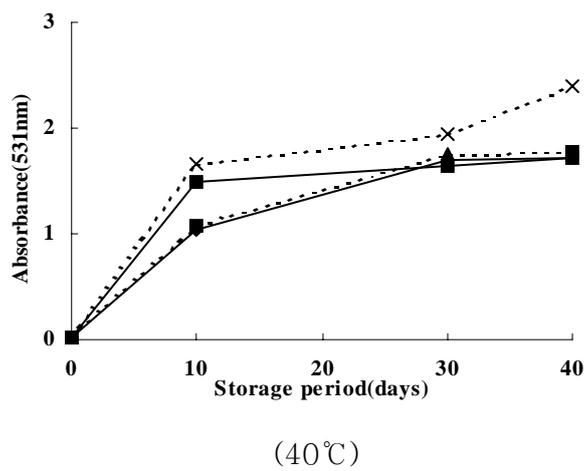
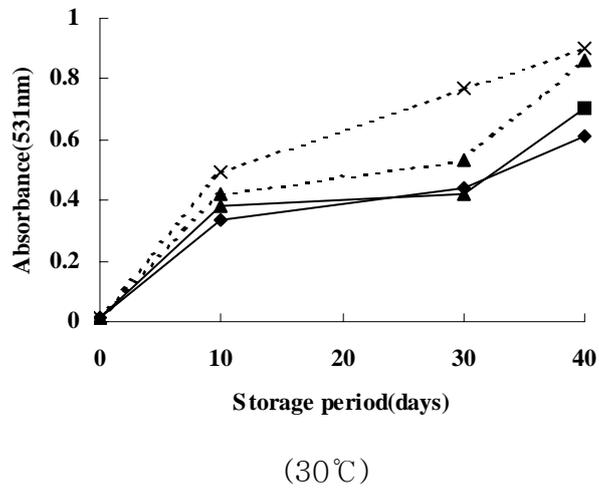
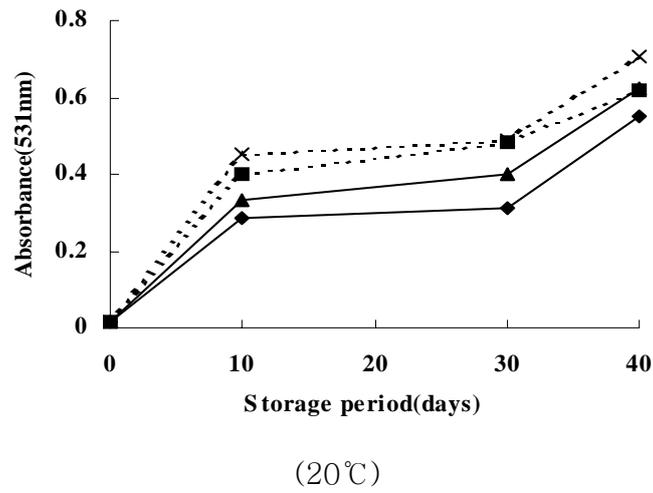
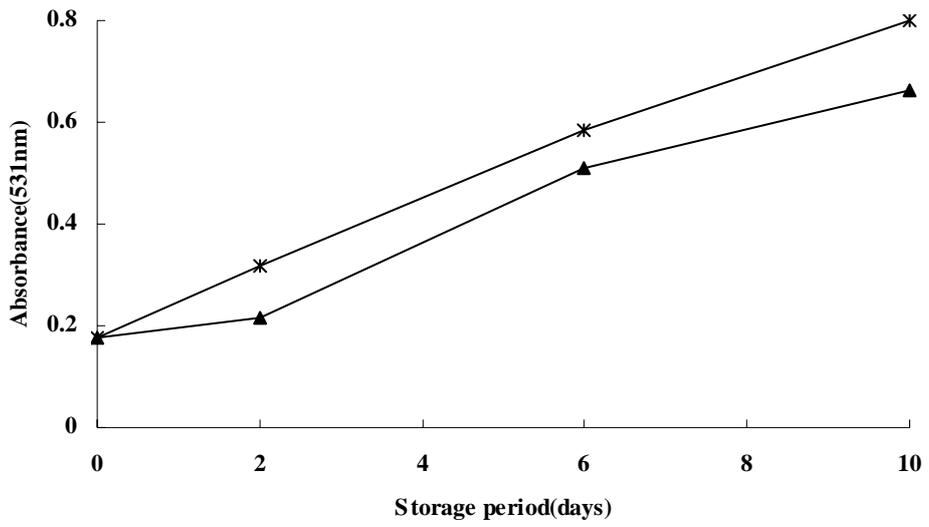
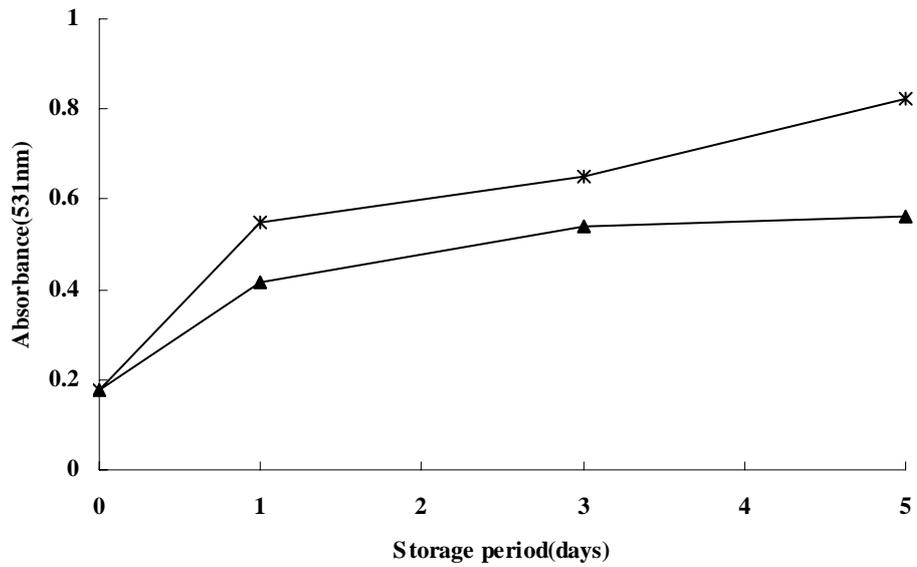


그림 99. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조미오징어 TBA가 변화.

-◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...▲... 일반 PE 포장재(진공포장)
 -■- 복합물질 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



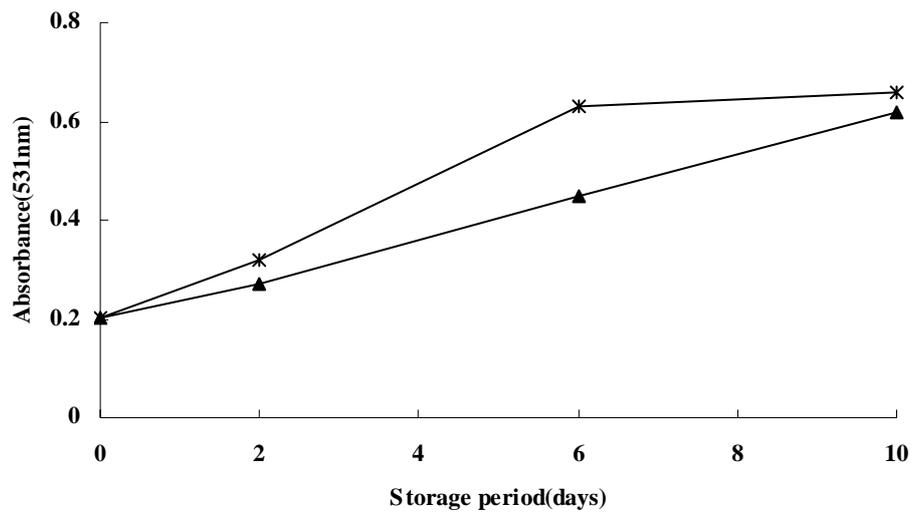
(10°C)



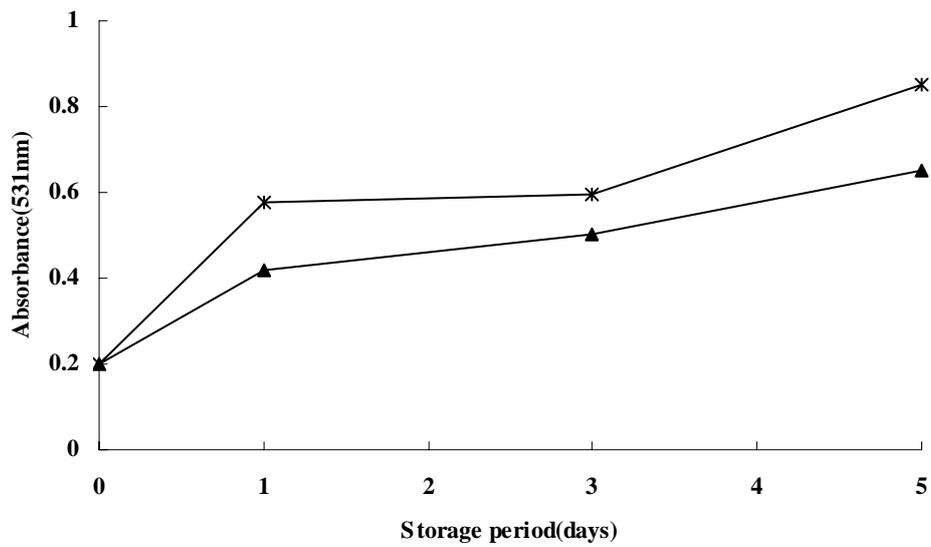
(20°C)

그림 100. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 새우살 TBA가 변화.

-▲- 복합물질 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재



(5°C)



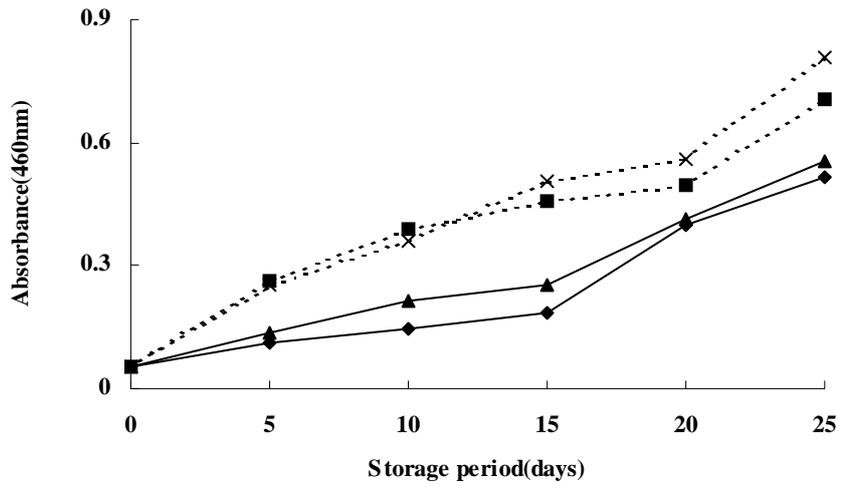
(10°C)

그림 101. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조갯살 TBA가 변화.

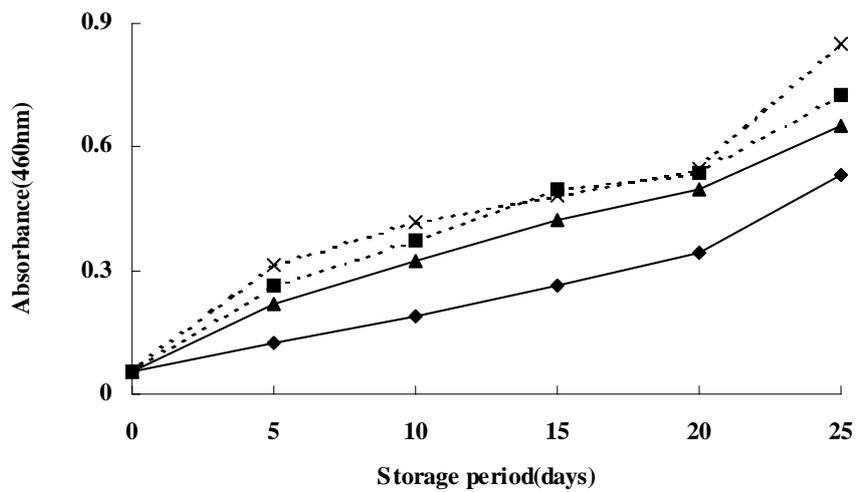
-▲- 복합물질 함유 기능성 포장재, -*- 일반 PE 포장재

(4) 갈변도 변화

복합 처리 기능성 진공 PE포장재에 진공 및 함기 포장한 각 시료의 저장기간 및 온도에 따른 갈변도 변화를 그림 102~108에 나타내었다. 항갈변 포장재로 저장한 실험군은 대조군과 크게 차이가 없었던 것과는 달리 복합 처리 기능성 진공 PE포장재에 저장한 실험군이 일반 PE 포장재에 저장한 대조군 보다 갈변도가 낮게 나타나 효과가 있는 것으로 나타났다. 또한 포장방법을 달리한 경우 진공 포장이 함기포장보다 갈변도가 낮게 나타남을 알 수 있었다.



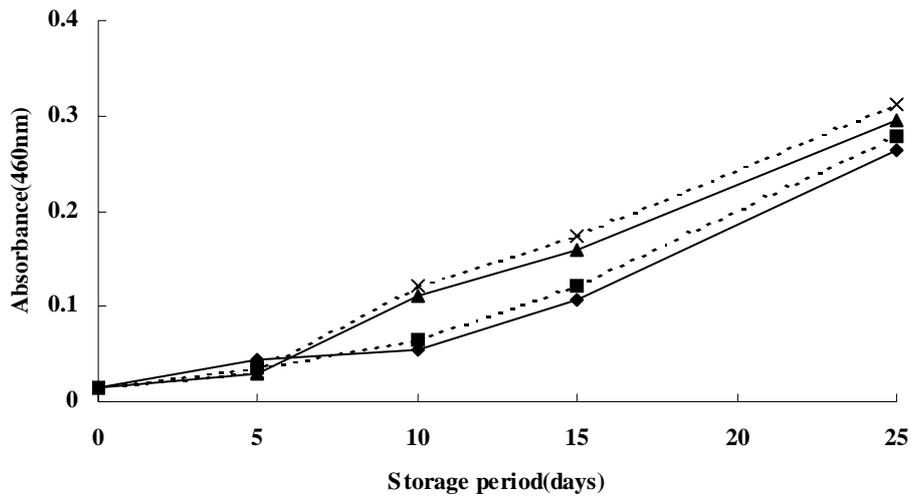
(5°C)



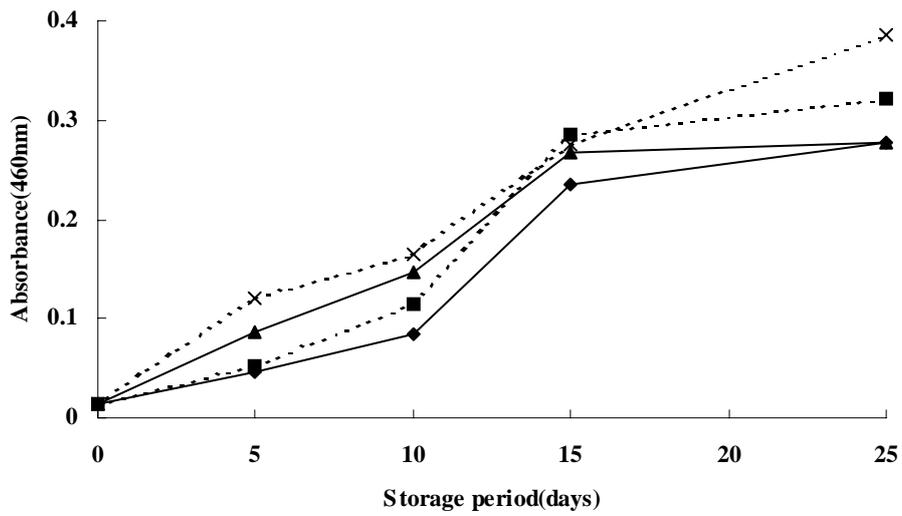
(25°C)

그림 102. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 튀김어묵 갈변도 변화.

- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(함기포장), ...×... 일반 PE 포장재(함기포장)



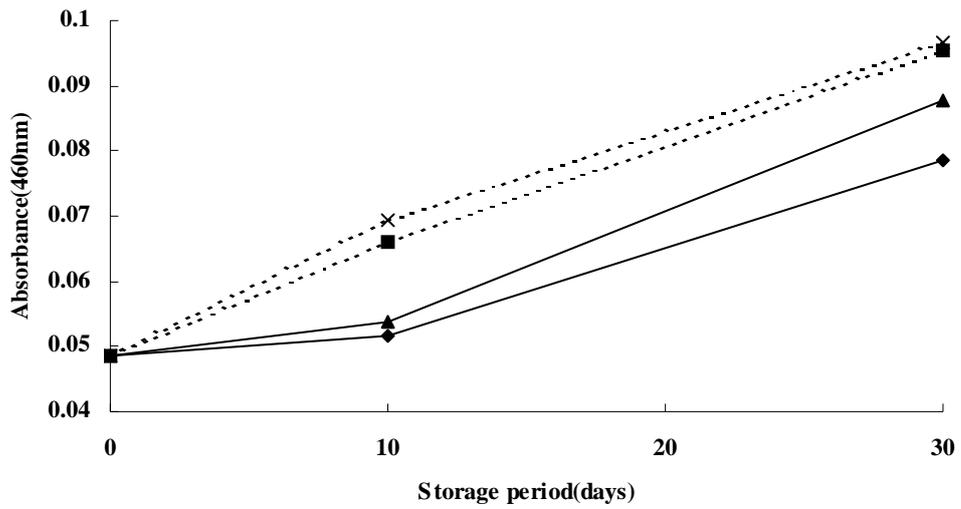
(5°C)



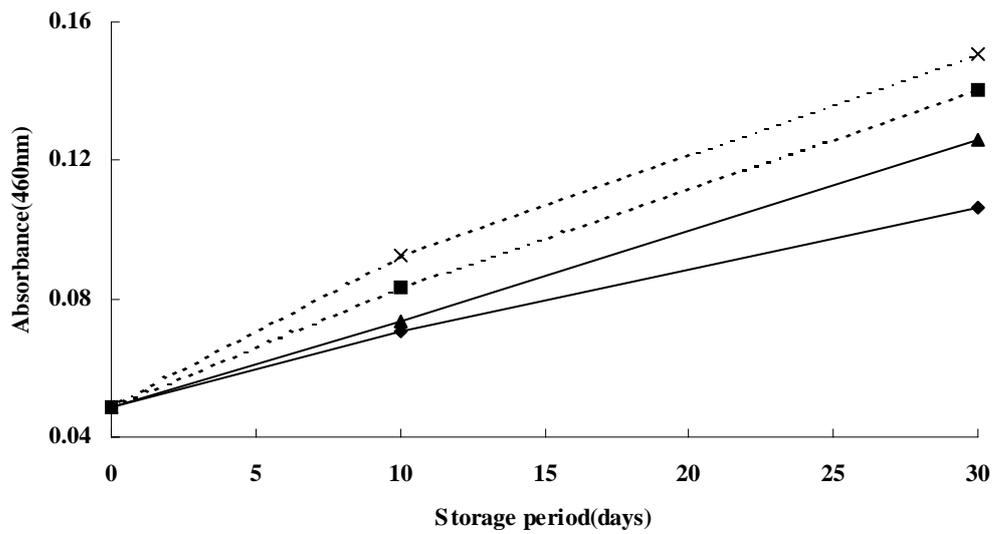
(10°C)

그림 103. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 염장고등어 갈변도 변화.

- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(함기포장), ...×... 일반 PE 포장재(함기포장)



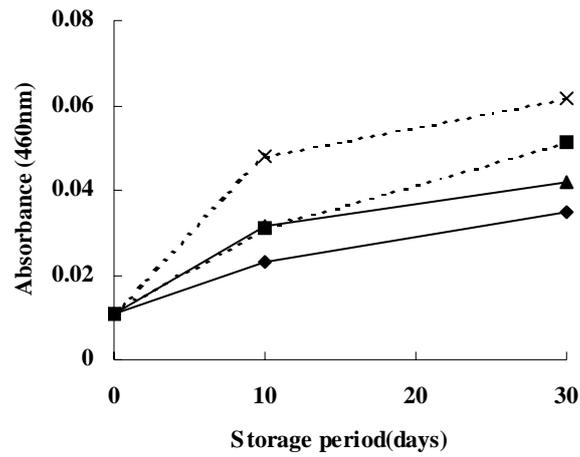
(5°C)



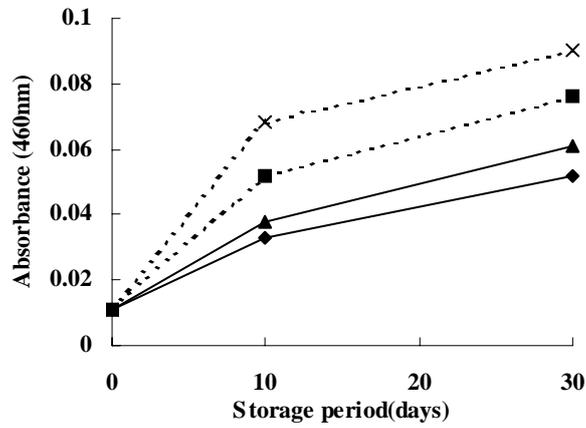
(10°C)

그림 104. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 반건조오징어 갈변도 변화.

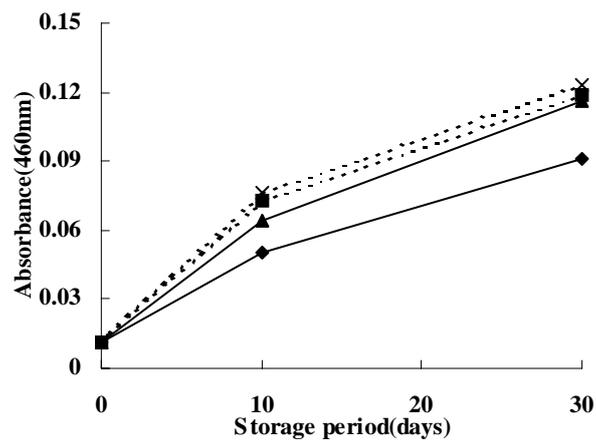
- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(함기포장), ...×... 일반 PE 포장재(함기포장)



(20°C)



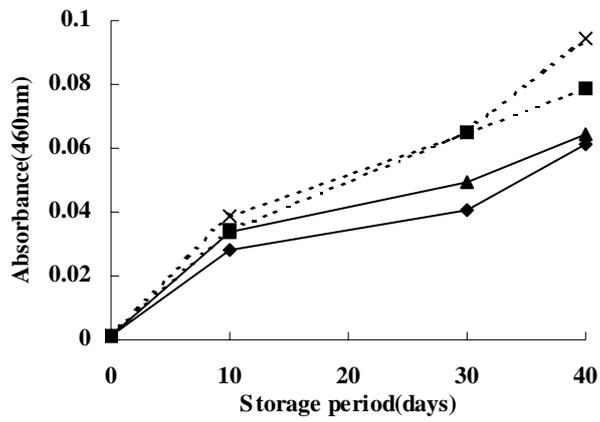
(30°C)



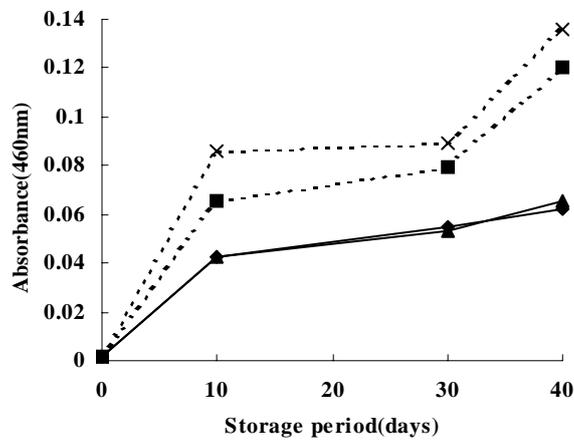
(40°C)

그림 105. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 건조오징어 갈변도 변화.

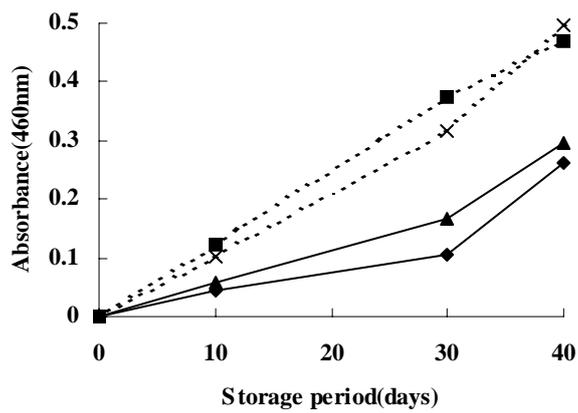
- ◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
- ▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(합기포장), ...×... 일반 PE 포장재(합기포장)



(20°C)



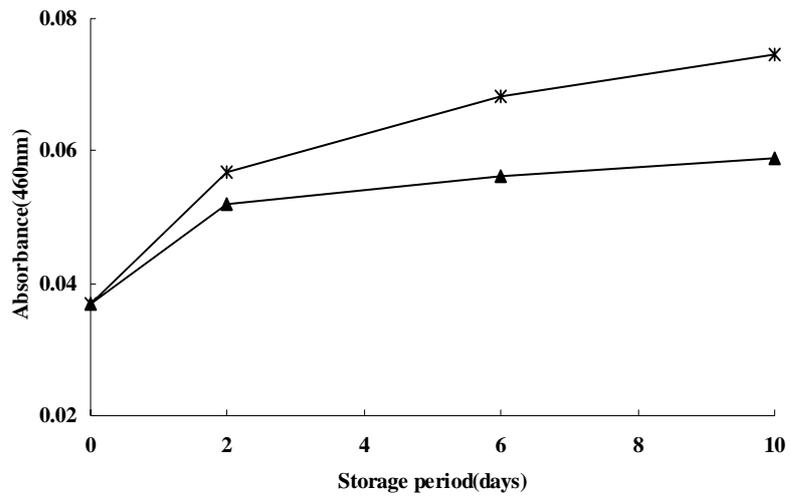
(30°C)



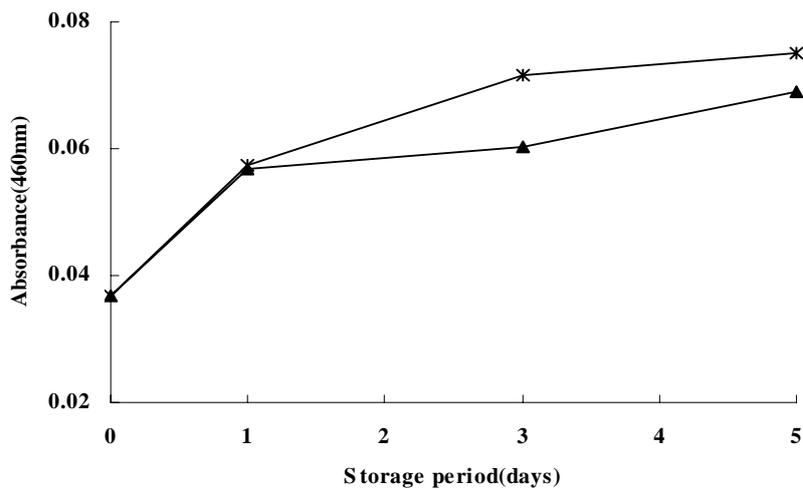
(40°C)

그림 106. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조미오징어 갈변도 변화.

-◆- 복합물질 함유 기능성 포장재(진공포장), ...■... 일반 PE 포장재(진공포장)
 -▲- 복합물질 함유 기능성 포장재(함기포장), ...×... 일반 PE 포장재(함기포장)



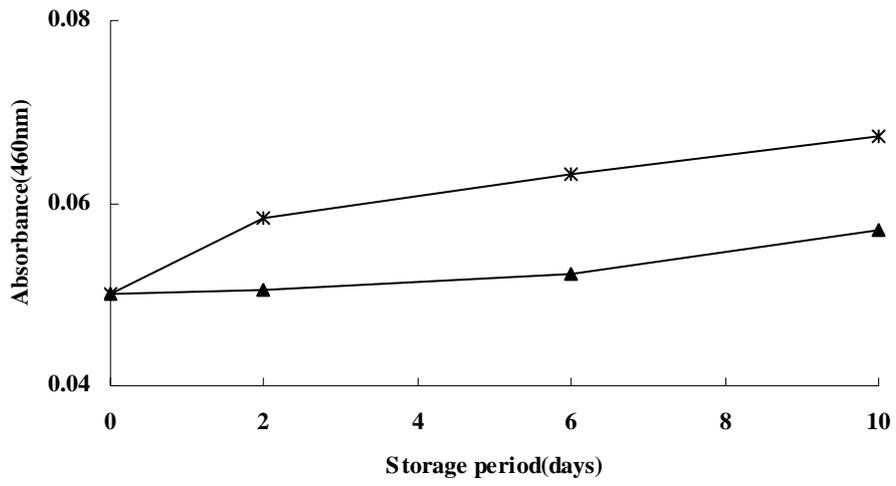
(10°C)



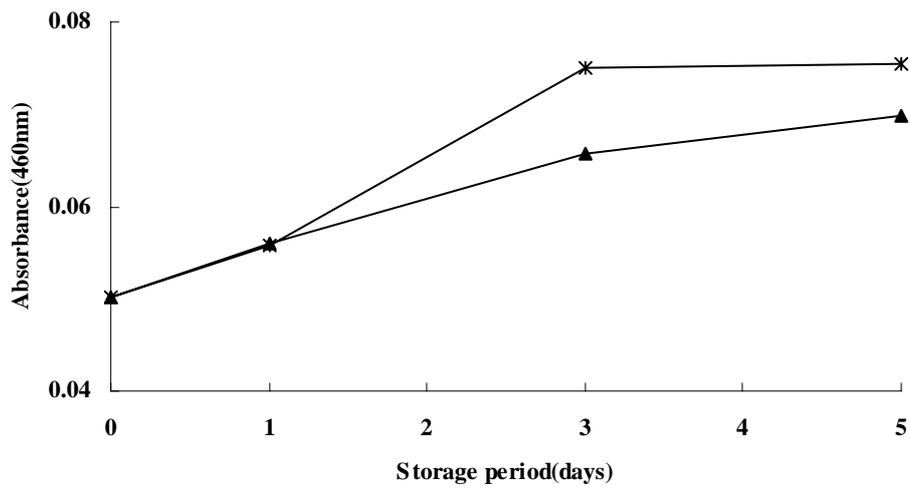
(20°C)

그림 107. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 새우살 갈변도 변화.

-▲- 복합물질 함유 기능성 포장재, -×- 일반 PE 포장재



(10°C)



(20°C)

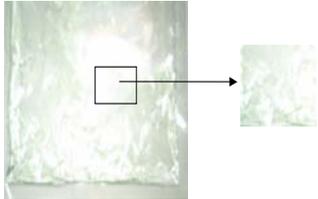
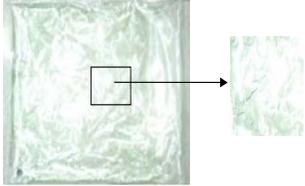
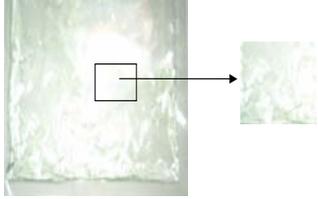
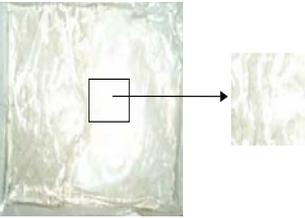
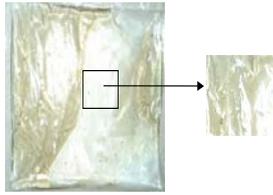
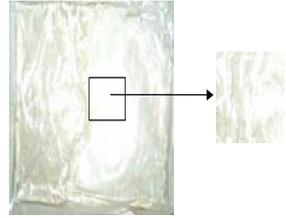
그림 108. 복합 처리 기능성 진공 PE포장재로 포장한 조갯살 갈변도 변화.

-▲- 복합물질 함유 기능성 포장재, -*- 일반 PE 포장재

3. 기능성 진공 PE 필름의 내열성 검토

기능성 진공 PE 필름의 내열성 및 안전성 검토를 위해 100℃에서 10, 20, 30분간 가열하였고 121℃ 1기압에서 15분 동안 고압 가열하였다. 100℃에서 10분 이상 가열하였을 경우에도 크게 변형되지 않는 것을 확인하였으며, 121℃에서 15분간 고온고압시에도 변형은 일어나지 않았다 (표 65). LDPE는 -50-100℃ 온도사이에서 사용이 가능하며, Nylon은 약 140℃까지 견디는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에 가공된 기능성 적층 포장재는 내층에는 LDPE를, 외층에는 Nylon을 사용하여 lamination을 한 형태로 고온에서도 사용 가능한 것으로 나타났다.

표 65. 기능성 진공 PE 필름의 열탕처리 후 변형상태

기능성적층포장재 기능성물질	가열온도 (℃)	가열시간 (min)	변형상태	고온가압처리후 변형된 모습
Tocopherol	100	10	○	
		20	○	
		30	○	
	121	15	▲	
벤조트리아졸	100	10	○	
		20	○	
		30	○	
	121	15	▲	
키토산	100	10	○	
		20	○	
		30	○	
	121	15	▲	
은지올라이트	100	10	○	
		20	○	
		30	○	
	121	15	▲	
목초액	100	10	○	
		20	○	
		30	○	
	121	15	▲	
복합처리	100	10	○	
		20	○	
		30	○	
	121	15	▲	

○ 외관 우수; ▲ 외관 보통

4. 항산화 및 항균 복합기능성 진공 PE 필름의 제조 및 효능 검토

식품의 품질 안정성에 영향을 미치는 주요 요인으로는 산소, 빛, 수분 및 미생물 작용 등이 복합적으로 진행되어 식품가치의 저하로 이루어지기 때문에 항산화 및 항균 기능성 진공 PE 필름은 단독으로는 항산화 및 항균 효과를 극대화할 수 없는 것으로 판단되어 항균 및 항산화 효과의 복합적 발현을 위하여 항산화 및 항균 물질을 농도 수준별로 첨가하여 최종 복합 진공 PE 필름을 가공하였다.

가. 기능성분 강화 복합 진공 PE 필름의 가공

복합 진공 PE 필름은 항균활성이 우수한 키토산과 항산화 기능성 물질인 Tocopherol, 항방청 소재인 VCI와 항균효과가 있는 솔베이트를 기능성물질 종류별 및 첨가 수준별로 하여 적층포장재 제조 방법으로 총 6종의 복합 진공 PE 필름을 제조하였다(표 66).

표 66. 기능성물질 종류별 및 첨가 수준에 따른 복합 진공 PE 필름 Formular

구 분	외 층	내 층	Formular 1		
			Chemicals	MB 농도(%)	(W/W,%)
복합 1	20 μ	30 μ	Tocopherol	3.25	0.3
			Ag Zeolite	10	2.0
복합 2	20 μ	30 μ	Tocopherol	3.25	0.3
			키토산	6.9	0.2
복합 3	30 μ	50 μ	VCI	5.0	0.1
			키토산	6.9	0.2
복합 4	30 μ	50 μ	VCI	5.0	0.14
			Tocopherol	3.25	0.3
복합 5	20 μ	30 μ	Tocopherol	3.25	0.3
			Sorbate	5.0	0.2
복합 6	20 μ	30 μ	Rosin	20	2.4
			키토산	6.9	0.2

나. 기능성분 강화 복합 진공 PE 필름의 기능성물질 함유량 및 인장강도 측정

복합 진공 PE 필름의 Methylene chloride을 추출용매로 하여 3시간 정도 추출한 다음 추출액의 일정량을 HPLC에 주입하여 포장재에 함유되어 있는 기능성물질의 함유량을 분석하였다. 복합 진공 PE 필름에 함유되어 있는 기능성물질은 원시료에 비해 20-30% 정도 소실된 것으로 보이며 이는 진공 PE 필름 가공시 lamination 과정 중에서 고온에 의한 기능성물질이 소실된 것으로 보인다. 복합 진공 PE 필름의 인장강도는 기능성 물질 함유량에 따라서 약간의 변화를 나타내었지만 눈에 띄는 큰 변화는 나타나지 않았다. 다만 가로방향보다 세로방향에서 인장강도가 더 높은 것으로 나타났다.

표 67. 복합 진공 PE 필름의 기능성물질 함유량

구분	기능성물질	기능성물질 함유량 (mg/100g)	인장강도 (Kg/cm ²)
복합 1	토코페롤	280.8	세로방향 208
	은지올라이트	1400	가로방향 158
복합 2	토코페롤	27.3	세로방향 248
	키토산	92.4	가로방향 109
복합 3	VCI	70.0	세로방향 250
	키토산	96.6	가로방향 155
복합 4	VCI	98.0	세로방향 202
	토코페롤	44.8	가로방향 123
복합 5	토코페롤	54.6	세로방향 333
	Sorbate	140.3	가로방향 204
복합 6	Rosin	720.0	세로방향 204
	키토산	483.0	가로방향 164

다. 기능성분 강화 복합 진공 PE 필름의 항산화 및 항균 효과

(1) 복합 진공 PE 필름의 항균 효과

복합 진공 PE 필름의 항균효과를 검토하기 위하여 포장재 표면적을 25cm²으로 제조한 다음 *Staphylococcus aureus*(ATCC 6538)는 1.3×10⁵/mL로, *E. coli* (ATCC 25922)는 1.2×10⁵/mL로 접종하여 35℃에서 24 시간 정치배양 후 생균수를 측정하여 복합 진공 PE 필름의 항균 효과를 측정하였으며, 그 결과 표 68 에 나타내었다.

표 68. 복합 진공 PE 필름의 *Staphylococcus aureus* 및 *E. coli*에 대한 항균효과

	균주	저장기간		감소율 (%) ¹⁾
		0 hr	24 hr	
대조구	<i>S. aureus</i>	1.3×10 ⁵	5.9×10 ⁶	
	<i>E. coli</i>	1.2×10 ⁵	5.8×10 ⁶	
복합 1	<i>S. aureus</i>	1.3×10 ⁵	<10	99.9
	<i>E. coli</i>	1.2×10 ⁵	1.1×10 ⁶	81.2
복합 2	<i>S. aureus</i>	1.3×10 ⁵	<10	99.9
	<i>E. coli</i>	1.2×10 ⁵	<10	99.9
복합 3	<i>S. aureus</i>	1.3×10 ⁵	2.9×10 ⁴	95.1
	<i>E. coli</i>	1.2×10 ⁵	5.7×10 ⁶	90.1
복합 4	<i>S. aureus</i>	1.3×10 ⁵	2.8×10 ⁵	52.3
	<i>E. coli</i>	1.2×10 ⁵	3.0×10 ⁶	48.2
복합 5	<i>S. aureus</i>	1.3×10 ⁵	1.0×10 ⁵	82.5
	<i>E. coli</i>	1.2×10 ⁵	1.6×10 ⁶	72.3
복합 6	<i>S. aureus</i>	1.3×10 ⁵	1.0×10 ⁴	98.2
	<i>E. coli</i>	1.2×10 ⁵	1.4×10 ⁵	97.6

¹⁾ 대조구 대비 감소율(%)

복합 진공 PE 필름은 항균효과를 보다 정밀하게 검토하고자 *F. oxysporum*을 10^7 CFU/mL 정도로 조정된 배양액 0.1 mL을 명태육에 첨가하여 잘 혼합한 다음 복합 진공 PE 필름별로 포장한 후 37°C에서 24시간 저장한 다음 포장재별 생균수를 측정하여 항균활성을 평가하였다. 복합 진공 PE 필름은 일반 PE 필름에 비해 항균효과가 좋았으며, 특히 복합 2 및 복합 6은 다른 기능성 물질 첨가 포장재에 비해 70%이상 *F. oxysporum*의 증식을 억제시켰다 (그림 109).

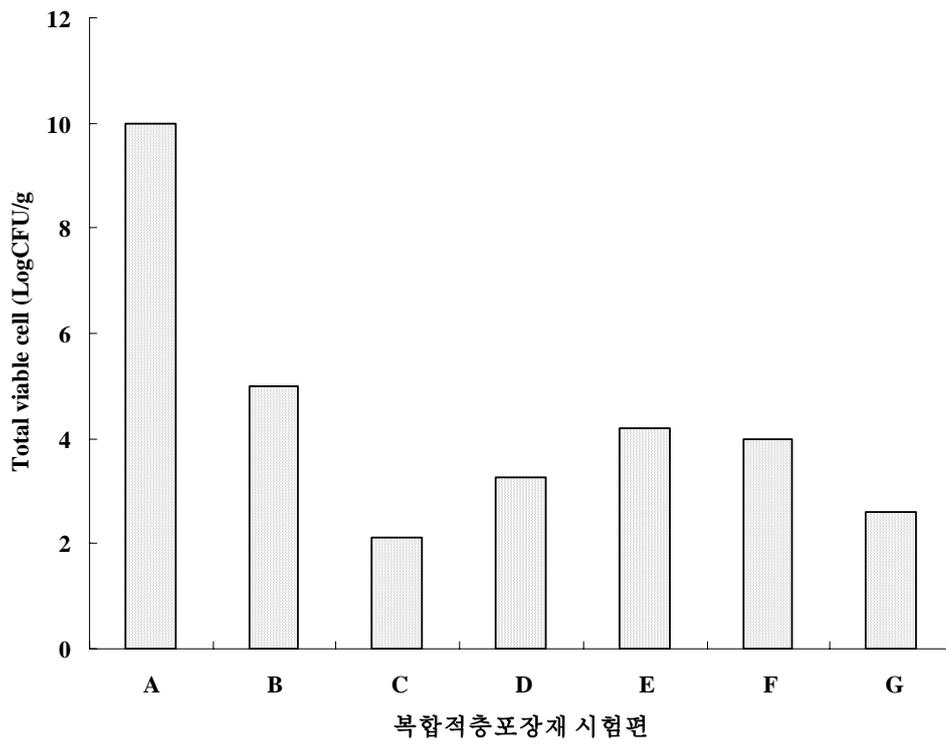
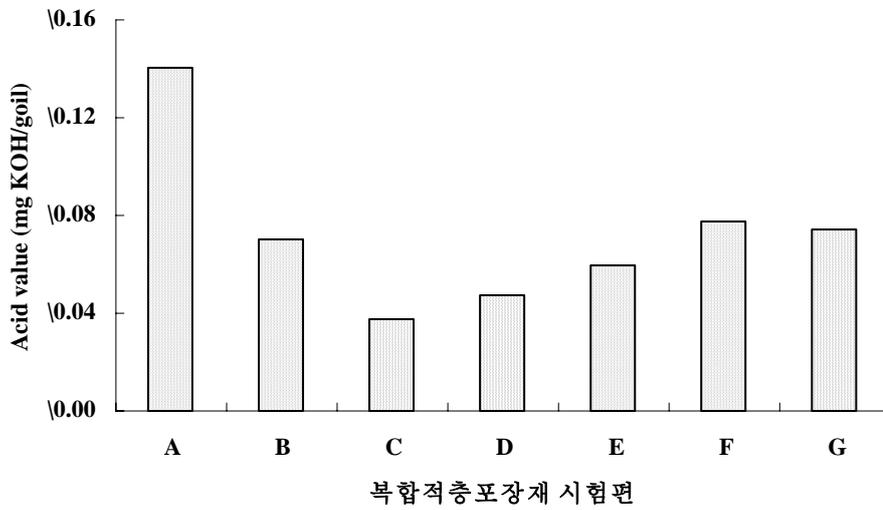


그림 109. 복합 진공 PE 필름의 *F. oxysporum* 증식 억제 효과.

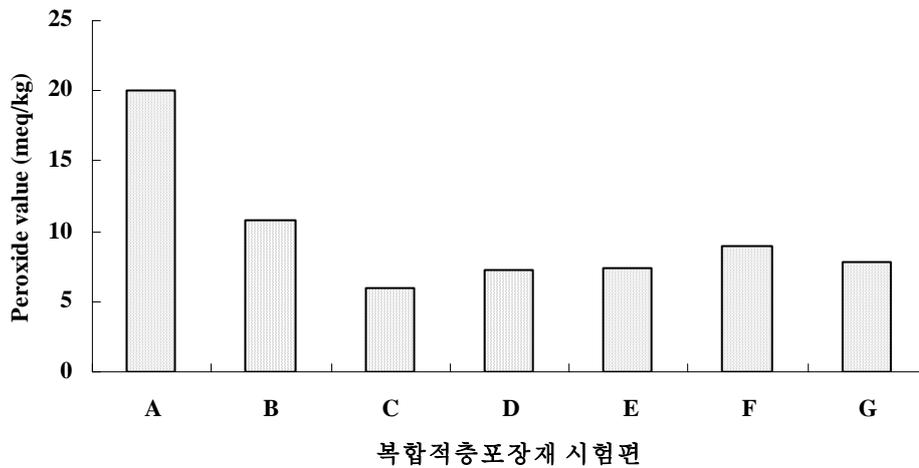
A: 일반 진공 PE 필름; B: 복합 1; C: 복합 2; D: 복합 3; E: 복합 4; F: 복합 5;
G: 복합 6

(2) 복합 진공 PE 필름의 항산화 효과

7종의 복합 진공 PE 필름의 항산화효과를 측정하기 위하여 포장재 시험편(1×10 cm, 20개)을 옥수수 기름과 함께 삼각 플라스크에 넣고 밀봉한 다음 60℃의 저장온도에 방치 하면서 산가와 POV의 변화를 조사하였으며 그 결과 그림 110에 나타내었다. 복합 진공 PE 필름은 일반 PE 필름에 비해 산가 및 과산화물가를 50%이상 억제시키는 것으로 나타났다.



(산가)



(과산화물가)

그림 110. 복합 진공 PE 필름 시험편을 첨가한 옥수수 기름의 저장 중 산가와 과산화 물가의 변화(60℃).

A: 일반 진공 PE 필름; B: 복합 1; C: 복합 2; D: 복합 3; E: 복합 4; F: 복합 5;

G: 복합 6

라. 복합 진공 PE 필름의 수산가공품에 대한 효능 평가

복합 진공 PE 필름의 효능평가를 위하여 건멸치, 조미오징어, 염장고등어 및 새우젓을 대상으로 저장기간에 따른 지질산화 억제효과 및 항균 효과를 집중적으로 측정하였다.

건멸치 및 조미오징어는 30℃, 염장고등어 및 새우젓은 15℃에서 각각 저장하면 저장기간 30 및 20일 경과후의 지질산화 억제효과 및 미생물증식억제효과를 동시에 측정하였다. 그림 143과 같이 복합 적층 포장재는 건멸치 및 조미오징어의 지질산화를 50%이상 억제시켰으며, 이때 생균수를 측정한 결과 복합 진공 PE 필름의 경우 일반포장재에 비해 40-50%이상의 미생물 증식억제 효과를 나타내었다(그림 111 및 112). 염장고등어 및 새우젓의 경우에 있어서 복합 진공 PE 필름은 일반 PE 필름에 비해 미생물 증식억제효과가 60%이상 나타났으며, 지질산화 억제효과는 30-40%정도로 나타났다. 기능성물질별 효과에 있어서도 복합 2는 다른 기능성물질에 비해 지질억제효과 및 미생물 증식효과가 20% 높은 것으로 나타났다(그림 111 및 112). 따라서, 복합 2는 수산가공식품의 포장재로 활용 시 유통기간 연장효과가 높을 것으로 사료되며, 또한 일련의 연구결과로 미루어 복합 기능성 진공 PE 필름 단독 사용시 보다는 포장내 공기조성을 변화시켜주거나, 산소 및 수분흡착제와 같은 내포장방식 및 원료전처리를 하면 수산가공품의 유통기간을 효과적으로 연장할 수 있을 것으로 판단된다.

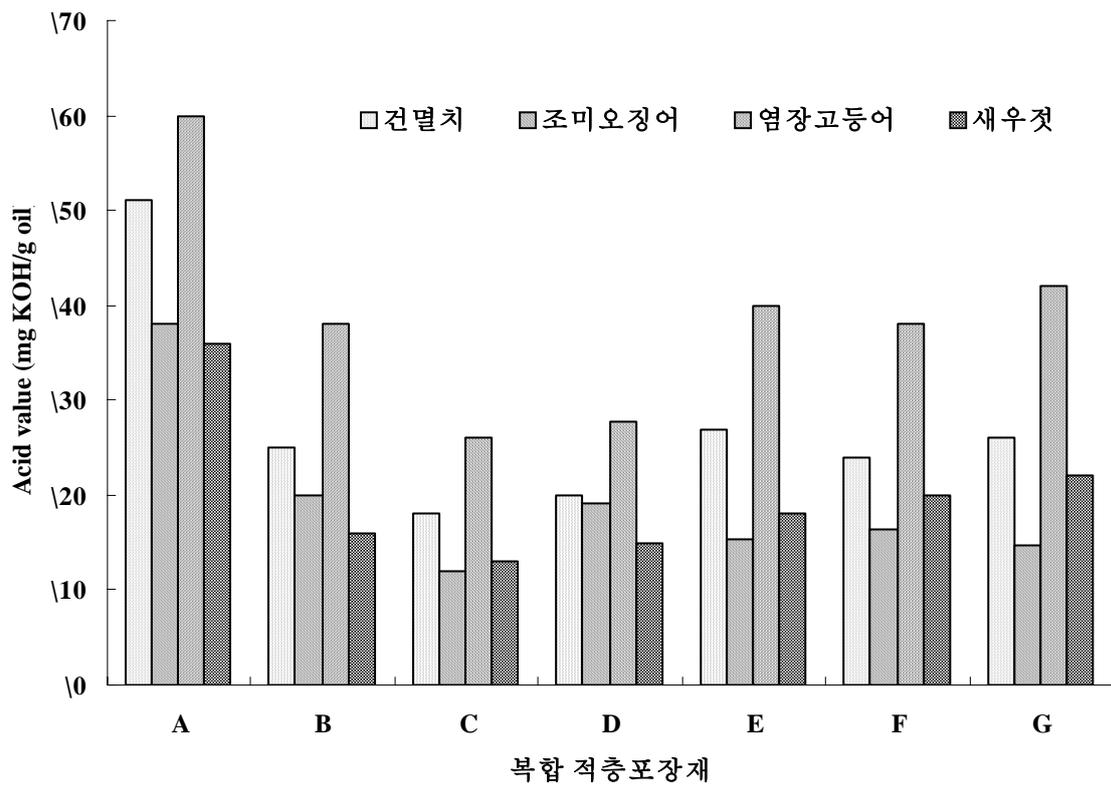


그림 111. 복합 진공 PE 필름으로 포장한 수산가공 4종(건멸치, 조미오징어, 염장고등어, 새우젓)의 가온저장시 산가의 변화.

A: 일반 진공 PE 필름; B: 복합 1; C: 복합 2; D: 복합 3; E: 복합 4; F: 복합 5;
G: 복합 6

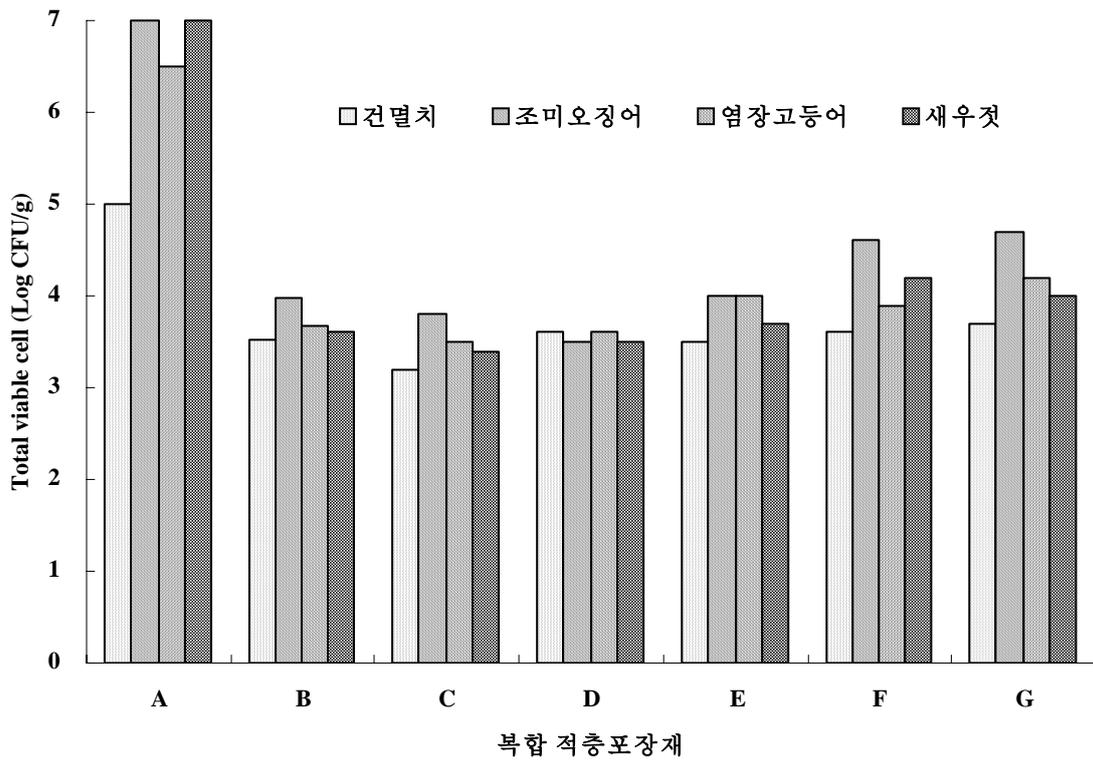


그림 112. 복합 진공 PE 필름으로 포장한 수산가공 4종(건멸치, 조미오징어, 염장고등어, 새우젓)의 가온저장시 생균수의 변화.

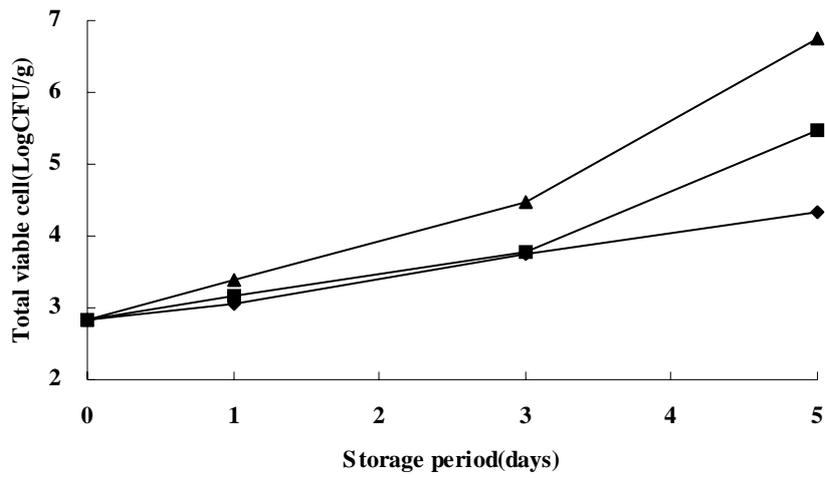
A: 일반 진공 PE 필름; B: 복합 1; C: 복합 2; D: 복합 3; E: 복합 4; F: 복합 5;
G: 복합 6

복합 진공 PE 필름 중 항균 및 항산화 실험 결과 우수한 결과를 나타낸 복합 2, 복합 3, 복합 4 및 복합 5의 포장재를 이용하여 항균 및 항산화 효과를 더 자세히 알아보기 위한 실험을 실시하였다. 복합 2와 복합 5는 항균 및 항산화 효과를 알아보기 위해 염장고등어와 새우젓을 복합 필름에 넣고 10℃와 20℃에서 각각 가온저장 하면서 5일 동안 일어나는 변화를 알아보았다.

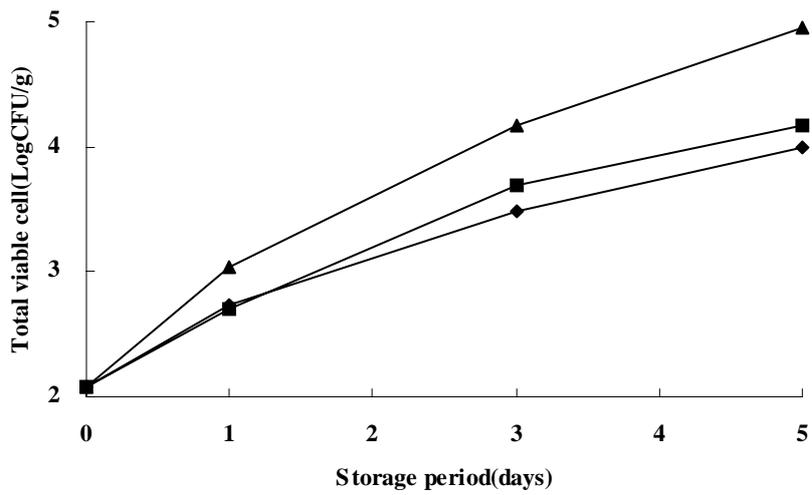
생균수의 변화는 앞 실험 결과와 비슷하게 일반 PE 필름보다 복합 PE 필름이 미생물 증식을 억제시키는 것으로 나타냄으로 복합 PE 필름의 항균력을 확실하게 입증하였다. 저장 초기부터 일반 PE 필름보다 낮은 생균수를 나타내었고 저장 말기에는 일반 PE 필름에 비해 미생물 수가 최대 3 log cycle 적게 나타내면서 큰 차이를 보여주었다. 특히 복합 2는 염장고등어와 새우젓 모두 저장 기간을 3일 이상 연장 가능함을 보여 줌으로서 수산가공품 포장에 적극적인 활용 가치를 기대하게 하였다(그림 113).

휘발성 질소의 변화 또한 생균수의 변화와 비슷한 결과로 일반 PE 필름에 비해 복합 PE 필름에 저장한 염장고등어와 새우젓의 휘발성 염기질소의 증가율이 완만함을 볼 수 있었다. 새우젓의 경우 복합 PE 필름에 저장한 시료는 저장 초기에 휘발성 염기질소가 급격하게 증가하였다가 저장 중기 이후에는 거의 변화가 없는 것으로 나타났으나 일반 PE 필름의 경우에는 꾸준히 증가함을 볼 수 있었다(그림 114).

TBA가와 갈변도 값은 일반 PE 필름에 비해 복합 5에서 약 30 ~ 40% 정도 낮은 값을 나타내었고 복합 2는 다소 약하기는 하지만 일반 PE 필름에 비해 항산화 기능이 있는 것으로 나타났다(그림 115 ~ 116).



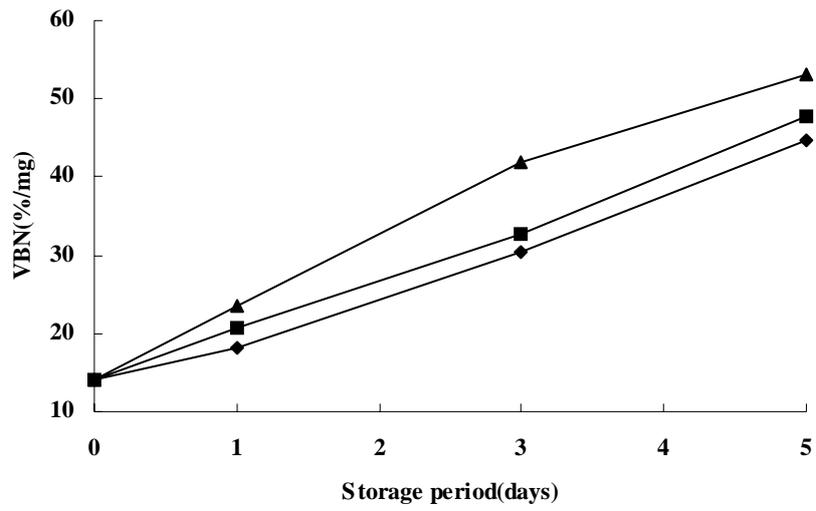
(염장고등어)



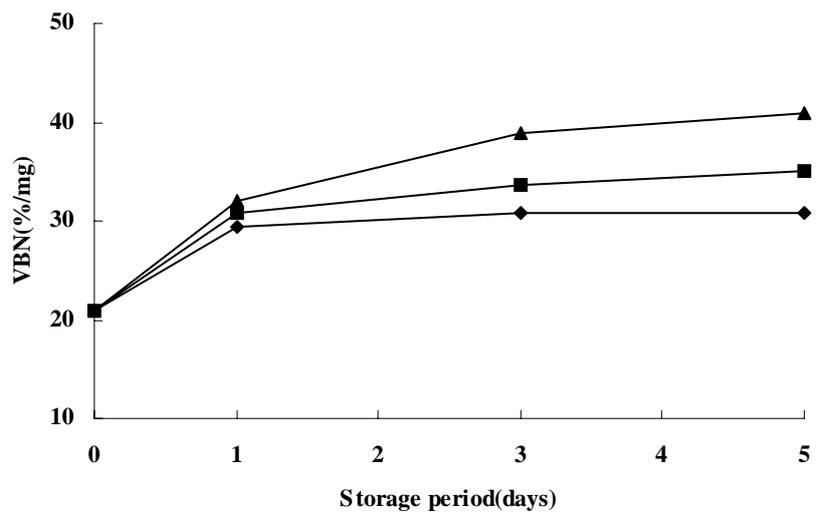
(새우젓)

그림 113. 복합 진공 PE 필름으로 저장한 염장고등어 및 새우젓 생균수 변화.

-▲-: 일반 PE 필름; -■-: 복합 5; -◆-: 복합 2



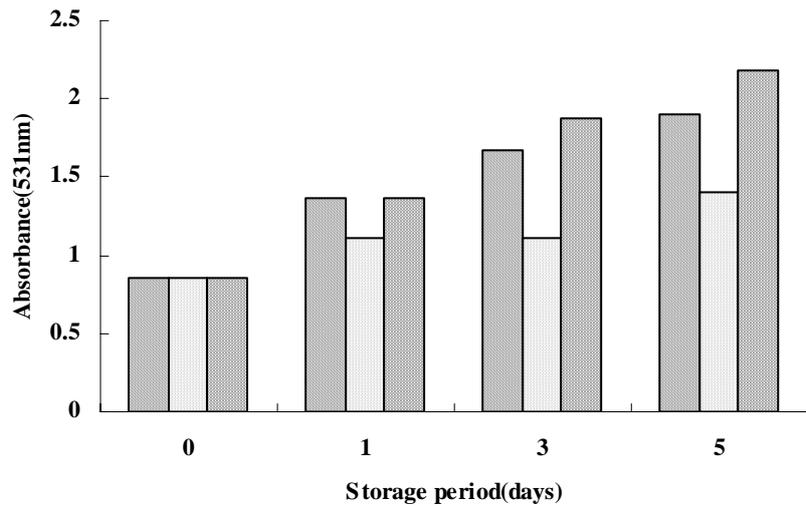
(염장고등어)



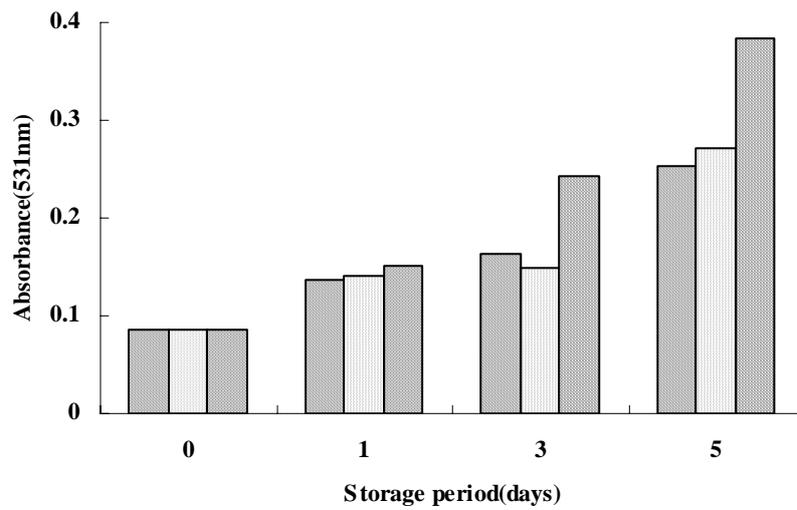
(새우젓)

그림 114. 복합 진공 PE 필름으로 저장한 염장고등어 및 새우젓 휘발성염기질소 변화.

-▲-: 일반 PE 필름; -■-: 복합 5; -◆-: 복합 2



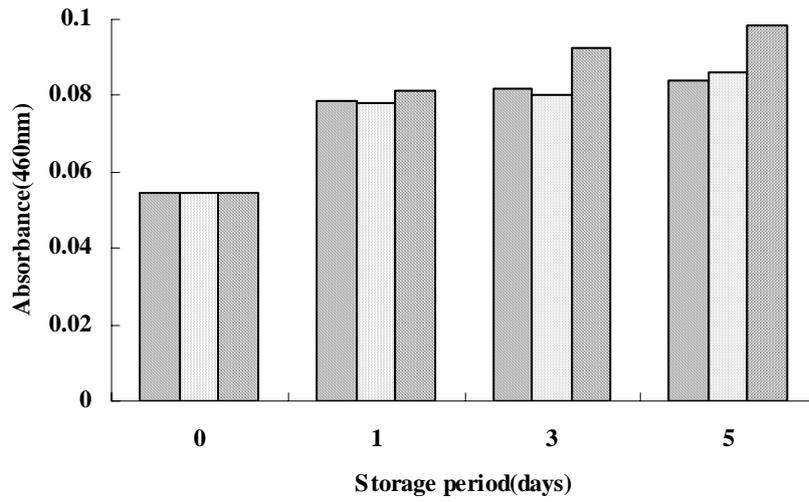
(염장고등어)



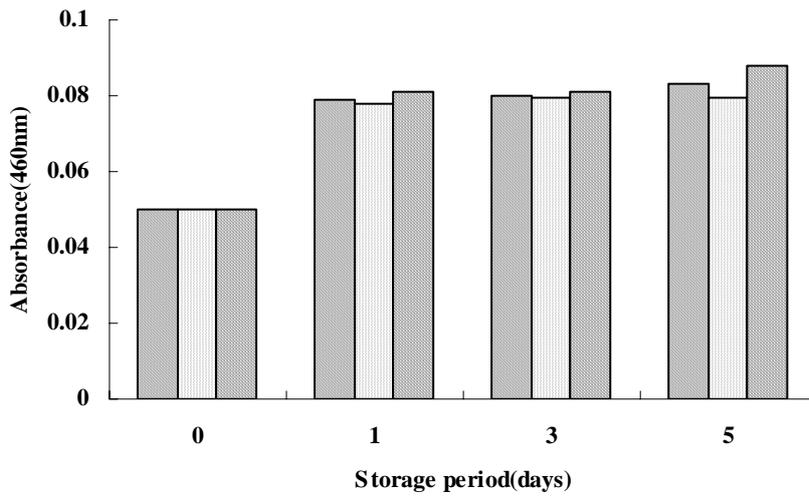
(새우젓)

그림 115. 복합 진공 PE 필름으로 저장한 염장고등어 및 새우젓 TBA가 변화.

-□-: 일반 PE 필름; -▤-: 복합 5; -⊠-: 복합 2



(염장고등어)



(새우젓)

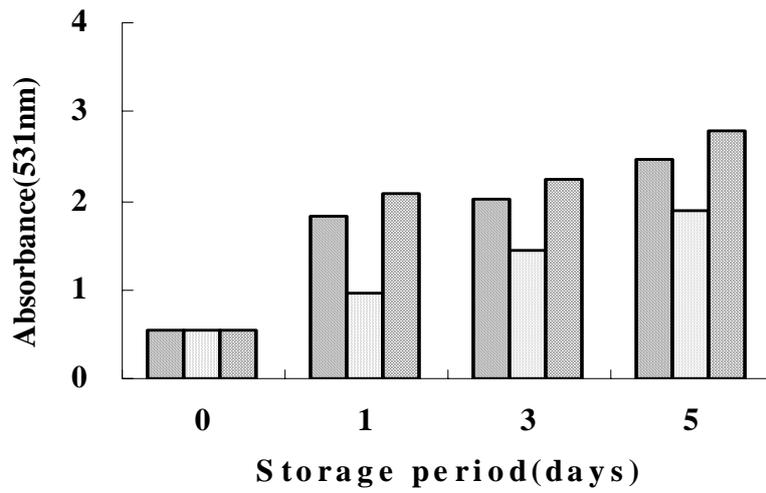
그림 116. 복합 진공 PE 필름으로 저장한 염장고등어 및 새우젓 갈변도 변화.

-□-: 일반 PE 필름; -▨-: 복합 5; -▩-: 복합 2

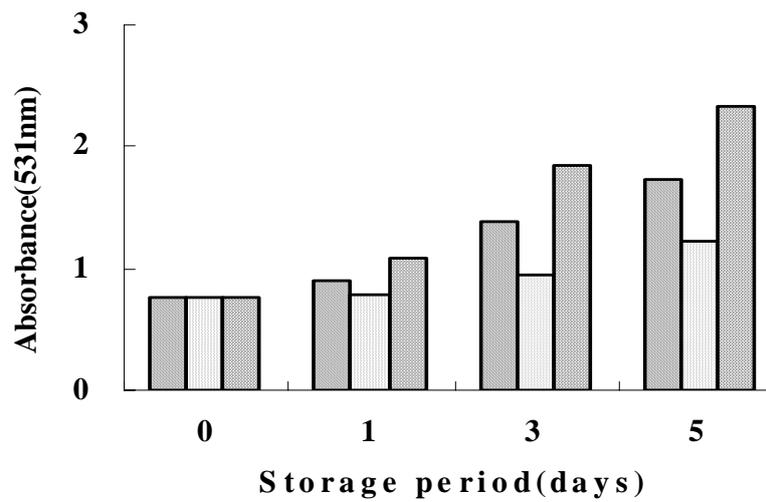
복합 3과 복합 4는 항산화 효과를 알아보기 위해 건멸치와 조미오징어를 복합 필름에 넣고 40℃에서 가온저장 하면서 5일 동안 일어나는 변화를 알아보았다.

TBA가는 일반 PE 필름에 비해 복합 PE 필름에 저장한 건멸치와 조미오징어의 산화가 약 30~40% 낮은 것으로 나타났다. 복합 4의 경우 건멸치는 저장 초기에 약 50% 이상 산화가 억제되었고 조미오징어의 경우 저장 중기 이후에 50% 이상 산화가 억제됨을 알 수 있었다. 복합 3은 전반적으로 복합 4 보다 다소 항산화성이 떨어지기는 하였으나 일반 PE 필름보다는 훨씬 높은 항산화성을 나타내었다(그림 117).

갈변도는 일반 PE 필름에 비해 복합 PE 필름이 약간 갈변이 억제되는 것으로 나타났다. 복합 3보다는 복합 4에서 더 효과적임을 알 수 있었다(그림 118).



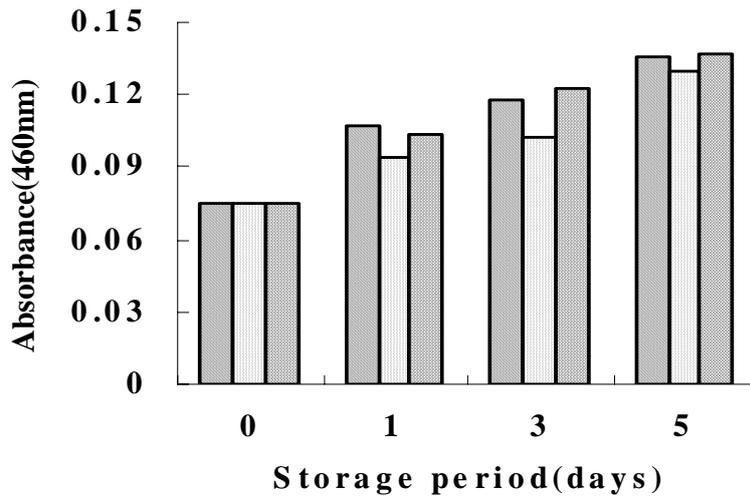
(건멸치)



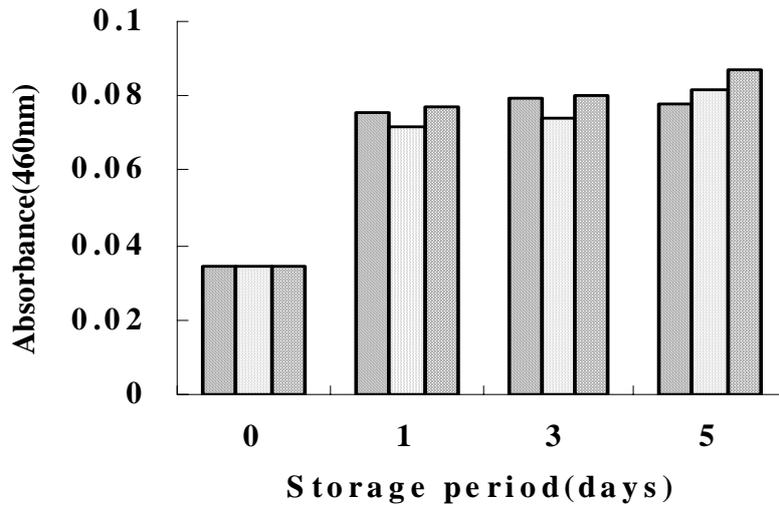
(조미오징어)

그림 117. 복합 진공 PE 필름으로 저장한 건멸치 및 조미오징어 TBA가 변화.

-■-: 복합 3; -□-: 복합 4; -▨-: 일반 PE 필름



(건멸치)



(조미오징어)

그림 118. 복합 진공 PE 필름으로 저장한 건멸치 및 조미오징어 갈변도 변화.

-▣-: 복합 3; -□-: 복합 4; -▨-: 일반 PE 필름

제 4 절 기능성 포장재의 응용기술

1. 가스치환(MA) 포장 연구

항산화 진공 PE 필름의 효능평가 결과 수분함량이 높은 수산식품일 경우 포장재와의 접촉 면으로도 효과적인 항산화 효과를 나타내었으나, 건조식품일 경우 그 효과가 미비하여 포장재 내 공기 조성을 변화시켜주기 위하여 NaHO_3 와 구연산의 혼합비에 따른 화학적 반응을 통하여 생성되는 CO_2 가스로 포장재지 내 산소를 제거함으로써 지질의 산화를 억제시킬 수 있을 것으로 생각되어 수산건조식품에 대하여 효능평가를 실시하였다.

가. NaHO_3 와 구연산의 혼합비에 따른 CO_2 가스 발생 조건 검토

NaHO_3 및 구연산 혼합비에 따른 CO_2 가스 발생량을 표 69 및 그림 119에 나타내었으며, 본 실험의 결과로 미루어 NaHO_3 및 구연산 혼합비가 동량 첨가되었을 경우 CO_2 가스 발생량이 증가하는 것을 확인하였으며, 가스 발생과 관련한 chemical 총량이 증가할수록 가스 발생량은 증가함을 보였다. 또한 CO_2 가스 발생에서 NaHCO_3 이 가스 발생에서 가장 중요한 요소로 작용하였다.

표 69. NaHO_3 및 구연산 혼합비에 따른 CO_2 가스 발생량

Citric acid 함량(g)	CO ₂ 가스 발생량 (mL)					
	NaHCO ₃ 함량(g)					
	2	1.5	1	0.5	0.25	0
2	173	142	123	105	58	0
1.5	149	136	116	103	57	0
1	125	106	84	78	55	0
0.5	105	83	72	64	50	0
0.25	78	64	59	54	46	0
0	11	10	10	9	8	0

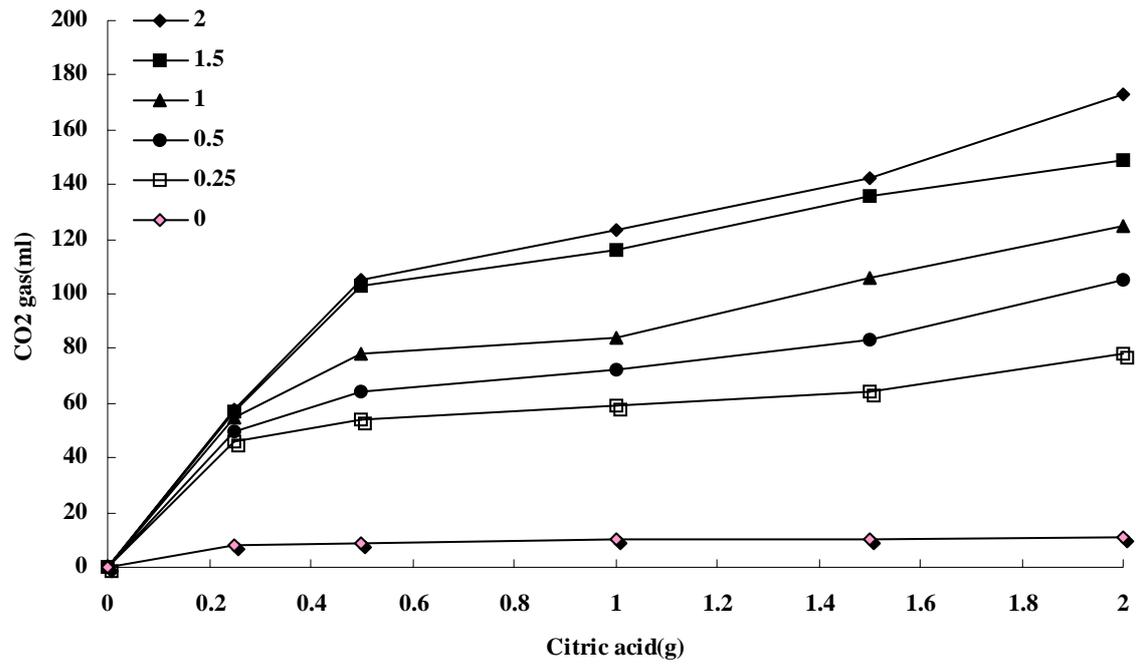


그림 119. NaHO₃와 구연산의 혼합비에 따른 CO₂ 가스 발생량

CO₂ 가스 발생과 관련하여 NaHO₃ 및 구연산 반응시 수분과의 관계를 알아본 결과 표 70에 나타낸 바와 같이 신속한 가스 발생을 위해서는 적정 수준의 반응 수분을 필요로 하는데 반응 chemical 량 대비 80% 수준에서는 빠른 반응성을 보여주지만 반응 수분이 적은 경우 가스 발생 시간과 반응 후 잔사 남는 결과를 보여주었다.

표 70. H₂O 량에 따른 가스 발생 시간 및 잔존 수분량

H ₂ O(ml)	Time (반응종료, min)	잔존 수분(ml)	비 고
2.5	1	4.1	빠른 gas 발생
2.0	3	3.6	기포량 多
1.5	5	3.2	기포량 中
1.0	16	2.4	기포발생시간 長, 기포량 小
0.5	52	1.9	반응시간:長, 소량의 반응물침전
0.0	∞	0	반응 없음

NaHO₃ : 구연산 = 2.5g : 2.5g

동일 크기의 포장지 내에서의 반응 시약 조건에 따른 공기조성의 변화를 측정 한 결과 동일 반응 시약조건에서 반응 수분량에 따라 가스 조성에 변화를 보였는데 NaHO₃(g) : 구연산(g) : H₂O(mL)의 비율이 4 : 4 : 3 일 경우 O₂가 99% 이상, 4 : 4 : 4 및 2 : 2 : 1의 경우는 각각 70% 이상 O₂가 감소하였으며 이러한 결과로 CO₂ 발생량은 각각 96.68, 92.39 및 92.34% 증가하였다. 이러한 결과로 NaHO₃(g) : 구연산(g) : H₂O(mL)의 비율이 4 : 4 : 3 으로 하였을 경우 질소 및 CO₂ 치환 포장과 비슷한 포장효과를 나타낼 수 있을 것으로 생각된다.

표 71. 반응 조건에 따른 포장지내 공기조성 변화

NaHO ₃ (g)	구연산 (g)	반응 수분(ml)	CO ₂	N ₂	O ₂
	대조구		0.03	78.09	20.95
4	4	4	92.39	1.35	6.25
4	4	3	96.68	3.32	-
2	2	2	87.78	2.46	9.76
2	2	1	92.34	1.51	6.14

(단위: %)

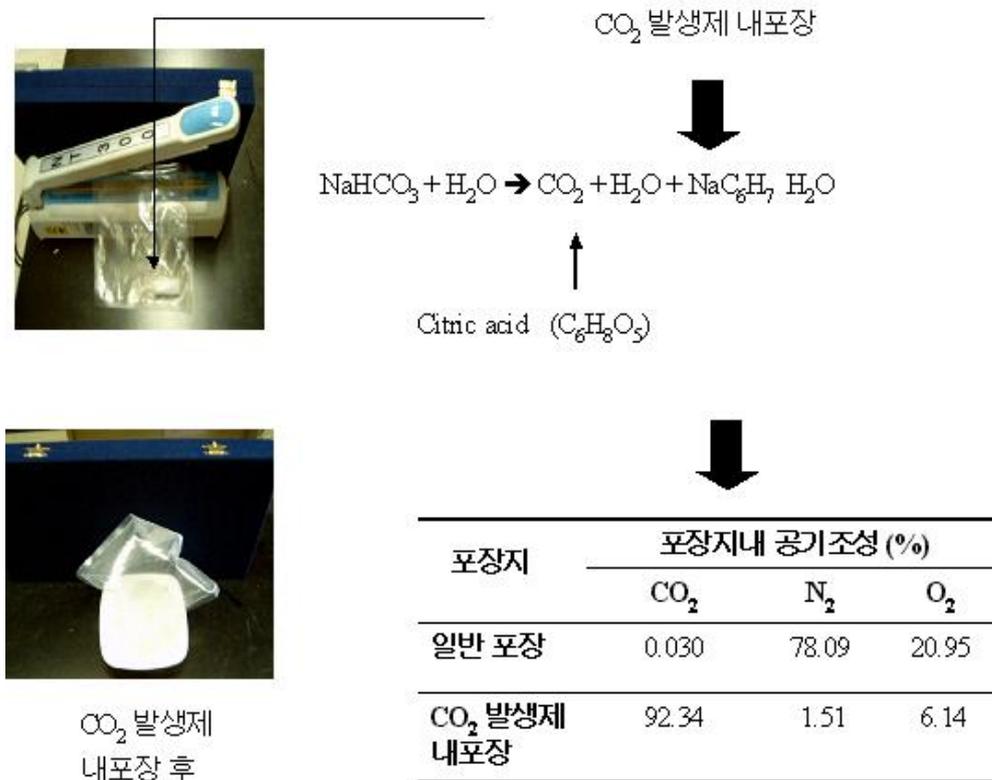


그림 120. CO₂ 발생 포장재 제조 장면

나. 공기조성 변화에 따른 항산화 증진효과 검토

$\text{NaHO}_3(\text{g})$: 구연산(g) : $\text{H}_2\text{O}(\text{mL})$ 의 비율을 4 : 4 : 3 으로 혼합한 다음 일반 진공 PE 필름에 내포장한 후 가온저장시 산화가 빠르게 진행되는 건멸치를 대상으로 50°C 에서 10일 동안 가온저장 하며 산화, TBA가 및 갈변도를 측정하였으며, 화학적 반응으로 생성되는 CO_2 가스의 효능을 비교평가하기 위하여 N_2 치환 및 CO_2 치환 포장법에 따른 효능도 알아보았다.

건멸치를 대상으로 포장방법별로 포장한 후 50°C 에서 10일 동안 가온저장 하며 산가, TBA가 및 갈변도를 측정한 결과 저장기간이 증가할수록 산가, TBA 및 갈변도는 증가하였으나 함기포장 보다는 공기조성을 달리한 모든 실험구의 증가폭이 완만함을 알 수 있었다. 갈변도의 변화 측정시 CO_2 발생물질 내포장 방식의 경우 함기포장에 비해 40% 이상의 항갈변 효과를 나타내었으며, 공기조성별로 보면 N_2 치환 포장, CO_2 치환, CO_2 발생물질 치환은 비슷한 효과를 나타냄을 볼 수 있었다 (그림 121~123).

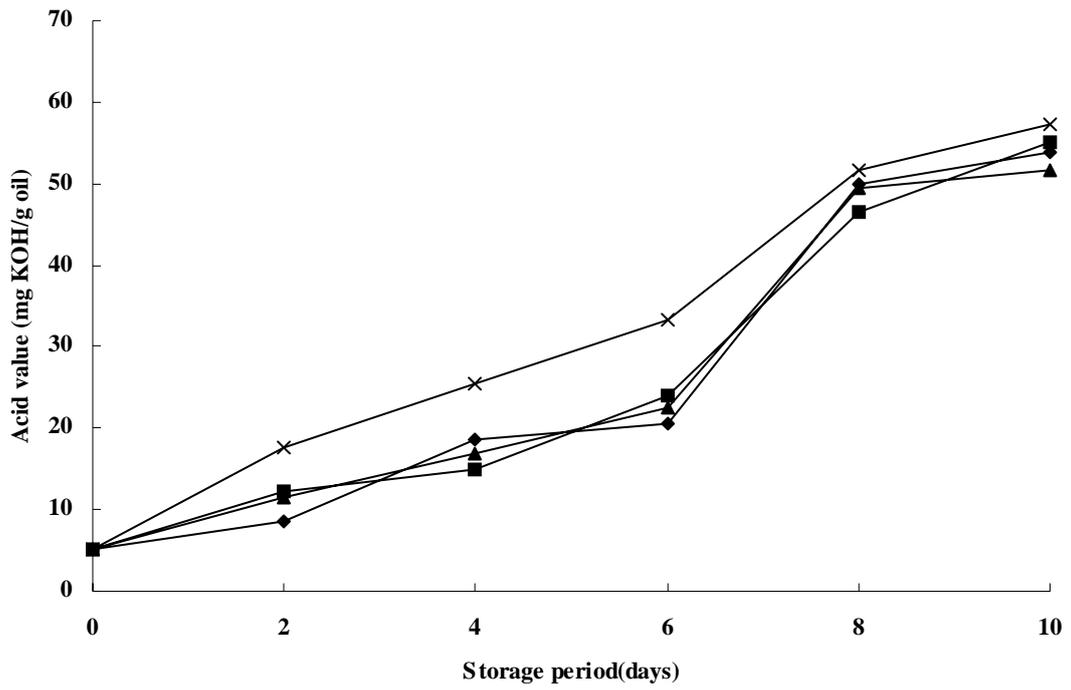


그림 121. 공기조성을 달리한 건멸치의 산가변화.

-x-: Control; -■-: 화학적 CO₂ 발생; -▲-: N₂ 치환포장; -◆-: CO₂ 치환포장

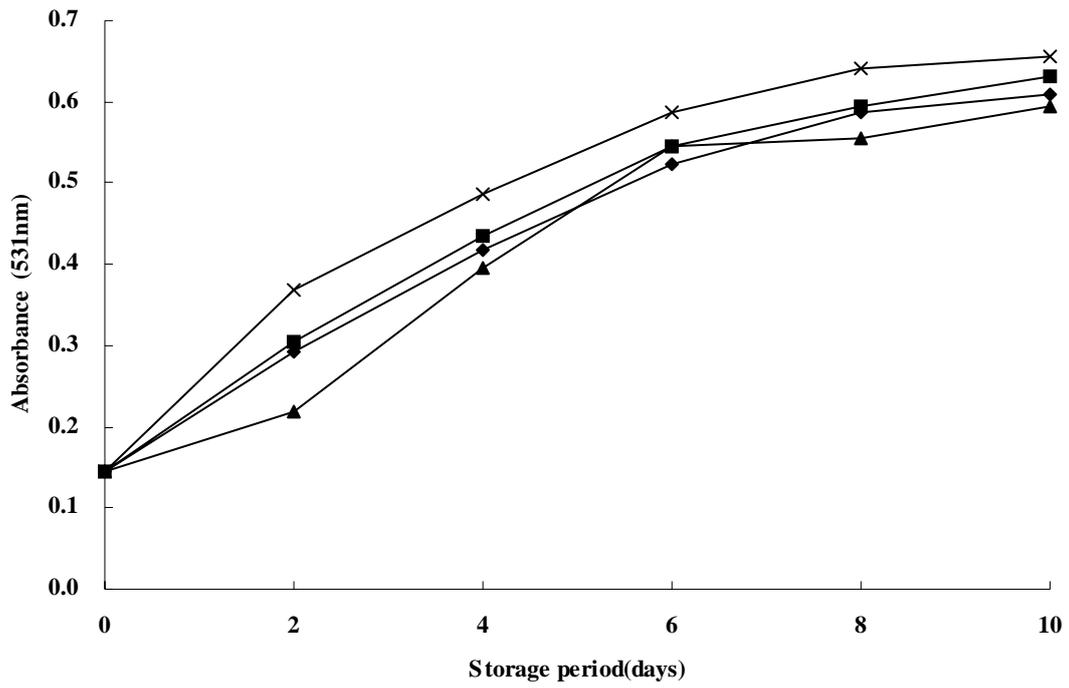


그림 122. 공기조성을 달리한 건멸치의 TBA 변화.

-x-: Control; -■-: 화학적 CO₂ 발생; -▲-: N₂ 치환포장; -◆-: CO₂ 치환포장

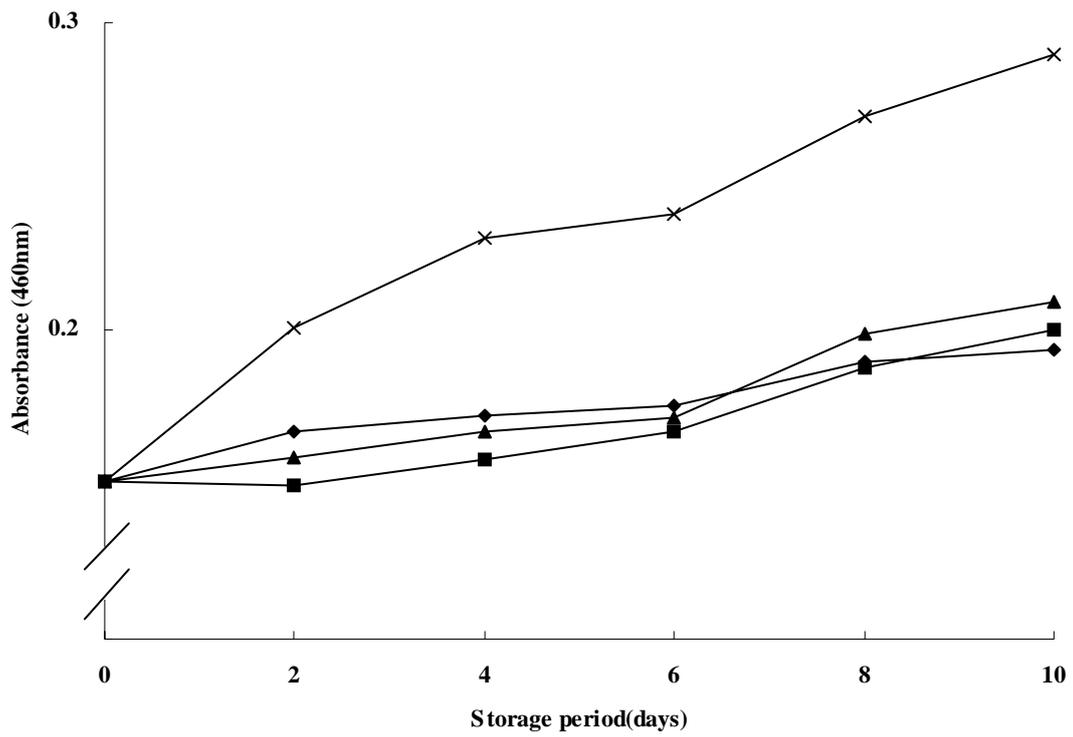


그림 123. 공기조성을 달리한 건멸치의 갈변도 변화.

-x-: Control; -■-: 화학적 CO₂ 발생; -▲-: N₂ 치환포장; -◆-: CO₂ 치환포장

2. 기능성 필름의 제조방법별 투명도

기능성 물질 중 항산화 기능이 뛰어난 Tocopherol과 항균 기능이 뛰어난 키토산을 첨가한 포장재를 nylon을 접착한 포장재와 접착하지 않은 포장재, 그리고 수냉식과 공냉식으로 가공 방식을 달리하여 가공한 후 포장재의 구성과 가공방식이 포장재의 투명도에 미치는 영향을 알아보기 위해 포장재에 공기 주입 후 색채계를 이용하여 L, a, b 값을 측정하였다. 그 결과 두께, 구성과는 상관없이 수냉식 제조 방법이 공냉식 제조 방법보다 포장재의 투명도가 훨씬 더 뛰어난 것을 알 수 있었다(표 72).

표 72. 기능성 필름의 구성 및 가공방식에 따른 투명도

성분	두께 (μm)	필름 구성	▲E ¹⁾	가공방식
토코페놀	45	PE/PE	32.2	공냉식
토코페롤	50	PE/PE	20.2	수냉식
토코페놀	65	PE/PE/Nylon	42.5	공냉식
토코페롤	65	PE/PE/Nylon	23.2	수냉식
키토산	45	PE/PE	35.6	공냉식
키토산	50	PE/PE	21.4	수냉식
키토산	65	PE/PE/Nylon	48.2	공냉식
키토산	50	PE/PE /Nylon	28.6	수냉식
토코페롤/키토산	65	PE/PE /Nylon	52.3	공냉식
토코페롤/키토산	65	PE/PE/ Nylon	30.2	수냉식

1) ▲E: $\sqrt{L^2+a^2+b^2}$

3. 기능성 PE 필름의 비수산식품에 대한 적용 가능성 검토

항산화 포장재 시제품의 기능성 강화를 위한 적정 원료 전처리 조건설정 실험의 일환으로 항산화 기능성 강화 일반 PE 포장재 2종(TBHQ 0.2%, Tocopherol 0.2%)을 사용하여 대표적 갈변식품인 박피 사과 및 감자 편을 시료로 하여 다양한 원료의 전처리 조건별 냉장 및 상온 저장 중 갈변진행 폐턴을 관능검사 방법으로 조사하였다. 박피 사과와 감자 편을 2% NaCl, 10% sorbitol, 1% ascorbic acid, 1% ascorbic acid + 0.3% cystein, 0.2% citric acid, 0.2% citric acid + 0.3% cystein, 0.5% Na- erythorbate 용액에 3분간 침지한 다음 항산화기능성 일반 PE 포장재로 1차 포장하고 일반 PE 진공 포장재로 2차 진공 포장하여 4℃에서 30일간, 10℃에서 20일간 저장하면서 나타는 갈변도의 변화를 알아보았다.

4℃에서 저장한 박피 사과편의 저장 중 갈변억제효과를 그림 124과 그림 125에 나타내었다. 대조구의 항산화 기능성 일반 PE 포장재는 저장말기 관능적 품질수준은 5점 만점 중 2.5 이상으로 평가되었으며, 10% sorbitol, 1% ascorbic acid, 1% ascorbic acid + 0.3% cystein 및 0.2% citric acid 용액에 3분간 침지한 박피 사과편은 30일 저장 후에도 4.0 이상의 관능적 품질수준을 유지한 것으로 평가되었다. 또한 같은 침지액에 같은 시간 침지한 박피 사과편을 항산화 기능성 일반 PE 포장재에 1차 포장한 실험군이 일반 PE 포장재에 포장한 실험군보다 모두 높은 관능적 기호성을 나타내었다.

10℃에서 저장한 박피 사과편의 저장 중 갈변억제효과를 그림 126과 그림 127에 나타내었다. 저장말기 대조구에 항산화 기능성 일반 PE 포장재는 관능검사 결과 총 5점 만점 중 2.5이상의 관능적 품질수준을 유지하였으나, 일반 PE 포장재에 저장한 사과 편은 2.0이하의 관능적 품질수준을 나타내었다. 또한 침지액의 종류와 상관없이 모두 항산화 기능성 일반 PE 포장재에 1차 포장한 사과편이 일반 PE 포장재에 저장한 사과편 보다 높은 관능적 품질수준을 나타냄으로써 비수산물에 대한 항산화 기능성 포장재의 유효활용 가능성이 높은 것으로 사료되었다.

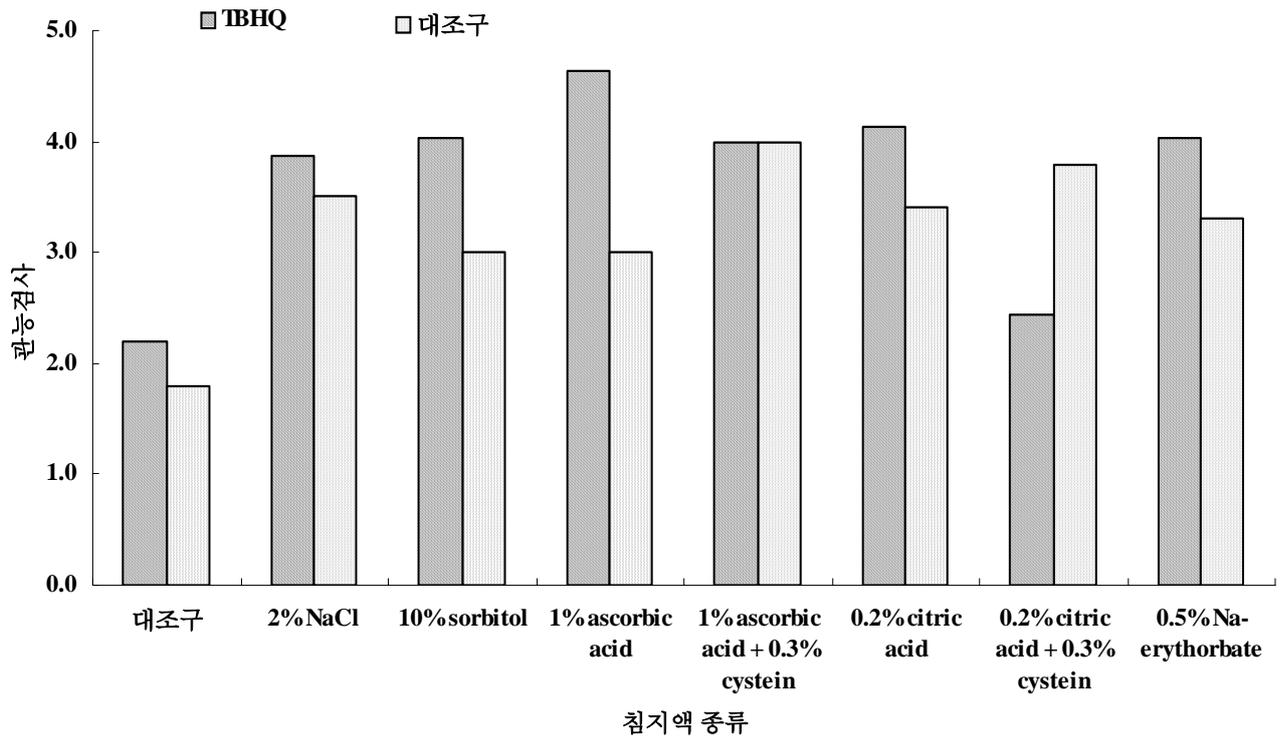


그림 124. 침지액 전처리에 의한 slice 사과의 항갈변 효과
 (TBHQ 함유 기능성 진공 포장재, 저장기간 : 30일, 저장온도 : 4℃)

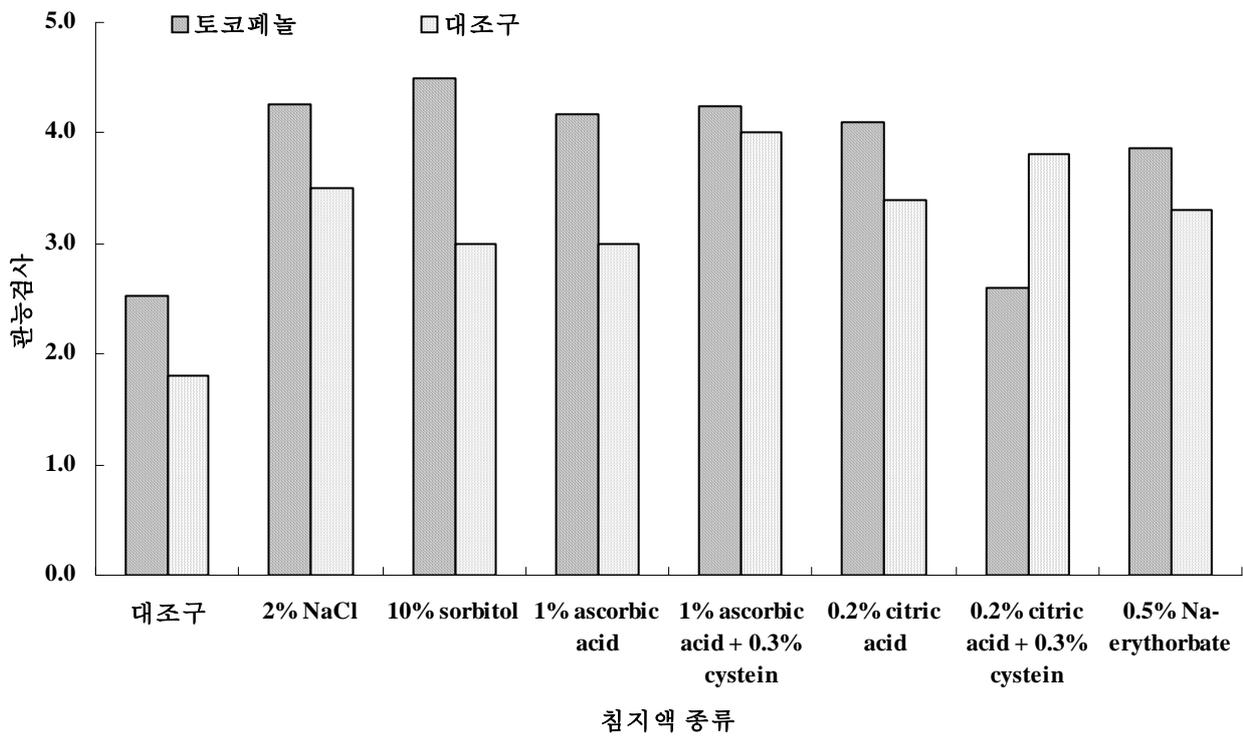


그림 125. 침지액 전처리에 의한 slice 사과의 항갈변 효과
 (Tocopherol 기능성 진공 포장재, 저장기간 : 30일, 저장온도 : 4℃)

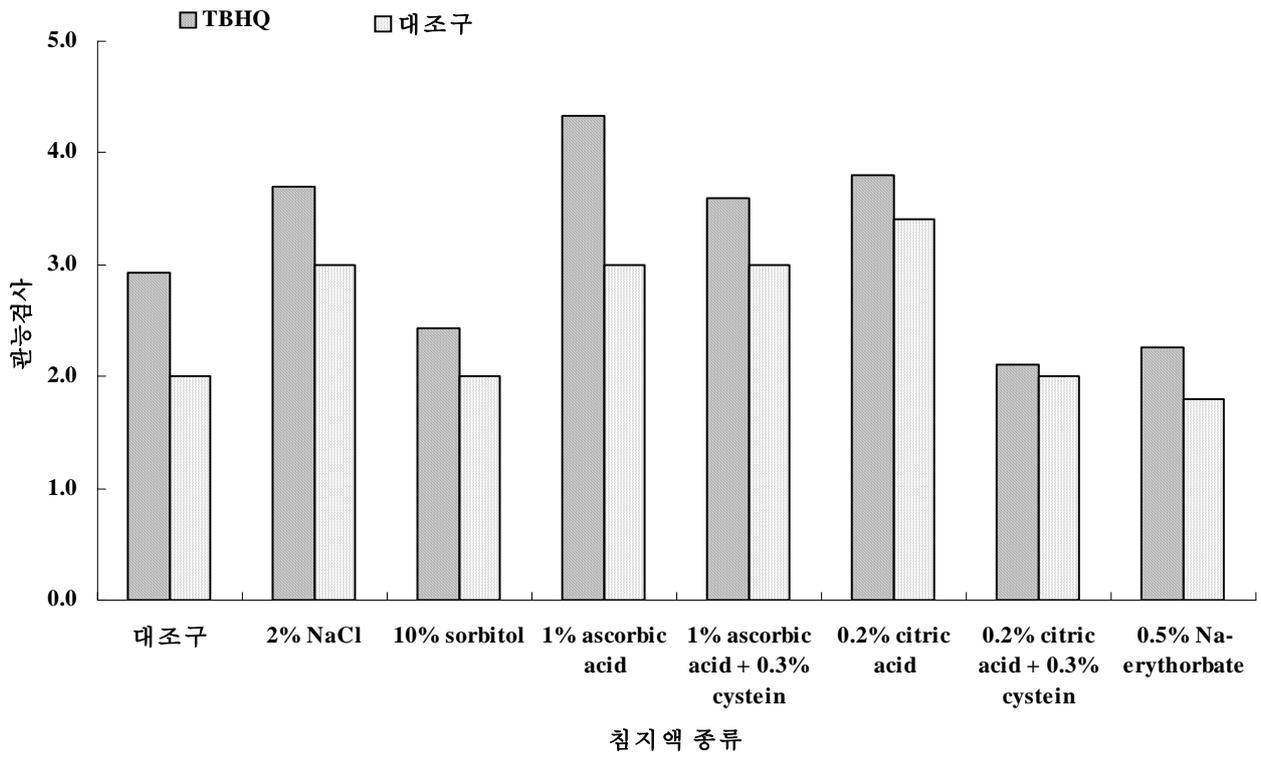


그림 126. 침지액 전처리에 의한 slice 사과에의 항갈변 효과
 (TBHQ 기능성 진공 포장재, 저장기간 : 20일, 저장온도 : 10℃)

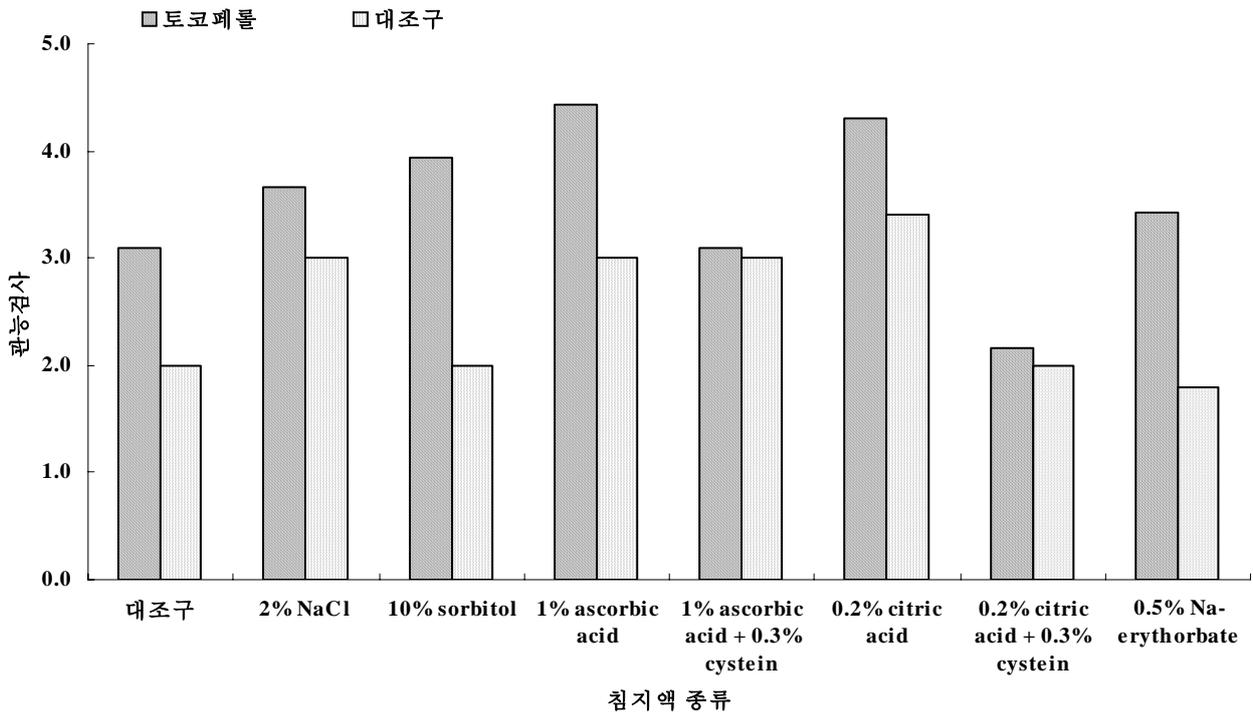


그림 127. 침지액 전처리에 의한 slice 사과 의 항갈변 효과
 (Tocopherol 기능성 진공 포장재, 저장기간 : 20일, 저장온도 : 10℃)

4℃에서 저장한 박피 감자편의 저장 중 갈변억제효과를 그림 128 과 그림 129에 나타내었다. 대조구에서 항산화 기능성 PE 포장재에 저장한 박피 감자편의 갈변이 증가하여 저장말기에 관능검사치가 1.5이하로 낮은 평가를 얻었으나 일반 PE 포장재에 저장한 감자편은 1.0이하의 관능검사치를 나타냄으로 갈변이 더 심하게 진행 된 것을 알 수 있었다. 그러나 침지액에 침지한 후 항산화 기능성 PE 포장재에 1차 포장한 감자편은 거의 4.0 이상의 높은 점수를 받아 대부분 3.0 정도의 점수를 받은 일반 포장재에 저장한 감자편 보다 갈변도가 훨씬 더 억제되었음을 볼 수 있었다.

10℃에서 저장한 박피 감자편의 저장 중 갈변억제효과를 그림 130과 그림 131에 나타내었다. 4℃에서 저장한 박피 감자편과 비슷한 결과로 항산화 기능성 PE 포장재에 1차 포장한 감자편이 일반 PE 포장재에 포장한 감자편 보다 높은 관능치를 나타내었다. 그러나 온도가 높아 조직감이 떨어지고 4℃에서 저장한 감자편 관능치보다 모두 점수가 낮음을 볼 수 있었다.

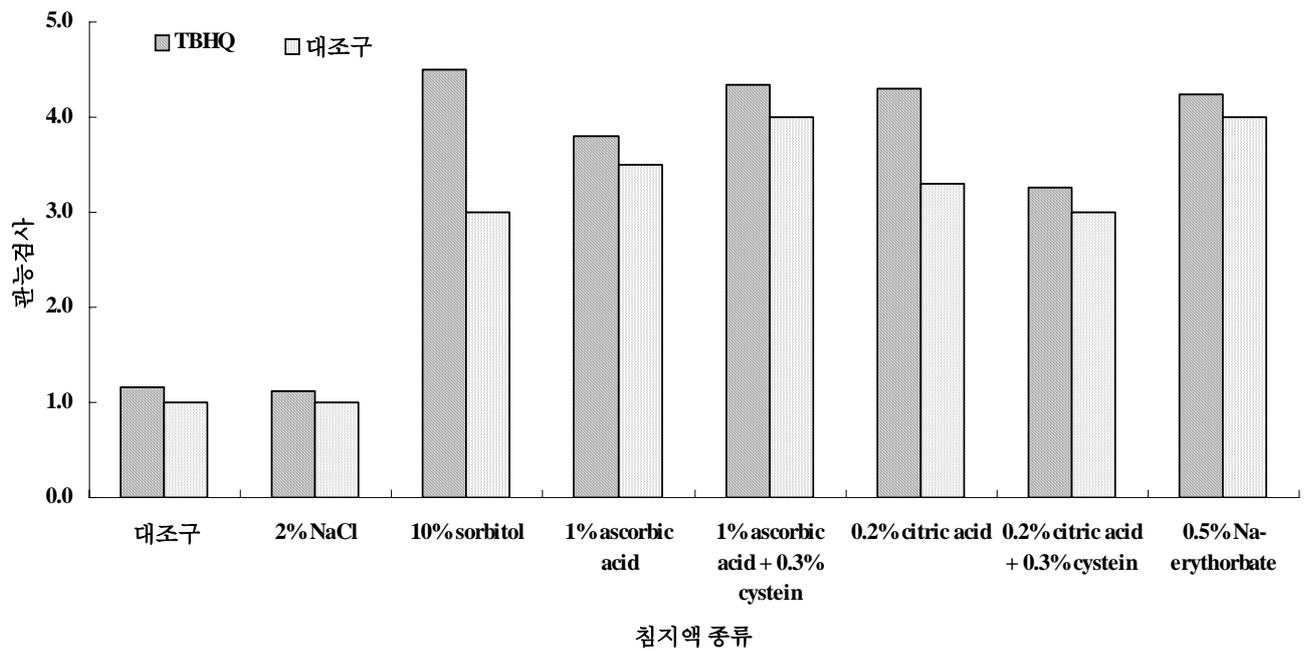


그림 128. 침지액 전처리에 의한 slice 감자의 항갈변 효과
 (TBHQ 함유 기능성 진공 포장재, 저장기간 : 30일, 저장온도 : 4℃)

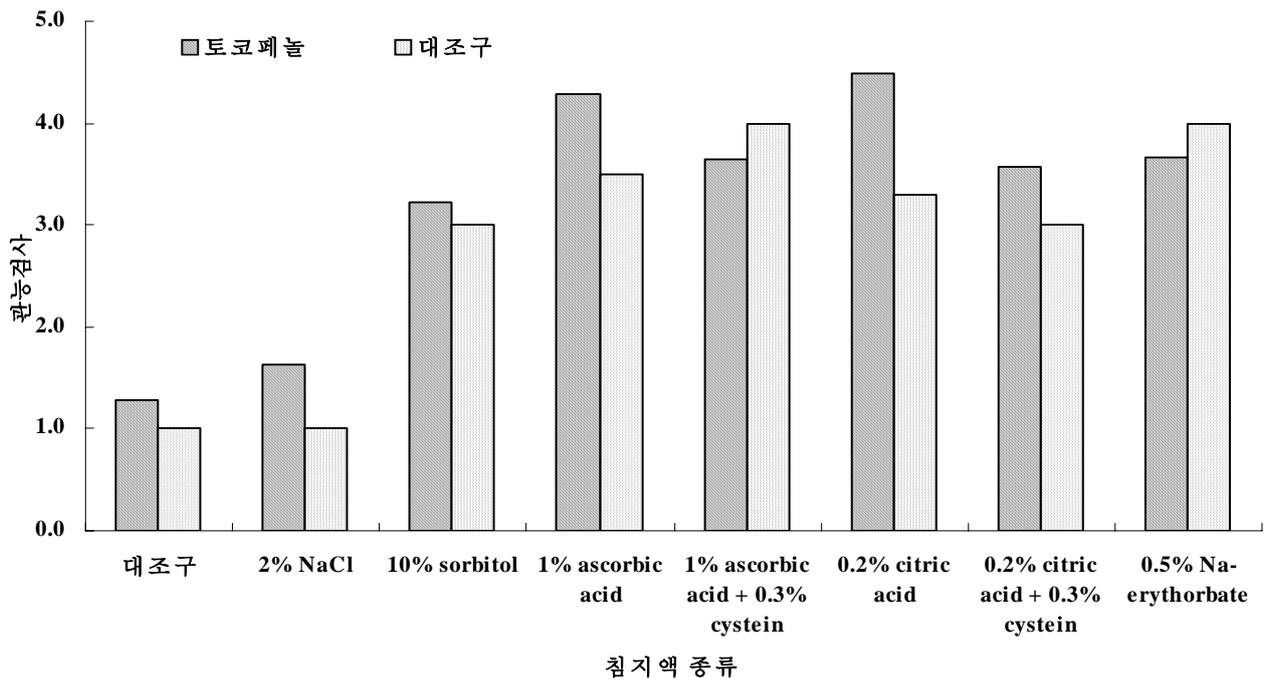


그림 129 침지액 전처리에 의한 slice 감자의 항갈변 효과

(Tocopherol 기능성 진공 포장재, 저장기간 : 30일, 저장온도 : 4℃)

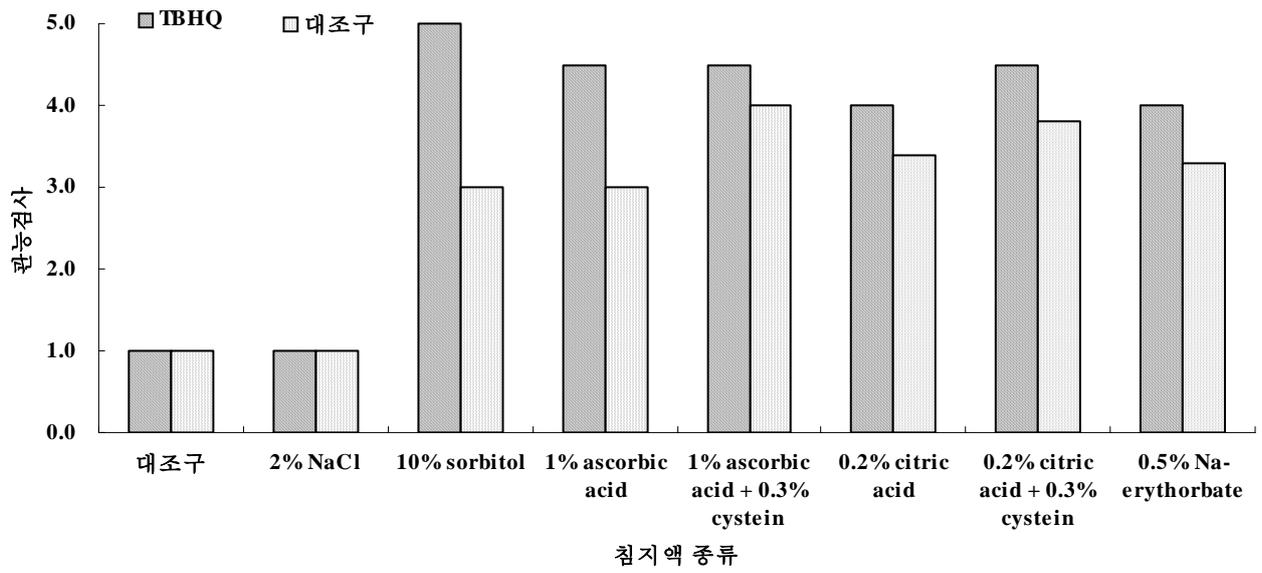


그림 130. 침지액 전처리에 의한 slice 감자의 항갈변 효과
 (TBHQ 기능성 진공 포장재, 저장기간 : 20일, 저장온도 : 10℃)

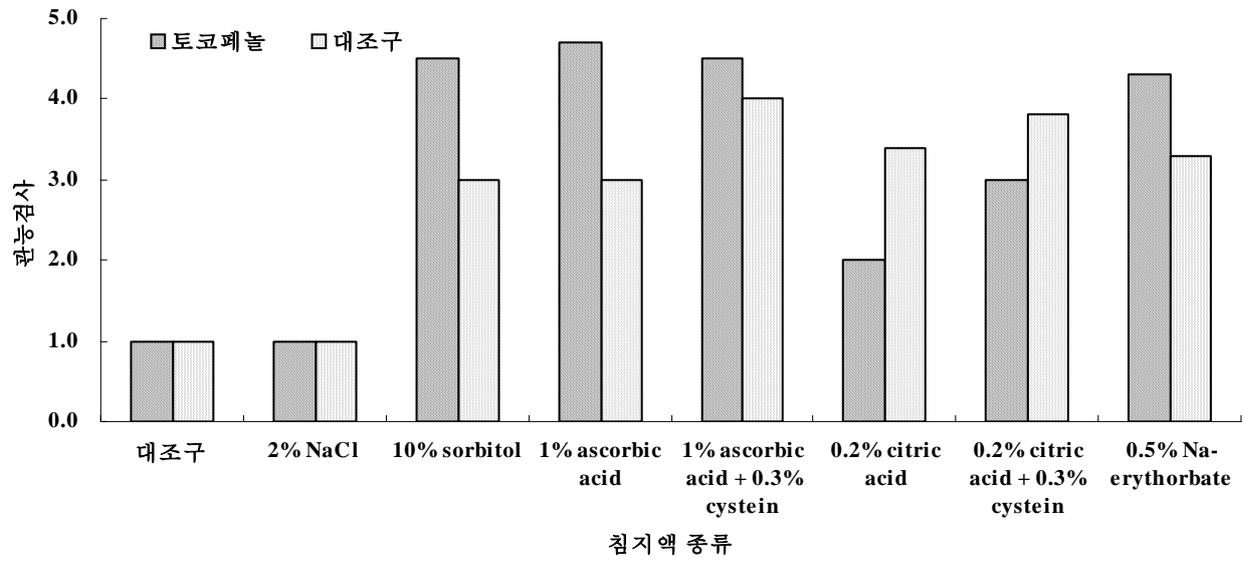


그림 131. 침지액 전처리에 의한 slice 감자의 항갈변 효과
 (Tocopherol 기능성 진공 포장재, 저장기간 : 20일, 저장온도 : 10℃)

제 5 절 산업공정 및 경제성 검토

1. 산업공정 조건 검토 및 문제점 보완

본 연구과제에서 추구하는 기능성 강화 PE 필름은 피포장 대상 식품에 따라 수분함량이 낮은 건조식품과 고수분 식품으로 구분하여, 건조식품의 경우 진공포장을 하지 않으면서 항산화 및 항균 기능을 발현할 수 있는 포장 수단으로서 불활성 가스치환포장(Modified atmospheric packaging) 또는 탄산가스 발생제 내포장 방식에 의한 포장방식을 집중 검토하였다. 또한 고수분 식품용 기능성 포장제로서는 진공포장 효과를 갖으면서 항산화 및 항균기능성을 보유한 PE 필름의 개발이 효과적인 것으로 검토되었다.

이와 같은 2 종류의 기능성 포장방식에서 MA 포장의 경우 기존의 공기 및 수분 투과성이 없는 기존의 진공 포장제를 활용하여 적절한 조건에서 MA 포장방법을 적용할 경우 특별한 산업적 공정개발은 필요하지 않은 것으로 검토 되었으며, 탄산가스 발생제를 내포장 방식으로 응용한 MA 포장법의 경우에도 기존의 수분 또는 산소흡착제 내포장 방식에 의한 포장법 적용으로 산업적 활용에 큰 문제는 없을 것으로 검토되었다.

다만 고수분 식품 포장용 기능성 PE 포장제의 경우에는 다음 공정도(그림 132-135)에 제시한 바와 같이 기존의 PE 가공공정에 기능성 성분강화 Master batch 가공공정을 도입함으로써 산업적 생산에 큰 문제가 없을 것으로 검토되었다.

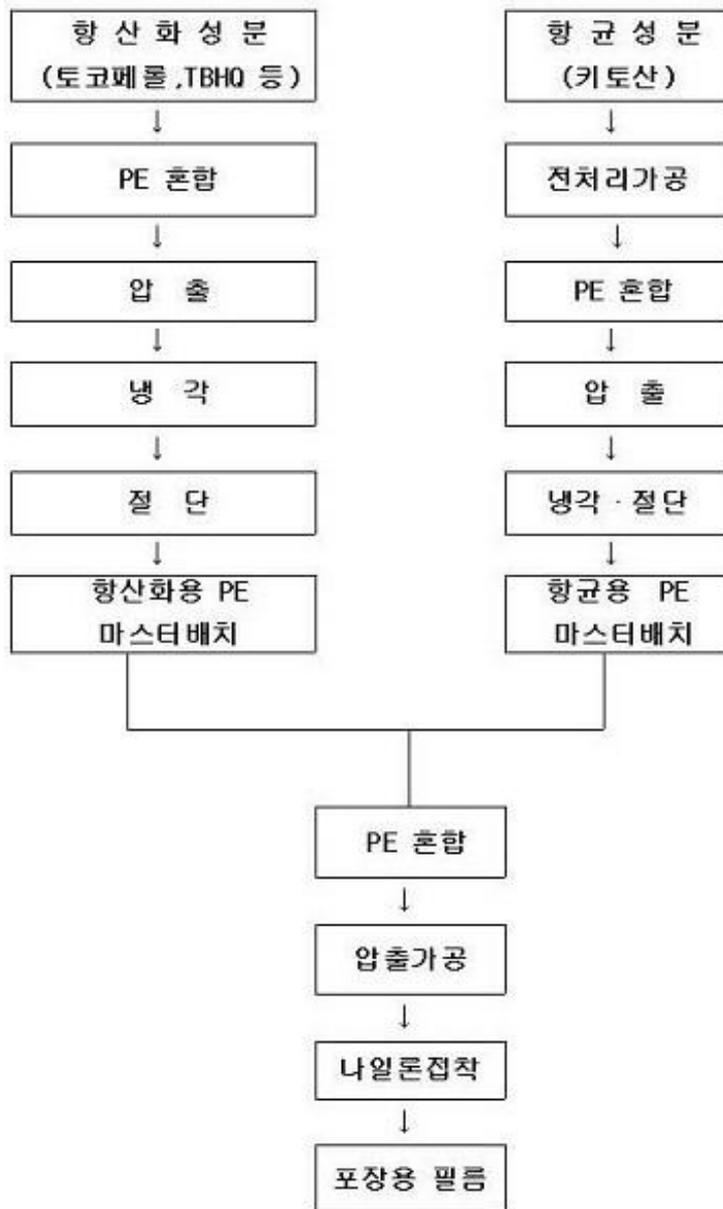


그림 132. 항산화 및 항균 기능성 PE 필름의 가공공정도



그림 133. 기능성 PE 필름 가공용 master batch 가공 공정도



그림 134. 항균 기능성 PE 필름 가공용 수용성 키토산의 처리가공 공정도

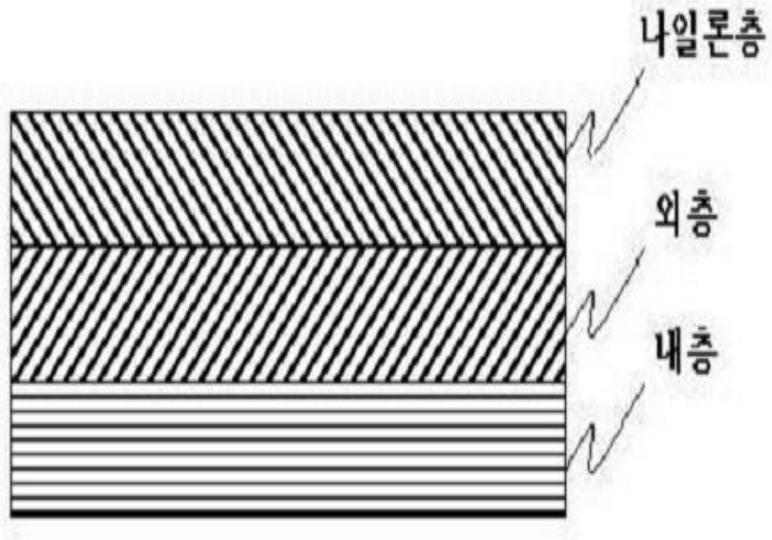


그림 135. 항균 및 항산화 기능성 진공 PE 필름의 개념도

2. 경제성 검토

항산화 항균 기능성 PE 필름의 경제성은 항균활성이 높은 키토산 함유 기능성 PE 필름과 피포장 식품에 대하여 항산화 및 항균활성을 동시에 발현하는 키토산 및 Tocopherol 함유 PE 필름의 제조원가를 분석하여 상업화 전 경제성을 일반 대조필름과 비교 검토코져 하였다.

기능성 PE 필름 제조시 PE, PE/PE 및 PE/Nylon층에 따른 제조원가를 검토한 결과 기능성물질 첨가 수준에 따라 키토산 단독 첨가필름의 경우 master batch 가공시 톤당 125,000 원 상승하였으며, 키토산 및 Tocopherol은 톤당 485,000원 상승하였다.

기능성 PE 포장필름의 종류에 따라 일반 PE 필름, PE/PE 적층 필름 및 나일론/PE/PE 적층 필름으로 구분하였을 때 키토산 단독 첨가 필름의 제조원가는 기능성분을 첨가하지 않은 일반 대조 필름 대비 각각 3.4%(27.58원/매/200 x 300mm), 3.2%(29.25원/매) 및 2.1%(44.42원/매) 상승하였으며, 키토산 및 Tocopherol 혼합처리 복합기능성 필름의 경우 대조 필름 대비 11.8%(29.83원/매), 11.3%(31.50원/매) 및 7.3%(46.67원/매) 수준으로 각각 제조원가가 상승하는 것으로 검토되었다.

이처럼 기능성 PE 필름은 대조필름에 비해 제조원가가 소폭 상승하는 것으로 검토되었으나 피포장식품의 유통기간 연장에 따른 이윤을 감안한다면, 키토산 단독 및 키토산+Tocopherol 함유 PE 필름의 상업적 이용에는 경제적 손실이 없을 것으로 검토되었다.

표 73. 키토산 0.1% 함유 기능성 PE 필름 가공원가(천원/톤)

구 분	SLPE/CH Film (A)			DLPE/CH Film (B)			NLDPE/CH Film (C)			비고
	대조 필름	실험 필름	원가 상승	대조 필름	실험 필름	원가 상승	대조 필름	실험 필름	원가 상승	
■기본가공비	2,000	1,985	-	2,200	2,185	-	2,200	2,185	-	
- 원료 PE	1,500	1,485	-	1,500	1,485	-	1,500	1,485	-	
- 가공비	500	500	-	700	700	-	700	700	-	
■MB 가공비	-	125	-	-	125	-	-	125	-	
-기능성첨가제	-	100	-	-	100	-	-	100	-	
- MB 가공비	-	25	-	-	25	-	-	25	-	
■접착가공비		-	-	-	-	-	1,820	1,820	-	
-나 일 론	-	-	-	-	-	-	1,100	1,100	-	
-접착가공비	-	-	-	-	-	-	720	720	-	
■제대가공비	1,200	1,200	-	1,200	1,200	-	1,200	1,200	-	
■총 가공비	3,200	3,310	-	3,400	3,510	-	5,220	5,330	-	
■총가공매수 (x 1000)	120	120	-	120	120	-	120	120	-	
■가공단가(원/매)	26.67	27.58	3.4%	28.33	29.25	3.2%	43.50	44.42	2.1%	

● 대조필름 : 기능성분을 함유하지 않은 100% PE 또는 PE/Nylon 접착 필름

- 처 리 구
 - SLPE/CH Film : PE 99.9%, 키토산 0.1% 함유, 두께 30micron의 Single layer PE film
 - DLPE/CH Film : PE 99.9% 키토산 0.1% 함유 두께 30 micron의 내층과 PE 100% 두께 20 micron의 외층으로 구성된 두께 50 micron의 Two layer PE Film
 - NLDPE/CH Film : PE 99.9%, 키토산 0.1%, 두께 30 micron의 내층과 PE 100% 두께 20 micron의 외층 및 두께 15 micron의 Nylon 접합층으로 구성된 Nylon laminated Double layer PE Film
- 산출기준
 - 키토산 10%함유 Master batch(MB) 가공량: 10kg(원료 키토산 1kg 상당)
 - MB가공비 : 25,000원 + 100,000원 = 125,000원
 - PE 가공비 : 2,500원 x 10kg = 25,000원, 키토산 원가 : 100,000원/kg
- 1매 크기(가로 x 세로) : 20 × 35cm

표 74. 키토산 0.2% 및 토코페롤 0.3% 함유 향산화 및 향균기능성 PE필름 가공원가
(단위 : 천원/톤)

구 분	SLPE/CT Film (A)			DLPE/CT Film (B)			NLDPE/CT Film (C)			비고
	대조 필름	실험 필름	원가 상승	대조 필름	실험 필름	원가 상승	대조 필름	실험 필름	원가 상승	
■ 기본 가공비	2,000	1,895	-	2,200	2,095	-	2,200	2,095	-	
- 원료 PE	1,500	1,395	-	1,500	1,395	-	1,500	1,395	-	
- 가공비	500	500	-	700	700	-	700	700	-	
■ M B 가공비	-	485	-	-	485	-	-	485	-	
- 기능성첨가제	-	310	-	-	310	-	-	310	-	
- MB 가공비	-	175	-	-	175	-	-	175	-	
■ 접착 가공비		-	-	-	-	-	1,820	1,820	-	
- 나 일 론	-	-	-	-	-	-	1,100	1,100	-	
- 접착가공비	-	-	-	-	-	-	720	720	-	
■ 제대 가공비	1,200	1,200	-	1,200	1,200	-	1,200	1,200	-	
■ 총 가 공 비	3,200	3,580	-	3,400	3,780	-	5,220	5,600	-	
■ 총 가공매수 (x 1,000)	120	120	-	120	120	-	120	120	-	
■ 가공단가(원/매)	26.67	29.83	11.8%	28.30	31.50	11.3%	43.50	46.67	7.3%	

- 대조필름 : 기능성분을 함유하지 않은 100% PE 또는 PE/Nylon 접착 필름
- 처리구
 - SLPE/CT Film : PE 99.6%, 키토산 0.1%, 토코페롤 0.3% 함유, 두께 30micron의 Single layer PE film
 - DLPE/CT Film : PE 100% 두께 20 micron의 외층과 PE 99.6%, 키토산 0.1% 및 토코페롤 0.3%를 함유하는 두께 30 micron의 내층으로 구성되는 Two layer PE Film
 - NLDPE/CT Film : PE 99.6%, 키토산 0.1% 토코페롤 0.3% 함유 두께 30micron의 내층, PE 100% 두께 20 micron의 외층 및 두께 15micron의 나일론 접착층으로 구성된 Nylon laminated Two layer PE Film
- 산출기준
 - 키토산 10%함유 Master batch(MB) 가공량: 10kg(원료 키토산 1kg 상당)
 - 토코페롤 5% 함유 Master batch 가공량 : 60KG(토코페롤 3kg 상당)
 - MB가공비 : 175,000원 + 100,000원 + 210,000원 = 485,000원
 - PE가공비 : 2,500원 x 70kg = 175,000원, ○ 키토산 : 100,000원, 토코페롤원가 : 70,000원 x 3kg = 210,000원

표 75. 기존 PE film 대비 기능성 강화 PE film의 경제성 검토

구 분 ¹⁾ (단가)	항균기능성 PE필름			항균 및 항산화기능성 PE Film		
	SLPE/CH Film(A)	DLPE/CH Film(B)	NLDPE/CH Film(C)	SLPE/CT Film(A)	DLPE/CT Film(B)	NLDPE/CT Film(C)
대조필름 A (26.67원/매)	27.58원 (+3.4%)	-	-	29.83원 (+11.8%)	-	-
대조 필름 B (28.33원/매)	-	29.25원 (+3.2%)	-	-	28.30원 (+11.3%)	-
대조필름 C (43.50원/매)	-	-	44.42원 (+2.1%)	-	-	46.67원 (+7.3%)

¹⁾ Film A : 일반PE Film, film B: PE/PE 진공Film, Film C : 나일론/PE Film

제 4 장 결론 및 건의사항

1. 기능성 일반 PE 필름 개발

저밀도 polyethylene 수지에 항산화 기능성 소재로는 TBHQ 및 Tocopherol을, 항균기능성 소재로서는 키토산과 은지올라이트 및 목초액을, 항갈변 기능성 소재로는 벤조트리아졸을 20%의 중량비로 배합한 master batch pellets을 제조하여 적정 비율로 polyethylene 수지와 혼합하여 blowing extrusion 공법으로 기능성분이 함유된 일반 PE 필름(두께 30-40 마이크론, 폭 500mm)을 시험 가공하였다. 기능성분의 종류에 따라 PE 필름 중 기능성분의 최종 함유농도는 TBHQ는 0.2%, Tocopherol은 0.2%, 키토산은 0.2%, 은지올라이트 1.0% 및 목초액은 5.0%, 벤조트리아졸은 1.0% 수준으로 하였다.

항산화 소재로서 TBHQ와 토코페롤을, UV차단 소재로서 Benzotriazole을 함유한 일반 PE 필름에 대표적인 수산건제품 중 하나인 건멸치를 시료로 하여 기능성 일반 PE 필름 시제품 종류별로 함기 및 진공포장 후 37°C 인공자외선 노출환경에서 1개월간 저장하면서 함유물질의 산화안정성을 조사하였다. 저장한 건멸치의 실험 처리구 산가는 함기포장시 대조구에 비해 17, 13 및 22% 씩 각각 낮은 수준으로, 진공포장시에는 24, 21 및 26%씩 각각 낮은 수준으로 나타남으로서 건멸치 저장시 항산화 및 UV 차단 기능성 포장재의 효과가 있는 것으로 확인하였다.

키토산 및 은지올라이트, 목초액 첨가 항균 기능성 일반 PE 필름의 효과를 정밀 검토하기 위하여 가온 저장시 미생물의 증식이 빠르게 진행되는 튀김어묵을 대상으로 하여 저장 기간 및 온도에 따른 미생물 증식억제 효과를 측정하였다. 장기간 및 온도가 증가할수록 모든 실험구에서 생균수는 증가하였으며, 키토산 및 은지올라이트, 목초액 첨가 기능성 일반 PE 필름은 대조구에 비해 저장초기 미생물증식 유도기간이 1 log cycle 정도 억제되었으며, 기능성 물질 첨가 수준에 따른 활성은 키토산, 목초액 및 은지올라이트 순으로 항균활성이 높은 것을 확인하였다.

2. 기능성 진공 PE 필름 개발

기능성 일반(Mono layer) PE 필름의 기능성 발현 증진을 위해 저밀도폴리에틸렌 수지 (Low density polyethylene, LDPE)에 항균 기능성 소재인 키토산, 목초액 및 은지올라이트를 각각 0.1%, 0.5% 및 0.5%씩, 항산화 기능성 소재에 있어서 Tocopherol을 0.2%, 항갈변 기능성 소재로 벤조트리아졸 0.2%, 복합기능성 물질로 Tocopherol(0.2%)+은지올라이트(1.0%)+벤조트리아졸(0.2%) 첨가하여 두께 0.05 mm의 LDPE sheet를 가공한 다음 0.015mm 두께의 nylon으로 건식 접착하여 산소 및 수증기 투과성이 없으며, 내열성이 강한 항균, 항산화 및 복합 기능성 진공 PE 필름을 제조하였다.

기능성 진공 PE 필름의 효능을 정밀검토하기 위하여 수산건제품 4종 (건멸치, 조미오징어, 건조오징어, 반건조 오징어), 어육제품 1종 (튀김어묵)을 기능성 진공 PE 필름으로 함기 및 진공 포장하여 항산화 및 항균 효능을 검토하였다.

항균 기능성 진공 PE 필름은 일반 PE 필름에 비해 모든 시료에서 저장 기간 동안에 1 log cycle 낮은 미생물 증식억제 효과를 나타내었으며, 특히 키토산 첨가 진공 PE 필름은 목초액 및 은지올라이트 첨가 포장재에 비해 항균효과가 우수함을 확인하였다. 항산화 기능성 진공 PE 필름은 진공 포장시 일반 PE 필름에 비해 30%정도 지질 산화 억제효과가 있는 것으로 확인되었다. 복합 기능성 진공 PE 필름은 모든 시료에 있어서 저장 기간 동안에 1 log cycle 낮은 미생물 증식억제효과를 나타내었으며, 지질 산화 억제효과는 20% 정도 억제됨을 확인하였다.

특히 고수분 식품의 경우 합기 포장만으로도 진공 포장의 효과를 나타내는 것을 확인하여, 수산가공품 중 수분함량이 높은 시료 8종(염장고등어, 염장 삼치, 명게살, 새우살, 조갯살, 새우젓, 조개젓, 명게살)을 대상으로 하여 항산화 및 항균 기능성 진공 PE 필름의 효과를 정밀 검토한 결과, 항산화 기능성 진공 PE 필름의 경우 30-40% 정도의 지질의 산화억제효과가 나타났다. 또한, 항균 기능성 진공 PE 필름은 모든 시료에서 미생물 증식 억제효과가 있었으며, 특히 키토산 첨가 기능성 진공 PE 필름은 저장기간 동안에 1-2 log cycle 정도 미생물 증식을 억제시켰다.

3. 항산화 및 항균 복합기능성 진공 PE 필름 개발

항산화 및 항균 단독 기능성 포장재의 효과 입증과 복합 기능성 포장재의 효를 따라서 항균 및 항산화 효과를 복합적으로 발현할 수 있는 기능성 포장재 개발을 위해 항산화 및 항균기능성 소재를 조합하여 복합기능성 진공 PE 포장재를 개발하였다.

복합 진공 PE 필름은 *Staphylococcus aureus* 및 *E. coli*에 대하여 70-99% 이상의 미생물증식 억제효과를 나타내었으며, 특히 키토산(0.2%)과 Tocopherol(0.3%)을 함유한 복합기능성 포장재의 경우 주요 병원성 미생물에 대하여 99.9% 이상의 높은 항균성을 나타내었다.

건멸치, 조미오징어, 염장고등어 및 새우젓을 가온저장한 다음 지질산화 억제효과 및 미생물증식억제효과를 동시에 측정한 결과 복합 진공 포장재는 건멸치 및 조미오징어의 지질 산화를 40%이상 억제시켰으며, 염장고등어 및 새우젓의 경우에 있어서 복합 진공 PE 필름은 일반 PE 필름에 비해 미생물 증식억제효과가 60%이상 나타났으며, 지질산화 억제효과는 30-40%정도로 나타났다.

4. 가스치환(MA)포장 연구

기능성 필름에 저수분 수산식품을 저장하여 그 효과를 증대하기 위하여 포장지내 환경공기 조성변화에 의한 항산화 효과검토를 위해 NaHO_3 와 구연산의 혼합비에 따른 화학적 반응을 통하여 생성되는 CO_2 가스로 포장재 내 산소를 제거함으로써 지질의 산화를 억제시킬 수 있을 것으로 생각되어 건멸치에 대하여 효능평가를 실시하였다. 또한 CO_2 발생 내포장에 의한 효능을 비교평가하기 위하여 N_2 치환 및 CO_2 치환포장법에 따른 효능도 알아보았다.

그 결과, N_2 , CO_2 치환 및 CO_2 발생물질 내포장 실험구와 공히 유사한 항갈변 및 항산화 효과를 나타내었으며 특히 CO_2 발생물질 내포장 방식의 경우 합기 포장에 비해 40% 이상의 항갈변 효과를 확인하였다.

5. 산업공정 및 경제성 검토

본 연구과제에서 추구하는 기능성 강화 PE 필름은 피포장 대상 식품에 따라 수분함량이 낮은 건조식품과 고수분 식품으로 구분하여, 건조식품의 경우 진공포장을 하지 않으면서 항산화 및 항균 기능을 발현할 수 있는 포장 수단으로서 불활성 가스치환포장(Modified atmospheric packaging, MA포장) 또는 탄산가스 발생제 내포장 방식에 의한 포장방식을 집중 검토하였다. 또한 고수분 식품용 기능성 포장제로서는 진공포장 효과를 갖으면서 항산화 및 항균기능성을 보유한 PE 필름의 개발이 효과적인 것으로 검토되었다.

이와 같은 2 종류의 기능성 포장방식에서 MA 포장의 경우 기존의 공기 및 수분 투과성이 없는 기존의 진공 포장재를 활용하여 적절한 조건에서 MA 포장방법을 적용할 경우 특별한 산업적 공정개발은 필요하지 않은 것으로 검토되었으며, 탄산가스 발생제를 내포장 방식으로 응용한 MA 포장법의 경우에도 기존의 수분 또는 산소흡착제 내포장 방식에 의한 포장법 적용으로 상업적 활용에 큰 문제는 없을 것으로 검토되었다.

항산화 항균 기능성 PE 필름의 경제성은 항균활성이 높은 키토산 함유 기능성 PE 필름과 피포장 식품에 대하여 항산화 및 항균활성을 동시에 발현하는 키토산 및 Tocopherol 함유 PE 필름의 제조원가를 분석하여 상업화전 경제성을 일반 대조필름과 비교 검토 하였다.

기능성 PE 필름 제조시 PE, PE/PE 및 PE/Nylon층에 따른 제조원가를 검토한 결과 기능성물질 첨가 수준에 따라 키토산 단독 첨가필름의 경우 master batch 가공시 톤당 125,000원 상승하였으며, 키토산 및 Tocopherol은 톤당 485,000원 상승하였다.

기능성 PE 포장필름의 종류에 따라 일반 PE 필름, PE/PE 적층 필름 및 나일론/PE/PE 적층 필름으로 구분하였을 때 키토산 단독 첨가 필름의 제조원가는 기능성분을 첨가하지 않은 일반 대조 필름 대비 각각 3.4%(27.58원/매/200 x 300mm), 3.2%(29.25원/매) 및 2.1%(44.42원/

매) 상승하였으며, 키토산 및 Tocopherol 혼합처리 복합기능성 필름의 경우 대조필름 대비 11.8%(29.83원/매), 11.3%(31.50원/매) 및 7.3%(46.67원/매) 수준으로 각각 제조원가가 상승하는 것으로 검토되었다.

이처럼 기능성 PE 필름은 대조필름에 비해 제조원가가 2.1-11.8% 수준으로 소폭 상승하는 것으로 검토되었으나 피포장식품의 유통기간 연장에 따른 이윤을 감안한다면, 키토산 단독 및 키토산+ Tocopherol 함유 PE 필름의 상업적 이용에는 경제적 손실이 없을 것으로 검토되었다.

제 5 장 연구결과 활용계획

수산가공품의 품질안정화 및 저장수명 연장을 위한 포장기술의 혁신으로 내수용 및 수출용 제품의 기술경쟁력을 획기적으로 제고 하므로써 국산 수산가공제품의 상품성 향상에 의한 부가가치 제고 가능(연간 수출가공품 매출액의 10% 이상 증대 가능)한 것으로 예상되며 가공식품의 품질 안정화를 위한 포장기술 과학화 및 기능성분의 식품산업 활용 확대에 식품가공 및 포장산업과 식품 소재산업 기술수준의 혁신 기대한다.

항균, 항산화 및 저장수명 연장 기능의 새로운 식품포장재가 개발되어 기존의 비위생적 수산 제품의 포장재를 대체 하므로써 전통 수산제품의 품질수준 향상 및 수출상품으로서 국제 경쟁력 향상을 위해 산업계의 광범위한 활용할 수 있을 것이다.

개발제품의 포장 기능 특성은 한국식품개발연구원의 개발제품 설명회, 메스콤 홍보, 식품 기술전 출품 등의 방법으로 소비자에게 홍보하며 학술적 가치가 있는 연구결과는 국내.외 전문 학술잡지에 발표 하므로써 관련 학술발전에 기여함은 물론 산업적 실용화의 과학적 지원 기반을 구축할 수 있을 것으로 기대한다.

제 6 장 참고문헌

- o Han, J.H. Active packaging and controlled release antimicrobial packaging. Food engineering Progress. 1: 71-80 (1997)
- o Labuza, T.P. and Breene, W.M. 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 (1988)
- o 이종현. 포장 식품의 shelf life와 영향. 식품산업과 영양. 3: 8-19 (1999)
- o Hwang, K.T., Rhim, J.H., and Park, H.J. Effects of k-carrageenan-based film packaging on moisture loss and lipid oxidation of mackerel mince. Kor. J. Food Sci. Technol. 29: 390-393 (1997)
- o 이응호 , 안창범 , 김복규 , 이채한 , 이호연. The effect of cellophane film packing on quality of semi-salted and dried-mackerel during processing and storage. 한국식품영양과학회지, 20: 139-148 (1991)
- o 신동화 , 김현구 , 조길석 , 강통삼. Effect of packaging method on the storage stability of filleted mackerel products 한국식품과학회지, 20: 6-13 (1998)
- o 황금택 , 정순택 , 박양균 , 임종환 , 박현진 , 박정욱. Corn-zein laminated carrageenan film for packaging minced mackerels. 한국식품과학회지, 30: 1381-1388 (1998)
- o 김현구 , 조길석 , 강통삼 , 김영명. Effect of packaging method on the storage stability of boiled-dried anchovy. 한국식품과학회지, 19: 195-200 (1987)
- o 김정숙 , 권중호 , 변명우 , 정형욱. Effects of storage temperature and packaging methods on the physicochemical quality of boiled-dried anchovies. 한국식품위생안전성학회지, 10: 97-103 (1995)
- o 조한옥 , 권중호 , 변명우 , 이기동. Effects of storage temperature and packaging methods on the microbiological and organoleptic qualities of boiled-dried anchovies. 한국식품위생안전성학회지, 10: 103-110 (1995)
- o 김일환 , 이응호 , 김진수 , 안창범 , 주동식 , 박희열 , 지승길 , 이승원 , 임치원. The effect of Taipet-F and bactokil on retarding lipid oxidation in boiled-dried anchovy 한국식품영양과학회지, 18: 181-189 (1989)
- o 오세욱 , 양승용. Color changes of dried squid differs in packaging films during storage. 한국식품과학회지, 31: 1289-1295 (1999)
- o AOAC. Official Methods of Analysis, 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., (1990)
- o Lee, L. H., Kim, C.Y., You, B.J., and Jea, Y.G. Effect of packaging on the quality

- stability and shelf-life of dried anchovy. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 14: 229-234 (1985)
- o Jo, K.S., Kim, Y.M. and Kand, T.S. Effect of packaging method on the storage stability of boiled-dried anchovy. *Korean J. Food Sci. Technol.* 19: 195-199 (1987)
- o Kwon, J. H., Byun, M.W. and Suh, J.S. Shelf-life prediction of r -irradiated boiled-dried anchovies. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 1557-1562 (1999)
- o 정준호, 조성환. 천연 항균복합제에 의한 농산물 식품원료의 선도유지 효과.
- o Han, J.H. Active Packaging and Controlled Release Antimicrobial Packaging. *Food Engineering Progress.* 1(1): 71-80(1997)
- o Chung, S.K. and Cho, S.W. Preservation Effect of Natural Antimicrobial Substance Used as Steeping and Packaging Agent on Postharvested Strawberries. *Korean Journal of Food Preservation* 10(1): 37-40(2003)
- o 이진희, 김익환, 최찬호, 서영범, 손경빈. 농산물 저장을 위한 키토산코팅 지류 포장재. *한국농화학학회지* 41(6): 442-446(1998)
- o Zaika, L.L. Spice and herbs; Their antimicrobial activity and its determination. *J. Food Safety*, **9**, 97-100(1998)
- o Richardson, G.H. Standard Methods for the Determination of Dairy Products. 15th ed. American Public Health Assn., Washington, DC, USA (1985)
- o Conway, T.R. 1950. Microdiffusion analysis and volumetric error. Crosby Lockwood and Son Ltd., London, England.
- o Kim, M.H., Oh, S.W., Hong, S.P. and Yoon, S.K. Antimicrobial Characteristics of Chitosan and Chitosan Oligosaccharides on the Microorganism related to *Kimchi*. *KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL* 30(6): 1439-1447(1998)
- o Jo, H.L. Antimicrobial activity and food preservative function of a low molecular weight chitosan. Ph.D Thesis, Busan National fisheries Univ., Seoul, Korea (1989)
- o Allan CR, Hadwier LA. 1979. The fungicidal effect of chitosan on fungi of varying cell wall composition. *Exp Mycol* 3: 285-287
- o Youn, S.K., Her, J.H., Kim, Y.J., Choi, J.S., Park, S.M. and Ahn, D.H. Studies on the Improvement of Shelf-life in Spicy Beef Meat Using Chitosan. *J. Korean Soc Food Sci Nutr* 33(1) 207-211(2004)
- o Lee, H.Y., Kim, S.M., Kim, J.Y., Youn, S.K., Choi, J.S., Park S.M. and Ahn, D.H. Effect of Addition of Chitosan on Improvement for Shelf Life of Bread. *J. Korean Soc Food Sci Nutr* 31(3) 445-450(2002)
- o Lee, C.S., Cho, S.H., Kim, K.S. and Lee, Y.N. Antibacterial Activity of Low Molecular Weight Chitosans on Enteropathogens in Meat Broth. *한국키토산학회지*

- 6(1), 22-28 (2001)
- oLee, H.Y., Park, S.M. and Ahn D.H. Effect of Storage Properties of Pork Dipped in Chitosan Solution. J. Korean Soc Food Sci Nutr 32(4) 519-525(2003)
- oKang, S.G., Park, S.H., Kim, H.J. and Ham, K.S. Chitosan Treatment during the Preparation of Dried Laver Affects Microbial Growth and Quality. 한국키티킨토산학회지 6(4), 150-154 (2001)
- oYang, B.G., Lee, J.H., Kim, S.H. and Jeon, Y.J. Antimicrobial Effect of Chitosan and Chitooligosaccharides against Bacterial Diseases of Cultured Flounder. J. Korean Soc Food Sci Nutr 33(2) 236-243(2004)
- oKim, W.J., Kim, S.M. and Lee, S.K. Quality Characteristics of the Accelerate-Fermented Northern Sand Lance, *Ammodytes Personatus*, Sauce. J. Korean Fish. Soc. 35(6), 709-714(2002)
- oKim, D.S., Y.M. Kim, J.G. Koo and Y.C. Lee. 1993. A study on shelf-life of seasoned and fermented squid. Bull. Korean Fish. Soc., 26, 13~20 (in korean)
- oKim, W.J. and Kim, S.M. The Chemical and Microbial Characteristics of Northern Sand Lance, *Ammodytes personatus*, Sauce Manufactured with Fermentation Accelerating Agents. KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. 35(3), 447-454(2003)
- oHan, J.S., Lee, J.Y., Baek, N.I., Back, I.W. and Shin, D.H. Isolation of Growth Inhibition Substance on Food borne Microorganisms from *Hypericum ascyron* L. and Application to Food Preservation. KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. 34(2) 274-282(2002)
- oKim, C.B., Lee, S.H., Kim, J.S., Yoon, J.T. and Kim, T. Effects of Packing Materials on the Keeping Freshness of Chinese Chives(*Allium Tubersum* Rottler) at Low Temperature Storage. KOREAN J. POSTHARVEST SCI. TECHNOL. 6(3) 270-275(1991)

주 의

1. 이 보고서는 해양수산부에서 시행한 수산특정연구개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 해양수산부에서 시행한 수산특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.