왕겨초액의 살균 및 선도유지 효능 평가

민춘기*, 조중연, 신준섭

용인송담대학 유통학부

1. 서 론

왕겨초액은 왕겨를 300 ~ 800 ℃로 탄화시킬 때 발생되는 고온의 연기를 응축한 것으로 초산, 개미산 등 약 200여 종류 이상의 다양한 성분으로 구성되어 있으며, 항균성, 항산화성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다.
제지공정 중 특히 초지공정은 백수 중에 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 섬유소에 있는 유기물질이 1% 이하의 현탁상태(slurry)에서 순환하므로 그 자체가 미생물의 천연배지로서 작용하므로, 적절한 처리를 가하지 않는 한 미생물로부터 기인하는 슬라임(slime)이 형성되어 초지기의 조업성 및 종이 제품의 품질이 저하되는 문제가 발생하게 된다.

슬라임이란 넓은 의미로는 용수, 폐수, 오일, 유기용제, 각종 유동 원료계에서 발생하는 점착성의 불순물 및 침전물 전부를 말한다. 슬라임은 제지공정 중에서 유체가 그 흐름이 약해져서 부착물이 제거되기 어려운 부분에 생성되며, 시간이 지나면 점차로 커져서 어느 정도 이상이 되면 초지 용구 벽면에서 떨어져 나가 문제를 일으킨다.
슬라임은 박테리아, 충전제 및 섬유의 혼합물로서 때로는 균류 및 독특한 착색물질과 결합하여 회색, 갈색, 적갈색, 적색 등으로 변색되어 있고 냄새를 가진 것이 많으며, 지료의 종류에 따라 농도는 큰 차이가 있다.
박테리아는 표면에 전기적으로 하전되어 있으며, 이들은 지료에 현탁되어 있는 셀룰로오스 섬유와 쉽게 결합되어, 이로 인해 슬라임 오염 초기에는 와이어로부터의 탈수를 저해하는 작용을 한다. 즉 이러한 여수도의 변화는 초지기가 오염되어 있다는 조기신호이기도 하다. 슬라임의 오염이 더욱 심해짐에 따라 종이제품에 외관으로 슬라임점이 나타나며, 더욱 악화되면 슬라임창 및 구멍을 만들어서, 드디어는 지필이 롤에 부분적으로 접착하여 지절이 일어나게 된다.
이처럼 제지공정에서 슬라임 조절의 문제는 품질과 조업성 측면에서 그 중요성이 널리 인식되고 있으며, 보통은 슬라임 조절제(slime control)를 백수에 첨가하므로 슬라임의 발생 및 증식을 억제하므로 이 문제에 대처해 나가고 있다. 슬라임 조절제로는 염소, 중금속염, 계면활성제 계통의 약품들이 현재 사용되고 있으며, 대부분 고가이고 다른

제지용 첨가제에 비해 상대적으로 소량 첨가되고 있다.
본 연구에서는 항균특성을 갖고 있는 왕겨 초액을 기존의 슬라임 조절제와 성능을 비교하여, 제지용 슬라임 조절제로서의 사용가능성을 확인하고자 하였다. 또한 전보에 근거하여 왕겨초액의 선도유지효과를 분석하기 위하여 발수제와 왕겨초액 혼합액 제조시 왕겨초액의 농도를 변화시켜 과실봉지 원지에 박막처리하여 과실포장용지를 제조하며, 왕겨초액의 혼합비율에 따른 감귤의 선도유지 효능을 파악하기 위해 수행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

왕겨초액의 살균 성능을 파악하기 위하여 제지회사에서 일반적으로 사용 중인 슬라임 조절제와 효능을 비교하였다. 시판 슬라임 조절제로는 송강산업의 DS-404와 DBNPA를 사용하였으며, 약품의 특성을 Table 1에 나타내었다.
신문용지를 생산하고 있는 D사의 Silo 백수를 채취하여 본 실험의 공시 지료로 사용하였으며 그 특성은 Table 2와 같다.

2.2 실험 방법

2.2.1 살균 시험

본 연구에서는 지료 속 미생물의 정량에 건조필름법을 사용하였다. 건조필름법은 건조필름배지를 이용하여 세균 및 진균류를 검사하는 미생물실험법이다. 건조필름배지는 생물 필름에서 세균 및 진균류가 증식할 수 있도록 영양성분을 필름에 코팅한 것으로 시료를 건조필름배지에 접종하면 수분을 흡수하여 한천배지와 같이 겔을 형성하여 미생물이 집락을 형성하는 건조필름배지(dry rehydratable film media)이다. 건조필름은 3M사의 페트리필름(Petrifilm)을 사용하였으며 그 구조는 Fig. 1과 같다. 페트리필름은 미생물의 생육 특성을 고려하여 지시약이 건조필름배지에 포함되어 있어 균의 판독을 한천배지보다 용이하게 해주는 특성이 있으며, 한천배지와 같은 영양성분을 이용하므로 실험의 원리는 전통적인 한천배지법과 같으나 배지의 제조나 배양시간 등을 최대한 감소하여 짧은 시간에 많은 실험을 할 수 있도록 개발된 미생물 실험법이다.

(1) 공시 지료에서 100ml를 취하여 살균제를 첨가 후 18℃에서 정치하여 반응시켰다.
(2) 정치 후 4시간 및 24시간에 위의 지료 중 1ml를 채취하여 증류수로 각각 10,000배 및 100,000배 희석한 후 1ml를 취하였다.
(3) 패트리필름의 커버를 열고 1ml 시료를 접종하고 압착한 후 37℃에서 48시간 배양

했다.
(4) 배양 후 붉은 색으로 나타난 일반세균의 수를 측정하였다.

Table 1. Characteristics of slime control agents

Slime control agents	Chemical composition	pH	type of performance
DS-404	Isothiazoline	3.0	sustainability
DBNPA	Bromic acid	2.5	immediate effect

Table 2. Characteristics of paper stock

Paper grade	Pulp	pH	Temp.
Newspaper	KONP	7.3	20 ℃

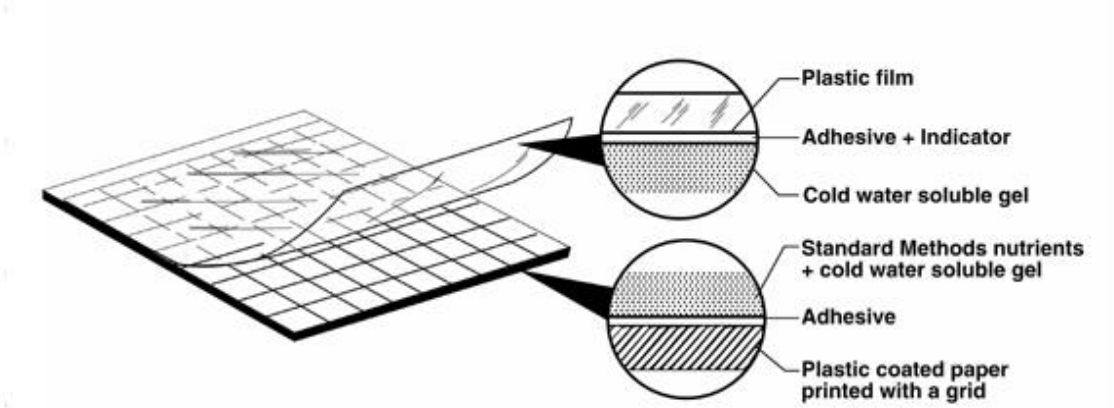


Fig. 1. Structure of Petrifilm

2.2.2 선도 시험

1) 발수제/왕겨초액 혼합액(이하 혼합액)의 조성 및 도공

1차 정제한 왕겨초액을 공시재료로 사용하였으며, 초액의 농도를 0, 0.1%, 0.5%, 2.0%로 변화시켜 발수제와 혼합하여 4종류의 혼합액을 조제하였다. 이때 발수제는 메탄올로 희석하여 8.8%로 조제하였으며, 왕겨초액은 증류수로 희석하여 사용하였다.

2) 왕겨초액의 박막처리

실험실용 rod(#20)를 사용하여 위의 약품배합에 따라 혼합액을 과실봉지 원지(45 g/m^2)에 양면 코팅하였다. 이때 원지 염색면에 먼저 코팅한 다음 천연건조 후 뒷면에 코팅하였다. 도공된 용지는 105℃에서 30분간 오븐에서 건조시켰다. 건조된 용지는 항온항습실에서 조습처리 후 평량을 측정하여 혼합액의 도공량을 계산하였다.

3) 감귤의 중량감소율 및 부패율 시험

과채류 중 감귤이 단시간에 가장 빠른 부패 속도를 보이는 특성이 있으므로, 본 연구에 감귤류를 시험용 과채류로 선정하여 사용하였으며, 다음과 같은 방법으로 감귤의 중량감소율 및 부패율을 측정하였다.

(1) 손상되거나 부패 부위가 없는 감귤을 임의로 10개씩 선택하여 왕겨초액 박막처리된 원지로 감귤을 하나씩 포장한 후 무게를 측정하였다. 이때 원지의 흑색면이 감귤 표면과 접하도록 하였다.

(2) 항온항습실(20℃, 65% RH)에 저장하며 24시간 마다 포장된 감귤의 중량을 측정하여 다음과 같이 중량감소율을 계산하였다.

$$\text{중량감소율} = \frac{(\text{최초중량} - \text{측정한 중량}) \times 100}{\text{최초중량}}$$

(3) 15일 정도 경과 후 포장을 개봉하여 감귤의 부패정도를 확인하였으며, 부패율을 계산하였다.

$$\text{부폐율} = \frac{\text{부패된 감귤수} \times 100}{\text{최초감귤수}}$$

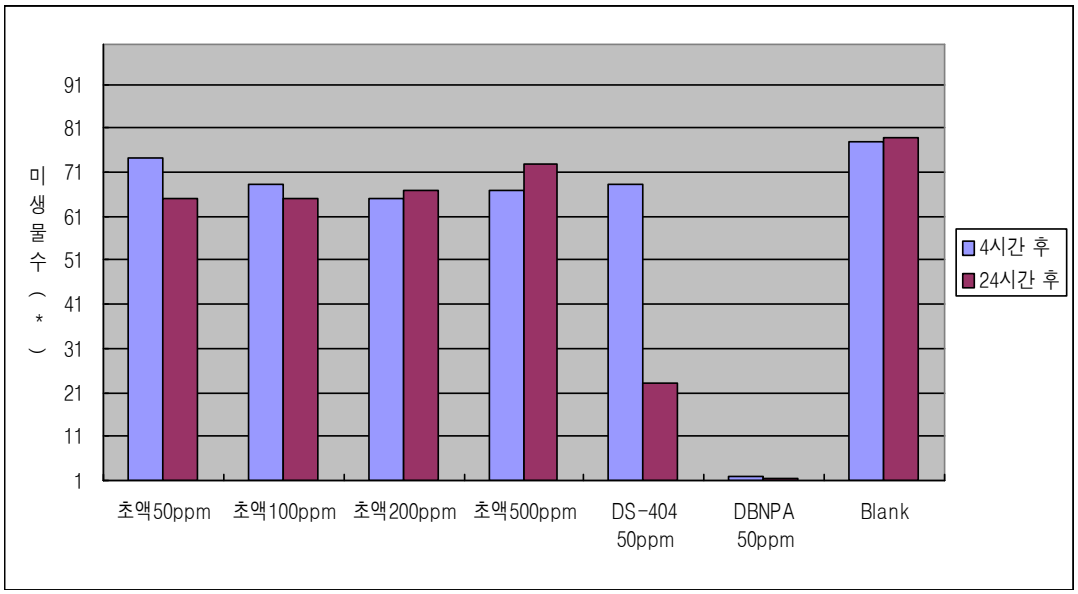
이때 부패정도에 따라 다음과 같이 가중치를 적용하여 계산하였다.

- 완전부패 한 경우(육안으로 부패가 파악되는 상태) : 부패 감귤 개수 x 1.0
- 부분 부패한 경우(감귤의 일부가 부패되어 껍질이 물러진 상태) :
  부분 부패 감귤 개수 x 0.5

3. 실험 결과

3.1 왕겨초액의 살균 효과

Fig. 2에 각 왕겨초액과 시판 슬라임 조절제의 살균 효능을 나타내었다. 시판 슬라임 조절제는 지료의 상태에 따라 50ppm 정도 첨가되는 것이 일반적인데, 본 실험에서는 실제 투입량의 10배인 500ppm까지 단계적으로 증량하여 왕겨초액의 살균 효능을 살펴보았다. 왕겨초액은 동일 투입량에서 뿐만 아니라 10배 증량된 상태에서도 뚜렷한 살균효능을 나타내지 못하는 것으로 확인되었다.



(*) : 1×10^6

Fig. 3. Sterilizing performances of acidic liquid with carbonized rice hull(ALCRH) and commercial slime control agents.

3.2. 왕겨초액의 선도유지 효과

왕겨초액 박막처리지에 감귤을 포장하여 일정 조건하에서 저장하였을 때 감귤의 생체중 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 왕겨 초액을 첨가한 용지로 포장된 감귤의 중량감소율이 무첨가에 비해 보관 기관이 증가함에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 왕겨초액 첨가량이 0.1%, 0.5%의 경우 비슷한 중량감소율을 나타낸 반면, 2.0%로 증량한 경우 중량감소율이 다소 증가하는 결과를 나타내었다.

저장기간 동안 감귤의 생체중 변화는 감귤자체의 수분 증발에 의해 발생하는 것으로

추정되므로, 원지에 처리된 발수제와 왕겨초액 혼합액의 도공량이 증가할수록 도공층이 두꺼워져 수분증발이 차단되므로 중량감소율이 감소한 것으로 판단된다. 왕겨초액이 혼합액에 0.1~0.5% 정도로 소량 첨가된 경우 발수제와 왕겨초액 간의 interaction이 발생하여 혼합액의 점도가 발수제만을 사용할 경우(blank)에 비해 증가하므로 결과적으로 혼합액의 도공량이 늘어나 용지의 최종 평량이 증가되는 것으로 해석된다(Fig. 4). 또한 초액 첨가량이 2.0% 수준에서는 발수제와 왕겨초액간의 interaction이 과도하여 미세한 응집이 발생하므로 도공층의 불균일화로 인해 수분증발 차단효과가 소량 첨가(0.1 ~ 0.5%)에 비해 다소 저하되는 것으로 해석되었다(Fig. 5).

Fig. 6는 왕겨초액의 첨가량에 따른 저장 감귤의 부패율을 나타낸 것이다. 왕겨초액을 첨가한 경우 미첨가한 것에 비해 부패율이 감소하는 것으로 나타났으며, 소량 첨가(0.1%,0.5%) 보다는 투입량을 2.0%로 증가시켰을 때 부패율이 더욱 감소하는 것으로 나타났다.

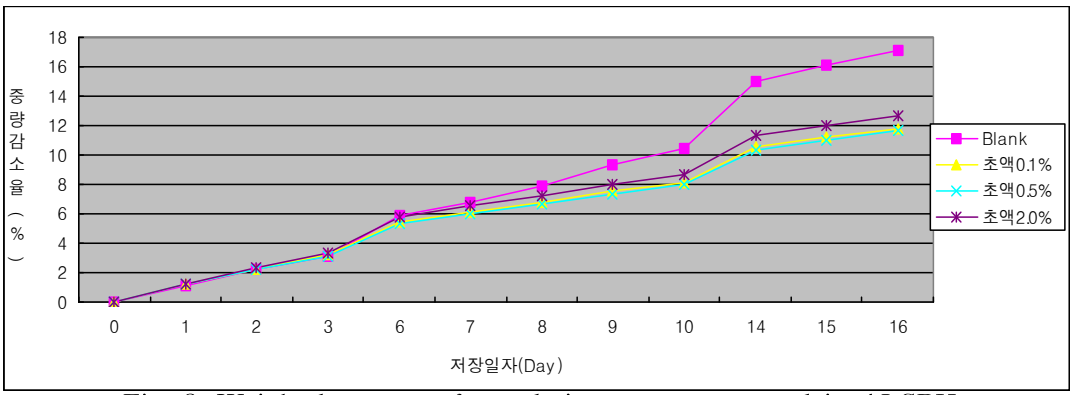


Fig. 3. Weight loss rate of mandarin oranges wrapped in ALCRH coated paper stored for 16 days.

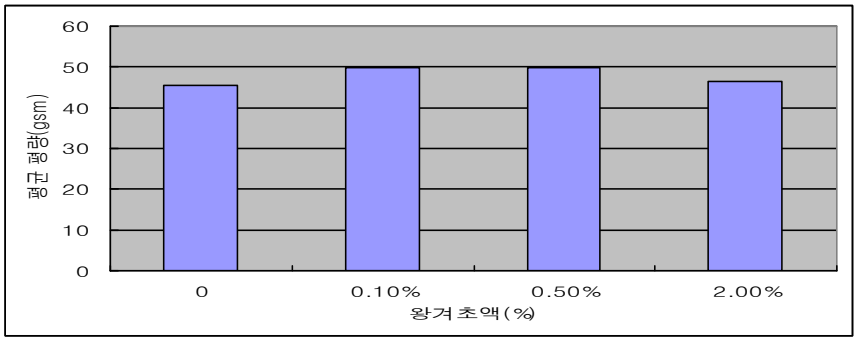
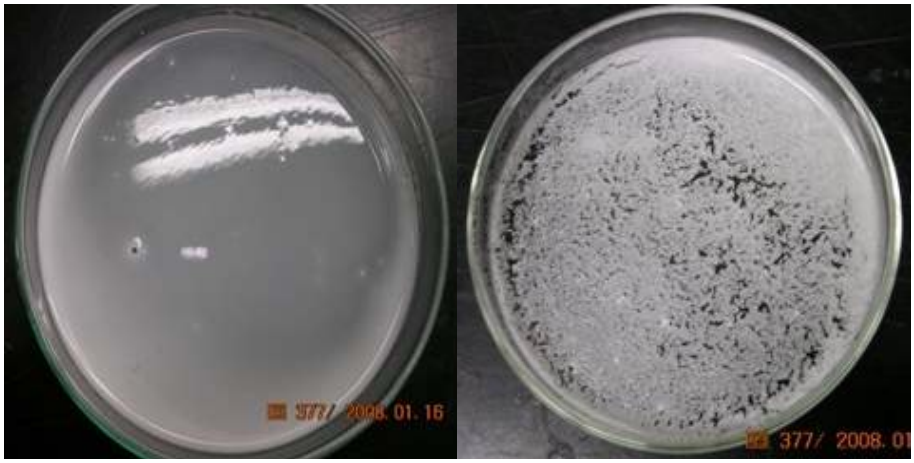


Fig. 4. Changes of basis weight of paper by concentration of ALCRH in the coating mixture.

Blank WRA + ALCRH 0.1%



WRA + ALCRH 0.5 WRA + ALCRH 2.0%

Fig. 5. Appearance of the mixture of ALCRH and WRA at the different concentration of ALCRH in the mixture.

Fig. 6. Putrefactive ratio(%) of mandarin oranges wrapped in ALCRH coated paper for 16 days.

4. 결 론

왕겨초액의 살균효력을 평가한 결과 왕겨초액은 제지 원료 중에 존재하는 미생물에 대한 살균력이 미미하여 제지용 슬라임 콘트롤제로 사용하기에는 부적합하다고 판단된다. 본 실험을 통해 왕겨초액을 발수제와 적절히 혼합하여 과실봉지 원지에 도공한 결과 발수제만을 도공하여 제조된 기존의 과실봉지에 비해 감귤의 경우 저장중 수분증발로 인한 생체중이 줄어드는 현상을 30% 정도 감소시킬 수 있었다. 또한 대조구에 비해 감귤의 부패율이 30% 이상 줄어드는 것으로 나타났다. 따라서 왕겨초액을 적절한 방법으로 과실봉지에 도공하여 사용할 경우 과실의 선도 유지 효과가 있는 것으로 판단된다.

5. 사 사

본 연구는 농림수산식품부의 농림기술개발사업의 지원에 의해 수행되었습니다.
살균시험에 협조해주신 송강산업(주) 관계자께 사의를 표합니다.

6. 참고문헌

1. 김철환 등, 항균박막처리에 의한 포장지의 저장성 발현, 펄프종이기술36(3)(2004)

2. 우지형, 펄프종이생산공정에서 방균,방미,펄프종이기술22(3)(1990)
3. 민춘기,조중연,신준섭, 왕겨초액을 이용한 기능지 제조, 한국펄프종이공학회 추계학술논문발표논문집 (2008)
4. 민춘기,조중연,신준섭, 과실봉지 제조용 첨가제로서 왕겨초액의 특성 분석, 한국펄프종이공학회 춘계학 술논문발표논문집(2009)