

包裝食品의 異臭와 變色의 原因과 對策

農開公·食品研究所 閔丙蓉*

많은 商品이 陳列臺에 놓여 있는 곳에서 消費者가商品을 선택할때 여러가지 點을 생각하여物件을 고르게 된다. 이 생각할 수 있는 자료는願買者가商品을 대할 때 여러 가지 感覺器官이 받아드리는 느낌에서 얻는다. 感覺의 5官機能中 제일 먼저 사용하는 것은 視覺이다. 그래서消費者는 오히려商品自體의 內的인 質보다商品의 빛깔과 모양이 그商品의 價值를決定해버리는 傾向이 많다. 이러한消费者的選擇性向은包裝商品에서는 特히 그렇다. 더욱이商品의 色澤은純粹한物理的인要素以外에個人의感情的인要素가作用하게 되므로商品의包裝方法에 대해서는細心한注意를 하지 않으면 안된다
包裝은商品의 열줄이 되며商品販賣의戰術의 한手段이다. 元來商品包裝은商品流通過程中內容物의損傷을防止하고貯藏性을向上시키는데目的이 있었으나이包裝의價値를元來의目的보다近來에와서는 2次의in販賣戰略手段으로더評價되고있다.

이러한傾向은여러가지包裝材의發達로더우루렷하게 나타나고 있다. 特히合成樹脂의發達로값싼plastic film의出現으로商品包裝樣狀도千差萬別이다. 요지음過剩包裝이라는批判의소리도나오고있을程度다. 또加工食品의包裝에 있어서는內容의in食品의特殊性을고려하지않고外觀上의商品性에만置重하다보니內容食品의變質을招來하는경우도적지않다.

食品包裝은食品을外部로부터의污染을防止하는데큰貢獻을하는것이지만때로는잘못된

包裝때문에食品의變質을促求시키는경우도있다. 그것은包裝할食品의特性을無視하고그特性에 맞지않는包裝材를使用하였거나包裝方法이잘못되었기때문이다.

肉眼으로識別하기어려운맛과냄새가變化하였거나빛같이바래어商品價値가떨어진包裝商品을자주대하게되는데이러한包裝食品이變質原因과그對策에 대하여記述하고자한다.

1. 包裝食品의 異臭

包裝食品에서發生되는異臭의原因을크게 두가지側面에서考察해보고자한다.

그中하나는食品自體에서發生하는경우와또하나는外部에서食品으로移行되어異臭가생기는경우를들수있을것이다.

가) 食品自體에서發生하는 경우

Food自體에서發生하는경우도여러가지原因이生覺할수있는데여기서는一般的인原因으로는첫째Food을加工調理할때高溫에서長時間加熱하면揮發性카보닐(Carbonyl)의生成으로所謂調理臭(cooking flavor)가난다. 또果菜類를加工處理할경우(煮熟,殺菌等)揮發성이높고熱,酸素,光線에弱한香氣成分은크게變化하는수가많다.加工條件과香氣性分의變化關係는모든果菜類에對하여一定한것이아니고果實이나菜蔬가갖고있는揮發性成分의組成에따라다르다.即사과와같이低

* 產業應用技術士(農化學)

級醇이나 에스탈(ester)를 主 香氣成分으로 할 때는 加熱에 의한 挥散, 酸素와의 接觸에 의한 酸化加熱에 依한 酸化分解等이 침계 일어난다. 먼저 加熱處理하면 挥發性이 強한 成分은 80~100°C에서 그一部 또는 大部分이 飛散한다.勿論 이것은 單純한 挥散 뿐만 아니라 分解 및 其他의 反應에 依해 다른 物質로 變化한 것으로도 推測된다.

둘째는 酸素의 影響도 香氣의 變化 原因이 되고 있다. 땀기를 破碎할 때 環境氣體를 窒素과 代替하면 異臭의 한 原因이 된다고 生覺되는 物質인 hexenal의 生成量이 크게 減少하며 또 加熱과 酸素에 의하여 여러 가지 色素(carotenoid, chlorophyll 等)의 分解도 일어나는데 이때 生成되는 分解物이 製品의 臭氣를 주는 原因이 되기도 한다.

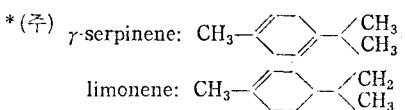
또 크로로필(chlorophyll)의 分解物中 挥發性 物質의 生成에 對해서는 不分明하나 現象적으로 異臭가 發生한다는 것은 確認되고 있다.

셋째는 연어(鮭)의 통조림製品에서 흔히 經驗하는 일인데 plankton(바다물 속에 浮遊하는 작은 生物들)에서 由來하는 dimethyl sulfide ($(CH_3)_2S$)의 生成때문에 石油臭가 난다. 또 人工甘味 cyclamate를 使用한 食品(지금은 使用禁止되었음)에서 cyclamate의 一部가 分解하여 생긴 cyclohexene($CH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2$)에 의해 食品에 石油臭를 느낀다.

넷째는 放血을 不充分하게 한 肉類 製品에서 trimethylamine($(CH_3)_3N$) 分이 많아 이로 因하여 비린내가 나는 경우이다.

다섯째 食品中의 脂質中 低級脂肪酸에 依한 酸敗臭인데 혼화 多脂肪 食品에서 많이 느낄 수 있는 異臭이다. 또 相을 果實 통조림에서 때때로 terpene($C_{10}H_{18}$)臭라고 일컫는 不快한 냄새가 나는 것을 자주 경험하는데 이것은 果實精油에 多量 含有하고 있는 terpene 油의 酸化에 의한 것으로 특히 d-limonene의 自動酸化에서 생긴 d-carvone과 trans-carvone($C_{10}H_{14}O$)이 主因이 되고 있다. 또 lemon에서 p-thymine($C_5H_6N_2O_2$)이 異臭의 本體라고 推測되는 前驅物質로서 γ -terpinene($C_{10}H_{16}^*$)과 citral($C_9H_{16} \cdot CHO$)이 檢出되기도 한다.

또 꿀 통조림을 製造 貯藏하는 過程中에서 꿀 精油成分의 主體가 되는 limonene($C_{10}H_{16}$)이 크게 減少하고 있음이 分析 結果 判明되고 있는데 이것이 生꿀의 香臭와 통조림된 꿀의 냄새 사이에 變化를 주는 한 原因이라고 生覺된다.



나) 外部에서 食品으로 移行한 경우

外部로 부터 食品으로 異臭가 移行하는 경우 그 原因을 살펴 보면 千差萬別로 食品의 種類, 加工 調理方法 그리고 食品의 保管狀態 等에 따라 各樣各色이다.

加工中의 異物混入의 경우를 例로 들어 보면 洗滌水와 食品의 塩素處理로 殘留 塩素에 의한 塩素臭가 나는 食品, 加工機械에서 機械油 等이 加工工程을 通過할 때 食品으로 移行되어 鑛物油臭가 나는 食品, 色澤을 좋게 할 目的으로 또는 酸化防止를 目的으로 使用한 亞黃酸에서 由來한 王의 냄새 其他 藥品臭가 나는 食品도 있다.

細菌의 汚染이나 害虫의 侵害로 變質된 食品에서 흔히 느낄 수 있는 腐敗臭는 더 말할 것도 없지만 害虫의 侵食과 產卵 그리고 排泄物 때문에 일어나는 異臭는 穀類加工品에서 흔히 느낄 수 있는 일이다.

여기서는 包裝食品의 特殊性때문에 生기는 異臭에 對해서 重點的으로 記述하고자 한다.

包裝容器에서 移行된 食品의 異臭로서는 먼저 合成樹脂필름 包裝食品의 경우를 考察해 볼 때

- (1) 印刷잉크의 溶劑
- (2) 接着劑의 溶劑
- (3) 熱接着時의 热分解 副產物
- (4) 其他 plastic 필름, 自體의 缺陷에서 오는 異臭를 생각할 수 있을 것이다.

印刷잉크의 溶劑로 부터 移行하는 異臭物로서는 toluene($CH_3 \cdot C_6H_5$) hexane($(CH_3)_4(CH_2)_2$) 커시렌 xylene($C_6H_5(CH_3)_2$) 窒酸에틸($C_2H_5O \cdot NO_2$) 窒酸부틸($(CH_3)_3NO_2$) 等이 있다.

加熱接着時의 热分解產物이 異臭發生의 原因이 되는 것은 合成高分子物質을 热接着시킬 때 여러가의 炭化水素를 生成하기 때문이다.

Plastic 容器自體 材質上의 缺陷으로 生기는 異臭가 內容物인 食品에 移行되는 경우의 例를 들면 塩化비닐(vinyl chloride)樹脂는 알콜濃度가 높을 때(소주, 증류酒 等)自體塩化材質의 性質때문에 vinyl chloride($\text{CH}_2:\text{CHCl}$)의 涼새가 술(酒)에 移行한다. 特히 polyethylene의 18l 병에서는 흔히 異臭가 나는 것이 있어 果實類juice의 原液 醬油 等을 담아 두었다가 異臭 때문에 內容物을 버리는 例가 많다.

40°C의 溫度에서 20일간 polyethylene 容器에 食品을 담아 保管하면 容器의 異臭가 內容物에 移行된다는 例이 確實되고 있다.

또 包裝容器에 異物質이 附着하고 있기 때문에 異臭의 原因이 될 때도 자주 있다. 回收한 빈 병을 다시 사용할 때 병 안에 묻어 있는 異物質을 完全히 씻어내지 못하였거나 병을 씻을 때 사용한 洗滌液을 食水로充分히 洗滌하지 않았을 때 이런 병을 모르고 再使用時 內容物에 異臭가 난다는 것은 當然한 結果로 볼 수 있다.

라미네이팅(laminating, 積層)한 包裝樹脂容器는 laminating 할 때 使用한 溶劑가 食品에 移行하여 異臭의 原因이 되고 있다. 이 경우도一般的으로 印刷잉크의 涼새라고 쉽게 判斷하지만 印刷되지 않는 部分을 切取하여 溶劑油出하여 分析하여 보면 印刷의 有無에 不拘하고 異臭의 peak 가 나타나기 때문에 印刷잉크와는 区別된다.

이것은 主로 可塑劑가 溶出되기 때문이며 따라서 알콜系의 飲料를 合成樹脂로 包裝할 때는 包裝容器의 材質에 對해서 잘 檢討할 必要가 있다.

食品 包裝 容器로 最近에는 Plastic 容器가 크게 發達되어 大部分의 食品包裝에 使用되고 있지만 數年前만 해도 加工食品의 包裝容器로서는 깡통과 병이 主宗容器였음을 우리는 알고 있다. 다음은 통조림 食品의 異臭問題에 對해 考察해 보고자 한다.

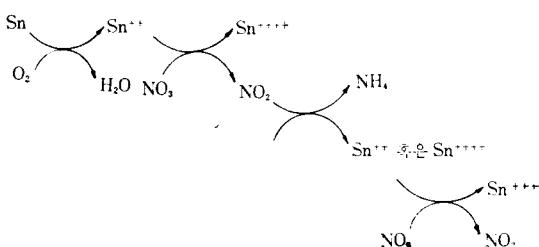
통조림類는一般的으로 長期保管性이 뛰어나고 內容物의 安全性에도 別로 問題될 것이 없는 製品이다. 통조림된 食品은 低酸素狀態인데다가 日光이 完全遮斷되어 있기 때문에 保管, 流通中 內容物의 變質可能性은 確實히 적다.勿論 통

조립된 食品일지라도 完全殺菌이 아니고 大部分의 경우 商業的 殺菌을 했기 때문에 貯藏條件이 不適當하면 內容物이 變敗하는 例도 적지 않다. 또 加工中에 褐變 前驅物質 或은 異臭源이 되는 基質이 混入되었다면 徐徐히 香氣를 變化시키는 反應이 통조림 內容物에서 進行되어 長時間이 經過된 통조림은 異臭가 난다.

통조림製品의 貯藏中에 일어나는 香氣의 變化로서는 雉臭라고 하는 異臭가 난다. 이것은 製品을 開缶하였을 때 強하게 느끼는 金屬臭를 말한다. 이 異臭의 本體에 대해서는 分明하지 않으나 깡통內面의 어떤 種類의 金屬(特히 鐵·Fe)의 觸媒作用과 還元狀態에서 生成하는 物質에 原因이 있다고 推定되며 推定物質로서는 hexanal 과 같은 aldehyde를 들수 있다.

통조림用空缶는 窄은 鐵板에 주석(Sn)을 鍍金한 것으로서 이온(iion)化 傾向으로 볼 때 Fe(鐵)이 Sn보다 빨리 溶出될 것이豫想되지만 一般的으로는 이와 反對로 進行된다. 그것은 주석의 鍍金으로 鐵板을 보호하고 있기 때문이다.

주석의 溶出이 特히 문제가 되는 것은 토마도 쥬스로서 이는 果實內에 蓄積된 NO_3^- 이온의 작용에 의한 것이며 다음과 같은 mechanism(機械)에 의하여 NO_2 를 生成하게 된다.



통조림內部의 上部 空隔(head space)氣體에는 酸素가 남아 있어 이 O_2 와 통조림 內容物의 液汁中의 水素이온(H^+)의 作用으로 微量의 주석(Sn)이온을 生成하는 반응이 第1段階로서 일어나고 생선된 Sn이온이 NO_3^- 이온을 還元하여 NO_2 이온을 생성한다.

NO_2 이온은 곧 Sn을 溶解함과 同時に 암모니아(ammonia)로 까지 환원된다.

從來 토마도 쥬스를 白缶으로 담았으나 주석의 異狀 溶出 事故가 자주 일어나기 때문에 요

즈음은 特殊 内面코팅 (coating)을 하여 사용하고 있다.

그러나 주석이 多少 溶解되는 것이 토마토 주스 등 조립내부를 還元狀態로 維持시키므로 酸化에 의한 內容物의 變質이 적고 주스의 烹成이進行되기도 한다. 그래서 깡통을 天地(缶의 밑과 뚜껑)와 脊體連結部位(side seaming 部位)만 락카 콩팅한 깡통을 使用하는 경우가 많다.

2. 包裝食品의 變色

包裝食品의 貯藏, 保管, 流通過程에서 內容食品이 變質되어 商品的 價值를 低下시키는 要件中 제일 먼저 評價되는 事項은 變色이다. 비록 食品으로서는 아무 하자가 없다 하드래도 外觀上으로 元來의 빛 갈을 잃은 商品은 價格面에 評價 切下되는 것은勿論 消費者들의 購買 意慾을 상실시킨다.

包裝食品에 대한 變色 原因으로서는 첫째가 酸素에 依한 變色이다. 酸素가 包裝食品에 영향을 주는 것은 다음의 3가지의 경우를 생각할 수 있다.

(1) 內容食品中에 溶存하고 있거나 吸着되어 있는 酸素에 의한 變色이 경우의 食品으로서는 粉沫化된 食品에 많다. 이런 種類의 加工食品을 包裝할 때는 不活性 깨스로 容器內의 환경기체를 置換하거나 酸化防止剤를 粉沫處理 前後에 添加하여 酸化에 依한 內容物의 變質을 抑制한 것이다.

또 液狀食品의 경우는 包裝後 酸素遮斷이 完全하여도 食品中에 溶存하고 있는 酸素에 의하여 多少의 變色이 뒤 따른다. 이 溶存하는 酸素를 除去하기 위한 手段으로 密封하기 前에 加熱處理한 다음 곧 包裝하거나 真空機로 溶存하는 空氣를 排出시킨다.

(2) 包裝 容器의 上部 空隙(air space)에 殘存하는 酸素에 의한 變色: 이 境遇의 包裝食品으로는 包裝後 加熱處理하지 않는 食品(例컨대 라면 peanut butter 粉沫카레, 調味料 等)에서 나타나기 쉽다. 包裝食品의 物狀이 液狀일 때는 容器에 內容物을 가득히 채워 air space를 두지 않도록 하는 方法을 쓰기도 한다. 固形이나 paste

狀의 食品은 真空包裝을 하는 것이 바람직하다.

要컨데 包裝食品에 酸素를 除去하는 方法으로는 食品性狀에 따라 加熱處理 不活性 gas置換, 真空包裝等의 手段으로 air space를 않두는 充堪法을 適切하게 單用 또는 混用하고 있다.

(3) 包裝材를 透過한 酸素에 依한 變色: 合成樹脂系의 包裝容器는 병, 깡통의 容器와는 다르며 그 自體는 gas를 透過하는 性質을 가지고 있기 때문에 內容食品에 미치는 영향이 크다. 그 런데 合成樹脂系 필름中에는 保管 流通過는 환경 條件에 따라 透過性이 크게 달라진다.

即 乾燥時는 空氣의 차단성이 좋은 polycellophan이 相對濕度가 95%乃至 饱和濕度狀態에서는 polyethylene과 같은 水準의 透過性을 나타낸다 plastic film로 包裝한 된장이 流通過中에 變色되어 黑褐된 것을 흔히 볼 수 있는 것은 된장의 表面層이 包裝內의 酸素에 의해 酸化 變色되었기 때문이다.

또 Ham과 Sausage의 包裝製品은 貯藏中 myoglobin이 酸素와 日光에 의해 Nitrosohaemochromogen(Fe^{++})으로 褐變한다음 結局에는 綠變하는 例가 많다.

요즈음 百貨店의 食料品 販賣場이나 슈퍼마켓에 가 보면 여러가지 新鮮한 果菜類들을 plastic film으로 小包裝하여 販賣되고 있는 것을 보게 되는데 外觀上으로도 商品的 價值가 더 둘보인다. 그러나 이러한 生體의 包裝에는 內容物의 種類와 包裝量에 따라 適當한 酸素의 透過性을 가지는 plastic film을 選擇하여 使用할 때 內容物의 新鮮度를 오래 維持할 수 있다.

딸기 包裝의 경우 發泡性 스티로폼로 만든 작은 箱子에 담아 透明한 Plastic film으로 包裝하여 4~5°C의 冷所에 두면 約 2週間은 商品性을 잃지 않고 保管이 可能하다. 이때 包裝 film의 材質로서는 氣體의 透過性이 比較的 좋은 塩化비닐나 polystyrene를 使用한 딸기가 빛갈도 좋고 鮮度維持가 오래갔다.

둘째 빛에 의한 變色: 包裝食品의 商品性과 需要者的 購買慾求·자극이라는 觀點에서 볼 때 內容物의 明視는 販賣戰略上 重要한 것이다. 그래서 병이나 plastic film 容器에 食品을 包裝할 때 可及的 透明한 材質을 使用한다. 그러나 그

것 때문에 光에 依한 内容物에 品質低下 特히 褪色 또는 變色作用을 促進하게 된다. 變色에 영향을 주는 빛의 實在는 日光, 螢光 白熱燈等이다. 토마토 色素의 lycopine 은 空氣中에서 光分解가 잘 일어나므로 gas 透過性이 큰 plastic 필름材質로 包裝하였을 때 그 영향이 커진다.

Chlorophyll 誘導體의 光安定性에 關한 試驗結果에서 볼때 初期에 영향이 크고 照射時間이 길어짐에 따라 暗綠色에서 褐色으로 變色되나 그 進度는 比較的 緩慢하였다.

食品加工時 合成着色料를 添加하는 경우가 있는데 이러한 包裝食品은 光에 의한 色의 균형이 붕괴되어 變色한다. 그것은 色의 種類에 따라서 耐光性이 다르기 때문이다. 그래서 耐光性이 큰 包裝材를 使用하여야 한다.

또한 肉加工品도 光에 의하여 變色되기 쉽다는 것은 Ham과 Sausage 를 例를 들어 說明하였는데 이것은 光에 의하여 Fe 이온이 2個에서 3個로 變하기 때문이며 이때는 還元劑의 添加가 有效하다. 이와같이 光에 의한 영향은 流通過程에서 일어나기 쉬우므로 遮光貯藏을 하거나 包裝材料에 有色 印刷를 하거나 着色필름을 使用하여 빛의 透過를 막는 것이 有益하다.

셋째 濕度에 의한 變色 :

濕度에 의한 變色을 받기 쉬운 食品은 乾燥狀態의 包裝食品의 包裝食品이다. 例를 들면 粉沫 쥬수다. 特히 粉沫쥬스中 Vitamin C 를 強化한 食品類에 나타나기 쉬운데 이것은 人工着色料가 Vitamin C의 還元力에 의하여 褪색하기 때문이다. 粉沫콜라와 구래이프소오다等의 粉沫炭酸飲料는 赤, 黃, 青의 配合色素를 使用하기 때문에 이런 食品이 吸濕이 되면 共存하는 重曹와 反應하여 變色하거나 褪색한다. 그래서 이러한 食品

의 包裝用容器는 濕氣遮斷性이 큰 材質을 使用해야 하고 容器속에 吸濕劑를 같이 넣어서 食品을 包裝하는 것이 좋다.

凍結乾燥食品의 包裝에 있어서는 吸濕되지 않는 容器를 쓰는 것은 勿論 保管中에도 濕氣찬곳에 두어서는 안되어 一旦 開封 使用한 뒤 남은 凍結乾燥食品의 保管에는 吸濕되지 않도록 格別한 措置가 있어야 한다. 果菜類의 凍結食品은 生體狀態 때까지 있었든 酵素가 凍結 乾燥 過程中에도 그 活力이 消滅되지 않고 남아있기 때문에 適當한 濕度와 濕氣가 附與되면 곧 活性화되어 酵素에 의한 褐變이 瞬息間에 일어난다.

넷째 濕度에 의한 變色 :

包裝食品의 變色中 糖, amino 酸의 還元에 依하여 나타나는 褐變 反應은 化學反應이기 때문에 濕度에 의하여 左右된다. 即 濕度가 10°C 上昇함에 따라 反應速度는 3~5倍로 促進된다. 따라서 褐變反應性的 成分이 있는 食品은 低溫에서 貯藏해야 한다. 例를 들면 卵粉, 粉沫치이스 乾燥감자 等이나 綠茶는 不活性 gas를 充堪시켜도 色澤이 나빠져 Vitamin C의 破壞와 風味의 低下를 가져온다.

다섯째 包裝材料의 成分에 의한 變色 :

Plastic 包裝材料의 理化學的 性質을 改良할目的으로 여러 가지의 添加劑 例컨데 可塑剤, 安定剤, 紫外線吸收剤, 靜電氣除去剤 着色料等을 使用하기도 하고 複合필름과 印刷 필름을 製造하기 위하여 各種의 접착제 色素 溶劑等이 使用되는데 이러한 添加劑들이 包裝食品의 異臭의 原因이 되기도 하지만 變色의 原因으로 作用된다. 食品包裝材의 成分에 依한 食品의 異臭와 變色은 國民의 衛生 保健上에 미치는 영향이 크므로 包裝材의 選擇은 嚴格히 해야 할 것이다.