

식품 포장용 항균 기능성 고분자 필름의 특성 및 평가

이주원 · 홍석인 · 손석민* · 장윤희**

한국식품개발연구원, *호서대학교 식품생물공학과, **명지대학교 식품영양학과

Characterization of Antimicrobial Polymeric Films for Food Packaging Applications

Joo-Won Lee, Seok-In Hong, Seok-Min Son* and Yun-Hee Chang**

Korea Food Research Institute, Seongnam 463-746, Korea

*Department of Food and Biotechnology, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

**Department of Food and Nutrition, Myongji University, Seoul 120-728, Korea

Abstract

There have been a lot of research efforts on development of active food packaging structures and materials in the form of plastic films and containers, along with investigating novel polymers and bioactive compounds for packaging purpose, in order to improve storage stability and safety of foods during distribution and sale. Recently, great interests focus on antimicrobial package films, as an active packaging system, made from synthetic plastic polymers and natural biopolymers containing various antimicrobial substances for food packaging applications. In this active system, substances are slowly released onto the food surface. However, antimicrobial activity as well as physical properties of the films can be significantly influenced by several factors such as polymer matrix, antimicrobial compounds, and interactions between polymers and compounds. Thus, this study reviews present status of antimicrobial food packaging films in overall performance aspects including types of polymers and active substances, test for antimicrobial activity, and changes in mechanical and antimicrobial properties by preparation method.

Key words : active food packaging, antimicrobial film, biopolymer, antimicrobial activity, bioactive substance

서 론

다른 제품과 달리 식품은 단일 성분으로 구성되어 있지 않은 만큼 외부환경에 의해 다양하게 변화하기 때문에 저장·유통 중 부패 가능성이 높다. 더구나 최근 들어 손쉽게 조리할 수 있는 신선 편의식품(minimally processed food)에 대한 수요가 급증하면서 식품의 품질과 안전성에 대한 관심이 더욱 고조되고 있다. 기존에는 유해 미생물 발생을 줄이고 식품의 저장성을 연장하기 위해 가열이나 건조, 냉장·냉동, 염장 등의 단위기술을 이용하여 왔으나, 이들 기술이 신선 편의식품과 같이 수분함량이 높고 변패하기 쉬운 제품에 적합한 것은 아니다. 또한 밀봉포장 식품의 경우 열처리나 다른 방법에 의해 살균되었다고 하더라도 포장 결함이나 개봉 후 재저장 시 미생물 오염 가능성이 매우 높다. 따라서 이러한 문제점을 보완하고자 최근 기능성 포장(active packaging)에 대한 연구

가 활발히 진행되고 있다. 기능성 포장이란 식품의 초기 품질을 유지함과 동시에 안전성 및 향미 특성을 향상시키거나 저장성을 연장하기 위해 포장조건을 변화시키는 새로운 포장형태이다(1). 이는 포장할 대상 식품과 포장재, 포장내부 여백공간과의 상호작용을 모두 고려한 개념으로 포장내부 산소, 수분이나 에틸렌의 제거, 항균성 부여 등의 목적하는 기능을 최대한 발휘하도록 하기 위해 기능성 물질을 포장재 자체에 첨가하거나 작은 주머니(sachet)에 넣어 부착하는 방식으로 구성된다. 이 가운데 항균 포장재는 첨가물질의 종류와 제조 방법에 따라 다양하게 포장재에 항균성을 부여할 수 있으나(Table 1), 사용된 항균물질과 포장재 구조체인 고분자 사이의 상호작용에 의해 항균효과, 지속정도 및 포장재의 물성이 달라진다. 이에 항균 기능성 포장재의 최적 성형조건을 탐색하기 위한 기초연구로서 포장소재로 사용 가능한 고분자와 첨가된 항균물질, 항균물질의 첨가에 따른 포장재 물성변화, 항균성 평가방법 등을 중심으로 자료를 정리하였다.

Corresponding author : Seok-In Hong, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Bundang-gu, Seongnam-si, Kyonggi-do 463-746, Korea
E-mail : sihong@kfri.re.kr

Table 1. Antimicrobial packaging for food applications

Antimicrobial agent	Packaging material	Food	Reference
Organic acids			
Potassium sorbate	LDPE	Culture media	Han and Floros (9)
	LDPE	Cheese	Han and Floros (50)
	MC/chitosan	Culture media	Chen <i>et al.</i> (4)
	Starch/glycerol	Chicken breast	Baron and Summer (19)
	WPI	Culture media	Ozdemir and Floros (5)
Propionic acid	Chitosan	Water	Quattara <i>et al.</i> (40)
	Chitosan	Processed meat	Quattara <i>et al.</i> (2)
Acetic acid	Chitosan	Water	Quattara <i>et al.</i> (40)
	Calcium alginate gel	Beef	Siragusa and Dickson (18)
Benzoic acid	PE-co-MA	Culture media	Weng <i>et al.</i> (13)
	WPI	Culture media	Cagri <i>et al.</i> (49)
Sodium benzoate	MC/chitosan	Culture media	Chen <i>et al.</i> (4)
Sorbic anhydride	PE	Culture media	Weng and Hotchkiss (32) Weng and Chen (20)
Fungicides			
Imazail	LDPE	Cheese	Weng and Hotchkiss (32)
Triclosan	Plastic	Beef	Cutter (31)
	styrene-acrylate copol.	Culture media	Chung <i>et al.</i> (8)
Paraben	styrene-acrylate copol.	Culture media	Chung <i>et al.</i> (28, 43)
Bacteriocins			
Nisin	Corn zein	Culture media	Hoffman <i>et al.</i> (23)
	SPI, corn zein	Culture media	Padgett <i>et al.</i> (24, 25)
	Calcium alginate	Chicken drumstick	Natrajan and Sheldon (7)
	Alginate, karageenan	Culture media	Cha <i>et al.</i> (51)
	Polyamide coating/PE	Beef	Siragusa <i>et al.</i> (52)
	PE	Culture media	An <i>et al.</i> (42)
	Polyamide coating/PE	Oyster, beef	Kim <i>et al.</i> (44, 45)
Pedocin	Plastic bag	Meats	Ming <i>et al.</i> (26)
Enzymes			
Lysozyme	SPI, corn zein	Culture media	Padgett <i>et al.</i> (24)
Glucose oxidase	Alginate	Fish	Field <i>et al.</i> (34)
	Nylon pellet	Raw milk	Garcia-Garibay <i>et al.</i> (35)
Others			
Allyl isothiocyanate	PA/EVOH/PA	Bread	Nielsen and Rios (33)
Hexamethylene-tetramine	LDPE	orange juice, cooked ham	Devlieghere <i>et al.</i> (10)
Natural compounds	LDPE	Culture media	Hong <i>et al.</i> (41)
UV irradiation	Nylon	Culture media	Paik <i>et al.</i> (12)

*Abbreviation: LDPE = low density polyethylene, MC = methyl cellulose, WPI = whey protein isolate, MA = methacrylic acid, PE = polyethylene, PA = polyamide, SPI = soy protein isolate.

항균성 포장소재

항균성 포장소재는 크게 자체 항균력을 가진 고분자와 다른 항균물질을 수용하는데 필요한 구조체 또는 담체로 사용되는 고분자 두 가지로 나눌 수 있다. 자체 항균력을 갖는 고분자로는 대표적으로 chitosan을 들 수 있는데, 비록 항균력을 보유하더라도 chitosan만으로 제조된 필름이나 coating을 이용하여 항균효과를 발휘하기보다는 다른 항균물질을

첨가할 때 담체로 사용되는 경우가 더 일반적이다. Quattara 등은 acetic acid나 propionic acid 용액에 chitosan을 녹인 후 lauric acid와 cinnamaldehyde를 첨가하여 제조한 생고분자 필름을 냉장유통 진공 포장육에 적용하여 필름으로부터 유기산과 cinnamaldehyde가 방출되는 시간 및 필름에 잔존하는 첨가물의 양을 측정함으로써 항균 필름소재로서 chitosan의 적합성을 연구하였다(2). 또한 Quattara 등은 진공포장 육가공 제품에 항균필름을 적용하고자 chitosan 필름으로부터 acetic acid와 propionic acid가 방출될 때 pH, 온도의 영향을 살펴보고 있으며 아울러 항균물질로 첨가된 lauric acid나 cinnamaldehyde, eugenol과 같은 정유성분의 영향을 함께 조사한 결과, 온도 저하와 정유성분의 첨가에 따라 유기산 방출속도가 상당히 감소되는 것으로 나타났다(3). 유기산의 항균효과는 수분이 필름 구조체 내부로 스며드는 확산현상에 의해 좌우되기 때문에 수분함량이 제한적인 육가공 제품에서는 이러한 유기산의 확산이 느리게 진행될 것으로 예상되어 lauric acid, cinnamaldehyde 등을 함유한 chitosan 필름이 저온유통용 항균 포장재로 적합하다고 주장하였다. 한편, Chen 등은 기능성 포장소재로서 생고분자의 활용 가능성을 평가하고자 methyl cellulose와 chitosan의 복합필름에 sodium benzoate와 potassium sorbate를 첨가하여 항균필름을 만들고 곰팡이에 대한 증식억제 효과 및 물성을 측정하였다(4). 실험 결과 복합필름은 *Penicillium notatum*과 *Rhodotorula rubra*에 대해 생육억제 효과가 있었으나 필름으로부터 항균제의 방출속도가 너무 빨라 식품표면에서 장기간 적절한 농도 유지가 어렵다고 보고하였다.

고분자 자체에 항균력이 없는 경우, 인위적으로 항균물질을 첨가하여 필름에 항균성을 부여하는 방법이 일반적이거나 이외에도 방사선 조사나 필름표면을 이온화하여 항균성을 갖도록 하는 방법도 시도되었다. 항균물질을 수용할 고분자 담체는 탄수화물이나 단백질과 같은 천연물 유래 생고분자와 합성 고분자로 크게 구분된다. Ozdemir와 Floros는 생고분자인 유청 단백질 분리물에 potassium sorbate를 첨가하여 항균필름을 casting 제조하고, 필름에서 방출되는 항균물질의 확산정도와 확산계수를 측정하였다(5). 측정 결과, 유청 단백질에서 potassium sorbate의 확산계수는 글루텐이나 LDPE 필름에서의 확산계수보다 10배 가량 크고 중간수분식품의 확산계수보다는 10배 정도 작아 항균물질을 수용할 수 있는 포장소재로서 적합성을 입증하였다. Natrajan과 Sheldon은 calcium alginate 용액에 다양한 농도의 nisin과 일정량의 EDTA, citric acid, Tween 80을 혼합 첨가한 후 *Salmonella typhimurium*이 접종된 닭다리 표피에 고르게 도포하여 coating 처리에 따른 항균효과를 조사한 바 있는데, nisin을 함유한 alginate coating은 모두 *Salmonella*를 효과적으로 억제하였고 필름의 종류, 적용 시간, nisin 농도에 따라 억제효과가 달라진다고 하였다(6). 또한 nisin 용액을 PVC, LLDPE, nylon과 같은 합성 고분자 필름에 도포하여 건조시키거나

혹은 수분이 있는 상태로 *Salmonella*를 접종한 닭다리 표피에 적용한 결과, 병원균 억제 및 저장성 연장에 효과가 있었다(7).

Triclosan을 함유한 styrene-acrylate copolymer coating 역시 *Enterococcus faecalis*의 증식억제에 효과적이었으나, triclosan의 이행속도는 용출실험에 사용된 용매에 따라 영향을 받는다고 하였다(8). 즉, 물을 사용한 경우 전혀 용출되지 않았고 수용성/산성 식품의 대체제인 10% ethanol에는 적은 양이 빠른 속도로 용출되었으며, 지방성 식품의 대체제인 n-heptane에는 대부분의 triclosan이 용출되었다고 한다. 한편, Han과 Floros는 식품포장용 항균필름을 개발하고자 LDPE 분말에 potassium sorbate를 농도별로 첨가하고 압출 취입성형(extrusion blowing)을 통해 LDPE 필름을 제조하여 항균력과 기계적, 광학적 특성을 조사하였다(9). 필름의 인장강도(TS)와 연신율(E)은 첨가된 sorbate 양에 별다른 영향을 받지 않았으나 투명도는 첨가량의 증가에 따라 감소하였고, 항균력 측면에서 빵 효모의 생육속도와 최대 생육정도를 감소시켜 미생물 유도기(lag phase) 연장에 효과적이라 하였다. 또한 Devlieghere 등도 유럽에서 식품과 직접 접촉하는 플라스틱에 사용이 허가된 hexamethylenetetramine(HMT)을 LDPE 필름에 첨가하여 항균 포장재를 제조하고, 이를 이용하여 오렌지 주스와 가공 햄을 진공 포장한 후 저장 안정성을 측정할 결과, 0.5%(w/w) HMT를 첨가한 LDPE 필름의 경우 가공 햄에서만 총균수와 젖산균수를 감소시켜 저장성 연장에 상당한 효과가 있음을 입증하였다(10). MAP 저장시 발생할 수 있는 혐기성 부패균을 방지하고자 nisin과 lacticin, 2가지 bacteriocins을 cellulose 소재의 포장재와 PE/polyamide 봉투에 각각 고정화시켜 *Lactococcus lactis*, *Listeria innocua*, *Staphylococcus aureus*에 대한 생육억제 효과를 관찰하고, 아울러 이들 포장재를 체다 치즈와 가공 햄의 진공포장 내부에 삽입하여 저장성 연장 여부를 검토한 바 있다(11). Lacticin은 플라스틱 필름에 고정되지 않았으나 nisin은 잘 고정되어 실온과 냉장온도에서 3개월 동안 항균력을 유지하였으며, MAP 포장 후 냉장 저장한 체다 치즈와 가공 햄도 젖산균의 감소로 저장성이 향상되었다고 한다.

별도의 항균물질을 첨가하지 않고도 물리화학적 방법으로 포장재에 항균성을 부여한 사례를 선행연구에서 찾아볼 수 있었다(12, 13). Paik 등은 항균물질을 첨가하지 않고 193 nm UV 광선을 nylon 필름에 조사하여 표면의 amide 관능기를 항균활성이 있는 amines기로 전환시킴으로서 항균 포장재로서의 가능성을 연구하였다(12). 자외선 조사로 표면 처리한 nylon 필름은 생균수가 0에 도달할 만큼 미생물을 완전히 억제시키지 못 하였으나, *S. aureus*, *Pseudomonas fluorescens*, *E. faecalis*에 대해 생균수를 유의적으로 감소시켰으며 살균효과 및 사멸속도는 균주에 따라 차이를 보이는 것으로 나타났다. 한편, Weng 등은 benzoic acid로 ionomer 필름을 처리하여 산/염기 반응에 의한 anhydride 결합을 형

성함으로서 변성 ionomer 필름을 제조하고 이의 항균효과를 측정하여 항균성 포장소재로서 활용 가능성을 평가하였다(13). 염 처리된 변성 필름은 산 처리된 필름에 비해 더 많은 양의 benzoic acid를 방출하여 항균성이 우수하였으며, 변성 ionomer 필름의 *Penicillium* sp.와 *Aspergillus niger* 곰팡이에 대한 항균효과도 입증되었다.

항균물질의 종류

항균물질의 종류와 적용 형태에 따라 항균효과는 달라진다. 항균물질의 종류를 구분하면 인공적으로 합성된 것과 천연물에서 유래한 것으로 대별되며, 적용하는 형태는 항균효과를 기대하는 대상물에 직접 첨가하는 방식과 중간 매개체를 사용하는 방식으로 나뉘어진다. 일반적인 항균필름의 경우 후자에 해당되는 것으로 생고분자나 합성 플라스틱 고분자에 항균물질을 첨가하여 coating이나 필름 형태로 항균물질을 대상물에 지속적으로 전달한다. 이때 담체로 사용되는 고분자의 특성과 항균물질과의 상호작용에 따라 고분자 구조체내에서 항균물질의 확산속도 및 용출량이 달라지며, 이는 사용하는 항균물질의 혼합첨가 여부에 따라서도 달라진다.

Chitosan. 합성 보존료에 대한 소비자의 거부감 때문에 sorbic acid나 propionic acid와 같은 종래의 보존제를 사용하는 대신 천연물 유래의 항균물질을 사용하여 유해 미생물, 독소, 기타 여러 가지 품질 저해요인을 제거하고자 하는 노력이 진행되고 있다. 현재까지 알려진 천연 항균물질의 종류와 항균작용에 대한 연구결과는 매우 제한적이거나, 그 중 chitosan은 다양한 생리활성 효과로 인해 많은 관심을 모으고 있고 특히 항균효과에 대한 연구가 주목받고 있다. Chitosan은 알려진 바와 같이 항균력을 소유하고 있어 미생물 발생이나 증식 억제를 위해 적용 대상식품이나 배지에 직접 투여되지만, 다른 항균물질을 첨가하기 위한 담체로도 사용된다. Darmadji와 Izumimoto는 chitosan을 농도별로 달리 하여 육류와 혼합한 후 상온(30°C)과 저온(4°C)에 저장하면서 품질특성 변화를 조사함으로써 신선 육류의 보존제로서 chitosan의 항균 및 품질유지 효과를 평가하였다(14). 이때 0.5-1.0% chitosan은 *Pseudomonas*, *Staphylococci*, *Coliform*, *Micrococci*, Gram 음성세균 등의 부패균에 대해 증식억제 효과가 있을 뿐만 아니라 신선 육의 지방산화 감소 및 선택 유지에도 긍정적 효과가 있는 것으로 나타났다. Fang 등도 chitosan을 이용하여 *A. niger*와 *Aspergillus parasiticus* 두 곰팡이에 대한 성장억제 효과를 연구한 바 있는데, *A. niger*는 chitosan 농도(0.1-0.5 mg/ml, pH 5.4) 증가에 따라 성장억제 효과가 분명하였으나 4.0 또는 5.0 mg/ml 농도에서는 potassium sorbate의 억제효과보다 못하였고 *A. parasiticus*는 3.0-5.0 mg/ml에서 억제효과가 가장 컸으며 4.0-5.0 mg/ml에

서는 독소(afatoxin) 생산이 완전 저해되었다고 한다(15). 이 외에도 Roller와 Covill은 식품 부패에 관련된 15가지 효모와 곰팡이에 대해 항진균 제제로서 chitosan의 적용 가능성을 탐색하였고(16), Helander 등은 chitosan을 이용하여 식품 유해 미생물 가운데 특히 Gram 음성세균에 대한 항균효과를 평가하였다(17).

Organic acids. 항균물질 가운데 가장 오랫동안 보편적으로 사용되어 온 것이 바로 유기산이다. Siragusa와 Dickson은 신선 육류의 수분손실을 방지하기 위해 coating제로 사용되는 calcium alginate 겔에 여러 유기산을 첨가하여 우육 조직 표면에서 잘 성장하는 *Listeria monocytogenes*의 생육억제 효과를 확인하였는데, 유기산을 calcium alginate 겔에 첨가하여 coating한 경우 유기산만을 단독으로 직접 투여한 것에 비해 미생물 살균효과가 더 크다고 하였다(18). Baron과 Sumner도 lactic, acetic, propionic, benzoic, sorbic acids 및 potassium sorbate를 전분 coating에 첨가하여 닭고기 가슴살에서 자주 발생하는 *Escherichia coli* O157:H7과 *S. typhimurium*에 대해 항균효과를 평가한 결과, tryptic soy 배지에 potassium sorbate를 10% lactic acid로 pH 4.7까지 산성화시켜 0.3% 농도로 첨가했을 때 미생물 억제효과가 가장 크게 나타났다고 한다(19). 또한 Weng과 Chen은 유기산의 무수물을 이용하는 경우 이것이 유기산보다 극성이 낮고 분자량은 더 크기 때문에 필름 성형에 있어 유리하고 미생물 증식억제에도 탁월한 효과가 있다고 보고하였다(20). 이들은 PE 수지에 sorbic anhydride를 섞어 가열 압착방법으로 필름을 성형한 후 이로부터 항균물질이 용출되는 정도를 확인하여 곰팡이에 대한 억제효과를 측정된 결과, 항균물질이 충분히 용출되어 미생물의 생육을 억제하기까지는 일정 시간이 소요되므로 생육 속도가 빠른 *A. niger* 보다 생육이 느린 *Penicillium* sp.에 대한 억제효과가 더 크다고 하였다.

Nisin. 젖산균이 생산하는 항균 polypeptide로서 대표적 bacteriocin인 nisin은 지난 1960년대 이후 다양한 식품에 널리 사용되어온 생물 보존제이며, 현재까지도 미국 FDA로부터 승인 받은 유일한 미생물 유래의 항균성 식품첨가제이다. Nisin은 주로 가공 치즈나 유가공품, 채소 통조림 등에 보존제로 사용되었으나, 최근에는 고수분의 제과류, 수산가공품 및 액상란 제품에 이르기까지 그 응용범위가 넓어지고 있다(21). 구체적인 적용사례를 살펴보면, Davies 등은 진공 포장된 유가공제품에서 흔히 발생하는 *Lactobacillus sake*와 *Lactobacillus curtivatus* 변패균에 대해 증식 방지를 위한 보존제로서 nisin의 적합성을 조사하였다(22). 실험 결과 6.25-25 µg/g 농도로 nisin을 적용하면 변패 젖산균 억제에 효과적이며, 유가공제품의 지방질 함량과 유화제로 사용되는 인산염의 종류에 따라 정도 차이가 있었으나 nisin은 여전히 이들 부패균에 대해 항균효과를 나타내었다. Hoffman 등은

nisin과 lauric acid, EDTA를 옥수수 zein 필름에 단독 혹은 혼합하여 첨가했을 때 적용조건에 따라 *L. monocytogenes*와 *Salmonella enteritidis*에 대한 억제효과를 조사한 결과, 항균 물질을 2-3가지 혼합 첨가하거나 초기 균수가 적을수록 미생물 생육저지 및 억제에 효과 있다고 보고하였다(23). 또한 Padgett 등도 lysozyme이나 nisin이 첨가된 필름을 대표적인 Gram 양성균인 *Lactobacillus plantarum*과 Gram 음성균인 *E. coli*에 대해 적용함으로써 이들의 항균효과를 입증하였다(24). 이밖에도 Padgett 등은 zein 필름에 nisin과 lauric acid를 혼합 첨가하여 *L. plantarum*에 대한 생육억제를 disk 검증방법으로 측정하였는데, lauric acid만을 첨가한 필름과 달리 nisin을 첨가한 필름은 lauric acid와의 혼합여부에 관계없이 미생물 억제부위가 선명하였고 혼합된 lauric acid 농도 증가에 따라 억제부위의 크기가 감소하였다(25). 특히 nisin을 첨가한 경우 *L. plantarum*을 순간적으로 일시에 감소시켰으나 lauric acid의 경우는 천천히 감소시키는 것으로 나타나 두 항균물질이 필름으로부터 이행되는 속도와 양상에 차이가 있음을 알 수 있었다.

Pediocin. *Pediococcus* 젖산균으로부터 생성되는 또 다른 bacteriosin인 pediocin을 이용하여 항균필름을 개발하고자 Ming 등은 플라스틱 필름봉투 내부를 pediocin 분말로 coating하고 여기에 *L. monocytogenes*가 접종된 칠면조 가슴살, 햄, 우육을 넣어 진공 포장한 후 4℃에서 12주간 저장하면서 미생물의 생육억제 정도를 측정하였다(26). 우선 cellulose casing에 넣어 투석 실험한 결과 pediocin은 cellulose 막을 통해 투과되지 않았기 때문에 *L. monocytogenes*에 대한 항균작용은 오직 coating에 의해서만 기대할 수 있었고 실제로 pediocin을 7.75 µg/cm² 농도로 필름봉투 내부에 coating한 경우 육류 시료의 병원균이 완전히 억제되었다.

Paraben. 통상적으로 식품에 0.1%까지 허용 가능한 propyl paraben은 곰팡이와 효모에 대해 탁월한 항균효과를 갖는 무취, 무미의 물질로서 화학적으로 해리되지 않아 넓은 pH 범위(pH 4-8)에서 항균효과를 갖는 이점이 있다. 이에 식품 보존제로서 paraben의 적용성을 확인하기 위해 자체 항균력 측정 및 다른 항균물질과의 항균력 비교 연구가 수행된 바 있다. Moir와 Eyles는 methyl p-hydroxybenzoate(paraben)과 potassium sorbate 2가지 항균물질을 이용하여 저온성 세균인 *L. monocytogenes*, *Pseudomonas putida*, *Yersinia enterocolitica*, *Aeromonas hadrophila*에 대해 항균력을 측정하고, 온도(5, 30℃) 및 pH(5, 6)에 따른 항균물질의 최소억제농도(MIC)를 조사하였다(27). 측정 결과, *L. monocytogenes*는 항균물질에 대해 내성이 가장 강하고 *A. hadrophila*는 가장 약했으나, 모든 균주는 pH 6, 5℃에서 methyl paraben을 1000 mg/l 농도로 적용했을 때 완전히 억제되었다. 한편 Chung 등은 가장 잘 알려진 발효균주인 *Saccharomyces cerevisiae*에 대해 propyl

paraben을 필름에 첨가하여 적용한 경우와 직접 균주에 적용한 경우로 나누어 그 항균효과를 비교하였다(28). Paraben을 styrene-acrylate copolymer coating에 첨가하면 용출속도가 느리더라도 지속적으로 미생물 억제효과가 나타난 반면, 직접 paraben을 첨가한 경우에는 미생물이 증식하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 paraben이 직접 첨가된 배양액에서 분리한 *S. cerevisiae*가 paraben이 천천히 용출되고 있는 배양액으로부터 분리한 *S. cerevisiae* 보다 항균물질에 대한 저항력이 크다고 하였다. Paraben은 넓은 pH 범위에서 해리되지 않은 상태로 존재하기 때문에 다양한 산성도를 가진 식품에 적용할 수 있다는 이점 외에 다량의 폐놀물질을 가지고 있어서 Gram 음성균 보다는 Gram 양성균에 효과적이며 paraben의 항균력이 ester기의 사슬길이가 증가할수록 높아진다고 한다(29). Thompson은 곰팡이 독소를 생산하는 *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium* 균사체의 증식을 저지하기 위해 butyl, ethyl, methyl, propyl 등 ρ -hydroxybenzoic acid의 ester 혼합물이 미치는 효과를 검토한 결과, butyl paraben과 propyl paraben(1.0-2.0 mM)이 곰팡이 균주를 완전히 억제하여 가장 항균효과가 크고 methyl paraben(최소농도: 3.5-4.0 mM 이상)의 효과가 가장 작았다(29). 이러한 paraben을 같은 mole 수로 혼합하여 적용했을 때 미생물 억제에 상승효과를 보여 paraben 혼합물이 독소 생성 곰팡이 균사체에 대해 우수한 항균력이 있음을 입증하였다.

Triclosan. Triclosan(2,4,4'-trichloro-2'-hydroxyphenyl ether)은 일반적으로 병원의 침상 커버나 의자, 수술복, 치약 등 개인 위생용품에 사용되는 무취, 무미의 무독성 물질로 항균작용을 위한 MIC가 매우 작아 항균 포장재 개발을 위한 첨가물로 적절하다(8,30). Cutter는 triclosan을 플라스틱 필름에 첨가하여 우육 표면에 존재하는 유해 미생물인 *Brochothrix thermosphacta*, *S. typhimurium*, *S. aureus*, *Bacillus subtilis*, *Shigella flexneri*, *E. coli*, *E. coli* O157:H7 등에 대해 triclosan의 항균력을 평가하였다(31). 미생물 배지에 첨가하여 항균활성을 실험했을 때는 triclosan이 모든 균주에 대해 항균효과가 있는 것으로 나타났으나, triclosan 1500 ppm을 함유한 플라스틱 필름으로 신선 육을 진공 포장하여 냉장 저장하였을 때는 표면 미생물수를 감소시키지 못하였다. Chung 등도 styrene-acrylate copolymer에 triclosan을 첨가하여 항균필름을 제조하고 항균력을 측정된 결과, *E. faecalis*의 생육억제에 효과가 있었으나 고분자 coating층으로부터 triclosan의 용출속도가 사용 용매에 따라 다르게 나타나 물의 경우 전혀 용출되지 않았으며 10% ethanol에서는 빠른 속도로 적은 양이 용출되었고 지방질 식품을 가정한 n-heptane에서는 가장 빨리 용출되는 것을 확인하였다(8).

Imazalil. Imazalil은 항진균 제제로 주로 과일의 곰팡이 오염을 억제하기 위해 사용이 허용된 방부제이다. Imazalil을

함유한 항균필름의 미생물 억제효과를 살펴보면, 식품 표면을 오염시키는 곰팡이류를 저지하고자 Weng과 Hotchkiss는 imazalil을 첨가하여 LDPE 필름을 제조하고 *Penicillium sp.*와 *Aspergillus toxicarius*를 각각 PDA 배지와 체다 치즈에 접종한 후 완성된 필름을 그 위에 얹고 병에 넣어 밀봉했을 때 이들 균주가 배출하는 CO₂ 생성율을 측정함으로써 생육억제 효과를 측정하였다(32). 실험 결과, PDA에서는 2000 mg/kg 농도로 imazalil을 함유한 LDPE 필름이 *A. toxicarius*에 대해 생육억제 효과를 나타내었으며 *Penicillium sp.*에 대해서는 1000 mg/kg 농도의 LDPE 필름으로도 충분히 생육을 지연시켰다. 또한 체다 치즈에 접종한 경우 1000 mg/kg의 LDPE 필름만으로도 2가지 균주 모두 완전히 생육 억제되어 imazalil의 항균효과를 입증할 수 있었다.

Ally isothiocyanate. 각종 향신료로 사용되는 양념류와 약초로부터 정유(essential oils) 성분 또는 함유수지(oleoresins)를 추출하여 이들을 천연 항균물질로 이용하고자 하는 시도가 있었다. Nielsen과 Rios는 겨자, 마늘, 계피, 정향, 오레가노, 바닐라 등 여러 가지 향신료로부터 휘발성 정유성분을 추출하여 빵에서 흔히 발생하는 *Aspergillus flavus*, *Endomyces fibuliger*, *Pichia anomala*, *Penicillium sp.* 등의 곰팡이와 효모에 대해 disk 검증법으로 항균효과를 측정하였다(33). 그 결과 구성성분의 90-95%가 ally isothiocyanate(AITC)인 겨자 정유가 가장 강한 항균활성을 나타내었고, 계피와 정향, 마늘 정유도 강한 항균효과가 있었으나 바닐라는 전혀 효과를 확인할 수 없었다. 미생물 가운데서는 *A. flavus*가 항균물질에 대한 저항성이 강했으며, *Penicillium roqueforti*는 저항성이 낮은 편이었다. 특히 겨자 정유의 AITC 성분은 기체 농도 1.8-3.5 μ g/ml의 MIC에서 모든 시험 미생물에 대해 증식억제 효과가 있었으며, 이를 첨가하여 제조한 항균포장을 호밀 빵에 적용했을 때 AITC 이취에 대한 관능적 역치가 MIC보다 낮아 제품의 저장성을 연장시킬 수 있었다. 결과적으로 양념류와 약초로부터 추출한 휘발성 천연 항균물질은 식품 표면에서 자주 발생하는 부패 곰팡이의 생육억제에 효과가 인정되었다.

효소 및 기타류. Glucose oxidase는 *P. notatum*의 배양액에서 분리된 notatin이란 물질로 효소 촉매반응에 의해 과산화수소를 생산하거나 acid를 생성시켜 항균효과를 갖는 것으로 알려져 있다. Field 등은 이러한 효소의 acid 생산과 항균력의 결합이 생선의 저장성 연장에 효과적일 것으로 생각하여 효소용액에 생선을 침지하거나, 효소를 넣어 얼린 얼음을 같이 포장하거나, 또는 알긴산 담체에 효소를 고정화하여 깔개로 사용하는 방법 등을 통해 glucose oxidase 효소를 적용하였을 때 생선에서 부패취가 발생하는 시점을 7일 가량 연장시킬 수 있었다(34). 또한 Garcia-Garibay 등은 최적 pH 6.6의 효모 유래 lactase와 glucose oxidase를 nylon 펠릿에

고정화하여 우유(원유)에 들어 있는 유해균 감소효과를 평가한 결과, coliform 균주는 79%, *S. aureus*는 68%, 저온성 세균은 91%, 곰팡이는 100% 가량 생균수를 감소시킬 수 있었는데 이는 우유에 과산화수소를 직접 처리했을 때와 비슷한 수준의 감균효과라고 한다(35). 한편 Appendini와 Hotchkiss는 식품 표면과 직접 접촉하는 포장재 내부에 항균 합성 peptide를 첨가하여 *E. coli* O157:H7, *L. monocytogenes*, *P. fluorescens*, *Kluyveromyces marxianus*, *B. subtilis*, *S. typhimurium*, *Serratia liquefaciens*, *S. aureus* 등의 식중독균에 대한 항균효과를 측정하였다(36). 여기에 사용된 peptide는 화학적으로 합성된 단축 사슬 단백질로서 6개의 leucine과 8개의 lysine 잔기를 가진 항균물질이며, 적용된 식품의 종류에 따라 항균효과가 다르게 나타났다. 인산염 완충액에 현탁된 미생물의 경우 모든 균주가 10 µg/ml 이하의 peptide 농도에서 10분 이내에 3 log CFU/ml 만큼 감소하였고 사과 주스에 현탁된 *E. coli* O157:H7 균주도 동일한 수준만큼 감소하였다. 이에 반해 소고기 육즙에 존재하는 호기성 및 혐기성 세균은 100 µg/ml 농도로 peptide를 적용했을 때 비로소 생육이 억제되었으며, 그나마 탈지 우유에 현탁된 *E. coli* O157:H7에 대해서는 전혀 항균효과를 확인할 수 없었다.

항균활성 평가방법

항균물질의 활성은 여러 가지 방법으로 평가되고 있으나 주로 agar diffusion test, broth dilution assay, shaking flask test의 3가지 방법이 통용되고 있다. Agar diffusion test는 가장 널리 이용되는 항균력 평가방법으로 다수의 항균물질 관련 연구문헌에서 흔히 찾아 볼 수 있다. 종종 disk assay라 불리는 이 방법은 disk 형태의 여과지에 항균물질을 농도별로 투여하고 시험 대상 균주가 미리 접종된 한천배지 위에 놓아 균집이 형성될 때까지 배양하여 미생물의 생육저해 정도를 생성된 투명부위의 직경 크기로 판단하는 시험법이다. 시간이 경과함에 따라 첨가된 항균물질은 한천배지로 확산되므로 항균물질의 농도는 disk 여과지로부터의 거리에 반비례한다. 이때 미생물 증식이 억제된 부분은 disk 주위에 비교적 투명한 영역을 생성하고 이 영역의 크기는 항균물질 농도와 확산속도, 미생물 생육속도에 의해 좌우된다. 그러나 소수성이 강한 항균물질에 적용할 경우 한천배지로의 확산이 원활치 못해 항균작용을 기대할 수 없기 때문에 부적절한 방법으로 평가된다(37). 항균필름의 경우 여과지 대신 disk 형태로 필름을 잘라 동일한 방식으로 항균력을 평가하지만, 때때로 다소 변형된 방법(2중 plating 방법)을 적용하기도 한다. Weng 등은 petri dish에 미리 부어 놓은 PDA 배지 위에 일정 크기의 항균필름 시료를 올려놓고 다시 그 위에 배지를 부어 굳히는 방식으로 항균필름을 배지 사이에 삽입한 다음, 그 중심부에 곰팡이를 접종하여 배양하면서 미생물 생육억제 정도를 생성된 투명 영역의 직경 크기로

측정하였다(13).

Broth dilution assay는 항균물질을 농도별로 희석하여 적당한 액상배지에 넣고 시험 미생물을 일정 농도로 접종하여 배양하면 시간이 흐름에 따라 미생물이 증식하여 액상배지가 혼탁해지므로, 그 혼탁정도를 spectrophotometer로 측정하여 시험하고자 하는 항균물질의 항균효과를 평가할 수 있다. Darmadji와 Izumimoto는 chitosan 처리가 신선 육류의 보존성에 미치는 영향을 연구하기 위해 broth dilution assay를 이용하여 YPG(yeast extract peptone glucose) 액상배지에서 *Pseudomonas fragi*, *B. subtilis* 등의 식품 부패균에 대해 chitosan의 항균력을 평가하였다(14). 일반적으로 미생물을 접종할 때 초기 균체농도는 5×10^5 CFU/tube로 하는데, broth dilution assay에 의한 항균력 측정시 사용하는 배지 종류, pH, 접종액, 접종 균체농도, 배양 온도 등과 같은 다양한 요소에 의해 평가결과가 달라질 수 있다. 이 평가방법은 주로 특정 시점에서 미생물 생육억제 정도를 측정하는데 사용되며, 이를 MIC (minimum inhibitory concentration)로 표현한다(27, 29). 즉, MIC란 액상배지에서 미생물이 증식할 수 없는 항균물질의 최소 농도를 말하는 것이다. 이 방법은 시험 대상 미생물의 증식속도가 다르거나 치사율을 결정할 때, 또는 여러 항균물질의 혼합비에 따른 항균효과를 평가할 때 적합하다(37).

Shaking flask test는 시험대상 미생물을 일차로 액체 배양하여 균체를 분리해낸 다음 이를 완충액이나 영양성 배지, 액상 식품 등의 용액이 담긴 플라스크에서 현탁하고, 여기에 항균물질이 첨가된 시료 조각을 넣은 후 일정 온도에서 균일한 속도로 진탕시키면서 주기적으로 현탁액을 채취하여 생균수를 확인함으로써 항균물질의 항균력을 측정할 수 있다. Paik 등은 UV 처리한 nylon 필름의 미생물 생육억제 정도를 shaking flask test 방법으로 측정하여 항균효과를 평가하였다(12). 특히 이 방법은 미생물이 증식하는 경우라 하더라도 생육속도의 감소 정도를 측정할 수 있어 속도론적 측면에서 항균활성 결과를 얻을 수 있다고 한다(39). 그러나 이 방법으로 항균력을 측정할 때는 미생물 현탁액 부피에 대한 항균필름의 접촉면적 비율이 반드시 고려되어야 한다. 이는 접촉면적이 커질수록 당연히 필름에 첨가된 항균물질의 효과가 높게 나타나기 때문에 그 비율이 클수록 좋은 것처럼 여겨지나, 너무 비율이 클 경우 실제 포장에는 적용할 수 없으므로 접촉면적 비율을 최적화해야 한다.

제조방법 따른 포장재의 항균효과 및 물성 변화

항균필름은 항균물질을 첨가하고 필름을 성형하는 방법에 따라 항균효과가 달라질 뿐만 아니라 포장재 자체의 물성도 영향을 받는다. 일반적으로 항균필름은 3가지 방식으로 제조하는데 앞서 언급한 바와 같이 항균물질을 고분자 용액에 첨가한 다음 대상물에 직접 도포 또는 분사하여 피막을 형

성하거나(6,7,34), 지지체 위에 고분자 용액을 부어 주조(casting) 성형하는 방법(3,4,40), 플라스틱 고분자 분말과 항균물질을 같이 혼합하여 가열 압착 또는 압출 성형하여 필름을 생산하는 방법이 있다(9,13,41). 그러나 최근에는 보다 안정적이고 지속적으로 항균물질을 전달하기 위해 기재 필름에 대해 접착력이 있는 결합제를 항균물질과 함께 coating 하여 사용하는 방법이 시도되고 있다(8,28,42-45).

Weng 등은 가열 압착에 의해 제조된 PEMA(polyethylencoc-methacrylic acid) 필름과 이를 염산 또는 가성소다로 전처리한 변성 PEMA 필름에 benzoic acid와 sorbic acid를 첨가하였을 때 항균물질의 흡수, 용출 및 항균효과를 검토하였다(38). 필름 성형 후 acetone에 2일간 침지함으로써 고분자 구조가 팽창되어 항균물질이 PEMA 내부에 고르게 흡수되었고, 완충용액으로의 용출도 향상되었다. 항균효과 측면에서는 가성소다로 전처리한 변성 PEMA 필름이 *A. niger*에 대해 상당한 항균활성을 나타내었고 *Penicillium sp.*에 대해서는 생육을 완전히 억제시켰다. Padgett 등도 가열 압착과 주조 성형의 2가지 방법으로 생고분자 항균필름을 제조하여 항균효과를 비교하였다(24). 즉, 대두 단백질과 옥수수 단백질에 각각 lysozyme 또는 nisin을 첨가하거나 킬레이트 화합물인 EDTA를 혼합하여 2가지 방식으로 필름을 제조한 후 대표적인 Gram 양성균 *L. plantarum*과 Gram 음성균인 *E. coli*에 대해 항균력을 평가하였다. 그 결과, lysozyme이나 nisin을 첨가한 필름은 제조방법에 관계없이 탁월한 미생물 억제효과를 나타내었으나, lysozyme과 nisin을 동일한 수준으로 첨가한 경우 가열 압착방식보다 주조 성형한 단백질 필름의 항균활성이 다소 더 높은 것으로 나타났다.

압출 성형방식으로 항균필름을 만들면 제조 과정에서 140°C 이상의 고온에 노출되므로 첨가된 항균물질의 활성이 손실되고 이를 보상하기 위해 다량의 항균물질을 첨가해야 하는 문제가 있어 실제 적용성에 상당한 제한을 받는다. 또한 육류 가공품의 경우에서와 같이 포장재 내부에 항균물질을 분무하여 coating할 수도 있으나 이 또한 항균제가 적절히 방출될 수 있는 안정적인 필름 층을 제공하지는 못한다. 이러한 문제점을 극복하고자 항균제가 첨가된 결합제 coating 방법을 개발하였는데, 이는 기재 필름에 대해 접착력이 우수한 결합제를 선발하여 항균물질을 첨가하고 이를 플라스틱 고분자 필름에 박막 도포함으로써 안정적으로 항균물질을 분출시킬 수 있는 시스템이다. An 등은 i-propanol/n-propanol (2:1) 용매로 조성된 polyamide 용액에 3가지 bacteriocin(nisin, lacticin BH5, lacticin NK24)을 넣고 이들 결합제가 박막 도포된 LDPE 필름을 제조하여 항균능력을 측정하고, *Micrococcus flavus*와 *L. monocitogenes*에 대해 분명한 생육억제 효과를 확인할 수 있었다(42). Polyamide를 결합제로 사용한 연구는 Kim 등에 의해서도 시도되었다(45). 이들은 polyamide 결합제에 nisin이나 lacticin NK24를 첨가하여 corona 처리된 LDPE 필름 위에 박막 도포한 후 완성된 항

균필름으로 신선한 굴과 분쇄 우유를 밀봉 포장함으로써 저장성 향상 여부를 검토하였는데, 저장중 시료의 호기성 생균수 및 대장균수는 증식이 지연되었고 그로 인해 10°C에 저장한 굴의 경우 5일에서 12일로, 분쇄 우유는 5일에서 9일로 저장성이 향상되었다.

한편 최근에는 결합제로서 polyamide와 같은 합성고분자를 유기용매에 녹여 사용할 경우 식품의 접촉면에서 제거될 수 있는 안전성 문제와 환경보호 차원에서 결합제가 도포된 기재 필름의 재활용이 지극히 어려운 점을 감안하여 생고분자를 coating 소재로 사용함으로써 항균 기능성을 부여한 생고분자/플라스틱 복합필름을 제조하는 연구가 시도되고 있다. 대부분의 생고분자는 극성을 갖으며 아울러 친수성이어서 PE 또는 PP와 같은 비극성 범용 플라스틱 필름에 생고분자 수용액을 직접 고르게 도포하기는 매우 어렵다. 그러나 polyolefin계 기재 필름은 코로나 방전, 플라즈마 이온화, 화염, 부식제 처리 등을 통해 표면 에너지 준위를 높일 수 있고, 이런 전처리를 거친 플라스틱 필름은 생고분자와의 분자 결합력을 갖추게 된다. 실제로 25-30 kV/cm, 4-5 MHz 조건에서 코로나 방전 처리한 PP 필름은 유청 단백질(WPI)과 고분자간의 결합력이 향상되어 비교적 접착력이 우수하고 외관이 수려한 WPI coated PP 복합필름을 형성할 수 있었다(46). 더욱이 이러한 복합필름의 생고분자층에 항균물질을 첨가하면 기재 필름의 재활용에도 유리하고 식품과의 직접적인 접촉에서도 안전하며 첨가된 항균물질의 효율적 이행이 가능한 새로운 형태의 항균 필름을 얻을 수 있다(Fig. 1).

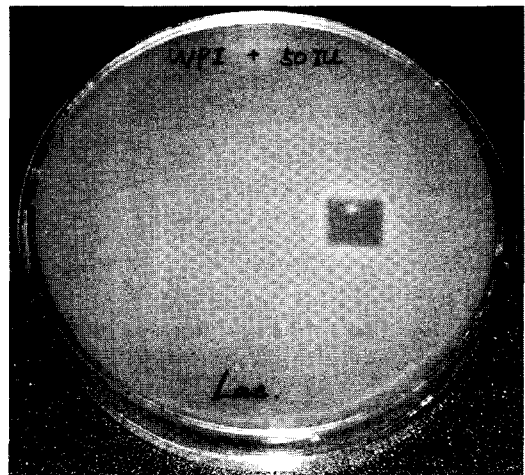


Fig. 1. Antimicrobial activity of the nisin-incorporated WPI/PP film on *Lactobacillus plantarum* by the agar diffusion test.

고분자 필름에 첨가되는 항균물질과 담체 역할을 하는 고분자간의 상호작용에 의해 첨가된 항균물질의 용출량과 용출속도가 좌우되고 필름 자체의 물성도 적지 않은 영향을 받기 때문에 이에 대한 연구도 매우 중요하다(41). Begin과

Van Calsteren은 항균력을 가진 chitosan을 hydrochloric, formic, acetic, lactic, citric acid 등의 다양한 산 용액에 용해하여 chitosan 필름을 제조하고 산 종류에 따른 필름의 물성 차이를 분석하였다(47). Hydrochloric, formic, acetic acid를 사용하여 만든 필름은 딱딱하고 깨지기 쉬운 반면 lactic과 citric acid로 제조한 필름은 유연하고 연신성이 있어, 결과적으로 상대 이온과 Young's modulus 사이에 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 이는 필름 물성이 chitosan이라는 양이온 거대분자와 산으로 첨가된 상대 음이온간의 상호작용이 아닌 음이온의 크기에 의해서 좌우되는 것을 의미한다. 특히 분자 크기가 formic acid의 음이온보다 클 때 필름 강도는 상대 이온의 분자크기에 비례하여 감소하는데, 다수의 결합을 형성할 수 있는 citric acid의 경우 필름 강도를 향상시키지 못하였다. 즉, 분자 크기가 acetic acid보다 큰 산 용액을 사용하면 coating 또는 다층 복합필름에 사용되는 유연 필름을 만들 수 있고, hydrochloric이나 formic acid를 사용하면 항균물질의 담체 역할을 하거나 생분해성 포장재로 사용될 수 있는 강성 필름의 제조가 가능하다.

한편 Ko 등은 다양한 pH 범위에서 nisin 첨가농도를 달리 하여 제조한 생고분자 필름의 항균효과를 검토하였다(48). 생고분자 필름의 소수성/친수성에 따라 *L. monocytogenes*의 증식억제 정도를 평가하기 위해 대두 단백질 분리물, 유청 단백질 분리물, 밀 글루텐, 계란 알부민 등을 이용하여 생고분자 필름을 제조하고 필름의 표면 소수성을 측정하였으며 nisin을 첨가한 필름과 첨가하지 않은 필름의 기계적 물성 및 수분투과도를 측정하였다. Nisin 농도 증가에 따라 필름의 항균활성도 급속히 증가하였으며, 특히 산성조건에서 소수성이 강한 필름의 경우 항균력이 더 크게 나타났다. 또한 필름 소재별로 단백질과 nisin간의 상호결합은 생고분자 필름의 기계적 물성이나 수분투과도에 영향을 주어 많은 차이를 나타내었다. 그밖에 Cagri 등(49)에 따르면 생고분자 항균필름을 소시지와 같은 육가공 제품의 casing으로 사용하기 위해서는 항균효과 뿐만 아니라 저장유통중 발생할 수 있는 물리적 충격에 대해서도 저항성을 갖추어야 하기 때문에 생고분자 필름의 물성 연구는 중요한 의미를 갖는다고 한다. 이들은 산성(pH 5.2) 조건에서 유청 단백질 분리물에 *p*-aminobenzoic 또는 sorbic acid를 다양한 농도로 첨가하여 필름을 성형한 다음, 여러 미생물에 대한 항균활성을 측정하였고 아울러 필름의 인장강도, 연신율, 수분투과도 등의 물리적 특성을 조사하였다. 이러한 유청 단백질 필름은 *L. monocytogenes*, *E. coli* O157:H7, *S. typhimurium*에 대해 항균 효과가 인정되었으나, 항균물질의 첨가로 인해 연신율이 증가하고 인장강도가 감소되었으며 수분투과도는 항균제의 종류에 따라 다소 다른 경향을 나타내었다. 결과적으로 유청 단백질 필름과 *p*-aminobenzoic acid 또는 sorbic acid와의 상호작용에 의해 항균물질의 확산속도가 달라지고 그에 따라 항균효과도 다르게 나타나는 것으로 이해되었다.

요 약

식품의 저장성 및 안전성 향상을 목적으로 필름이나 용기 형태의 항균 기능성 포장재를 개발하고자 하는 노력이 지속되고 있으며, 아울러 새로운 고분자 및 항균 소재 탐색에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 이와 관련하여 기존의 합성 고분자뿐만 아니라 생고분자에 각종 항균제를 첨가 또는 혼입하여 제조한 식품 포장용 항균성 필름이 최근 들어 주목받고 있는데, 이러한 항균성 필름은 담체로 사용된 고분자는 물론 항균제의 종류, 이들의 상호작용에 따라 항균 효과 및 지속기간, 필름의 물성 등이 현저하게 달라진다. 따라서 보다 효과적인 식품 포장용 항균 기능성 필름의 제조 기술 개발을 위해 발표된 문헌 자료를 토대로 항균필름 제조에 사용된 고분자 소재와 항균제의 종류, 항균활성 평가 방법, 제조방법에 따른 항균효과 및 필름의 물성 변화 등 항균필름의 종합적인 항균성 평가 결과를 중심으로 정리하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-00154-0) 지원에 의해 수행된 연구결과와 일부로서 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Vermeiren, L., Devlieghere, F., Beest, M., Kruijff, N. and Debevere, J. (1999) Developments in the active packaging of foods. Trends Food Sci. Technol., 10, 77-86
2. Quattara, B., Simard, R.E., Piette, G., Begin, A. and Holley, R.A. (2000) Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan. Inter. J. Food Microbiol., 62, 139-148
3. Quattara, B., Simard, R.E., Piette, G., Begin, A. and Holley, R.A. (2000) Diffusion of acetic and propionic acids from chitosan-based antimicrobial packaging films. J. Food Sci., 65, 768-773
4. Chen, M.C., Yen, G.H. and Chiang, B.J. (1996) Antimicrobial and physicochemical properties of methylcellulose and chitosan films containing a preservative. J. Food Process. Preserv., 20, 379-390
5. Ozdemir, M. and Floros, J.D. (2001) Analysis and modeling of potassium sorbate diffusion through edible whey protein films. J. Food Engin., 47, 149-155
6. Natrajan, N. and Sheldon, B.W. (2000) Efficacy of nisin-coated polymer films to inactivate *Salmonella*

- Typhimurium* on fresh broiler skin. J. Food Protec., 63, 1189-1196
7. Natrajan, N. and Sheldon, B.W. (2000) Inhibition of *Salmonella* on poultry skin using protein- and polysaccharide-based films containing a nisin formulation. J. Food Protec., 63, 1268-1272
 8. Chung, D., Papadakis, S.E. and Yam, K.L. (2003) Evaluation of a polymer coating containing triclosan as the antimicrobial layer for packaging materials. Inter. J. Food Sci. Technol., 38, 165-169
 9. Han, J.H. and Floros, J.D. (1997) Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. J. Plastic Film Sheeting, 13, 287-298
 10. Devlieghere, F., Vermeiren, L., Jacobs, M. and Debevere, J. (2000) The effectiveness of hexamethylene tetramine-incorporated plastic for the active packaging of foods. Packaging Technol. Sci., 13, 117-121
 11. Amalia, G., Scannell, M., Hill, C., Ross, R.P. Marx, S., Hartmeier, W. and Arendt, E.K. (2000) Development of bioactive food packaging materials using immobilised bacteriocins Lacticin 3147 and Nisaplin. Inter. J. Food Microbiol., 60, 241-249
 12. Paik, J.S., Dhanasekharan, M. and Kelly, M.J. (1998) Antimicrobial activity of UV-irradiated nylon film for packaging applications. Packaging Technol. Sci., 11, 179-187
 13. Weng, Y.M., Chen, M.J. and Chen, W. (1997) Benzoyl chloride modified ionomer films as antimicrobial food packaging materials. Inter. J. Food Sci. Technol., 32, 229-234
 14. Darmadji, P. and Izumimoto, M. (1994) Effect of chitosan in meat preservation. Meat Sci., 38, 243-254
 15. Fang, S.W., Li, C.F. and Shih, D.Y.C. (1994) Antifungal activity of chitosan and its preservative effect on low-sugar candied Kumquat. J. Food Protec., 57, 136-140
 16. Roller, S. and Covill, N. (1999) The antifungal properties of chitosan in laboratory media and apple juice. Inter J. Food Microbiol., 47, 67-77
 17. Helander, I.M., Nurmiaho-Lassila, E.L., Ahvenainen, R., Rhoades, J. and Roller, S. (2001) Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram-negative bacteria. Inter. J. Food Microbiol., 71, 235-244
 18. Siragusa, G.R. and Dickson, J.S. (1992) Inhibition of *Listeria monocytogenes* on beef tissue by application of organic acids immobilized in calcium alginate gel. J. Food Sci., 57, 293-296
 19. Baron, J.K. and Sumner, S.S. (1993) Antimicrobial containing edible films as an inhibitory system to control microbial growth on meat products. J. Food Protec., 56, 916-921
 20. Weng, Y.M. and Chen, M.J. (1997) Sorbic anhydride as antimycotic additive in polyethylene food packaging films. Lebensm. Wiss. Technol., 30, 485-487
 21. Cha, D.S. and Chinnan, M.S. (2003) Emerging role of nisin in food and packaging systems. Food Sci. Biotechnol., 12, 206-212
 22. Davies, E.A., Milne, H.E., Bevis, C.F., Potter, R.W., Harris, J.M., Williams, G.C., Thomas, L.V. and Delves-broughton, J. (1999) Effective use of nisin to control lactic acid bacterial spoilage in vacuum-packed bologna-type sausage. J. Food Protec., 62, 1004-1010
 23. Hoffman, K.L., Han, I.Y. and Dawson, P.L. (2001) Antimicrobial effects of corn zein films impregnated with nisin, lauric acid, and EDTA. J. Food Protec., 64, 885-889
 24. Padgett, T., Han, I.Y. and Dawson, P.L. (1998) Incorporation of food-grade antimicrobial compounds into biodegradable packaging films. J. Food Protec., 61, 1330-1335
 25. Padgett, T., Han, I.Y. and Dawson, P.L. (2000) Effect of lauric acid addition on their antimicrobial efficacy and water permeability of corn zein films containing nisin. J. Food Process. Preserv., 24, 423-432
 26. Ming, X., Weber, G.H., Ayres, J.W. and Sandine, W.E. (1997) Bacteriocins applied to food packaging materials to inhibit *Listeria monocytogenes* on meats. J. Food Sci., 62, 413-415
 27. Moir, C.J. and Eyles, M.J. (1992) Inhibition, injury, and inactivation of four psychrotrophic foodborne bacteria by the preservatives methyl p -hydroxybenzoate and potassium sorbate. J. Food Protec., 55, 360-366
 28. Chung, D., Chikindas, M.L. and Yam, K.L. (2001) Inhibition of *Saccharomyces cerevisiae* by slow release of propyl paraben from a polymer coating. J. Food Protec., 64, 1420-1424
 29. Thompson, D.P. (1994) Minimum inhibitory concentration of esters of p -hydroxybenzoic acid (paraben) combinations against toxigenic fungi. J. Food Protec., 57, 133-135
 30. Kalyon, B.D. and Olgun, U. 2001. Antimicrobial efficacy of triclosan-incorporated polymers. Am. J. Infection Control, 29, 124-125
 31. Cutter, C.N. 1999. The effectiveness of triclosan-incorporated plastic against bacteria on beef surfaces. J. Food Protec., 62, 474-479
 32. Weng, Y.M. and Hotchkiss, J.H. 1992. Inhibition of surface molds on cheese by polyethylene film containing the antimycotic imazalil. J. Food Protec., 55, 367-369

33. Nielsen, P.V. and Rios, R. (2000) Inhibition of fungal growth on bread by volatile compounds from spices and herbs, and the possible application in active packaging, with special emphasis on mustard essential oil. *Inter. J. Food Microbiol.*, 60, 219-229
34. Field, C.E., Povarnik, L.F., Barnett, S.M. and Rand, Jr.A.G. (1986) Utilization of glucose oxidase for extending the shelf-life of fish. *J. Food Sci.*, 51, 66-70
35. Garcia-Garibay, M., Luna-Salazar, A. and Casas, L.T. (1995) Antimicrobial effect of the lactoperoxidase system in milk activated by immobilized enzymes. *Food Biotechnol.*, 9, 157-166
36. Appendini, P. and Hotchkiss, J.H. (2000) Antimicrobial activity of a 14-residue synthetic peptide against foodborne microorganisms. *J. Food Protec.*, 63, 889-893
37. Davidson, P.M. and Parish, M.E. (1989) Methods for testing the efficacy of food antimicrobials. *Food Technol.*, 43(1), 148-155
38. Weng, Y.M., M.J. Chen and W. Chen. 1999. Antimicrobial food packaging materials from poly(ethylene-co-methacrylic acid). *Lebensm. Wiss. Technol.* 32(4): 191-195
39. Appendini, P. and Hotchkiss, J.H. (2002) Review of antimicrobial food packaging. *Innovative Food Sci. Emerging Technol.*, 3, 113-126
40. Quattara, B., Giroux, M., Yefsah, R., Smoragiewicz, W., Saucier, L., Borsa, J. and Lacroix, M. (2002) Microbiological and biochemical characteristics of ground beef as affected by gamma irradiation, food additives and edible coating film. *Radiation Phys. Chem.*, 63, 299-304
41. Hong, S.I., Park, J.D. and Kim, D.M. (2000) Antimicrobial and physical properties of food packaging films incorporated with some natural compounds. *Food Sci. Biotechnol.*, 9, 38-42
42. An, D.S., Kim, Y.M., Lee, S.B., Paik, H.D. and Lee, D.S. (2000) Antimicrobial low density polyethylene film coated with bacteriocins in binder medium. *Food Sci. Biotechnol.*, 9, 14-20
43. Chung, D., Papadakis, S.E. and Yam, K.L. (2001) Release of propyl paraben from a polymer coating into water and food simulating solvents for antimicrobial packaging applications. *J. Food Process. Preserv.*, 25, 71-87
44. Kim, Y.M., An, D.S., Park, H.J., Park, J.M. and Lee, D.S. (2002) Properties of nisin-incorporated polymer coatings as antimicrobial packaging materials. *Packaging Technol. Sci.*, 15, 247-254
45. Kim, Y.M., Paik, H.D. and Lee, D.S. (2002) Shelf-life characteristics of fresh oysters and ground beef as affected by bacteriocin-coated plastic packaging film. *J. Sci. Food Agric.*, 82, 998-1002
46. Hong, S.I. and Krochta, J.M. (2003) Oxygen barrier properties of whey protein isolate coatings on polypropylene films. *J. Food Sci.*, 68, 224-228
47. Begin, A. and Van Calsteren, M.R. (1999) Antimicrobial films produced from chitosan. *Inter. J. Biol. Macromol.*, 26, 63-67
48. Ko, S., Janes, M.E., Hettiarachchy, N.S. and Johnson, M.G. (2001) Physical and chemical properties of edible films containing nisin and their action against *Listeria monocytogenes*. *J. Food Sci.*, 66, 1006-1011
49. Cagri, A., Ustunol, Z. and Ryser, E.T. (2001) Antimicrobial, mechanical, and moisture barrier properties of low pH whey protein-based edible films containing p-aminobenzoic or sorbic acids. *J. Food Sci.*, 66, 865-870
50. Han, J.H. and Floros, J.D. (1998) Potassium sorbate diffusivity in America processed and Mozzarella cheeses. *J. Food Sci.*, 63, 435-437
51. Cha, D.S., Choi, J.H., Chinnan, M.S. and Park, H.J. (2002) Antimicrobial films based on Na-alginate and k-carrageenan. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 35, 715-719
52. Siragusa, G.R., Cutter, C.N. and Willett, J.L. (1999) Incorporation of bacteriocin in plastic retains activity and inhibits surface growth of bacteria on meat. *Food Microbiol.*, 16, 229-235

(접수 2003년 10월 15일, 채택 2003년 11월 21일)