

항균박막처리에 의한 포장지의 저장성 발현

김철환[†] · 문상환 · 허정수 · 조성환^{*1} · 김재옥 · 박종열 · 권오철^{*2}

(2004년 3월 5일 접수: 2004년 7월 30일 채택)

Storage Ability of Packaging Paper by Thin Coating of Botanical Antimicrobial Agent

Chul-Hwan Kim[†], Sang-Hwan Moon, Jeong-Soo Huh, Sung-Hwan Cho,^{*1} Jae-Ok Kim, Jong-Yawl Park, and Oh-Chul Kwon^{*2}

(Received on March 5, 2004: Accepted on July 30, 2004)

ABSTRACT

The botanical antimicrobial agent prepared from citrus fruits (BAAC) was prepared to provide inhibitory ability to packaging paper. The BAAC diluted in 0.5% and 1% starch solution respectively was applied to packaging paper by the thin coating technique. The antimicrobial packaging paper displayed great inhibitory effect against the putrefying microbes including fungi, yeast and bacteria. In addition to antimicrobial activity of the packaging papers, their physical properties such as tensile strength, burst strength, tear strength and bending stiffness could be improved by simultaneous treatment with starch. Both the item packaging by tissue paper and the outer packaging by corrugated boxes, which were treated by the thin coating of BAAC and starch, exhibited great ability in preserving freshness of stored mandarin oranges. The more treatment of BAAC was made in the packaging paper, the greater freshness-preserving ability was generated.

Keywords : BAAC, inhibitory ability, starch, thin coating, putrefying microbes

• 경상대학교 산림과학부/농업생명과학연구원(Div. of Forest Sci./IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju 660-701, Korea)
*1 경상대학교 식품공학과(Dept. of Food Engineering, Gyeongsang National Univ., Jinju 660-701, Korea)
*2 한국포장개발연구원(Korea Institute of Packaging Development & Research, DongJu Bld, 852-24 Bangbae-Dong, Seoul, 137-060, Korea)
† 주저자(Corresponding author): E-Mail: jameskim@gsnu.ac.kr

1. 서론

현대적 의미의 포장은 상품 보호, 운반 편리, 판매 촉진, 상품 가치의 증대 등과 같은 기능을 가지고 있다. 특히, 과채류의 경우는 상품의 가치를 유지하여 소비자의 만족도를 높이는 것이 무엇보다 중요하다. 하지만 대부분의 포장의 경우, 단순포장 기능만을 가지고 있어 지구 온난화에 따른 부패 과채류의 증가로 인한 최초 가치 상실로 치열한 시장 경쟁에서 가격 경쟁력을 가지기가 어렵다.

또한 저온저장고나 MA (Modified Atmosphere) 혹은 CA (Controlled Atmosphere) 저장고를 갖추기 어려운 영세 농가에서는 수확 농산물의 흉수 출하로 인하여 유통 및 판매 단계에서 농산물의 부패를 더욱 촉발시킴에 따라 농가의 소득 보존에 상당한 어려움을 겪게 된다.

따라서 수확후 농산물의 부패를 방지하여 영세 농가의 소득 손실을 조금이라도 감소시킬 수 있는 방법 중의 하나가 규격화된 포장을 사용하는 것이고, 다른 하나는 포장 소재에 농산물의 부패에 관여하는 미생물의 생육을 억제시키는 기능성 처리를 하는 것이다.¹⁾

일반적으로 지류 포장지에 행하는 기능성 처리법은 크게 두 가지로 대별될 수 있는데, 첫 번째는 미생물의 생육을 억제하는 기능성 약품을 포장원지의 제조 단계, 즉 습부 단계에서 기능성 물질을 내침하는 방법이고,²⁾ 두 번째로는 지함(골판지 상자나 봉지)을 제조할 때 포장원지 상에 기능성 물질을 포장원지의 표면에 처리하는 방법이다. 두 방법 모두 농산물 혹은 과채류가 포장지의 내부 표면과의 접촉을 통하여 부패 미생물의 생육을 억제하거나 과채류의 숙성에 관여하는 에틸렌 가스나 이산화탄소 등과 같은 유해 가스를 흡착 제거하는 기능을 갖는다.³⁾ 그러나 기능성 포장소재를 제조하는 방법적인 측면에서 기능성 물질을 내침하는 방법은 상대적으로 비싼 기능성 물질의 함유내 보류가 어렵고, 기능성 입자가 포장원지의 물리적 성질을 감소시키는 단점을 안고 있기 때문에 기능성 물질의 표면 처리 방법이 더욱 효과적인 방법인 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 감귤류로부터 조제한 과

채류의 부패에 관여하는 미생물에 대하여 강력한 항균력을 가지는 천연항균소재를 이용하여 기존의 포장용지에 간단한 박막 코팅 처리를 함으로써 기능성 포장원지를 제조하는 기술을 개발하고자 하였다. 이러한 기능성 제제는 표면 사이즈제로 사용되는 전분에 희석하여 사용함으로써 포장원지의 항균 효과 발현과 강도적 성질의 향상을 동시에 얻고자 하였다. 이를 통해 기능성이 부여된 포장용지가 저장유통 동안에 발생할 수 있는 과채류의 부패를 감소시킬 뿐만 아니라 포장원지의 물성 개선에 기여함으로써 농가의 소득 보존에도 기여하고, 포장원지 혹은 지함 제조업체의 부가가치도 창출시켜 국산 포장원지의 시장 경쟁력을 높이는 데에도 기여하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

개별 포장에 사용될 박엽지는 진주 소재 J 제지 회사에서 생산하는 무형광 박엽지를 사용하였다. 박엽지의 평량은 30 g/m²이고 PCBs가 10이하이며, 비소, 중금속, 증발잔류물, 포름알데히드 및 형광증백제가 보건환경연구원의 품질 검사 기준치 이하가 되도록 제조된 것이었다. 골판지 상자의 이면 라이너로 사용한 포장원지는 국내 S사에서 제조한 평량 35 g/m²인 미포백 크라프트지를 사용하였다. 이들 원지에 대한 물리적 성질은 TAPPI 표준 시험법 T 220 및 T 566에 근거하여 시험하였다.

2.2 천연항균제의 조제

식물성 천연항균제를 조제하기 위하여 감귤류(citrus fruits)를 세척한 후, 천연항균제 수용액에 침지하여 살균한 다음, GMP (Good Manufacture Practice) 에 의거하여 일정 중량으로 계량한 감귤류(citrus fruits)를 밀봉된 Geiger 분쇄기에서 분쇄하였다. 분쇄물을 밀봉된 플라스틱 용기 내에서 발효시킨 후, 원심분리기를 이용하여 고체와 액체를 분리하고 자외선 조사 하에서 여과한 후, 시럽(sirup)을 탈수하여 농축하였다. 이와 같이 조제된 시럽 원액에 천연 유기산, bioflavonoids, 생물학적

발효촉진제 등 항균 작용 상승제를 첨가하여 균일하게 혼합하고 표준화하여 안정화된 액체 제품을 제조하였다. 이와 같이 GMP법에 준하여 제조된 식물성 천연항균제품 (Botanical antimicrobial agents - citrus product: 이하 BAAC라 칭함)은 물리, 화학적 및 관능학적 분석 결과를 토대로 실험용 시료로 하였다. 이 때 얻어지는 천연항균제품은 자외선이 조사되는 무균실에서 일정한 규격의 제품이 되도록 하였으며, 분말 형태의 항균제를 사용하기 위해서는 상기 BAAC 원액과 식품 첨가물용 CaCO_3 을 50:50 (v/v)의 조성 비율로 혼합하여 동결 건조시킨 후 분말 형태로 조제한 것을 사용하였다.^{1,4)}

2.3 BAAC의 박막 처리

85℃에서 호화시킨 전분 용액을 각각 0.5% 및 1% 용액으로 희석시킨 후 여기에 천연항균제 BAAC 원액을 0~9%까지 각각 혼합하여 박막 처리용 항균제 희석 용액을 조제하였다. 포장원지 상에 항균제를 박막 처리하기 위해서 Fig. 1에서 보는 바와 같이 실험실용 가압식 분무기를 사용하여 포장용 박엽지와 크라프트지에 각각 5 g씩 분무 처리하였다. 전분 용액에 희석된 천연항균제의 분무 처리를 통하여 포장지 표면에 도막 처리된 양은 BAAC가 희석된 농도에 따라 0.4~3.5 g/m²/side 정도였다.

2.4 항균성 및 부패율 시험

과채류의 부패에 관여하는 부패성 및 병원성 공시 균주에 대한 포장용지의 항균성을 알아보기 위해서 paper disk method를 이용하였다. 즉, 부패성 및 병원성 공시 균주에 대한 포장 원지의 항균성은 항균 처리된 paper disk를 Brain Heart Infusion Agar (BHIA) plate 상에 접촉시켜 공시 균주의 증식도를 비교하여 생육저해정도를 측정하는 paper disk method를 이용하였다. 즉, Tryptic Soy Agar (TSA)의 slant media에 배양된 공시균주 1 백금이를 취하여 10 mL Tryptic Soy Broth (TSB)에 접종하고, 30℃에서 24시간동안 배양한 후 일정농도 (105 μ g/mL)로 희석한 공시 균주 균용액 0.1 mL를 실온에서 하룻밤 건조한 두께가 5~8 mm인 BHIA plate 상에 주입하고 구부린 유리막대로 균일

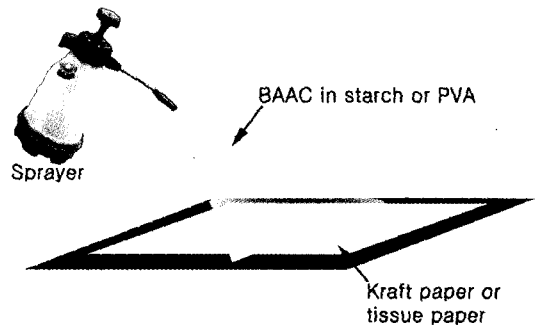


Fig. 1. Application of BAAC-diluted solution to packaging paper.

하게 펼친 다음, 처리를 달리한 포장 원지 disk를 BHIA plate 표면에 놓고 30℃에서 24~48시간 동안 배양한 후 disk 주위에서의 균 생육 저해도를 비교하여 항균력을 평가하였다. 사용된 공시 균주는 곰팡이와 효모로는 *Fusarium sp.*와 *Candida albicans*, Gram 양성균으로는 *Bacillus cereus*, Gram 음성균으로는 *Salmonella choleraesuis*를 사용하였다.

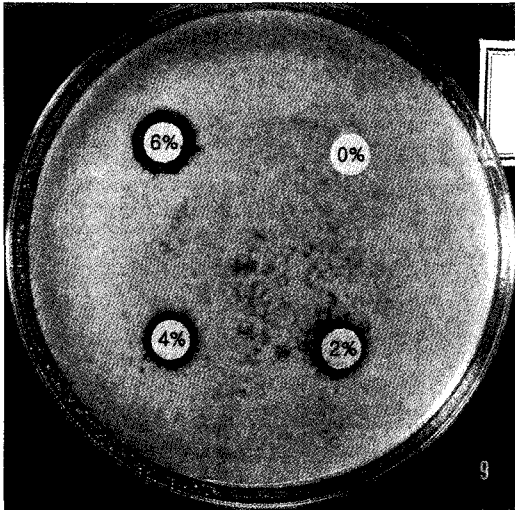
기능성 포장지의 저장성 실험을 위해서 천연항균제가 박막 처리된 크라프트지를 골판지 상자의 이면에 접촉시킨 후 여기에 시험용 감귤을 20개씩 넣어 저장실험을 하였고, 천연항균제가 박막 처리된 박엽지로는 감귤을 하나씩 포장하여 저장 실험에 이용하였다. 시험용 감귤의 저장 조건은 온도 20±2℃, 습도 65±2%에서 15일 동안 저장하였다. 감귤류는 짧은 기간 내에 가장 빠른 부패 속도를 보이는 과채류로 알려져 있어 감귤류를 시험용 과채류로 선정하였다.

저장 감귤류의 부패 정도를 알아 보기 위해서 24시간마다 무게 감소율을 측정하였고, 또한 15일이 지난 후 총 저장 감귤 수에 대한 부패 감귤 수의 비를 백분율(%)로 나타내어 저장 감귤의 부패율을 계산하였다.

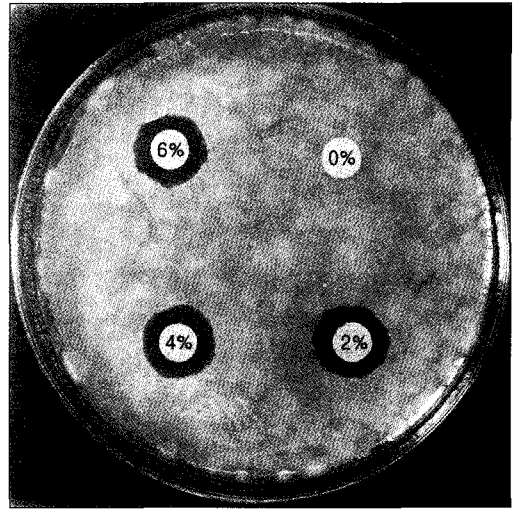
3. 결과 및 고찰

3.1 포장원지의 항균성 분석

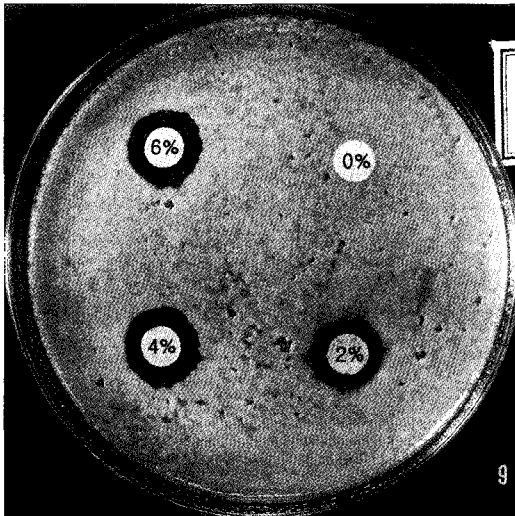
Fig. 2는 0.5% 전분 용액에 희석된 BAAC를 박막



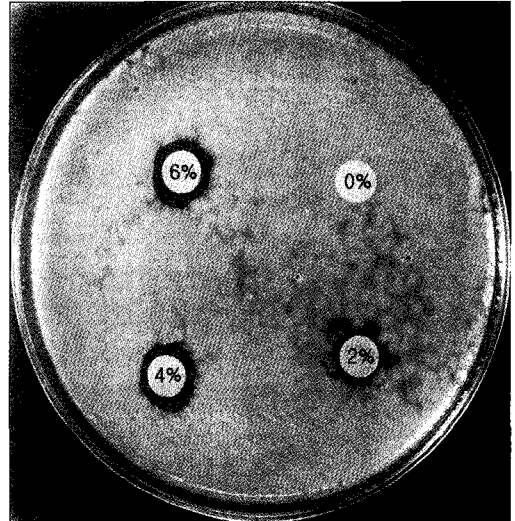
(a) *F. sp.*



(b) *C. albicans*



(c) *B. cereus*



(d) *S. choleraesuis*

Fig. 2. Inhibitory effect of packaging papers treated with BAAC diluted in 0.5% starch solution against (a) a mold, (b) a yeast, (c) a gram-positive and (d) a negative bacteria.

처리한 포장지의 항균성을 나타낸 것이다. BAAC 농도가 0%에서 2%, 4% 및 6%로 많아질수록 균의 생육 저해환이 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 따라서 0.5%의 전분 용액에 희석된 BAAC를 박막 처리한 포장지가 부패 미생물에 대해서 강력한 항균력을 가짐을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 1% 전분 용액에 BAAC 원액을 0%, 2%, 4%, 6% 및 9%까지 희석하여 박막 처리한 포장지의 항균력을 시험한 것이다. 일반 제지 공정에서는 백수에 잔류하고 있는 전분에 의해 슬라임 (slime)의 발생 원인이 되고 있어 공정상의 문제를 야기한다. 본 연구에서도 전분 용액의 농도가 높아 질수록 BAAC가 처리된 포장지의 항균력이 상당

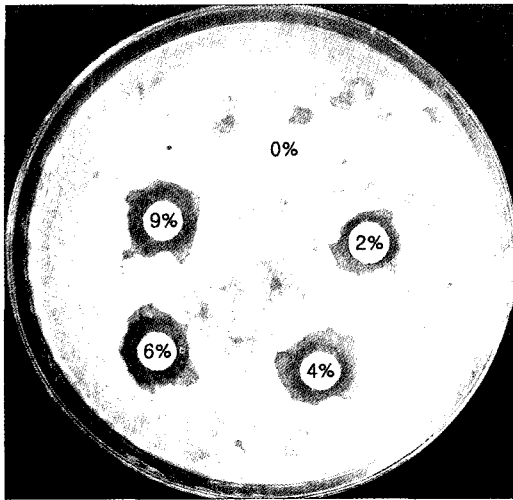
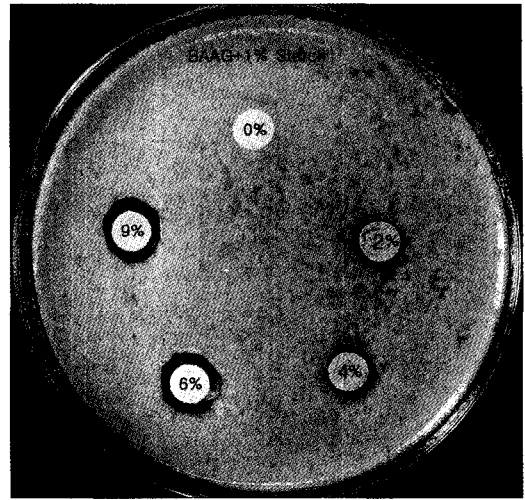
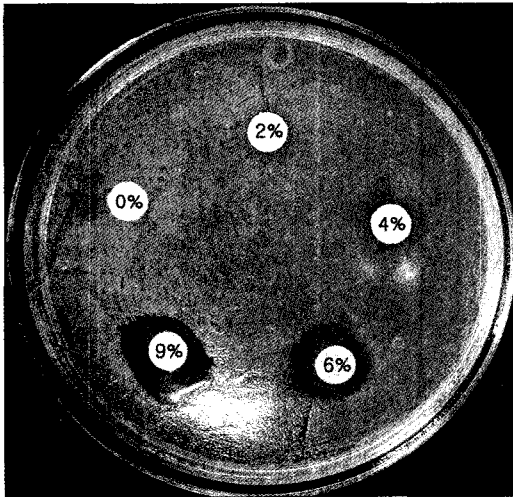
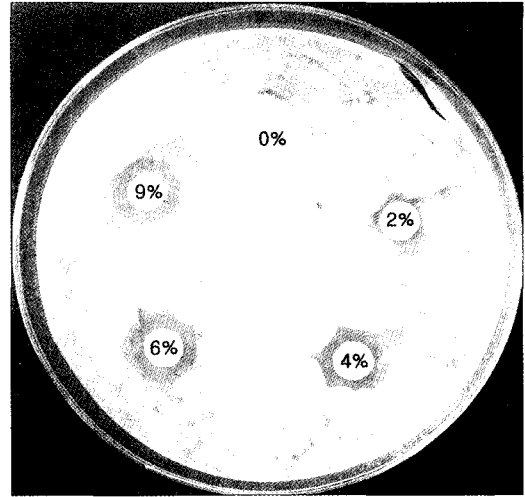
(a) *F. sp.*(b) *C. albicans*(c) *B. cereus*(d) *S. choleraesuis*

Fig. 3. Inhibitory effect of packaging papers treated with BAAC diluted in 1% starch solution against (a) a mold, (b) a yeast, (c) a gram-positive bacteria, and (d) a gram-negative bacteria.

히 저해될 것으로 예측을 하였지만, 예상과는 달리 *B. cereus*를 제외하고는 1%의 전분 용액에 희석된 2%의 BAAC 농도에서부터 강력한 항균력이 발현 되는 것을 확인할 수 있었다.

전분 용액에 희석된 천연항균제인 BAAC를 포장원지에 박막처리 하였을 때 전분에 의해 야기될 수 있는 항균 저해 가능성을 억제시키면서 2%의 BAAC에서부터 매우 높은 항균력을 발현하였다.

또한 포장원지 상에 분무 처리되는 전분과 BAAC의 양은 5 g이고 이중에서 BAAC의 양은 0.1-0.45 g에 불과하였기 때문에 매우 적은 양의 BAAC만으로도 강력한 항균력을 발현시킬 수 있는 경제적인 항균제임이 입증되었다.

전분 용액의 경우 농도가 0.5%와 1% 모두에서 희석된 BAAC의 양에 관계없이 강한 항균력이 발현되었기 때문에 0.5%의 전분 농도만으로도 포장

원지의 물성 향상과 함께 항균 효과를 동시에 얻을 수 있을 것으로 쉽게 추정할 수 있었다.

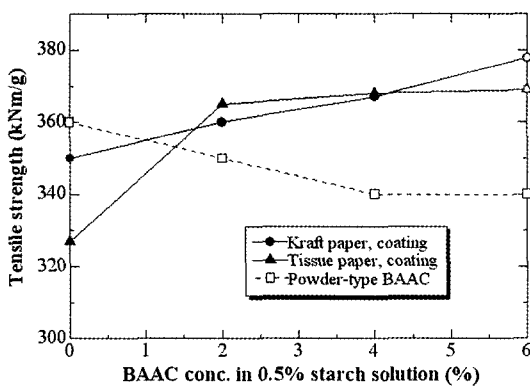
3.2 항균 포장원지의 물성 변화

3.1에서 언급한 바와 같이 0.5% 전분 용액에 희석된 BAAC만으로도 강력한 항균 효과를 얻을 수 있었기 때문에 0.5% 전분 용액을 박막 처리한 포장 원지에 대해서만 물성 변화를 알아보았다. 이 때 분말 형태의 BAAC가 처리된 포장원지가 갖는 물성 변화도 알아보기 위하여 박막 처리된 포장지의 물성 변화와 함께 나타내었다.

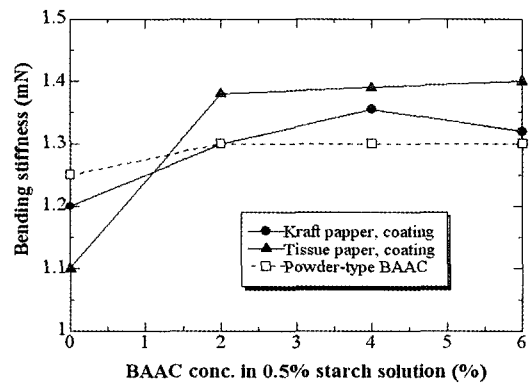
Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 0.5% 전분에 희석된 BAAC를 처리하자마자 박엽지와 크라프트지의 강도적 성질이 모두 향상되는 것을 쉽게 알 수 있다. 그러나 BAAC가 2% 첨가된 후의 강

도 변화는 거의 없는 것을 볼 수 있는데, 이는 BAAC가 포장원지의 강도 향상에 거의 영향을 미치지 않음을 의미하는 것이다. 즉, 기능성 항균제가 박막 처리된 박엽지나 크라프트지의 물성 향상은 전분에 의한 표면사이징 효과에 의해 얻어지는데, 일반적으로 종이에 표면사이징을 할 경우 표면사이즈제에 의하여 종이의 강성과 표면강도가 향상되는 것으로 알려져 있다.⁵⁾

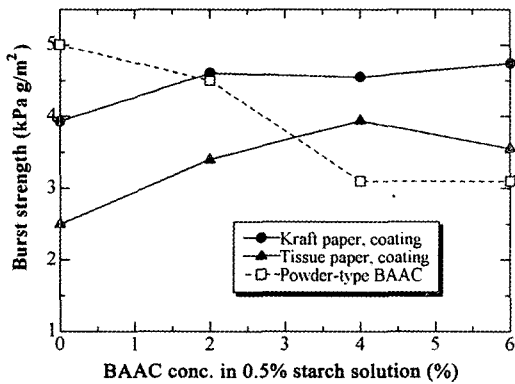
박막 처리된 포장원지와는 달리 BAAC 분말을 내침한 포장원지의 경우에는 인장 및 파열강도는 BAAC의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. 내침하였을 경우 BAAC 분말 입자들이 섬유들 사이에 보류되어 섬유간 수소결합을 저해하기 때문인 것으로 보인다.⁶⁾ 또한 BAAC 분말을 내침하였



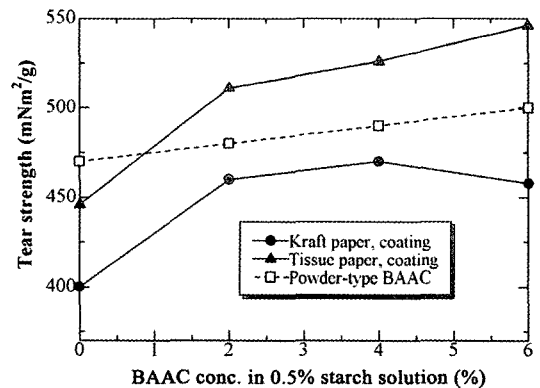
(a) Tensile strength



(c) Tear strength



(b) Burst strength



(d) Bending stiffness

Fig. 4. Changes of strength properties by thin coating.

을 경우 보류항상제를 사용함에도 불구하고 BAAC 분말의 일부가 보류되지 못하고 백수와 함께 빠져나가기 때문에 경제성 면에서도 분말 형태의 BAAC를 사용하는 것은 바람직하지 않은 것으로 판명되었다.

결론적으로 기능성 항균포장지의 제조시 분말 형태의 항균제를 내첨하는 방법보다는 항균제 원액을 표면사이즈제에 희석시킨 상태에서 포장원지의 표면에 박막 처리하는 방법이 포장지의 항균성 발현, 물성 개선 및 경제적 사용 측면에서 더욱 효과적인 방법인 것으로 밝혀졌다.

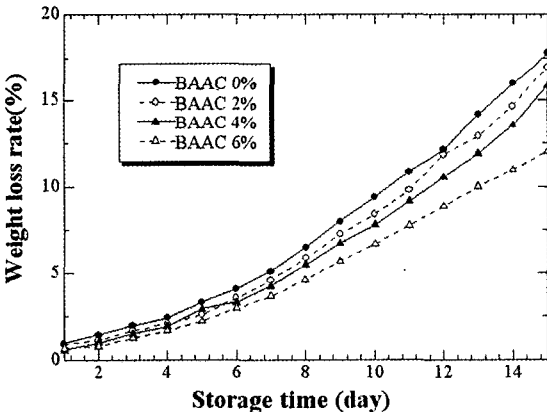
3.3 저장 감귤의 생체중 변화

항균 박엽지와 크라프트지가 이면에 접착된 골판지 상자에 감귤을 포장하여 일정 조건 하에서 저장하였을 때 감귤류의 생체중 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 (a)에서 보는 바와 같이 기능성 박엽지로 날개 포장된 감귤의 경우 박막 처리되는 BAAC의 농도가 높아질수록 생체중 감소율이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

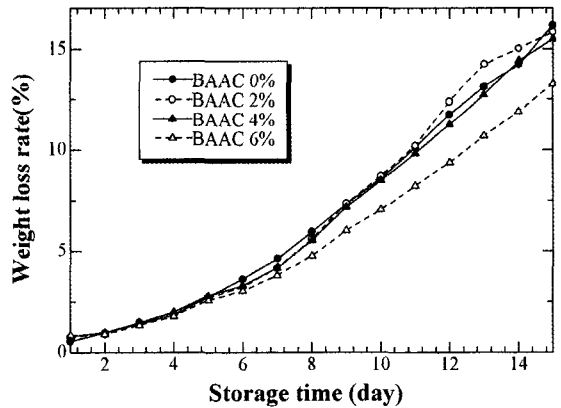
그러나 Fig. 5의 (b)에서 보는 바와 같이 골판지 상자에 저장된 감귤의 경우에는 BAAC 희석 농도 6%를 제외하고는 생체중 감소에 있어서 BAAC 희석 농도에 따라 유의성 있는 차이를 보이지 않았다. 이는 박엽지에 의해 날개 포장된 감귤과는 달리 대규모로 저장되는 과채류의 경우에는 항균 처리된

이면 라이너와 감귤과의 비접촉부가 많기 때문에 이들 부분에서 BAAC 처리와는 무관하게 저장 감귤의 부패가 촉진되어 생체중 감소를 촉발한 것으로 보인다. 이와는 반대로 박엽지로 날개 포장된 감귤들은 천연항균제가 박막 처리된 포장지의 표면과 감귤의 과피가 밀접한 접촉이 이루어졌기 때문에 저장 감귤의 부패를 억제하여 생체중 감소를 줄일 수 있었다.

그러나 날개 포장이나 골판지 상자에 저장한 감귤 모두에서 일어나는 생체중 감소는 저장 기간 동안 일률적으로 발생하였지만 이것이 저장 감귤의 부패를 동반하면서 일어나는지 아니면 감귤 자체의 수분 증발에 의해서만 일어나는가를 알아볼 필요가 있다. Fig. 6은 골판지 상자에 15일 동안 저장된 감귤의 부패 정도를 사진으로 찍은 것으로 BAAC의 처리 농도가 커질수록 저장 감귤의 부패가 상당히 지연되어 감귤의 선도가 유지된 것을 쉽게 확인할 수 있다. Table 1에는 포장 방법에 따른 이들 감귤의 부패율을 나타내었는데, 포장 방법에 관계없이 BAAC 처리 농도가 커질수록 부패 감귤의 수가 급격히 줄어드는 것을 정량적으로 볼 수 있다. 특히 6% 농도에서는 박엽지나 라이너(크라프트지) 모두에서 감귤의 부패가 거의 이루어지지 않았다. 이를 통해 볼 때 감귤의 생체중 감소는 포장 방법에 관계없이 전체적으로 이루어졌지만 부패의 진행이 느릴수록 생체중 감소도 느리게 진행되기 때문에 저장



(a) Antimicrobial tissue paper



(b) Antimicrobial kraft paper

Fig. 5. Weight loss rate of mandarin oranges stored in (a) antimicrobial tissue papers and (b) corrugated boxes for 15 days.

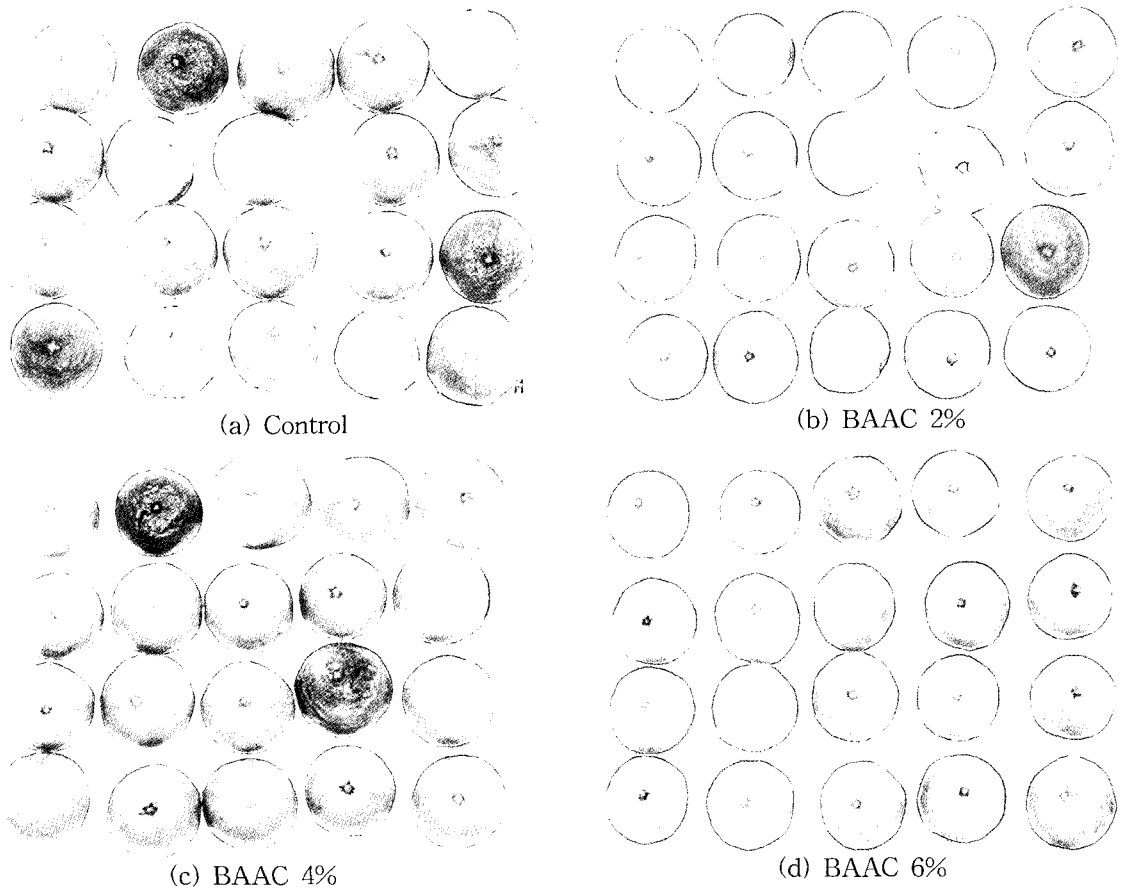


Fig. 6. Mandarin oranges stored in the thin-coated packaging Containers.

과채류의 부패를 방지하거나 지연시킬 수 있는 항균 포장지의 사용이 선도 유지에 매우 효과적임을 확인할 수 있었다.

Table 1. Putrefactive ratio(%) of mandarin oranges in an antimicrobial food paper and an antimicrobial kraft paper for 15 days

| | | Control | BAAC 2% | BAAC 4% | BAAC 6% |
|--------------|------------------|---------|---------|---------|---------|
| Thin coating | Tissue paper (%) | 40 | 30 | 10 | 0 |
| | Kraft paper (%) | 45 | 35 | 10 | 0 |

* Putrefied rate(%) = (No. of the putrefied oranges × 100)/(No. of the total oranges)

※ BAAC was diluted in 0.5%(v/v) starch solution.

4. 결론

Citrus fruits로부터 조제된 천연항균소재인 BAAC를 라이너용 크라프트지와 날개 포장용 박막에 간단히 박막처리를 하였을 때, BAAC 농도 증가와 함께 과채류 부패 미생물에 대한 항균 효과도 향상되었다. BAAC가 박막 처리된 포장원지를 이용하여 감귤 저장 실험을 하였을 때 감귤의 부패를 일으킬 수 있는 미생물의 발생 및 생육을 억제하고 생체중 감소를 줄일 수 있어 감귤의 선도 유지에 기여하였다. 뿐만 아니라 BAAC를 표면사이즈제인 전분에 희석하여 처리하였기 때문에 전분에 의한 포장원지의 강도 향상 효과까지 얻을 수 있었다. 이는 간단한 박막 처리된 포장상자에 감귤뿐만 아니라 대부분의 과채류에서도 부패 및 부패 방지를

통하여 신선도를 유지하는 기능을 발현함으로써 단순포장기능 외에 선도 유지라는 부가적인 기능으로 인하여 포장원지의 시장 경쟁력을 높일 수 있을 것으로 예상된다.

인용문헌

1. Cho, S. H., Kim, K. O. and Lee, G. H., Research in freshness of fruits and vegetable by natural antimicrobial material, Korean Journal of Food Preservation, Vol.1(1): 1-7(1994).
2. Kim, C-H and Cho, S. H, Development of Functional Additives and Packaging Paper for Prolonging Freshness of Cut Flowers, Jr. of KTAPPI Vol.34(2): 32-41(2002).
3. Kang, J-G, "Functional Packaging Paper with Antimicrobial and Gas Absorption properties", GNU Master's Thesis: 14-56(2004).
4. Cho, S-H., Lee, S-Y. and Seo, I-W. Preservative effect of natural antimicrobial agent on agricultural products and their processed Foods. Res. Rept. RDA., 35, (1992).
5. Lehtinen, E., "Chap.25 Surface Sizing and Film Coating" in a series of Paper Science and Technology, Vol.11: pp489-542(1999).
6. Neimo, L., "Chap.6 Fillers and Pigments" in a series of Paper Science and Technology, Vol.4: pp115-149(1999).