



최근 탈산소제 동향

Latest Development on Oxygen Scavenger

神原 好久 · 仲川 和秀 / 삼릉가스화학(주) 특수기능재컴퍼니 탈산소제사업부 영업그룹 부장

I. 서론

식품의 안전·안심으로의 관심이 높아진 지금 품질유지방법에 관해서도 다수의 방법이 사용되고 있다. 그 중에서도 탈산소제를 사용한 품질유지방법이 국내뿐 만 아니라 「Active& Intelligent Package」의 조류를 따라 세계적으로 주목되고 있다.

탈산소제는 산소흡수제(Oxygen Absorbers)라고도 불리며 식품패키지 내의 산화열화방지(곰팡이발생방지, 유지의 산화방지, 풍미유지, 색조유지 등 식품본래의 막 만들어낸 맛있음을 지킴)의 목적으로 사용되고 있다.

탈산소제의 적용용도는 여러 갈래로 걸쳐져 있으며, 최근에는 레트로트 및 보일처리에 적합한 탈산소필름(에이지레스·오마크®) 및 건조기능도 부여된 탈산소제(파머키프®)도 제품화 되고 있다.

여기에서는 무엇보다 시장에서 다용되고 있는 본사제의 탈산소제를 예로써 최근 동향을 소개한다.

1. 탈산소제 역사

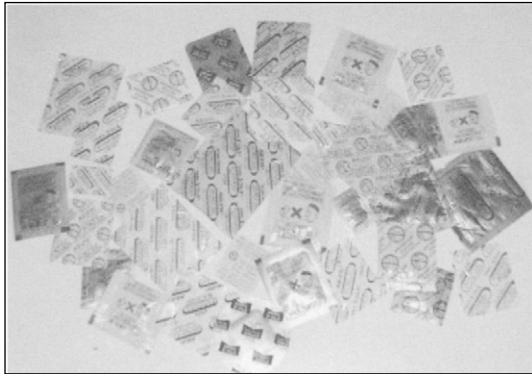
식품의 성화요인의 하나인 산소를 차단하는 품질유지방법으로써 탈산소제의 아이디어 그 자체는 1920년대에도 보고되고 있었으나 실용화에는 미치지 못했다.

또 1969년에는 「하이드로슬파이트」를 주제로 한 탈산소제가 시장에 나왔으나 보급하지 않았다. 그러한 중, 세계에 남보다 앞선 실용적인 탈산소제가 본사에서 1977년에 상품화되고 획기적인 선도유지방법으로써 주목되어 벌써 30년 이상이 경과했다.

탈산소제는 발매이래, 떡, 면류, 수산진미 및 과자분야를 중심으로 채용이 넓어져 왔으나 최근에는 무균취반미, 모든 채소류 및 축육가공품 등 수퍼마켓 등에서 판매되고 있는 가공포장식품을 개봉하면 작은 자루형의 형태를 한 탈산소제를 보는 것도 일상적이 되었다.

이것은 탈산소제가 보급되는 과정에서 식품업체의 요구에 대응하도록 하는, 예를 들면 전자렌지 가열식품에 적용 가능한 타입 및 종래의 작은

[사진 1] 탈산소제 에이지레스의 상품군



자루형의 형태를 벗은 시트형 탈산소제 등 여러 가지 기능 및 형태의 탈산소제가 개발되어 또 그것을 능숙하게 사용하는 소프트가 확충된 것에 기인한다.

덧붙여 유통기한의 표시 및 PL법의 시행, HACCP의 도입, 식의 안전/안심으로의 관심의 고조 등 더욱 더 탈산소제의 활약의 장이 넓어지고 있다.

더욱이 최근에는 포장필름 그 자체에 탈산소 기능을 부여한 탈산소필름도 개발되어, 종래, 작은 자루형의 탈산소제의 적용이 어려웠던 액체, 점체, 레토르트 등의 가열처리식품 등으로의 탈산소포장이 확대되고 있다. 또 의약·의료기구 용도로의 채용도 증가하고 있으며, 특히 가수 분해를 싫어하는 고형제제 등에는 건조기능을 부여한 탈산소제도 개발되어 활약의 장이 확대되고 있다.

2. 탈산소제에 대하여

공기 중의 산소는 인류를 시작으로 많은 생물의 생존에 필수불가결한 것이나, 그 반면 해가되

[사진 2] 탈산소제 에이지레스의 적응상품



는 일도 많아 유난히 식품의 열화는 산소의 괴롭힘에 기인하는 점이 크다.

예를 들어 식품 중의 유지는 빛이나 온도 등의 영향을 받아 공기 중의 산소로 간단하게 산화되어 맛, 색, 향이 저하되고 영양소가 망가진다. 그러나 탈산소제를 사용한 포장에서는 패키지 내부의 산소를 사실상 무산소라고 말할 수 있는 저산소농도(0.1vol 이하)로 장기간유지가 가능하고 산화열화의 데미지를 억제하는 것이 가능하다.

탈산소제는 당초 기간이 된 떡이나 만두 등 곱팡이가 살기 쉬운 식품부터 사용하기 시작되어 지금은 건조식품, 생선식품, 칠드식품, 냉장식품, 전자렌지가열식품 그리고 의약품 등 산소의 데미지를 피하는 여러 가지 상품에 채용되고 있다.

그런데 지금까지의 식품의 품질유지방법의 다수는 방부제 및 산화방지제 등의 식품 첨가물을 첨가하는 방법이나 냉동, 냉장, 염장, 당장이라 하더라도, 캔 마개, 병 마개, 레토르트, 훈제 또는 최근 주목되고 있는 어셉틱 포장 등의 무균 충전포장도 역시 미생물 인제를 주된 목적으로 하고 있으며, 그 나름의 효과는 있지만 산소의



악영향을 배제한다고 하는 점에서는 불충분하다. 또 경우에 따라서는 보존성을 우선한 나머지 식품본래의 맛있음을 희생해 버리는 경우가 있다.

여기서 산소를 제거하는 식품보존방법으로써 진공포장 및 불활성 가스 충전포장을 생각해 내어 큰 역할을 달성하고 있다.

그러나 이 두 방법의 최대 단점은 보통 식품은 부정형이며 내부에 기포를 가지는 경우도 많기 때문에 기계적(물리적)으로 산소를 쫓아내는 방법으로는 100%의 산소제거(치환)는 불가능하고, 게다가 수지필름포장의 경우 예를 들어 배리어성을 가진 수지를 선택해도 나중에는 포재를 통해 외부로부터 침입해 오는 미량의 산소에 대응해서는 전혀 무력한 것이다.

이것에 대응하여 탈산소제는 패키지 내(배리어포장)의 산소를 계속하여 흡수해 나가기 때문에 산소농도를 0.1% 이하로 장기간 유지 가능하다.

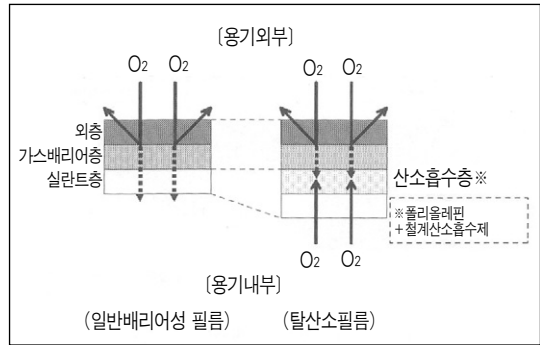
3. 최근 상황

3-1. 절계탈산소필름

탈산소제는 다양한 형태, 타입의 것이 제품화되어 있으나 이 기존의 탈산소제로는 적용이 곤란한 분야도 있었다.

예를 들면 액체를 많이 포함한 식품 등에서는 탈산소제 자체가 수몰해버려 탈산소효과가 발휘되기 어렵다. 또 작은 자루 형의 탈산소제를 집착하는 것에는 스페이스 적으로 곤란한 젤리, 양갱 등의 용기성형식품 등을 들 수 있다. 또 레트로트 및 보일 등의 열처리를 수반하는 식품에 있

[그림 1] 일반배리어 필름과 탈산소필름 층 구성



어서는 기본적으로 기존의 탈산소제는 대응하지 못했다. 그렇지만 상기형태의 식품에서 산소의 악영향을 받아 품질의 열화를 일으키는 것은 수 많이 보여 진다.

이 식품의 품질을 유지하기 위해서는 가스배리어성이 높은 포장용기로 포장하는 것은 물론이며 용기의 헤드 스페이스 내의 산소 및 액체, 짐체 중의 용존산소 등 부여되는 악영향을 배제하는 것도 중요하다.

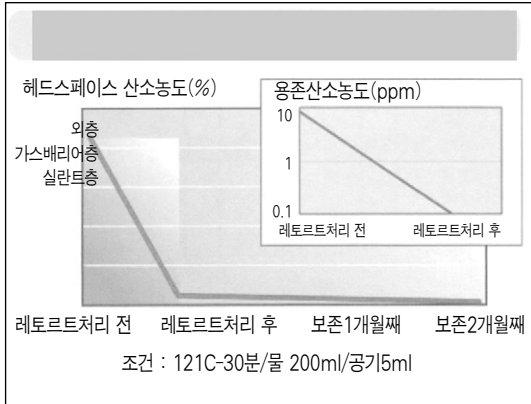
그 해결책으로써 포장필름 자체에 산소흡수능을 준 탈산소필름(에이지레스·오마크®)이 개발되었다.

3-1-1. 구성과 기본원리

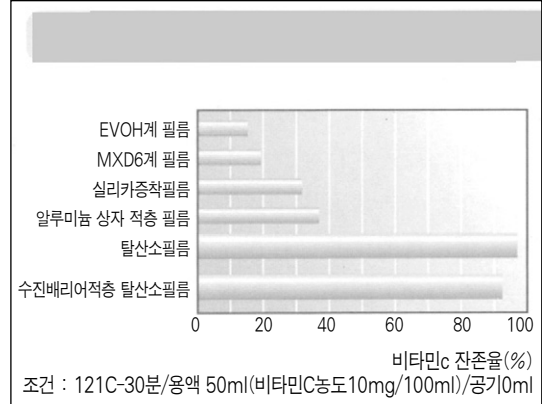
기본적인 구성을 [그림 1]에표시했다. 외층에 배리어 층의 보호로써 PET 및 나일론을 이용하고, 용기 외부로부터의 투과산소를 차단하기 위하여 알루미늄 상자 및 EVOH, 무기증착 PET 등을 사용하는 배리어 층과 실란트 층의 사이에 산소흡수 층을 설치한 구성으로 되어 있다.

산소 흡수층은 절계산소흡수제를 사용하기 때문에 산소와의 반응에는 습도가 필요하다. 그러

[그림 2] 레트로트처리 시 헤드 스페이스 산소 농도



[그림 3] 각종 필름 레트로트 처리 후 비타민C 잔존율



므로 산소흡수 층은 수분과 산소의 존재 하에서 산소흡수반응을 개시하고, 용기 내 잔존산소 및 용존산소 및 배리어 층 외측에서 침입하는 미량 투과산소를 흡수한다.

즉 에이지레스·오마크가 용기 내부의 산소를 흡수하는 것에 의해 내용물품의 가열·보존 중의 산화열화를 방지하는 것이 가능한 것이다.

참고로 필름의 증후는 계 100m~130m로 되어 있다.

3-1-2. 탈산소효과의 실증

에이지레스·오마크는 필름의 사양, 구성, 적용조건 등에 의해 산소흡수속도가 다소 변한다.

여기서 이하에 표시하는 두개의 실험으로부터 그 유효성에 관하여 검증해 보았다.

1) 레트로트 시의 산소흡수속도

레트로트 용의 에이지레스·오마크로부터 이루어진 스탠드파우치를 사용하여 산소흡수속도를 측정해 결과를 [그림 2]에 표시했다.

헤드 스페이스 중의 공기에는 산소가 약 21% 포함되어 있으며 상온에서는 수중에 약 8ppm의 용존산소가 녹아 있으나, [그림 2]의 조건에 있어서는 레트로트 처리(121°C, 30분)후의 수중 용존산소농도가 0.1ppm이하, 또 헤드 스페이스 중의 산소농도도 수% 정도까지 저하하고 있는 것을 확인했다. 헤드 스페이스의 산소농도는 그 수에도 감소해나가 수 일후에는 0.1% 이하에 도달하고 있다.

2) 레트로트 처리 후의 비타민 C 잔존율

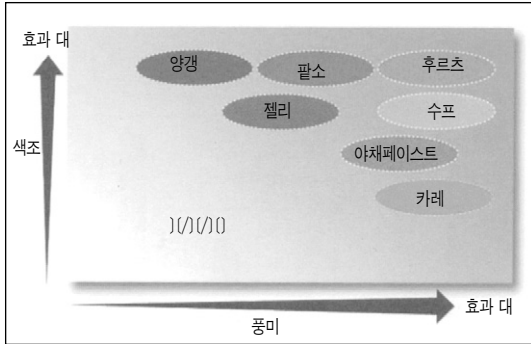
비타민C 등은 산소에 의한 영향을 받기 쉽고 더욱이 열에 의한 산화분해가 촉진되기 쉽다.

[그림 3]은 각종 배리어재와 에이지레스·오마크의 평대에 비타민C 용액을 헤드 스페이스 없으므로 충전하고, 레트로트 후의 비타민C 잔존율을 측정해 결과이다.

무기증착계 배리어 층이나 알루미늄 상자 배리어 층을 가진 필름에 충전한 것이라도 비타민 C 잔존율이 전하하고 있는 것은, 원래부터 용액



[그림 4] 과일류 적용 효과



중에 포함된 용존산소의 영향을 받아, 가열처리 중의 경우에 비타민C의 산화가 유지되는 것에 기인한다고 생각된다.

또 EVOH 등의 수지계 배리어 필름에서의 잔존을 저하는 충전 시에 포함 된 용존산소의 영향 외에 레토르트 중에 배리어 성능이 저하하고(소위「레토르트쇼크」), 외부에서 침입한 산소도 영향이 있다고 생각된다. 거기에 비교하여 에이지레스·오마크에서의 비타민C 잔존율이 높은 것은 레토르트 가열 중에 비타민C가 산화되는 것보다도 빠르고, 에이지레스·오마크가 용액 중의 산소를 불가역적으로 흡수하고 있기 때문이라고 생각된다.

실험결과는 에이지레스·오마크가 비타민C에 한정되지 않고 열에 의해 산소의 영향을 받기 쉬운 영양소 및 색소 등의 열화를 방지하는 것과 동시에 식품이 원래 가지고 있는 색·풍미 등을 그대로 가까운 형태로 제공 가능한 것을 시사하고 있다.

3-1-3. 적용(용도) 예와 적용효과

산화열화가 일어나기 쉬운 식재의 경우 에이

지레스·오마크는 그 적용 효과가 인정되고 있다. 아래에 아이템 별 효과도를 정리했다.

① 레토르트 식품(카레·수프) : 유제품을 사용한 크림계 스프의 경우에는 막 지어낸 색과 크림의 후레쉬감이 두드러졌다. 또 카레에 있어서도 카레 루의 후레쉬감이나 재료(특히 야채)의 맛이 강하게 남아 있었다.

② 녹황색야채 : 녹황색야채분야에서는 산소공존아래에서의 가열에 의한 퇴색, 영양소분해를 방지한다.

③ 간장계 다시국물, 장국 : 조미료, 다시국물, 장국 등의 퇴색방지, 다시마 가다랑이포 국물 등의 풍미열화방지에 효과가 인정되었다.

④ 과일류 : 후르츠 시럽에 넣는 과육이나 후르츠 젤리의 과육퇴색방지에 효과가 인정되었다 ([그림 4] 참조).

⑤ 밤제품 : 밤페이스트나 밤양갱의 경우에 변색방지·풍미유지효과가 인정되었다.

⑥ 팔계식품 : 팥소, 단팥중, 양갱 등으로 가열 후 및 유지 시의 풍미유지 및 색조유지에 효과가 인정되었다.

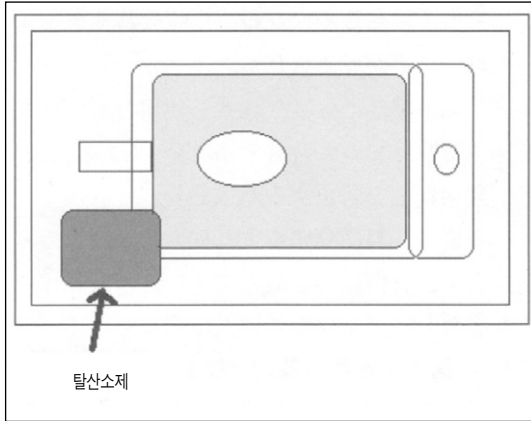
⑦ 말차제품 : 말차 및 녹차를 사용한 푸딩이나 젤리로 차에 함유하는 성분(카테킨)의 산화변색을 방지하는 효과가 있다.

이후는 제품의 폭을 보다 넓게 하고 철 계뿐만 아니라 유기계의 탈산소필름의 제품화에도 주력하고, 적용분야의 확대를 계획해 나갈 것이다.

3-2. 의약, 의료 기구를 향한 탈산소제

탈산소제는 식품용도뿐 만아니라 의약·의료 기구분야의 무산소형태로의 품질유지방법으로써 주목을 집중시키고 있다.

[그림 5] 탈산소제 채용 사례



일반적으로 의약품은 화학물질을 주체로 한 가공된 것이며, 경시적인 변화를 피하는 것은 어렵다.

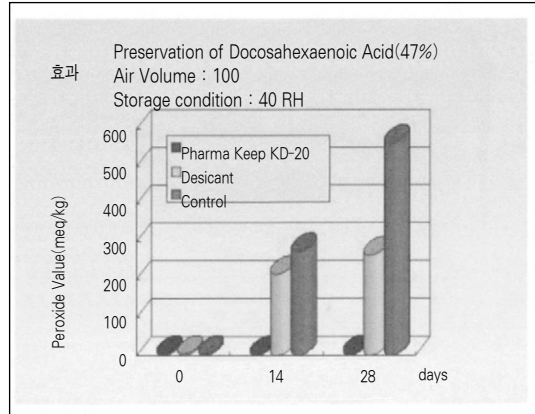
또 의약품은 사람의 목숨에 직접 관계하기 때문에 안전성과 높은 품질 그리고 안정성이 높이 요구된다. 그러므로 제조부터 치료현장에서 사용되기까지의 사이, 안정적으로 장기간 품질을 유지하는 것이 대단히 중요하다.

의약품의 품질열화에는 여러 가지 원인이 관여하지만 주요한 것으로서는 온도, 습도, 빛, 산소, 미생물 등의 영향에 의해 화학적, 물리적, 생물적인 변화를 가져오는 경우가 많다.

이 요인을 충분 파악하고 초기의 제조연구의 단계부터 주약의 안정화를 계획할 필요가 있으나 그것만으로는 한계가 있고 또 신속한 신약개발·제품화의 장애가 된다.

그것을 해결하는 수단인 하나로써 포장방법, 포장형태 및 유통조건 등의 검토도 중요하며, 그 방법에 의해서는 의약품의 안정성이 크게 좌우된다.

[그림 6] DHC 보존



의약품 등의 품질유지를 목적으로 하여, 수액백, 안약, 플레필드실린지 등으로의 적용이 증가하고 있다.

3-2-1. 의약, 의료 기구 탈산소제(수액 백)

기존 수액은 유리병에 충전되었다. 그러나 유리병에서는 수액제를 배출할 때 병 내에 공기를 유입시킬 필요가 있으며 그 대처를 잘못하면 미생물오염 또는 감염증의 발생에 연결될 위험성이 있다.

더욱이 수송 시나 사용현장에서의 핸들링 시의 안정성이나 용이성(유리의 깨짐, 경량화, 폐기가 용이 등)확보를 위하여 유리병에서 플라스틱병으로의 변경이 되고 있다.

플라스틱병에 수액을 충전한 경우의 문제점의 하나로써 플라스틱포장을 통해서 침입해 오는 산소의 영향을 얼마나 배제하는가를 들 수 있다.

왜냐하면 유리는 산소를 투과시키지 않으나, 플라스틱은 배리어 소재를 사용해도 매우 적다



[사진 3] 탈산소제 형태



하더라도 산소가 침입해온다.

특히 아미노산계의 수액 백에서는 투명했던 수액이 수지필름을 통해 침입해 온 미소의 산소에 의해 황색→갈색으로 변색되는 경우가 있다.

이 폐해를 방어하기 위해 [그림 5]와 같은 형태로 탈산소제가 채용되고 있다.

이 경우 최초로 탈산소제에 의해 외대(배리어 포장)와 내대(비배리어 포장)의 사이의 기체 중의 산소농도가 감소되어, 거기에 수반되는 내대 내의 헤드 스페이스 중의 산소농도, 더욱이 내대 내의 액체 중의 용존산소가 기액 평형에 뒤따라 서서히 저하하고, 최종적으로는 액체 중의 용존 산소도 0.1ppm 이하의 형태를 유지하는 것이 가능하다.

최근에는 수액 백도 이액을 충실화하고, 점적 개시직전에 내대 내에서 혼합하거나(이지 필터 블 백 키트) 분체의 고히양(항생물질 등)과 용해액을 조합한 분액키트 등 탈산소제의 채용이 적합한 포장형태의 개발이 확대하고 있다.

이 외에도 안약, 플레필드실린지, 인공투석기(다이아라이저), 혈액 백 및 유리앰플부터 수지 포장품으로의 적용, 한방차 및 서플리먼트를 포함한 의약품제 또는 가테테르 및 심전도의 전극 등 다양하게 걸쳐진 탈산소제가 사용되고 있다.

3-2-2. 의약, 의료용 신규 탈산소제(파마 킵®)

지금까지 서술한 것처럼 의약, 의료기구의 분야에서 탈산소제는 이미 수많은 채용실적이 있다. 그렇지만 탈산소제의 산소흡수기능을 유지하는 한 미량의 수분(습도)이 필요하게 된다.

그렇기 때문에 기존의 탈산소제를 건조계의 의약품이나 의료 기구에 적용한 경우, 아래의 문제가 발생할 가능성이 있다.

1) 건조제+탈산소제의 병용

탈산소제 자신이 사전에 보유하고 있는 산소흡수반응에 필요한 수분(습도)이 건조제에 흡착되어, 시간의 경과와 동시에 산소흡수가 휴지

된다.

이 경우 포장 재료를 통하여 조금씩 침입해오는 산소에 의해 계 내의 산소농도가 서서히 상승하고, 결과로써 약품 등의 산소열화가 일어날 가능성이 있다.

2) 건조제재료의 수분이행

건조제에 탈산소제를 적용한 경우, 탈산소제 자신이 보유하는 수분이 건조제에 직접 이행하고, 제제가 수분의 영향을 받을 가능성이 있다.

이것들의 문제점을 해결할 작정으로 유기화합물의 자동산화를 채용한 아래의 특징을 가지는 새로운 탈산소제를 개발했다.

- ① 산소흡수반응에 수분(습도)을 필요로 하지 않음
- ② 건조 상황 아래에서도 산소흡수기능의 유지가 가능

③ 탈산소제부터 적응물에 수분 이행하는 것이 없음(적응물의 습도적으로 조금의 영향을 주지 않음).

④ 필요에 대응하여 「산소흡수+건조」의 두 개의 기능을 동시에 부여한 제품의 제공이 가능

4. 이후 전개

탈산소제의 식품분야로의 전개를 소개해 왔으나, 각각 지금까지의 식품보존의 개념을 크게 변화시켜 사용되는 방향을 하고 있다.

이후는 Active & Intelligent Package의 세계적인 발전과 동시에 더욱 진화한 제품국을 창출하고 식품뿐 만아니라 다종다양한 분야에서 탈산소제가 「그림자의 주연배우」로써 더욱 더 가까운 존재가 되는 것도 기대하고 있다. ☐

사단법인 한국포장협회 회원가입 안내

물의 흐름이 자연스러운 것은 물길이 나아있기 때문입니다.

포장산업이 강건하려면 미래를 내다보는 안목이 필요합니다.

포장업계의 발전이 기업을 성장시킵니다.

더 나은 앞날을 위해 본 협회에 가입하여 친목도모는 물론 애로사항을 협의하여

새로운 기술과 정보를 제공받아야 합니다.

포장업계에서 성장하기 원하시면 (사)한국포장협회로 오십시오.

(사)한국포장협회

TEL. (02)2026-8655~9

E-mail : kopac@chollian.net