

프로피온산을 이용한 시리얼제품의 방충 포장

Propionic Acid Packaging to prevent *Sitophilus granarius* Infestation in Cereal Products

이호준 | 유통연구단

Hojoon Lee | Food Marketing & Distribution Research Group

원 리

수확 후 해충은 수송, 저장 또는 진열 중 포장식품으로 침입할 수 있는 능력으로 인하여 저장 원재료뿐만 아니라 반가공된 제품 및 완전한 식품에 심각한 양적, 질적 손실을 유발시킨다. 곡물 바구미인 *Sitophilus granarius*는 저장 곡물의 주요 해충으로 전 세계적으로 심각한 손실을 유발시키고 있다. 일반적으로 해충은 포장에 구멍을 만드는 능력을 가진 침투형(penetrator) 해충과 포장재의 구멍을 통하여 유입이 가능한 침입형(invader) 해충으로 구분할 수 있다. 그러나 대부분의 해충은 포장재질의 저작을 통하기보다는 포장의 접합부, 주름, 손상 등으로 인한 구멍으로 유입된다. 따라서 침투형 해충의 침투를 방지하는 것보다는 화학적 기피제를 이용하여 침입형 해충을 방지하는 것이 보다 효과적이다. 브롬화메틸 또는 인화수소의 훈증은 저장식품의 해충으로 인한 손실을 방지하는 가장 효과적이며 널리 사용된 방법이었으나, 2005년 브롬화메

틸은 오존층 파괴, 인화수소는 인간 건강상의 이유와 저항성을 가진 해충의 종류에 대한 우려로 특별한 경우에만 사용가능하다.

식품분야 활용방안

포장식품의 경우, 살충제의 훈증은 사멸된 해충이 포장내부에 남아있게 되는 단점을 가지고 있어 일반적으로 선호되지 않는다. 증가하는 살충제에 대한 제한으로 인하여 저장해충을 조절할 수 있는 대체적인 방법에 대한 관심이 늘어나고 있다.

이에 따라 해충을 효과적으로 감소시키고 화학적 훈증제에 대한 요구사항을 충족시킬 수 있는 식품포장용 해충기피제에 대한 다양한 접근이 이루어져 왔다. 포장재료의 해충의 유입을 방지하는 몇 가지 기피제는 상업적으로 광범위하게 이용되지는 못하지만 연구되어 특허출원되어 있다. 미국의 경우, pyrethrin은 piperonyl butoxide와 methyl salicylate

와의 상승작용이 식품포장에 사용가능하다고 알려져 있다. 또한 실리카겔, *N,N*-diethyl-*m*-toluamide (DEET), neem, citronella, protein-enriched pea flour 등도 포장소재에 적용 시 해충에 대하여 기피효과를 나타낸다고 보고되고 있다. 이러한 기피 소재 발굴에도 불구하고 기피성분의 조절 방출을 위한 생분해 포장시스템의 개발이 필수적이다. 유력한 후보물질로 생분해성 폴리머(옥수수전분, corn, corn gluten)와 합성 분해성 폴리머가 지류포장소재의 코팅물질로서 적용될 수 있다. 분해성 폴리머 중에서 옥수수전분-based 생분해성 물질의 생산을 위한 시도가 계속되어 왔으며, 다른 종류로는 상대적으로 낮은 유리전이온도와 용해점(65°C)의 합성 분해성 폴리머인 polycaprolactone(PCL)에 대한 연구가 진행되어 왔다. 우수한 생체적합성, 생분해성, 약물에 대한 투과성 등의 물리적 성질과 상업적 효용성으로 인하여 식품과 농산물에 적용하기 매력적인 소재로 떠오르고 있다. 프로피온산은 GRAS (generally recognized as safe) 물질로 몇몇 식품의 보존제로 식품산업에서 일반적으로 사용되어 왔다. 그람음성균, 저장 곡물 곰팡이를 억제하고 과일의 수확 후 변질을 발생시키는 표면 곰팡이를 사멸시키는 데 매우 효과적인 것으로 알려져 있다. 최근 연구에 따르면 프로피온산은 저장 곡류 제품의 중요한 해충인 적갈색 바구미와 쌀 바구미 성충의 후각시스템을 통하여 강력한 기피효과를 나타낸다고 보고하고 있다.

기대효과

연구의 최종 목표는 프로피온산의 사용으로 적

갈색 바구미 성충의 곡물식품용 판지포장으로 유입 방지 가능성을 찾아보는데 있다. 옥수수전분과 PCL을 프로피온산의 캐리어로 이용하여 판지에 코팅하여 해충의 행동학적인 생물검정법을 통한 곡물 바구미의 기피효과를 시험한 결과, 천연 해충기피제의 매개체로 생분해성 코팅을 사용하여 bio-based 포장 시스템을 차별화하였다. 생분해성 코팅의 프로피온산의 사용은 곰팡이와 박테리아 억제효과로 이미 식품보존제로 사용하고 있으며 곡물자체에서도 발생하는 천연물로서 산업분야에서 많은 관심을 끌고 있다. 코팅 및 지속시간의 결과는 별도로 제시하였다.

코팅 종류에 따른 기피제 효과

포장상자에 밀 낱알을 가득 채워 해충 유입에 유리한 실험조건임에도 불구하고 프로피온산이 함유된 PCL과 옥수수전분 코팅은 해충유입을 크게 감소시켜 곡물 바구미의 프로피온산으로 인한 기피효과를 확인하였다. 또한 폴리머 조성이 기피제의 방출에 미치는 영향을 확인할 수 있어 PCL과 옥수수전분 코팅 사이에 다른 효능이 있다는 결과를 얻었다.

적갈색 바구미 성충의 평균 침입률은 1~15일 숙성된 판지의 경우, PCL 단일층과 복합층이 각각 8.2~13.1, 0.7~11.3으로 나타났다(Figs. 1, 2). 이러한 유입 수준은 코팅처리하지 않은 판지와 프로피온산 무첨가 PCL 코팅 판지보다 매우 낮은 수준을 나타내었으나($P < 0.05$; Wilcoxon test) 코팅처리하지 않은 판지와 프로피온산 무첨가 PCL 코팅판지 사이에 곡물바구미 유입의 유의적 차는 나타나지 않았다(Fig. 1, 2).

옥수수전분 코팅과 관련하여 해충 평균 침입률

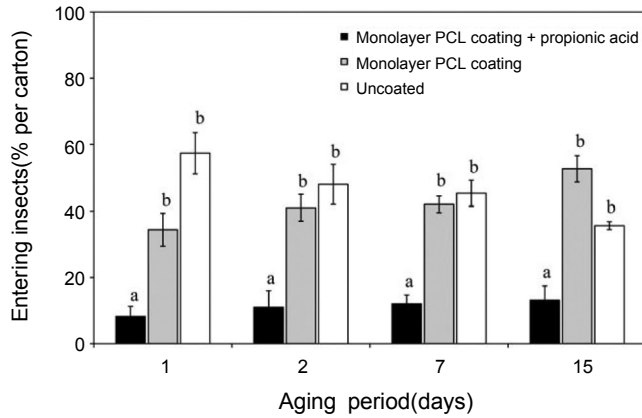


Fig. 1. Percentage of *Sitophilus granarius* adults (mean \pm SE) that entered uncoated carton package and cartons coated with a PCL monolayer, with or without propionic acid, after a 1, 2, 7 or 15-day aging period at $21\pm 1^\circ\text{C}$ ($n = 5$). For each aging period bars with different letters are significantly ($P < 0.05$; Wilcoxon test)

은 1~15일 숙성된 판지의 경우, 프로피온산 첨가 단일층과 복합층은 각각 8~18, 4~10.7로 나타났다 (Fig. 3, 4). 이런 결과는 무코팅 판지와 프로피온산 무첨가 옥수수전분 코팅 포장상자의 해충 평균 침입률에 비하여 매우 낮은 수준이며 두 코팅 판지간

의 유의적 차는 나타나지 않았다.

곤충의 행동 반응은 중, 테스트기간, 양, 코팅 등 여러 요인에 영향을 받으며, 생물검증법을 통한 해충 침입방법을 다른 기피제의 효능 평가법과 직접적으로 비교하기는 어렵다. 그러나 이런 제약에도

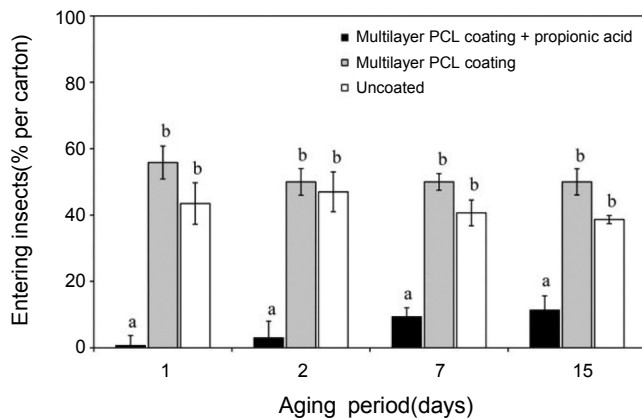


Fig. 2. Percentage of *Sitophilus granarius* adults (mean \pm SE) that entered uncoated carton packages and cartons coated with a PCL multilayer, with or without propionic acid, after a 1, 2, 7 or 15-day aging period at $21\pm 1^\circ\text{C}$ ($n = 5$). For each aging period bars with different letters are significantly different ($P < 0.05$; Wilcoxon test).

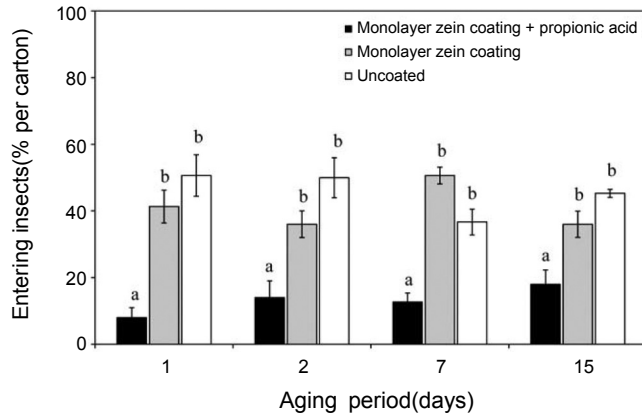


Fig. 3. Percentage of *Sitophilus granarius* adults (mean±SE) that entered uncoated carton packages and cartons coated with a zein monolayer, with or without propionic acid, after a 1, 2, 7 or 15-day aging period at 21±1°C (n = 5). For each aging period bars with different letters are significantly different (P < 0.05; Wilcoxon test).

불구하고 프로피온산은 DEET와 citronella의 적갈색 바구미에 대한 효능보다는 낮은 것으로 나타났으며, 쌀바구미에 대한 neem와 protein-enriched pea flour 보다는 우수한 효능을 나타내었다.

기피제 효과에 관한 지속 시간의 영향

바이오 시스템에 첨가된 프로피온산의 지속력을 평가하기 위해 2주간 침입 테스트를 실시하였다. 1일 후, 프로피온산 첨가 PCL 복합층은 해충 침입이

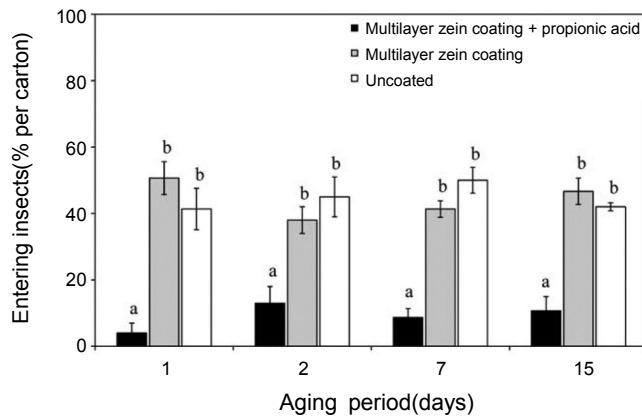


Fig. 4. Percentage of *Sitophilus granarius* adults (mean±SE) that entered uncoated carton packages and cartons coated with a zein multilayer, with or without propionic acid, after a 1, 2, 7 or 15-day aging period at 21±1°C (n = 5). For each aging period bars with different letters are significantly different (P < 0.05; Wilcoxon test).

Table 1. percentage (mean±SE) of *Sitophilus granarius* that entered cartons with different coatings activated with propionic acid

Aging period (days)	PCL		Zein	
	Monolayer	Multilayer	Monolayer	Multilayer
1	8.2±3.0 b A	0.7±0.7 a A	8.0±2.3 b A	4.0±1.9 ab A
2	11.5±4.5 ab A	2.7±2.0 a A	8.7±2.3 ab A	13.0±1.4 b B
7	9.3±2.2 a A	12.0±2.7 a B	14.0±2.0 a AB	12.7±1.9 a B
15	13.1±4.3 a A	11.3±3.7 a B	18.0±1.3 a B	10.7±2.9 a B

매우 적었으며 PCL과 옥수수전분 단일층보다 매우 낮은 해충유입을 나타내었으며, 옥수수전분 복합층과는 비슷한 결과를 나타냈다(Table 1). 2일 후, PCL 복합층과 옥수수전분 복합층은 매우 다른 결과를 나타냈으며, PCL 코팅은 단일층과 복합층 간에 차이가 나타나지 않았으나 옥수수전분 코팅은 단일층과 복합층간에 서로 큰 차이를 나타내었다. 7~15일 후, 코팅물질 및 방법 간의 차이는 없으므로 나타냈다(Table 1).

Table 1의 결과에 따르면 다른 코팅 처리구의 해충 평균 침입률이 1~15일 동안 증가한데 비하여 PCL 코팅 단일층의 해충 평균 침입률은 변화가 없는 것으로 나타났다. 옥수수전분 복합층은 2일, PCL 복합층은 7일, 옥수수전분 단일층은 15일 후에 해충 침입 횟수가 매우 증가하였다(Table 1). 항상 유의적인 것은 아니지만 옥수수전분 단일층과 복합층보다는 PCL 복합층이 초기 1~2일간 더 나은 결과를 나타내었다. 이것은 프로피온산 복합층이 옥수수전분 코팅보다 프로피온산을 더 잘 유지하며 서서히 방출하여 기피효과 유지에 효율적이라는 것을 의미한다. 이런 결과는 두 가지 폴리머의 구조에 따른 프로피온산의 다른 확산에 의한 것으로 판단된다. 포장재를 통한 기능성 물질의 방출은 관련된 다

수의 요소가 고려되어야 하며, 기능성물질의 포장재의 혼입과 그에 따른 방출은 주로 기능성물질의 분자구조와 포장재의 구조와 관련되어 있다. PCL 복합층 제조를 위한 부가적인 코팅은 기피성분이 포장재 구조를 통한 확산을 지연시킴으로써 지속적 기피효과를 유지하는데 기여하는 것으로 판단된다.

● 참고문헌 ●

1. Andrianaivo YW, Rakotonirainy M, Padua GW, Thermal behavior of zein-based biodegradable film, *Starch/Stärke*, **55**, 25-29, 2003
2. Cava D, Catala R, Gavara R, Lagaron JM, Testing limonene diffusion through food contact polyethylene by FT-IR spectroscopy: Film thickness, permeant concentration and outer medium effects, *Polym Test*, **24**, 483-489, 2005
3. Germinara GS, De Cristofaro A, Rotundo G, Behaviour responses of adult *Sitophilus granarius* to individual cereal volatiles, *J Chem Ecol*, **34**, 523-529, 2008

4. Germinara GS, Rotundo G, De Cristofaro A, Repellence and fumigant activity of propionic acid against adults of *Sitophilus granarius* (L.) and *S. oryzae* (L.), J Stored Prod Res, **43**, 229-233, 2007
5. Highland HA, Protecting packages against insects. In J. R. Gorham (Ed.), Ecology and management of food-industry pests Arlington, VA: Association of Official Analytical Chemistry, 345-350, 1991
6. Hu PX, Shasha BS, McGuire MR, Prokopy RJ, Controlled release of sugar and toxicant from a novel device for controlling pest insects, J Controlled Release, **50**, 257-265, 1998
7. Mullen MA, Rapid determination of the effectiveness of insect resistant packaging, J Stored Prod Res, **30**, 95-97, 1994
8. Mullen MA, Mowery SV, Insect-resistant packaging, Int Food Hyg, **11**, 13-14, 2000
9. Schwartz L, Wolf D, Markus A, Wybraniec S, and Wiesman Z, Controlled release systems for the delivery of cyromazine into water surface, J Agric Food Chem, **51**, 5972-5976, 2003
10. Watson E, Barson G, A laboratory assessment of the behavioural response of *oryzaephilus surinamensis* (L.) (Coleoptera: Silvanidae) to three insecticides and the insect repellent *N,N*-diethyl-m-toluamide, J Stored Prod Res, **32**, 59-67, 1996
11. Wong KKY, Signal FA, Campion SH, Motion RL, Citronella as an insect repellent in food packaging, J Agric Food Chem, **53**, 4633-4636, 2005

이 호 준 이학박사

소 속 : 한국식품연구원 유통연구단

전문분야 : 식품 포장, 저장

E-mail : hjlee@kfri.re.kr

T E L : 031-780-9220