

굴 폐각과 해조펄프를 이용한 항산화 비드의 식품 보존에 관한 연구

류성렬[†]

[†]세한대학교 지역개발연구소

(2012년 9월 7일 접수 ; 2012년 12월 19일 수정 ; 2012년 12월 22일 채택)

A Study on Foodstuff Preservation of Antioxidant Beads Using Oyster Shell and Seaweed Pulp

Soung-Ryual Ryu[†]

[†]Research Institute on Development of Region, Sae Han Univ.,
Sam Ho, Young Arm, Chonnam Korea

(Received September 7, 2012 ; Revised December 19, 2012 ; Accepted December 22, 2012)

요약 : 이 연구의 목적은 버려진 굴 폐각을 재활용하여 감소시키는 것으로 굴 폐각과 해조펄프를 이용하여 식품의 보존에 대한 항산화비드를 활용하는데 있다. 이 연구는 두 부분으로 나누었다. 첫 번째는 파일럿 규격조건으로 설계하고 제조하였다. 둘째는 [A],[B],[C-a],[C-b]화합물에 대한 최적제조 조건을 다루어 확립하고 이들 생성물을 분석하였다. 파일럿 규격 제조는 해조펄프의 분자수식합성과/CI-전분 그리고 그의 다양한 비드 형태들이 극성용매에서 다양한 중량비율로 액상 혼합하여 제조되었다. 부가적으로, 혼합과정에서 해조펄프의 비율이 증가함으로써, 해조펄프/Ag-굴 폐각을 섞인 것의 항균성은 감소되었으나 항산화와 비드의 견고성 성질은 증가되었다. 파일럿 규격의 생성라인은 해조 펄프와 CI-전분을 분자수식으로 합성하였다. 그리고 극성용매를 사용하여 여러 가지 중량비율로 다양한 형태의 비드를 제조하였다.

주제어 : 굴 폐각 비드, 항산화, 해조비드, 항산화비드, 식품보존.

Abstract : The objective of this research is to reuse and recycle the oyster shell wastes as a useful of antioxidant beads for foodstuff preservation through the treatment of oyster shell and seaweed pulp. This research is divided into two parts. In the first, designing and preparation of pilot scale condition was accomplished. The second part dealt with establishing the optimized manufacturing condition for [A],[B],[C-a],[C-b] compounds, and analyzing these products. The pilot scale preparation was composed of modify synthesized seaweed pulp / CI-starch and it's various bead form were prepared with various weight ratios using polar protic solvents. In addition, with increased seaweed pulp content in the blends, antibacterial property values of seaweed

[†]주저자 (E-mail : cmtryu@hanmail.net)

pulp/Ag-oyster shell blend was decreased, however, the antioxidant and bead's solidity properties increased.

Keywords : oyster shells bead, antioxidant, seaweed bead, antioxidant beads, foodstuff preservation.

1. 서론

수산 패각류는 해안에 야적되어 연안어장의 오염, 공유수면 관리상의 지장, 자연경관의 훼손 및 위생상의 문제 등 여러 가지 환경문제를 유발시키고 있다. 패각류 중 굴 껍질의 대부분은 자연계에서 생성된 순수 탄산칼슘(CaCO_3)으로 구성되어있으며 녹으면 약 알칼리성을 띠며, 다공질체로 중금속과 유기물에 대한 높은 흡착성이 기대되고 있다. 남해안을 중심으로 발달한 굴 양식에서 발생하는 굴 껍질의 발생량은 생굴량의 9배에 달하는 약 28만 톤 정도로서, 해안야적(51%)과 공유수면 매립(39%)으로 90% 정도가 폐기되고, 종패불이용(9%)과 비료공업원료(1%)로 10%정도만이 재활용되고 있는 실정이다[1]. 굴 껍질은 비표면적이 크고, 광물자원의 절약과 폐기물 재활용측면에서 다량의 칼슘성분(Ca^{2+} 40.36%, P_2O_5 0.28%, Mg^{2+} 0.39%)을 지니고 있어 다양한 염기와 여러 종류의 미량원소는 유용한 성분으로 긍정적인 평가[2]와 함께 다양한 재활용 가능성을 가지고 있는 것으로 평가된다.[3,4] 그래서 본 과제 연구자들은 식품에 적용하여 항산화 효능 물질개발을 연구 수행해오면서 패류 추출 공정에 따른 응용가공항균, 항산화제 개발을 시도해왔으며, 식품으로서 제일 문제시되고 해결해야 할 항산화방지제 개발은 보다 효율적으로 개량된 기능성 시제품을 얻을 수 있게 된다면 김치나 기타 음식물산업인 식품가공 산업에 새로운 장을 열게 될 획기적 신상품으로 부상할 것으로 예상된다. 이러한 결과는 어패류양식 어민들의 지속적인 생산량 증가 및 해양 오염해결 및 패각류 가공 산업에 종사하는 인적 수요를 마련하게 되며 어촌의 소득증대에도 기여하게 될 것이다.

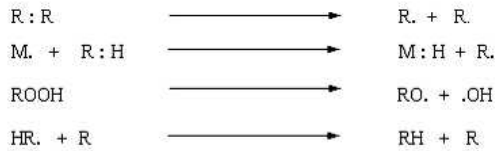
식품의 산패원인은 유지성분이 공기 중의 산소와 결합하여 일어나는 산화 즉 산패 때문에 일어난다. 일반적으로 산화는 쇠가 녹는 것과 같이 서서히 자연발생적으로 일어나는 자동산

화(autoxidation)는 비교적 낮은 온도에서 자연 발생적으로 산소와 결합하는 과정이다. 따라서 반응속도가 느리며, 산화 중간생성물들을 쉽게 분리할 수 있으므로 이점을 이용하여 자동산화의 중간대사 과정을 연구하고 있다. 유지성분의 자동산화에서 생기는 제 1차적인 중간 생성체는 hydroperoxides이며, 최종적 산화생성물은 카아보닐 화합물들이기 때문에 자동산화과정을 hydroperoxides 형성과정이라고 말하기도 한다. 자동산화는 온도의 영향을 크게 받는다. 대체로 식용 유지나 지방질식품의 유지성분의 자동산화속도는 Q_{10} 이 2정도이다. 이 사실은 저장온도가 아무리 낮아도 유지성분의 자동산화는 완전히 억제되지 않음을 의미한다. 일반적으로 식품의 품질변화는 0°C 이하의 낮은 온도에서는 일어나지 않을 것 같지만 유지성분의 자동산화는 매우 서서히 낮은 온도에서도 일어난다. 자동산화의 또 다른 중요한 특징은 유리기반응(radical reaction)이다. 이 반응은 이온반응과는 달리 유리기의 상호작용이 중심이 되는 반응으로 산 또는 알칼리 등의 영향을 거의 받지 않는다. 그 반응도 초기반응, 연쇄반응, 종결반응, 중합반응으로 구성되고 있으며 초기 반응에서 형성된 활성유리기에 의해서 연쇄반응이 촉발된다(Fig. 1). 보통 활성유리기가 생기려면 외부로부터의 에너지가 필요한데 그 에너지원이 빛이다. 빛은 직사 또는 간접광선이라도 지방질의 산패를 촉진시킨다.

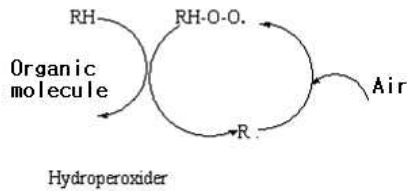
특히 지질의 산패는 유도기간이 지난 직후 발생하는데 산화를 촉진하는 산화촉진제(고온, 빛, 방사선, 과산화물, lipooxidase, 금속류)는 자동산화과정의 연쇄반응을 촉진시키거나 유도기간을 단축시키는 물질인데 여기에 관련된 것 중 대표적인 물질이 금속이다. 금속은 가장 강력한 산화촉진제의 하나로 보통 구리>철 >니켈>주석의 순서이다. 이 중에서 구리는 가장 강력한 산화촉진작용을 가지는데 이것은 지질의 자동산화 결과로 생긴 과산화물을 다시 분

해, 촉진할 뿐만 아니라 자동산화 초기의 유리기의 형성을 다음과 같이 촉진한다. (M^{n+} ROOH $\leftarrow \rightarrow M^{(n+1)+} + RO\cdot + OH^-$, $M^{(n+1)+} + ROOH \leftarrow \rightarrow M^{+} ROO\cdot + H$)

1. Initiation Reaction



2. Chain Reaction (Propagation)



3. Termination Reaction

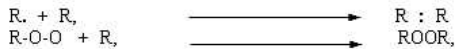


Fig. 1. Process route of chain reaction by free radical.

따라서 지방질식품을 취급하는 기구나 기계는 구리와 같은 금속으로 만들지 말고 알루미늄, 스테인리스스틸 등의 재질로 된 것을 사용해야 한다. 이와 같은 금속이온들을 제거하기 위해서는 구연산, 인산 등 킬레이트를 항산화제와 병용하면 큰 효과를 볼 수 있다. 생선류, 육류, 육가공품은 그 구성성분이 매우 복잡하고 비교적 많은 양의 각종 금속이온들과 다량의 핵 화합물을 가지고 있기 때문에 이들 이온들이나 화합물들을 쉽게 제거 할 수 없다. 그러나 적당한 synergists effect(상승효과)와 항산화제의 병용, 적절한 포장용기의 사용, 그리고 무엇보다도 낮은 저장온도를 함께 유지하면 금속 때문에 일어나는 식품의 산패를 어느 정도 억제 할 수 있다. 또한 상승 제는 항산화제의 유리기로부터 재생되어 산화시 발생하는 과산화물 분해의 억제 등 2차 산화 생성물의 생성을 억제한다. 그래서 이러한 항산화에 대한 이론을 수산분야 폐자원 재활용에 적용하여 응용할 수

있는 연구의 필요성이 있다고 본다.

수산 양식 산업에서 중요한 분야로 자리 잡은 수산 양식 중 발생하는 부산물인 굴 등 패각의 처리가 양식 못지않게 중요하다. 즉 굴 패각으로 인한 연안 해양의 오염방지와 자원 활용의 차원에서 이들의 응용 방안이 강구 되어야만 한다고 본다[5]. 현재까지 굴 패각은 토양 개량제, 충전제, 비료 등에 국한 적으로 이용되고 있으나 이를 이용하여 고부가 가치를 부여할 수 있는 새로운 용도의 개발은 아주 중요한 과제이다[6,7,8,9,10]. 분말화된 굴 패각은 분자구조의 조절에 따라 XM_2/nO , Al_2O_3 , $YSiO_2$, ZH_2O 의 이온교환가능한 분자구조의 변경이 가능하다. 여기에서 골격구속 이온과의 이온교환이 가능하다[11,12]. 본 연구에서는 굴 패각류를 가공, 분말로 제조한 후 무기 항균제의 담체로 이용하고 여기에 이론상 금속으로 은을 결합시켜 항균제로서의 개발 하고자하여 무기 항균제의 균 증식 억제력을 조사하고 동시에 이들의 항균제의 살균력을 조사 하였다[13,14,15]. 그래서 유무기 천연항균 소재를 제조하여 식품 산화과정에 넣고 식품의 숙성 중 품질변화에 관한 영향을 조사하여 산화 속도를 조절할 수 있는 방법을 제시하고자 본 실험을 실시하였다.



Fig. 2. Clinically significant of Ag-oyster bead[C-b].

2. 실험

2.1. 재료 및 기기

본 실험에서 사용된 굴 패각 (oyster shell) 8.5 kg을 전남 목포 북항에서 구입하여 분쇄하여 사용하였으며, 그리고 해조펄프는 (유)오비티 사에서 구입하여 사용하였다. 그리고 시약 및 용매는

덕산 사 제품을 정제하여 사용하였으며, 합성에 사용된 시약은 일본 Yakuri pure chemical Co와 일본 Kanto chemical Co.의 G. R급 시약 그리고 미국 Aldrich사의 G. R급 시약을 각각 사용하였다. 그리고 IR 스펙트럼은 Bruker IFS 66 FT-IR 분광계를 사용하여 얻었으며, 표면구조는 Hitachi X-650의 Scanning electron microscope를 사용하여 확인하였다. 열중량 분석기(TGA)는 Mettler TG 50을 이용하였으며 Scanning the temperature linearly는 10 C/min로서 30 °C ~ 450 °C에서 질소기류 하에서 100 ml/min 속도로 측정하였다.

2.2 항산화제 제조 및 항균 실험

2.2.1. 사용균주

본 실험에서는 세균 4종 즉 A: *Bacillus cereus* ATCC 11778 B: *Pseudomonas syringae* ATCC 19310, C: *Candida albicans* ATCC 28366 D: *Fusarium sp.*을 선정하여 실험하였다. 실험에 사용된 균주의 2차 계대 배양된 대수기의 균액을 사용하였다. 배지는 영양배지를 사용하였고, *V. parahaemolyticus*는 2%의 NaCl이 첨가된 영양배지를 사용하였다.

2.2.2. Ag-Oyster shell을 함유한 각 화합물의 균 증식 억제력 조사(MIC 측정)

Joo 등의 방법[15]를 이용하여 다음과 같은 항균시험을 실시하였다. 즉, Ag-Oyster shell을 함유한 각 화합물이 200~3500ppm의 농도로 첨가된 20 ml의 배지에 미리 2차 계대 배양하여 준비된 균액 1 ml을 첨가하여 36°C의 진탕 배양 조에서 24시간 배양한 후 육안으로 그 증식 여부를 판별하여 최소 증식저지 농도 (Minimum inhibitory concentration : MIC)를 구하였다. 각 농도에서의 실험은 triplicate로 행하였다.

2.2.3. Ag-Oyster shell의 살균력 측정

MIC 결과를 토대로 하여 Ag-oyster shell을 함유한 각 화합물이 1500ppm의 농도로 첨가된 100 ml의 배지에 2차 계대 배양하여 준비된 균액을 접종하여 초기 균수를 $10^6 \sim 10^7$ /ml로 조절하여 36°C의 진탕 배양 조에서 배양하면서 일정 시간 간격으로 그 배양액을 채취하여 생균

수를 계산하였다. 결과는 반 대수 값으로 처리하여 최소자승법으로 직선 식을 구하여 초기 살균 속도로 나타내었다.

2.3 형태별 굴 패각 항균비드 개발

2.3.1. 은으로 치환된 항균 굴 패각 제조[A]

2 L 비커에 시료 무기항균제 굴 패각 분말 200 g를 넣은 다음 산과 알칼리로 유리시킨 다음 증류수 500 ml에 현탁시켜 slurry 상태로 하였다. 그리고 60°C에서 20분 동안 저어준 다음, pH를 6.5정도로 조절하고, 여기에 AgNO₃ 50 g를 증류수 100 ml에 녹인 용액을 약 20분간 소량씩 첨가시켜 최종 Ag의 농도는 0.01 M로 조절하였다. 이어서 에탄올 300 ml를 넣고 원심 분리 한 다음 생성된 침전물을 거르고 건조시켜서 은으로 치환된 항균 굴 패각 분말 212 g를 얻었다.

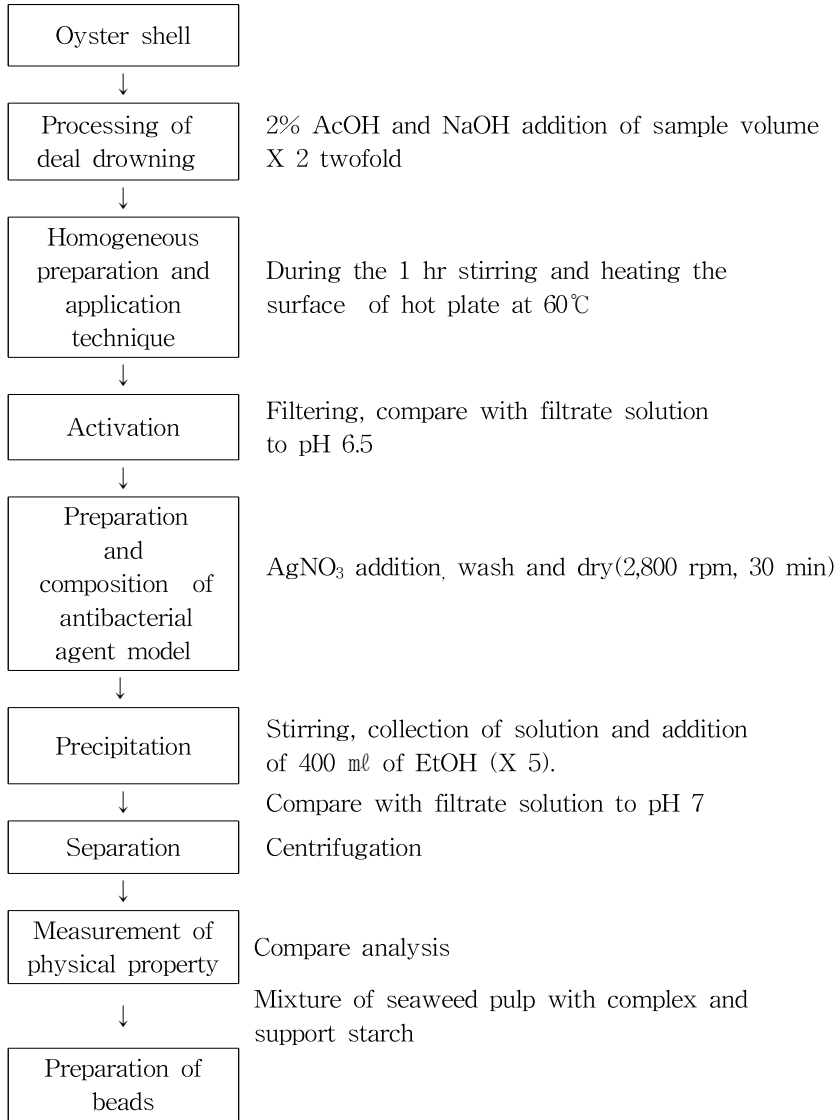
2.3.2. Hexandioic Acid를 첨가한 항균 굴 패각 제조[B]

2 L 비커에 시료 무기항균제 굴 패각 분말 50 g를 넣은 다음 산과 알칼리로 유리시킨 다음 증류수 200 ml에 현탁시켜 slurry 상태로 하였다. 그리고 60°C에서 20분 동안 저어준 다음, pH를 6.5정도로 조절하고, 여기에 AgNO₃ 10 g를 증류수 50 ml에 녹인 용액을 잘 저어주면서 약 10분간 소량씩 첨가시켜 최종 Ag의 농도는 0.01 M로 조절하였다. 그리고 항산화 보조제인 hexandioic acid를 첨가하였다. 이어서 에탄올 (100 ml X 3)을 넣고 감압 농축시켜 은으로 치환된 항균 굴 패각 분말 약 52 g를 얻었다.

2.3.3. 해조펄프와 Cl-Starch과의 합성[C-a, C-b]

해조펄프와의 합성방법은 저자가 기 보고한 방법[16]을 이용하였다. 즉 3구 250 ml 플라스크에 Cl-starch 5 g를 5% LiCl/DMAc 용액에 녹인 다음 약 10분 동안 천천히 넣어 주었다. 그리고 질소(N₂) 기류 하에서 약 60°C에서 약 30분간 저어주고 냉각 시킨 후 다시 혼합물을 25°C에서 약 1시간 동안 저어준 다음 별도로 은으로 치환된 굴 패각분말[A] 및 Hexandioic Acid를 첨가한 항균 굴 패각[B]분말 각각 약 3 g를 증류수 60 ml에 현탁시켜 slurry 상태로 한 다음 60°C에서 30분정도 교반 한 후 pH를

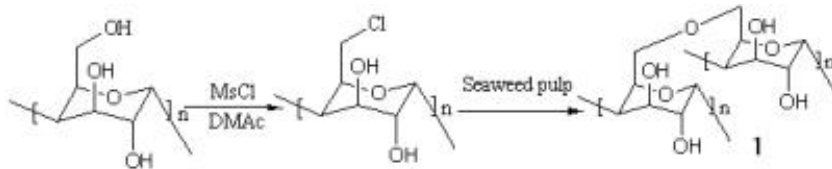
Table 1. Process on Preparation of Basic Antioxidant Agents Using Oyster Shells



6.5정도로 조절한 용액에 약 3 g의 굴 패각 분말을 추가로 넣고 혼합한 후 DMAc와 에탄올 (1:1 v/v)용매 하에서 약 2시간 동안 잘 저어준 용액을 앞에서 제조한 혼합물에 넣은 다음 4시간동안 저어주었다. 그리고 비드 제조기를 이용하여 형태 및 크기에 따른 비드를 제조하여

10% NaOH(aq)를 이용하여 중화시키고 이어서 300 ml EtOH을 넣은 다음 생성된 결정 화합물을 거르고 증류수로 24 시간 동안 투석을 실시하였다. 그리고 회수한 화합물을 냉동 건조기에서 건조하여 최종 생성물을 얻었다.

2.4. 형태별 비드 제조 모형



Scheme 1. Synthetic route of chloro starch and coupled seaweed pulp.



Fig. 3. Process route of square layer form of Ag-oyster bead[C-b] by vacuum dryer.

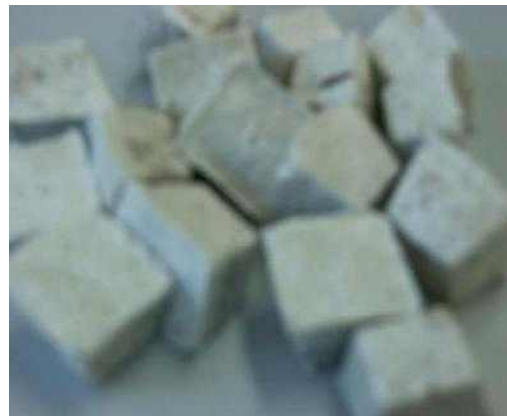


Fig. 6. Shape of square form oyster shell beads.[C-b].



Fig. 4. Shape of lithography Ag-antioxidant agents by Ag-oyster bead[C-b].



Fig. 7. Shape of Ag-oyster bead[C-b].



Fig. 5. Shape of Ø 5 Cm spherical oyster shell bead.[C-b].

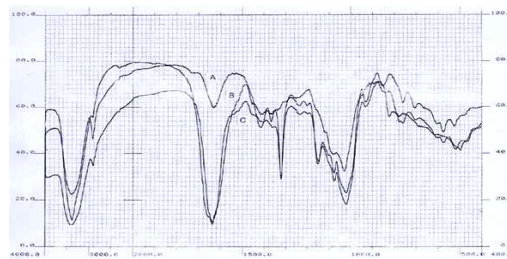


Fig. 8. IR Spectrum of Cl-starch coupling to seaweed pulp.

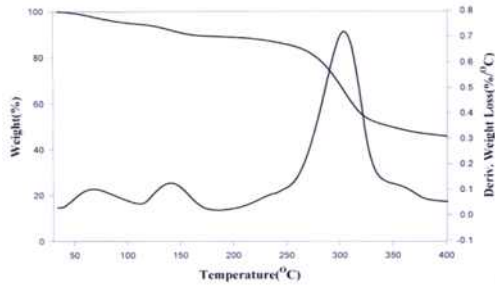


Fig. 9. DSC and TGA of Cl-starch coupling to seaweed pulp.

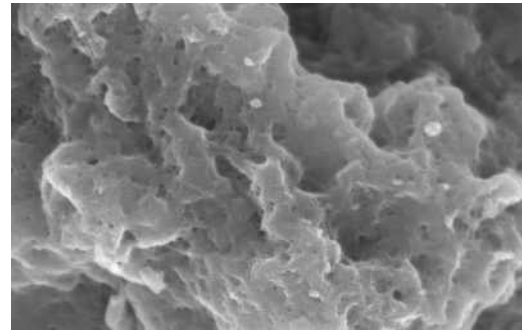


Fig. 11. SEM Photographs of Ag-oyster bead[C-b], surface(X 1000).

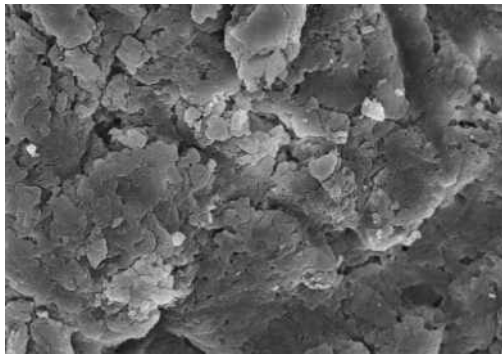


Fig. 10. SEM photographs of Ag-oyster bead[C-a] surface(X 400).

2.5. 김치 숙성과 pH 관계

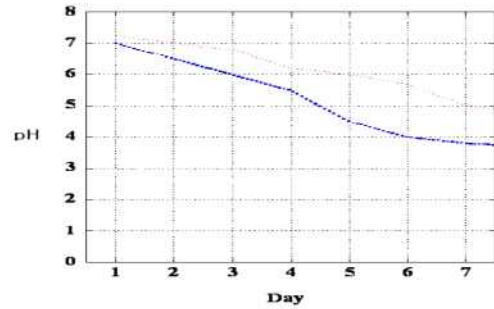


Fig. 12. Ripening degree of oyster shell beads control to Gimchi (pH & week). (blue color is no control of additive agents).

Table 2. Effect of Ag-Oyster Shell[C-b] Concentration on the Growth of Microorganisms*

Strains	Concentration of Ag-oyster shell(ppm)												
	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200		
<i>E. coli</i>	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	XXX	XXX	X	
<i>E. aerogenes</i>	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	XXX	XXX	XX		
<i>S.typhimurium</i>	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OXX	XXX	XXX	XXX	
<i>P.aeruginosa</i>	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OXX	XXX	XXX	XXX	
<i>B. subtilis</i>	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	XXX	XXX	XXX	
<i>S.faecalis</i>	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OXX	XXX	XXX	XXX	
<i>S. aureus</i>	OOO	OOO	OXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	
<i>M.luteus</i>	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OOO	OXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	

3. 결과 및 고찰

3.1. Ag-Oyster shell 의 균증식 억제 효과

5종의 G⁻세균, 3종의 G⁺세균을 대상으로 MIC 측정을 한 결과를 표 2에 나타내었다.

본 실험에서는 *S. aureus* 가 820ppm, *M. luteus*는 300ppm, *E. aerogenes*는 900ppm, *P. aeruginosa*는 750ppm, *S. faecalis*는 810ppm, *E. coli*는 810ppm, *S. typhimurium*는 820ppm, *B. subtilis*는 900ppm으로 나타났다. 이것은 세균류 세포벽의 차이에 따른 은의 흡착과 비드 화합물중 항균제 추출농도에 따라서 차이가 나타난 것으로 예측할 수 있다.

3.2. 항산화 효과 검증

김치의 변성 미생물 확인을 동정하기위해서 별도로 발효 후 잔류 페카류 성분을 80℃ 물에 3분간 증탕한 추출물(B), 60% 메탄올로 추출한 후 감압 증류한 추출물을 100배 희석한 물질(C)을 이용하여 Ag-Oyster shell[C-b] 성분 추출물에 대한 주요 항산화 효과를 검증하기 위해 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1) 산도에 대한 최적 억제 농도 실험 결과, 항산화 효능이 우수한 Ag-Oyster shell[C-b] 일정한도에서 추출물을 농도별로 (0.5%, 1%, 2%, 3%, 4%)로 대상 시료에 첨가시켜 실험을 실시하여 최저 농도에서도 변성이 일어나지 않았으며 pH의 변화에 따른 산패도의 증식 억제 효과가 나타났다.

2) 김치에 항산화제 추출액을 부피 비로 3% 첨가하여 경과일 에 따른 pH변화를 조사하여 산패도 유무를 확인하여 표 3과 같은 결과를 얻었다. 따라서 항산화제로 제조한 Ag-Oyster shell[C-b] 의 형태별로 둥근 불형, 사각형 그리고 평판형인 항산화제를 이용하여 김치를 담근 후에 김치 도가니에 김치를 넣을 때 즉, Ag-Oyster shell[C-b] 항산화제를 김치 사이에 넣어둠으로써 김치의 산패도를 크게 저하시켜 신선도를 더 크게 유지시켜 20일 후에도 식용으로 사용할 수 있는 산도가 크게 저하되지 않았다.

3) 식품공전에 의하면 비 가열 식품의 부패기준은 106이며, 김치의 유통기한은 약 7일이다. 위와 같은 결과로부터 Ag-Oyster shell[C-b]바이오메스는 식품 저장에 좋은 첨가제로 활용이 기대된다. 실제 김치, 액젓 등의 산패도에 따른 항균 효능을 갖기 위해 현재 화학 합성물질을 사용하고 있는데 앞으로 산패도에 대한 균의 생육억제 능력이 뛰어나며, 식품 함량기준에 적합한 항균 천연 페카 추출액과 본 연구에서 제조한 Ag-Oyster shell[C-b]와 같은 바이오메스 항산화 부품제와 대체가 가능 즉 김치 제조시 사이사이에다 넣어둠으로써 김치의 산패도에 중요한 촉매제로 작용하고 있는 Ni, Zn, Cu 등의 이온들을 Ag-Oyster shell[C-b]바이오메스가 킬레이트화 하여 흡착하거나 결합하는 작용을 하고 또한 항균활성을 나타내어 산패도 억제 효능을 나타냈다. 따라서 앞으로 이를 식품

Table 3. The Experimental Result on Ag-Oyster Shell Bead as Antioxidant Agents. (standing at 25℃ , Unit : CFU)

Class \ Time	1 day	10 day	20 day	30 day
kimch / pH	6.7	6.1	5.2	4.8
kimch + Ag-Oyster shell[C-b] biomass	6.8	6.6	6.3	5.6

* : O means the growth of microorganisms and X means no growth of microorganisms and blank means no test.

보관용으로 적용하면 안정성 및 저장성이 크게 효능이 향상될 것으로 본다.

4) Ag-Oyster shell[C-b] 향산화제를 합성하는 과정에서 화합물들의 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 해조펄프와의 염소치환 전분 결합 화합물은 물리적 강도가 우수하여 첨가제 결합으로 제조한 비드제조에 활용 가능성이 높다고 본다. 또한 결합 조직력이 우수하여 280°C에서 천천히 분해하는 것으로 나타나 열적 저항성이 우수할 것으로 보며, 해조펄프 적용으로 견고성이 증가되고 흡착효능이 높은 것으로 본다. 그리고 Cl-starch : pulp = 5: 3(mole ratio), 온도는 60°C에서 수행하였다. 그림 8에서 나타난 IR 스펙트럼에서 a=전분, b=해조펄프, c= 결합된 화합물로서 분자간 가교결합으로 새로 생성된 CH₂기와 C-O기의 중첩으로 1200~1400Cm⁻¹에 a, b의 피크에 비해서 보다 강한 신축진동과 굽힘 진동에 따른 새로운 스펙트럼이 나타난 것으로 판단되었다. 그리고 그림 9에서 TGA 와 DSC curves 는 N₂ 와 air하에서 주로 약 300°C에서 거의 유사한 것으로 나타났으며 비드 제조시 용해도, 생물학적 분해도가 크게 개선한 것으로 나타났다. 따라서 김치 식품의 경우 시간 경과에 따른 산성화에 향산화제 등으로 활용할 수 있을 것으로 예상된다. 특히 해조류 성분이 갖는 펄프를 전분에 결합하여 흡수 기능성을 향상시키고 또한은 치환 패각의 분말을 이용하여 복합적인 다공성 비드를 제조함으로써 항균효과를 향상시켜 식품에 물리·화학적 성질을 변화시켜 향산화 효과를 높일 수 있다고 본다. 따라서 본 연구에서는 해조펄프 및 전분과의 결합으로 가교시키는 비드제조 방법은 비드 형태에 따른 지지체의 견고성은 구조특성 및 기타 물리적 특성으로 확인할 수 있었다.

5) 해조펄프와 Cl-전분과의 결합으로 이루어진 지지체에 Ag-굴 패각성분과 hexandioic acid를 첨가하여 제조된 비드를 액체질소에 급냉시켜 파단한 후 주사전자현미경으로 20kv의 가속전압을 가하면서 미세 구조적 특성을 확인하기위해서 파단면의 형태학적 특성들을 관찰하고 그 결과를 그림 9에 나타내었다. 일반적으로 천연 고분자 결합 비는 상 분리 거동이나 화합물의 물리, 화학적 성질에 가장 크게 영향

을 준다. 따라서 본 실험에서는 형태학적 상 분리(Microphase separation) 거동 및 단면형태를 중심으로 고찰하였다. 그림 11에서 알 수 있듯이 파단면을 육안으로 관찰하였을 때 해조펄프와 Cl-전분 사이에 상분리가 일어나지 않는 것으로 보이며, 이러한 결과로 미루어 보아 분자간 수소결합에 의한 상호작용으로 결합성이 비교적 우수한 것으로 생각되어 진다. 그리고 해조펄프와 Cl-전분이 결합된 지지체 화합물에 비해서 Ag-oyster bead[C-b] 와 hexandioic acid는 친수성인 특성을 갖는 것으로 지지체 표면에 혼합되기 보다는 부분적으로 외부 표면에 분자간 반발력과 굴 패각 주성분인 CaCO₃가 불규칙성으로 결합하여 비드의 특성인 다공성을 갖고 있는 것으로 나타났다고 판단되며 순수한 지지체의 경우 파단면은 비교적 Ag-oyster bead[C-b] 와 hexandioic acid에 비해서 더 거친 단면 형태를 나타내고 있는데, 일반적으로 단면 형태가 매끄러운 것은 유리과 같은 깨지는 형태로 toughness가 낮고, 반대로 단면 형태가 거친 것은 toughness가 큰 것으로 관찰된다.

4. 결론

1) 해조펄프와 전분과의 결합물질에 은이 결합된 굴 패각을 혼합하여 형태별 비드 제조하였는데, 최적 굴 패각 함량은 Ag+는 2%였다. 특히 제조과정에서 다공성 형성으로 구성된 비드 제는 김치적용 향산화 효과가 비 다공성 비드제 보다는 시간 변화에 따른 산성화를 억제시켜 향산화 효과가 뛰어난 것으로 나타났다. 이것은 다공성에 산성물질의 약산과 약염기의 중화반응과 산패도를 촉진하는 유리 금속이온의 킬레이트화를 효율적으로 촉진하여 식품 안정화를 나타낸 것으로 본다.

2) Ag-굴 패각을 개발하여 비드 화 함으로서 발효액 산패도에서 발생하는 요인을 제거하거나 화학적 반응으로 인해 김치의 숙성에 따른 숙성속도 즉 산도 속도를 저해하는 것으로 나타났다.

3) 식품공전에 의하면 비 가열 식품의 부패기준은 106이며, 대체로 유통기한은 5일이다. 위

와 같은 결과로부터 향산화성 분리 액은 정제 과정을 거쳐 향균제와 식품 저장에 좋은 첨가제로 활용이 기대된다. 실제 액젓이나 발효액 등의 향균 효능을 갖기 위해 화학 합성물질을 사용하고 있는데 앞으로 산패도에 대한 균의 생육억제 능력이 뛰어나며, 식품 함량기준에 적합한 향균천연 굴 폐각 향산화 부품 제를 식품 보관용으로 적용하면 안정성 및 저장성이 향상될 것으로 본다.

4) 김치의 산패도 변화를 확인하기위해서 실온에서 향산화제를 첨가하지 않은 일반김치는 약 2주 반 정도 경과 했을 때 pH는 급격히 떨어져 신맛을 나타내었으며, 반면에 정제된 해조 펄프 및 굴 폐각으로 제조한 직경 4 Cm의 볼 형태인 향산화제를 김치가 들어있는 20 L 부피를 갖는 통에 약 15~20개를 첨가 시 약 5주까지는 비교적 느리게 pH가 낮아짐을 확인하였다. 이것은 김치 숙성과정에서 나타나는 유기산들이 탄산칼슘으로 구성된 향산화제와의 반응으로 중화시키는 효과가 있는 것으로 보며 또한 다공성으로 구성된 비드 형태의 물리적 특성으로 산패도를 낮추는 것으로 예상되었다. 그래서 앞으로 식품 산업에 다양하게 활용할 수 있도록 세부적인 연구를 추진하여 가까운 시일 내에 보고하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 세한대학교 교내 학술지원 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. The Ministry of Maritime Affairs and Fisheries, Ministry of Maritime Affairs Statistical Yearbook(1998).
2. Jong -Dae Han, Moon -Pyong Kim, "A Study on Removal of Heavy Metal Utilizing Oyster Shells", Theories and Application of *Chem. Eng.* **1**(2)(1995).
3. Kang Ji Hoon, "A Study on the Preparation of High Grade Precipitated Calcium Carbonate from Oyster Shell",

Asian Conference on Water and Wastewater Management, **13**(2)(1996).

4. Oh Se Hee, Che Gyung Ho, "The Utility of Mixture of Sewage Sludge and Coal Fly Ash as a Soil Conditioner", *Korean Journal of Environmental Health*, **25**(1), pp109 (1999).
5. Kim Moon Phung, "Adsorption Properties of Oyster Shell Powder as Landfill Cover ", *Korean Society of Environmental Engineers*, **1**, (1997).
6. Been, K., and Sills, G,C, "Self-weight Consolidation of Soft Soils : An Experiment and Theoretical Study", *Geotechnique*, **31**, 519(1981).
7. Imai, G, "Settling Behavior of Clay Suspension", *Soil and Foundation Vol.* **20**, (2), 7(1980).
8. Kynch E, J, "A Theory of Sedimentation", *Transaction of the Faraday Society*, **48**, 166(1952).
9. Yoon -Gil Lim, Yoon -Yeo Won, Kim Hong Yeon, Korean Society of Civil Engineers, "Engineering Characteristics of Waste Oyster Shell for Recycling "421(2001).
10. Yoo Nam Je, "An Experimental Study on Characteristics of Sedimentation of Dredged Soil" *The Institute of Industry Technology Kangwon National University, Reserch Report*, **20 (A)** ,(2000).
11. Been, K and Sills, G, C., "Self-Weight Consolidation of Soft Soils : An Experiment and Theoretical Study", *Geotechnique*, **31**,519 (1981).
12. Lenain, C. E, "Law Thermal Expansion of Alkali-Zirconium Phosphate" *Mat. Res. Bull.* **19**, 1451(1984).
13. Alamo, J. "Ultra-law Wxpansion Ceramic in the System Na₂O-ZrO₂-PO₅-SiO₂", *Comm of Amer. Cera. Soc.*, C-78(1984).
14. Sin Chun Whan, Lee Jong IL, Park Dong Guen. "Chemical Design for the Water Treatment Agents to Prevent Microorganism from Activities" *Korean Society of Environmental Engineers*.

- 17(2) 137(1995).
15. Joo Duk Je, Jung Suk Hyun, Park Dong Guen, Studies on the Antimicrobial Activity of Ag-ZA, *Dongseo University, Theses Collection*, **2(1)** (1996).
16. Soung-Ryual Ryu, Study of Skin Beauty Culture by Synthesis of N-(2,3-dihydroxy-propyl)- β -Chitosan with Starch and Starch with Seaweed Pulp, *Journal of Chitin and Chitosan* **12(4)** 241(2007).