

항균 세라믹 충전 LDPE 필름의 김치 저장성

김광섭 · 강용구 · 김종대* · 은종방* · 박찬영
전남대학교 공과대학 응용화학공학부, *농과대학 식품공학과

Storage of Kimchi in LDPE Film Containing Antibiotic Ceramic

Kwang-sub Kim, Young-ku Kang, Jong-Dae Kim*, Jong-Bang Eun* and Chanyoung Park

Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

*Department of Food Science and Technology, Chonnam National University

Abstract

A fermented vegetable kimchi swells in package bags often during distribution to consumer after storage. The swelling has been prohibited by packaging the kimchi in a modified LDPE film that has been made by filling a ceramic powders disinfecting to lactic acid bacteria and growth enhancing to vegetables. The film exhibited higher permeability to carbon dioxide and ethylene than LDPE film. The tastes of kimchi in the film sustained its optical quality longer than that in LDPE film at room temperature.

Key words: kimchi, packaging, ceramic, storage, permeability

서 론

전통발효식품인 김치는 한국인의 영양 공급원으로 서 야채가 나오지 않던 겨울철에 우리식탁에 올라와 1년 내내 섭취되는 상용 식품이었다. 우리나라에서 김치는 오랫동안 각 가정에서 만들어 그대로 소비되어 왔지만 최근에는 장독대가 없는 아파트 인구가 늘어나고 냉장고와 같은 저온저장고가 늘어나며 따라 김치산업이 급진적으로 발전되어 가고 있으며 특히 소포장된 포장김치가 시장에 많이 공급되고 있다. 그런데 발효식품인 김치는 발효속성 초기에 이상발효 젖산균인⁽¹⁾ *Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobacillus brevis* 등이 이산화탄소를 발생시키므로 김치가 들어 있는 유연포장재를 팽창시켜 포장재가 터지거나 그렇지 않으면 용기 내에 있는 김치를 걸뜰게 하여 모양이 일그러지거나 뭉쳐져서 상품성이 떨어지게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 김⁽²⁾ 등은 현재 시판 사용되고 있는 기체차단성이 우수한 N/PE, PET/Al/PE, N/PP와 이산화탄소 투과성이 높고 산소투과성이 낮은 치즈포장재를 사용하여 포장된 김치의 pH, 산도, 색도, 젖산균수 기호도를 측정하였는데 포장재간의 차이는 거의

없었으며 이산화탄소투과성이 좋은 치즈포장재가 팽배화현상을 방지할수 있음을 보여주었다. 또한 홍⁽³⁾ 등은 소포장 김치가 유통되는 동안 안정성과 상품성을 유지하기 위해 팽창과열방지포장기법을 개발하려는 의도하에 포장방법에 따른 김치의 품질변화를 확인한 결과 상압포장이나 배기포장에는 김치맛의 지표인 pH나 비타민 C 등의 변화에는 큰차이가 없었으나 이중포장과 진공포장에서는 젖산균수가 다른 포장방법 보다 낮았고 관능검사에서도 맛이 좋게 유지되었음을 보여주었다. 그 밖에 한⁽⁴⁾은 LDPE, HDPE, PVC 등을 사용하여 절입배추의 품질변화실험을 해본결과 HDPE나 PVC보다 LDPE수지필름이 김치맛이나 조직정도가 더 좋게 유지되어 김치포장재로서는 LDPE가 더 적합함을 보여주었다.

그러나 많은 연구들이 현재 시판되고 있는 포장재에 국한되어 있어서 김치 포장이 부풀지 않으면서 맛이 유지될 수 있는 새로운 재질을 갖는 포장재가 필요하게 되었다. 따라서 본 연구에서는 식물들을 생리적으로 활성화시켜 성장을 촉진시키면서도 항균력이 뛰어난 것으로 알려진 은처리한 소재를⁽⁵⁾ LDPE필름에 충전함으로써, 미생물의 활성을 억제하는 효과와 저장또는 유통중에 발생하는 이산화탄소를 투과시키도록 하여, 김치발효를 억제하여 부풀지 않으면서도 싱싱하게 유지되는 김치포장재를 개발코자 하였다.

Corresponding author: Chanyoung Park, Department of Fine Chemicals and process Engineering, Chonnam National University, Yongbong-dong, Buk-ku, Kwang-ju 500-757, Korea

재료 및 방법

은처리한 소재 충전포장재 제조 및 포장방법

필름수지는 일반포장재로 가장 널리 사용될 뿐 아니라 김치포장재로 적합하다는 보고된⁽⁴⁾ LDPE수지(한화5350등급)를 원재료로 하였다. 충전제는 김⁽⁵⁾ 등이 사용했던 은처리한 소재 분말로서 LDPE 대비 3 wt%를 첨가하였다.

필름의 제조는 먼저 LDPE에 3 wt%세라믹을 혼합하고, 혼합된 마스터 배치를 Blown Type의 필름압출기를 사용하여 필름두께가 30 μm (AC30), 60 μm (AC60)가 되도록 압출제조하였다. LDPE와 은처리한 소재의 혼합은 표면온도 115°C, 롤속도가 압롤 12 rpm 뒷롤 15 rpm으로 조절된 롤밀을 사용하였으며 필름의 압출조건은 Die 온도 190°C, Die 직경 200 mm 로 조절하여 압출하였다. 이와는 별도로 세라믹을 첨가하지 않는 LDPE필름은 두께 60 μm로 압출제조하였다. 각각의 필름에 김치를 500 g씩 넣고 진공포장하여 은처리한 소재충전포장재의 김치저장성을 실험하였다.

필름의 물리적 특성조사

제조한 필름의 인장강도는 인장시험기(Instron사 Model:6021)를 사용하여 온도 20°C 습도 50%조건하에서 인장력을 증가시키면서 각 필름의 인장강도와 신장율을 측정하였다. 인장강도와 신장율은 KS M (Korean standard M)3001폴리에틸렌필름의 기계적 성질시험방법에 준하여 측정하였다. 가스투과도측정기는 ASTM D1434-81에 준하여 실험실용도⁽⁶⁾에 맞게 제작하였으며 압력센서는 Omega사 제품인 PX26-030GV

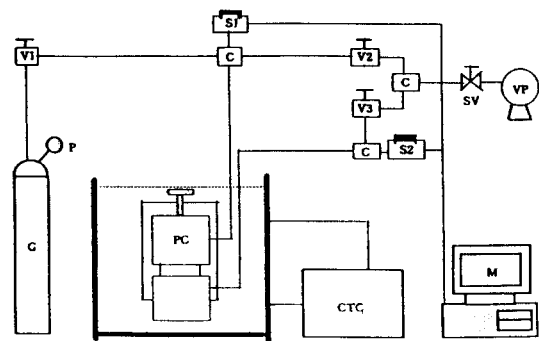


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeability apparatus. C: tube connection, CTC: constant temperature circulator, G: gas bomb, M: monitoring system, P: pressure gage, PC: permeation cell, S1, S2: pressure sensor, SV: screw valve, V1, V2, V3: valve, VP: vacuum pump

을 사용하였다(Fig. 1). 이 투과 장치를 사용하여 산소, 이산화탄소, 에틸렌 가스에 대한 각각의 필름의 투과도를 KS M (3052)방법에 준하여 측정하였다.

은처리한 소재 충전포장재의 항균능력

LDPE필름과 은처리한 소재을 충전한 포장필름을 5 cm×5 cm크기로 자른 후 배양접시에 넣고 그 위에 젖산균 배양액을 0.5 mL씩 접종하여 24시간후에 고형배지에 깔아 발생하는 젖산균의 균락수를 세어 필름에 대한 젖산균의 반응여부를 측정하였다.

김치시료준비

배추는 전남 장성산 배추를 구입하여 약 3 cm×3 cm크기로 썰어 15% 소금용액에 2시간동안 절여 30분간 물빼기를 한후 Table 1과 같은 조성으로 양념을 섞어 김치를 제조하였다. 제조된 김치는 각각의 포장재에 넣어 밀봉한 다음 20±2°C로 유지되는 항온실에 저장하면서 시간별로 채취하여 실험하였다.

포장내 기체조성

포장내 기체조성 분석은 기체크로마토그래피(GC)를 이용하였다. 즉 GC컬럼은 Carbosieve S-II (80~100 mesh, Supelco, USA), 검출기는 TCD, 수송기체(Carrier)는 He를 사용하였다. 컬럼의 온도는 35°C에서 6분간 유지한 다음 32°C/min의 속도로 가열하여 225°C로 6분간 유지시키고, 주입부의 온도는 35°C, 검출기의 온도는 250°C로 고정시킨 상태에서 측정하였다. 기체가 새지않는 주사기를 사용하여 각 시료에서 채취한 기체를 200 uL씩 GC에 주입한 다음 이로부터 얻은 Chromatogram으로 기체 조성을 분석하였다. 표준 가스 조성은 산소, 질소, 이산화탄소, 일산화탄소를 함유하는 표정용기체(calibration gas, Supelco, USA)를 이용하였다. 표준가스가 컬럼내에 머무는 시간(retention time, RT)과 비교하여 각각의 기체를 동정하고 이들의 chromatogram의 면적비를 기체조성으로 나타내었다. 포장내의 기체조성은 상압에서 밀봉시켜 포장한 포장구멍을 대상으로 측정하였다.

Table 1. Ingredients of tested Kimchi in gram unit

Ingredient	Amount (g)
Chinese cabbage	100
Onion	4
Red pepper powder	2
Garlic	2
Ginger	1
Sugar	1

산도 및 pH측정, 비타민C 전함량측정

포장김치 250 g을 분쇄기로 2분 30초간 마쇄하고 꺼즈 4겹으로 여과하여 그 여과액을 분석실험에 사용하였다. 여과액 30 mL를 취하여 pH 메타(동원 메티칼)로 pH를 측정하였고 산도는 수산화나트륨 0.1 N 용액을 사용하여 pH 8.3이 될 때까지 소비된 NaOH의 부피를 젖산량으로 환산하여 표시하였다.

비타민 C는 고압액체크로마토그래피(Jasco, JAPAN)을 이용하여 김치 10 g을 5% 메타 인산 용액 10 mL를 첨가하여 마쇄한후 5,000 rpm에서 10분간 원심분리한 다음 상등액을 취하여 5%메타인산용액으로 희석하여 시험용액으로 사용하였다. 여기에 사용된 칼럼은 μ -Bondapak C₁₈ (Waters, USA), 이동상은 0.05 M KH₂PO₄/acetonitrile (60:40), 유속은 1.0 mL/min, 그리고 검출기는 UV 측정기(Jasco, JAPAN)를 사용하였으며 검출파장은 254 nm였다. 표준품으로는 특급시약인 ascorbic acid (Junsei Chemical Co, JAPAN)를 사용했으며 표준품의 Chromatogram과 비교하여 정량하였다.

젖산균수의 측정

김치액을 취하여 멸균한 Peptone수로 몇 단계 희석한 다음 1 mL씩 Pouring culture 방법으로 0.02% sodium azide와 0.01% bromocresol purple을 함유하는 MRS 배지를 사용하여 실험하였다. 배양은 37°C에서 48시간을 방치한 다음 생성된 균락수를 균락계수기로 측정하였다.

관능검사

관능검사요원으로는 김치관능경험이 있는 페널요원 10명을 선정하여 실험의 취지를 인식시킨 후 실시하였다. 김치에 대한 관능적 품질평가는 색깔, 신맛, 조직감, 냄새 등을 종합적으로 평가하여 9점척도법으로 측정하였으며 점수가 높을수록 기호도가 높은 것으로 평가하였다. 실험결과는 SAS 프로그램을 사용하여 통계학적으로 분석하였다.

결과 및 고찰

필름의 인장강도 및 기체투과도

각 필름에 대한 인장시험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 세가지 필름모두 인장초기에 S-S(strain-stress)곡선이 거의 유사하였으나, 은처리 세라믹을 충전한 필름의 인장강도, 신장율은 하락하는 경향을 나타내었다. 특히 AC30필름의 신장율이 현저히 하락한 이유는

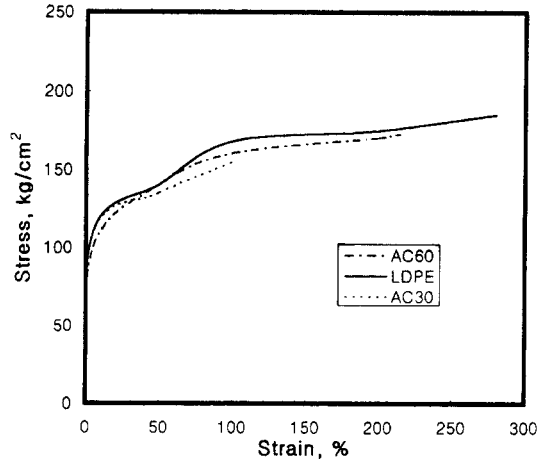


Fig. 2. Strain and stress curve of films. ¹⁾Film made of low density polyethylene with film thickness of 60 μ m. ²⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30 μ m. ³⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60 μ m.

충전된 세라믹입자가 최대 38 μ m에 이르므로 두께가 30 μ m인 AC30필름의 경우 세라믹이 필름을 관통하여 인장이 진행되면서 계면이 분리되고 세라믹잔여 지점에서 구멍이 생기면서 급격한 파괴가 진행되는 것으로 판단된다. 이에 반하여 AC60은 두께가 60 μ m로 인장시험시 구멍이 발생하는 현상은 일어나지 않아 물성하락이 비교적 적었다. 물성하락을 방지하기 위해서는 세라믹입자경을 더욱 적게 할 필요가 있다고 사료된다. 한편 각 포장재에 대한 이산화탄소, 산소, 에틸렌 가스의 기체투과도 시험결과는 Table 2와 같이 나타났다. 순수 LDPE필름에 비하여 세라믹함유 LDPE필름인 AC60은 3가지 가스 모두 약간 증가하였으며 AC30은 AC60에 비하여 두께는 절반이나 기체투과도는 3가지 기체 모두 다른 변화를 나타내었다. 이산화탄소는 AC60에 비해 AC30이 약 2배의 기체투과도로 두께에 반비례하였으며 산소는 약 20%, 에틸렌가스는 약 4배의 투과도 증가를 보여 서로 다른 양상을 보였다. 이는 산소의 경우 필름내부의 확산계수보다는 필름표면의 친화성에 큰 영향을 받는 것으로 보이며 반대로 에틸렌의 경우는 LDPE와 세라믹의 계면을 통한 투과가 일어나기 때문에 필름두께가 얇아 세라믹이 관통되어 있는 AC30에서 가스투과도가 높은 것으로 추정되어진다.

필름의 항균력 평가

24시간후 각각의 필름에 대한 젖산균의 항균반응을 조사해 본 결과 초기 균락수가 1,500에서 LDPE필름

Table 2. Gas permeation of packaging film

Kind of Packaging film	Thickness (μm)	Carbon dioxide transmission rate	Oxygen transmission rate	Ethylene gas transmission rate
LDPE ¹⁾	60 \pm 0.5	9.011	2.520	4.543
AC30 ²⁾	30 \pm 0.8	13.336	2.945	14.445
AC60 ³⁾	60 \pm 0.6	9.278	2.551	5.453

$P_m \times 10^{10}$ [ml(STP)cm/cmHg.cm².s] at 25°C

¹⁾Film made of low density polyethylene with film thickness of 60 μm .

²⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30 μm .

³⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60 μm .

의 경우 950, AC30의 경우 450, AC60의 경우 640로 나타나 은처리한 소재를 충전한 필름이 젖산균 성장을 조절할수 있음을 보여 주었다.

김치의 신선도유지

김치를 포장재에 넣어 저장하는 동안 포장재내의 기체 조성의 변화는 Fig. 3과 같았다. 기체조성은 저장 초기에는 포장재의 재질에 따라 차이가 있어서 저장초기 CO₂의 농도가 0.05였던것이 저장2일후 LDPE, AC30, AC60 각각 23.18, 11.46, 38.71로 급격히 증가하여 저장 4일후에는 각각 26.80, 23.80, 44.30로 최대가 되었다가 저장6일째는 19.40, 8.50, 8.70로 감소하였으며 저장 10일째는 13.00, 7.11, 8.52가 되었다. 20°C에서 숙성을 시켰을 때의 pH변화는 Fig. 4에서와 같이 은처리세라믹을 첨가하여 만든 AC30, AC60포장재에서 pH감소가 적었으며 특히 AC30포장재의 감소가 적었다. 김치의

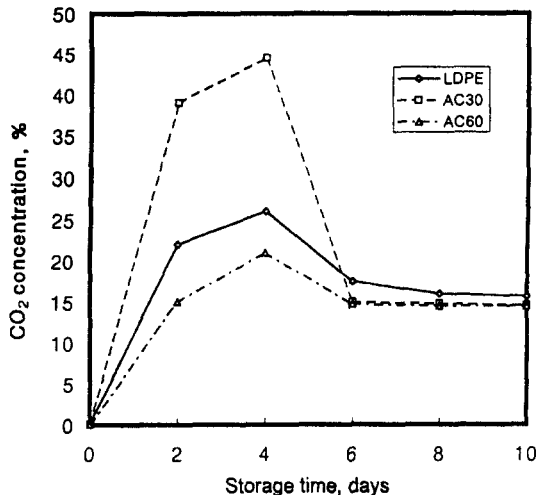


Fig. 3. The changes in carbon dioxide of packaged kimchi during storage at 20°C. ¹⁾Film made of low density polyethylene with film thickness of 60 μm . ²⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30 μm . ³⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60 μm .

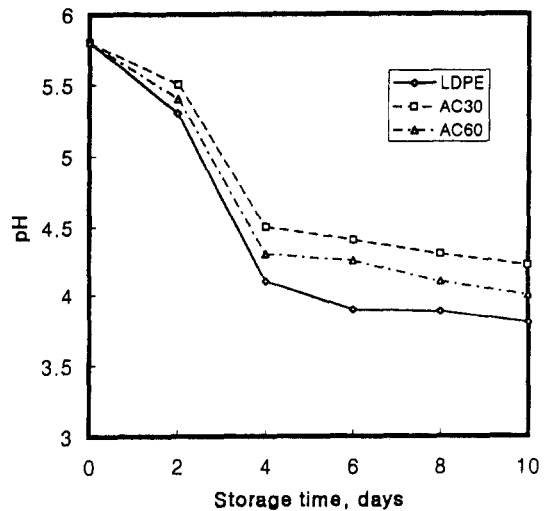


Fig. 4. The changes in pH of packaged kimchi during storage at 20°C. ¹⁾Film made of low density polyethylene with film thickness of 60 μm . ²⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30 μm . ³⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60 μm .

적숙기를 pH 4.0~4.5¹⁷⁾로 보았을 때 대조구 LDPE에 비해 미미한 변화이지만 적숙기 기간을 2배 연장하였음을 볼수 있었다. 총산도의 변화도 pH와 비슷한 경향을 나타내었으며 pH의 감소가 큰 LDPE가 다른 포장재에 비해 총산도의 증가가 낮게 나타났다(Fig. 5).

비타민 C 전함량 역시 숙성이 진행됨에 따라 Fig. 6에서 보는 바와 같이 감소하는 경향을 보여주었으며 LDPE와 다른 포장재들 사이에 별다른 차이를 보이지 않은 것으로 나타났으나 AC30포장재속 김치가 비타민 C 전함량이 가장 높게 유지되었다. 포장재질에 따른 젖산균의 변화를 보기 위하여 생균수를 측정된 결과 Table 3과 같이 포장재질에 따른 생균수의 차이는 약간 있으나 그다지 크지 않았고 전반적으로 LDPE가 AC30, AC60포장구에 비해 균수가 많은 것으로 나타났다. 저장중 5일째 젖산균의 수가 최대였다가 저장기간이 증가하면서 약간의 감소됨을 보였다. AC30과

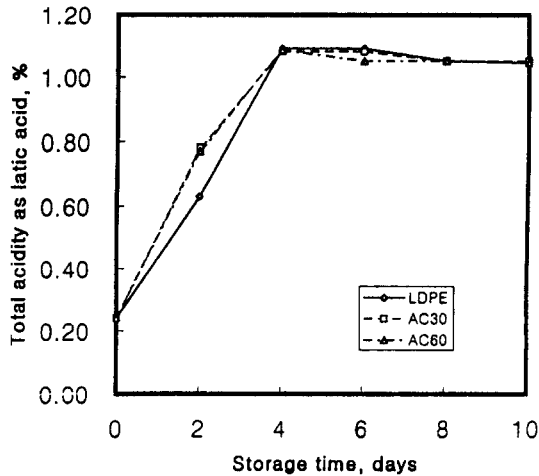


Fig. 5. The changes in titratable acidity of packaged kimchi during storage at 20°C. ¹⁾Film made of low density polyethylene with film thickness of 60 μ. ²⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30 μ. ³⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60 μ.

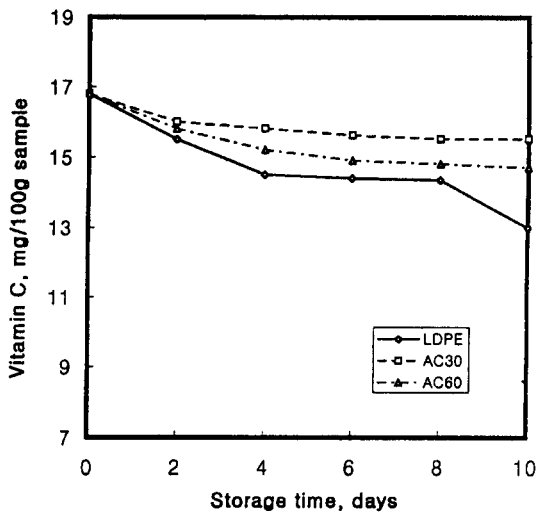


Fig. 6. The changes in vitamin C content of packaged kimchi during storage at 20°C. ¹⁾Film made of low density polyethylene with film thickness of 60 μ. ²⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30 μ. ³⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60 μ.

AC60에서 젖산균 성장이 약간 지연된 이유는 은처리한 소재의 항균작용으로 보여진다.

저장중 김치의 종합적인 기호도는 Table 4와 같았다. 종합적인 기호도는 저장 2일째 가장 높았고 저장기간이 경과하면서 젖산생성으로 인한 강한 신맛으로 인해 기호도가 낮아짐을 볼수 있었다. 저장 2일째는 LDPE

Table 3. The changes in lactic acid bacteria of packaged kimchi during storage at 20°C (Unit: cfu/mL)

Kind of Packaging film	storage days					
	0	2	4	6	8	10
LDPE ¹⁾	1.9×10^6	7.6×10^8	1.6×10^9	5.6×10^8	5.1×10^8	5.0×10^8
AC30 ²⁾	1.9×10^6	6.8×10^8	1.3×10^9	4.2×10^8	4.2×10^8	4.0×10^8
AC60 ³⁾	1.9×10^6	6.2×10^8	1.0×10^9	4.9×10^8	4.9×10^8	4.5×10^8

¹⁾Film made of low density polyethylene with film thickness of 60 μ.

²⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30 μ.

³⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60 μ.

Table 4. Intensity of sensory evaluation of packaged kimchi during storage at 20°C The taste of the kimchi is more favorable if the intensity is high

Kind of Packaging film	storage days					
	0	2	4	6	8	10
LDPE ¹⁾	4.2	5.3	4.7	3.8	3.2	3.0
AC30 ²⁾	4.3	5.0	4.6	4.2	3.8	3.5
AC60 ³⁾	4.2	5.2	4.4	4.1	3.6	3.2

¹⁾Film made of low density polyethylene with film thickness of 60 μ.

²⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30 μ.

³⁾Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60 μ.

의 기호도가 다소 높았으나 저장 6일째는 AC30과 AC60포장재가 LDPE보다 더욱 기호도가 높았고 저장 10일째는 AC30이 가장 좋은 기호도를 보였다. 김치의 맛은 pH나 산도와 상호관계성이 있는 것으로 보이며 pH나 산도가 높은 LDPE는 신맛과 쓴맛을 나타내며 질감이 좋지 않는 것으로 평가되었다. 그러나 pH나 산도가 낮은 AC30, AC60은 김치가 단맛을 내었으며 전체적인 기호도도 대조구인 LDPE에 비해 뛰어났다. 김치는 pH가 4.0-4.5¹⁰⁾에서 가장 알맞은 맛을 내었으며 AC30이 가장 오랫동안 좋은 맛을 유지하였다.

은처리한 소재를 충전한 AC30포장재는 기체투과성이 뛰어나 김치 발효에 의해 발생하는 이산화탄소로 인한 포장재 팽창이 발생하지 않았다. 그러나 LDPE의 경우 10일 경과 후 포장재가 팽창하였다.

요 약

김치포장이 부풀지 않으면서 맛이 유지될수 있는 새로운 재질을 갖는 포장재를 개발하기 위해 식물 성장을 촉진시키는 생리활성능력과 항균력이 뛰어난 것으로 알려진 은처리한 소재를 LDPE필름에 충전하여

포장재를 만든후 김치를 포장하여 20°C저장중 품질변화를 관찰하였다. 이 포장재는 이산화탄소가스와 에틸렌 투과도가 뛰어나 포장재를 부풀게 하지 않았으며 김치냄새방출도 은처리한 소재의 탈취효과로 인해 약간만 방출되었다. pH의 경우에는 김치맛이 가장 좋은 4.0~4.5범위기간이 두배이상 증가되었다. 젖산균의 수에 있어서도 미미하기는 하지만 LDPE의 경우보다 젖산균 성장이 지연됨을 보여주었다. 전체적인 평가로 판단해볼 때 은처리한 소재를 충전시킨 AC30포장재가 LDPE포장재보다 김치저장특성이 뛰어나 김치맛이 상온에서 더 오랫동안 좋은 맛을 유지하였다.

감사의 글

본 연구는 농림수산부 첨단농업기술개발 연구 협약에 의해 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

문헌

1. Lee, S.R.: Fermentation food in Korea, Ewha woman's

- Univ. Press., p.141-150 (1986)
2. Kim, Y.J., Hong, S.I., Park, N.H. and Chung, T.Y.: Effect of packaging material on quality of kimchi during storage (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **26**, 62-67 (1994)
3. Hong, S.I., Park, J.S. and Park, N.H.: Quality changes of commercial kimchi products by different packaging methods (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **27**, 112-118 (1995)
4. Han, E.S.: Quality changes of salted chinese cabbage by packaging methods during storage (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **26**, 283-287 (1994)
5. Kim, K.S., Sun, H.S., Bae, K.W. and Park, C.Y.: Disinfecting effect and growth enhancement of silver coated ceramic powder in vegetables (in Korean). *Korean J. Biotechnol Bioeng.*, **12**, 35-39 (1997)
6. Jung, J.C.: Equilibrium sorption and gas permeability of LDPE film including fine ceramic particles, *M.S Thesis*, Chonnam National Univ., Seoul, Korea (1997)
7. Ku, K.H., Kang, K.O. and Kim, W.J.: Some quality changes during fermentation of kimchi (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **20**, 476-482 (1988)

(1998년 2월 4일 접수)