KOREAN JOURNAL OF PACKAGING SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 30, No. 1 43~51 (2024)
https://doi.org/10.20909/kopast.2024.30.1.43

메타중아황산나트륨을 다공성물질에 함침하여 제조한 비금속류 산소제거제의 산소제거속도 향상 및 식품 포장 적용 연구

정수연 · 이현규 · 유승란*

세계김치연구소

Enhancing the Oxygen Removal Rate for Its Application in Food Packaging Through the Impregnation of Porous Materials with the Non-metallic Oxygen Scavenger Sodium Metabisulfite

Suyeon Jeong, Hyun-Gyu Lee, and Seung Ran Yoo*

World Institute of Kimchi, Gwangju 61755, Republic of Korea

Abstract The addition of oxygen scavengers to food products helps to reduce oxygen exposure, thereby mitigating deterioration, including changes in taste, odor, and color, as well as inhibiting microbial growth. Despite the advantages of the existing non-metallic oxygen removal materials in terms of safety for the human body and suitability for use in microwave ovens, their utilization has been limited due to their slow reaction initiation speed. Therefore, in the current study, sodium metabisulfite was impregnated into various porous media, including halloysite nanoclay, activated carbon, montmorillonite, and silica gel. The oxygen scavenger, produced by impregnating silica gel with sodium metabisulfite, demonstrated a 425% improvement in the initial oxygen removal rate compared to pure sodium metabisulfite. Additionally, sachets containing an oxygen-removing composition with an enhanced oxygen removal rate effectively decreased the oxygen concentration to less than 0.5% on the third day of storage in apple packaging, without elevating carbon dioxide levels. Moreover, it proved effective in preventing the browning of the apple surface. Therefore, the SM/SG oxygen-removal composition can be effectively applied to active food packaging by controlling the oxygen concentration within the packaging.

Keywords Food packaging, Active packaging, Non-metallic oxygen scavenger, Sodium metabisulfite, Porous material

서 론

식품 포장 내부의 산소는 식품과 반응하여 식품의 맛, 색상, 질감, 미생물 생육 촉진, 영양 품질의 손실 등 식품의 열화를 촉진한다[1]. 산소로 인한 식품의 품질열화 방지를 위해 진공포장, 가스치환포장 (MAP, Modified atmosphere packaging), 탈산소제 포장 등이 사용되어왔다[1,2]. 포장 내부의 가스를 제거하는 진공포장과 포장 내부의 기체를 비활성 기체로 치환하는 가스치환포장은 물리적으로 산소를 제거하는 기술이기 때문에 포장이 완료된 종점에서 산소제거 반응도 종료되어 포장재를 밀봉하기 이전까지만 산소가 제거된다[1,3]. 즉 이러한 방식은 포장 내부의 잔존 산소를 완벽하게 제거하는데 한계가 있다[3]. 산소제거 물질을 작은 사쉐에 넣어 포장과 동봉하여 밀봉하는 탈산소제 포장은 포장재 밀봉이 완료된 시점에서부터 산소제거 반응이 시작된다[4]. 탈산소제는 포장 초기 내부에 존재하는 산소를 제거할 뿐만 아니라 외부로부터 지속적으로 투과하여 들어오는 미량의 산소 역시 제거할 수 있는 장점이 있다[4]. 이런 이유로 세 가지 기술 중에서 탈산소제 포장이 유일하게 포장 내 산소제거 함량을 1% 미만으로 줄이고 유지하는 것이 가능하다고 알려져 있다[5].

탈산소제 포장에 사용되는 대표적인 물질은 철계 산소제거제로 저렴한 비용, 원료 획득의 용이성, 높은 산소제거 효율 등 다양한 장점에도 불구하고, 전자레인지와 금속검출기에 사용이 제한되며 부식 반응으로 생성되는 녹으로 인해 인체 안전성 문제가 발생할 수 있다[6]. 이러한 철계 산

*Corresponding Author: SeungRan Yoo
World Institute of Kimchi, Gwangju 61755, Republic of Korea
Tel: +82-62-610-1738; Fax: +82-610-1850
E-mail: sryoo@wikim.re.kr

소제거물질의 단점을 보완하기 위하여 갈산[7], 아스코르빈산[8], α-토코페놀[9] 등 비금속류 탈산소제에 대한 연구가 지속되고 있다. 다양한 비금속류 탈산소제 중 메타중아황산나트륨은 식품 및 음료 분야에서 다양한 상업적 용도로 식품산업에서 널리 사용되며 일반적으로 1959년부터 식품의약국(FDA)에 의해 안전한 식품첨가물질로 승인된 물질이다[10]. 메타중아황산나트륨은 산소제거성능, 항산화, 갈변 방지, 항균 등 다양한 기능이 있는 물질로 알려졌다[10]. 메타중아황산나트륨은 포장 내부의 수분과 반응하여 산소제거 반응이 개시되는 수분의존형 산소제거 물질로 금속류 촉매가 필요한 다른 비금속류 물질들과 달리 금속 촉매 없이도 반응이 개시된다는 장점이 있으나, 초기 산소제거 속도가 느리다는 문제가 있다[11].

산소로 인한 식품의 품질열화를 방지하기 위해서는 포장 내부에 존재하는 산소를 초기에 빠르게 제거하는 것이 매우 중요하며, 물리적 흡착이 가능한 다공성물질과의 함침을 통해 기능성 물질의 반응 속도 및 성능을 향상시키는 많은 연구가 진행되어 왔다[12,13]. 다공성물질 중 할로이사이트[14], 활성탄[15], 몬모릴로나이트[16,17], 실리카겔[18]은 다공성 특성, 높은 비표면적 및 우수한 흡착 성능으로 인해 다양한 기능성 물질의 지지체로 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 비금속 산소 제거 물질인 메타중아황산나트륨을 다공성물질에 함침하여 초기 산소제거 반응 속도를 높이는 것을 목표로 한다. 다공성물질은 메타중아황산나트륨의 고정을 위한 담체 및 반응 개시에 필요한 수분을 흡착하기 위해 사용되었다. 다공성물질의 종류와 메타중아황산나트륨 농도를 달리하여 제조한 산소제거 조성물의 초기 산소제거 속도 및 산소제거 용량을 분석하였으며, 사과 저장실험을 통해 식품 포장 적용 가능성을 평가하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에서 사용된 메타중아황산나트륨 (Cat No. S9000, ≥99%), 할로이사이트 나노클레이 (Cat No. 685445, 입도크기 30-70 nm, 표면적 64 m^2/g), 몬모릴로나이트 K10 (Cat No. 281522, 입도크기 >0.063 mm, 표면적 220-270 m^2/g)는 Sigma-Aldrich Co., Ltd. (Saint Louis, Missouri, USA)에서 구매하였다. 실리카겔 60 (Cat No. 107734, 입도크기 0.063-0.2 nm, 표면적 480-540 m^2/g)은 Merck KGaA (Darmstadt, Germany)에서 구입하였다. 활성탄 (Cat No. 2530-1405, granular 1-4 mesh)은 대정화금 (Gyeonggi, South Korea)에서 구매하였다.

2. 메타중아황산나트륨 함침 다공성 산소제거 조성물 제조

메타중아황산나트륨을 함침한 다공성물질은 Lee[8]의 공정을 일부 수정하여 습식 함침 방법으로 제조하였다. 다공성물질은 105°C의 드라이 오븐 (VS-1202D3; Vision Scientific Co., Ltd., Gyeonggi, South Korea)에 24시간 동안 건조하여 사용하였다. 건조된 다공성물질 50 g을 메타중아황산나트륨 수용액 (15, 30, 45, 60%) 100 mL와 혼합하여 상온에서 24시간 동안 오버헤드 교반기 (SHT-50DX; SciLab Korea Co., Ltd., Seoul, South Korea)를 사용해 교반하였다. 이때 산소 제거 성능 저하 방지를 위해 실리콘 마개를 사용해 반응 용기의 입구를 막아주었다. 생성된 현탁액을 원심분리기 (Avanti® J-E; Beckman Coulter Inc., Brea, California, USA)를 이용하여 7,000 rpm에서 20분 동안 원심분리한 뒤 상층액은 제거하고, 침전물만을 취했다. 침전물은 증류수를 사용해 3회 세척하여 표면에 남아있는 메타중아황산나트륨 포화 용액을 제거하였다. 이후 –80°C의 초저온 냉동고 (CLN-71UWM; Nihon Freezer Co., Ltd., Tokyo, Japan)에서 12시간 동결시킨 다음 동결 건조기 (FD8508; Ilshin Bio Base Co., Ltd., Gyeonggi, South Korea)에서 72시간동안 건조시켜 산소제거 조성물을 완성하였다. 완성된 산소제거 조성물은 산소와의 접촉을 차단하기 위하여 진공 실링기 (AZC-070; Airzero, Gyeonggi, South Korea)와 고차단성 필름을 이용하여 포장하여 보관하였다.

3. 산소제거 조성물의 성능 분석

3.1. 화학적 구조 분석

산소제거 조성물의 화학적 구조는 푸리에변환적외선분광법 (Fourier transform infrared spectroscopy, NicoletTM iS50 FT-IR spectrometer, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, U.S.A.)을 이용하여 측정하였다. ATR (Attenuated total reflectance) 모드로 측정하였으며, 4000-400 cm^{-1} 범위에서 4 cm^{-1} 분해능으로 128 스캔 후 결과 값은 Transmittance(%)로 나타내었다. 산소 제거 조성물의 구조 패턴을 X-ray diffractometer (X'Pert Pro MRD; Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK)로 분석하였다. X-ray source로는 Cu Kα (1.54056 A)를 사용하였으며, 분석 조건은 관전압 40 kV, 관전류 30 mA, 회절각도 5°-50°, 스캔 속도는 7.5°/min로 하였다.

3.2. 산소제거 성능 분석

산소 제거 조성물의 성능 분석을 위해 시료 1g을 정량하여 산소 차단성이 우수한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 캔 (330 ml) 내부에 증류수 10 ml와 함께 담았다. 이때, 산소 제거 조성물은 폴리스티렌 (PS) 용기에 따로 담아 물과 직접적으로 닿지 않도록 했다. 헤드스페이스 가스 분석기 바늘이 관통되도록 기밀 고무막이 부착된 알루미늄 (Al) 뚜껑으로 밀봉하여 시밍기 (SSM 101; SingSingCan Co., LTD., Gyeonggi, South Korea)를 사용해 최종적으로 캔을 제조하

였다. 완성된 캔은 25ºC에 보관하였고, 헤드스페이스 가스 분석기 (GS3 micro; Systech Illinois, Illinoi, USA)를 사용하여 캔 내부 산소 농도를 측정하였다. 저장 0일차의 가스 조성은 대기 조성과 같은 값인 O_2 = 20.90%, CO_2 = 0.30%, N_2 = 78.80%의 값과 같다. 3개의 시료로 반복 실험하였으며, 평균값을 사용해 계산하였다. 산소제거 용량 및 포장 내 산소량은 아래 식을 사용해 계산하였으며, 초기 산소제거 속도는 산소제거 반응 개시 후 6시간까지의 물질 1 g이 보유한 시간 당 산소 제거 속도를 계산하였다.

$$\text{포장 내 산소량 } (ml) = \text{용기부피 (ml)} \times \text{포장 내 산소 비율 } (\%)$$

$$\text{산소제거용량}\left(\frac{ml}{g}\right) = \frac{\text{반응 전산소량}(ml) - \text{반응후 산소량}(ml)}{\text{산소제거 물질량}(g)}$$

3.3. 형태학적 분석

산소 제거 조성물의 형태학적 분석을 위하여 주사전자현미경 (SEM, Scanning electron microscopy) 분석을 실시하였으며, JSM-7500F field emission-SEM (JEOL, Ltd., Tokyo, Japan)을 사용해 분석하였다. 투과전자현미경 (TEM, Transmission electron nicroscope) 분석은 JEM-2010 (JEOL, Ltd., Tokyo, Japan)를 사용해 분석하였다.

4. 산소제거 조성물의 식품포장 적용 가능성 평가

제조한 산소제거 조성물의 식품포장 적용 가능성 평가를 위해 사과 포장 내부에 산소제거 조성물을 담아 저장실험을 실시하였다. 산소제거 조성물 2, 3, 5, 10, 15 g을 투습, 방수 소재인 Tyvek 원단 (Tyvek® 1073B, DuPont™, Wilmington, Delaware, USA)으로 만든 사쉐 (6 cm × 7 cm)에 담아 임펄스 히트 실러 (NT400-2; HANATO, Gimcheon, South Korea)를 사용해 밀봉하여 식품 포장에 동봉 가능한 사쉐 타입의 산소제거제를 제조하였다. 제조한 산소제거 기능성 사쉐를 사과 1/8 조각 2개와 함께 폴리프로필렌 트레이 (PP tray, 550 ml)에 담은 뒤 폴리에틸렌 리드 필름 (Polyethylene lid film, 52 μm)로 밀봉한 뒤 25ºC에서 3일 동안 저장하며, 트레이 내부의 기체조성 및 사과 외관 변화를 살펴보았다. 트레이 내부 기체조성은 헤드스페이스 가스 분석기 (GS3 micro; Systech Illinois, Illinoi, USA)를 사용하여 측정하였다.

5. 통계처리

모든 실험은 3번씩 반복 수행하였으며, 데이터는 평균값 ±표준편차로 나타내었다. 통계적 비교를 위해 일원 분산 분석과 Tukey의 다중 범위 비교 테스트 ($p < 0.05$)를 Excel 2013 (Microsoft Co., USA)과 Minitab 21 (Minitab LLC. Pennsylvania, USA)를 이용하여 수행하였다.

결과 및 고찰

1. 산소제거 기능성 조성물의 제조 확인 및 산소제거 성능 분석

포장 내부에 산소로 인한 식품의 품질 열화를 방지하기 위한 산소제거 포장 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 메타중아황산나트륨은 비금속 산소제거 물질 중 다른 산소 제거물질보다 낮은 비용, 안전성 및 우수한 산소제거 성능으로 인해 본 연구의 산소제거 물질로 활용했다[10,19]. 특히, Lee[11]의 연구에 따르면 메타중아황산나트륨을 사용해 제작한 사쉐의 경우 기존 탈산소제와 비교했을 때 높은 RH 조건에서 경쟁력 있는 산소제거 성능을 지니고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나, 우수한 산소제거 용량과 달리 메타중아황산나트륨을 사용한 탈산소제의 초기 산소제거 속도가 느리다는 단점이 존재했다[11]. 탈산소제 개발에 있어서 산소제거 용량뿐만 아니라 초기 산소제거 속도를 조절하는 것은 매우 중요한 요인이며, 특히 산소와의 반응으로 인한 식품 표면의 변색이 발생하는 경우 포장 내부의 산소를 빠르게 제거해주는 것이 필수적이다[12]. 이러한 문제를 해결하고자, 산소제거 기능성 물질인 메타중아황산나트륨을 다공성물질인 할로이사이트 나노클레이, 활성탄, 몬모릴로나이트, 실리카겔에 함침 시킨 산소제거 조성물을 제조하였다.

제조한 메타중아황산나트륨 함침 다공성물질의 화학적 구조 분석을 위해 푸리에 변환 적외선 분광법 (FT-IR, Fourier-transform infrared spectroscopy)을 실시했으며, 분석결과는 Fig. 1에 나타내었다. 메타중아황산나트륨 및 다공성물질 4종은 반응 전 물질을 대상으로 분석하였으며 함침한 다공성물질 4종은 60% 메타중아황산나트륨으로 제조한 산소제거 조성물을 분석하였다. 반응 전 메타중아황산나트륨은 1060 cm^{-1}에서 대칭 S = O 피크를 나타냈으며, 970 cm^{-1}, 650 cm^{-1} 피크에서 각각 황산염 이온 (S-O 비대칭 신축진동)과 설폰산 그룹 (S-O 신축진동)의 고유 피크를 나타냈다[10, 20]. 할로이사이트의 900 cm^{-1} 및 3695 cm^{-1}의 특정 흡수 밴드는 Al-O-OH 굽힘 및 O-H 신축으로 인한 고유 피크이며, 1020 cm^{-1}에서 발견된 할로이사이트의 특정 평면 내 신축 진동은 Si-O-Si의 존재로 인한 것이다[21]. 할로이사이트는 메타중아황산나트륨 함침 후에도 일부 피크 변화를 제외하고는 할로이사이트의 고유 피크 특성을 대부분 유지했다. 할로이사이트의 고유 피크 중 3550 cm^{-1} 및 1650 cm^{-1} 피크가 사라졌으며, 1170 cm^{-1}과 650 cm^{-1}에서 메타중아황산나트륨 피크가 새롭게 발견되었다. 활성탄은 단일 피크를 나타내지 않았으며, 이는 기존 문헌과 일치한다[22]. 함침한 활성탄은 1270 cm^{-1}, 1230 cm^{-1}, 1048 cm^{-1}, 613 cm^{-1} 및 510 cm^{-1}에서 메타중아황산나트륨의 고유 피크가 확인되었

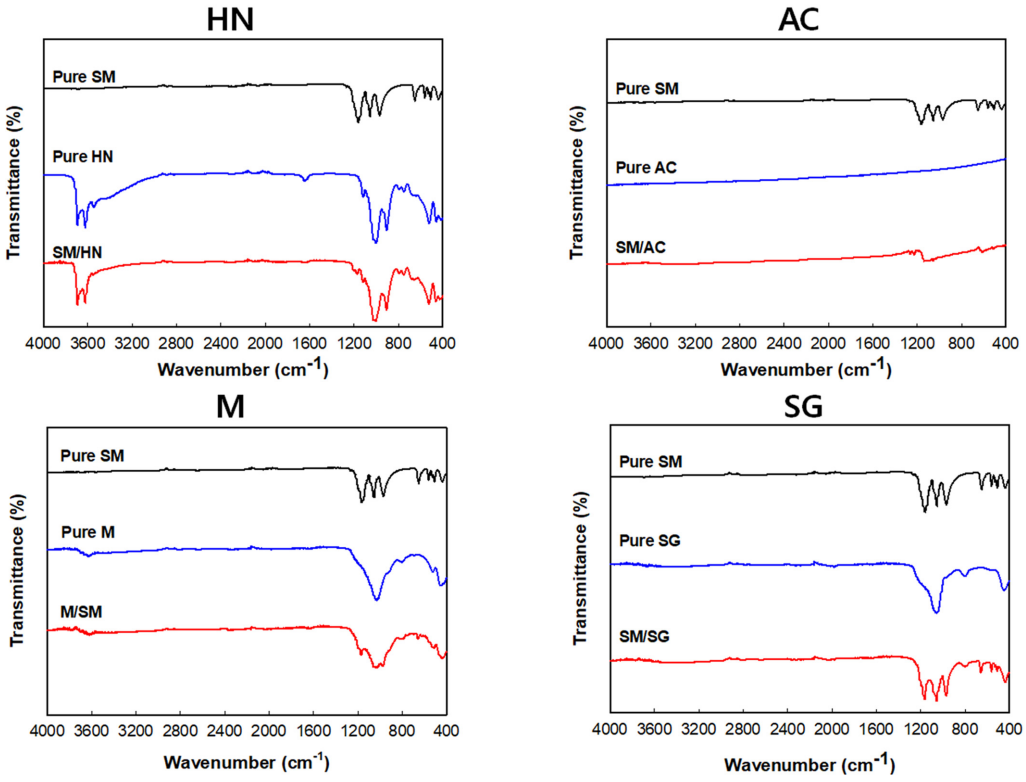

Fig. 1. FT-IR spectra of sodium metabisulfite impregnation porous materials.
Abbreviations: SM, sodium metabisulfite; HN, halloysite nanoclay; AC, activated carbon; M, montmorillonite; SG, silica gel.

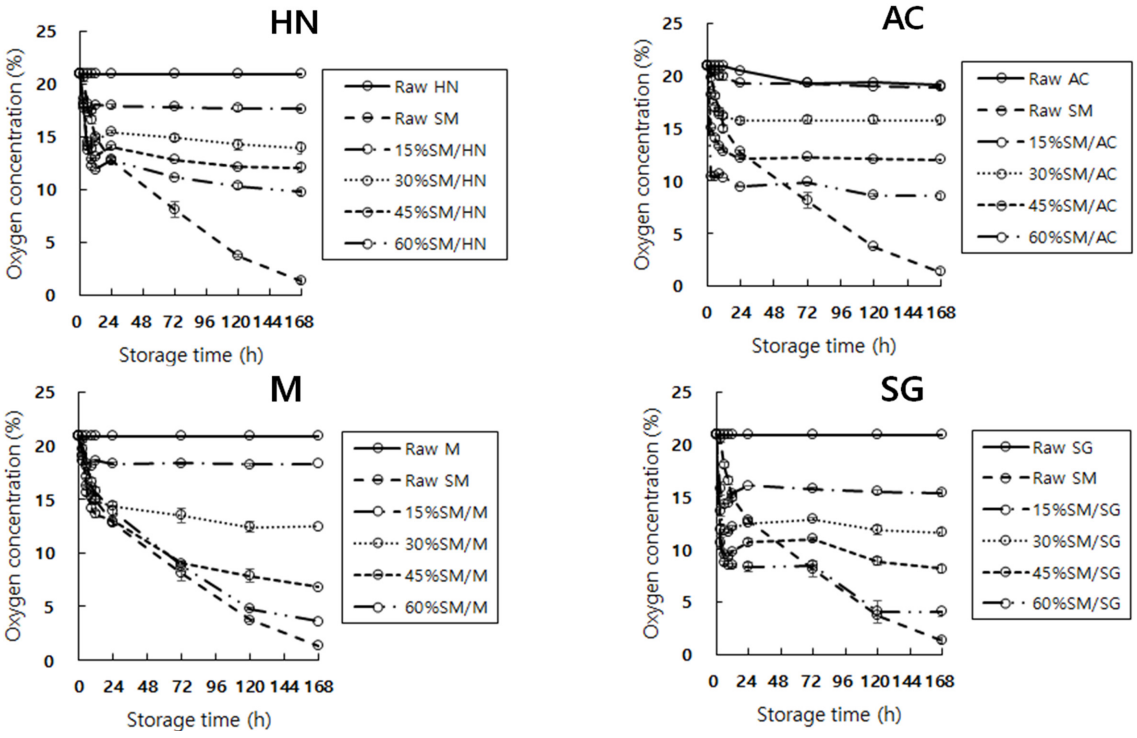

Fig. 2. Oxygen scavenging properties of sodium metabisulfite impregnation porous materials.
Abbreviations: SM, sodium metabisulfite; HN, halloysite nanoclay; AC, activated carbon; M, montmorillonite; SG, silica gel

다. 몬모릴로나이트 1030 cm^{-1}의 강한 밴드는 Si-O 신축 진동과 관련이 있는데, 이는 몬모릴로나이트 점토 표면에 다수의 실라놀 (SiOH) 그룹이 있음을 나타내며, 455 cm^{-1} 밴드는 Si-O-Mg에 해당될 수 있다[23]. 메타중아황산나트륨 함침한 몬모릴로나이트는 1165 cm^{-1}, 970 cm^{-1} 및 655 cm^{-1}에서 메타중아황산나트륨의 피크가 발견되었다. 실리카겔의 FT-IR 스펙트럼은 Si-O-Si 그룹의 굽힘 진동에 해당되는 460 cm^{-1} 피크를 나타내며, 1055 cm^{-1}와 805 cm^{-1} 두 개의 강한 밴드는 각각 전형적인 반대칭 및 대칭 Si-O-Si 신축 진동에 기인한다[24]. 다공성물질의 고유 피크와 유사하게 나타난 다른 물질과 달리 메타중아황산나트륨 함침한 실시카겔은 메타중아황산나트륨의 피크가 더욱 두드러지게 나타났다. 모든 산소제거 조성물에서 함침 후 메타중아황산나트륨과 다공성물질의 특성이 동시에 존재하는 것을 확인하였으며, 이를 통해 산소제거 조성물 제조 시, 메타중아황산나트륨이 4가지 다공성물질에 제대로 함침되었다고 판단하였다. 또한, 모든 산소제거 조성물에서 3000 cm^{-1} 대의 피크에서 -OH 피크가 발견되지 않았는데, 이는 제조한 다공성물질 내부 기공에 존재하던 수분이 건조를 통해 성공적으로 제거된 것으로 판단된다.

본 연구에서는 4가지 종류의 다공성물질과 15, 30, 45, 60% 농도의 메타중아황산나트륨 수용액을 사용하여 총 16개의 산소제거 조성물을 제조하였으며, 제조한 메타중아황산나트륨 함침 다공성물질의 산소제거 성능 평가 결과는 Fig. 2와 Table 1에 나타냈다. 탈산소제의 종류는 자가반응형과 수분의존형으로 나뉘는데 자가반응형은 사쉐 내부에 수분이 들어있어 자체적으로 반응이 개시되는 방식이고, 수분의존형은 식품에서 수분을 흡수하여 반응이 개시되는 방식이다[3, 12]. 메타중아황산나트륨의 산소제거 메커니즘은 수분에 의해 반응이 개시되는 산화반응으로 기반으로 한다[11]. 메타중아황산나트륨 (Sodium metabisulfite, $Na_2S_2O_5$)은 수분과 반응하여 아황산수소나트륨 (Sodium bisulfite, $NaHSO_3$)이 되고, 아황산수소나트륨은 산소와 반응하여 최종적으로 황산수소나트륨 (Sodium bisulfate, $NaHSO_4$)가 된다[11]. 따라서, 메타중아황산나트륨은 포장 내 존재하는 수분과 반응하여 산소제거 성능이 개시되며, 수분 흡착이 가능한 다공성물질과의 함침을 통해 메타중아황산나트륨의 반응 개시가 더욱 빠르게 일어날 수 있었을 것으로 예상된다.

반응 전 다공성물질 4종은 활성탄을 제외하고는 단일 물질로는 산소제거 성능을 보이지 않았다. 활성탄 역시 포장 내 산소 농도를 미세하게 줄이기는 하였으나, 단일 물질로는 산소제거 성능을 크게 보이지 않았다. 메타중아황산나트륨을 함침한 할로이사이트와 활성탄은 비슷한 산소제거 패턴을 보였다. 산소제거 반응 개시 후 6시간 까지의 초기 산소제거 속도는 반응 전 메타중아황산나트륨은 시간당 1.58 ml를 제거하였으나 60% 메타중아황산나트륨을 함침한 할로이사이트와 활성탄은 각각 시간당 3.92 ml와 5.78 ml를 제거하여 속도가 크게 향상되는 것을 확인하였다. 그러나, 반응 종료 시 산소제거 용량을 비교했을 때 기존 메타중아황산나트륨은 1 g 당 64.58 ml를 제거할 수 있었으나, 할로이사이트와 활성탄은 각각 36.80 ml, 40.73 ml로 산소제거 용량이 절반 수준으로 감소하였다. 몬모릴로나이트에 함침한 메타중아황산나트륨의 경우 원물질과 비슷한 패턴을 보였으며, 초기 산소 제거 속도를 크게 향상시키지 못했다. 실리카겔에 메타중아황산나트륨을 함침하여 제조한 산소제거 조성물 (SM/SG)의 경우 메타중아황산나트륨 단일물질 대비 초기 산소제거 속도가 425% 향상되었을 뿐만 아니라 다른 물질과 비교하여 산소제거 용량도 높게 나타났다. 따라서, 실리카겔을 산소제거 조성물 제조 시 최적 담체로 선정했다. 일반적으로 다공성물질의 입자크기는 표면적에 영향을 미치며, 다공성물질의 흡착성능은 높은 표면적에 기인한다[24]. 본 연구에서 사용한 다공성물질 4종 중 실리카겔은 입자크기가 가장 작고 (0.063-0.2 nm) 높은 표면적 (480-540 m^2/g)를 지닌 물질이며, 친수성 특성을 지니고 있

Table 1. Oxygen scavenging properties of sodium metabisulfite impregnation porous materials

Oxygen scavenging material	Initial oxygen removal rate (ml/h)	Oxygen scavenging capacity (ml/g)
Pure SM*	1.58±0.13^{j}	64.58±0.92^{a}
15% SM/HN	1.98±0.05^{i}	10.89±0.33^{i}
30% SM/HN	3.56±0.08^{f}	22.99±1.88^{g}
45% SM/HN	3.72±0.03^{ef}	29.26±1.37^{f}
60% SM/HN	3.92±0.03^{e}	36.80±0.74^{e}
15% SM/AC	0.22±0.19^{k}	6.49±1.33^{j}
30% SM/AC	2.18±0.14^{i}	16.94±1.56^{h}
45% SM/AC	3.78±0.14^{ef}	29.26±0.19^{f}
60% SM/AC	5.78±0.05^{c}	40.73±0.80^{d}
15% SM/M	1.41±0.03^{j}	8.58±0.33^{ij}
30% SM/M	2.57±0.03^{h}	27.83±2.48^{f}
45% SM/M	2.93±0.14^{g}	46.61±1.24^{c}
60% SM/M	2.07±0.08^{i}	57.18±1.00^{b}
15% SM/SG	3.61±0.03^{f}	18.26±1.01^{h}
30% SM/SG	5.04±0.08^{d}	30.58±1.25^{f}
45% SM/SG	6.26±0.06^{b}	41.95±1.24^{d}
60% SM/SG	6.71±0.08^{a}	55.52±1.71^{b}

Values are the mean±standard deviation (n=3).
*Abbreviations: SM, sodium metabisulfite; HN, halloysite nanoclay; AC, activated carbon; M, montmorillonite; SG, silica gel
[a-k]Values with different lowercase letters within a column are statistically different as per Tukey test (p<0.05).

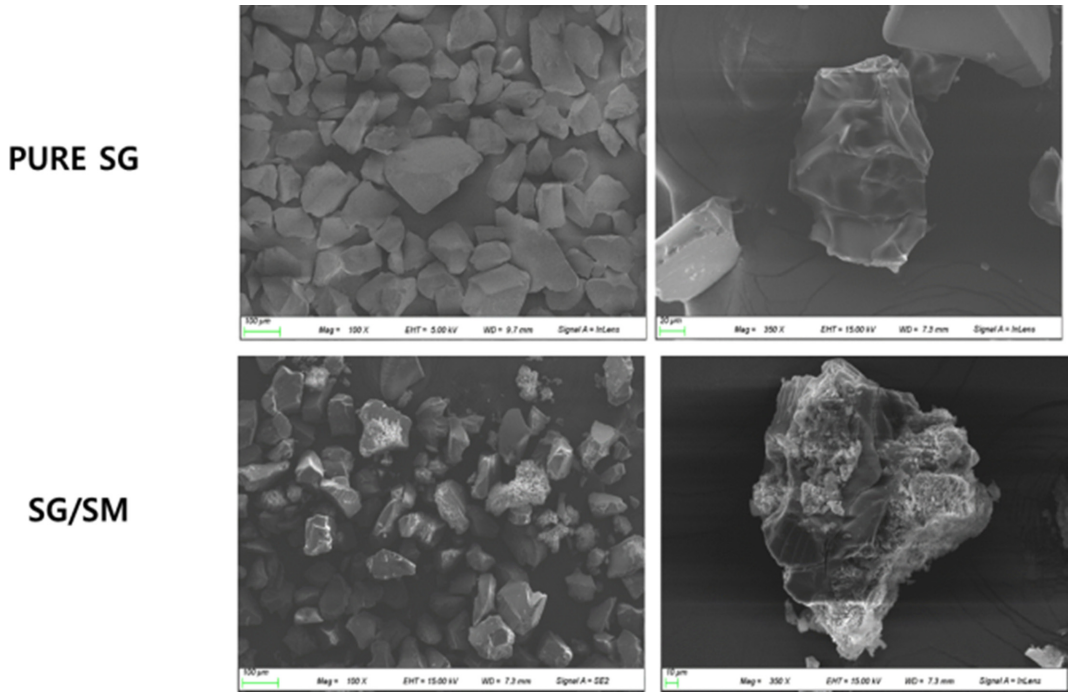

Fig. 3. Scanning electron microscopy (SEM) images of sodium metabisulfite impregnation porous materials. Abbreviations: SM, sodium metabisulfite; SG, silica gel

어 산소제거 반응 개시에 필요한 수분 흡착을 통해 초기 산소제거 속도를 성공적으로 향상시킨 것으로 판단된다. 실리카겔에 함침한 메타중아황산나트륨은 1차적으로 산소제거 반응이 일어난 뒤 2차 산소제거 반응이 일어났다. 이는 실리카겔 표면에 붙어있는 메타중아황산나트륨 입자가 1차적으로 산소와 반응하고, 실리카겔 내부에 함침되어있는 메타중아황산나트륨이 2차적으로 반응하였기 때문으로 추측된다. 이는 메타중아황산나트륨을 함침한 실리카겔 조성물

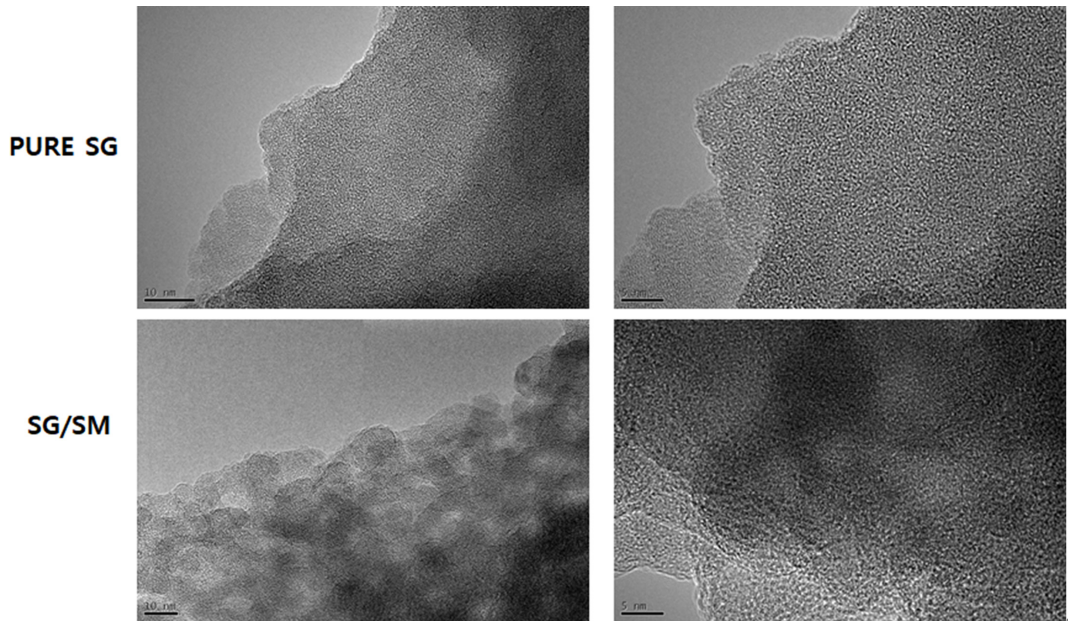

Fig. 4. Transmission Electron Microscope (TEM) images of sodium metabisulfite impregnation porous materials. Abbreviations: SM, sodium metabisulfite; SG, silica gel

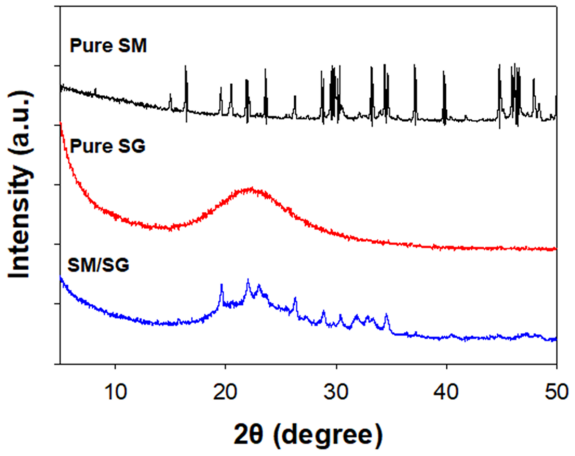

Fig. 5. X-ray diffraction graph of sodium metabisulfite impregnation silica gel (SM/SG).
Abbreviations: SM, sodium metabisulfite; SG, silica gel

의 SEM 및 TEM 분석 결과와도 일치한다.

또한, 메타중아황산나트륨 수용액의 농도가 15%에서 60%로 증가할수록 초기 산소제거 속도 및 산소제거 용량이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 60% 메타중아황산나트륨과 실리카겔을 사용해 제조한 산소제거 조성물을 최적 물질로 선정하였다. 최적 산소제거 기능성 조성물로 선정한 SM/SG의 추가적인 특성 분석을 실시하였으며, 형태학적 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. SEM (Scanning Electron Microscope) 이미지 분석을 통해 실리카겔은 여러 문헌에서 보고한 바와 유사하게 불규칙한 덩어리 형태를 보였으며, 개발 산소제거 조성물의 형태는 실리카겔 표면에 메타중아황산나트륨이 부착되어있음을 확인하였다[19]. 또한, 다공성물질 내부에 산소제거물질의 함침 여부를 확인하고자 TEM (Transmission electron microscopy) 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 함침한 산소제거 조성물은 반응 전 실리카겔과 달리 어두운 구체를 보여준다. 이는 메타중아황산나트륨이 실리카겔에 함침되어 내부에 존재하기 때문이다. 투과광 현미경에서 이미지 내 강도의 변화는 표본의 서로 다른 영역 내에서 광자 흡수의 차이로 인해 발생하며 이는 원자 번호 Z에 따라 달라지며, Z가 높을수록 투과광은 낮아진다[25]. 실리카겔은 이산화규소 (SiO_2, Si 원자번호=14, O 원자번호=8)로 구성된 다공성물질이며 메타중아황산나트륨 ($Na_2S_2O_5$, Na 원자번호=11, S 원자번호=16, O 원자번호=8)보다 가벼운 물질이다. X선 회절분석 (X-ray diffraction, XRD) 분석 결과는 Fig. 4에 나타내었다. XRD 분석을 통해 2θ 22–27°에서 실리카겔의 특징적인 넓은 피크를 확인했으며, 이는 실리카겔이 무결정상을 가지고 있음을 나타낸다[26]. 산소제거 기능성 조성물은 실리카겔과 유사한 패턴을 보였으나 19.5°, 21.9°, 26.2°, 28.8°, 30.3°, 33.2°, 34.5°에서 메타중아황산나트륨의 고유 피크가 발견되었다. 이를 통해 메타중아황산나트륨 함침 실리카겔 조성물이 성공적으로 제조되었음을 확인하였다.

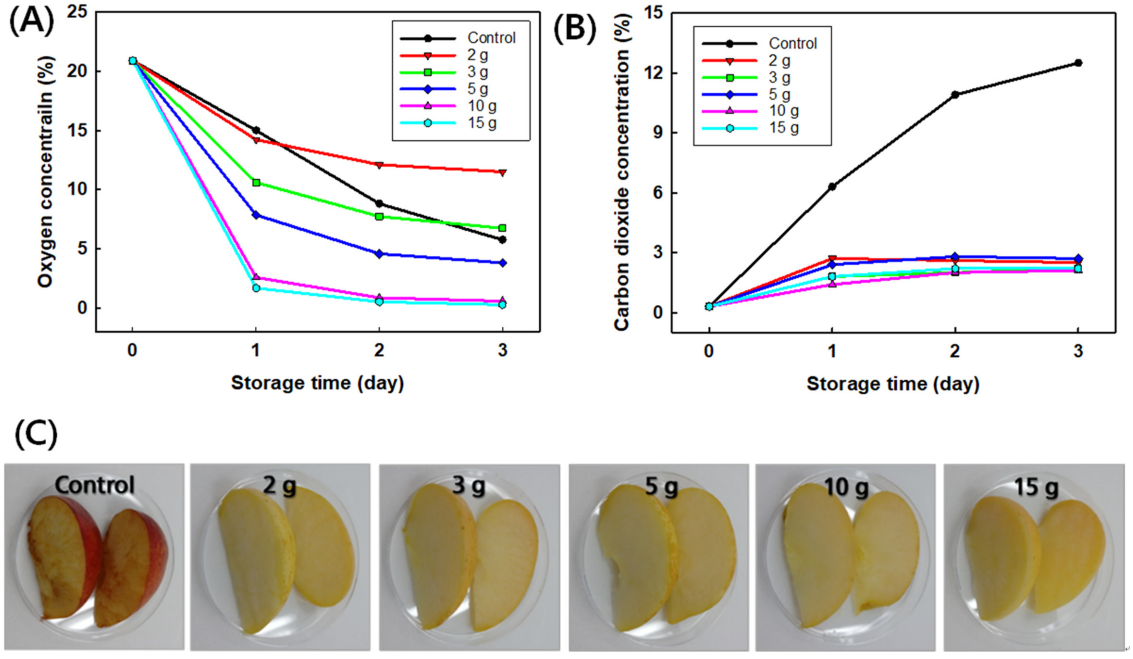

Fig. 6. Effects on the oxygen-scavenging sachets (SM/SG) on oxygen scavenging capacity of fresh-cut apple during storage at 25°C for 3 days.
Abbreviations: SM, sodium metabisulfite; SG, silica gel

2. 산소제거 조성물의 식품 포장 적용 가능성 분석

개발한 산소제거 기능성 조성물의 식품포장 적용 가능성은 사과의 저장실험을 통해 평가했으며, 분석 결과는 Fig. 6에 제시하였다. 메타중아황산나트륨과 실리카겔의 함침을 통해 제조한 산소제거 조성물을 용량 별로 (2, 3, 5, 10, 15 g) 사쉐 안에 적재하여 사쉐 형태의 산소제거제를 제조하였으며, 이를 사과 (신선편이 식품) 포장에 동봉하였다. 산소제거 물질이 동봉되어 있지 않은 대조군의 경우 저장 3일차까지 산소는 20.9%에서 5.7%로 점차적으로 감소하였으며, 이산화탄소는 0.3 %에서 12.5%로 꾸준히 증가하였다. 이는 사과의 호흡에 의한 것으로 산소의 감소와 이산화탄소 생성이 1:1로 이루어지고 있음을 나타낸다. 또한, 산소제거제가 들어있지 않은 사과 포장의 경우 사과 표면에 갈변 현상이 발견되었다. 사과를 포함한 신선하게 자른 과일 및 채소의 모양과 색상은 중요한 품질 특성이며, 갈변은 상품의 품질을 저해시키는 요인으로 작용한다. 갈변 반응은 효소적 갈변과 비효소적 갈변으로 분류되며, 효소적 갈변은 갓 자른 사과의 변색에 기여하는 주요 반응으로 알려져 있다[27]. 이러한 색상 변화는 사과에 풍부하게 존재하는 폴리페놀이 폴리페놀 산화효소 (PPO, Polyphenol oxidase) 효소에 의해 촉진되어 산화반응을 일으키기 때문에 발생한다[28].

산소제거제가 동봉된 사과 포장의 경우 저장 1일차에 모든 용량에서 사과의 호흡 속도보다 빨리 산소를 제거하는 것을 확인할 수 있었으며, 저장 3일차에 산소제거 물질이 10g, 15g 용량 동봉된 탈산소제는 포장 내부의 산소 농도를 1% 이내로 제어하였다. 또한, 모든 용량에서 이산화탄소 농도 증가를 효과적으로 억제했다. 또한, 사과 표면의 갈변을 육안으로 확인하였을 때도 산소제거제가 동봉된 포장의 사과 슬라이스가 대조군 (산소제거제 미동봉)에 비해 확연히 갈변이 억제되었음을 확인하였다. 산소는 산화 반응과 PPO 활성에 중요한 요소이며, 개발한 산소제거 조성물의 산소 흡수 능력이 잠재적으로 사과 표면의 갈변을 방지한 것으로 판단된다[27]. 대표적인 아황산염인 메타중아황산나트륨은 산소제거 성능 외에도 PPO 활성을 억제하고 PPO 촉매 작용으로 생성된 퀴논과 같은 중간 생성물과 상호 작용하여 색소 생성을 방지할 수 있다[29]. 실제로 갈변을 방지하기 위해 사용되는 다양한 산화 방지제 중 아황산염은 가장 효과적이고 저렴한 물질로 알려져 있다[30].

결 론

본 연구에서는 메타중아황산나트륨을 산소제거 물질로 사용하여 다공성물질과의 함침을 통해 초기 산소제거 반응 속도를 향상시키고자 하였다. 다공성물질로는 할로이사이트, 활성탄, 몬모릴로나이트, 실리카겔을 사용하였으며, 4가지 농도의 메타중아황산나트륨 수용액을 사용해 총 16개의 산소제거 조성물을 제조하였다. 다공성물질 종류와 관계없이 모든 산소제거 조성물에서 메타중아황산나트륨의 농도가 15%에서 60%로 증가하면서 산소제거 용량은 점차적으로 증가하였으며, 몬모릴로나이트를 제외한 다른 다공성물질은 메타중아황산나트륨 농도가 증가함에 따라 초기 산소제거 속도가 향상되었다. 할로이사이트와 활성탄을 사용해 제조한 산소제거 조성물은 초기 산소제거 속도가 단일물질 대비 각각 약 248%와 366%로 상승하였으나, 산소제거 용량이 절반 수준으로 감소하였다. 몬모릴로나이트의 경우 초기 산소제거 속도를 크게 증가시키기 못하였다. 실리카겔을 사용해 함침한 산소제거 조성물의 초기 산소제거 속도가 단일물질 대비 425% 향상되어 가장 우수한 성능을 보였다. 산소 제거 용량 역시 55.52 ml/g으로 다른 다공성물질에 비해 높게 나타났다. 이는 실리카겔이 다른 다공성물질과 비교하여 높은 표면적을 갖고 있기 때문으로 판단되며, 보다 정확한 비교를 위하여 다공성물질의 기공 크기와 분포에 따라 산소제거제의 함침량과 산소제거 성능 변화에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다. 화학적 구조분석 및 형태학적 분석을 통해 메타중아황산나트륨이 실리카겔 내부에 성공적으로 함침 되었음을 확인하였다. 개발한 산소제거 조성물의 식품 포장 적용 가능성을 확인하고자 사과 저장실험을 실시하였으며, 포장 내 산소를 효과적으로 제거하고 이산화탄소의 증가를 억제하는 것을 확인하였다. 또한, 포장한 사과 표면의 갈변을 효과적으로 방지하였다. 이를 통해 개발한 산소제거 조성물의 식품포장으로서의 응용 가능성을 확인하였다. 개발한 산소제거 조성물은 향후 수분이 함유된 다양한 식품군에 적용이 가능할 것으로 판단되며, 산소와 반응해 표면이 변색되기 쉬운 육류와 같은 식품군이나 갈변 현상이 발생하는 신선편의 절단 과일과 같은 식품군에 사용할 경우 더욱 효과적일 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 세계김치연구소 기관고유사업 (KE2402-2-1)의 연구비 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

1. Gaikwad, K.K. and Lee, Y.S. 2016. Novel natural phenolic compound-based oxygen scavenging system for active packaging applications. Journal of Food Measurement and Characterization, 10: 533-538.
2. Dey, A. and Neogi, S. 2019. Oxygen scavengers for food packaging applications: A review, 90: 26-34.
3. Cruz, R.S., Camilloto, G.P. and dos Santos Pires, A.C. 2012. Structure and Function of Food Engineering Chapter 2, Oxygen Scavengers: An Approach on Food Preservation, 21-42.

4. Janjarasskul, T. and Suppakul, P. 2018. Active and intelligent packaging: the indication of quality and safety. Critical reviews in food science and nutrition, 58: 808-831.
5. Byun, Y., Bae, H.J., and Whiteside, S. 2012. Active warm-water fish gelatin film containing oxygen scavenging system. Food hydrocolloids, 27: 250-255.
6. Gaikwad, K.K., Singh, S. and Lee, Y.S. 2018. Oxygen scavenging films in food packaging. Environmental Chemistry Letters, 16: 523-538.
7. Ahn, B.J., Gaikwad, K.K. and Lee, L.S. 2016. Characterization and properties of LDPE film with gallic-acid-based oxygen scavenging system useful as a functional packaging material. Journal of Applied Polymer Science, 133(43): 1-8.
8. Lee, J.S., Chang, Y., Lee, E.S., Song, H.G., Chang, P.S. and Han, J. 2018. Ascorbic Acid?Based Oxygen Scavenger in Active Food Packaging System for Raw Meatloaf. Journal of food science, 83: 682-688.
9. Scarfato, P., Avallone, E., Galdi, M.R., Maio, L. Di., and Incarnato, L. 2017. Preparation, characterization, and oxygen scavenging capacity of biodegradable α-tocopherol/PLA microparticles for active food packaging applications. Polymer Composites, 38: 981-986.
10. Jeong, S., Lee, H.G., Cho, C.H. and Yoo, S.R. 2020. Characterization of multi-functional, biodegradable sodium metabisulfite-incorporated films based on polycarprolactone for active food packaging applications. Food Packaging and Shelf Life, 25: 1-9.
11. Lee, J.S., Jeong, S., Lee, H.G., Cho, C.H. and Yoo, S.R. 2018. Development of a sulfite-based oxygen scavenger and its application in kimchi packaging to prevent oxygen-mediated deterioration of kimchi quality. Journal of Food Science, 83(12): 3009-3018.
12. Feng, S., Luo, Z., Shao, S., Wu, B. and Ying, T. 2013. Effect of relative humidity and temperature on absorption kinetics of two types of oxygen scavengers for packaged food, International Journal of Food Science &Technology, 48: 1390-1395.
13. Cardona, E.D., Noriega, M.D.P. and Sierra, J.D. 2011. Oxygen scavengers impregnated in porous activated carbon matrix for food and beverage packaging applications. Journal of Plastic film and Sheeting, 28(1): 63-78.
14. Maziarz, P., Matusik, J., Leiviska, T., Straczek, T., Kaqusta, C., Woch, W.M., Tokarz, W. and Gorniak, K. 2019. Toward highly effective and easily separable halloysite-containing adsorbents: The effect of iron oxide paricles impregnation and new insight into As(V) removal mechanisms. Separation and purification technology, 210: 390-401.
15. Zakaria, R., Jamalluddin, N.A. and Bakar, M.Z.A. 2021. Effect of impregnation ration and activation temperature on the yield and adsorption performance of mangrove based activated carbon for methylene blue removal. Results in Materials, 10: e100183.
16. Alekseeva, O., Noskov, A., Grishina, E., Ramenskaya, L., Kudryakova, N., Ivanov, V. and Agafonov, A. 2019. Structure and thermal properties of montmorillonite/ionic liquid composites. Materials, 12(16): e2578.
17. Sliwa, M., Samson, K., Ruggiero-Mikolajczyk, M., Zelazny, A. and Grabowski, R. 2014. Influence of montmorillonite K10 modification with tungstophosphoric acid on hybrid catalyst activity in direct dimethyl ether synthesis from syngas. Catalysis Letters, 144: 1884-1893.
18. Li, X., Li, Z., Xia, Q. and Xi, H. 2007., Effects of pore sizes of porous silica gels on desorption activation energy of water vapour. Applied Thermal Engineering, 27: 869-876.
19. Wang, Y.M., Liu, S.W., Xiu, Z., Jiao, X.B., Cui, X.P. and Pan, J. 2006. Preparation and photocatalytic properties of silica gel-supported TiO_2. Materials Letters, 60: 974-978.
20. Trojanowska, D.J., Suarato, G., Braccia, C., Armirotti, A., Fiorentini, F., Athanassiou, A. and Perotto, G. 2022. Wool keratin nanoparticle-based micropatterns for cellular guidance applications. Applied Nano Materials, 5: 15272-15287.
21. Barot, T., Rawtani, D. and Kulkarni, P. 2020. Physicochemical and biological assessment of silver nanoparticles immobilized halloysite nanotubes-based resin composite for dental applications. Heliyon, 6: e03601.
22. Jeong, S., Lee, H.G., Lee, S.Y. and Yoo, S.R. 2024. Preparation of food active pacakging materials based on calcium hydroxide and modified porous medium for reducing carbon dioxide and kimchi odor. Journal of Food Science, 89: 419-434.
23. Ouardi M.e., Laabd, M., Oualid, H.A., Brahmi, Y., Abaamrane, A., Elouahli, A., Addi, A.A., Laknifli, A. 2019. Efficient removal of p-nitrophenol from water using montmorillonite clay: insights into the adsorption mechanism, process optimization, and regeneration. Environmental Science and Pollution Research, 26: 19615-19631.
24. Shukla, N., Debnath, A., Banerjee, S. 2022. Sonochemical synthesis of silica supported iron nanoparticles for enhanced removal of Cr(VI) species from aqueous medium. Nanotechnology for Environmental Engineering, 7: 11-22.
25. Adetola, O., Little, I., Mohseni, R., Molodyi, D., Bohvan, S., Golovko, L. and Vasiliev A. 2017. Synthesis of mesosilica gels with embedded heteropolyacids. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 81: 205-213.
26. Ni'mah, Y.L., Yuningsih, N.E. and Suprapto, S. 2023. The adsorption of Pb (II) using silica gel synthesized from chemical bottle waste: Optimization using box-behnken design. Journal of Renewable Materials, 11(6): 2913-2924.
27. Jeong, S., Lee, H.G. and Yoo, S.R. 2024. Effect of catalyst carrier type and concentration on oxygen-scavenging property and characteristics of iron-based active films. Food Science and Biotechnology, https://doi.org/10.1007/s10068-024-01520-4.
28. Wang, X., Zhang, X., Jia, P., Luan, H., Qi, G., Li, H. and Guo, S. 2023. Transcriptomics and metabolomics provide insight into the anti-browning mechanism of selenium in freshly cut apples. Frontiers in Plant Science, 14: e1176936.
29. Ioannou, I. and Ghoul, M. 2013. Prevention of enzymatic browning in fruit and vegetables. European Scientific Journal, 9(30): 310–341.
30. Xu, H., Zhang, X., Karangwa, E. and Xia, S. 2017. Correlating enzymatic browning inhibition and antioxidant ability of maillard reaction products derived from different amino acids. Journal of the Science of Food and Agriculture, 97: 4210-4218.

투고: 2024.03.26 / 심사완료: 2024.04.03 / 게재확정: 2024.04.03