	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0094832 (43) 공개일자 2014년07월31일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08L 23/04 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01) B65D 65/38 (2006.01) A23L 1/337 (2006.01)		(71) 출원인 연세대학교 원주산학협력단 강원도 원주시 흥업면 연세대길 1
(21) 출원번호 10-2013-0007363		(72) 발명자
(22) 출원일자 2013년01월23일		이윤석 강원도 원주시 늘품로 199, 아이파크아파트 101동 804호 (반곡동)
심사청구일자 없음		이승곤 경기도 성남시 중원구 산성대로552번길 15, 주공아파트 122동 908호 (은행동)
		최홍열 서울특별시 강동구 고덕로 210, 105동 717호 (명일동, 삼익그린아파트)
		(74) 대리인 김보민

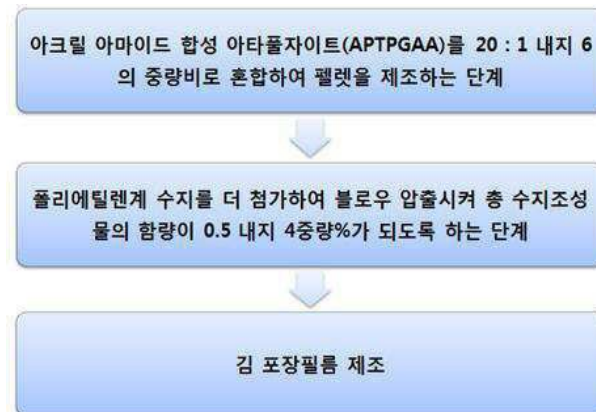
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 김 포장필름용 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 김 포장필름용 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리에틸렌계 수지; 및 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA, Attapulgite synthesized Acrylic amide)를 포함하는 수분흡착 필름용 수지 조성물으로써, 김의 향미를 유지할 수 있고, 김의 변질을 막을 수 있는 김포장용 필름을 제공하고자 한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

폴리에틸렌계 수지; 및

아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA, Attapulgate synthesized Acrylic amide)를 포함하는 수분흡착 필름용 수지 조성물에 있어서, 상기 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트는 전체 수지 조성물 중량의 0.1 중량% 이상 4 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 김 포장필름용 수지 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌계 수지는 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)인 것을 특징으로 하는 김 포장필름용 수지 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA)는 전체 수지 조성물 중량의 0.5중량% 이상 4중량% 미만인 것을 특징으로 하는 김 포장필름용 수지 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA)는 전체 수지 조성물 중량의 0.5중량% 이상 2중량% 이하인 것을 특징으로 하는 김 포장필름용 수지 조성물.

청구항 5

(a) 폴리에틸렌계 수지 및 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA)를 20 : 1 내지 6의 중량비로 혼합하여 펠렛을 제조하는 단계;

(b) 상기 (a)단계에서,

폴리에틸렌계 수지를 더 첨가하여 블로우 압출시켜 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA)가 총 수지 조성물 중량의 0.1중량% 이상 4중량% 미만이 되도록 하고;

(c) 상기 (a)단계에서,

아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA)의 입도가 150메쉬 내지 300메쉬 이하인 것을 특징으로 하는 김 포장필름용 수지 조성물의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA)가 총 수지 조성물 중량의 0.5중량% 이상 4중량% 미만인 것을 특징으로 하는 김 포장필름용 수지 조성물.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 아크릴 아마이드 합성 아타폴자이트(ATPGAA)가 총 수지 조성물 중량의 0.5중량% 이상 2중량% 이하인 것을 특징으로 하는 김 포장필름용 수지 조성물.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 단계 (c)에서 아크릴 아마이드 합성 아타폴자이트(ATPGAA)의 입도가 200메쉬 이상인 것을 특징으로 하는 김 포장필름용 수지 조성물.

청구항 9

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항의 수지 조성물로 제조되는 김 포장용 필름.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 김 포장용 필름은 항산화성인 것을 특징으로 하는 김 포장용 필름.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 김 포장용 필름은 이취발생을 감소시키는 것을 특징으로 하는 김 포장용 필름.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 김 포장용 필름은 조직감(fracturability)을 유지하는 것을 특징으로 하는 김 포장용 필름.

청구항 13

제 9항에 있어서,

상기 김 포장용 필름은 색변화를 일으키지 않는 것을 특징으로 하는 김 포장용 필름.

청구항 14

제 9항에 있어서,

상기 김 포장용 필름은 중량변화를 일으키지 않는 것을 특징으로 하는 김 포장용 필름.

청구항 15

제 9항의 김포장용 필름으로 패키징된 김.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 김 포장필름용 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리에틸렌계 수지; 및 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA, Attapulgit synthesized Acrylic amide)를 포함하는 수분흡착 필름용 수지 조성물에 있어서, 상기 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트가 전체 수지 조성물 중량의 0.1 중량% 이상 4 중량% 미만인 김 포장필름용 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 최근 현대 산업의 발전에 따라, 각종 제품의 다양화와 상품성이 중요시 되고 있으며, 제품의 생산, 저장, 유통 및 판매를 위한 포장에 있어서, 취급 편리성 및 품질 보존 등에 대한 소비자의 요구가 점차 증가하고 있다.
- [0003] 따라서 포장재 산업 분야에서는 이러한 사회 환경에 발맞추어, 기존 포장의 단순 제품보호 및 품질보존의 수동적인 목적에서 벗어나, 제품의 특성에 따라 적극적으로 포장 제품에 능동적 효과를 제공하려고 하며, 포장재에 기능성 요인을 부여하여 상품성을 증대시키는 연구 노력을 활발히 진행하고 있다.
- [0004] 오늘날 다양한 식품, 의약품, 전자 및 생활용품에서의 포장재로, 가볍고 우수한 가스 차단성, 투명성의 물성특징, 다른 포장 소재에 비해 상대적으로 저렴한 비용 등으로 인해 플라스틱 포장재의 개발이 많이 이루어지고 있다.
- [0005] 최근 연구되고 있는 기능성 포장재는 대부분 제품 품질개선을 위한 활성물질을 포장재에 함침 및 코팅하여 제조되고 있는데, 이는 포장 직후부터 지속적으로 대상 제품에 최대의 효과성을 부여하기 위한 것이다. 그 예로 수분 및 가스 차단성을 높이는 나노 필름, 제품의 미생물 성장을 억제시키는 제올라이트를 함유한 필름, 에너지를 방사하는 원격외선 방사 필름, 이취를 흡착하는 필름, 산소 및 이취 가스를 흡착하는 필름 등의 개발이 시도되고 있다.
- [0006] 특히 수분에 민감한 식품의 경우, 포장 내부를 건조한 상태로 유지시킬 필요가 있는데, 이는 수분 활성도가 제품의 물성 변화, 산패 발생, 영양적 손실, 관능적 가치 저하 및 미생물 성장을 통한 부패 발생, 그리고 전자 제품에서는 금속 표면의 산화 부식 유도 등으로 포장된 제품의 품질을 떨어지게 하는 중요한 원인이 되기 때문이다.
- [0007] 일반적으로 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 식품의 경우 열풍 건조 전처리, 건조 가스 치환 포장, 차단성이 있는 진공 포장, 건조제를 포장재 내부에 별도로 첨가하는 방법 등으로 처리하고 있으나, 이러한 방법은 처리공정의 불편함, 처리 비용 상승, 보존 기간의 증대에 따른 건조 지속성의 약화와 같은 문제점이 있다.
- [0008] 건조제는 물질속의 수분을 제거하여 건조시키기 위해 사용되는 물질로 수분과 반응하여 수분을 고착시키는 화학적 작용과 수분을 흡착 또는 흡수하는 물리적 작용으로 구분되어 물질의 수분을 제거한다. 화학적 작용으로 수분을 제거하는 대표적인 건조제로는 염화칼슘 또는 황산구리가 있으며, 이들은 수분을 결정수의 형태로 흡수한다.
- [0009] 물리적 작용으로 수분을 제거하는 건조제로는 실리카겔, 산화 알루미늄, 제올라이트 등이 있으며, 표면적이 넓어 여기에 다량의 수분을 수용할 수 있다.
- [0010] 현재 일반적으로 식품의 수분을 제거하기 위한 방법으로 실리카겔(silica gel)을 많이 사용하고 있다. 실리카겔은 규산(SiO_2)을 성분으로 하는 응집성이 있는 겔로써, 수분을 2 ~ 10% 함유하고, 무미, 무취, 반투명한 입자상태의 고체이며, 그 내부에 체적의 약 50% 정도의 무수한 구멍을 갖고 있어서 표면적이 넓기 때문에 수증기와 가스의 흡착력이 크다.
- [0011] 또한, 물에 녹지 않으며 독성과 가연성이 없어 건조제, 흡착제로 많이 사용되고 있고, 흡수할 수 있는 물질은 수분 이외에도 여러 유기 화학물질이 있으며, 흡수력의 순서로는 물, 암모니아, 알코올, 방향족, 디올레핀, 올

레핀, 파라핀 순이다.

- [0012] 다른 건조제로 몰리큘러 시브(molecular sieve)가 있는데, 이는 수분 친화력이 강한 합성 건조제인 다공성의 알루미늄실리케이트(aluminosilicate)이다. 다른 건조제와 달리 흡수공의 크기가 격자구조로 일정하며, 이 흡수공의 크기는 조절이 가능하다. 일반적으로는 3Å, 4Å, 5Å, 10Å의 흡수공 크기를 가진 물질을 사용한다.
- [0013] 몰리큘러 시브는 수분은 흡수하지만, 휘발성 물질은 방출한다. 3Å의 경우 수분을 흡수하면서 다수의 탄화수소를 방출한다. 4Å의 경우는 3Å보다 흡수 능력이 우수하지만 보다 많은 부탄을 방출한다.
- [0014] 230℃(450°F)까지 수분을 함유할 수 있고, 실리카겔보다 수분 친화력이 좋기 때문에 10%RH 까지 유지 가능하다. FDA에서는 제품에 직접 사용하는 것을 승인하지 않았지만 유럽에서는 의약품에 사용된다. 가격은 비싸지만, 흡수력이 뛰어나 저습도 조건으로 유지해야할 경우에 주로 사용된다.
- [0015] 또 다른 건조제로, 몬모릴로나이트 진흙(Montmorillonite clay)은 서브-벤토나이트(sub-bentonite) 형태의 마그네슘 알루미늄 실리케이트(magnesium aluminum silicate)를 건조하여 만들어진다. 오염 및 팽창이 없을 경우, 저습도에서 사용된 것은 재생이 가능하다.
- [0016] 수분을 흡수한 후 재방출하는 역기능 효과가 있기도 하다. 120℃(50°F)이하에서 건조제의 기능을 수행하며, 이 온도 이상에서는 수분을 흡수하기 보다는 방출하는 특성을 나타낸다. 따라서 건조제로 사용 시, 저장 및 유통조건을 고려할 필요가 있다. 일반적으로 상온, 표준 상대습도에서는 건조제의 기능을 다한다. 회색의 색상을 가지는 입자로, 순도를 높여야 포장제품에 적용 시, 제품과의 반응을 최소화 할 수 있다.
- [0017] 산화칼슘(CaO)은 중량의 28.5%에 달하는 수분을 흡수할 수 있다. 건조물질 중에서 가장 좋은 흡수력을 가지고 있기 때문에 저습도 조건이 중요한 경우 사용한다. 산화칼슘은 느린 속도로 수분을 흡수하며, 수분을 흡수하면 팽창한다. 건조 냉동식품의 경우는 산화칼슘의 사용이 제한된다.
- [0018] 기존에는 이러한 산화칼슘(CaO), 제올라이트, 실리카겔 등의 건조제를 티벡 파우치(Tyvek pouch)에 넣어 밀봉하고, 이것을 제품에 투입하는 방법을 사용하였다. 건조제를 사용하는 기본 목적은 가공제품의 텍스처(texture) 유지와 미생물 생장억제이며, 과실의 경우 포장내부의 포화습도조건을 조절하여 과실에서부터 증산한 수증기로 인해 내면에 물방울이 맺히는 것을 예방하기 위함이다. 주로 사용하는 물질은 소금, 포화 염용액, 고흡수성 고분자이며, 육류나 어류에는 온도에 따라 발생하는 육즙의 흡수를 위한 고흡수성 고분자 시트(sheet)를 사용한다.
- [0019] 또한, 수송이나 보관 중에 금속/전기, 정밀 전자기기 부품 및 제품이 수분의 영향으로 부식되거나 녹이 스는 것을 막기 위한 용도로도 다양하게 적용이 가능하다.
- [0020] 시중에 판매되고 있는 김을 다 먹고 나면 플라스틱그릇 바닥에 하얀 종이로 싸여져 있는 파우치 형태로 혼입되어 있다.
- [0021] 이와 같이 식품에 건조제 파우치 형태로 제품과 함께 혼입되어 있을 경우, 제품의 변형이 올 수 있고, 제품과 건조제 파우치가 접하고 있어 위생적으로 바람직하지 않고, 외관상으로도 좋지 않다.
- [0022] 또한, 건조제 파우치를 제품 내부에 투입하는 공정이 있어 번거롭고, 건조제의 기능이 손실되면 그 이후 제품 변질이 일어나거나 이취가 발생하는 등의 변질 가능성이 높다.
- [0023] 본 발명의 발명자에 의한 선행특허로 한국공개특허 10-2012-0094554호가 있으나 상기 필름의 경우, 수분 흡착 필름용 수지 조성물 및 제조방법에 관한 것으로, 실제로 김포장재로 적용하여 김포장재로써 가장 적합한 포장필름의 조성이 무엇인지에 대한 점은 개시되어 있지 아니하다.
- [0024] 식품공전의 건제품의 일부분 중 조미김에 따르면, 마른김(얼구운김 포함, 100%)을 유처리하거나 하지 않고 조미료, 식염 등으로 조미 및 가공한 것으로 정의하고 규격은 성상(고유의 색깔과 향미를 가지고 이미이취가 없어야 한다), 수분(7.0% 이하), 산가(4.0 이하, 유처리한 김에 한한다), 과산화물가(60.0 이하, 유처리한 김에 한한다), 타르색소(검출되어서는 아니된다) 등으로 규정되어 있다.
- [0025] 이에, 본 발명자는 수분에 민감한 건제품을 위한 사용 편의성과 흡습 지속 효과의 특성을 고려하여 김 포장필름으로서 가장 적합한 필름 수지 조성물 및 이의 제조방법을 본 발명에서 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0026] 본 발명에서는 김 포장필름 내부에 흡착되어 있는 수분을 제거하여 김의 품질을 유지시켜주는 김 포장필름용 수지 조성물을 제공하고자 한다. 본 발명에서는 가장 우수한 김의 향미를 유지할 수 있는 김포장용 필름을 제공하고자 한다. 본 발명에서는 김의 변질을 막을 수 있는 김포장용 필름을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0027] 본 발명에서는 김 포장필름 내부에 흡착되어 있는 수분을 제거하여 김의 품질을 유지시켜주는 김 포장필름용 수지 조성물을 제공함으로써 상기 과제를 해결하고자 한다. 보다 구체적으로 본 발명에서는 폴리에틸렌계 수지; 및 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA, Attapulgite synthesized Acrylic amide)를 포함하는 수분흡착 필름용 수지 조성물에 있어서, 상기 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트가 전체 수지 조성물 중량의 0.1 중량% 이상 4 중량% 미만인 김 포장필름용 수지 조성물을 제공함으로써 상기 과제를 해결하고자 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 김 포장필름용 수지 조성물은 내부에 흡착되어 있는 수분을 제거함으로써, 식품의 맛, 조직감을 유지하고, 이취발생 등을 저하시켜 품질을 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 필름의 제조과정을 도시한 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 필름으로 포장된 조미김 샘플을 23℃ 조건에 저장하였을 때 과산화물가 변화를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 필름으로 포장된 조미김 샘플을 40℃ 조건에 저장하였을 때 과산화물가 변화를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 필름으로 포장된 조미김 샘플을 60℃ 조건에 저장하였을 때 과산화물가 변화를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 필름으로 포장된 조미김 샘플을 23℃ 조건에 저장하였을 때 1800 cm^{-1} ~ 1700 cm^{-1} 범위 사이의 흡광도 변화 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 필름으로 포장된 조미김 샘플을 40℃ 조건에 저장하였을 때 1800 cm^{-1} ~ 1700 cm^{-1} 범위 사이의 흡광도 변화 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 필름으로 포장된 조미김 샘플을 60℃ 조건에 저장하였을 때 1800 cm^{-1} ~ 1700 cm^{-1} 범위 사이의 흡광도 변화 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 필름으로 포장된 조미김 샘플을 23℃ 조건에 저장하였을 때 조직감 변화 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 필름으로 포장된 조미김 샘플을 40℃ 조건에 저장하였을 때 조직감 변화 그래프이다.

도 10은 본 발명에 따른 필름으로 포장된 조미김 샘플을 60℃ 조건에 저장하였을 때 조직감 변화 그래프이다.

도 11은 본 발명에 따른 필름으로 포장된 조미김 샘플의 ΔE 값을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명에 따른 필름으로 포장된 조미김 샘플을 23℃ 조건에 저장하였을 때 중량변화를 나타낸 그래프이다.

도 13는 본 발명에 따른 필름으로 포장된 조미김 샘플을 40℃ 조건에 저장하였을 때 중량변화를 나타낸 그래프

이다.

도 14는 본 발명에 따른 필름으로 포장된 조미김 샘플을 60℃ 조건에 저장하였을 때 중량변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명은 폴리에틸렌계 수지; 및 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA, Attapulgate synthesized Acrylic amide)를 포함하는, 수분흡착 필름용 수지 조성물에 있어서, 상기 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트는 전체 수지 조성물 중량의 0.1 중량% 이상 4 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 김 포장필름용 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명에 따른 일 실시양태에서, 상기 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA, Attapulgate synthesized Acrylic amide)는 아타풀자이트(attapulgate)와 폴리아크릴아미드(poly acrylamide)를 가교화시킨 물질이다. 이 물질은 무기물과 유기물을 합성시킨 하이브리드(hybrid) 물질이다.
- [0032] 본 발명에 따른 일 실시양태에서, 상기 폴리에틸렌계 수지는 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)이다.
- [0033] 발명의 수분 흡착 필름용 수지 조성물에서, 상기 폴리에틸렌계 수지는 녹는점이 180℃ 이하인 것이 바람직하다. 이는 가공온도가 180℃ 이상일 경우, 폴리아크릴산 부분 나트륨 염이 열분해될 수 있기 때문이다.
- [0034] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 수지 조성물로 제조되는 것을 특징으로 하는 포장용 수분 흡착 필름을 제공한다.
- [0035] 본 발명에 따른 일 실시양태에서, (a) 폴리에틸렌계 수지 및 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA)를 20 : 1 내지 6의 중량비로 혼합하여 펠렛을 제조하는 단계; (b) 상기 (a)단계에서, 폴리에틸렌계 수지를 더 첨가하여 블로우 압출시켜 수분흡착제의 함량이 총 수지 조성물 함량의 0.1중량% 이상 4중량% 미만이 되도록 하는 단계이고; (c) 상기 (a)단계에서, 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA)의 입도는 150 내지 300메쉬인 김 포장필름용 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0036] 본 발명에 따른 일 실시양태에서, 상기 펠렛을 제조하는 단계에서 폴리에틸렌계 수지 및 수분흡착제의 중량비를 9:1로 할 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 일 실시양태에서, 상기 수분흡착제의 함량은 총 수지조성물 중량의 0.5중량% 이상 4중량% 미만, 0.5중량% 이상 2중량% 이하가 되도록 할 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 일 실시양태에서, 상기 아크릴 아마이드 합성 아타풀자이트(ATPGAA)의 입도는 150 내지 300 메쉬, 150 내지 200 메쉬이고 더욱 상세하게는 약 250 메쉬 일 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 일 실시양태에서, 상기 수지조성물로 제조된 김 포장용 필름을 제공한다.
- [0040] 본 발명에 따른 일 실시양태에서, 상기 김포장용 필름은 수분 조절에 따른 지방 산화 연장 효과를 가지며, 이취 발생을 감소시키고, 적절한 수준의 조직감(fracturability)을 유지하며 김의 색변화 및 중량변화를 유발하지 않아 김포장 재료로서 매우 유용하다.
- [0041] 이하, 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 실시예 1. 시료준비
- [0043] 본 실험에 사용한 조미김은 (주)새창식품에서 구입한 김 표면에 옥배유가 도포되어 있는 것을 사용하였다. 기능성 포장 필름을 적용한 저장성 평가를 위하여 두께 5 mm의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate) 용기(8 × 10 cm)에 조미김을 두고, 기능성 포장 필름을 사용하여 12.5 × 20 cm의 파우치로 만든 후 1차 포장한 후 외부 환경으로부터 차단성 부여를 목적으로 알루미늄증착 필름을 2차 포장하였다.
- [0044] 조미김 포장 필름에 사용된 포장재는 필름 표면에 용해 및 흡착되어 있는 수분을 제거하기 위하여 70℃에서 1주일간 전처리를 하였다. 저장 온도 및 상대습도는 23, 40, 60℃와 50%RH로 30일간 저장 실험하였다. 실험은 현재

상용화되고 있는 조미김에 실리카겔을 적용한 시료와 실리카겔 없이 포장한 대조구, 그리고 아크릴 아마이드 합성 아타폴자이트(ATPGAA)의 물질이 각각 0.5, 1, 2, 4% 비율로 함침된 기능성 포장 필름을 적용한 실험구 8개로 총 10개의 종류를 가지고 실험을 진행하였다.

실험예 1. 과산화물가 (Peroxide value, PV)

1) 방법

과산화물가(Peroxide value, PV)는 0.01N 티오황산 나트륨(Sam-chun pure chemical Co., Seoul, Korea) 용액을 이용하여 산업표준규격(KS H 6019:2010)에 명시된 방법에 따라 적정 계산하였다.

25 mL의 아세트산과 클로로폼을 3:2로 혼합한 용액에 조미김 시료를 넣고, 중탕 가열을 하면서 용해시킨다. 시료 김이 충분히 용해된 용액에 포화 요오드 칼륨 용액 1 mL와 증류수 30 mL를 넣은 뒤 암실에서 10분간 방치한다. 이후 전분용액을 지시약으로 첨가한 후 0.01 N 티오황산 나트륨으로 적정하여, 아래 계산법을 이용하여 과산화물가를 계산하였다.

$$PV = \frac{(a-b) \times f \times 10}{S}$$

a- 사용한 0.01 N 티오황산 나트륨의 양

b- 처음 0.01 N 티오황산 나트륨의 양

f- 0.01 N 티오황산 나트륨의 역가

S- 시료의 무게

2) 결과

기능성 필름으로 포장한 조미김의 과산화물가는 도 2, 3, 4와 같다.

저장기간 중 모든 실험구에서 과산화물가는 저장기간이 길어질수록, 저장온도가 올라갈수록 증가하는 경향이 나타났고, 실리카겔을 함유한 실험구와 실리카겔이 없는 실험구들은 기능성 필름을 적용한 실험구에 비해 높은 과산화물가를 생성하였다. 그러나 저장온도가 23℃와 40℃에서는 실험구간의 과산화물가 변화의 큰 유의적 차이를 보이지 않았다. 60℃에서 저장한 실험구는 실험구간의 과산화물가 발생량의 유의적 차이가 분명하게 나타났으며, 실리카겔이 없는 실험구는 저장 24일에 240.25±2.26 meq/kg로 가장 높은 과산화물 값을 나타냈다.

실리카겔을 함유한 실험구는 24일에 190.55±5.10 meq/kg의 값을 나타냈다. 기능성 필름이 적용된 실험구의 과산화물가는 실리카겔 적용 실험구와 유사하거나 낮은 값을 보여주었다. 60℃에서 0.5% 아크릴 아마이드 합성 아타폴자이트필름이 적용된 실험구의 과산화물가는 24일에 163.65±4.10 meq/kg을 나타냈다.

ATPGAA 물질들을 상대적으로 높은 농도로 함침한 포장 필름을 적용한 실험구는 비교적 낮은 과산화물가를 보여주었다. 4%의 ATPGAA를 포함한 실험구는 155.84±3.31 meq/kg로 나타났다. 기능성 필름이 적용된 실험구의 과산화물가는 혼입된 ATPGAA의 농도에 따라 작은 차이를 보였으나 큰 유의적 차이를 나타내지는 않았다.

기능성 필름을 적용한 실험구간의 과산화물가가 유의적 차이가 없는 이유는 포장 내부에 미비한 수분의 양이 기능성 필름 적용으로 포장과 동시에 제거되면서, 조미김의 지방 산패 변화에 수분이 미치는 영향이 작아졌기 때문으로 추정할 수 있다.

60℃의 조건에서 실리카겔이 포함된 실험구와 실리카겔이 없는 실험구는 저장 기간 중 과산화물가가 감소하는 경향이 나타났다.

또한, 본 실험에서 23, 21일째 저장하여 측정한 과산화물 값이 한국 산업표준규격 (KS H 6019:2010)에서 규정한 조미김의 과산화물가 품질 평가 기준인 40 meq/kg을 초과하는 값을 가지는데, 일반적으로 포장된 조미김의 유통기한이 6개월인 것을 감안하면, 이러한 가속화된 실험 결과는 상업 포장에 병행되는 질소 가스 치환 포장의 전처리 미비 또는 포장 단계에서 상대습도 50%RH 이상의 조건에 노출된 실험 환경 조건 등이 높은 과산화 값을 가

속화 시킨 것으로 예측된다.

[0062] 실험예 2. 이취 발생 (aldehy, ketone)

[0063] 1) 방법

[0064] 조미김이 저장 및 유통과정에서 생성되는 이취 발생을 판단하기 위하여 적외선분광광도계(FTIR spectrum, Perkinelmenr)을 이용하였다. 저장 및 실험기간 동안 ATR-FTIR을 이용하여, 이취발생과 관련 있는 조미김의 산패 여부를 모니터링 하였다. 약 0.5 g의 조미김을 ATR 플레이트에 놓고 FTIR의 결정(crystal)은 다이아몬드를 사용하여 측정하였다.

[0065] 측정 파장 범위는 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 스캔횟수는 4회로 진행했으며, 1개의 샘플 측정 이후 ATR 플레이트를 아세톤(Duksan Co., South Korea)을 이용하여 세척하였다. 모든 샘플은 3번 이상 반복되어 측정하였다.

[0066] 앞서 진행된 과산화물가 실험 및 결과 해석을 통하여 과산화물은 생성과 동시에 분해가 진행되고, 분해가 되면서 이취의 원인인 알데히드(Aldehyde)와 케톤(Ketone)으로 전환되는 것으로 파악하였다. 알데히드와 케톤은 적외선분광광도계를 통하여 간접적으로 나타나는 파장 영역 대는 $1800\text{cm}^{-1} \sim 1700\text{cm}^{-1}$ 로 지방성분 중, 중성지방(Triglyceride)의 에스터 카르보닐 그룹이 주로 나타난다.

[0067] 에스터 카르보닐 그룹은 지방산화를 통하여 알데히드와 케톤으로 변화되기 때문에, 해당 영역대의 피크 감소를 통하여 간접적으로 알데히드와 케톤의 발생 정도를 판단할 수 있다.

[0068] 2) 결과

[0069] 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)은 지방성분을 분석할 수 있는 방법으로 샘플의 비파괴 분석이 가능하고, 기존의 지방 분석방법 또는 산패도 조사방법 등과 비교하였을 때 시료의 전처리 과정이 간략하다는 장점이 있다. 분광기법 임에도 불구하고 정량 분석이 가능하고, 분석에 소요되는 시간이 적기 때문에 최근에는 지방을 포함한 식품의 지방 산패정도를 판단하는데 주로 사용되고 있다(Dupuy et al., 1996; Lai et al., 1994; Rusak et al., 2003).

[0070] 도 5, 6, 7과 같이 저장 기간 중 알데히드와 케톤으로 전환된 에스터 카르보닐 그룹의 감소량을 보였으며, 기능성 필름을 적용한 실험구의 에스터 카르보닐 그룹의 감소량은 전반적으로 실리콘 적용한 실험구와 비교하여 유사하거나 적은 값을 가지는 것으로 나타났다.

[0071] 전체적으로 초기의 스펙트럼 흡수 값이 증가하였고, 저장 6일 이후 감소하였다. 초기 스펙트럼 흡수 값의 증가는 에스터 카르보닐 그룹의 분자간의 인력이 약해지면서, 증가하는 것으로 밝혀져 있다(Sinelli et al., 2007).

[0072] 실험예 3. 조직감(바삭거림, Fracturability)

[0073] 1) 방법

[0074] 조미김은 제조 공정에서 소비자의 선호도에 따라 제품의 상품성 부여를 위하여, 건조(구이)와 맛을 위한 식용염이 첨가된다. 조미김 자체는 수분 환경에 노출 시에 수분을 흡착하게 되며, 조미김 특유의 조직감(바삭거림)을 상실하게 된다. 따라서 조직감(바삭거림) 측정은 조미김의 관능적 품질 평가 및 이화학적 품질 변화를 간접적으로 판단할 수 있는 중요한 기준이 된다. 저장된 조미김의 바삭거림은 식품 물성 측정기(Texture analyzer, Stable Micro System Ltd., UK)를 이용하여 측정하였으며, 식품 물성 측정기 프로그램 내부에 내장된 건조식품의 바삭거림 측정 방법인 토틸라 칩 방법(Tortilla chips method)를 이용하였다. 측정에 사용한 프로브(Probe)는 2 mm 실린더 프로브(cylinder probe, Part No.P/2)와 35 mm 실린더 프로브(Part No.P/35)를 이용하였다. 식품 물성 측정기의 로드셀(Load cell)은 50 kg이었으며, 압축 속도는 60 mm/min이었다.

[0075] 2) 결과

[0076] 조미김의 바삭거림은 포장내부의 수분의 양과 밀접한 관계가 있으며 그 결과는 도 8, 9, 10과 같다.

- [0077] 저장 초기의 조미김의 바삭거림은 0.56 N이었다. 60℃ 저장 조건에서 저장 30일째, 0.5, 1, 2, 4%의 ATPGAA를 함침한 포장 필름 적용 실험구의 바삭거림은 각각 0.66, 0.65, 0.64, 0.61 N이었고, 대조구 중 실리카겔을 포함한 실험구의 바삭거림은 0.57 N 이었다. 60℃에서 4% ATPGAA를 포함한 기능성 포장 필름의 실험구에서 바삭거림 이 증가한 것으로 나타났다.
- [0078] 이는 저장은도인 60℃ 조건에서 조미김의 표면에 용해되어 있는 수분이 제거되었고, 또한 기능성 포장 필름에 함침된 ATPGAA물질이 포장 내부의 수분을 흡착하여, 저장 기간 동안 조미김의 건조가 진행되어진 것으로 판단할 수 있다.
- [0079] 기능성 필름으로 포장한 조미김이 상대적으로 실리카겔을 적용한 실험구보다 높은 바삭거림을 나타내는 이유는 실리카겔의 수분 흡착량에 비해, 기능성 필름에 적용된 ATPGAA의 수분 흡착량이 높기 때문이다. (사용한 실리카 겔은 1 g, 사용한 ATPGAA의 경우 농도에 따라 다르지만, 4%의 경우 약 0.12 g 사용)
- [0080] 대조구인 실리카겔을 포함한 실험구의 60℃의 바삭거림도 저장 기간에 따라 증가를 보였는데, 대조구의 바삭거 림 증가는 실리카겔의 수분 흡착과 함께 저장 중 지방산화에 영향을 받을 수 있다고 판단되어진다.
- [0081] 실험예 4. 색변화
- [0082] 1) 방법
- [0083] 저장 중 조미김의 색 변화를 판단하기 위하여 색차계(Color- difference meter, Model CR-100, Minolta Co., Japan)를 이용하여 Hunter L, a, b 값을 측정하였고, 전체적인 색변화를 실험구별 비교평가를 하기 위해 $E = (\sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2})$ 의 값을 구하였다.
- [0084] 2) 결과
- [0085] Hunter L, a, b의 저장 초기와 저장 말기의 변화 값은 표 1에 나타나 있다. L값은 저장 기간 동안 감소하였고, 이는 조미김의 명도가 감소한 것으로 관찰되었다.
- [0086] 면 a, b 값은 저장 기간 동안 증가하였다. 기능성 포장 필름을 적용한 실험구의 색변화는 실리카겔의 미적용 실험구에 비하여 적게 나타났으며(도 11), 실리카겔을 적용한 실험구 보다도 낮은 색변화를 나타냈다. 조미김의 색변화 원인이 산화와 연관되어 있다는 선행 연구를 통하여 기능성 포장 필름이 조미김의 저장기간 동안 산화를 지연 시키는 효과가 있는 것으로 판단할 수 있다.

[0087] [표 1] 30일 기간 동안의 조미김 샘플의 색변화의 값

Temperature (°C)		Commercial film (with silica-gel)	Commercial film (without silica- gel)	Concentration of ATPGAA in film structures			
				0.5%	1%	2%	4%
23°C	ΔL	-6.412 ± 0.050	-6.195 ± 0.100	-5.047 ± 0.200	-5.318 ± 0.050	-5.074 ± 0.050	-4.924 ± 0.250
	Δa	2.746 ± 0.050	2.988 ± 0.000	2.255 ± 0.050	1.872 ± 0.100	1.265 ± 0.035	1.262 ± 0.066
	Δb	4.588 ± 0.142	4.559 ± 0.000	4.415 ± 0.042	4.415 ± 0.000	4.492 ± 0.058	4.236 ± 0.058
40°C	ΔL	-5.675 ± 0.002	-6.204 ± 0.102	-5.602 ± 0.300	-4.965 ± 0.098	-4.965 ± 0.393	-5.051 ± 0.346
	Δa	3.653 ± 0.066	3.538 ± 0.058	3.665 ± 0.000	3.540 ± 0.000	3.358 ± 0.000	3.359 ± 0.050
	Δb	4.706 ± 0.144	5.016 ± 0.001	5.232 ± 0.043	4.869 ± 0.000	4.933 ± 0.008	4.869 ± 0.016
60°C	ΔL	-4.660 ± 0.104	-5.235 ± 0.185	-5.141 ± 0.050	-4.631 ± 0.046	-4.561 ± 0.484	-4.452 ± 0.340
	Δa	5.397 ± 0.000	4.795 ± 0.016	5.095 ± 0.103	4.938 ± 0.042	4.579 ± 0.008	4.419 ± 0.050
	Δb	4.131 ± 0.045	3.392 ± 0.005	4.567 ± 0.044	4.416 ± 0.044	4.374 ± 0.000	4.240 ± 0.016

[0088]

[0089] 실험예 5. 중량변화

[0090] 1) 방법

[0091] 조미김은 높은 수분활성도의 환경 조건에서 다른 제습 역할을 하는 요소가 없는 경우 조미김 자체가 수분을 흡착한다. 조미김의 수분 흡착 여부를 판단하기 위하여 조미김의 중량 변화를 측정하였다. 중량 변화는 전자저울 (Sartorius Ag Gottingen, Germany)을 이용하여 관찰하였다.

[0092] 2) 결과

[0093] 조미김의 중량변화는 도 12, 13, 14에 나타나 있다. 40°C와 60°C에서 모든 실험구의 중량이 저장 초기 3일간 감소하는 경향이 나타났다.

[0094] 조미김 제조의 포장 공정 또는 조미김 표면에 흡착 및 용해되어 있는 초기 수분의 양이 조미김의 중량에 함유되어 있기 때문에 볼 수 있다. 높은 온도의 저장 조건에서 포장된 조미김에 함유된 수분에 대한 탈착이 진행을 되었으며, 이로 인한 조미김의 초기 중량 감소로 예측되어 질 수 있다.

[0095] 저장 15일째 실리카겔을 포함한 실험구의 중량이 모든 온도 조건에서 증가하기 시작하였다. 이는 포장 내부의 수분이 조미김으로 재용해가 되기 때문이라 추정할 수 있다. ATPGAA를 포함한 필름 적용 실험구간의 조미김의 중량 변화는 큰 차이를 보이지 않았다.

[0096] 실험예 6. 중량변화

[0097] 1) 방법

[0098] 관능평가는 40°C의 저장 조건에서 각각 다른 포장재로 포장한 조미김을 가지고 진행하였다. 관능대상 항목으로는 색, 맛, 조직감, 이취, 총평으로 평가하였으며, 전문 관능 평가 훈련을 받지 않은 학부생 20명을 대상으로 사전의 교육을 통하여 내용을 전달한 이후 진행하였다. 9점 기호 척도를 통하여 진행 하였으며, 이취를 제외한 나머지 평가 항목은 9점이 최상, 1점이 최저를 나타낸다. 이취의 경우, 이취가 많이 나는 경우를 9점, 이취가 없는 경우를 1점으로 평가한다.

[0099] 2) 결과

[0100] 23℃에서 저장한 조미김의 실험 결과에서 품질 차이를 크게 보이지 못한 관계로 관능평가를 상대적으로 저장 온도가 높은 40℃에서 저장한 조미김을 이용하여 진행하였으며 결과는 표 2에 나타났다. 관능평가 결과 각 실험구 간의 바삭거림, 이취, 색, 총평 부분에서 관능적으로 유의적 차이는 보이지 않았다. 높은 농도의 ATPGAA의 함량이 함℃침된 필름으로 포장한 실험구의 경우 과도한 수분흡착으로 인하여 조미김의 관능적 품질을 떨어뜨리는 것으로 판단된다. 40℃에서의 저장한 시료의 관능평가 결과 맛 부분에서 우수한 것으로 나타난 것으로 평가되어 국내 여름철의 환경 조건인 상온 고습의 유통 및 저장 조건에서 조미김의 품질을 유지하고 유통기한을 연장시킬 수 있게 되었다.

[0101] [표 2] 40℃ 저장되어 있는 조미김 샘플의 관능 검사 결과

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
Off-flavor	3,727±2,611 ^a	5,000±2,408 ^a	4,545±2,252 ^a	3,818±2,183 ^a	5,000±2,683 ^a	4,364±2,292 ^a
Fracturability	5,909±1,921 ^a	5,455±1,368 ^a	6,364±1,206 ^a	5,091±1,044 ^a	5,818±1,537 ^a	6,727±1,348 ^a
Color	5,636±2,203 ^a	4,909±1,375 ^a	5,909±1,446 ^a	5,455±1,368 ^a	5,364±1,362 ^a	6,636±1,120 ^a
Taste	5,727±2,901 ^{a,b}	4,636±1,748 ^{a,b}	5,455±1,968 ^{a,b}	5,091±1,514 ^{a,b}	4,364±1,912 ^{a,b}	5,636±1,690 ^{a,b}
Overall acceptance	5,000±1,789 ^a	5,000±1,549 ^a	5,727±1,489 ^a	5,000±1,000 ^a	5,545±1,695 ^a	6,182±1,328 ^a

^{a-b} Means with different letters (a-b) within the same row at same material are significantly different by Duncan's multiple range test (p<0.05)

* No.1 : Commercial film (with silica-gel)

No.2 : Commercial film (without silica-gel)

No.3 : 0.5% ATPGAA impregnated film

No.4 : 1% ATPGAA impregnated film

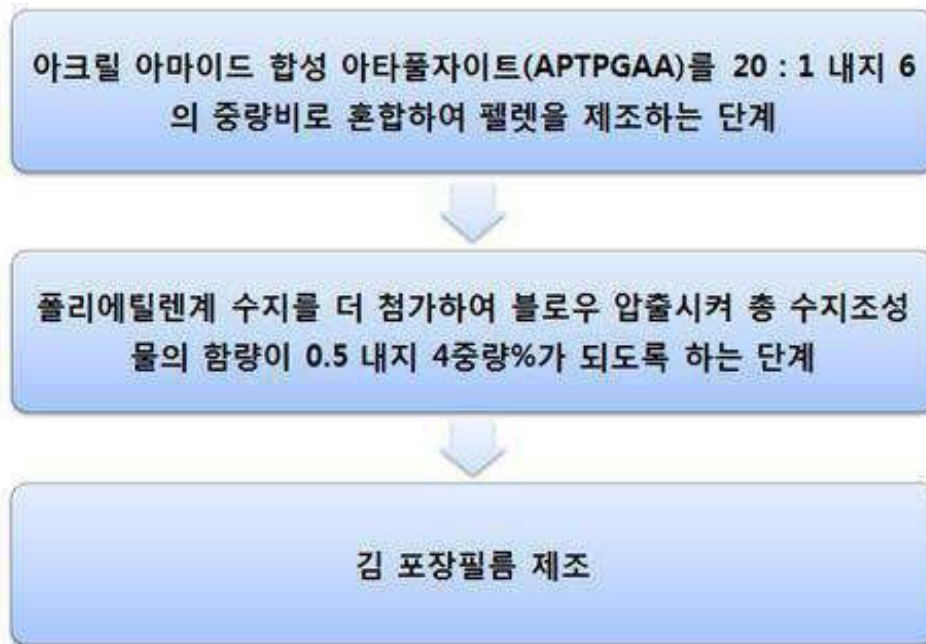
No.5 : 2% ATPGAA impregnated film

No.6 : 4% ATPGAA impregnated film

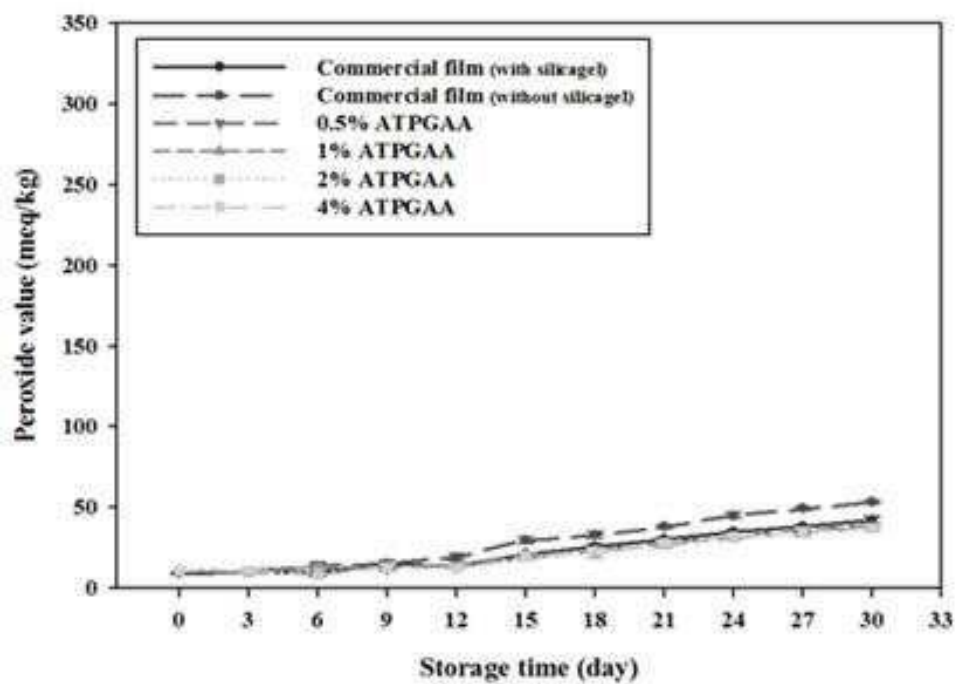
[0102]

도면

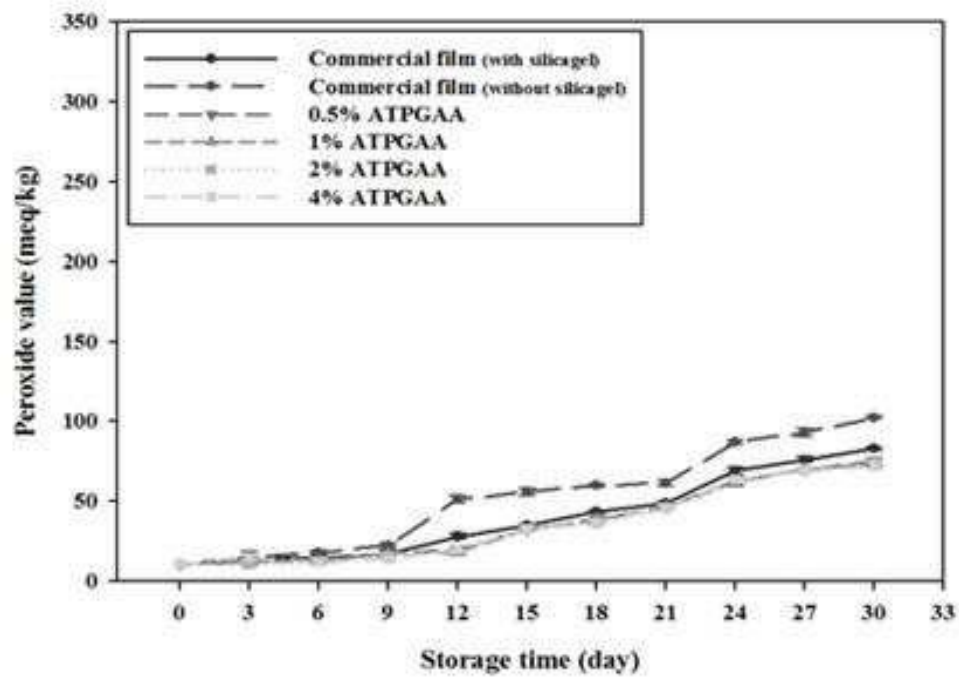
도면1



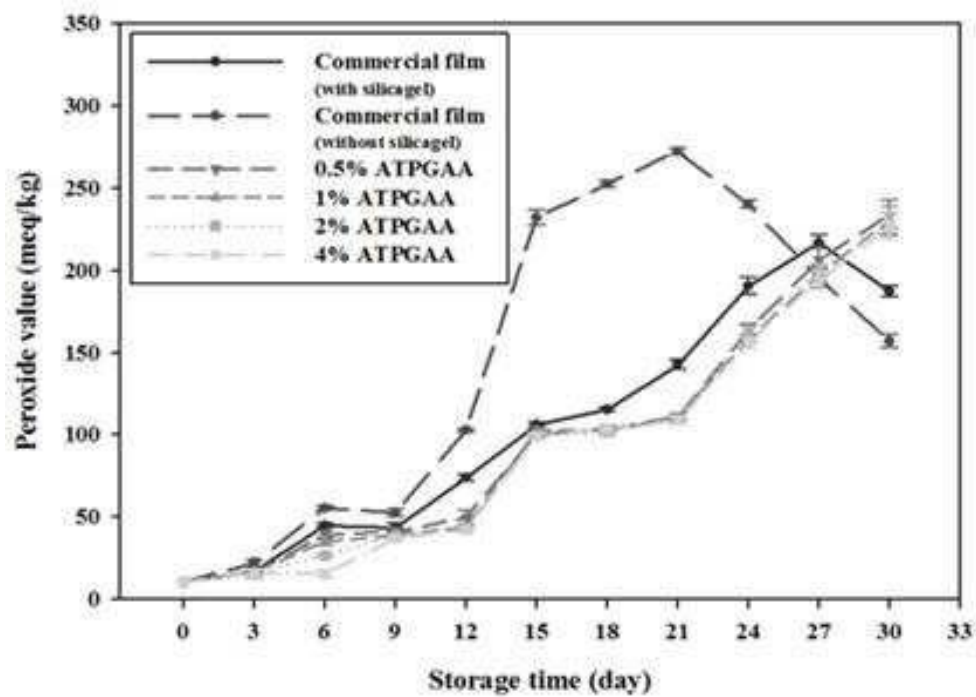
도면2



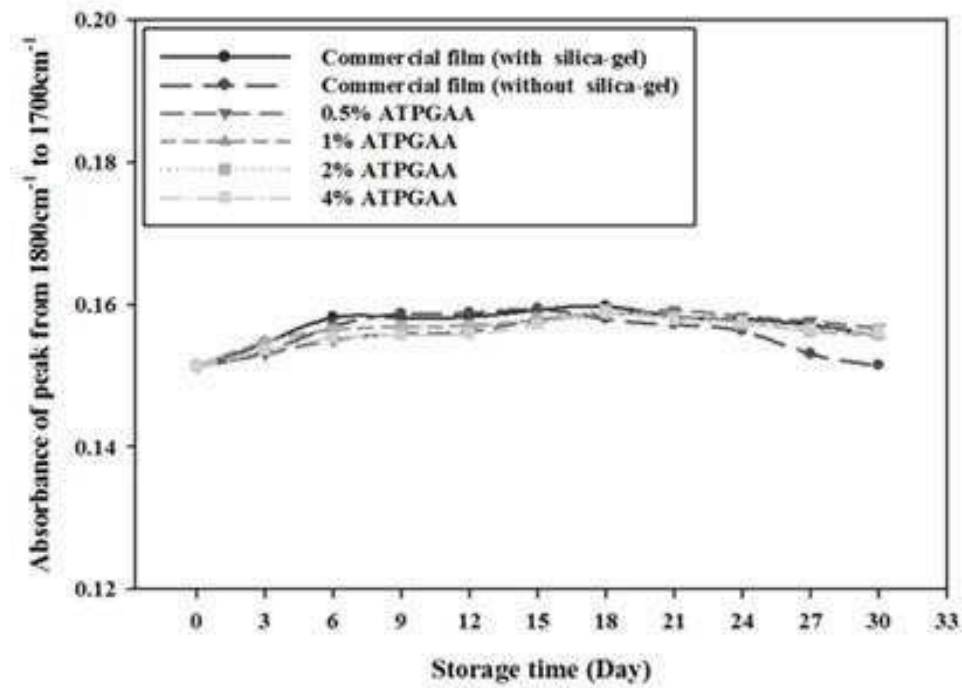
도면3



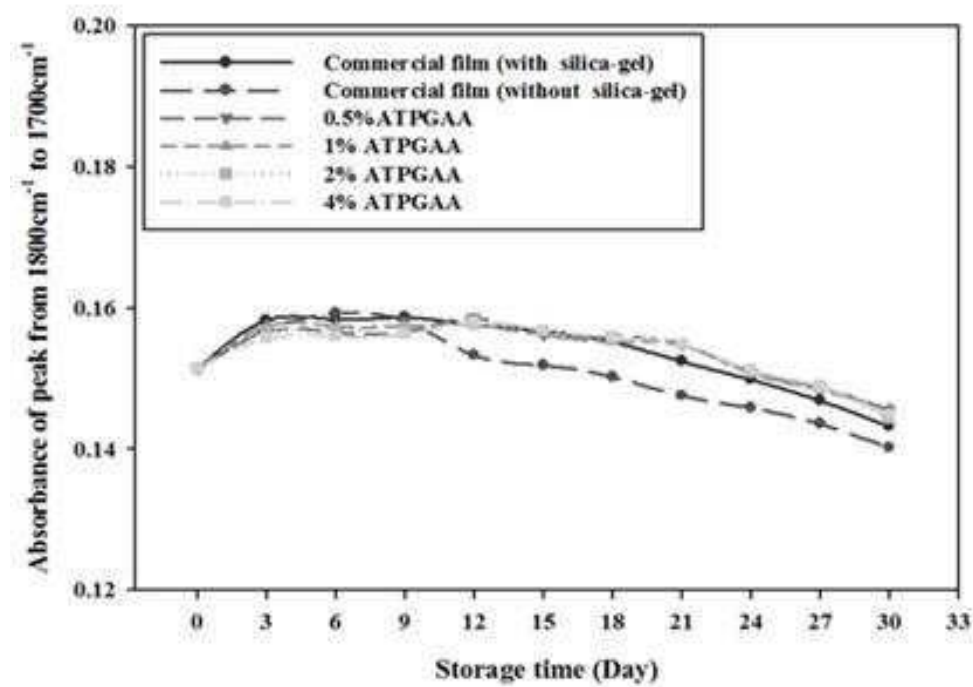
도면4



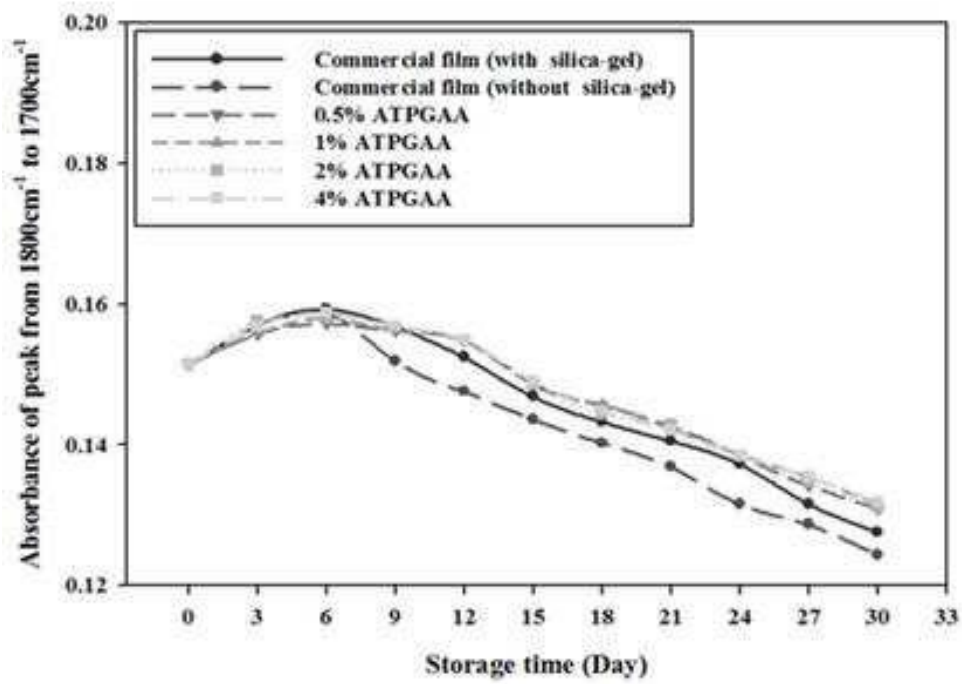
도면5



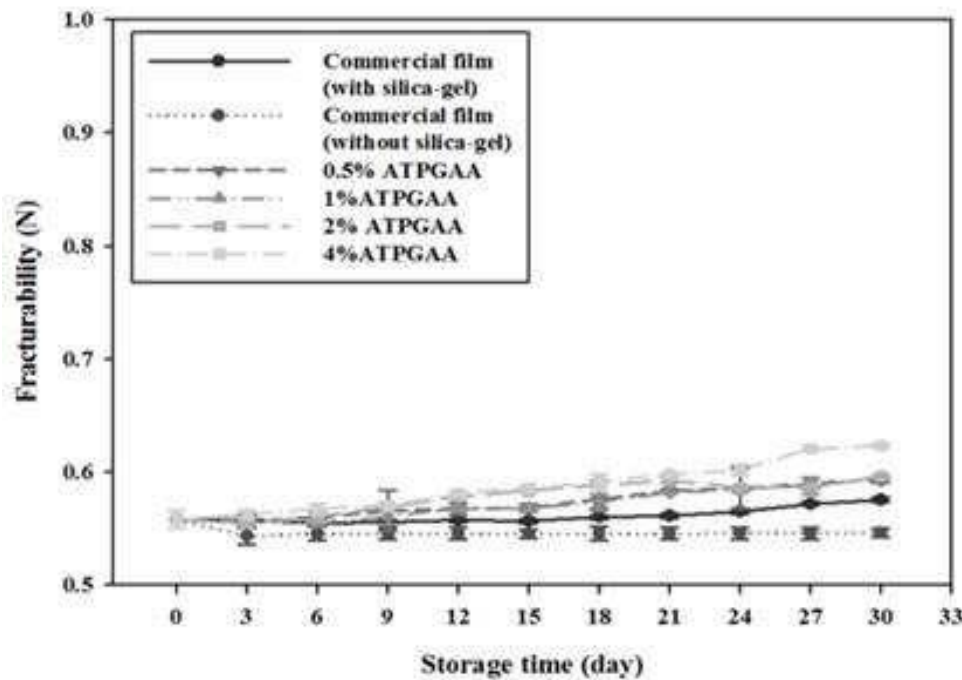
도면6



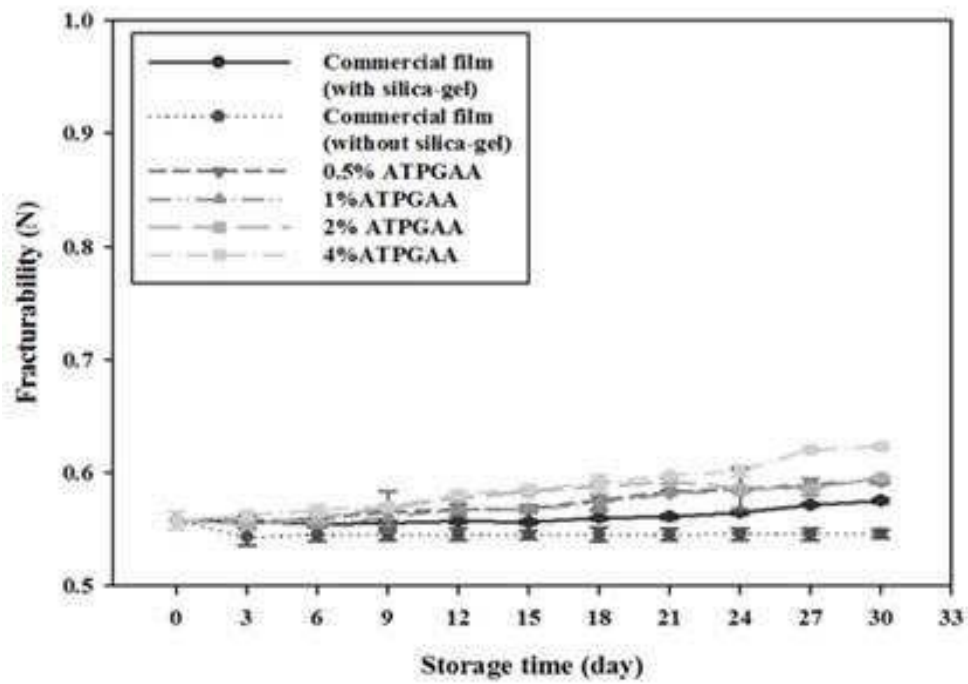
도면7



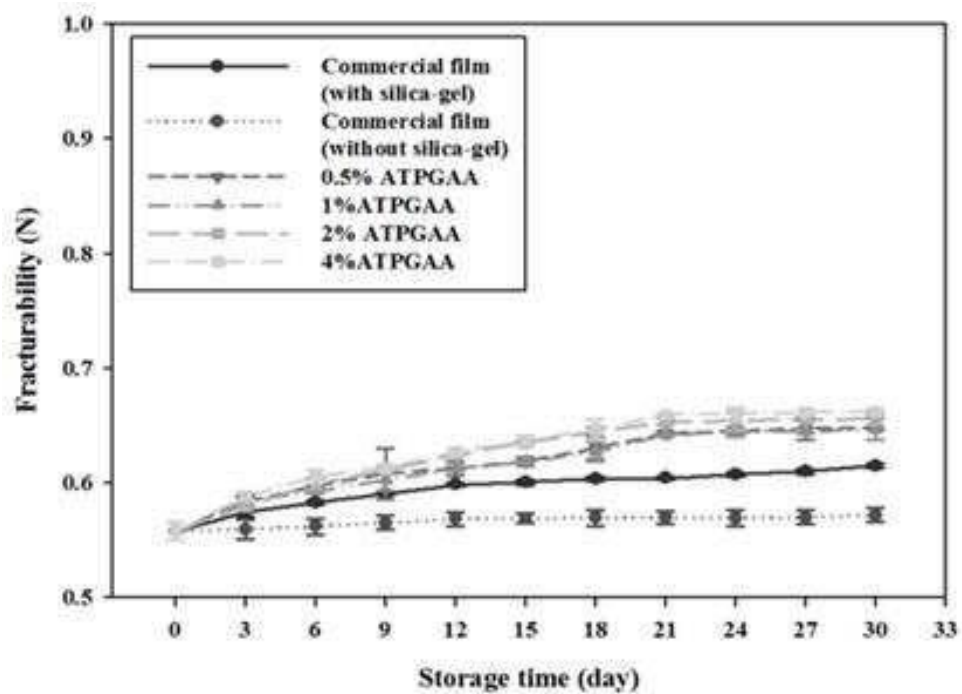
도면8



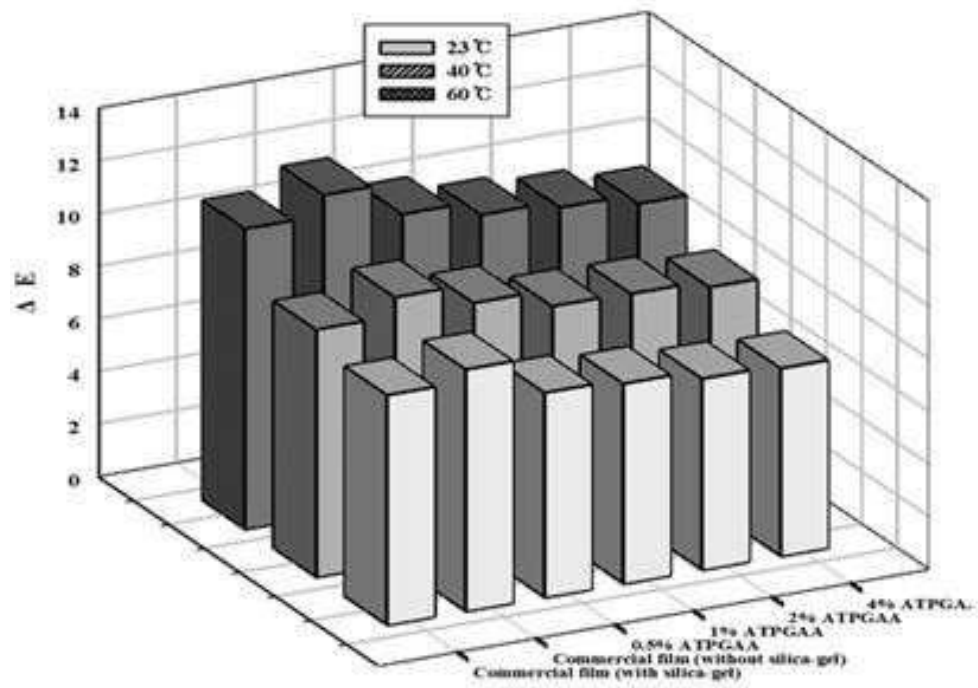
도면9



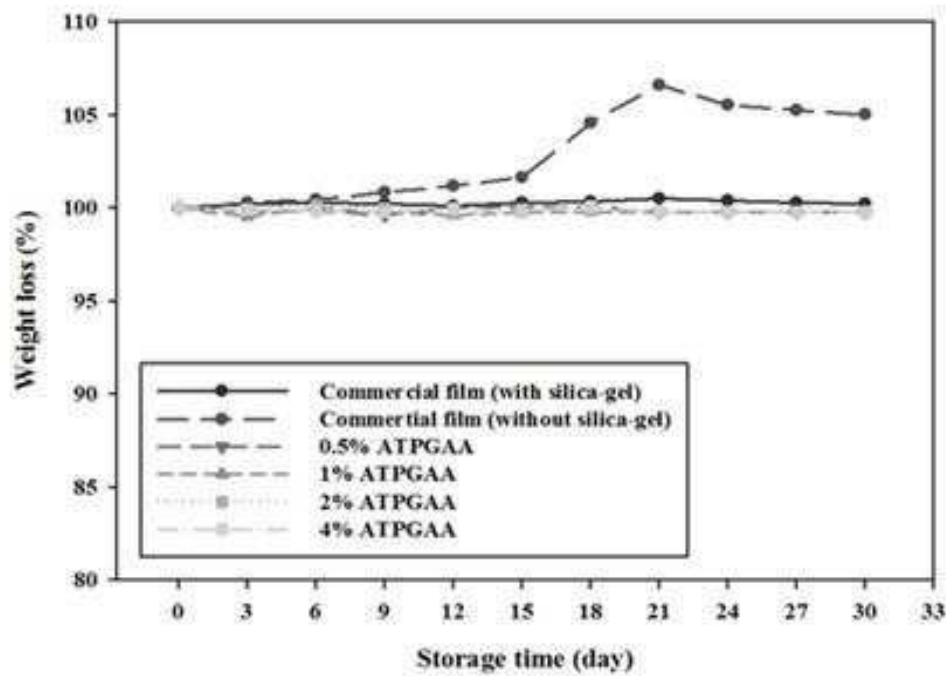
도면10



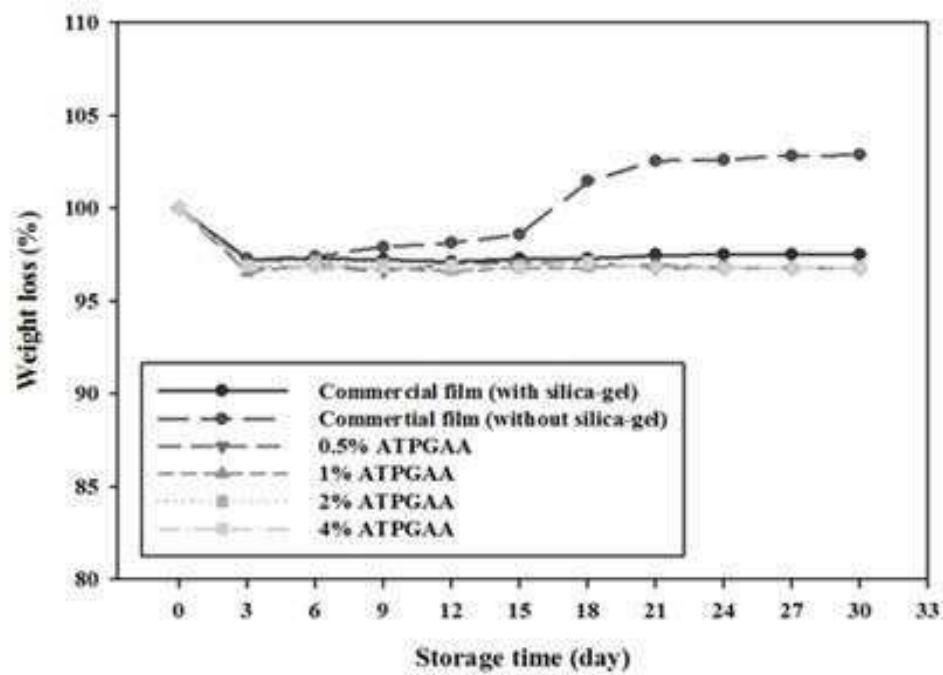
도면11



도면12



도면13



도면14

