

산, 염기 처리된 제올라이트와 결로 방지제를 함유한 기능성 MA포장재가 ‘후지’ 사과의 선도유지에 미치는 영향

박형우* · 류나희

한국식품연구원

Effect of Chemical and Anti-fogging Agent Treated MA Packaging Film on Freshness Extension of ‘Fuji’ Apples

Hyung-Woo Park* and Na-Hee Ryu

Korea Food Research Institute

Abstract To investigate the effects of functional MA films (FMA) masterbatched by zeolite powder treated with 1 N HCl, 0.5 N NaCl solution and anti-fogging agent (NA) compared with control on the freshness extension of ‘Fuji’ apples during storage at 15°C. Preference, weight loss, total ascorbic acid, sugar content, acidity, change of gas composition in package were measured. After 150 days of storage, the weight loss of control (L) apples was 1%, that of apple in FMA film (NA) was 1.5% after 150 days. Total ascorbic acid content of apples in control (L) after 150 days was 2.09 mg%, those of apple in FMA film (NA) was 2.72 mg%. The titratable acidity of apple in FMA film was higher than that in control, while soluble solids content of apples in FMA film was lower than that in control after 150 days. Ethylene gas adsorbability in control was 192.2 ppm and those in FMA film was 141.4 ppm after 150 days. Overall, apples in FMA film was better than that of control. It was verified that apples packed with LLDPE film (control) lasted about 130days, while those with FMA films lasted about 170 days. Also, FMA films treated with anti-fogging agent few different compare to non-treated film, but commerdity on the display in market was considered higher than that of non-treated anti-fogging agent.

Keywords Modified atmosphere (MA), Fuji, Apple, LLDPE, Anti-fogging

서 론

사과는 우리나라의 대표적인 과실로 그 품종에는 ‘후지’, ‘홍옥’, ‘홍로’ 등이 있는데 그 중 후지 사과(*Malus domestica* Borkh.)는 가장 대표적인 품종으로 국내 과실 총 생산량의 29.5%를 점하고 있다(농림부, 2012). 과실은 저장 중 여러 요인에 의해 수분증산 및 CO₂, 에틸렌가스 등의 발생으로 품질의 저하를 가져오는데 이를 방지하기위한 방법이 연구되고 있다(Park 등, 2007). 저온상태의 포장방법은 18 kg 들이 플라스틱 상자나, MAP가 사용되는데 이는 포장재 내에 호흡, 에틸렌가스 합성과 작용, 효소적 갈변 등을 억제

하는 효과가 있는 것으로 알려져 있다(Dris and Niskanen, 1999). 과실의 선도유지를 위해서는 포장재의 적절한 선택 및 내부 가스조성의 조절 등이 필요하다. 포장재 내에서 바람직한 가스조성유지와 초기 가스농도를 빠르게 조절하기 위해서 탈산소제 등의 흡수제들의 이용과 에틸렌(C₂H₂), O₂ 및 CO₂ 가스흡착제 등이 부가적으로 사용되고 있다. Kajiura (1974)는 사과를 CA저장 중 O₂와 CO₂농도에 따른 조직의 갈변에 대해 조사했으며 이외에도 사과 저장 중 가스조성 및 품질변화에 관한 연구가 많이 수행되었다.

천연제올라이트는 일종의 극성 흡착제로 molecular sieve, 흡착분리제 및 촉매로 널리 이용되고 있다. 신 등(1981)은 제올라이트에 산, 염기처리를 하여 흡착특성을 높이는 연구를 하였고, 김 등(1979)도 천연제올라이트에 HCl과 NaOH 용액을 처리하면 H₂O₂ 흡착능이 높아진다고 보고했다.

본 연구에서는 제올라이트 가스흡착능을 이용하여 개발한 필름이 사과의 선도유지에 효과가 있는지 확인하고자 분말

*Corresponding Author : Hyung-Woo Park
Korea Food Research Institute, 1201-62, Anyangpangyo-ro, Bundang-gu, Sungnam 463-746, Korea
Tel: +82-31-780-9147, Fax: +82-31-780-9144
E-mail : hwpark@kfri.re.kr

소재를 산, 염기처리 후 마스터벳치 하여 필름 가공시 결로 방지 처리를 한 기능성 MA필름(FMA)이 사과의 신선도유지에 미치는 영향을 고찰하였다.

재료 및 방법

1. 포장재

기준에 MA용 필름으로 널리 사용하고 있는 두께 30 μm 의 LLDPE필름을 포장구 L(control)이라 하였고, 1 N HCl, 0.5 N NaCl 용액으로 처리한 제올라이트 소재로 생산한 후 수분응축처리를 한 포장구를 NA라 하였다. 개발포장구(NA)의 상세제조공정은 다음과 같다.

1) 제올라이트 가공

제올라이트는 경북 구룡포 대신 7리의 광산에서 채광한 천연 제올라이트를 사용했다. 천연제올라이트(원광) 100 kg을 Jaw crusher (model 59892, Bico)로 조쇄한 후 Roll crusher (Denver model 04-177574-001-1)로 습식마쇄하여 105°C에서 건조 후 체로 쳐서 150 mesh 이하의 것을 사용했다. 여기에 1 N HCl 처리 후 이 소재를 0.5 N NaCl 용액으로 100°C에서 1시간 동안 처리한 시료를 HIMS(high intensity magnetic separator)를 통과시켜 가공하였다.

2) 마스터벳치

가공된 제올라이트 분말과 LLDPE Resin (Linear Low Density Polyethylene, Grade No. 3120, 한양화학)을 7:3 중량비로 섞어 스티믹 Mixing Roll에 넣고 150°C, 6 min, Air pressure 7 kg/cm²의 조건으로 3~5차례 혼합한 후 펠릿상으로 절단하여 마스터벳치를 만들었다.

3) 필름생산

1)에 가공한 제올라이트 분말의 혼입량이 전체 생산된 필름 중량의 5%가 되도록 LLDPE resin을 추가로 혼입시켜 이를 inflation 필름압출기(Model SE-70, 신화공업주식회사)에 넣고 170°C로 압출 가공하여 제조했다. 이때의 압출조건은 die 온도 170°C, die 직경 200 mm, rotating speed 450 rpm, 필름 폭은 30 cm, 두께 30 μm 의 필름을 생산했다.

4) 결로방지제 처리

유통, 저장 중에도 포장재 내부의 품질이 잘 보이도록 하고자 결로 현상이 생기지 않도록 결로방지제(AC 2000, 미림화학공업주식회사)를 처리했다. 결로방지제는 중량비로 2% 첨가하였다

5) 수분투과도(Water vapor permeability) 측정

수분투과도 측정은 KS A 1013에 준하여 박 등(1989)의

방법으로 측정하였다. 8~30 mesh의 무수염화칼슘을 투습컵에 넣고 측정용 필름을 얹은 다음 왁스와 파라핀 혼합 용액으로 밀봉한 후 무게를 측정하고 항온항습실에 24시간 방치 후 무게를 측정, 그 무게차에 의해 수분투과도를 계산하였다.

항온항습실은 온도 40°C를 일정하게 유지하기 위하여 인큐베이터를 사용하였으며, 습도 유지를 위해서는 deccicator 속에 KNO₃ 포화액을 넣어 습도가 90% RH를 유지하도록 하였다.

풍량은 D.C. 5 A, 모터 2개를 사용하여 약 0.5 m/sec 풍속을 유지하도록 하였다. 투습도 측정회수는 실험데이터의 오차를 줄이기 위해 3회의 반복 실험을 하여 평균치를 나타냈다.

6) 가스투과도 측정

필름의 가스투과도는 ASTM D-3985-81법에 의해 가스투과도 측정기(MoCon사의 MoCon Ox-Tran, Model-100)를 사용하여 측정했다. 이 장치는 가스투과도가 5,000 cc/m²·24h 미만의 것에만 사용하도록 되어 있기 때문에 본 실험에 사용한 필름과 같이 가스투과도가 5,000 cc/m²·24h 이상의 것은 장치의 보호를 위해 다음과 같이 측정했다. 시험편의 디스켓(직경 15 cm)에 직경 3 cm의 구멍을 펀치로 뚫은 Al foil 접착 필름 두께 80 μm 를 디스켓에 접착시켜 원상태의 면적보다 측정 필름의 면적을 적게 하여 측정장치의 cell로의 가스 투과량을 줄여 측정후 이를 면적비로 환산하였다.

계산식은

$$\text{가스투과도} = \frac{(E_c - E_o) \times Q}{A \times R_1}$$

E_c, E_o : 각각 정상 상태의 전압, 및 질소가스를 흘렸을 때의 전압

A : 시료 면적(m²)

Q : 보정계수(표준 폴리에스터 필름으로 얻은 수치)

R_1 : 부하저항치

시험편의 원래 직경은 15 cm인데, 여기에 직경 3 cm의 구멍을 뚫으므로 면적은 25배가 적어진다. 따라서 측정치에 25배를 곱해서 투과량을 계산하였다. CO₂ 가스의 경우도 같은 방법으로 측정하였다.

이 장치는 투과셀, 고감도 산소반응 셀의 크로닉스(전량) 검지기, 측정용 산소와 케리어 가스(질소)에 질소를 부여하기 위한 바브라 장치 및 유량계로 구성되어 있다. 이 검지기는 니켈, 카드뮴, 그라파이트 전극이 전해액 중에 침적되어 있다.

산소는 캐리어 가스와 같이 검지기에 들어간 산소량에 비례하여 전류가 흐르며 부하 저항을 통하여 전압변화가 수치로 환산되어 투과량이 산출된다.

7) 에틸렌가스 흡착량

상온 상압하에서 개발 필름의 에틸렌가스 흡착 특성을 구명하기 위하여 500 mL 삼각 플라스크에 0.03 mm 두께의 필름(17×50 cm, 850 bcm²)을 20조각 정도로 세절하고 이것을 플라스크에 넣은 다음 실리콘으로 밀전하고 여기에 910 ppm 농도의 에틸렌가스 5 mL을 주입한 후 세이킹하고 gas chromatography (Hewlett Packard, Model-5890)로 측정하였다.

분석조건은 다음과 같다.

Detector	: FID
Column	: Pora pack (Stainless steel; 2 m × 3 mm)
Carrier gas	: N ₂
Flow rate of N ₂	: 40 mL/min
H ₂	: 40 mL/min
Air	: 92 mL/min
Column temp.	: 120°C
Detector temp.	: 132°C
Injection size	: 1 mL

2. 사과

사과(후지, *Malus domestica* Borkh.)는 산지에서 생산된 것을 농산물 도매시장에서 구입, 선별하여 사용하였다. 필름 27×40 cm 크기의 film pouch에 사과를 20개씩(7,000±200 g) 정도 넣어 열봉함하여 온도 15°C, 상대습도 67%의 항온 항습실에 150일 동안 저장하였고 저장후 50일, 90일, 120일 및 150일에 품질을 분석, 조사하였다.

3. 기호도

부패, 이취 및 연화, 수분응축현상, 곰팡이 발생, 종합적인 기호도는 관능검사 요원 10명에 의해 채점척도 시험법(이철호 등, 1982)으로 각 항목별로 시행하였다. 기호도는 -, 포장구당 변화가 거의 없는 정도, +, 약간 변화가 있는 정도, ++, 1포장구당 상품성이 없는 것이 1~2개, +++; 1 포장구당 상품성이 없는(곰팡이 부패와 발생) 것이 4~5개인 것으로, +++을 저장 한계점으로 하였다. 수분응축에 대해서는 -, 포장재 내부에 수분응축이 전혀 없을때, +; 작은 물방울이 10개 정도 있을때, ++; 물방울이 30개 정도 보일때, +++; 내부가 선명하게 보이지 않고 흐린 상태로 보일 때로 나타냈다.

4. 중량변화

저장중 포장된 과채류의 중량감소를 경시적으로 측정하여 초기값에 대한 변화된 차이를 백분율(%)로 나타냈다.

5. Vitamin C 함량 측정

과채류의 Vitamin C의 변화치는 Ranganna 등(1977)의 방

법(2, 6-Dichlorophenol indophenol method)으로 측정했다. 시료 100 g에 메타인산과 초산 혼합액을 15 mL 부은 후 마쇄하여 원심분리하여 상층액을 분리하고, 침전물에 다시 메타인산과 초산 혼합액 10 mL 부어서 원심분리 후 얻은 상층액을 먼저 얻은 상층액과 합한 후 50 mL까지 희석하였다. 이 중에서 20 mL을 취하여 2, 6-Dichlorophenol indophenol로 적정한 값을 비타민 C값으로 환산하였다.

6. 당도 및 산도 변화

당도는 굴절 당도계(Atago, Model PR-1, Serial No.82-4061, Japan)로 측정하였으며, 산도는 시료의 일정량에 50 mL 증류수를 가하고 여기에 다시 1% phenolphthalein 용액 0.3 mL를 가하여 0.1 N NaOH로 적정하여 소비된 양을 malic acid로 환산하여 나타내었다. 계산식은 다음과 같다.

$$\text{산도 (\%)} = [0.1 \text{ N NaOH 소비량(mL)} \times \text{산도계수}(0.0067) \times 100] / \text{시료(g)}$$

7. 포장내부의 기체조성

포장내부의 기체조성 분석은 gas chromatography(GC, Hewlett Packard Model 5890, USA)를 이용하였다. GC에 사용된 컬럼은 Carbonsieve S-II (80/100)를 충전한 Sus-컬럼(ID 1/8×L 10ft)이었고, 검출기는 thermal conductivity detector(TCD)로 CO₂와 O₂ 가스를 측정하였고, Flame ionization detector(FID)로 C₂H₄를 측정하였다. 컬럼 온도는 35°C에서 6분간 유지한 다음 32°C/min의 속도로 가열한 후 225°C에서 6분간 유지시키고, 주입부(injector) 온도는 230°C, 검출기 온도는 250°C로 고정시킨 상태에서 측정하였다. 이동가스(carrier gas)로는 헬륨(He)을 사용하였으며, 유속은 30 mL/min으로 일정하게 유지하였다. Gas-tight 주사기(Hamilton 1000 series, USA)를 이용하여 각 포장시료에서 채취한 공기를 200 μl씩 GC에 주입한 다음 이로부터 얻은 크로마토그램을 면적 비율로 나타내어 기체조성을 분석하였다(Andre et al., 1977).

8. 통계처리

통계처리는 IBM PC 386 기종에 내장된 SAS PC version 6.03의 software AS/BAS/STAT(Stephenie, P. J. 1985) 이용하여 Duncan's multiple range test를 하였다.

결과 및 고찰

1. 필름의 특성조사

1) 수분투과도 측정

대조구(L)과 개발포장구(NA)의 수분투과도를 비교한 것은 Table 1과 같다. 대조구(L)의 수분투과도는 13.3 g/m²·24h·atm

Table 1. Changes in the water vapor permeability of films

Packages	Thickness (mm)	Water vapor permeability (g/m ² ·24h·atm)
L	30	13.3 ^a
NA	30	38.7 ^b

L: Linear low density polyethylene(LLDPE) film
 NA: LLDPE film masterbatched by zeolite powder treated with 1 N HCl solution and then treated with 0.5 N NaCl solution and high intensity magnetic seperator at 15,000 Gause added anti-fogging agent

Table 2. Changes in the gas transmission rate of film

Packages	Thickness (mm)	Gas transmission rate (cc/m ² ·24h·atm)	
		O ₂	CO ₂
L	30	6,400 ^a	15,872 ^a
NA	30	16,192 ^b	35.638 ^b

L: Linear low density polyethylene(LLDPE) film
 NA: LLDPE film masterbatched by zeolite powder treated with 1 N HCl solution and then treated with 0.5 N NaCl solution and high intensity magnetic seperator at 15,000 Gause added anti-fogging agent

- 1) All data are mean value of triplicate
- 2) Values followed by the same letter are not significantly different at the 5% level.

이었고, 개발포장구(NA)는 38.7 g/m²·24h·atm로 나타났다. 이는 개발포장구(NA)에 분말시료가 혼입됨으로서 필름과 필름의 분자상의 구조가 다공성으로 바뀐 것 때문에 대조구(L)에 비해 수분의 이동과 증발이 용이했기 때문이라고 판단되며 박 등(1970)의 보고와 일치한다.

2) 가스투과도 측정

가스투과도를 조사한 것은 Table 2와 같다. 산소투과도를 살펴보면 대조구(L)은 6,400 cc/m²·24h·atm, 개발포장구(NA)는 16,192 c/m²·24h·atm로 나타났다. 이산화탄소의 투과도는 대조구(L)은 15,872 c/m²·24h·atm 였으며 개발포장구(NA)는 35.638 c/m²·24h·atm로 나타나 개발포장구(NA)의 가스투과도는 대조구(L)에 비해 높게 나타났다.

이상의 결과에서 소재가 혼입된 개발 포장구에서 투과량이 큰 것은 이미 예측한 바와 같이 20,000배로 확대한 필름 표면에 어떤 동공이나 다공성이 보이지 않았으나 소재와 플라스틱 수지가 닿는 부분은 공간(틈)이 있기 때문에 투과량이 높아졌다고 판단되며 유의성 검정결과 포장재간에는 유의차가 있었다.

3) 에틸렌가스 흡착량

30 μm 두께의 대조구 L과 개발포장구 NA의 에틸렌가스

흡착량을 조사한 것은 Fig. 1과 같다. 초기 C₂H₄ 농도는 6.38 ppm이었고, 대조구 L은 저장 9일 후까지도 거의 변화가 없었으나 개발포장구 NA는 저장 1일후 5.0 ppm이었으며 9일후 3.5 ppm으로 나타나 개발포장구 NA의 에틸렌가스 흡착능이 우수한 것으로 나타났다.

측정용 필름들의 크기는 17×50 cm, 두께 30 μm였다. 이때 분말소재가 함유된 개발포장구 NA의 필름 17×50 cm의 무게는 3.66 g이었으며 여기에는 0.183 g의 분말시료가 포함되어 있다. 즉 분말시료들 중 개발포장구 NA의 분말시료 0.183 g이 에틸렌가스를 1일후에는 1.83 ppm, 9일후에는 2.88 ppm을 흡착할 수 있다고 추측되었다. 이와 같이 분말시료가 산처리 공정을 통해 제올라이트 분자 구조중에 양이온들이 치환되어 이들이 에틸렌가스와 결합하거나 제올라이트(18.13×20.49×7.52 Å)의 8각 구조 속에 에틸렌가스가 흡착되어 에틸렌가스 농도가 저장기간이 경과함에 따라 낮게 나타난 것으로 생각되었다.

2. 기호도 변화

저장 중 ‘후지’ 사과의 기호도 변화를 조사한 결과는 Table 3과 같다. 관능검사 측정 항목 중 부패 발생이 이취, 수분응축, 곰팡이 발생의 항목보다 먼저 저장한계에 도달함으로써 부패 발생이 품질지표 인자로 판단되었다. 저장 기간 동안 선도유지 효과를 살펴보면 대조구 L은 저장 50일 및 90일후에도 부패여부에 변화가 거의 없었고 150일 후에는 대조구 L은 이미 상품성이 없는 것이 포장구당 6~7개로 나타났다. 또 개발 포장구 NA는 저장 90일 까지는 변화가 거의 없었고 저장 150일후에 1포장구당 부패 사과의 갯수는 2~4개로 나타났다. 이취의 경우 저장 120일 후 대조구 L에서 약간의 이취가 나타났고 개발포장구 NA는 이취가 상당히 느껴졌는데 이는 부패 과일에서 발생하는 여러 가지 부패취에 의한 것으로 판단된다. 수분응축 발생에 관한 것은

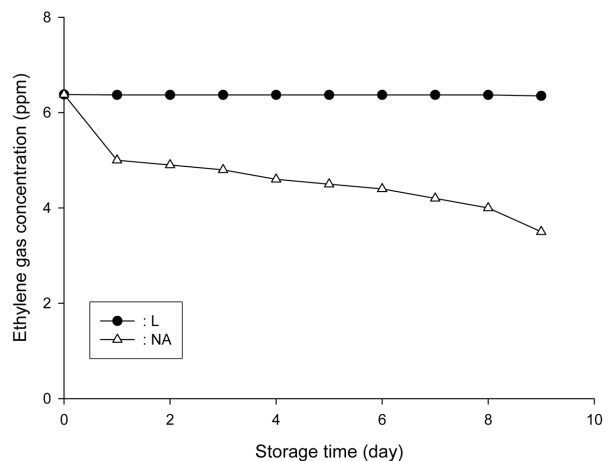


Fig. 1. Comparison of ethylene gas adsorptivities of films.

Table 3. Changes in the sensory score of packed Fuji apple during storage at 15°C^{a)}

Item	Packages	Storage days			
		Initial	90	120	150
Spoilage	L	- ^{b)}		++	+++
	NA	-	-	+	++
Off flavour	L	-	-	+	+++
	NA	-	-	-	++
Dew condensation	L	-	+	++	+++
	NA	-	-	-	-
Mold	L	-	-	-	++
	NA	-	-	-	+
Total acceptability	L	-	-	++	+++
	NA	-	-	+	++

^{a)}-: Very small change/1 pack, +: Small change/1 pack, ++: Unvalued apple as, commodity; 1~2 EA/1 pack, +++: Very unvalued apple as a commodity; 4~5 EA/1 pack

^{b)}Thickness of films was 30 µm

L: Linear low density polyethylene (LLDPE) film

NA: LLDPE film masterbatched by zeolite powder treated with 1 N HCl solution and then treated with 0.5 N NaCl solution and high intensity magnetic separator at 15,000 Gause added anti-fogging agent

Table 4. Changes in the weight of packed Fuji apple during storage at 15°C^{a)} (unit: %)

Packages	Storage days				
	Initial	50	90	120	150
L	100 ^a	99.725 ^{ab}	99.590 ^a	99.589 ^a	99.587 ^a
NA	100 ^a	99.567 ^b	99.457 ^a	99.151 ^b	98.944 ^b

^{a)}Thickness of films was 30 µm

L: Linear low density polyethylene (LLDPE) film

NA: LLDPE film masterbatched by zeolite powder treated with 1 N HCl solution and then treated with 0.5 N NaCl solution and high intensity magnetic separator at 15,000 Gause added anti-fogging agent

1) All data are mean value of triplicate

2) Values followed by the same letter are not significantly different at the 5% level.

수분응축억제 처리하지 않은 대조구에서는 저장 150일후에는 포장구 내부의 과일을 외관상 선명하게 볼 수 없을 만큼 수분응축이 심했다. 그러나 수분응축억제 처리한 개발 포장구 NA는 수분응축이 거의 발생되지 않았다. 사과 품질유지기간은 수분응축억제 처리한 것이 사과의 상품성에는 좋을 것으로 판단되었다.

3. 중량변화

저장기간에 따른 중량변화율을 초기중량에 대한 백분율로 Table 4에 나타냈다. 대조구 L은 저장 120일까지 중량변화

Table 5. Changes in the total ascorbic acid of packed Fuji apple during storage at 15°C^{a)} (unit: mg/100g F.W.)

Packages	Storage days				
	Initial	50	90	120	150
L	5.24 ^a	3.14 ^{cd}	2.15 ^b	2.73 ^b	2.09 ^c
NA	5.24 ^a	3.27 ^{bcd}	1.67 ^a	2.61 ^{bc}	2.72 ^{ab}

^{a)}Thickness of films was 30 µm

L: Linear low density polyethylene (LLDPE) film

NA: LLDPE film masterbatched by zeolite powder treated with 1 N HCl solution and then treated with 0.5 N NaCl solution and high intensity magnetic separator at 15,000 Gause added anti-fogging agent

1) All data are mean value of triplicate

2) Values followed by the same letter are not significantly different at the 5% level.

Table 6. Changes in the soluble solid content of packed Fuji apple during storage at 15°C^{a)} (unit: °Brix, F.W.)

Packages	Storage days				
	Initial	50	90	120	150
L ^{a)}	13.9 ^a	13.0 ^c	15.1 ^a	14.7 ^a	14.3 ^a
NA	13.9 ^a	14.0 ^b	14.2 ^c	3.2 ^c	13.8 ^{dc}

^{a)}Thickness of films was 30 µm

L: Linear low density polyethylene (LLDPE) film

NA: LLDPE film masterbatched by zeolite powder treated with 1 N HCl solution and then treated with 0.5 N NaCl solution and high intensity magnetic separator at 15,000 Gause added anti-fogging agent

1) All data are mean value of triplicate

2) Values followed by the same letter are not significantly different at the 5% level.

는 1% 미만이었고 저장 150일 후에도 중량변화율은 1% 내외인 반면 개발 포장구 NA는 저장 150일 후 1.5%의 중량 변화율이 나타났다. 유의성 검정결과 두 장구에서 유의차가 있었으나 수분함량 변화가 품질에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다. MAP 포장재의 종류에 따라 미역 울릉취의 품질변화를 연구한 Choi 등(2008)의 결과 수분응축처리를 한 포장구에서 대조군과 비교하여 중량감소율의 차이가 없었던 것으로 보고되었다.

4. Vitamin C 함량변화

저장기간 동안 총 Vitamin C의 변화는 Table 5과 같다. 대조구 L에 비해 개발포장구 NA는 저장 150일 후에도 비교적 높은 Vitamin C 함량을 나타내고 있었다. 사과의 초기 Vitamin C는 5.24 mg/100g이었고, 저장 150일 후 대조구 L은 2.09 mg/100g이었으나 개발 포장구 NA는 2.72 mg/100g으로 대조구 L에 비해 Vitamin C 함량은 30~40% 이상 더 높게 나타났다.

Bratly(1989)는¹³⁾ 저온보다는 고온에서 저장시 비타민의 파괴율은 높게 나타났다고 이미 보고한 바 있다. 유의성 검정 결과 포장구간에 뚜렷한 유의차가 있었다.

5. 당도 변화

저장기간에 따른 당도의 변화는 Table 6과 같다. 당도의 초기치는 13.9 °Brix였으며, 저장 150일 후 대조구 L은 14.3 °Brix인 반면 개발 포장구 NA는 13.8 °Brix로 나타났다. 즉 대조구 L의 당도는 다소 증가했으나 개발 포장구 NA에서는 거의 변화하지 않았다. 이는 저장기간이 지남에 따라 수분의 감소와 당의 함량이 상대적으로 높아진 것 때문이라고 생각되었다. Chung 등(2010)의 연구결과 산나물을 MAP에 저장했을 시 수분응축처리한 포장구에서 당도의 변화가 없었다는 보고는 위의 결과와 일치한다.

6. 산도 변화

저장기간에 따른 산도의 변화를 살펴보면 Table 7와 같다.

Table 7. Changes in the titratable acid of packed Fuji apple during storage at 15°C^{a)} (unit: g malic acid/100g, F.W.)

Packages	Storage days				
	Initial	50	90	120	150
L	0.39 ^a	0.28 ^{bc}	0.25 ^d	0.20 ^c	0.15 ^d
NA	0.39 ^a	0.33 ^a	0.31 ^c	0.34 ^a	0.26 ^a

^{a)}Thickness of films was 30 µm

L: Linear low density polyethylene (LLDPE) film

NA: LLDPE film masterbatched by zeolite powder treated with 1 N HCl solution and then treated with 0.5 N NaCl solution and high intensity magnetic separator at 15,000 Gauss added anti-fogging agent

1) All data are mean value of triplicate

2) Values followed by the same letter are not significantly different at the 5% level.

산도의 초기치는 0.39 g malic acid/100g이었으며, 저장 150일 후 대조구 L은 0.15 g malic acid/100g이었으나 개발 포장구 NA는 0.26 g malic acid/100g으로 나타났다. 대조구 L의 경우 저장 초기에 비해 150일후에는 산도가 62% 정도 저하되었으나 포장구 NA는 39% 정도 저하되었다. 저장 후 사과적 적정산도가 0.2% 이하로 감소되면 식미의 저하가 현격하게 발생하지만(Pietro Rocculi, 2004) MA저장은 더 높은 산도를 유지하고 있는 것으로 나타났다.

본 시험 결과를 살펴보면 포장재내의 에틸렌가스 함량이 낮게 유지된 개발 포장재들에서 Vitamin C 및 산도가 높게 유지되었다. 포장구들간의 유의성 검정결과 유의차가 있었다.

7. 가스조성 변화

사과의 저장 중 포장재내의 가스조성 변화를 조사한 것은 Table 8과 같다. 과실은 저장 및 유통과정에서 저장물질의 호흡작용에 의해 이산화탄소 및 에틸렌 발생이 증가된다(Kays, 1991). 에틸렌가스 변화를 살펴보면 개발 포장구 NA는 저장 90일 후에 105.8 ppm으로 대조구 L보다 약 14% 낮게 나타났고 저장 150일 후에는 141.4 ppm으로 대조구 L보다 에틸렌가스 농도는 23% 낮게 나타났다. 포장구간의 유의성 검정 결과 유의차가 있었다. Knee 등(1981)이 Tsugaru 사과를 LDPE에 포장하여 상온에 저장시 저장 6주 후 포장재 내의 에틸렌 농도는 187.3 ppm로 나타났다.

O₂ 농도의 경우 개발 포장구 NA는 저장 150일 후 12.5%로 대조구에 비해 19.8% 정도 높게 나타났다. 이것은 Kajiura (1974)의 Rall apple을 CA저장 중 O₂와 CO₂ 발생량을 조사한 결과와 비슷한 경향이 있다.

CO₂의 농도는 대조구 L은 150일 후에는 8.4%를 나타냈고, 개발 포장구 NA는 6.3%로 대조구용 대조구 L에 비해 21% 낮게 나타났다. 이상의 결과에서 저장 150일을 기준으로 하여 에틸렌가스 농도는 대조구 L에 비해 개발포장구

Table 8. Changes in C₂H₄, O₂ and CO₂ concentration within modified atmosphere packages of apple during storage at 15°C^{a)}

Gas	Packages	Storage (day)				
		10	50	90	120	150
C ₂ H ₄ (ppm)	L	74.9 ^a	95.7 ^a	130.1 ^a	161.1 ^a	192.2 ^a
	NA	66.9 ^a	82.1 ^c	105.8 ^b	127.7 ^{cd}	141.4 ^b
O ₂ (%)	L	18.7 ^a	15.9 ^b	14.5 ^{cb}	12.7 ^c	10.1
	NA	19.9 ^a	18.0 ^a	16.1 ^{ab}	14.3 ^a	12.5
CO ₂ (%)	L	1.2 ^a	3.8 ^a	4.9 ^a	5.8 ^a	8.1 ^a
	NA	1.3 ^a	2.5 ^d	3.5 ^{cd}	4.6 ^{cd}	6.3 ^d

^{a)}Average thickness of films is 30 µm

L: Linear low density polyethylene (LLDPE) film

NA: LLDPE film masterbatched by zeolite powder treated with 1 N HCl solution and then treated with 0.5 N NaCl solution and high intensity magnetic separator at 15,000 gauss added anti-fogging agent

1) All data are mean value of triplicate

2) Values followed by the same letter are not significantly different at the 5% level.

NA이 23% 정도 낮게 나타났으나 O₂는 19.8% 정도 높게 나타났고 CO₂는 15% 정도 낮게 나타났다.

이와 같이 대조구(L)보다 기능성 소재가 혼입된 개발 포장구 CA에서 O₂ 농도가 높고, CO₂ 농도가 낮게 유지된 것은 개발 포장구의 가스 투과도가 크기 때문이라고 생각되었다. 또한 사과 저장 중 품질유지에는 에틸렌가스 농도가 낮은 개발 포장구 NA의 선도가 더 좋은 것으로 보아 사과의 선도유지에는 에틸렌가스 농도를 낮추는 것이 가장 중요하다고 판단되었다.

이상의 결과에서 개발포장재가 에틸렌가스를 흡착함으로써 포장재 내의 에틸렌 농도가 감소되는 것보다 Table 2에서도 나타난 바와 같이 포장재의 투과에 의해 더 많은 양이 감소되었음을 알 수 있었다. 사과의 생리대사로 발생하는 에틸렌 가스를 개발 포장재가 흡착하고도 남는 양, 즉 포장재에 누적된 에틸렌 가스는 포장재 내부와 외부의 분압차에 의해 포장재 밖으로 투과되었다고 판단된다.

요 약

산, 염기 및 결로 방지 처리한 포장재가 ‘후지’ 사과의 저장기간 동안 품질유지에 미치는 영향을 확인하기 위하여 국산 제올라이트 분말소재를 산, 염기 처리하여 가공한 두께 30 μm의 필름에 수분응축 처리한 후 마스터벳치 하여 생산한 개발포장구(FMA)에 후지사과를 20개씩 포장하여 15°C, 상대습도 67%의 항온항습실에 150일간 저장하였다. 저장 50일, 90일, 120일 및 150일에 기호도, 중량, Vitamin C, 당도, 산도, 기체조성을 비교 분석하였다. 품질유지가 가능한 기간은 대조구 L이 130일, 개발 포장구 NA는 170일로 나타나 40일 정도 품질유지기간이 대조구보다 길게 나타남을 확인했다. 저장 150일 후 중량 감소는 대조구 L은 1% 내외였고 개발 포장구 NA는 1.5%의 중량감소가 일어났다. Vitamin C 함량은 초기 5.24 mg/100g F.W.에서 저장 150일 후 대조구 L은 2.09 mg/100g F.W.였고 개발 포장구 NA는 2.72 mg/100g F.W.로 개발포장구 NA가 대조구 L보다 Vitamin C 잔존량이 높게 나타났다. 당도는 저장 150일 후 비슷하게 유지되었으며 산도는 개발포장구에서 더 높게 유지되고 있었으며 에틸렌가스의 경우 대조구 L은 192.2 ppm였고 포장구 NA는 141.4 ppm으로 조사되었다. 또한 이상의 결과에서 본 실험에서 개발포장구의 품질유지기간이 대조구보다 길게 나타난 것은 개발필름의 포장재내에 O₂ 농도는 대조구 L보다 높고 CO₂ 농도는 낮지만 에틸렌가스가 낮게 유지됨으로서 선도가 잘 유지되고 있다는 결론을 내릴 수 있다. 따라서 개발한 MA 저장용필름을 사과의 선도유지용 포장재로 활용할 수 있음을 확인했다. 반면 수분응축 현상이 생기지 않도록 수분응축억제 처리한 포장구에서 사과의 상품성에는 도움이 될 수도 있으나 신선도 유지에 큰 영향

은 없는 것으로 보여진다.

감사의 글

본 논문이 나오기까지 지도해주셨던 덕산 고 양한철 교수님과 김영배 교수님 및 박권우 교수님께 진심으로 감사를 표합니다.

참고문헌

1. 농림부. 2012. 농림수산물 주요통계, 대한민국, p. 320.
2. 박형우, 고하영, 강통삼 신동화. 1989. 플라스틱 필름류의 투습도 측정방법. 한국식품과학회지. 21: 235.
3. 이철호, 채수규, 이진근, 박봉상. 1982. 식품공업 품질관리론, 유림문화사, 대한민국, 제5장, 128.
4. Andre, P., Buret, M., Chambroy, Y., Dauple, P., Flanzky, C. and Pelisse, C. 1977. Possibilities provided by combined use of vacuum pre - cooling and controlled atmosphere. *Revue Generale-du-Froid*. 68: 295.
5. Bratly, C.O. 1989. Loss of ascorbic acid from tangerines during storage on the market, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, 37: 526.
6. Dris, R, and Niskanen, R. 1999. Calcium chloride sprays decrease physiological disorders following long-term cold storage of apple *Plant Foods for Human Nutrition* 54: 159-171.
7. Choi, M.-G., Chung, H.-S. and Moon, K.-D. 2008. Effects of storage temperature and materials on maintenance of quality of *Solidago Virgaurea* spp. *gigantea* in modified atmosphere packaging, *Korean J. Food Preserv.* 15(6): 804-809.
8. Chung, H.-S., Choi, M.-G. and Moon, K.-D. 2010. Maintaining quality of wild vegetables (*Aster glehni* and *Aruncus dioicus* var. *kamtschaticus*) from Ulleungdo (Island), Korea by Modified Atmosphere Packaging. *Food Sci. Biotechnol.* 19(1): 193-199.
9. Kajiura, I. 1974. Effects of gas concentration on fruits, Effects of carbon dioxide and oxygen level on Jonathan and Ralls apples in CA Storage, *J. Japan Soc. Hort.Sci.* 43: 97.
10. Kasiura, I. 1974. Effects of gas concentrations on fruits, *J. Japan Soc. Hort. Sci.* 43: 181.
11. Kays, S.J. 1991. *Postharvest physiology of perishable plant products*. AVI, New York, p. 75-94.
12. Kim, J.T, Sohn, J.R, Choi, W.H and Kim, H.W. 1979. A study on natural zeolite (I). *J. Korean Institute Chem. Eng.* 17: 331.
13. Knee, M and Hatfield, S.G.S. 1981. Benefits of ethylene removal during apple storage, *Ann. Appl. Biol.* 98: 157.
14. Park, H.W., et al. 2007. Hot water treatment and modified atmosphere packaging affect the freshness extension of 'Fuji' apples, *Korean J. Food Preserv.* 14: 42-46.
15. Park, N.P. 1970. Studies on the preservation of apples by plastics film coating, *J. of the Korean Agricultural Chemical Society.* 13: 131.

16. Pietro Rocculi. 2004. Evaluation of physico-chemical parameters of minimally processed apples packed in non-conventional modified atmosphere. *Food Research International* 37: 329-335.
17. Rangana, S. 1977. *Manual of analysis of fruits and vegetables products*. Tata McGraw Hill Ltd. USA.
18. Shin, B.S, Han, N.W, Lee, W.T and Oh, J.G. 1981. Adsorption properties of domestic natural zeolite. *J. Res. Institute for Catalysis*. 3: 23.
19. Smok, R.M. 1970. *Controlled atmosphere storage of fruits* Horticultural reviews, AVI Publishing Co. Westport, Connecticut, USA, p. 1.
20. Stephenie, P.J. 1985. *SAS/STAT guide for personal computers*, version 6 edition, SAS Institute Inc., Chap 1.
: 2013.05.02 / : 2013.06.12 / : 2013.07.16