
국내외 기술정보

항균 기능성 포장재의 개발 현황

홍 석 인

김치연구사업부

항균 기능성 포장재

식품 포장의 기본 목적은 내용물인 식품을 외부 미생물이나 기타 오염물질로부터 보호하는 것이다. 이때 오염을 일으키는 물질에는 병원성 미생물 이외에도 산패를 유발하는 산소, 물 또는 수분, 빛, 곤충이나 벌레 등이 있을 수 있다. 이와 같은 오염 원으로부터 식품을 효과적으로 보호하기 위해서 기존의 식품 포장에 특수한 기능을 부여한 것이 바로 기능성 포장(active packaging)이다. 즉, 기능성 포장이란 식품의 영양학적 품질과 안전성을 유지하면서 포장 물질과 식품간의 상호작용을 유발하여 포장재에 부여된 특수한 기능이 발휘되도록 만든 포장재 및 포장 부자재를 말한다⁽¹⁾. 대표적인 기능성 포장은 특정 기체를 방출 또는 흡착하여 그 농도를 조절하는 기능, 항균 물질이나 항산화 물질 등의 첨가제를 이용하는 기법을 적용하고 있다⁽²⁾. 특히 기능성 포장기법 가운데 하나인 항균성 포장은 항균물질을 포장재로부터 식품 표면으로 서서히 방출시켜 외부에서 침입하는 혹은 식품 표면에 잔류하는 미생물을 억제하여 그로 인한 오염을 방지 하므로써 결과적으로 식품의 저장수명을 연장시키

는 역할을 한다. 더욱이 원재료가 되는 항균성 플라스틱 수지는 식품 포장재 이외에도 식품 운반용기, 주방용품, 가정용품, 가전제품, 쓰레기통, 건축자재, 벽지, 커튼 등의 각종 생활용품에 폭넓게 사용되고 있다⁽³⁾.

최근 들어 전세계적으로 항균성 포장재에 관한 관심이 매우 높아지고 이와 관련한 상품이 다수 개발되어 출시되고 있으나, 이들에 대한 정확한 연구 결과나 학술적인 정보는 미미한 실정이다. 일찍이 독일의 Farbwerke Hoechst 사가 폴리에틸렌(PE) 필름에 소르빈산을 2~5 g/m²로 도포하여 포장 식품의 유통기간을 연장하고자 시도한 바 있으며⁽⁴⁾, Ghosh 등⁽⁵⁾은 2% 카르복실메틸셀룰로오즈(CMC)에 소르빈산을 섞은 수용성 분산액을 유산지(grease paper)에 도포하여 만든 항균성 종이 포장재를 개발하므로써 식품의 보존성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 같은 맥락에서 가식성 필름(edible film)에 각종 보존료를 첨가하여 식품 표면을 도포하면 저장 유통중 보존료 성분이 방출되면서 표면 미생물의 억제효과를 볼 수 있는데^(6,8), 이러한 기술은 몇몇 제과류 제품을 제외하고는 실용화 사례가 거의 없으나 비교적 연구는 활발히

진행되고 있다. 한편 일본의 大日本印刷社는 aluminosilicate 계의 제올라이트를 함유한 항균성 필름⁽⁹⁾을 개발하여 산업계 측면에서 본격적인 항균성 제품을 생산하게 되는 계기를 마련하였고, 그밖에도 각종 항균제를 포장재에 첨가하려는 시도⁽¹⁰⁻¹³⁾가 계속적으로 이루어지고 있다. 국내에서도 항균성 물질에 대한 관심이 높아지면서 생활용품 가운데 이를 활용한 제품들(식품용기, 물통, 쌀통, 세탁조, 목욕용품, 문구류 등)이 점차 늘어나고 있으며, 신선 식품의 저장성 연장이라는 측면에서 항균성 포장재에 대한 연구⁽¹⁴⁻¹⁷⁾도 최근 시작되어 점차 활기를 띠고 있다.

항균성 소재의 기본조건

항균성 포장재에 사용되는 항균물질은 크게 식품 첨가물, 천연 추출물 등의 유기 물질과 제올라이트, 은이온 화합물 등의 무기 물질이 사용되며, 항균물질은 포장재에 물리적으로 혼합되거나 화학적으로 결합되어 있다가 포장 후 저장 중에 그 기능을 발휘하게 된다. 이러한 항균성 소재가 포장재에 함유되어 기능을 발휘하기 위해서는 기본적으로 안전성, 내열성, 가공적성 등의 조건을 갖추어야만 가능하다.

안전성: 첨가제로서의 항균물질에 있어서 안전성은 가장 중요한 요소이나 아직까지 이에 관한 정확한 기준이 없어 해당 제품의 사용 목적과 방법, 기대 수명 등을 고려하여 적절한 판단기준을 적용해야 한다. 이러한 판단기준으로는 식품위생법, 약사법, 식품공전, FDA 기준, EPA 기준 등이 활용 가능하며, 개별 제품에 따라서는 경구 또는 경피 LD50 (급성, 아급성, 만성), 변이성, 발암성, 항원성, 피부제거성 등을 고려할 수 있다.

내열성: 일반적으로 포장재로 사용되는 열가소성 플라스틱 수지는 각기 고유한 성형온도를 갖는데, 염화비닐의 경우 160~180℃, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌은 180~200℃, 폴리에스테르와 나일론은 270~300℃에서 주로 성형이 이루어진다. 따라서

플라스틱 수지에 첨가되는 항균물질은 고온을 견딜 수 있는 내열성 또는 내분해성을 갖고 있어야만 가공과정에서 분해되지 않고 그 기능을 유지할 수 있다. 항균물질의 내열성 혹은 내분해성을 측정하는 방법으로 열중량측정법(TGA)이나 시차열분석법(DTA) 등이 사용된다.

가공적성: 포장재 성형시 첨가된 항균물질이 반응하여 분해되거나 유해가스를 발생시키므로써 포장재에 악영향을 미치는 것은 물론 작업환경을 오염시키고 성형기계 표면에 부착되어 성형불량 및 금속부식 등을 유발할 수도 있다. 한편 항균물질의 입자가 큰 경우에는 압출기에서 충분히 분산되지 않기 때문에 기계의 훼손이 일어날 수 있고 포장재의 성형 자체가 불가능할 수도 있다.

물성변화: 항균물질을 플라스틱 수지에 첨가함에 따라 수지 자체의 물리적 특성(충격강도, 인장강도, 신장도, 굴곡도, 경도, 기계투과도 등)이 변화되어 상품적 가치를 떨어뜨릴 수 있다. 그밖에도 포장재의 수명이 거의 반영구적임을 감안할 때 이에 첨가되는 항균성 소재의 기능 유지력도 상응하는 수준일 필요가 있는데, 오랫동안 항균성을 유지할 수 있어야만 포장재 상품으로서의 가치 및 수명이 보장되기 때문이다.

항균성 포장재의 종류

현재 시판되고 있거나 개발중인 항균성 포장재는 작용방법에 따라 크게 용출형과 비용출형으로 구분할 수 있다. 용출형 항균성 포장재는 항균물질이 포장재로부터 용출되어 식품표면에 전달되므로서 항균효과가 나타나는 것을 말하며, 이에 사용되는 항균물질은 대부분 식품과 동일하게 취급되므로 식품첨가물로 인정받은 화학 약품이나 천연물 소재로 그 범위가 한정된다. 이에 반해 비용출형 항균성 포장재는 항균물질이 용출되지 않기 때문에 내용물인 식품의 미생물 오염 방지효과는 포장재 자체가 갖는 미생물 억제기능에 기인한다. 이에 사용되는 항균물질은 앞서 언급하였듯이 경구독성이 없고 화

표 1. 항균성 포장재의 종류 및 항균물질의 작용방법

종 류	소 재 및 작 용 방 법
용출형(기체방출형)	- 항균작용이 있는 물질이 기체형태로 방출되어 식품에 전달되므로서 포장내부 전체에 항균효과가 발휘됨. - 다이페닐, 아릴이소티오시아네이트(AITC), 안정화 이산화염소, 알코올 발산제, 식물 추출성분 등의 유기 및 천연물질
비용출형(접촉형)	- 내용물인 식품과 접촉하는 부분에만 항균효과가 발휘됨. - 은, 동, 아연 등의 금속이온 화합물, 제올라이트, 실리카, 인산지르코늄, 염화티탄 등의 무기물질
흡착형	- 습도 저하 또는 산소농도 감소에 따른 미생물의 증식 억제. - 흡습제, 흡수제, 탈산소제 등
분무, 도포형	- 적정 항균물질을 용액에 분산시켜 식품에 직접 분무 또는 도포하는 방법 - 항균성 왁스(TBZ), 알코올 용액 등

학적으로 안정한 것이라면 기본적으로 제한을 받지 않는다. 한편 항균성 포장재는 용출형, 비용출형 외에 흡착형이나 분무, 도포형의 제품도 일부 사용되고 있다(표 1).

용출형 항균 포장재에 사용되는 소재는 소르빈산, 벤조산(안식향산) 등의 기존에 식품 보존료로 사용되고 있는 첨가물과 회송나무 추출물, 겨자유, 자몽씨 추출물 등의 식물체 추출물 또는 정유성분 등이다. 이들은 비교적 안전성이 높고 일부는 천연물이라는 장점 때문에 선호하는 경향이 있으나 항균스펙트럼이 작고 내열성, 내구성 측면에서 불리하며 단가도 높은 편이다. 한편, 비용출형(접촉형) 항균 포장재에 사용되는 소재는 주로 항균효과가 있는 은, 동, 아연 등의 금속이온을 제올라이트, 실리카, 염화티탄 등의 지지체에 결합시킨 무기 화합물이 사용되고 있다. 이들은 고도의 내열성과 안전성을 갖추었으며 내구성, 가공성, 폭 넓은 항균스펙트럼 등의 장점이 있는 반면, 할로젠이나 UV 등과 반응하여 변색될 수 있고 전체적으로 항균력이 약하며 특히 곰팡이류에 대해서는 항균성이 거의 없는 단점이 있다. 비용출형 항균 포장재의 항균기작은 아직까지 분명치 않으나, 아마도 금속이온이 전이에 의해 미생물 세포막과 단백질에

결합하여 세포막의 변성을 일으키거나 세포 내부로 침투하여 효소작용 저해 및 DNA 손상 등을 유발하는 것으로 이해되고 있으며, 한편으로는 금속이온에 흡착된 산소분자가 환원되어 라디칼 산소를 생성하거나 광화학 반응에 의한 활성산소를 생성하므로써 세포의 기능저해를 유발할 수도 있다고 한다(3,18,19). 참고로 해외에서 현재 시판되고 있는 항균성 소재 및 포장재 제품을 살펴보면 표 2, 3과 같다.

포장재의 항균성 시험방법

국내에는 아직까지 정확하게 설정된 기준 시험법이 없으나, 연구자들이 주로 사용하고 있는 방법은 disc 법이나 이중 plating 법 등의 주로 필름형 포장재에 대한 시험법을 예로 들 수 있다. 이들 시험 방법을 간단히 소개하면,

- disc 변형법(20): slant에 배양된 항균성 시험 균주를 적당량 취해 액체배지에 접종하여 전배양한다. 활성화된 전배양액을 시험목적에 맞게 적정 수준($10^{-6} \sim 10^{-7}$)으로 0.1% peptone 수에 희석한 후 멸균된 agar 배지에 pouring plate 방법으로 접종하여 균한 다음 직경 2.5 cm 크기의 포장재 시

표 2. 항균성 소재 제품 및 특성

제품명	제조회사	특 성
이온피아	석총초자 石塚硝子	내열온도가 600℃이고 급성 경구 LD50 값이 5,000 mg/kg 으로 매우 안전한 은 인산염 유리를 항균성 주성분으로 함유하고 있으며, 항균스펙트럼이 넓고 폴리프로필렌은 물론 폴리카보네이트 등의 투명한 재질에도 사용 가능함.
항균세라믹	신동공업 新東工業	내열온도 900℃, 급성 경구 LD50 값이 4,900 mg/kg으로 안전성이 뛰어난 은 인산염 세라믹을 주성분으로 하는 항 균물질로서 물에 대한 용해도가 매우 낮음.
노바론	동아합성 東亞合成	인산 지르코늄에 은을 이온교환하여 만든 항균성 소재로서 입자가 미세하고 균일하며, 내열성(내열온도 1,000℃)이 매우 뛰어나서 변색되지 않고 안전성이 우수함.
아파사이더	상기 (サンギ)	은, 아연 등의 항균성 금속을 생체 친화성이 우수하고 안전성이 높은 인산칼슘에 이온교환으로 흡착시켜 고정화된 분말제품. 입자(0.35~2μm)가 미세하고, 열 안정성(내열온도 1,200℃)이 우수하며, 항균스펙트럼이 매우 넓은 장점이 있음.
박테킬러	종방 鐘紡	내열온도 600℃, 급성 경구 LD50 값 5,000mg/kg의 은 제오라이트 또는 동 제오라이트 소재.
아몰덴 SK-30Z SK-950	대화화학공업 大和化學工業	각기 이소티아졸인계와 벤조산계의 항균물질을 주성분으로 하며, 내열온도 230~260℃로 비교적 열안정성이 높고 급성 경구 LD50 값이 4,350~10,000 mg/kg으로 경구독성도 매우 낮아 안전한 제품.
티아벤다졸	머크	내열온도 300℃, 급성 경구 LD50 값 3,600 mg/kg의 2-4-티아조릴-벤조이미다졸을 주성분으로 하는 항균소재.
프레벤틀 A-3	바이엘	안전성(급성 경구 LD50 = 2,900 mg/kg)은 양호하나 비교적 내열성(내열온도 146℃)이 낮은 N-플루오로클로로메틸 티오-프탈이미드를 주성분으로 하는 항균소재.
멜갈 BCM	린델·데한 (リンデル・デハン)	내열온도가 307℃로 높고 급성 경구 LD50 값이 15,900mg/kg으로 매우 안전한 2-메틸카보닐아미노벤조이미다졸을 주성분으로 하는 항균소재.
와사오로	카렉스 (カレックス)	와사비 정유에 포함된 아릴화합물의 항균성을 이용한 제품으로 추출물의 휘발성분이 직접 식품에 작용할 수 있도록 제작한 sheet, label, 분포제(sachet) 등의 형태로 판매 되고 있으며, 곰팡이는 물론 효모, 그람 음성 및 양성 세균에 이르는 폭넓은 항균력을 갖고 있음.

표 3. 항균성 포장재 제품 및 특성

제품명	제조회사	특 성
B.M.P	협화상사 協和商事	자체 개발한 복합합성 유기약제를 사용하여 199종에 이르는 광범위한 항균스펙트럼을 보유한 새로운 항균 포장재를 제조. 호기성 미생물은 물론 혐기성 미생물에 대해서도 뛰어난 항균성을 나타내며, 각종 안전성 시험에 합격한 제품.
하이라미나	리론화성	나일론계열의 5층 공압출 필름으로 내층에 안전성이 뛰어난 무기
NBZ	クリロン化成	항균물질을 첨가한 제품. 대장균, 황색 포도상 구균 등에 대해 필름밀착법을 이용하여 항균력을 검사한 결과 약 99% 이상의 높은 균체 감소율을 나타내었으며, 투명성이 양호하고 비교적 저가의 비용으로 생산이 가능함.
키토크로즈 세라기아드	소림제대산업 小林製袋産業	키토산 미립자를 레이온에 혼입시킨 항균섬유와 폴리에스터를 이용하여 만든 부직포(키토크로즈)로서 키토산의 영향으로 대장균 및 황색 포도상 구균에 대한 항균력을 지니며, 보습성, 유연성, 안전성이 우수한 제품. 광반도체 세라믹(산화티탄 등의 세라믹 소재 광촉매)을 사용하여 만든 초강력 부직포(세라기아드)로서 이물질이 용출되지 않으며 전기화학적인 반응에 의해 항균효과가 나타나므로 여러 균주에 대해 효과가 있을 뿐만 아니라 수명이 반영구적이고 안전성도 매우 높음.
키토산 부직포 '항균 365'	쇼텍 ショーテック	천연 키토산을 가공 처리하여 부직포에 혼입한 제품으로 항균, 방취 효과가 있고 흡습성이 있어 내용물의 수적(drip)을 제거할 수 있으며 식품 포장재는 물론 각종 식기류에도 적용 가능함.
무균화 '冷凍袋, 冷蔵袋'	중국팔화성 中國パール化成	무기계 항균물질인 '제오믹'을 폴리에틸렌 또는 폴리프로 필렌 수지에 혼입하여 만든 무균화 봉투 제품으로서 항균성이 우수하고 안전성이 뛰어나며 지퍼가 달려있어 개봉이 용이함.

시험편을 plate 표면에 붙여 놓고 배양한다. 배양중 수시로 균주의 단일 군집(colony) 크기를 확인하여 동일 plate 상에서 필름이 덮혀 있는 곳과 덮혀 있지 않은 곳의 크기를 비교하므로써 항균성 여부를 측정한다.

- 이중 plating 법⁽¹³⁾: 멸균된 적정 agar 배지를 plate에 부어 굳힌 다음 직경 2.5 cm 크기의 포장재 시험편을 plate 표면에 붙이고다시 그 위에 동일한 배지를 부어 필름이 삽입된 2겹의 agar plate를

완성한다. 이러한 고체 배지 중심부에 각 균주의 희석액을 떨어뜨려 접종한 후 배양하여 균체 군집의 성장 여부를 대조구와 비교하므로써 항균성 여부를 측정한다.

- 현탁도 측정법: 시험균주의 전배양액을 준비한 다음, 멸균된 액체배지에 멸균된 포장재 시험편을 세절하여 넣고 활성화된 전배양액 적당량을 접종하여 진탕 배양한다. 배양중 경시적으로 스펙트로포토메터를 이용하여 620 nm에서 배양액의 흡광도를 측정하

므로서 미생물의 증식억제 정도를 비교한다. 시험 포장재의 항균력은 대조구의 흡광도에 대한 처리구의 흡광도 비율로 표시한다.

- 평판 계수법⁽²¹⁾: 멸균된 액체배지에 멸균된 포장재 시험편을 세절하여 넣고 활성화된 전배양액을 접종하여 적정 온도에서 진탕 배양한다. 배양중 경시적으로 배양액을 채취하여 0.1% peptone 수용액에 단계별로 희석한 후 적정 agar 배지에 pouring plate 방법으로 도말한다. 이를 평판정치 배양한 다음 생성된 균집수를 계수하여 생균수를 측정한다. 시험 포장재의 항균력은 대조구의 생균수에 대한 처리구의 생균수의 비율로 표시한다.

한편, 선진국의 경우 일본은 JIS Z-2911, JIS L-1902, 미국은 ASTM G21-70, G21-75, G22-76 등의 시험규격이 정해져 있으며, 그밖에도 MIL ATD 810, AATCC-100, -90, -30, ISO R-846 등의 기준이 사용되고 있다. 포장재의 항균성 시험을 실시하는데 있어 주의해야 할 사항은 기본적으로 미생물에 대한 기초지식이 있는 실험자가 정확한 배양방법(균주의 전배양, 접종방법, 시료조제 등)에 따라 행해야 하며, 평가방법에 있어서 절대적 기준이 없음을 염두에 두어야 한다.

항균성 포장재의 향후 전망

새로운 기능성 포장기술 가운데 하나인 항균성 식품포장재의 적용은 아직까지 그 시장규모가 크지 않지만 보다 신선한 식품을 기호하는 소비자들의 성향을 비추어볼 때 앞으로의 발전 가능성은 매우 높다고 볼 수 있다. 전세계적으로 항균성 포장재 관련 제품이 계속 개발되고 이들에 대한 연구도 점차 늘어가고 있지만, 항균성 포장재가 보다 폭 넓게 이용되기 위해서는 몇 가지 해결해야 할 문제가 있는 것도 사실이다. 우선 기존의 포장재와 같이 투명성, 광택성 등의 광학적 특성이 항균성 포장재에도 요구되기 때문에 사용하는 항균소재의 입자를 보다 더 미세하게 가공할 필요가 있고 적은 양을 혼입하고도 큰 효과를 발휘할 수 있도록 해야만 하

는데 이러한 포장재의 품질 측면에서 문제점은 제조비용 문제와 직결되기도 한다. 또한 대부분 항균성 포장재의 가격이 일반 포장재에 비해 고가임을 감안할 때 과연 고비용을 감수하더라도 상품의 부가가치를 현격하게 높일 수 있는가에 따라 이들 제품의 상품성이 결정될 것이다. 따라서 항균성 포장재의 개발 및 생산에 있어서도 다방면에 효과가 있는 만능형 제품보다는 특정 대상물에 적합하도록 제작된 제품, 즉 개별 용도가 분명한 제품 위주로 다품종 소량 생산방식이 더 유리하다고 판단된다.

참고 문헌

1. Labuza, T.P. and Breene, W.M.: Applications of active packaging for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods. *J. Food Process. Preserv.*, 13, 1 (1988)
2. Floros, J.D., Dock, L.L. and Han, J.H.: Active packaging technologies and applications. *Food Cosmetics and Drug Packaging*, 20(1), 10 (1997)
3. 中村農一: 有機系抗菌・防カビ・防蟲劑使用の機能性樹脂の現況とその効果. *ジャパンプードサイエンス*, 36(10), 56 (1997)
4. French patent 1,557,949 (1967)
5. Ghosh, K.G., Srivatsa, A.N., Nirmala, N. and Sharma, T.R.: Development and application of fungistat wrappers in food preservation. *J. Food Sci. Technol.* 14, 261-264 (1977)
6. Torres, J.A., Motoki, M. and Karel, M.: Microbial stabilization of intermediate moisture food surfaces. I. control of surface preservative concentration. *J. Food Proc. Preserv.*, 9, 75 (1985)

7. Vojdani, F. and Torres, J.A.: Potassium sorbate permeability of methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose multi-layer films. *J. Food Proc. Preserv.*, 13, 417 (1989)
8. Chen, M.-C., Yeh, G.H.-C. and Chiang, B.-H.: Antimicrobial and physicochemical properties of methylcellulose and chitosan films containing a preservative. *J. Food Proc. Preserv.*, 20, 379 (1996)
9. Japan patent 63,154,746 (1988)
10. Hale, P.W., Miller, W.R. and Smoot, J.J.: Evaluation of a heat-shrinkable copolymer film coated with imazalil for decay control of Florida grapefruit. *Trop. Sci.* 26, 67 (1986)
11. Halek, G.W. and Gary, A.: Fungal inhibition by a fungicide coupled to an ionomeric film. *J. Food Safety*, 9, 215 (1989)
12. Weng, Y.-M. and Hotchkiss, J.H.: Anhydrides as antimycotic agent added to polyethylene films for food packaging. *Pack. Technol. Sci.*, 6, 123 (1993)
13. Weng, Y.-M. and Chen, M.-J.: Sorbic anhydride as antimycotic additive in polyethylene food packaging films. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 30, 485 (1997)
14. Lee, D.S., Hwang, Y.I. and Cho, S.H.: Developing antimicrobial packaging film for curled lettuce and soybean sprouts. *Food Sci. & Biotechnol.* 7, 117 (1998)
15. 정순경, 조성환, 이동선: 항균성 포장필름이 딸기의 저장성에 미치는 영향. *산업식품공학*, 2, 157 (1988)
16. 김광섭, 강용구, 김종대, 은종방, 박찬영: 향균 세라믹 충전 LDPE 필름의 김치 저장성. *한국식품과학회지*, 30, 811 (1998)
17. 한국식품개발연구원: 농산물의 신선도 유지용 신기능성 MA 포장기법 개발. *농림특정과제 연구보고서 GA 0047-*, (1998)
18. 高橋ハビエル: 無機系抗菌劑使用「抗菌フィルム」の現況とその効果. *ジャパンプードサイエンス*, 36(10), 48 (1997)
19. 青木悟: 抗菌性食品包装用フィルム. *ジャパンプードサイエンス*, 35(10), 57 (1996)
20. Han, J.-H. : Active packaging and controlled release antimicrobial packaging. *Food Engin. Prog.*, 1, 71 (1997)
21. Zaika, L. L. : Spices and herbs. Their antimicrobial activity and its determination. *J. Food Safety*, 9, 97 (1988)