

산화억제 가능성과 사용편의성을 가진 일회성 조제분유 포장

이혜림 · 안덕순* · 이동선

경남대학교 바이오융합학부

Use-friendly Active Packaging of Powdered Infant Formula in Single-serve Portion Augmented with Anti-oxidative Function

Hye Lim Lee, Duck Soon An*, and Dong Sun Lee

School of Bioconvergence, Kyungnam University, Changwon, 631-701 Korea

Abstract In the modified atmosphere packaging of powdered infant formula, the oxygen inside the package may cause its quality deterioration and needs to be minimized for quality preservation. A way of oxygen scavenger inclusion in the single-serve package without contacting the product was devised for removing oxygen residing initially and permeating through the seal layer during the storage. A polyethylene/pulp multi-layer porous filter bag of 5×7 cm containing 13 g of powdered infant formula was packaged in an 8×9 cm size aluminium laminated film package with a Fe-based oxygen scavenger of 1.8 g. After nitrogen flushed packaging, the active packages were stored at 30°C for 254 days with periodical quality measurement. The active package could remove the initial residual oxygen of 1.4% completely and maintain absence of oxygen for the whole storage, which contributed to reduced oxidation observed in lower product peroxide value compared to that of the product in the control package. There was no influence of packaging treatment on content of 5-hydroxymethylfurfural, reaction product of initial nonenzymatic browning. The devised oxygen-scavenging single-serve package showed a potential to improve the preservation of infant formula powder and extend the shelf life.

Keywords Infant formula, Modified atmosphere, Oxygen scavenger, Packaging function, Oxidation

서 론

조제분유는 모유의 대체 식품으로 영유아의 주식이며, 영양성분과 기능성분이 거의 모유와 유사하도록 영양학적으로 구성되어 있으며, 포장 후 저장 유통을 거쳐서 수유시까지 우수한 품질로 유지되는 것이 매우 중요하다. 조제분유의 성분 중 약 50% 이상이 탄수화물이고, 지방이 약 22%, 단백질이 약 17%를 차지하고 있으며 그 외 올리고당, 비타민, 무기질 등 각종 기능성분으로 구성되어 있다. 적절하지 못한 취급방식과 여러가지 외부 요인으로 인하여 분유의 영양적 구성성분이 파괴되지 않도록 안전하게 관리하는 것이 중요하다. 이들 성분 중 지방은 빛, 산소, 수분 등의 영향

으로 산화되는데 특히 산소와의 접촉으로 산화가 촉진되어, 산패취가 발생하고 여러가지 유해한 성분이 생성되어 영유아의 건강을 위협할 수 있다. 조제분유의 포장에서는 대부분 산화방지의 목적으로 산소를 제거하고 질소를 치환시킨 변형기체포장을 사용하고 있다¹⁾. 일부 제품에서는 이산화탄소를 혼합하여 치환시키고 있는 것으로 나타나고 있다. 산소의 제거를 위해 질소 또는 이산화탄소 기체로 치환함에 있어서 분유 포장 내 산소농도가 0%로 제어되는 것이 이상적으로 바람직하지만, 조제분유의 다공성으로 인하여 제품 내부에 존재하는 산소를 완전히 제거하는 것이 현실적으로 불가능한 경우가 대부분이다. 생산공정 단계에서 치환되는 기체조성에서 산소를 완전히 제거하는 것에는 많은 어려움이 따른다. 또한 저장 및 유통과정 중 포장이 받는 외부적인 충격 등으로 인해 외부에 존재하는 산소가 포장 내로 유입될 수 있다²⁾. 특히, 소비자의 사용자 편리성을 위해 생산 판매되고 있는 알루미늄 적층필름 재질의 유연포장 파우치에서는 시간이 지날수록 열접착 부위를 통해 외부 산

*Corresponding Author : Duck Soon An,
School of Bioconvergence, Kyungnam University, 7 Kyungnam-daehak-ro, Changwon 51767, South Korea
Tel : +82-55-249-2360
E-mail : ads2004@kyungnam.ac.kr

소가 포장내로 서서히 유입될 수 있는 가능성이 있다^{3,4)}. 분유의 충분한 산화방지를 위해서는 포장 내 산소 농도가 1.0~1.5% 이내로 유지되는 것이 바람직하지만 변형기체포장의 운전 만으로 이러한 조건을 얻기는 현실적으로 불가능하다. 포장 내 산소 농도를 감소시킬 수 있는 추가적인 수단으로서 산소흡수제의 사용이 검토될 수 있다. 철의 산화반응에 기반한 산소흡수제는 건조식품 포장에서 초기의 잔존 산소 및 저장 중 외부로부터 유입되는 산소를 제거하여 산화방지에 기여할 수 있는 것으로 널리 알려져 있다^{5,6)}.

1회 사용분량을 날개로 담은 소형 조제분유 포장은 대형 포장의 사용시에 개봉 후 장기간 공기에 노출되는 문제를 없애면서 휴대가 편하고 필요시 바로바로 수유에 사용할 수 있는 장점이 있지만, 산소흡수제의 합입 시 직접적 접촉이 발생하는 문제를 안고 있다. 이를 해소하기 위한 방법으로서 제품을 어느 정도 산소흡수제와 격리시키는 장치가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 산소흡수제의 사용으로서 변형기체 포장된 조제분유 제품의 산화를 충분히 억제할 수 있는 가능성을 검토함과 아울러 이에 따른 산소흡수제를 담은 상태에서의 사용편의성을 위한 포장구조를 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 포장 및 저장 방법

고안 설계된 포장처리구에서는 산소흡수제와 조제분유의 직접적인 접촉을 피하기 위한 구조로서 티백 형태의 다공성 여과봉지에 제품을 담고, 이를 산소흡수제와 연결하면서 함께 차단성 알루미늄 적층 필름봉지에 동봉하여 구성하였다(Fig. 1). 5×7 cm 크기의 폴리에틸렌/펄프 다층 세공성 여과 봉지(9018H-130, Ohki Co. Ltd., 오사카, 일본)에 13 g의 조제분유를 담고 열접착 밀봉하였다. 그리고 함께 합입되는 산소흡수제는 철계 흡수제(1.8 g, 300 cc 제품(산소량 60 cc), SR-Type, (주) TPG, 경기, 한국)를 사용하였다. 조제분유를 담은 다층 세공성 여과 봉지와 산소흡수제는 8×9 cm의 알루미늄 적층필름(폴리에틸렌테레프탈레이트/폴리에틸렌/Al/저밀도폴리에틸렌) 파우치에 넣고, 100% 질소기체로 치환

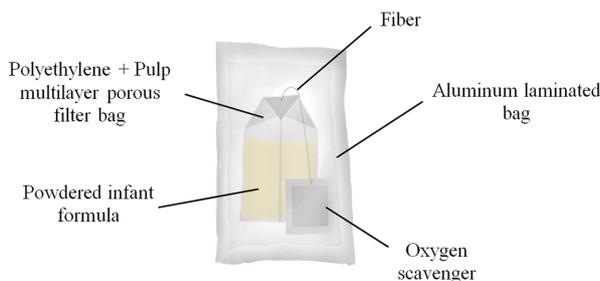


Fig. 1. Experimental concept of single-serve package of powdered infant formula with oxygen scavenger.

하면서 열접착 밀봉하였다. 산소흡수제의 양을 결정함에 있어서 물에 담그어 측정된 파우치의 부피 50 mL에서 조제분유의 부피 10.5 mL(조제분유의 고형분 밀도는 1.24 g/mL를 감안하여 계산⁷⁾)를 제외하여 얻은 약 39.5 mL의 자유용적에 대해서 충분한 산소 흡수용량으로 결정하였다. 사용된 철계 흡수제(300 cc(산소량 60 cc))의 양은 조제분유 포장내 잔존하는 산소와 저장 중 지속적으로 밀봉부위 등을 통하여 투과될 수 있는 산소를 충분히 흡수할 수 있는 용량으로 선정하였다.

조제분유를 담은 세공성 여과 봉지와 산소흡수제는 인체에 무해한 섬유성 실로 연결하여 개봉 후 사용자 편의성이 확보되도록 하였다. 즉, 산소흡수제는 젓병 밖에 두고, 세공성 여과 봉지에 들어있는 분유는 젓병 안에 넣고 녹인 이후 봉지는 제거하면 된다. 대조구로서 동일한 조제 분유(매일유업(주), 평택, 경기, 한국) 13 g을 처리구와 동일한 크기의 알루미늄 적층 필름 포장 봉지에 넣고, 100% 질소기체로 치환하여 포장하였다. 처리구와 대조구는 30°C에 254일간 저장하면서 4~6주 간격으로 분유의 품질을 측정하였다.

2. 포장 내 기체조성

조제분유 포장 내 기체조성은 기체분석기 CheckMate 3 (PBI Dansensor, Ringsted, Denmark)로 측정하였고, 매 측정마다 대조구와 산소흡수제 합입 포장에서 17 포장 이상에 대하여 기체 조성을 확인하였다.

3. 과산화물가 측정

시료의 과산화물가를 측정하기 위한 지방추출과정은 Cesa 등⁸⁾의 방법을 변형하였다. 조제분유 시료 60 g과 150 ml n-hexane 용액을 함께 비커에 취한 후 수분 제거의 목적으로 sodium sulfate 4 g을 첨가하여 실온과 암소에서 1시간 동안 교반하였다. 교반 후에 여과지로 분유용액의 분말을 여과하였고, 여과된 용액은 진공데시케이터에 방치한 후 암소에서 24시간 동안 증발시켜며 지방을 추출하였다. 추출된 지방(약 0.5 g)에 25 mL chloroform과 acetic acid(2:3, v:v)의 혼합액을 가하여 시료가 완전히 용해될 때까지 흔들고, 1 mL의 포화된 KI용액을 첨가한 후에 1분간 진탕하여 10분간 암소에 방치하였다. 반응을 멈추기 위해 증류수 30 mL를 가하여 흔든 후 1% 전분 용액 1 mL를 지시약으로 첨가하고, 0.01 N sodium thiosulfate 용액으로 적정하여 과산화물가를 산출하였다(식 (1)). 공시험은 증류수 0.5 g을 이용하여 수행되었다.

$$\text{과산화물가} \left(\frac{\text{meq}}{\text{kg}} \right) = \frac{(A - B)}{\text{검체의 채취량(g)}} \times 10 \quad (1)$$

A: 시료의 0.01 N sodium thiosulfate 적정량(mL)

B: 공시험에서의 0.01 N sodium thiosulfate 적정량(mL)

4. HMF 측정

HMF(5-hydroxymethylfurfural) 함량은 Keeney & Bassette⁹⁾의 방법에 따라 측정하였다. 시료 5 g을 50 mL 증류수에 용해한 후 10 mL를 튜브에 취하여 0.3 N oxalic acid 용액 5 mL를 가하였다. 끓는 물에 1시간 반응시킨 후 꺼내어 상온까지 냉각시키고, 40% trichloroacetic acid 용액 5 mL를 가하여 여과지(No.42, Whatman)에 혼합 용액을 여과하였다. 여과된 용액 4 mL에 0.05 M 2-thiobarbituric acid 1 mL를 첨가한 후, 40°C에서 35분간 유지하고 냉각시켜 분광광도계(X-ma 1200 v, Human Corporation, Korea)로 443 nm에서 흡광도를 측정하였다. 이로부터 HMF의 양은 식 (2)를 사용하여 계산하였다.

$$\text{HMF}(\mu\text{mol}/100\text{g}) = A_{443} \times 87.5 \quad (2)$$

A_{443} : 443 nm에서의 흡광도 값

결과 및 고찰

1. 포장 내 기체 조성

저장 중 대조구 포장과 산소흡수제 함유 포장의 내부 기체 조성을 Fig. 2에 나타내었다. 대조구 포장에서 산소 농도는 초기의 1.4%에서 서서히 감소하여 28일 이후에 0.3~0.4% 수준을 유지하고 있었고, 산소흡수제 함유 포장에서는 산소흡수제로 인하여 산소가 전량 흡수되어 저장 28일부터 0% 수준을 유지하였다. 이는 함유된 산소 흡수제가 초기에 잔존하던 산소를 제거할 뿐만 아니라 저장 중 밀봉 부위를 통하여 유입되는 산소를 모두 흡수했던 것으로 생각된다. 대조구 포장에서 초기 1.4%에서부터 저장 중 산소 농도가 감소하는 것은 지질성분의 산화로 인해 잔존하는 산소가 소모되는 것으로 추정된다. 조제분유 포장에서 산화로 부터 산소농도가 감소하고 이산화탄소 농도가 증가하는 것은 다른 연구에서도 확인된 바 있다¹⁰⁾. 대조구에서 저장 56일 이후부터 이산화탄소 농도가 지속적으로 증가하여 0.2~0.3%에 이른 것도 산화로 인한 산소의 소비에 따라 이산화탄소가 생성된 것을 확인시켜 주고 있다. 산소흡수제 함유 포장에서는 저장 초기부터 산소가 제거되어 최종단계까지의 산화 진행이 미미하여 저장의 전 기간 동안 이산화탄소가 검출되지 않은 것으로 생각된다. 이에 따라 조제분유 포장에 산소흡수제를 함유함으로써 내부의 산소 농도를 효과적으로 제거할 수 있으며, 이러한 제거 효과는 대조구에 비해 유의한 차이를 보였고, 조제분유의 산화를 지연시킬 수 있는 가능성을 확인하였다.

2. 조제분유의 품질

포장에서 산소흡수제 함입에 의한 조제분유 품질을 측정

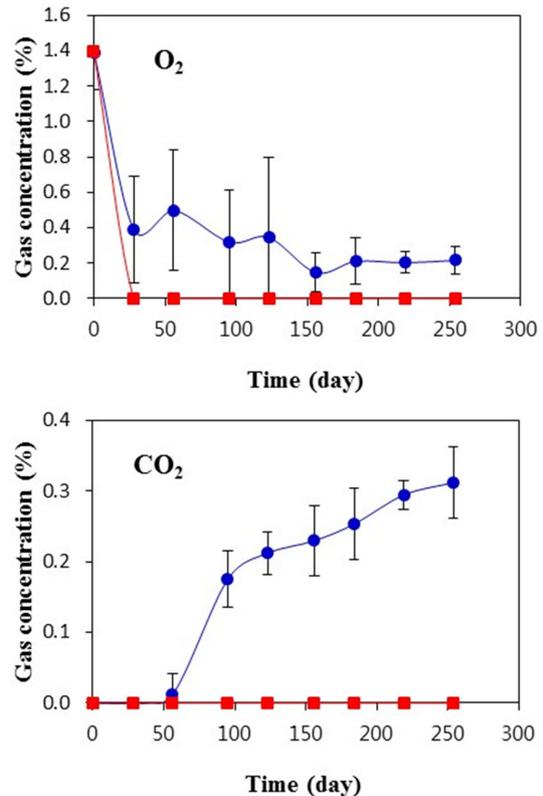


Fig. 2. Changes in O₂ and CO₂ concentrations of N₂-flushed Al-laminated package of powdered infant formula stored at 30°C. ●: control package; ■: active package with oxygen scavenger. Vertical bars are standard deviations.

한 결과는 Fig. 3에서 보여주고 있다. 저장 초기인 28일에 대조구 포장에 저장된 조제분유의 과산화물가는 3.3 meq/kg으로 산소흡수제 함유 포장의 과산화물가인 2.6 meq/kg보다 0.7 meq/kg 더 높은 것으로 나타나서(Fig. 3A) 초기의 산소제거가 산화 방지에 효과적이었음을 보여주고 있다. 이후 저장의 전 기간 동안에도 대조구의 분유에서는 산소흡수제 함유 포장 제품에 비해서 0.7~2.2 meq/kg 범위의 차이를 보이며 더 높은 과산화물가 수치를 보여서 산소제거의 지속적 산화방지 효과를 확인할 수 있었다. 또한 저장 184일에서 대조구에서의 과산화물가는 7.5 meq/kg로 정점을 보이고 나서 이후 감소하는 경향을 보여서, 지질산화의 후속과정이 진행되는 것으로 이해된다. 과산화물은 지질 산화에서 초기에 생성되고 이후의 산화 진행 과정에서 감소하여 이후에 휘발성 성분을 생성하며 최종적으로 이산화탄소를 생성시키는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. Fig. 3A의 결과를 종합하면, 포장 내부에서 산소흡수제에 의한 산소 제거는 초기 지질 산화의 지표인 과산화물가 증가를 억제하는 것으로 나타나서 분유 지질의 산패를 억제하는 효과가 있었다. 이는 건조 우유 제품의 산화적 산패를 감소시키기 위해 산소 농도의 감소 또는 제거의 중요성은 Singh 등¹²⁾에

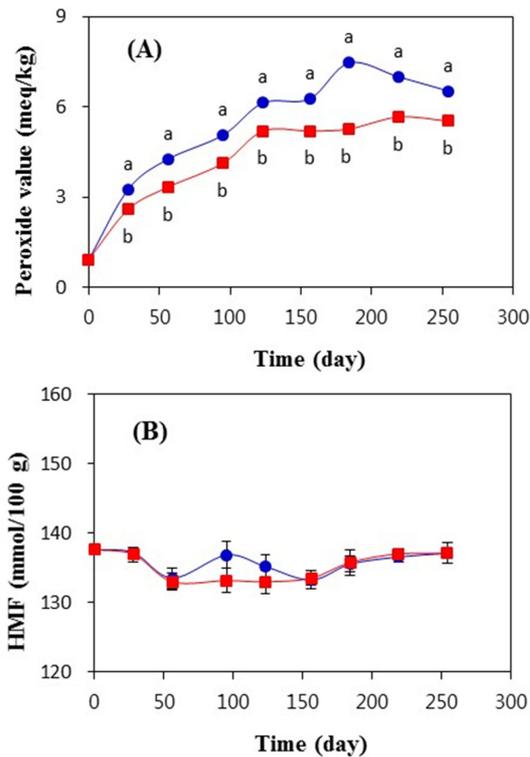


Fig. 3. Changes in peroxide value (A) and hydroxymethylfurfural (HMF) content (B) of powdered infant formula packaged in N_2 -flushed Al-laminated pouch and stored at 30°C. ● : control package; ■ : active package with oxygen scavenger. Different letters for the same storage times mean significant difference among treatments at $\alpha = 0.05$.

의해서도 언급된 바 있다.

조제 분유 제품의 품질지표의 하나로서 초기 갈변 반응 생성물인 HMF의 변화를 대조구와 산소흡수제 함유 포장에 대해서 Fig. 3B에 나타내었다. 저장 95일과 123일에서 대조구 포장 분유의 HMF 함량은 산소흡수제 함유 포장 제품의 함량보다 약간 더 높은 것으로 나타났으나, 두 포장 간의 확연한 차이가 있다고 보기는 어려웠다. 저장의 전 기간 동안 두 포장은 분유 제품에서 비슷한 HMF 수치를 유지하였으며, 이는 조제분유 생산 시 열 가공 과정에서 Maillard 반응으로 인한 HMF가 생성된¹³⁾ 이후 저장 중에는 산소와 이산화탄소와 같은 기체가 HMF 함량에 영향을 주지는 않는 것으로 생각된다.

Fig. 1의 구조로 제조 포장되어 30°C에 254일간 저장된 조제 분유의 세공성 봉지를 따뜻한 물에 담그었을 때, 충분히 물에 잘 녹아 나왔으며, 약 1~2분 이내에 세공성 봉지를 외부로 건져냈을 때 육안적으로 봉지에 남은 잔존고형물이나 찌꺼기는 없어서 고안된 편의성의 목적으로도 사용할 수 있을 것으로 판단되었다. 실용적인 적용을 위해서는 소비자 사용성 등에 대해서 보다 추가적인 연구가 필요한 것으로 생각된다.

요 약

질소 치환한 소용량 조제분유 포장에서 초기 잔존 산소와 저장 중 투과 유입되는 산소를 제거하여 추가적인 산화 방지 효과를 얻고자 산소흡수제를 함유하는 포장을 구성 설계하였다. 조제분유 13 g을 담은 5×7 cm의 폴리에틸렌/펄프 다층 세공성 여과 봉지와 함께 산소흡수제를 8×9 cm의 알루미늄 적층 필름 포장에 넣은 후, 질소 기체로 치환 포장하여 30°C에서 254일 동안 저장하였고, 같은 조건에서 산소흡수제가 함유되지 않은 대조구 포장 조건과 비교하였다. 산소흡수제는 조제분유와 직접적인 접촉을 하지 않으면서도 포장 내부의 산소를 전량 흡수할 수 있었으며 산소의 제거에 따른 산화 방지로 인하여 이산화탄소 발생을 보이지 않았다. 전 저장기간 동안 대조구 포장 제품에 비하여 산소흡수제 함유 포장의 제품에서는 0.7~2.2 meq/kg 만큼의 낮은 과산화물가를 보여서 조제분유 포장에서 산소흡수제의 산화 지연 효과를 확인할 수 있었다. 초기 갈변지표 물질인 HMF 함량은 두 처리구간 큰 차이를 보이지 않았다. 본 연구의 산소흡수제 함유 조제분유 포장은 소용량 포장의 유통기한을 연장하고 제품 품질을 향상시킬 수 있는 가능성을 제공하였다.

감사의 글

본 연구는 농림축산식품부의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며(Project #314046-3), 실험에 도움을 주신 석사 이지혜 학생에게 감사드립니다.

참고문헌

- Wang, H.J., An, D.S., and Lee, D.S. 2016. Powdered infant formula packages in Asian market examined in perspective of food packaging functions. *Korean J. Packag. Sci. Technol.* 22: 59-70.
- Lloyd, M.A., Zou, J., Farnsworth, H., Ogden, L.V., and Pike, O.A. 2004. Quality at time of purchase of dried milk products commercially packaged in reduced oxygen atmosphere. *J. Dairy Sci.* 87: 2337-2343.
- Reinas, I., Oliveira, J., Pereira, J., Mahajan, P., and Poças, F. 2016. A quantitative approach to assess the contribution of seals to the permeability of water vapour and oxygen in thermosealed packages. *Food Packag. Shelf Life* 7: 34-40.
- Jo, M.G., An, D.S., and Lee, D.S. 2018. Characterization and enhancement of package O_2 barrier against oxidative deterioration of powdered infant formula. *Korean J. Packag. Sci. Technol.* 24: 13-16.
- Smith, J.P., Hoshino, J., and Abe, Y. 1995. Active packaging in polymeric films. In: *Active Food Packaging*. Rooney, M.L. (ed). Blackie Academic & Professional, London, UK,

- pp. 143-173.
6. Rooney, M.L. 2005. Oxygen-scavenging packaging. In: *Innovations in Food Packaging*. Han, J.H. (ed). Elsevier Academic Press, Amsterdam, pp. 123-137.
 7. Wang, H.J., An, D.S., and Lee, D.S. 2017. A model to tune modified atmosphere conditions of powdered infant formula packaging. *J. Food Proc. Eng.* 40(2): 1-9.
 8. Cesa, S., Casadei, M.A., Cerreto, F., and Paolicelli, P. 2012. Influence of fat extraction methods on the peroxide value in infant formulas. *Food Res. Int.* 48: 584-591.
 9. Keeney, M., and Bassette, R. 1959. Detection of intermediate compounds in the early stages of browning reaction in milk products. *J. Dairy Sci.* 42: 945-960.
 10. An, D.S., Lee, J.H., and Lee, D.S. 2018. Water vapor and oxygen barrier estimation in designing a single-serve package of powdered infant formula for required shelf life. *J. Food Proc. Eng.* 40: e12592.
 11. Irwin, J.W., and Hedges, N. 2004. Measuring lipid oxidation, pp. 287-316. In *Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food*. Steele, R., (ed). Woodhead Publishing, Cambridge UK
 12. Singh, P., Wani, A.A., Karim, A.A., and Langowski, H.-C. 2011. The use of carbon dioxide in the processing and packaging of milk and dairy products: a review. *Int.l J. Dairy Technol.* 65: 161-176.
 13. Park, Y.H., and Hong, Y.H. 1991. Comparison of the heat treatment intensity in infant formulae. *Korean J.f Food Sci. Technol.* 23: 627-632.
- 투고: 2019.12.04 / 심사완료: 2019.12.19 / 게재확정: 2019.12.20