

## 포장재에 따른 박피마늘의 포장내 기체조성 변화

홍석인 · 김윤지 · 박노현

한국식품개발연구원

### Changes of Gas Composition in Package of Fresh Peeled Garlic by Packing Materials

Seok-In Hong, Yun-Ji Kim and Noh-Hyun Park

Korea Food Research Institute

#### Abstract

Effects of packing materials on the gas compositions in package of fresh peeled garlic (*Allium sativum* L.) were investigated. The fresh peeled garlics packed in 20, 40, 60  $\mu\text{m}$  LDPE and 30  $\mu\text{m}$  HDPE pouches were stored at 20°C, 76% RH. The variables including respiration characteristics, gas compositions, general appearance, and film permeabilities to O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O vapor were measured. A model was evaluated for the prediction of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> equilibrium concentrations inside packages and for the optimization of packaging parameters. Experimental and simulated gas composition results were found to be in good agreement. The 30  $\mu\text{m}$  HDPE pouch with 4% O<sub>2</sub> and 7.5% CO<sub>2</sub> equilibrium concentrations conferred the best appearance of peeled garlic, giving 6 days of storage life. As a result, MA seemed to have a beneficial effect on appearance of fresh peeled garlic, possibly due to reduced microbial activity.

Key words: MAP, PE films, peeled garlic, gas composition

#### 서 론

마늘(*Allium sativum* L.)은 옛부터 향신용 식품과 의약품으로 널리 사용되어 온 인경작물로서 해마다 그 생산량이 늘어나 1991년에는 약 48만톤 이상 생산되었다<sup>(1)</sup>. 최근 생활수준의 향상과 더불어 음식물 조리시 편의성을 추구함에 따라 마늘의 유통에도 변화가 일어나기 시작하여, 이전에는 거의 대부분 통마늘로 유통 판매되던 것이 요즘에는 박피후 세척한 것을 소포장하여 판매하는 경우가 점차 늘어나고 있는 형편이다. 그러나 이러한 반가공(minimally processed or ready-to-use) 상품은 저장·유통시 미생물 오염에 의해 급격히 외관품질이 저하되므로<sup>(2,3)</sup>, 이를 해결하기 위해 환경기체 조절포장법(MAP)이 폭넓게 시도되고 있다<sup>(4~9)</sup>.

과채류의 저장시 MAP 효과에 대해서는 여러 연구결과에 의해 이미 보고된 바 있다<sup>(10~13)</sup>. 신선한 과채류를 고분자 필름으로 포장하면 생체의 호흡에 의해 자연적으로 공기조성이 저산소와 고이산화탄소 상태로 전환되는데, 이때 적절한 기체투과도를 갖는 필름을 사용할 경우 일정한 저 O<sub>2</sub>와 고 CO<sub>2</sub>를 함유하는 평형 환경기체에 도달하게 된다<sup>(10)</sup>. 이러한 MA 조건에 의해 신선

과채류는 호흡과 ethylene의 생성이 억제됨은 물론, ethylene에 대한 감수성이 약화되어 과실의 숙성이 지연될 수 있다<sup>(11)</sup>. 그러나 생체에 정해진 한계치 이상의 고농도 CO<sub>2</sub>를 가하거나 저농도 O<sub>2</sub>를 적용하게 되면 무산소 호흡이 유발되어 이취나 변색이 발생하기도 한다<sup>(13)</sup>.

본 연구에서는 신선한 박피마늘을 몇 가지 투과성 필름으로 포장하였을 때 포장재에 따라 형성되는 평형기체조성의 변화여부와 박피마늘의 외관품질에 미치는 MA 효과를 평가하기 위하여 포장재의 물리적 특성, 박피마늘의 호흡율, 포장내 기체조성 및 외관품질을 측정하였다. 또한 이들 측정값을 바탕으로 수학적 모형식을 이용하여 포장내부의 기체조성을 예측하고자 하였다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

##### 마늘

마늘은 1992년 6월 24일 전남 무안에서 수확한 6~8쪽의 조생종 밭마늘로서 수확후 약 2개월간 통풍이 잘되는 창고에서 자연건조시킨 것을 실험에 사용하였다. 박피를 용이하게 하기 위하여 하룻밤 동안 물속에 침지시킨 후 수작업으로 박피를 실시하였으며 이때 쪽마늘의 뿌리 끝부분도 제거하였다. 박피한 마늘은 건전한 것만을 선별하여 0°C 저온실에서 하룻밤 동안 저장한

Corresponding author: Seok-In Hong, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Bundang-ku, Seongnam-si, Kyonggi-do 463-420, Korea

다음 각각의 포장구에 200g씩 담아 실험에 사용하였다.

### 포장재

박피마늘의 포장재로는 서울 방산시장에서 구입한 두께 20, 40, 60 μm low density polyethylene(LDPE)와 30 μm high density polyethylene(HDPE) 필름을 15 cm × 20 cm 크기의 봉투로 만들어 실험에 이용하였다.

### 방법

#### 저장조건

20±2°C (76% RH)로 유지되는 저장실에 호흡을 측정구, 포장처리구 및 무포장구를 동시에 저장하였다.

#### 포장재의 기본 물성

포장재의 두께는 digital linear gauge(Mitutoyo, #543-515-1, Japan)를 이용하여 측정하였고, 수분투과도는 KS A 1013(40±1°C, 90±2% RH)에 의거하여 측정하였으며, 기체투과도는 기체분압차법<sup>(14)</sup>을 수정하여 20°C, 76% RH 조건에서 측정하였다. 즉, 실리콘 격막이 장착된 유리용기(600 mL)에 필름을 부착하여 밀봉한 후 주사바늘을 이용하여 용기내 산소가 0% 상태가 되도록 CO<sub>2</sub> 가스로 치환하였다. 그 후 경시적으로 용기내 가스조성을 분석하여 대기중의 O<sub>2</sub>가 분압차에 의해 필름을 통해 내부로 확산된 양과 CO<sub>2</sub>가 외부로 확산된 양을 기체투과도로 사용하였다.

#### 호흡특성

박피마늘의 호흡특성은 밀폐 시스템<sup>(15)</sup>으로 측정하였다. 즉, 뚜껑에 실리콘 격막이 장착된 유리용기(1.9 L)내에 전체 체적의 1/2정도 분량인 500g의 박피마늘을 넣고 밀봉한 후 보관하면서 경시적으로 용기내의 기체조성을 GC로 분석하여 마늘의 호흡량을 계산하였다.

#### 포장내 기체조성

포장 내부의 기체조성은 GC(Shimadzu GC-14A, Japan)를 이용하여 측정하였으며, GC의 분석조건은 detector : TCD, column : Carbosieve S-II(80/100 mesh), column temp.: 35°C (6 min)-rate 32°C /min-225°C (6 min), injection temp.: 230°C, detector temp.: 250°C, carrier gas : He(35 mL/min)로 하였다. Gas-tight 주사기를 이용하여 각 포장 시료에서 채취한 공기를 200 μL씩 주입한 다음 이로부터 얻은 크로마토그램으로 기체조성을 분석하였다. 또한 포장내 자유체적은 수침법<sup>(16)</sup>으로 측정하여 평균값을 사용하였다.

#### 외관품질

외관품질은 각 처리구를 4인의 전문요원이 관능적으로 관찰하여 마늘의 색, 형태, 이취발생 및 미생물 오염에 의한 부패 여부 등을 종합적으로 평가하였다. 5점척도법 (5=우수, 4=양호, 3=보통, 2=불량, 1=열악)으로 평

가된 외관품질지수는 평균하여 사용하였으며, 지수 3점까지를 저장수명의 한계선으로 설정하였다.

#### 수학적 모형

투과성 포장재에 생체를 포장하면 호흡과 기체투과가 동시에 일어나는 동적인 시스템이 구성되며, 이때 포장재를 통한 기체의 투과와 생체의 호흡율 사이에는 다음과 같은 물질수지가 성립될 수 있다<sup>(17,18)</sup>.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{SP_x}{V} (X_a - X) - \frac{W}{V} R_x \quad (1)$$

$$\frac{dY}{dt} = \frac{SP_y}{V} (Y_a - Y) + \frac{W}{V} R_y \quad (2)$$

여기서 X, Y: 임의의 시간에 포장내 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 농도(%), X<sub>a</sub>, Y<sub>a</sub>: 공기중의 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 농도(%), S: 필름의 표면적(m<sup>2</sup>), V: 포장내 자유체적(mL), W: 생체의 무게(g), R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>: 호흡율(mL/g·h), P<sub>x</sub>, P<sub>y</sub>: 필름의 기체투과도(mL/m<sup>2</sup>·24h·atm), t: 시간(h)을 의미한다. 위의 방정식은 Laplace 변형으로 수치해를 구할 수 있으나 그 계산과정이 매우 복잡하여, 본 연구에서는 Runge-Kutta 방법<sup>(19)</sup>을 이용한 컴퓨터 프로그램으로 해를 구한 다음 실험값과 비교함으로서 적용성을 확인하고자 하였다. 한편, 이 프로그램을 이용할 경우 일정 온도에서의 필름의 기체투과도, 생체 호흡율, 중량, 필름 표면적 등의 입력변수가 주어졌을 때 번거로운 실험과정을 거치지 않고도 적정 포장 인자를 효과적으로 선정할 수 있을 것이다.

#### 결과 및 고찰

#### 포장재의 투습성 및 기체 투과성

필름의 수분투과도와 기체투과도를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 필름의 재질에 관계없이 두께가 두꺼워질수록 수분투과도와 기체투과도 측정값이 감소함을 알 수 있었는데, 이는 동일한 PE 소재일 경우 중합방법에 따라 필름의 밀도가 달라지지만 우선적으로 두께가 증가할수록 수분이나 기체가 고분자 필름의 구조체(matrix)를 확산<sup>(20)</sup>하여 통과하는데 더 많은 저항을 받기 때문으로 판단된다. 다만 같은 소재일지라도 동일한 두께의 필름

Table 1. Physical properties of packaging films

Film Type	Real Thickness (μm)	Permeability		
		H <sub>2</sub> O vapor <sup>a</sup>	O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	CO <sub>2</sub> <sup>b</sup>
LDPE 20	15	104	31800	84500
HDPE 30	25	29	28100	73000
LDPE 40	36	27	27400	68000
LDPE 60	51	21	26300	61000

<sup>a</sup>g/m<sup>2</sup>·day at 40°C, 90% RH

<sup>b</sup>mL/m<sup>2</sup>·day·atm at 20°C, 76% RH

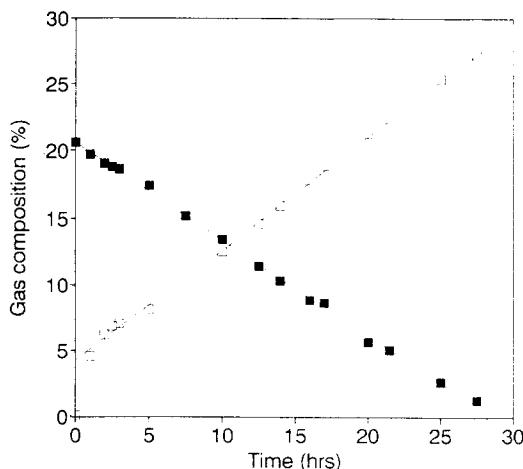


Fig. 1. Time-dependent changes of gas concentrations in closed jars with fresh peeled garlics at 20°C  
■: O<sub>2</sub>, □: CO<sub>2</sub>, …: Regression

에서는 밀도가 높은 것의 수분 및 기체투과도가 더 낮은 편이 일반적이다<sup>(21)</sup>. 한편 Table 1에 나타낸 기체투과도 측정값은 기준 측정법에 의거한 일반적인 기체투과도값과 비교하였을 때 약 4~10배 가량 더 높은 것을 알 수 있는데, 이는 일부 측정오차도 포함되어 있으나 대부분 측정환경에 따른 차이로 추정된다. 즉, 기체투과도 측정 및 시료 저장시 이용한 저장실 내부에는 온도 균일화를 위해 송풍기가 작동하므로서 1~1.5 m/s의 공기순환이 이루어지고 있어 필름을 통한 기체의 확산·투과가 강제 대류의 영향을 받는데 그 원인이 있다고 생각한다.

본 연구에서 기체투과도 측정시 사용한 기체분압차법은 방법이 비교적 간단한 뿐만 아니라 가상조건(기체분압, 습도, 온도 등)을 기준으로 하는 기준의 ASTM, JIS, KS 등의 측정법에 비해 실제 저장시 환경과 동일한 측정 조건을 이용하므로 포장내 기체조성 예측시 보다 합리적일 것으로 판단되었다.

#### 박피마늘의 호흡특성

밀폐 시스템에서 생체는 호흡에 의해 내부 기체조성을 변화시키므로 박피마늘의 호흡특성을 파악하기 위해 대기상태에서 유리용기에 마늘을 넣고 밀봉한 다음 경시적으로 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 농도의 증감량을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. O<sub>2</sub> 농도는 1.2%까지 선형적으로 감소하였으나, CO<sub>2</sub> 농도는 5~6% 부근에서 일시적으로 호흡이 억제되어 그 증가 정도가 비교적 완만해졌다가 이후로는 선형적으로 증가하였다. 이러한 CO<sub>2</sub> 농도의 증가 경향은 다른 문헌에서 찾아볼 수 없는 독특한 것으로 산소농도가 높은 호흡 초기에 CO<sub>2</sub> 발생이 급격히 이루어지다가 특정 농도 이상에서는 일정하게 진행되었는데, 이는 박피마늘의 용기내 주입시 충분한 예비냉각이 이루어지지 않

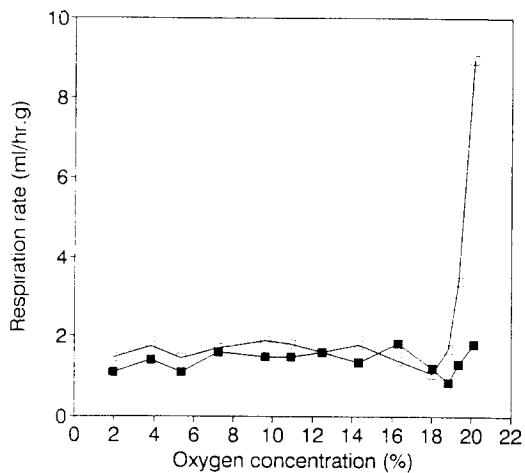


Fig. 2. Effect of O<sub>2</sub> concentration on respiration rates of fresh peeled garlics at 20°C  
■—■: O<sub>2</sub> consumption, □—□: CO<sub>2</sub> evolution

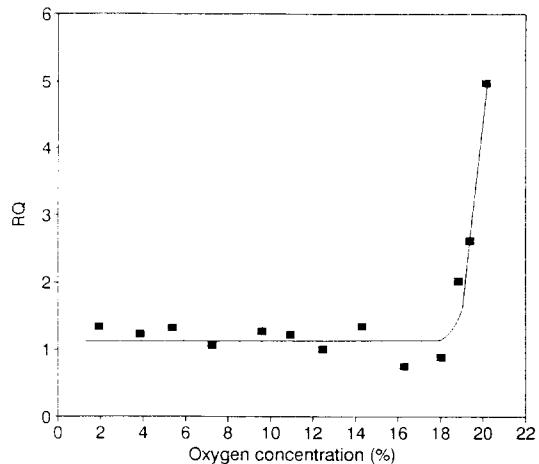
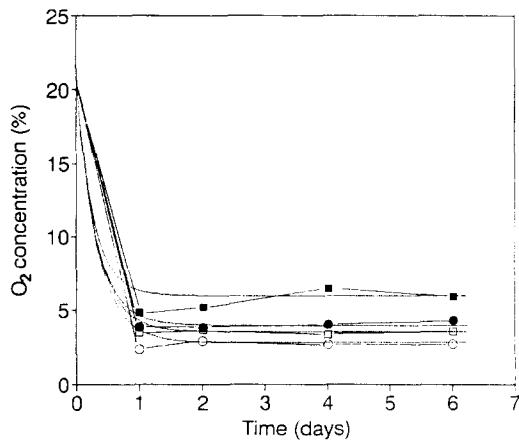


Fig. 3. Effect of O<sub>2</sub> concentration on respiration quotient (RQ) values of fresh peeled garlics at 20°C

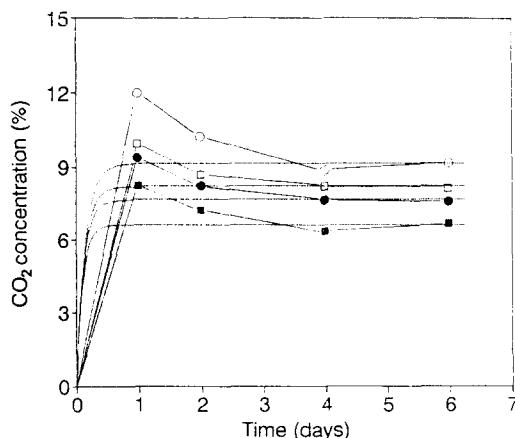
은데도 원인이 있으나 박피마늘의 허용한계 이산화탄소 농도와도 관련있을 것으로 예상된다.

Fig. 2와 3은 산소농도 변화에 따른 박피마늘의 O<sub>2</sub> 소비율과 CO<sub>2</sub> 생성율 및 호흡계수(RQ)의 변화를 계산하여 나타낸 것이다. O<sub>2</sub> 소비율은 산소농도 변화에 관계없이 1.43 ml/h·g( $R^2=0.998$ )으로 일정한 값을 유지하였으나, CO<sub>2</sub> 생성율은 산소농도 19~20% 범위에서 급격히 감소한 후 1.67 ml/h·g( $R^2=0.998$ )의 일정한 평형 값을 유지하였다. 이러한 CO<sub>2</sub> 생성율의 변화는 앞서 언급한대로 용기 주입시 박피마늘의 예냉 부족과 이 등<sup>(22)</sup>이 가정한 CO<sub>2</sub> 농도에 따른 생체 호흡의 무질항적 저해



**Fig. 4. Experimental and simulated  $O_2$  concentrations inside the packages (200g sample weight, 125 ml free volume,  $0.06\text{ m}^2$  surface area) containing fresh peeled garlics at  $20^\circ\text{C}$**

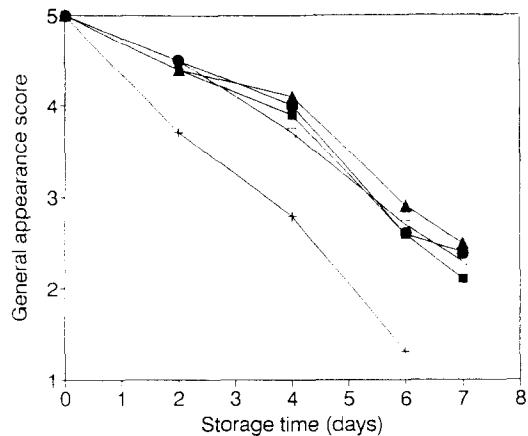
■—■; LDPE 20, □—□; LDPE 40, ○—○; LDPE 60,  
●—●; HDPE 30, …; Simulation



**Fig. 5. Experimental and simulated  $CO_2$  concentrations inside the packages (200g sample weight, 125 ml free volume,  $0.06\text{ m}^2$  surface area) containing fresh peeled garlics at  $20^\circ\text{C}$**

■—■; LDPE 20, □—□; LDPE 40, ○—○; LDPE 60,  
●—●; HDPE 30, …; Simulation

영향으로 보여진다. 한편 호흡계수( $RQ$ )는  $O_2$  소비율에 대한  $CO_2$  생성율의 비로서 초기값을 제외하고는 거의 1을 유지하므로 밀폐용기내에서 박피마늘의  $O_2$  농도 1.2 %까지 정상적인 산소 호흡을 하고 있음을 알 수 있었다. 이는 일반적으로 대부분 과채류가 2~5%의  $O_2$  농도에서 무산소 호흡을 시작하는 것에 비해 미늘, 양파, 젤단 야채류와 같이 비교적 호흡율이 큰 품목의  $O_2$  최소 한계농도(<1%)가 매우 낮은데<sup>(10)</sup> 기인한다고 생각된다.



**Fig. 6. Effect of packaging materials on general appearance of fresh peeled garlics at  $20^\circ\text{C}$**

■—■; LDPE 20, □—□; LDPE 40, ○—○; LDPE 60,  
●—●; HDPE 30, +—+; Unpacked

#### 포장내 기체조성의 변화

필름 포장내부의  $O_2$  및  $CO_2$  농도 변화를 Fig. 4와 5에 나타내었다.  $O_2$  농도는 저장 후 급속히 감소하여 포장재별로 약 2~5%에 도달하였다가 2일째부터 일정한 평형값을 유지하였다. 이에 반해  $CO_2$  농도는 저장 1일째에 약 8~12%까지 급속히 증가하였다가 이후 평형 상태에 도달하는 추세를 나타내었다. 각 포장재 모두 저장 초기에  $O_2$ 와  $CO_2$  농도가 급속히 변화하여 최저점, 최고점에도 도달하였다가 평형 농도를 유지하는 것은 19~21%의 고산소 조건에서  $CO_2$  생성율이 높았던 사실과도 관계가 있으나, 주로 포장재 내외의  $O_2$ ,  $CO_2$  기체 분압차 변화에 따른 필름의 기체투과도 변화 때문이라고 판단된다. 즉, 필름의 기체투과도가 항상 일정한 것이 아니라 투과하는 기체의 분압구배에 따라 가변적이므로<sup>(21)</sup> 향후 포장내 기체조성의 정확한 예측을 위하여, 특히 호흡율이 높은 품목에 대해서는  $O_2$ ,  $CO_2$  농도에 따른 생체의 호흡율 변화뿐만 아니라 필름의 기체투과도 변화도 함께 고려되어야 할 것으로 생각된다.

한편 필름의 종류에 따라 포장내  $O_2$  및  $CO_2$ 의 농도가 달라지는데, 이러한 농도차는 Table 1에 표시한 필름의 기체투과도로 부터 예측할 수 있는 경향과 일치하였다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 저장 초기의 포장내 기체조성 예측값과 실험값에 상당한 차이가 나는 것은 앞서 언급했듯이 일정한 기체투과도와 호흡율을 입력변수로 하여 기체조성을 예측하였기 때문이다. 그러나, 저장 2일 이후의 평형기체조성은 매우 정확하게 일치하므로 본 연구에서 이용한 프로그램의 유효성을 확인할 수 있었다.

#### 외관품질의 변화

저장 중 박피마늘의 외관품질 열화는 포장처리에 의해

상당히 억제효과를 볼 수 있었는데, Fig. 6에 나타낸 바와 같이 무포장구는 저장 4일만에 변색과 미생물 오염에 의한 부패가 발생하여 저장성을 잃은 반면 포장 처리구의 경우 모두 약 6일까지 저장성이 유지되었다. 포장재별로 저장수명 연장에 있어 유의적인 차이는 없었으나, LDPE 20, 40, 60 보다는 HDPE 30에서 다소나마 저장수명이 더 연장되었다. 이는 다른 포장구에 비해 HDPE 30 포장내의 기체조성이 박피마늘의 변색과 미생물 오염에 따른 부패 방지에 보다 효과적이었기 때문으로 추측된다.

## 결 론

포장재에 따른 내부 기체조성 변화와 MA 효과를 확인하고자 박피마늘을 4가지 필름(20, 40, 60 μm LDPE, 30 μm HDPE)으로 포장하여 20°C, 76% RH에서 저장하였다. 평가 항목으로는 필름의 기본 물성, 박피마늘의 호흡특성, 포장내 기체조성, 외관품질 등을 측정하였다. 또한 포장내 기체조성을 예측할 수 있는 모형식을 적용한 프로그램을 이용하여 실험값과 계산값을 비교한 결과 평형농도가 정확히 일치되므로 그 유효성이 입증되었다. 박피마늘의 저장시 무포장구에 비해 필름 포장구의 저장수명이 더 연장되었으며, 사용한 필름 중에서는 포장내 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 평형 농도가 4%, 7.5%로 유지되었던 30 μm HDPE가 저장수명 6일로 가장 우수하였다. 결과적으로 필름포장에 의한 MA 조성이 박피마늘의 저장성 연장에 효과적인 것으로 생각되었다.

## 문 헌

- 한국식품개발연구원 : 농림수산주요통계(요약), p.9(1992)
- Bolin, H.R., Stafford, A.E., King J.R. A.D. and Huxsoll, C.C.: Factors affecting the storage stability of shredded lettuce. *J. Food Sci.*, **42**(5), 1319(1977)
- King JR., A.D., Magnuson, J.A., Török, T. and Goodman, N.: Microbial flora and storage quality of partially processed lettuce. *J. Food Sci.*, **56**(2), 459(1991)
- Carlin, F., Nguyen-the, C., Hilbert, G. and Chambroy, Y.: Modified atmosphere packaging of fresh, "ready-to-use" grated carrots in polymeric films. *J. Food Sci.*, **55**(4), 1033(1990)
- Ahvenainen, R., Skyttä, E. and Kivistä, R.-L.: The influence of modified atmosphere packaging on the quality of selected ready-to-eat foods. *Lebensm. -Wiss. u.-Technol.*, **23**, 139(1990)
- Myers, R.A.: Packaging considerations for minimally processed fruits and vegetables. *Food Technol.*, **43**(2), 129(1989)
- Huxsoll, C.C. and Bolin, H.R.: Processing and distri-

- bution alternatives for minimally processed fruits and vegetables. *Food Technol.*, **43**(2), 124(1989)
- Ballantyne, A., Stark, R. and Selman, J.D.: Modified atmosphere packaging of shredded lettuce. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **23**, 267(1988)
- Buick, R.K. and Damoglou, A.P.: Effect of modified atmosphere packaging on the microbial development and visible shelf life of a mayonaise-based vegetable salad. *J. Sci. Food Agric.*, **46**, 339(1989)
- Kader, A.A., Zagory, D. and Kerbel, E.L.: Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **28**, 1(1989)
- Kader, A.A.: Biochemical and physiological basis for effects of controlled and modified atmospheres on fruits and vegetables. *Food Technol.*, **40**(5), 99(1986)
- Ooraikul, B. and Stiles, M.E.: *Modified Atmosphere Packaging of Food*, Ellis Horwood Limited, Chichester, p.169(1991)
- Burton, W.G.: Physiological responses to stress and disease. p.199, In *Post-harvest physiology of food crops*, Longman Inc., New York(1982)
- Landrock, A.H. and Proctor, B.E.: The simultaneous measurement of oxygen and carbon dioxide permeabilities of packaging materials. *TAPPI*, **35**(6), 241(1952)
- Lee, J.: The design of controlled or modified packaging systems for fresh produce. p.157, In *Food Product-Package Compatibility, Proceedings*, ed., by Gray, J.I., Harte, B.R. and Miltz, J., Technomic Publishing Co., Lancaster, PA(1987)
- Sato, H., Ishikawa, Y. and Hirata, T.: Respiration model for broccoli packaged in polymeric films. *J. Pack. Sci. Technol.*, **2**(1), 25(1993)
- Hayakawa, K.I., Henig, Y.S. and Gilbert, S.G.: Formulae for predicting gas exchange of fresh produce in polymeric film package. *J. Food Sci.*, **40**(1), 186(1975)
- Deily, K.R. and Rizvi, S.S.H.: Optimization of parameters for packaging of fresh peaches in polymeric films. *J. Food Proc. Eng.*, **5**(4), 23(1981)
- Chapra, S.C. and Canale, R.P.: *Numerical Methods for Engineers*, 2nd Ed., McGraw-Hill Book Co., New York, p.603(1990)
- Chao, R.R. and Rizvi, S.S. : Oxygen and water vapor transport through polymeric film. p.217, In *Food and packaging interactions*, ed., by Hotchkiss, J.H., ACS Symp. Series 365, ACS, Washington(1988)
- Paine, F.A. and Paine, H.Y.: *A Handbook of Food Packaging*, 2nd Ed., Chapman & Hall, London, p.390(1992)
- Lee, D.S., Haggard, P.E. and Lee, J. and Yam, K.L.: Model for fresh produce respiration in modified atmospheres based on principles of enzyme kinetics. *J. Food Sci.*, **56**(6), 1580(1991)

(1994년 8월 3일 접수)