

## 식품포장용 항균지 제조

이 명 구<sup>†</sup> · 이 상 명 · 오 덕 환\*

# Manufacture of Antimicrobial Paper for Food Products

Myoung-Ku Lee<sup>†</sup>, Sang-Myoung Lee, and Deog-Hwan Oh\*

### ABSTRACT

Chitosan oligosaccharide, chitosan polysaccharide and monolaurin were used to impart the antimicrobial properties onto paper for food products. *Staphylococcus aureus*(ATCC 25923) was used as test microorganism and shake flask test was carried out in order to examine the antimicrobial activity of each sample. Chitosan oligosaccharide showed the greatest antimicrobial effect among them and gave the promising result even at the concentration of 0.005%. Its antimicrobial power was enhanced when it is used with monolaurin together. Chitosan oligosaccharide improved the tensile strength of antimicrobial paper.

### 1. 서론

항균지는 질병과 부패, 오염 등의 원인이 되는 세균 또는 곰팡이의 생성을 방지하고 번식을 억제시키는 기능인 항균 기능을 종이에 부가시킴으로써 일반종이와는 다른 차별화된 상품이다. 이러한 항균지는 경제의 발전과 생활이 윤택해짐에 따라 높아져 가는 소비자들의 건강과 관련된 욕구를 충족시켜 줄 수 있는 고부가가치 상품이다. 이러한 항균지는 일반종이에 항균성능을 지닌 여러 항균제를 도입함에 따라 그 항균성능을 발휘하기 때문에 사용하는 항균제와 종이의 상호작용 및 특성에 의해 항균지의 성능과 물리적 성질이 좌우된다 할 수 있다.

본 논문에서는 종이에 항균성능을 부여하기 위

하여 chitosan과 monolaurin을 항균제로 사용하였다.

Chitosan은 갑각류인 새우나 게 껍질로부터 순수한 키틴을 얻은 후 다시 알칼리 용액으로 고열처리하여 키토산을 얻게 된다.<sup>1)</sup> 이러한 키토산의 원료가 되는 각종 갑각류는 지구상의 천연고분자 중 두 번째로 풍부하며, 현재는 대부분이 폐기되고 있어 잠재적인 이용이 가능한 천연자원으로 인체에 전혀 무해하며 항미생물성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>2-3)</sup>

키틴의 구조는 셀룰로오스의 피라노스환 C<sub>2</sub> 위치의 수산기가 N-아세틸기로, 그리고 키토산은 아미노기로 치환되어 있을 뿐 다른 부분은 셀룰로오스와 동일한 구조로 되어 있다. 키틴과 키토산은 용해 상태에서 양(+)이온을 띠는 지구 생태계

• 강원대학교 산림과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea).

\* 강원대학교 생명과학대학 식품·생명공학부(Division of Food and Biotechnology, College of Agriculture and Life Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea).

† 주저자(Corresponding author)

의 유일한 천연물질이다. 이러한 키토산은 이미 제약, 의학, 식품 등의 분야에서 활발히 연구되고 있으며, 항균성의 우수성과 제반물성의 특성 등의 장점을 갖고 있어 앞으로도 여러 분야에서 응용되어질 것으로 보인다. 또한 본 실험에 사용된 또 다른 항균제인 monolaurin은 fatty ester 중 가장 항균성이 큰 것으로 알려져 있다.<sup>4)</sup> 이러한 항미생물 가공제는 낮은 농도에서 미생물에 대해 효과적으로 항균성능을 발휘할 수 있는 유용한 항균제이다. 이러한 두 항균제를 사용하여 제조된 항균지의 항균성을 측정하기 위해서는 종이의 특성을 고려할 때 지금까지 알려진 항균제의 항균성을 측정하는 방법을 사용함에 있어 많은 제약이 따를 수밖에 없다. 이러한 제약은 기존의 여러 항균성 측정방법 중 가장 널리 사용되는 액상인 항균제에서 적용된 항균성 측정방법으로는 고체상대인 항균지의 항균성을 측정하기에는 부적합하다. 또한, 항균지의 항균성을 측정하는 방법은 사용한 항균제가 종이에 고착됐을 때 종이에서 분리될 수 있는 용출 특성에 따라서도 제약을 받게 되므로 본 실험에서는 종이에 처리한 항균액의 비용출적인 특성을 고려하여 항균지의 항균성 측정방법 중 비용출형 방법 중의 하나인 shake flask법을 사용하여 측정하였다. 물론 이 방법 외에 다른 방법을 적용할 수 있으나, 앞서서도 언급한 제반 특성을 고려할 때 shake flask법이 가장 적합한 방법이라 사료된다. 따라서 본 논문에서는 chitosan oligosaccharide, chitosan polysaccharide, monolaurin을 각각의 농도에 적합하게 처리하여 제조한 항균지의 항균특성 및 제반 물성과 두 항균제를 혼합 또는 연속적으로 처리함에 따른 항균성능의 상승작용을 앞서 설명한 shake flask법을 사용하여 측정하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 항균액 제조

Chitosan oligosaccharide와 chitosan polysaccharide를 증류수 500 mL에 각각의 농도에 알맞게 제조한다. 또한 monolaurin은 ethanol과 물을 1:1로 혼합한 용액에 넣어 각각의 농도에 알맞게 제조한다(항균액의 농도 0.001%, 0.005%, 0.01%, 0.05%, 0.1%).

### 2.2 수초지 제조

펄프의 함수율은 TAPPI T210에 의해 측정하였으며 표백 크라프트 펄프 현탁액의 여수도(CSF : Canadian Standard Freeness)는 400 mL로 하였다. TAPPI T205에 의해 평량 60 g/m<sup>2</sup>인 수초지를 제조하였다.

### 2.3 항균지 제조

농도를 일정하게 변화시켜 제조한 항균액에 수초지를 함침처리하여 항균지를 제조하였다.

### 2.4 항균성 측정

제조한 항균지의 항균성 측정은 shake flask법에 의해 측정하였다.

- ① 1~2×10<sup>4</sup> CFU/mL의 공시균 혼탁액을 조제한다.
- ② 조제한 혼탁액의 균수를 측정한다.
- ③ 시험편 0.75±0.05 g을 가하여 25°C, 320 rpm에서 1시간 진동시킨다.
- ④ 시험편을 첨가하여 진동시킨 현탁액의 생균수를 측정한다.
- ⑤ 식 (1)에 의하여 균감소율을 측정한다.
- ⑥ 항균액을 처리하지 않은 시험편의 균수를 측정한다. 항균액을 처리한 시료와 미처리한 시료의 사이의 균감소율의 차이가 20~38%인 경우 항균성이 있는 것으로 평가한다.

또한, 이 Shake flask법은 공시균으로 *Staphylococcus aureus*(황색 포도상구균)과 *Klebsiella pneumoniae*(폐렴 구균) 중 한 가지의 균을 사용하여 측정하며 본 실험에서는 병원성 세균이며 그람양성지정세균 *Staphylococcus aureus*(황색 포도상구균)를 사용하였다.

$$\text{균감소율(\%)} = [(A-B)/A] \times 100 \quad \text{---- (1)}$$

(A, B는 각각 진탕 전후의 시험균액 1 mL당 균수)

### 2.5 물성측정

항균지의 물성변화를 측정하기 위해 인장지수와 인열지수를 측정하였으며 각각 TAPPI Test

Method T414 와 T456의 방법으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 단일처리에 의한 항균성 및 물성비교

Fig. 1은 각각의 항균제로 처리한 항균지의 처리농도에 따른 균감소율차를 나타낸 것이다. 먼저 chitosan oligosaccharide로 처리한 항균지의 경우 본 실험의 최소 농도인 0.001%에서도 40% 정도의 균감소율차를 보임으로써 같은 농도에서 다른 2종류의 항균제로 처리한 항균지의 경우와 비교하였을 때 유일하게 항균성을 지녔음을 알 수 있다. 또한 chitosan oligosaccharide로 처리한 항균지가 모든 농도에서 다른 2종류의 항균제 보다 높은 균감소율차를 보임으로써 보다 안정적인 항균성을 지녔음을 알 수 있다. 결과적으로 키토산 처리에 있어서 분자량이 작은 oligosaccharide로 처리한 항균지가 분자량이 큰 polysaccharide로 처리한 항균지보다 더 우수한 항균성을 나타내었으며, monolaurin으로 처리한 항균지의 경우 분자량이 큰 키토산(polysaccharide) 보다 높은 항균성을 나타내었다. 또한, chitosan oligosaccharide로 처리한 항균지가 monolaurin으로 처리한 항균지보다 같은 농도에서 더 높은 항균성을 나타내는 것을 알 수 있다. 그러나, monolaurin으로 처리한 항균지 역시 분자량이 큰 키토산보다 높은 항균성을 지녔으며 chitosan

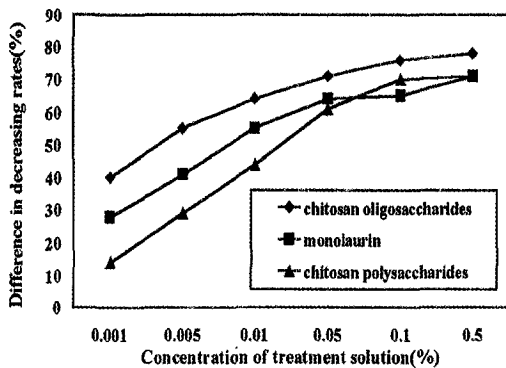


Fig. 1. Difference in decreasing rates of bacteria at different concentration of treatment solution.

oligosaccharide보다는 낮으나 훌륭한 항균성을 나타내었다.

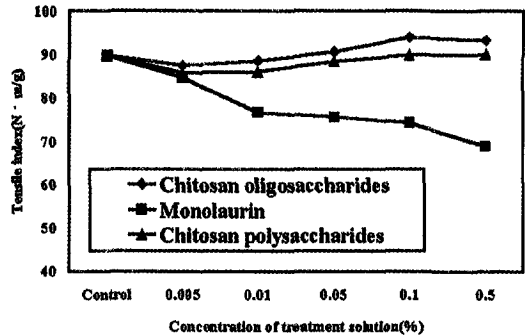


Fig. 2. Tensile Index at different concentration of treatment solution.

Fig. 2는 각각의 항균제 처리에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 먼저 키토산 처리에 있어서 chitosan oligosaccharide와 chitosan polysaccharide는 인장강도 변화에 큰 차이를 보이지 않았으며 아울러 무처리 시료와 비교하였을 경우 0.1%와 0.5%에서는 약간의 증가를 나타내었다. 이러한 키토산 처리에 의한 인장강도의 증가는 이미 다른 논문에서도 나타난 키토산의 물성 측면에서의 상승효과를 보여 준 것이라 하겠다. 그러나, monolaurin으로 처리한 항균지의 경우 인장강도는 처리농도가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 인장강도의 변화는 사용된 항균제의 화학적 구조와 밀접한 관계가 있는

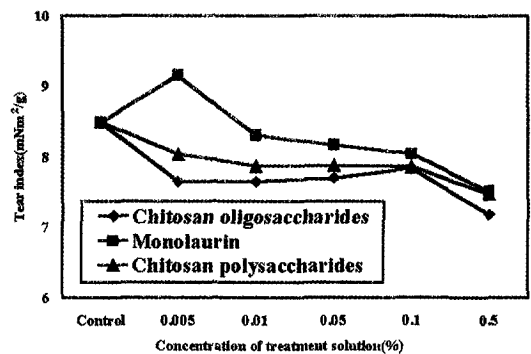


Fig. 3. Tear index at different concentration of treatment solution.

것으로 사료된다. 즉, 키토산의 경우 수소결합력의 증가로 인장강도의 상승을 기대할 수 있다.

Fig. 3은 각각의 항균제를 처리함에 있어서 제조한 항균지의 인열지수를 나타낸 것으로 전체적으로 보았을 때 처리농도가 낮아짐에 따라 인열강도가 떨어지는 것을 볼 수 있다. 그러나, 인열강도의 경우 앞선 인장강도의 변화와는 반대로 monolaurin으로 처리한 항균지가 키토산으로 처리한 항균지보다 높은 인열지수를 나타내었다. 그러나, 결론적으로 3종류의 항균제 모두는 무처리한 시료보다 인열강도가 저하됨을 알 수 있다.

### 3.2 처리방법에 따른 항균성 및 물성비교

Fig. 4는 chitosan oligosaccharide 0.01%로 처리한 후 monolaurin으로 처리하였을 때의 균감소율차를 나타낸 것으로 chitosan oligosaccharide 0.01%만을 단독으로 처리한 항균지에 비해 chitosan oligosaccharide 0.01% 처리 후 monolaurin을 처리한 항균지의 균감소율에서 약간의 상승효과를 알 수 있으며 또한 monolaurin의 처리농도가 높아질수록 그 상승효과도 커짐을 알 수 있다.

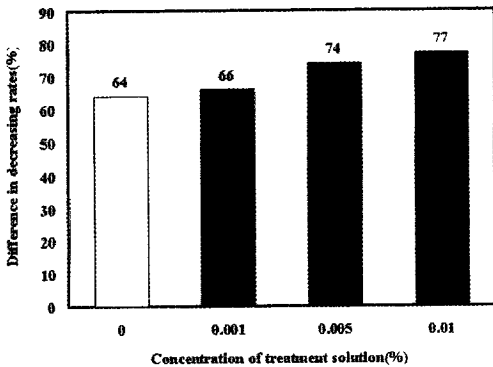


Fig. 4. Difference in decreasing rates of bacteria at different concentration of chitosan oligosaccharide(0.001%)-monolaurin sequence.

Fig. 5는 chitosan oligosaccharide 0.005% 처리 후 monolaurin 처리농도에 따른 균감소율차를 chitosan oligosaccharide

0.005%만으로 처리한 항균지와 비교한 것으로 chitosan oligosaccharide 0.005% 처리 후 monolaurin 처리한 항균지의 경우 chitosan oligosaccharide 0.005%만으로 처리한 항균지보다 균감소율이 상승하였으며 또한 monolaurin 처리농도가 커짐에 따라 상승효과도 증가함을 알 수 있다.

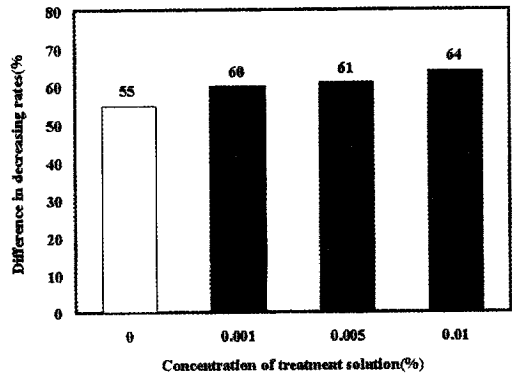


Fig. 5. Difference in decreasing rates of bacteria at different concentration of chitosan oligosaccharide(0.005%)-monolaurin sequence.

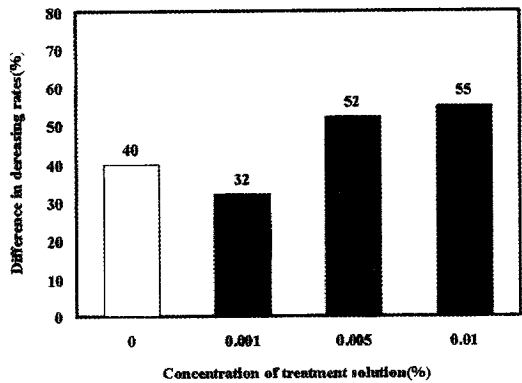


Fig. 6. Difference in decreasing rates of bacteria at different concentration of chitosan oligosaccharide(0.001%)-monolaurin sequence.

Fig. 6는 0.001% 농도의 chitosan oligosaccharide로 처리 후 monolaurin 처리

농도를 변화시켜 처리하였을 때의 항균성을 비교한 것이다. 앞의 그림과 다르게 0.001% 농도의 chitosan oligosaccharide로 처리 후 monolaurin 처리한 항균지의 경우 monolaurin 처리 농도 0.001%에서는 항균성을 나타내지 않았으나 monolaurin 처리농도 0.005% 처리 시는 키토산 단독으로 처리한 경우보다 더 큰 항균성을 지님을 알 수 있다. 여기서 monolaurin 0.001% 처리시 항균성이 나타나지 않은 것은 항균성을 어느 정도 지녔던 0.001%의 chitosan oligosaccharide로 처리한 항균지가 항균성이 낮은 0.001%의 monolaurin 처리에 의해 그 효과가 감소한 것으로 사료되며, 또한 이것은 항균성을 띠었던 처리농도 0.005%의 monolaurin 처리에 있어서는 상승효과를 나타냄으로써 먼저 처리한 시료의 항균성능뿐 아니라 다음에 처리하는 항균제의 항균성능에 의해 제조되는 항균지의 상승효과가 크게 좌우됨을 알 수 있다.

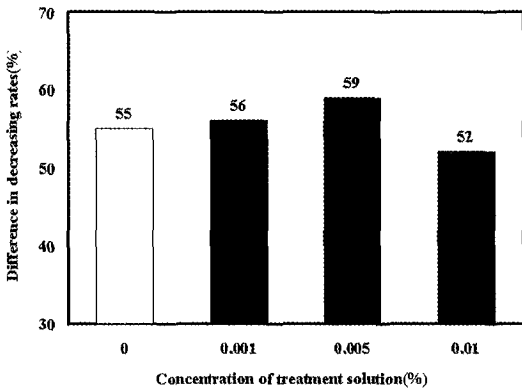


Fig. 7. Difference in decreasing rates of bacteria at different concentration of monolaurin(0.01%)-chitosan oligosaccharide sequence.

Fig. 7은 앞선 키토산 처리 후 monolaurin 처리를 역으로 실시한 것으로 그 상승효과를 살펴본 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 monolaurin 0.01% 처리 후 chitosan oligosaccharide 0.005% 처리시 상승효과를 나타내었으나 0.01%의 경우는 상승효과가 나타나지 않았다. 이것은 상승효과 면에서 볼 때 두 가지 항균제 모두에서 높은 항균성을 나타낸 처리농도 0.01%의

경우에서는 두 가지 항균제를 처리하는 것은 항균성능에 있어 더 큰 효과를 주지 못함을 알 수 있다.

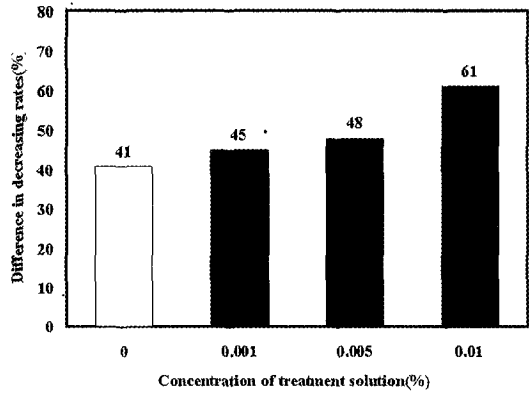


Fig. 8. Difference in decreasing rates of bacteria at different concentration of monolaurin(0.005%)-chitosan oligosaccharide sequence.

Fig. 8은 먼저 monolaurin 0.005% 처리 후 chitosan oligosaccharide 처리 농도에 따른 그 상승효과를 나타낸 것으로 monolaurin만으로 처리하였을 경우 나타난 낮은 항균성보다 chitosan oligosaccharide 처리에 따라 항균성이 조금씩 상승하는 것을 알 수 있다. 이것은 앞선 monolaurin 처리시의 낮은 항균성을 후처리한 chitosan oligosaccharide 처리에 의해 안정적

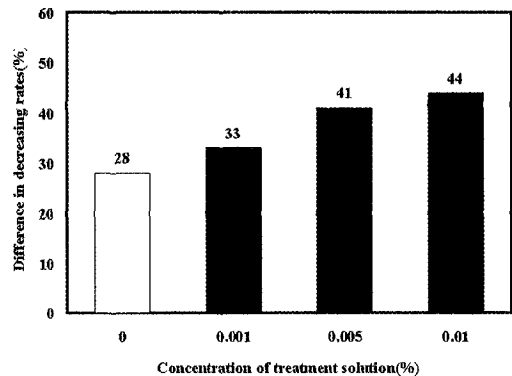


Fig. 9. Difference of decreasing rates of bacteria at different concentration of monolaurin(0.001%)-chitosan oligosaccharide sequence.

인 항균성을 지니도록 보완해 주었다고 할 수 있다.

Fig. 9는 monolaurin 처리의 저농도인 0.001%로 처리한 항균지를 다시 chitosan oligosaccharide로 처리한 경우의 상승효과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 monolaurin 단독으로 처리한 항균지에 비해 chitosan oligosaccharide 처리에 의해 항균성이 다소 높아지긴 했으나 만족할 만한 항균성을 지니지는 못했다. 이것은 전처리단계인 monolaurin 처리에서 항균성능이 낮았기 때문에 후처리한 chitosan oligosaccharide에 의해 약간의 상승은 보였으나 chitosan oligosaccharide만으로 처리한 항균지보다도 항균성능이 떨어져 상승효과를 나타내지 않았다.

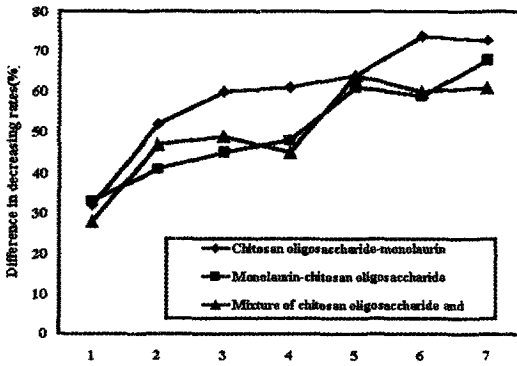


Fig. 10. Difference in decreasing rates of bacteria at different ratio of antimicrobial concentration.

- 1 : Chitosan oligosaccharide 0.001% - monolaurin 0.001%.
- 2 : Chitosan oligosaccharide 0.001% - monolaurin 0.005%.
- 3 : Chitosan oligosaccharide 0.005% - monolaurin 0.001%.
- 4 : Chitosan oligosaccharide 0.005% - monolaurin 0.005%.
- 5 : Chitosan oligosaccharide 0.005% - monolaurin 0.01%.
- 6 : Chitosan oligosaccharide 0.01% - monolaurin 0.005%.
- 7 : Chitosan oligosaccharide 0.01% - monolaurin 0.01%

Fig. 10은 Figs. 4-9의 실험값과 함께 chitosan oligosaccharide와 monolaurin을 혼합한 액으로 처리한 항균지의 항균성을 비교한 것으로 처리방법에 따른 항균성을 비교해 보았을 때 chitosan oligosaccharide 처리 후 monolaurin으로 처리한 항균지의 상승효과가 같은 처리농도에서 다른 처리방법에 비해 더 큰 것으로 나타났다.

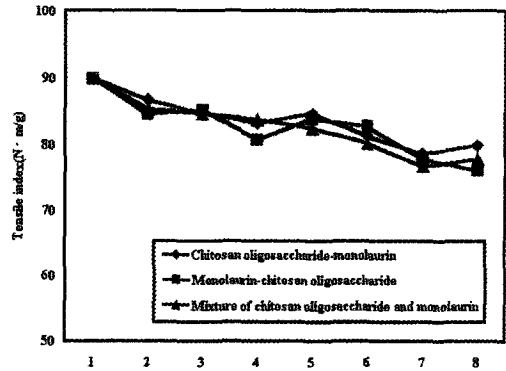


Fig. 11. Tensile index at different ratio of antimicrobial concentration.

- 1 : Control.
- 2 : Chitosan oligosaccharide 0.001% - monolaurin 0.001%.
- 3 : Chitosan oligosaccharide 0.001% - monolaurin 0.005%.
- 4 : Chitosan oligosaccharide 0.005% - monolaurin 0.001%.
- 5 : Chitosan oligosaccharide 0.005% - monolaurin 0.005%.
- 6 : Chitosan oligosaccharide 0.005% - monolaurin 0.01%.
- 7 : Chitosan oligosaccharide 0.01% - monolaurin 0.005%.
- 8 : Chitosan oligosaccharide 0.01% - monolaurin 0.01%

Fig. 11과 Fig. 12는 처리방법에 따른 인장강도와 인열강도를 나타낸 것으로 처리방법에 따른 인장강도와 인열강도는 3가지 방법에서 큰 차이를 나타내지 않았으며 무처리한 시료보다 감소하는 경향을 나타내었다. 앞서 살펴본 한 가지 항균제만을 처리한 항균지의 강도특성을 볼 때 두 가지 항균제를 연속처리함으로써 모두 감소하기는 하나

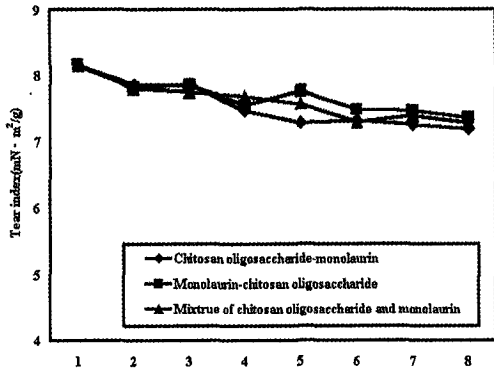


Fig. 12. Tear index at different ratio of antimicrobial concentration.

- 1 : Control,
- 2 : Chitosan oligosaccharide 0.001% - monolaurin 0.001%.
- 3 : Chitosan oligosaccharide 0.001% - monolaurin 0.005%.
- 4 : Chitosan oligosaccharide 0.005% - monolaurin 0.001%.
- 5 : Chitosan oligosaccharide 0.005% - monolaurin 0.005%.
- 6 : Chitosan oligosaccharide 0.005% - monolaurin 0.01%.
- 7 : Chitosan oligosaccharide 0.01% - monolaurin 0.005%.
- 8 : Chitosan oligosaccharide 0.01% - monolaurin 0.01%

chitosan oligosaccharide와 monolaurin이 갖는 인장강도와 인열강도에서의 상반되는 강도적인 특성을 서로 보완해 주는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결론

서로 다른 항균제를 처리함에 있어 한 가지 항균제만으로 단독처리한 경우와 두 항균제를 연속처리 또는 혼합한 경우의 항균성 및 물성변화를 비교한 결과 우선, 한 가지 항균제를 처리한 항균지의 경우 chitosan oligosaccharide가 가장 높은 항균성을 나타내었으며, 특히 본 실험의 최저 처리 농도인 0.001%에서 항균성을 나타내어 낮은 농도에서도 안정적인 항균성을 나타낼 수 있었다. 또한 항균제 처리에 따른 항균지의 물

성변화를 보면 chitosan oligosaccharide로 처리한 항균지의 경우 인장강도면에서 약간의 상승을 알 수 있었다. 결론적으로 한 가지 항균제만으로 처리할 경우 chitosan oligosaccharide가 항균성 및 물성면에서 가장 우수한 것으로 나타났다. 처리방법에 의한 항균성 및 물성변화에 있어서는 chitosan oligosaccharide와 monolaurin을 연속적으로 처리함에 따라 항균성능이 상승함을 알 수 있었다. 다만 물성측면에서 볼 때 monolaurin의 영향으로 인장강도와 인열강도 모두 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 두 가지 항균제로 처리함에 따른 항균성능의 상승효과는 항균제가 가진 고유의 항균성능, 다시 말해 항균제마다 미생물에 선택적으로 발휘되는 고유의 항균성능을 두 가지 다른 항균제를 처리함에 따라 여러 미생물에 항균성능을 발휘할 수 있다는 면에서 중요하다 하겠다. 다만 이러한 처리에 따른 항균지의 물성변화의 감소는 항균제의 배합측면 등을 고려하여 더 연구되어야 할 것으로 보인다.

#### 인용 문헌

1. Hackerman, R. H., *Appl. Chem.*, (7):168 (1954).
2. Zikakis, J. P., *Chitin, Chitosan and Related Enzymes Academic Press Inc.*, pp. 119-133. (1984).
3. Austin, P. R., Brine, C. J., Castle, J. E., and Zikakis, J. P., *Science*, 212:749 (1981).
4. Takano et al., *J. Food Sci.*, 44:112 (1979).
5. Clark, G. L., and Smith, A. F., *J. Phys. Chem.*, 40:863 (1937).
6. Fulton, K. R. *Food Technol.*, 35(12):80 (1981).
7. Robach, M. C., *Food Technol.*, 34(10):81 (1980).
8. Shibasaki, I. J., *Food Safety*, 4:35 (1982).
9. Kato, N. J., *Food Safety*, 3:121 (1981).
10. 内田泰, *フードケミカル*, 2:22 (1988).