(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0091121
(43) 공개일자 2019년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 31/22 (2006.01) *B65D 79/02* (2006.01)
G01N 21/78 (2006.01) *G01N 33/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 31/223 (2013.01)
B65D 79/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0010185
(22) 출원일자 2018년01월26일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
한재준
서울특별시 서초구 잠원로8길 35, 106동 1404(잠원동, 래미안 신반포 팰리스)
최인영
서울특별시 도봉구 해등로 50, 301동 1301호(창동, 주공3단지아파트)
(74) 대리인
이명진

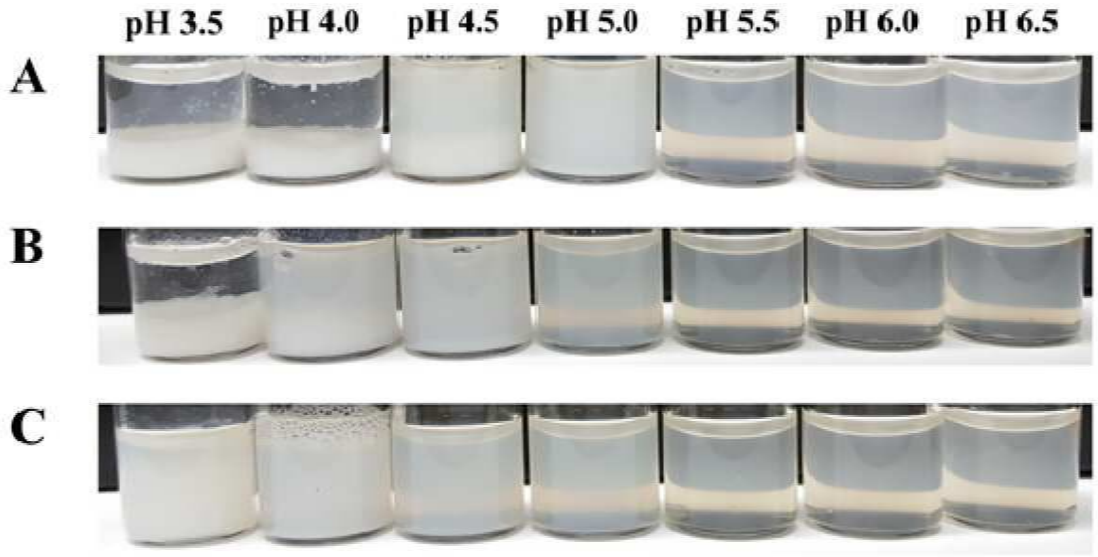
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **카제인 나트륨과 펙틴을 이용한 식품 포장용 이산화탄소 인디케이터**

(57) 요 약

본 발명은 등전점 이하에서 응집성을 가진 단백질 및 수용성 다당류를 포함하는 이산화탄소 인디케이터 등에 관한 것으로서, 구체적으로 카제인 나트륨 또는 유청 단백질, 및 펙틴을 포함하는 이산화탄소 인디케이터 등에 관한 것이다. 본 발명에 따른 이산화탄소 인디케이터는 카제인 나트륨과 펙틴의 두 가지 물질로 제조되는 바, 인체에 무해할 뿐만 아니라, 그 특성이 주변 이산화탄소 조성 변화에 민감하기 때문에, 이산화탄소 발생을 품질 변화 특성으로 지니는 식품의 경우 본 발명의 이산화탄소 인디케이터를 이용하여 식품의 품질 변화를 감지하며 품질 변화 정보를 가시적으로 소비자들에게 제공하여 소비자들이 육안으로 확인할 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
G01N 21/783 (2013.01)
G01N 33/02 (2013.01)
B65D 2203/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2017029743
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(교육부)
연구과제명 박테리오파지를 활용한 식품 내 미생물 안전성 평가용 스마트 패키징 신소재 개발
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교
연구기간 2017.06.01 ~ 2018.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

등전점 이하에서 응집성을 가진 단백질을 유효성분으로 포함하는, 이산화탄소 인디케이터.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단백질은 카제인 나트륨(sodium caseinate) 또는 유청 단백질(whey protein)인 것을 특징으로 하는, 인디케이터.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단백질을 0.175 내지 1.0 w/v% 포함하는 것을 특징으로 하는, 인디케이터.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 인디케이터는 수용성 다당류를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 인디케이터.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 다당류는 펙틴(pectin)인 것을 특징으로 하는, 인디케이터.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 다당류를 0.05 내지 0.125 w/v% 포함하는 것을 특징으로 하는, 인디케이터.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 인디케이터는 투명, 불투명, 및 침전 형성의 3단계로 이산화탄소 발생량을 지시하는 것을 특징으로 하는, 인디케이터.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 인디케이터는 기체는 투과하고 액체는 투과하지 못하는 반투막 재질의 외면을 포함하는 것을 특징으로, 인디케이터.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 반투막 재질의 외면은 투명한 것을 특징으로 하는, 인디케이터.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 인디케이터가 내장되어 있는, 식품 포장재.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 인디케이터는 외부에서 쉽게 시인할 수 있도록 포장재의 안쪽 면에 외부와 투명하게 구비되어 있는 것을 특징으로 하는, 포장재.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 식품은 저장 중 이산화탄소를 발생하는 식품인 것을 특징으로 하는, 포장재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 등전점 이하에서 응집성을 가진 단백질 및 수용성 다당류를 포함하는 이산화탄소 인디케이터 등에 관한 것으로서, 구체적으로 카제인 나트륨 또는 유청 단백질, 및 펙틴을 포함하는 이산화탄소 인디케이터 등에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 포장(packaging)의 기본적인 4가지 기능으로 수용(containment), 보호(protection), 수송(transportation) 및 정보제공(information)이 존재하나 소비자들의 식품에 대한 안전, 그리고 높은 수준의 품질을 요구함에 따라 능동형 포장기술(active packaging)과 스마트 포장기술(smart packaging)과 같은 새로운 기능이 추가되었다. 그 중, 스마트 포장기술은 식품의 제조, 유통, 저장 단계에서 식품의 품질 변화 시 이를 감지하여 소비자들에게 알려주는 기능을 함으로써 현재 많은 연구가 진행되고 있다.

[0003] 식품 품질 평가용 인디케이터는 스마트 포장기술 중 한 예로 pH 인디케이터, 가스 인디케이터, 시간-온도 인디케이터(TTI; Time-Temperature indicator) 등으로 구성되어있다. 현재 가장 많이 상용화되어 있는 분야로는 pH 지시약과 이를 고정시키는 필름을 이용한 pH 인디케이터와 가스 인디케이터가 있으며 특히, 합성 pH 지시약을 이용하여 제조한 필름형 pH, 가스 인디케이터는 실제 포장재로 인쇄되어 상용화되고 있다. 하지만 합성 pH 지시약은 식품에 용출될 경우 인체에 해로운 성분으로 두통, 복통 등의 부작용을 유발하기에 인체 안전성이 보장된 천연 물질을 이용한 인디케이터의 개발이 필요한 실정이다. 사실, 천연 pH 지시약을 적양배추, 포도 등의 식품에서 추출하여 이를 활용한 연구는 이미 많이 진행되었으나 다른 천연물들을 활용한 인디케이터 개발은 미진한 실정이다.

[0004] 한편, 관련 선행기술로서, 키토산을 이용한 이산화탄소 인디케이터 및 이를 포함하는 식품포장재(특허문헌 1)가 개시된 바 있으나, 상기 기술은 키토산 함유 수용액의 투명도 변화를 조절하기 위해 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(2-amino-2-methyl-1-propanol; AMP)을 사용하였으나 이는 인체에 노출되었을 경우 피부 자극성, 눈 자극성 물질로 구분되어 있기에 식품에 용출될 경우 위해할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-1347-2820000호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 인체에 무해하며 pH에 따른 자체 상변화가 유도되는 천연 물질, 보다 구체적으로 카제인 나트륨 또는 유청 단백질을 이용하여 식품 포장 내 상부 공간(헤드스페이스)에 존재하는 이산화탄소를 감지하여 육안으로 확인 가능한 이산화탄소 인디케이터를 개발하

고자 한다.

[0007] 이에, 본 발명의 목적은 등전점 이하에서 응집성을 가진 단백질을 유효성분으로 포함하는 이산화탄소 인디케이터를 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 식품에 따라 품질 변화 속도가 다름에 따라 식별하고자 하는 이산화탄소 발생 정도가 다를 수 있기 때문에, 등전점 조절 가능한 물질, 보다 구체적으로 펙틴을 포함하여 식품 품질변화를 확인할 수 있는 인디케이터 제공을 목적으로 한다.

[0009] 따라서, 본 발명은 등전점 이하에서 응집성을 가진 단백질을 유효성분으로 포함하면서, 상기 단백질의 등전점을 조절하는 물질을 추가로 포함하여 목적하는 특정 범위내 pH를 시인성(視認性) 있게 보여줄 수 있도록 조절할 수 있다.

[0010] 그러나 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당해 기술분야의 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 등전점 이하에서 응집성을 가진 단백질을 유효성분으로 포함하는 이산화탄소 인디케이터를 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 단백질은 카제인 나트륨(sodium caseinate) 또는 유청 단백질(whey protein)일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 구현예에서, 상기 단백질은 0.175 내지 1.0 w/v% 포함되는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 단백질은 친수성인 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 인디케이터는 수용성 다당류를 추가로 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 다당류는 펙틴(pectin)일 수 있다.

[0017] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 다당류는 0.05 내지 0.125 w/v% 포함되는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 인디케이터는 투명, 불투명, 및 침전 형성의 3단계로 이산화탄소발생량을 지시하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 인디케이터는 기체는 투과하고 액체는 투과하지 못하는 반투막 재질의 외면을 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 반투막 재질의 외면은 투명한 것일 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 인디케이터가 내장되어 있는 식품 포장재를 제공한다.

[0022] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 상기 인디케이터는 외부에서 쉽게 시인할 수 있도록 포장재의 안쪽 면에 외부와 투명하게 구비되어 있을 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 구현예에서, 상기 식품은 저장 중 이산화탄소를 발생시키는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 이산화탄소 인디케이터는 카제인 나트륨과 펙틴의 두 가지 물질로 제조되는 바, 인체에 무해할 뿐만 아니라, 그 특성이 주변 이산화탄소 조성 변화에 민감하기 때문에, 이산화탄소 발생을 품질 변화 특성으로 지니는 식품의 경우 본 발명의 이산화탄소 인디케이터를 이용하여 식품의 품질 변화를 감지하며 품질 변화 정보를 가시적으로 소비자들에게 제공하여 소비자들이 육안으로 확인할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 pH 변화에 의한 카제인 나트륨 수용액의 투광도 변화를 확인한 도면이다.

도 2는 95% 이상의 이산화탄소 가스 존재 하에 0175%, 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1%의 카제인 나트륨 수용액을 노출시켰을 때 투광도 변화를 보여주는 그래프이다.

도 3은 펙틴 첨가에 의한 카제인 나트륨 수용액의 색 변화를 보여주는 도면이다. 구체적으로, 동일 비율(0.75

%)의 카제인 나트륨과 펙틴 수용액을 9:1, 8:2, 7:3으로 혼합한 후 pH를 6.5-3.5의 범위로 조절한 후 색 변화를 측정한 샘플이다.

도 4는 펙틴 첨가된 카제인 나트륨 수용액의 투광도 변화를 보여주는 그래프이다. 구체적으로, 0.75%의 카제인 나트륨 수용액과 0.5%의 펙틴 수용액을 9.9:0.1, 9.875:0.125, 9.85:0.15, 9.825:0.175, 9.8:0.2, 9.775:0.225, 9.75:0.25의 비율로 혼합한 후 95% 이산화탄소 조건에서 투광도 변화를 측정한 샘플이다.

도 5는 상온에서 저장된 김치의 품질 특성인 pH와 적정산도(TA; titratable acidity)를 나타낸 그래프이다.

도 6은 상온에서 저장된 김치의 이산화탄소 발생량을 보여주는 그래프이다.

도 7는 이산화탄소를 발생하는 식품에 노출시킨 후 인디케이터의 투광도 변화를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명에 따른 이산화탄소 인디케이터는 카제인 나트륨과 펙틴의 두 가지 물질로 제조되는 바, 인체에 무해할 뿐만 아니라, 그 특성이 주변 이산화탄소 조성 변화에 민감하기 때문에, 이산화탄소 발생을 품질 변화 특성으로 지니는 식품의 경우 본 발명의 이산화탄소 인디케이터를 이용할 수 있다. 본 발명의 이산화탄소 인디케이터를 통하여 식품의 품질 변화를 감지하며 품질 변화 정보를 가시적으로 소비자들에게 제공하여 소비자들이 육안으로 확인할 수 있다.

[0027] 한편, 본 발명의 이산화탄소 인디케이터는 내부 인디케이터 용액의 변화를 육안으로 확인 가능한 반투막 재질로 외면을 구성하며, 이는 식품으로부터 발생하는 이산화탄소와 같은 가스만 흡수 통과하고, 내재되어 있는 카제인 나트륨 용액은 외부로 유출을 예방할 수 있는 재질을 사용할 수 있다. 이 때, 상기 반투막 재질은 내부 상태 변화가 육안으로 쉽게 확인할 수 있도록 투명한 소재를 사용하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 또한, 본 발명은 a) 다양한 농도의 카제인 나트륨 수용액을 제조 단계, b) 카제인 나트륨과 펙틴 수용액을 여러 가지 비율로 혼합하는 단계, c) 시인성이 가장 좋은 비율을 선정하는 단계, 및 e) 반투막 재질을 이용하여 이를 포장하는 단계를 포함하는 이산화탄소 인디케이터 제조 방법을 제공한다.

[0029] 상기 인디케이터 용액의 주원료가 되는 물질은 등전점을 가지는 단백질이라면 제한되지 아니하나, 바람직하게는 카제인 나트륨 또는 유청 단백질일 수 있다.

[0030] 상기 카제인 나트륨 분말은 상기 인디케이터 용액 내에 0.175-1% (w/v)의 함량으로 포함될 수 있다.

[0031] 상기 펙틴 분말은 상기 인디케이터 용액 내에 0.05-0.125%(w/v)의 함량으로 포함될 수 있다.

[0032] 상기 인디케이터 용액을 담는 반투막 재질 필름의 경우 수분 투과도는 낮으나 가스 투과도는 높은 재질일 수 있다.

[0033] 상기 제조된 인디케이터의 경우 pH에 영향을 미치는 이산화탄소 함량이 많아질수록 그 색 및/또는 형상이 변하는 것일 수 있다.

[0035] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명의 권리범위는 하기 실시예에만 한정되는 것이 아니라, 이와 등가의 기술적 사상 변형까지 포함한다.

[0036] 종래 사용되는 인디케이터는 주로 합성 pH 색소를 필름에 고정하여 제조되며, 이는 식품에 접촉하여 이행될 경우 두통, 복통 등의 부작용을 가져올 수 있는 문제점이 존재하였다. 이에, 인체에 무해한 물질을 활용한 인디케이터가 개발되고 있다. 한 예로, 인체에 무해한 생분해성 고분자인 폴리비닐알코올 등을 이용하여 인디케이터 필름을 제조한 바 있으나 인디케이터 필름의 경우 식품에 직접 접촉하여 pH 변화를 감지해야 한다는 단점과, 식품에 접촉 시 본디 식품이 지니는 수분에 의하여 필름의 형상이 무너지는 단점이 존재하였다.

[0037] 이에, 식품에 접촉하여 pH를 감지하는 인디케이터를 제외하고 유통, 저장 기간 동안 식품에 의해 발생하는 이산화탄소를 감지하여 식품의 품질 변화와 연관 짓는 이산화탄소 인디케이터의 개발이 시도되었다. 한 예로, 천연 물질인 키토산을 이용하여 인디케이터를 개발하고자 하는 시도가 있었으나 투명도를 조절하기 위해 사용되는 물질인 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(2-amino-2-methyl-1-propanol; AMP)은 피부 및 눈 자극성 물질인 것에 단점이 있다.

[0038] 이에, 본 발명은 인체에 무해한 천연 물질을 사용하여 인체 안전성을 확보함과 동시에, 식품의 품질 변화에 따

른 기체 농도 변화에 민감하게 반응하여 투광도가 변함으로써 식품의 품질 변화 시점을 쉽고 빠르게 육안으로도 확인할 수 있는 이산화탄소 인디케이터를 제공하고자 한다.

[0039] 따라서, 본 발명은 카제인 나트륨과 펙틴의 혼합 조성물을 포함하고, 상기 카제인 나트륨 분말은 상기 조성물 내 0.175-1.0%(w/v)의 함량으로 포함하여 투광도가 변하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 인디케이터를 제공하고자 한다.

[0040] 이 때, 상기 인디케이터는 식품의 유통, 저장 중 발생하는 이산화탄소 기체가 수용액 내 용해됨에 따라 투광도가 달라지며, 이에 수용액의 pH가 감소되어 단백질 표면이 양전하로 구성됨에 따라 투명한 용액에서 불투명 용액, 그리고 단백질 간의 응집 현상으로 인해 침전 현상이 일어나게 된다.

[0041] 한편, 본 발명은 이산화탄소를 감지하여 식품의 품질 변화를 투광도 변화로 알려주기에 발효 식품과 같이 식품 저장, 유통 중 이산화탄소를 생성할 수 있는 식품에 적용하는 것을 목표로 한다.

[0042] 이 때, 상기 카제인 나트륨 분말은 상기 조성물 내에 0.175-1.0%(w/v)의 함량으로 포함되는 것이 바람직하다. 카제인 나트륨 분말의 함량이 상기 하한치 미만일 경우 이산화탄소 함량에 따른 투광도 변화가 가시적으로 확인할 수 있을 만큼 뚜렷하지 않다는 문제가 있으며, 상시 상한치를 초과하는 경우 역시 가시적 확인이 힘들다는 문제가 있다. 상기 카제인 나트륨 수용액은 95% 이산화탄소 노출 하에 투광도 변화를 관찰하며 인디케이터 주 물질로서의 적용 가능성을 검증한다.

[0043] 상기 pH 인디케이터의 주 물질로 사용되는 것은 등전점을 지니는 단백질이라면 반드시 이에 국한된 것은 아니나, 예를 들어 카제인 나트륨, 유청 단백질 등에서 선택하는 것이 바람직하다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 인디케이터는 카제인 나트륨 수용액의 투광도 변화를 조절하기 위해 천연 고분자 물질인 펙틴이 사용되며, 펙틴은 입자들의 표면이 pH에 관계없이 음전하를 띠는 특징을 지니며 펙틴의 농도에 따라 카제인 나트륨이 응집되는 등전점이 낮아져, 이에 의해 투광도 속도가 조절된다.

[0045] 상기 이산화탄소 인디케이터는 하기 실시예의 결과로부터 확인할 수 있는 바와 같이 이산화탄소 95% 조건에 노출 시 투광도가 시간에 따라 낮아지는 것을 확인할 수 있으며, 투광도가 10% 미만에 도달할 경우 단백질 응집 현상에 의해 각 3단계의 상변화가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명은 a) 다양한 농도의 카제인 나트륨 수용액을 제조 후, b) 카제인 나트륨과 펙틴 수용액을 여러 가지 비율로 혼합하는 단계, c) 시인성이 가장 좋은 비율을 선정하는 단계 후, d) 반투막 재질을 이용하여 이를 pH 인디케이터로서 제조하는 방법을 제공한다.

[0047] 상기 카제인 나트륨은 다른 단백질계 물질로 대체될 수 있으며, 예를 들어 유청 단백질과 같은 물질을 이용하여서도 제조될 수 있다.

[0048] 먼저, 상기 (a) 단계를 통해 0.175-1%(w/v) 함량의 다양한 농도의 카제인 나트륨 수용액을 제조 후 이산화탄소 95%의 환경에 노출시킨 후, 이산화탄소 인디케이터로 사용될 수 있는 카제인 나트륨 수용액의 최적 비율을 선정한 후, 상기 (b) 단계를 통해 0.5%(w/v) 펙틴 수용액을 카제인 나트륨 수용액에 다양한 비율로 혼합한다. 이 때, 카제인 나트륨과 펙틴 수용액은 다양한 비율(9.9:0.1, 9.875:0.125, 9.85:0.15, 9.825:0.175, 9.8:0.2, 9.775:0.225, 9.75:0.25)로 혼합한다. 상기 (c) 단계에서는 (b)단계에서 제조된 카제인 나트륨과 펙틴 혼합액을 95%의 이산화탄소 하에 노출시킨 후 시인성이 가장 좋은 비율을 선정한다. 상기 (d) 단계에서는 완성된 혼합물을 반투막 재질의 필름을 이용하여 이산화탄소 인디케이터를 제조하는 단계를 포함한다.

[0050] 이하에서는 바람직한 실시예 및 제조예 등을 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 및 제조예 등은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 해당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0052] **제조예. 카제인 나트륨을 이용한 CO_2 인디케이터 제조**

[0053] 1-1. 카제인 나트륨 수용액 제조

[0054] 카제인 나트륨 수용액은 다음과 같이 제조된다. 우선, 증류수를 용매로 하여 카제인 나트륨 분말을 0.175-1.0%(w/v)의 함량으로 제조하며 카제인 나트륨 분말이 균질화 되도록 계속해서 교반한다. 이 후, 일정한 pH의

카제인 나트륨 수용액을 얻기 위해 0.1 M 수산화나트륨 (NaOH)를 이용하여 pH를 6.5로 조절한 후 교반하여 제조한다.

[0056] 1-2. 카제인 나트륨과 펙틴 혼합 수용액 제조

[0057] 카제인 나트륨 수용액과 펙틴 수용액은 증류수를 용매로 하여 각각 제조된다. 우선, 카제인 나트륨 수용액의 경우 0.75%(w/v) 함량으로 제조되며 0.1 M 염산(HCl)과 0.1 M 수산화나트륨 (NaOH)을 이용하여 pH 6.5로 조절한 후 계속해서 교반한다. 펙틴 수용액의 경우 0.5%(w/v) 함량으로 제조되며 균일한 용액 제조를 위해 계속해서 교반한다. 이 후, 두 수용액은 다음과 같이 9.9:0.1, 9.875:0.125, 9.85:0.15, 9.825:0.175, 9.8:0.2, 9.775:0.225, 9.75:0.25 (카제인 나트륨 수용액:펙틴 수용액)의 비율로 혼합한다. 혼합 수용액은 최종적으로 0.1 M 수산화나트륨 (NaOH)을 이용하여 pH 6.5로 조절한다.

[0059] 1-3. pH 인디케이터 제조

[0060] 상기 제조예와 같이 제조된 0.75%(w/v) 카제인 나트륨 수용액과 0.5% 펙틴 수용액은 9.975:0.025의 비율로 혼합한 뒤, 0.1 M 염산(HCl)과 0.1 M 수산화나트륨 (NaOH)을 이용하여 최종 혼합 수용액의 pH를 6.5로 조절한다. 카제인 나트륨과 펙틴이 혼합된 수용액은 기체 투과도가 높은 필름에 3mL 정도 넣은 후 내부 용액이 새지 않도록 밀봉한다.

[0062] **실시예 1. 카제인 나트륨 수용액의 pH 변화에 따른 가시적 변화 측정**

[0063] 상기 제조예를 통해 제조된 카제인 나트륨 수용액의 pH 변화에 따른 가시적 변화를 측정하였다(도 1). 0.75%(w/v) 카제인 나트륨 수용액을 제조한 뒤, 0.1 M 염산(HCl)과 0.1 M 수산화나트륨 (NaOH)을 이용하여 용액의 pH를 6.5, 6.0, 5.5, 4.5, 4.0로 조절하여 가시적 변화를 확인한다.

[0065] **실시예 2. 이산화탄소 노출에 따른 카제인 나트륨 수용액의 투광도 변화**

[0066] 본 발명에서 사용된 카제인 나트륨 수용액의 농도를 0.175-1.0%(w/v)의 함량으로 제조하여 95% 이상의 이산화탄소 환경 노출에 따른 투광도 변화를 측정하였다(도 2). 구체적으로, 3mL 카제인 나트륨 수용액을 작은 페트리 디쉬(petri dish)에 분주하여 이를 고무마개가 달린 밀폐용기에 보관하였다. 이산화탄소는 95% 이상이 주입되도록 조절하였으며 카제인 나트륨 수용액을 30분간 이산화탄소 환경에 노출시켰다. 반응이 완료된 시점에서 UV-vis spectrometer를 이용하여 650 nm 파장에서 투광도를 측정하였다. 도 2는 카제인 나트륨 농도에 따른 투광도 변화를 보여주는 그래프이다. 카제인 나트륨 농도가 증가할수록 투광도 변화 속도가 느려질 뿐만 아니라 초기 투광도에서도 차이를 확인할 수 있다. 농도가 낮은 카제인 나트륨의 경우 초기 투광도 값이 약 80% 정도로 투명한 용액을 보이며 노출 시간에 따라 투광도가 급격히 감소하여 불투명 상태로 변하였다.

[0068] **실시예 3. 카제인 나트륨과 펙틴 혼합 수용액의 농도별 등전점 변화**

[0069] 상기 제조예를 기반으로 0.5%(w/v) 카제인 나트륨 수용액과 0.5%(w/v) 펙틴 수용액 각각을 제조하였다(도 3). 제조된 수용액은 카제인 나트륨과 펙틴의 비율을 9:1(A), 8:2(B), 7:3(C)으로 하여 혼합 수용액을 제조하였다. 각 혼합 수용액의 혼합 비율에 따른 등전점 변화를 확인하기 위해 0.1 M 염산(HCl)과 0.1 M 수산화나트륨 (NaOH)을 이용하여 혼합 수용액의 pH를 6.5-3.5로 조절하였으며 침전 현상이 일어나는 pH를 가시적으로 확인하였다. 도 3의 (A) 용액에서는 침전 현상이 pH 4.0부터 확인되었으나 (B) 용액의 경우 침전 현상은 pH 3.5 이하에서 확인되었다. 또한, (C) 용액에서는 pH 3.5에서도 침전 현상이 일어나지 않은 것을 확인한 결과 펙틴 수용액이 혼합됨에 따라 카제인 나트륨 수용액의 등전점 변화에 영향을 미쳤다.

[0071] **실시예 4. 카제인 나트륨과 펙틴 혼합 수용액의 이산화탄소 노출에 따른 투광도 변화**

[0072] 제조예 1-2에 따라 제조된 카제인 나트륨과 펙틴의 혼합 수용액은 95% 이상의 이산화탄소 환경 노출시켜 노출

시간에 따른 투광도 변화를 측정하였다(도 2). 구체적으로, 3mL 혼합 수용액을 작은 페트리 디쉬(petri dish)에 분주하여 이를 고무마개가 달린 밀폐용기에 보관하였다. 이산화탄소는 95% 이상이 주입되도록 조절하였으며 카제인 나트륨 수용액을 30분간 이산화탄소 환경에 노출시켰다. 반응이 완료된 시점에서 UV-vis spectrometer를 이용하여 650 nm 파장에서 투광도를 측정하였다. 도 4는 혼합된 수용액의 혼합 비율에 따른 투광도 변화를 보여주는 그래프이다. 혼합 수용액 내 펙틴의 비율이 증가할수록 투광도 변화 속도가 감소하며 투광도 변화는 펙틴의 함량이 감소할수록 급격히 이루어진다.

[0074] **실시예 5. 저장 기간에 따른 김치 특성 변화**

[0075] 카제인 나트륨 인디케이터의 적용 대상 식품이 되는 김치의 특성 변화를 측정하였다. 일반적으로, 김치의 특성은 pH와 적정산도로 구성된다. 김치는 가속화 실험을 위해 25℃ 인큐베이터에 5일 간 보관하였으며 매일 마다 꺼내어 pH meter를 이용하여 김치의 특성을 측정하였다. 도 5는 저장 기간에 따른 김치의 특성 변화를 보여주는 그래프이다. 저장기간에 길어질수록 김치의 pH는 감소하였으며 상대적으로 적정산도는 증가하였다. 김치는 저장한지 하루 만에 최적 김치의 숙성정도로 알려진 pH 4.6-4.2에 도달하였으며 2일 이후 과숙된 김치의 pH를 보여주었다. 도 6은 김치 저장 기간에 따른 이산화탄소 배출량을 보여주는 그래프이다. 김치는 저장기간이 길어질수록 숙성 과정에 의해 김치 내 존재하는 미생물의 수가 늘어나며 이에 의해 이산화탄소 발생량이 증가하는 경향을 보였다.

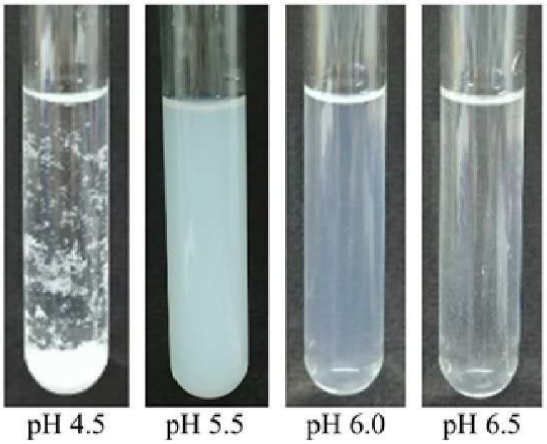
[0077] **실시예 6. 김치 저장에 따른 pH 인디케이터의 투광도 변화**

[0078] CO_2 인디케이터는 상기 제조예 1-3에 따라 제조되었다. pH 인디케이터는 김치 포장재 내 사쉐(sachet) 형태로 부착되었으며 시험예 5와 동일한 25℃ 조건에서 5일 동안 저장되었다. 김치는 저장 중 미생물의 생육 활동에 따라 이산화탄소 발생량이 증가하며 이는 김치의 특성 요소(pH, 적정산도)와 밀접한 상관관계를 가진다. 도 7은 김치 포장재 내 동봉되어 있는 pH 인디케이터의 투광도 변화를 보여준다. 저장 기간이 늘어남에 따라 투광도는 2일 내 급격히 변화하는 것을 확인할 수 있으며 저장 기간 1일 째의 투광도는 약 30%로 감소하며 인디케이터는 불투명한 색(최적 숙성 정도)을 나타내었다. 2일 째 되는 날의 투광도는 약 3%로 급격히 감소하였으며 침전 현상이 일어났다.

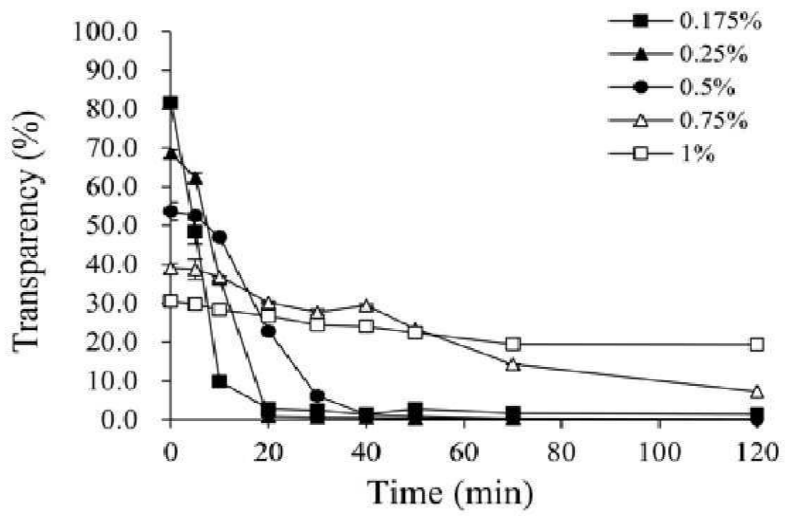
[0080] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가지는 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

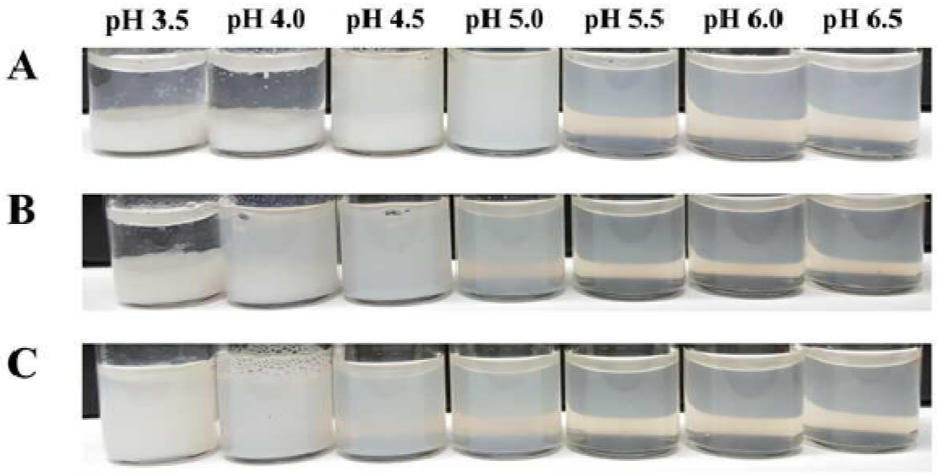
도면1



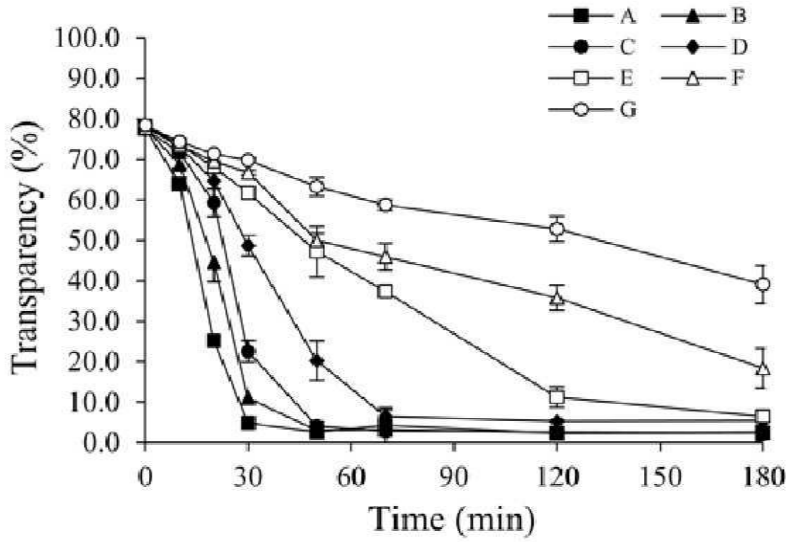
도면2


0.175%
0.25%
0.5%
0.75%
1%
Transparency (%)
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
0
20
40
60
80
100
120
Time (min)

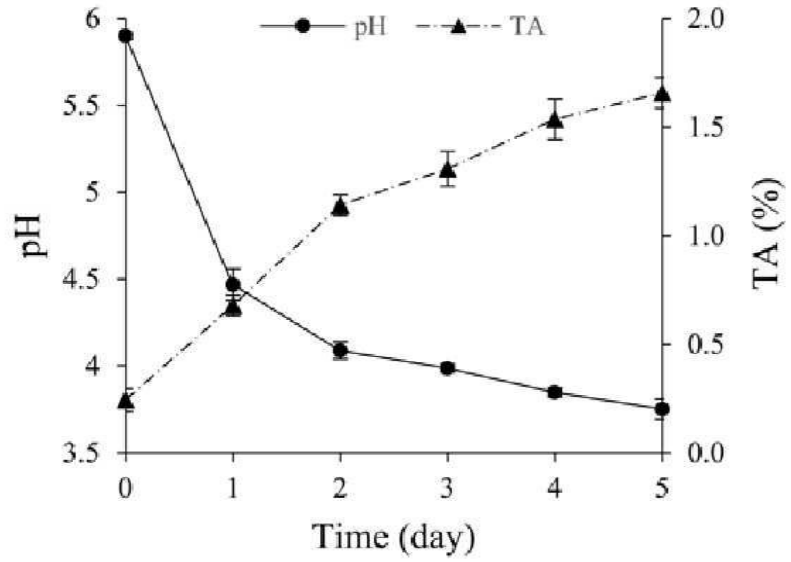
도면3


pH 3.5
pH 4.0
pH 4.5
pH 5.0
pH 5.5
pH 6.0
pH 6.5
A
B
C

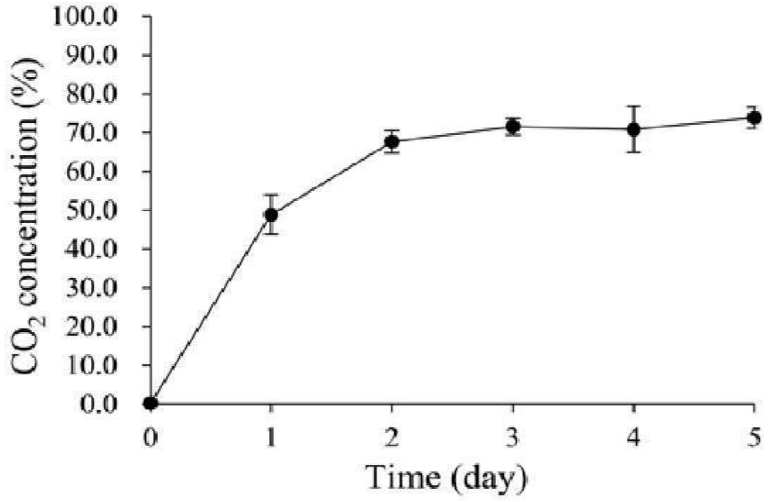
도면4


A
B
C
D
E
F
G
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
Transparency (%)
0
30
60
90
120
150
180
Time (min)

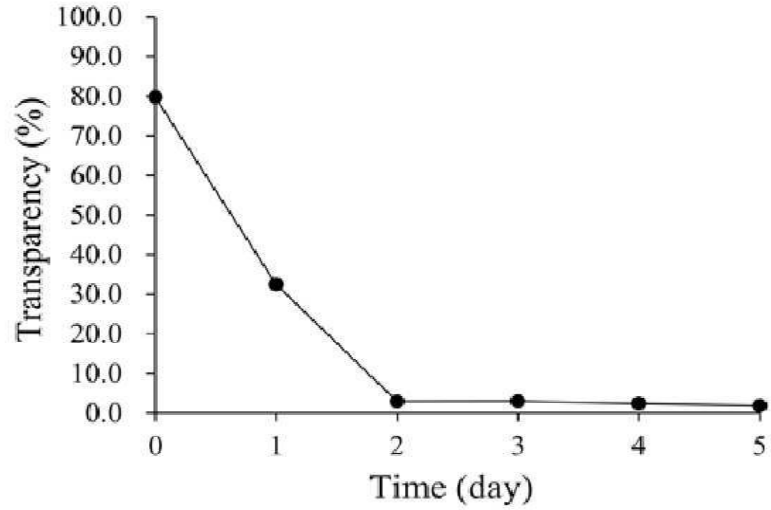
도면5


pH
TA
6
5.5
5
4.5
4
3.5
pH
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
TA (%)
0
1
2
3
4
5
Time (day)

도면6


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
CO_2 concentration (%)
0
1
2
3
4
5
Time (day)

도면7


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
Transparency (%)
0
1
2
3
4
5
Time (day)