

폴리프로필렌-클레이 나노컴포지트 용기에 저장한 대두유의 향미특성 변화 규명

유희재 · 조인희 · 정동화¹ · 김영석*

이화여자대학교 식품공학과, ¹강릉원주대학교 해양식품공학과

Elucidation of Volatile Changes in Soybean Oil Stored in Polypropylene-Clay Nanocomposite

HeeJae Yoo, In Hee Cho, Donghwa Chung¹, and Young-Suk Kim*

Department of Food Science and Engineering, Ewha Womans University

¹Department of Marine Food Science and Technology, Gangneung-Wonju National University

Abstract

The permeation of oxygen and the effects of nanoclay on volatile retention through a PP (polypropylene)-clay nanocomposite were investigated. A nanocomposite film of 1.465 mm thickness was prepared by heat-pressing PP granules containing 500 mg/kg nanoclay at 280°C. Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry showed that the nanoclay was mainly composed of Ca (40.7%). Also, transmission electron microscopy revealed that the nanoparticles were well dispersed in the nanocomposite container whereas fourier transform infrared spectrometry demonstrated that the PP intermolecular bonds were not significantly affected by the addition of nanoclay. Diaphragm diffusion analysis explained that the addition of nanoclay reduced the oxygen permeability of the PP container by 20% at 20 and 40°C. Based on the results of SMPE/GC-MS, the relative amounts of volatiles from lipid oxidation, including pentanal, hexanal, and (*E*)-2-heptenal, were higher in neat PP than those in PP/clay nanocomposite containers. After 5 weeks, the POV, CDA values, and *p*-AV of the sample in the nanocomposite container were lower than those of the neat PP container at 20°C. The POV, CDA values, and *p*-AV of the samples continuously increased over 3 weeks for the neat PP container and 5 weeks for the nanocomposite container at 40°C.

Key words: food packaging, gas permeability, polypropylene-clay nanocomposite, soybean oil, solid phase microextraction

서 론

식품의 유통과정 중 보존성과 안전성을 높이고, 편의성과 보호성을 부여하며, 판매를 촉진하기 위하여 알맞은 재료나 용기로 식품을 포장하는 것은 매우 중요하다(Marsh & Bugusu, 2007; Kim et al., 2008). 또한, 식품산업의 발달이 가속화됨에 따라 식품의 유통기간 연장, 품질 유지 및 취급 시의 편의성에 대한 소비자의 요구가 높아지면서, 다양한 기능성 포장재 및 포장 방법의 개발은 포장식품의 차별화에 중요한 역할을 담당하고 있다(Marsh & Bugusu, 2007).

최근에는 기체차단성이 우수한 무기물을 충전하거나 다

양한 기술을 이용하여 플라스틱 필름을 후처리하는 등의 다양한 방법들이 연구되고 있다(Park et al., 2005). 특히, 클레이를 충전제로 한 고분자-클레이 나노컴포지트는 기존의 고분자 포장재에 비해 뛰어난 기체차단성을 갖고 있음이 보고되었으며, 이는 종횡비가 큰 클레이 나노입자로 인하여 고분자 내 기체의 침투를 억제하는 ‘구불구불한 경로(tortuous path)’의 길이가 증가되기 때문인 것으로 알려져 있다(Sorrentino et al., 2007; Azeredo, 2009; Choudalakis & Gotsis, 2009). 따라서 고분자-클레이 나노컴포지트는 기체 투과도를 효과적으로 조절하여 용도에 적합한 식품포장용 소재 개발을 가능하게 할 것으로 많은 기대를 받고 있다(Marsh & Bugusu, 2007).

한편, 식품은 유통 중 산화 및 갈변 등에 의해 품질의 변화 및 영양적인 손실 등이 일어나게 되어 저장성이 떨어진 다(Kim et al., 2008). 특히, 식품 내에 포함되어있는 지방으로 인한 지방산화가 발생되어 pentanal, hexanal 등의 휘발성 이취성분들이 생성되고, linoleic acid 및 linolenic acid

*Corresponding author: Young-Suk Kim, Department of Food Science and Engineering, Ewha Womans University, 11-1 Daehyun-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-750, Republic of Korea
Tel: +82-2-3277-3091; Fax: +82-2-3277-4213
E-mail: yskim10@ewha.ac.kr

Received December 23, 2012; revised March 4, 2013; accepted March 12, 2013

등의 필수 지방산의 손실에 의하여 영양가가 감소하게 되어 이를 억제하는 포장재 개발의 필요성이 대두되고 있다 (Kim et al., 2008).

식품 조리 및 가공 시 널리 이용되는 대두유(soybean oil)는 linoleic acid, oleic acid 등의 불포화 지방산이 다량 함유되어 있어 저장유통 중 유지 산화로 인한 변패로 shelf life에 영향을 받게된다(Stenson et al., 2002; Fox & Stachowiak, 2007). 지방의 산화로 인해 대두유 성분 및 조성의 변화에 대한 연구(Lee et al., 2007), 기존의 포장재(금속, 유리, 플라스틱 등)로 저장 시 대두유의 향미특성에 대한 연구(Stenson et al., 2002) 등은 진행되어 왔으나, 최근 개발되고 있는 새로운 포장재에 의한 대두유의 저장 중 품질 변화에 대한 연구는 아직 미흡하다. 특히, 고분자-클레이 나노컴포지트는 기계차단성의 우수성이 보고되고 있음에도 불구하고 대두유의 품질 변화에 대한 연구는 이루어진 바가 없다.

본 연구에서는 고온(1,500°C)에서 생성된 클레이 나노입자를 충전제로 사용하여 폴리프로필렌(PP: polypropylene)-클레이 나노컴포지트 용기를 제작하였으며, 이의 산소투과도를 서로 다른 온도(20 및 40°C)에서 측정하여 클레이 나노컴포지트에 의한 산소차단 향상 효과를 분석하였다. 또한, 이와 동일한 온도조건에서 대두유를 PP-클레이 나노컴포지트 용기에 저장하며 지방산화 정도와 주요 휘발성 지방산화물을 측정하여 클레이 나노컴포지트의 형성이 지방산화에 미치는 영향을 규명하였다. 이에 사용된 나노컴포지트의 구조적 특성은 유도결합 플라즈마 원자발광 분광법(ICP-OES), 투과전자현미경(TEM) 및 적외선 분광법(FT-IR)을 사용하여 분석하였다.

재료 및 방법

PP-클레이 나노컴포지트 용기의 제조

본 연구에서 사용된 수지 및 첨가제는 실제 상업적인 응용 측면을 고려하여 실제 공정 상에서 사용되는 공업용을 정제 없이 사용하였다. 고온(1,500°C 이상)에서 형성된 클레이 나노입자를 500 ppm(w/w)의 농도로 고분자 수지와 섞은 후, 280°C에서 열압착(heat-press) 방식으로 나노컴포지트 용기를 제조하였다. 용기의 뚜껑 부분에 사용된 고분자 수지는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE: low density polyethylene, Model LDPE 737, 한화석유화학, Seoul, Korea)을 사용하였고, 용기의 몸체부분에 사용된 고분자 수지는 폴리프로필렌(PP: polypropylene, Model PP 6019, 대한유화, Seoul, Korea)를 사용하였다. 각 시료의 두께는 0.01 mm의 정밀도를 갖는 디지털 마이크로미터(Digimatic caliper, Model CD-15CPX, Mitutoyo, Kawasaki, Japan)를 이용하여 시료의 중심부와 주변을 8 회 측정하였고, 그 평균값을 구하여 나타내었다.

재료 및 시약

실험에 사용된 대두유는 CJ 제일제당(Seoul, Korea)로부터 제공 받았으며, pentanal, hexanal, (E)-2-hexenal, 1-octen-3-ol, 2-pentylfuran, octanal, (E)-2-octenal, nonanal, (Z)-2-decenal, *p*-anisidine, benzothiazole, *n*-alkane standard (C₇-C₂₂)는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)의 제품을, formic acid, acetic acid, isooctane, chloroform은 Junsei Chemical(Tokyo, Japan)의 제품을, water는 J.T. Baker(Phillipsburg, NJ, USA)의 제품을 사용하였다. 그 외의 sodium thiosulfate, pentahydrate, potassium iodides는 Samchung Chemical(Pyeongtaek, Korea)의 제품을 사용하였다. Soluble starch는 Daejung Chemical(Seoul, Korea)의 제품을 사용하였다. SPME manual holder, 65 μm divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane(DVB/Carboxen/PDMS) SPME fiber는 Supelco(Bellefonte, PA, USA)의 제품을 사용하였다.

유도결합 플라즈마-원자발광 분광 분석(ICP-OES)

유도결합 플라즈마-원자발광 분광계(ICP-OES: Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer, Model ICP-730 ES, Varian, Mulgrave, Australia)를 사용하여 토양오염 공정시험기준(MOE, 2009)에 따라 클레이 입자의 구성 원소에 대한 분석을 수행하였다. 클레이 입자(3 g)와 왕수(3:7 = HNO₃:HCl)를 혼합하여 105°C에서 2 시간 동안 가열하여 용융시킨 후 방냉 및 여과 과정을 거쳐 분석용액을 제조한 후 미량 원소 함유량을 분석하였다(Mermut & Cano, 2001; Yoon et al., 2001; Morshedian et al., 2005).

투과전자현미경 분석(TEM)

투과전자현미경(TEM: Transmission electron microscope, Model Tecnai G2 T-20S, FEI Co., Hillsboro, OR, USA)을 이용하여 제조된 PP-클레이 나노컴포지트 용기의 미세구조를 관찰하였다. 관찰용 시편은 다이아몬드 칼이 장착된 ultramicrotome 장치(Model EM, UC6, Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Germany)를 이용하여 저온에서 60 nm의 두께로 박편하여 준비하였으며, 관찰 시 가속전압은 200 kV로 조절하였다.

적외선 분광 분석(FT-IR)

적외선 분광계(FT-IR: Fourier transform infrared spectrometer, Model Nicolet 6700, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA)를 사용하여 클레이 나노입자의 첨가가 고분자 수지의 작용기(functional groups)에 미치는 영향을 관찰하였다. ATR(Attenuated total reflection) 방식의 FT-IR 을 사용하였으며, 1.450 mm 두께의 시료를 사용하여 두 온도(27 및 50°C), 상압 조건에서 400-4,000 cm⁻¹의 주파수(wavenumber) 범위에서 스펙트럼을 분석하였다.

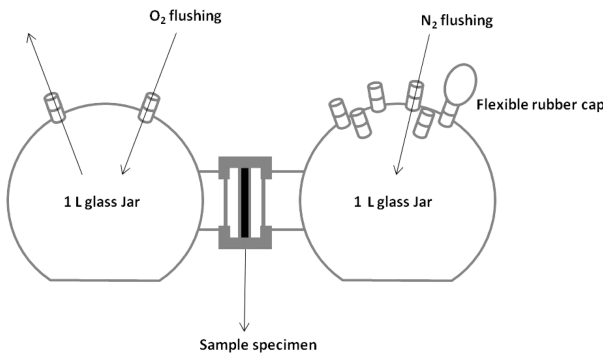


Fig. 1. Schematic diagram of diaphragm diffusion cell used for determining oxygen permeabilities.

산소 투과도 측정

산소투과도(oxygen permeability)는 격막확산법(diaphragm diffusion analysis)을 사용하여 두 온도(20 및 40°C)에서 측정 및 분석 하였다. 실험에 사용된 격막확산장치(diaphragm diffusion cell)는 Yoo et al.(2012)의 방법에 따라 제작하였으며, 이의 개요는 Fig. 1에 나타내었다. 부피가 1 L 인 유리병(glass jar) 두 개를 시료(제조된 용기 필름)를 사이에 두고 오링(O-ring)과 크램프(clamp)를 사용하여 연결하였다. 왼쪽 유리병에는 산소를 주입하기 위하여 실리콘 마개로 밀봉 가능한 기체 유입구를 두 개 두었으며, 오른쪽 유리병에는 질소 주입, 분석용 기체시료 채취 및 압력 조절을 위한 기체 유입구를 다수로 장착하였다.

산소 및 질소의 주입은 유리병 내 공기를 배출시키면서 약 1 시간 동안 서서히 진행하여 유리병 내부압이 1 기압을 넘지 않도록 하였다. 기체 주입 후 장치를 20 및 40°C로 조절된 오븐에 방치하고, gas-tight syringe(Hamilton Co., Reno, NV, USA)를 이용하여 일정 시간 간격으로 우측 유리병에서 50 µL의 기체시료를 채취하였다. 채취된 기체시료에 포함된 산소의 농도는 TCD(Thermal conductivity detector, Agilent Technologies Inc., Palo Alto, CA, USA)가 장착된 기체크로마토그래프(GC: Gas chromatograph, Hewlett-Packard 7890, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA)를 이용하여 측정하였다. 산소 농도 측정 시에는 60/80 packed column(3.0 m×2 mm ID, Restek Co., Bellefonte, PA, USA)을 사용하였으며, 오븐의 온도는 60°C, 주입구(injector)와 검출기(detector)의 온도는 각각 180°C로 유지시켰다. 이동상 기체는 헬륨으로 유속 30 mL/min을 유지하였다.

격막확산법으로 측정한 산소 투과도는 선행 연구(Yoo et al., 2012)을 이용하여 다음과 같이 계산하였다.

$$P_g = - \frac{L}{AP_T \left(\frac{1}{V_{out}} + \frac{1}{V_{in}} \right)} \times \text{slope} \quad (1)$$

위의 식에서 A=투과면적(m²), P_T=내부전체압력(1 atm = 101.325 kPa), V_{out}=좌측 유리병의 부피(mL), V_{in}=우측 유리병의 부피(mL), t=시간(s), L=시트의 두께(m), slope=투과 시간 t에 대해서 도시한 정상상태의 투과가 발생하는 구간에서 얻어지는 직선구간을 선형회귀분석(linear regression analysis)하여 얻어진 기울기를 의미한다. 모든 실험에서 선형회귀식은 결정계수(r²) 0.95 이상이 얻어졌다.

포장방법

시료인 대두유를 제조된 PP-클레이 나노컴포지트 용기와 클레이가 포함되지 않은 대조구 용기에 일정량(100 mL)을 넣고 밀봉한 후, 두 온도 조건(20±2 및 40±2°C)으로 항온기 내에서 8 주간 저장하였다. 시료의 분석은 저장기간(0 주, 1 주, 3 주, 5 주 및 8 주)별로 수행하였다.

지방 산화안정성 분석

제조된 PP-클레이 나노컴포지트 용기와 클레이가 포함되지 않은 대조구 용기에 저장된 대두유의 산화안정도는 과산화물가(peroxide value), 공액이중산가(conjugated dienoic acid value) 및 아니시딘가(p-anisidine value)의 변화로 측정하였다.

과산화물가는 AOCS법 Cd 8-53(1996)에 의거하여 측정하였다. 시료 1 g에 클로로폼과 초산의 혼합용액(클로로폼: 초산=2:3) 25 mL을 넣어 녹이고, KI 과포화용액 1 mL을 넣어 1분간 잘 혼합하여 10 분 동안 암소에서 반응시킨 후, 증류수 30 mL을 첨가하여 희석하였다. 이 용액에 1% 전분 용액을 지시약으로 하여 0.01 N Na₂S₂O₃ 용액으로 무색이 되는 점을 종말점으로 하여 적정하였고, 이를 다음 식에 의해 과산화물가를 계산하였다.

$$\text{Peroxide value(meq/kg oil)} = \frac{(S - B) \times N \times 1,000}{W}$$

위의 식에서 S=시료의 적정량(mL), B = 공시료의 적정량(mL), N = 0.01(Na₂S₂O₃의 노르말 농도), W = 시료의 채취량(g)을 의미한다.

공액이중산가는 AOCS법 Cd 18-90(1980)에 준하여 측정하였다. 시료 100 mg을 25 mL의 이소옥탄에 정용하고, 이를 다시 이소옥탄으로 10 배(v/v) 희석한 후 UV/Vis spectrophotometer로 233 nm에서 흡광도를 측정하였다. 흡광도는 다음 식에 의해 공액이중산가로 환산하였다.

$$\text{Conjugated dienoic acid value(\%)} = \frac{0.84 \times A_{233}}{bc - K_0}$$

위의 식에서 K₀=acid의 흡광도 계수(0.03), A₂₃₃= 233 nm에서의 흡광도, b=cell의 길이(cm), c=L당 시료의 무게(g)를 의미한다.

아니시딘가는 AOCS법 Ti 1a-64(1990)에 의거하여 측정하

였다. 시료 100 mg을 25 mL의 이소옥탄에 정용하고, UV/Vis-spectrometer로 350 nm에서 흡광도를 측정하였다. 이 용액의 25 mL에 0.25%(w/v) *p*-anisidine용액 0.5 mL을 혼합하고 15분간 반응시킨 후, 동일 파장에서 흡광도를 측정하고, 다음 식에 의해 아니시딘가를 계산하였다.

$$p\text{-Anisidine value}(\%) = \frac{25 \times (1.2A_s - A_b)}{W}$$

위의 식에서 A_s =아니시딘 시약과 반응한 후의 시료 용액의 흡광도, A_b =아니시딘 시약과 반응하기 전의 시료 용액의 흡광도, W=시료 무게(g)를 의미한다.

휘발성 지방산화물 추출

시료의 주요 휘발성 지방산화물은 고체상미세추출법(SPME: solid phase microextraction)으로 추출하였다. 밀봉된 용기에 내부표준물질로 benzothiazole(1,000 ppm (v/v) in soybean oil) 0.2 μ L을 syringe를 통해 첨가한 후, 밀봉한 다음 1 분 동안 vortexing하였다. 이를 80°C의 항온수조에서 45 분 동안 방치시켜 headspace 내 휘발성 물질의 평형을 유도한 후, SPME fiber를 2.8 mm 노출시켜 시료의 휘발성 물질을 10분간 포집하였다.

휘발성 지방산화물의 분리 및 분석

추출된 시료의 휘발성 지방산화물은 HS-SPME/GC-MS로 정성 및 정량 분석 되었다. DVB/Carboxen/PDMS fiber에 흡착된 휘발성 물질은 GC(Agilent 6890, Agilent Technology, Palo Alto, CA, USA)-MS(5975A, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)에 의해 분석되었다. 고정상으로는 DB-5MS(30 m \times 0.25 μ m i.d. \times 0.25 μ m film thickness, J&W Scientific, Folsom, CA, USA)컬럼을, 이동상은 헬륨을 사용하였으며, 유속은 0.8 mL/min을 유지하고, 시료의 주입 시에는 splitless mode를 사용하였다. GC 오븐은 40°C에서 6분간 유지시킨 후, 4°C/min의 속도로 76°C까지 증가시키고 76°C에서 82°C까지는 2°C/min의 속도로, 82°C에서 120°C까지는 4°C/min의 속도로, 82°C에서 200°C까지는 8°C/min의 속도로 증가시킨 후, 200°C에서 10 분간 유지시켰다. 주입구(injector)와 검출기(detector) transfer line의 온도는 각각 250°C와 260°C 이었으며, mass scan range는 35-550 a.m.u., ionization energy는 70 eV에서 EI (electron ionization) 방식에 의해 얻어졌다.

SPME fiber에 흡착된 휘발성 지방산화물들의 탈착은 액체 질소에 주입기 부분의 컬럼 일부를 담그는 방식의 cryo-focusing법을 적용하여 250°C에서 5분간 유지하여 수행하였다. 각 휘발성 지방산화물의 동정은 mass spectral database(Wiley 7n, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA, 1995) 및 n-alkane와 Kovat index를 이용한 RI(retention indices)값을 참고하여 비교 분석 되었다. 또한, 각 휘발성

Table 1. Composition of clay nanoparticles determined by ICP-OES.

Composition (% , w/w)					
Al	B	Ca	Fe	K	Mg
0.099	0.001	40.733	0.102	0.109	0.935
Mn	Na	P	S	Si	Zn
0.015	2.808	0.002	0.007	0.159	0.001

지방산화물의 정량은 GC-MS total ion chromatogram 상의 내부표준물질(1,000 ppm (v/v), benzothiazole, 0.2 μ L)의 피크면적(peak area)과 주요 휘발성 지방산화물의 피크면적을 비교하여 상대값으로 구하였다.

통계처리

최소 3 회 이상의 반복실험을 통하여 평균 산소투과도를 산출하였으며, SPSS program(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)의 Student's t-test를 이용하여 $p < 0.05$ 의 유의수준에서 산출된 값을 비교하였다. 3 회의 반복실험을 통하여 평균 주요 휘발성 지방산화물 및 산화도를 측정하였으며, SPSS program을 이용하여 분산분석(ANOVA: analysis of variance)을 수행하였고, 그 결과에 따라 다중비교분석법인 Duncan's multiple range test를 이용하여 $p < 0.05$ 의 유의수준에서 산출된 값을 비교하였다.

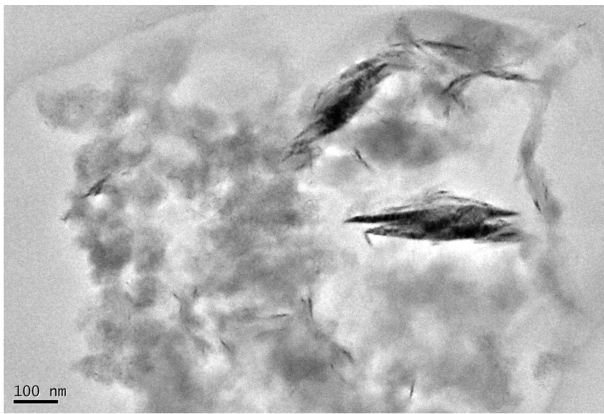
결과 및 고찰

클레이 나노입자 조성

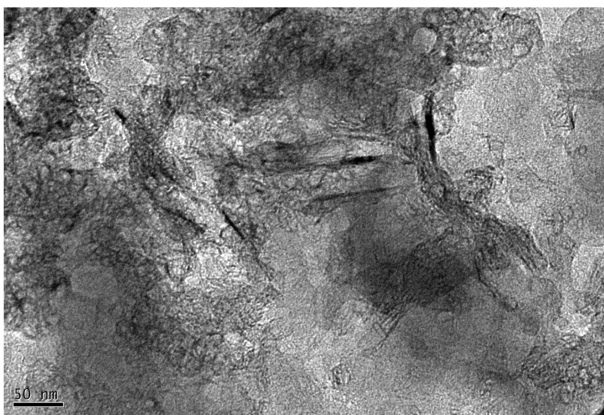
사용된 클레이 나노입자를 ICP-OES로 분석한 결과 Al, B, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Zn 등 12종의 원소가 검출되었다(Table 1). 특히 Ca가 40.733%로 나노입자의 주성분을 이루고 있었으며, 그 다음으로 Na 및 Si이 각각 2.808 및 0.159%로 구성되어 있음을 확인하였다. 이로부터 본 연구에서 사용된 클레이 나노입자는 일반적으로 사용되는 Si이 주성분인 몬토릴로나이트(Davidovic et al., 2011)와는 다른 조성을 갖고 있음을 확인하였다.

나노컴포지트 용기 미세구조

나노컴포지트 내 분산되어 있는 클레이 나노입자의 관찰에는 TEM이 유용한 것으로 알려져 있다(Jung & Chang, 2007; Monticelli et al., 2007). 측정배율을 달리하여 측정된 PP-클레이 나노컴포지트 용기의 TEM 사진을 각각 Fig. 2(a) 및 2(b)에 나타내었다. 나노컴포지트 사진에서 검은 선들이 관찰되었는데, 이는 PP에 혼입된 클레이 나노입자를 나타낸다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 직경 약 80 nm의 클레이 나노입자들이 PP 구조 내에 균일하게 분산되어 있음을 확인하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. TEM micrographs of (a) PP-clay nanocomposite container and (b) neat PP container.

FT-IR 분석

제조된 PP-클레이 나노컴포지트 용기와 클레이가 포함되지 않은 대조구 PP 용기의 FT-IR 스펙트럼을 각각 Fig. 3에 나타내었다. 모든 시료에서 PP를 구성하는 단량체(CH₂=CH-CH₃)를 적외선 분광 분석하였을 때 측정되는 C-H, CH₂ 및 CH₃의 전형적인 피크가 확인되었다(Mishra et al., 2001; Abdel, 2005). 네 가지 스펙트럼 모두 클레이 나노입자의 첨가와 관계없이 동일한 아홉 개의 파수 영역에서 특징적인 피크가 관찰되었는데, A(2,949 cm⁻¹)와 B(2,917 cm⁻¹) 부근에서는 각각 CH₃와 CH₂기의 asymmetric stretching이, C(2,866 cm⁻¹)와 D(1,456 cm⁻¹) 부근에서는 각각 CH₂기의 symmetric stretching과 scissoring이, E(1,375 cm⁻¹)와 F(1,303 cm⁻¹) 부근에서는 CH₂기의 symmetric scissoring과 wagging에 의한 흡수가 나타났으며, 특히 F 부근은 낮은 밀도로 나타났다. 그 외의 G(1,166 cm⁻¹), H(972 cm⁻¹) 및 I(841 cm⁻¹)의 위치에서는 PP의 helix structure를 반영하는 피크를 확인할 수 있었다(Mishra et al., 2001; Abdel, 2005). 두 스펙트럼에서 나타난 피크의 파수가 동일하다는 것은 클레이 나노입자의 첨가가 PP의 작용기에 특별한 영향을 주지 않았다

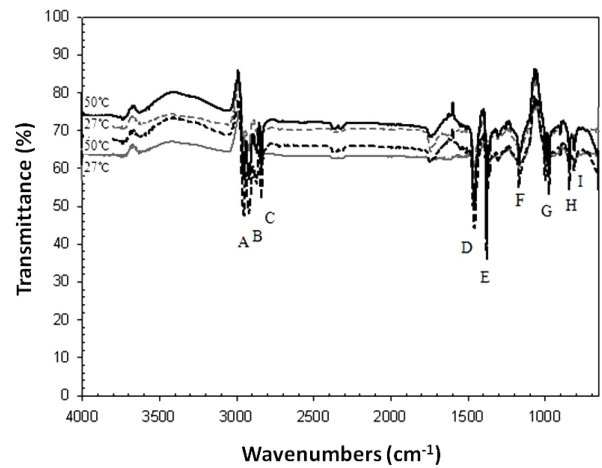


Fig. 3. FT-IR spectra of PP-clay nanocomposite container and neat PP container. Solid lines: neat PP container, dotted lines: PP-clay nanocomposite container.

는 것을 의미한다. 각 온도에서 두 스펙트럼의 피크 강도 차이는 Gulmine et al.(2002)의 연구에서 보고된 바와 같이 두 시료의 두께 차이 때문인 것으로 판단된다.

산소투과도 분석

산소투과도는 20에서 40°C로 온도가 증가함에 따라 나노컴포지트 용기의 경우 0.965×10⁻⁸에서 1.046×10⁻⁸ mL/m·s·Pa로, 대조구의 경우 1.046×10⁻⁸에서 1.411×10⁻⁸ mL/m·s·Pa로 각각 증가하였다(Fig. 4). 온도에 따른 산소투과도의 증가는 온도가 증가함에 따라 기체 분자운동이 활발해지고 고분자 사슬의 움직임과 팽창계수가 커져 고분자 구조 내 기체 투과도가 증가하는 일반적인 기체 확산이론에 부합하였다(Park et al., 2005). 20 및 40°C에서 나노컴포지트 용기가 대조구보다 낮은 산소투과도를 보였는데, 이는 예상했던 바와 같이 클레이 나노입자의 첨가가 PP 고분자 구조 내 기체 이동경

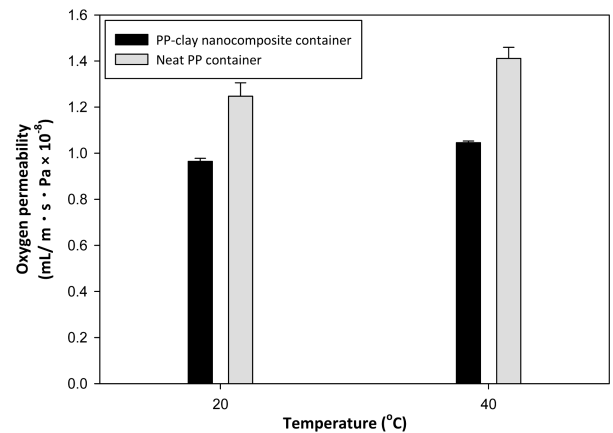


Fig. 4. Oxygen permeability of PP-clay nanocomposite container and neat PP at 20 and 40°C.

료를 증가시켜 용기에 산소차단 효과를 줄 수 있다는 것을 보여주었다. 특히하게도 산소차단 효과가 40°C에서보다 20°C에서 오히려 낮게 나타났으며, 이는 산소의 경우 이 온도에서의 확산운동이 나노입자에 의한 효과를 보기에는 다소 느리기 때문인 것으로 생각된다.

과산화물가(POV) 분석

포장방법을 달리하여 20 및 40°C에서 저장한 대두유의 과산화물가는 Fig. 5(a)에 나타낸 바와 같이, 대두유의 과산화물가는 초기 3.100 meq/kg oil에서 20°C에서 저장 8 주차까지 저장 기간이 증가함에 따라 나노컴포지트 용기의 경우 6.167 meq/kg oil로, 대조구의 경우 20.333 meq/kg oil로 증가하였다. 저장 5 주차까지 나노컴포지트 용기와 대조구 내 시료의 과산화물가는 크게 증가하지 않았으나, 대조구가 저장 5 주 후 점차 증가하여 저장 8 주차에 나노컴포지트 용기보다 유의적으로 높게 측정되었다. 저장 온도가 40°C로 높아짐에 따라 시료의 산화안정성은 크게 감소하였지만, 이 조건에서도 나노컴포지트 용기가 대조구보다 산화안정성이 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 40°C에서 대두유의 과산화물가는 초기 3.100 meq/kg oil부터 저장 8 주차까지 나노컴포지트 용기의 경우 140.333 meq/kg oil, 대조구의 경우 150.167 meq/kg oil로 증가하였다. 저장 1 주차에 나노컴포지트 용기와 대조구는 유의적인 차이가 나타나지 않았으나, 대조구의 경우 저장 1 주차부터 저장 3 주차까지 급격히 증가하여 저장 3 주차에 83.667 meq/kg oil로 식품공전(KFDA, 2012)에서 규정하는 튀김식품의 과산화물가 기준인 60 meq/kg oil을 초과하였으며, 나노컴포지트 용기(5.167 meq/kg oil)보다 유의적으로 높게 나타났다. 저장 3 주차 이후에는 나노컴포지트 용기의 과산화물가가 크게 상승하여, 저장 5 주차에 나노컴포지트 용기 내 시료의 과산화물가(102.333 meq/kg oil)와 대조구 내 시료의 과산화물가(127.333 meq/kg oil)와의 차이가 줄어들었다. 일반적으로 유질로부터의 과산화물의 생성 속도는 이중결합 정도와 함께 존재하는 항산화제 등에 따라 차이가 나며, 유지 1 kg당 과산화물가 100 meq/kg에 도달하면 산패가 된

것으로 보고 있다(Yu et al., 2006). 대조구는 저장 3 주차 직후에 100 meq/kg을 초과하였으나, 나노컴포지트 용기는 저장 5 주차 직전에 100 meq/kg에 도달하였다. 이로부터 40°C에서도 나노컴포지트 용기가 대조구보다 일정기간 산화 지연효과를 나타내어 안정성이 유지된 것으로 판단된다.

공액이중산가(CDA-value) 분석

20 및 40°C에 저장된 대두유의 공액이중산가의 변화는 Fig. 5(b)에 나타낸 것과 같이, 저장 기간이 경과함에 따라 모든 실험군에서 유의적으로 증가하였다. 공액이중산가는 앞서 수행한 과산화물가의 결과와 유사한 경향을 나타내었으며, 이는 Moon et al.(2005)의 연구에서 보고된 바와 같이 공액이중산가와 과산화물가는 비슷한 경향을 보인다는 보고와 일치하였다. 초기 시료의 공액이중산가는 0.276%이었으며, 저장 20°C에서 저장 1 주차부터 저장 8 주차까지 저장 기간이 증가함에 따라 나노컴포지트 용기의 경우 0.282%에서 0.366%로, 대조구의 경우 0.286%에서 0.491%로 증가하였다. 저장 1 주차에 나노컴포지트 용기와 대조구는 유의적인 차이가 나타나지 않았으나, 대조구의 경우 저장 1 주차부터 저장 3 주차까지 급격히 증가하여 저장 3 주차에 대조구(1.035%)에서 나노컴포지트 용기(0.351%)보다 유의적으로 높게 나타났다. 저장 3 주차 이후에는 나노컴포지트 용기의 공액이중산가가 크게 상승하여, 저장 5 주차에 나노컴포지트 용기 내 시료의 공액이중산가(1.121%)가 대조구(1.354%)와 비슷한 수준에 도달하였다. 이는 나노컴포지트 용기가 대조구 보다 대두유의 산화 안정성을 일정기간 유지시키는 것으로 생각된다.

아니시딘가(p-AV) 분석

포장방법을 달리하여 20 및 40°C에 저장시킨 대두유의 아니시딘가는 Fig. 5(c)에 나타낸 바와 같이, 초기 대두유에서 81.250이었으며, 20°C에서 저장 1 주차에서 저장 8 주차로 저장기간이 증가함에 따라 20°C 나노컴포지트 용기의 경우 90.500에서 96.250로, 대조구의 경우 91.500에서 110.750로 증가하였다. 저장 1 주차에 나노컴포지트 용

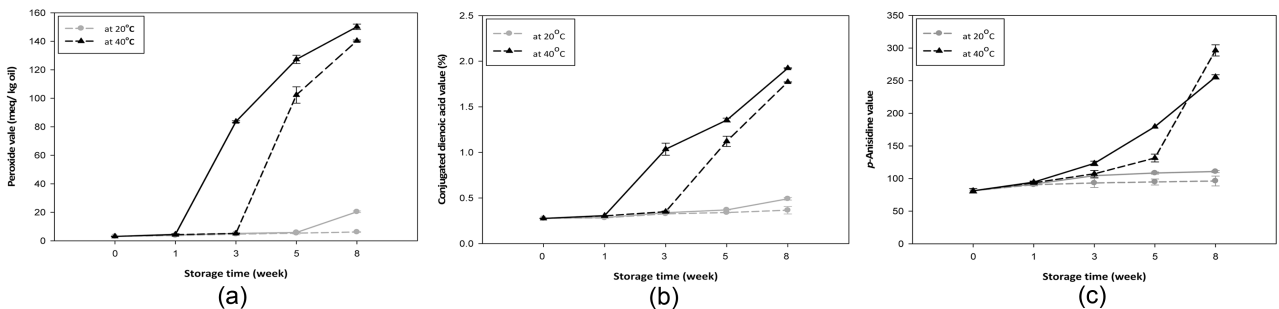


Fig. 5. Change of peroxide values (a), conjugated dienoic acid values (b), and *p*-anisidine values of soybean oil stored in PP-clay nanocomposite container and neat PP container stored at 20 and 40°C. Solid lines: neat PP container, dotted lines: PP-clay nanocomposite container.

Table 2. Major volatile compounds identified in soybean oil stored in PP-clay nanocomposite container and neat PP container at 20°C.

No.	RI ^a	Compounds	Relative peak area (mean±SD) ^b										ID ^e
			0 week	1 weeks		3 weeks		5 weeks		8 weeks			
				NC ^c	PP ^d	NC	PP	NC	PP	NC	PP		
1	721	pentanal	0.173±0.228ab ^f	0.197±0.027bc	0.200±0.014de	0.231±0.015cde	0.246±0.026cde	0.269±0.019ef	0.299±0.043f	0.207±0.001bc	0.147±0.027a	A	
2	810	hexanal	0.565±0.238bc	0.536±0.089bc	0.562±0.184de	0.706±0.011cd	0.741±0.108cd	0.811±0.075de	0.923±0.182e	0.405±0.008a	0.278±0.057ab	A	
3	857	(E)-2-hexenal	0.025±0.218b	0.033±0.005cde	0.035±0.005de	0.035±0.003cde	0.038±0.006e	0.031±0.001cd	0.038±0.003e	0.030±0.000bc	0.019±0.004a	A	
4	956	(E)-2-heptenal	0.308±0.224b	0.355±0.041bc	0.345±0.034c	0.368±0.036bc	0.399±0.037c	0.336±0.025bc	0.398±0.036c	0.319±0.040b	0.163±0.051a	B	
5	979	1-octen-3-ol	0.044±0.232b	0.057±0.015c	0.061±0.010d	0.073±0.005a	0.091±0.010a	0.000±0.000b	0.000±0.000a	0.000±0.000b	0.000±0.000a	A	
6	990	2-pentylfuran	0.065±0.243a	0.075±0.010ab	0.074±0.024ab	0.120±0.002cd	0.117±0.011cd	0.131±0.018de	0.150±0.032e	0.058±0.003a	0.052±0.006a	A	
7	1004	octanal	0.034±0.257a	0.056±0.010b	0.062±0.008bc	0.068±0.002bcd	0.059±0.002bc	0.118±0.011e	0.129±0.017e	0.080±0.003cd	0.072±0.012d	A	
8	1011	(E,E)-2,4-heptadienal	0.102±0.270cd	0.106±0.021cd	0.120±0.010e	0.125±0.011de	0.144±0.017e	0.075±0.002b	0.101±0.008bc	0.085±0.008bc	0.036±0.012a	B	
9	1058	(E)-2-octenal	0.120±0.293a	0.223±0.037b	0.219±0.026b	0.228±0.019b	0.243±0.040b	0.251±0.013b	0.362±0.021c	0.132±0.006a	0.113±0.028a	A	
10	1104	nonanal	0.088±0.324a	0.148±0.025b	0.166±0.028b	0.165±0.008b	0.165±0.032b	0.263±0.024c	0.289±0.041c	0.184±0.003b	0.157±0.025b	A	
11	1160	(E)-2-nonenal	0.022±0.362a	0.042±0.004b	0.046±0.004b	0.040±0.005b	0.037±0.005b	0.060±0.004c	0.067±0.011c	0.059±0.001c	0.045±0.008b	A	
12	1250	(Z)-2-decenal	0.119±0.368a	0.201±0.002bc	0.216±0.039bc	0.232±0.006cd	0.194±0.028b	0.343±0.027e	0.347±0.027e	0.250±0.004d	0.176±0.029b	A	
13	1297	(E,Z)-2,4-decadienal	0.786±0.063e	0.750±0.113de	0.720±0.152e	0.771±0.027de	0.836±0.101e	0.555±0.048bc	0.660±0.054cd	0.456±0.014b	0.254±0.062a	B	

^a Retention indices were determined using *n*-paraffins C₇-C₂₂ as external standards

^b Average of relative peak areas to that of internal standard (n=3)±SD

^c NC, PP-clay nanocomposite container

^d PP, Neat polypropylene container

^e Identification : A, mass spectrum and retention index were consistent with those of an authentic standard; B, mass spectrum was consistent with that of Wiley 7n mass spectral database (Agilent)

^f There are significant differences (*p*<0.05) among soybean oil using Duncan's multiple comparison test between the samples having a different letter in a row

Table 3. Major volatile compounds identified in soybean oil stored in PP-clay nanocomposite container and neat PP container at 40°C

No.	RI ^a	Compounds	Relative peak area (mean±SD) ^b										ID ^e
			0 week	1 weeks		3 weeks		5 weeks		8 weeks			
				NC ^c	PP ^d	NC	PP	NC	PP	NC	PP		
1	721	pentanal	0.173±0.228a ^f	0.202±0.013a	0.214±0.024ab	0.232±0.002ab	0.281±0.012c	0.280±0.005c	0.237±0.004bc	0.490±0.044d	0.331±0.049e	A	
2	810	hexanal	0.565±0.238a	0.570±0.044a	0.575±0.019a	0.648±0.001ab	0.707±0.113b	0.823±0.020c	0.636±0.021ab	2.002±0.001d	1.941±0.062d	A	
3	857	(E)-2-hexenal	0.025±0.218a	0.034±0.001b	0.035±0.001b	0.034±0.006b	0.037±0.004b	0.037±0.005b	0.034±0.006b	0.054±0.009c	0.041±0.001b	A	
4	956	(E)-2-heptenal	0.308±0.224a	0.353±0.021a	0.371±0.035a	0.352±0.049a	0.413±0.041a	0.410±0.028a	0.325±0.002a	0.715±0.167c	0.556±0.119b	B	
5	979	1-octen-3-ol	0.044±0.232b	0.057±0.005b	0.062±0.001c	0.084±0.007d	0.087±0.008d	0.000±0.000a	0.000±0.000a	0.000±0.000a	0.000±0.000a	A	
6	990	2-pentylfuran	0.065±0.243a	0.076±0.002ab	0.072±0.005ab	0.097±0.013c	0.091±0.011bc	0.119±0.006d	0.108±0.011cd	0.138±0.017e	0.143±0.012e	A	
7	1004	octanal	0.034±0.257a	0.061±0.006b	0.063±0.003b	0.064±0.013b	0.063±0.002b	0.145±0.011e	0.104±0.003c	0.151±0.008e	0.133±0.001	A	
8	1011	(E,E)-2,4-heptadienal	0.102±0.270ab	0.113±0.010abc	0.127±0.006bc	0.130±0.022bc	0.145±0.006c	0.136±0.012bc	0.089±0.006a	0.383±0.041e	0.182±0.014d	B	
9	1058	(E)-2-octenal	0.120±0.293a	0.224±0.000a	0.222±0.006a	0.220±0.024a	0.202±0.008a	0.398±0.086b	0.205±0.003a	0.990±0.138d	0.619±0.000c	A	
10	1104	nonanal	0.088±0.324a	0.156±0.011b	0.166±0.003b	0.182±0.046b	0.168±0.015b	0.296±0.007d	0.243±0.007c	0.311±0.024d	0.292±0.007d	A	
11	1160	(E)-2-nonenal	0.022±0.362a	0.043±0.001c	0.047±0.001c	0.025±0.005a	0.034±0.002b	0.058±0.001d	0.058±0.004d	0.063±0.008d	0.061±0.000d	B	
12	1250	(Z)-2-decenal	0.119±0.368a	0.199±0.011bc	0.221±0.008c	0.172±0.014b	0.218±0.025c	0.279±0.001d	0.300±0.009d	0.293±0.008d	0.301±0.043d	A	
13	1297	(E,Z)-2,4-decadienal	0.786±0.063cd	0.742±0.042cd	0.725±0.009bcd	0.709±0.064bcd	0.808±0.128d	0.648±0.119abc	0.539±0.014a	0.600±0.000ab	0.533±0.086a	B	

^a Retention indices were determined using *n*-paraffins C₇-C₂₂ as external standards

^b Average of relative peak areas to that of internal standard (n=3)±SD

^c NC, PP-clay nanocomposite container

^d PP, Neat polypropylene container

^e Identification : A, mass spectrum and retention index were consistent with those of an authentic standard; B, mass spectrum was consistent with that of Wiley 7n mass spectral database (Agilent)

^f There are significant differences (*p*<0.05) among soybean oil using Duncan's multiple comparison test between the samples having a different letter in a row

기가 대조구보다 유의적으로 낮게 측정되었으나, 이 기간 이후에는 전반적으로 큰 증감을 보이지 않았다. 이는 아니시딘가가 2차 산화생성물인 alkenal류를 측정하는 방법으로 보고된 바(Lee et al., 2007)와 같이, 나노컴포지트 용기와 대조구에서 시료의 2차 산화가 본격적으로 진행되지 않았기 때문인 것으로 생각된다. 40°C에서 저장 1주차에서 저장 5주차로 저장기간이 증가함에 따라 나노컴포지트 용기의 경우 93.500에서 131.500로, 대조구의 경우 94.500에서 255.750로 증가하였다. 그러나, 저장 5주차 이후부터 나노컴포지트 용기에서 아니시딘가가 급격히 증가하여 저장 8주차에 295.917로, 대조구 255.750보다 높게 측정되었다. 이는 시료의 산화가 지속되면서 생성된 (*E, E*)-2,4-heptadienal, (*E, E*)-2,4-decadienal 등과 같은 화합물에 의해 증가한 것으로 판단된다(Frankel, 1998a; Christie & Dobson, 2000). 위와 같은 결과로부터, 20 및 40°C에서 나노컴포지트 용기에서 대조구 보다 대두유의 초기 산화를 일정기간 지연시키는 것으로 생각된다.

휘발성 지방산화물 분석

제조된 PP-클레이 나노컴포지트 용기와 클레이가 포함되지 않은 대조구 용기에 저장한 대두유의 주요 휘발성 지방산화물의 변화는 Table 2-3에 나타내었다. 20 및 40°C에서 저장한 시료의 주요 휘발성 지방산화물은 총 13 가지가 검출되었다.

특이한 것은 20°C에서의 주요 휘발성 지방산화물이 저장 5주차보다 8주차에서 오히려 낮게 나타난 것인데, 이는 휘발성 지방산화물이 포장용기로의 흡착이나 외부로의 방출 기작에 의해 손실되었기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 40°C에서 대조구의 주요 휘발성 지방산화물은 저장 3주차에서 5주차에는 감소한 후 저장 8주차에는 증가하였다. 이는 고분자 포장재의 기체 확산은 저온보다 고온조건에서 활발히 일어난다는 점을 고려하면(Park et al., 2005), 이 조건에서도 20°C에서와 마찬가지로 시료의 주요 휘발성 지방산화물 생성과 포장용기로의 흡착 및 방출 기작이 활발히 진행된 것으로 생각된다. 위와 같은 휘발성 지방산화물의 생성과 손실을 고려하여, 시료의 주요 휘발성 지방산화물 분석은 초기 시료부터 저장 5주차까지만 수행하였으며, 20 및 40°C에서 저장한 시료의 전체 주요 휘발성 지방산화물의 변화는 각각 Fig. 6(a) 및 6(b)에 나타내었다.

초기 시료에서 pentanal, hexanal, 1-octen-3-ol, (*E*)-2-heptenal, octanal, nonanal 및 (*E, Z*)-2,4-decadienal 등의 주요 휘발성 지방산화물 13 가지 모두 검출되었다. 이는 사용된 대두유의 산화가 어느 정도 진행되어 지방산화에서 유래한 휘발성 물질이 이미 생성되어 있음을 의미한다.

포장용기를 달리하여 20 및 40°C에 저장한 대두유의 pentanal, hexanal, octanal 및 (*E, E*)-2,4-heptadienal의 변화는 각각 Fig. 7(a) 및 7(b)에 나타내었다. 20°C에서 저장된

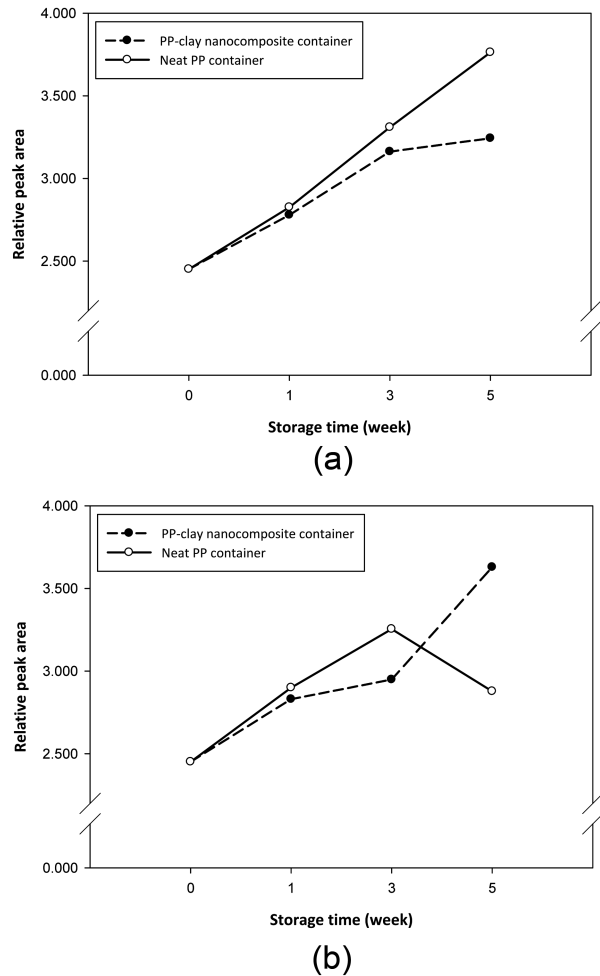


Fig. 6. Relative peak areas of major volatile compounds identified in soybean oil stored at 20°C (a) and 40°C (b). Solid lines: neat PP container, dotted lines: PP-clay nanocomposite container.

대두유에서 생성된 휘발성 지방산화물의 함량은 저장 3주차부터 대조구보다 나노컴포지트 용기에서 낮게 분석되었다. 특히, hexanal이 다른 휘발성 지방산화물에 비해 저장 3주 이후에 유의적으로 높게 나타났다. 40°C에서 저장한 경우 저장 3주차에 대조구보다 나노컴포지트 용기에서 낮게 분석되었으나, 저장 3주 이후로 대조구에서 주요 휘발성 지방산화물이 점차 감소하여 저장 5주차에는 나노컴포지트 용기보다 대조구에서 낮게 분석되었다. 저장기간이 경과하면서 대조구의 휘발성 지방산화물이 감소한 것은 저장 3주차 이후에 휘발성지방산화물이 포장용기로의 흡착이나 외부로의 방출 기작이 급격히 발생하였기 때문인 것으로 생각된다. 잘 알려진 바와 같이 pentanal 및 hexanal은 주로 불포화지방산인 linoleic acid의 산화에서 유래하여 생성된 휘발성 지방산화물로, 대두유의 산화 정도와 품질의 변화를 측정하는데 이용되고 있다(Ullrich & Grosch, 1987; Chun & Kim, 1991; Steenson et al., 2002; Fox &

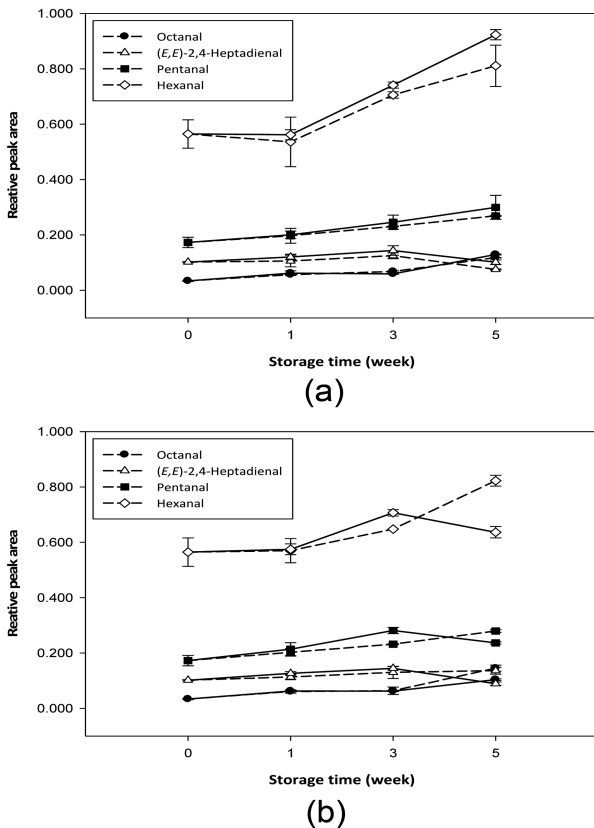


Fig. 7. Relative peak areas of pentanal, hexanal, octanal, and (E,E)-2,4-heptadienal in soybean oil stored at 20°C (a) and 40°C (b). Solid lines: neat PP container, dotted lines: PP-clay nanocomposite container.

Stachowiak, 2007). 따라서, 20 및 40°C에서 나노컴포지트 용기가 대조구보다 linoleic acid로부터 유래되는 초기 산화를 다소 지연시킬 수 있는 것으로 여겨진다.

또한, 20°C에서 저장한 시료의 octanal의 변화는 저장 5 주차에 대조구 보다 나노컴포지트 용기에서 유의적으로 낮게 나타났다. 반면에, 40°C에서는 저장 5 주차에 대조구 보다 나노컴포지트 용기에서 높게 분석되었으며, 이는 앞에서 설명한 바와 같이 용기 내 휘발성 지방산화물이 포장 용기로의 흡착이나 외부로의 방출 기작에 의해 감소하기 때문인 것으로 판단된다. Chun & Kim(1991) 및 Yang et al.(2005)의 연구에서 octanal은 SPME추출법에 의해 측정되는 oleic acid로부터 주로 유래하는 산물로 보고되었으며, 위의 결과로부터 나노컴포지트 용기가 대조구보다 oleic acid로부터 유래되는 초기 산화를 다소 지연시킬 수 있는 것으로 생각된다.

20 및 40°C에서 저장 중 시료의 (E,E)-2,4-heptadienal은 저장 초기부터 저장 3 주차까지 대조구보다 나노컴포지트 용기에서 낮게 분석되었다. 40°C에서는 저장 3 주차에서 5 주차로 경과함에 따라 나노컴포지트 용기에서 (E,E)-2,4-

heptadienal의 함량도 다소 증가하였으나, 이를 제외한 모든 시료에서는 (E,E)-2,4-heptadienal의 함량이 점차 감소하여 저장 초기보다 낮게 분석되었다. 이는 (E,E)-2,4-heptadienal의 2차 분해가 진행되고(Saga et al., 2011), 용기 내 휘발성 지방산화물이 포장용기로의 흡착이나 외부로의 방출 기작이 급격히 진행하였기 때문인 것으로 생각된다. (E,E)-2,4-heptadienal은 linolenic acid의 산화로부터 유래하여 oxidized, rancid한 향미특성을 나타내는 데(Chun & Kim, 1991; Yang et al., 2005), 이로부터 나노컴포지트 용기가 대조구보다 linolenic acid로부터 유래되는 초기 산화를 다소 지연시킬 수 있는 것으로 여겨진다.

휘발성 지방산화물이 지방의 2차 산화를 측정하는 지표로 이용되는 점을 고려하여 볼 때, oleic acid, linoleic acid 및 linolenic acid로부터 생성되는 주요 휘발성 지방산화물의 상대적 함량을 저장 기간 및 온도에 따라 측정된 결과로부터 나노컴포지트 용기가 대조구 보다 지방의 초기 산화 억제에 효과가 있는 것으로 판단된다.

요 약

고온에서 형성된 클레이 나노입자를 충전제로 하여 PP-클레이 나노컴포지트 용기를 제조하였으며, 이의 산소투과도와 휘발성 지방산화물 및 산화안정성을 서로 다른 두 온도(20 및 40°C)에서 측정하였다. 사용한 클레이 입자의 조성분은 ICP-OES를 통하여 Ca(40.733%)임을 알 수 있었으며, 나노컴포지트 내에 클레이 나노입자가 고르게 분산되어 있음을 TEM을 통해 확인하였다. 또한, FT-IR을 통하여 클레이 나노입자의 첨가가 PP의 작용기에 특별한 영향을 주지 않았다는 것을 규명하였다. 클레이 나노입자의 혼입으로 시트 내 기체분자의 확산 경로가 증가됨에 따라 모든 실험 온도에서 나노컴포지트 용기는 대조구보다 유의적으로 향상된 산소 차단효과를 나타내었다. 과산화물가, 공액이중산가 및 아니시딘가는 저장기간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 보여주었다. 20°C에서 저장된 시료의 과산화물가, 공액이중산가 및 아니시딘가는 나노컴포지트 용기에서 대조구보다 유의적으로 낮게 측정되었다. 40°C에서 저장된 시료의 과산화물가 및 공액이중산가도 나노컴포지트 용기에서 대조구보다 유의적으로 낮게 측정되었으나, 아니시딘가는 저장 8 주차에만 나노컴포지트 용기에서 대조구보다 유의적으로 높게 측정되었다. 주요 휘발성 지방산화물의 함량은 20 및 40°C에서 각각 저장 5 주 및 3 주차에 나노컴포지트 용기에서 대조구보다 상대적으로 낮게 나타났다. 본 연구 결과를 통하여 고분자 재료에 나노클레이 입자를 혼입함으로써 산소 차단효과를 향상시킬 수 있음을 확인하였으며, 이에 따라 초기 지방산화를 지연시킴으로써 식품의 전체적인 향미특성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 율촌재단의 2009년 기초연구과제사업의 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Abdel-Hamid HM. 2005. Effect of electron beam irradiation on polypropylene films-dielectric and FT-IR studies. *Solid State Electron.* 49: 1163-1167.
- AOCS. 1980. Official Method Cd 18-90. In Official Method and Tentative Methods of the AOCS (3rd ed.). American Oil Chemists' Society Press, Champaign, IL, USA.
- AOCS. 1990. Official Method Ti la-64. In Official Method and Tentative Methods of the AOCS (4th ed.). American Oil Chemists' Society Press, Champaign, IL, USA.
- AOCS. 1996. Official Method Cd 8-53. In Official Method and Tentative Methods of the AOCS (4th ed.). American Oil Chemists' Society Press, Champaign, IL, USA.
- Azeredo HMC. 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Res. Int.* 42: 1240-1253.
- Choudalakis G, Gotsis AD. 2009. Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review. *Eur. Polym. J.* 45: 967-984.
- Christie WW, Dobson G. 2000. Formation of cyclic fatty acids during the frying process. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 102: 515-520.
- Chun HN, Kim ZU. 1991. Evaluation of soybean oil rancidity by pentanal and hexanal determination. *J. Korean Agric. Chem. Soc.* 34: 149-153.
- Davidovic M, Kutin M, Linic S, MIOC U, Nedic Z, Sredic S, Nikolic A, Jovanovic D, Pissi P. 2011. Nanocomposite based on natural materials. In *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, Reddy 13 (ed.), InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/nanocomposite-based-on-natural-materials>.
- Frankel EN. 1998. In *Lipid oxidation*. The Oily Press, Dundee, UK.
- Fox NJ, Stachowiak GW. 2007. Vegetable oil-based lubricants-A review of oxidation. *Tribol. Int.* 40: 1035-1046.
- Gulmine JV, Janissek PR, Heise HM, Akcelrud L. 2002. Polyethylene characterization by FTIR. *Polym. Test.* 21: 557-563.
- Jung MH, Chang JH. 2007. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposite fibers with thermally stable organoclays. *Polymer.* 31: 518-525.
- KFDA. 2012. Korean Food Standards Codex, Seoul, Korea.
- Kim SS, Park JY, Park SI, Lee YS, Kim JN. 2008. Quality changes of pine nuts (*Pinus koraiensis*) stored in airtight container and zipper bag. *J. Korea Soc. Packag. Sci. Tech.* 14: 57-63.
- Lee JM, Chang PS, Lee JH. 2007. Comparison of oxidative stability for the thermally-oxidized vegetable oils using a DPPH method. *Korean J. Food Sci. Technol.* 39: 133-137.
- Marsh K, Bugusu B. 2007. Food packaging-roles, materials, and environmental issues. *J. Food Sci.* 72: R39-55.
- Mermut AR, Cano AF. 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Chemical analyses of major elements. *Clays Clay Miner.* 49: 381-386.
- Mishra R, Tripathy SP, Dwivedi KK, Khathing DT, Ghosh S, Müller M, Fink D. 2001. Electron induced modification in polypropylene. *Radiat. Meas.* 33: 845-850.
- MOE. 2009. Korean Soil Standard Method (SSM) (No.2009-180), Seoul, Korea.
- Monticelli O, Musin Z, Russo S, Bals S. 2007. On the use of TEM in the characterization of nanocomposites. *Mater. Lett.* 61: 3446-3450.
- Moon JS, Lee OH, Son JY. 2005. The oxidation stability of virgin and pure olive oil on autoxidation and thermal oxidation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 34: 93-98.
- Morales MT, Rios JJ, Aparicio R. 1997. Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: flavors and off-flavors. *J. Agr. Food Chem.* 45: 2666-2673.
- Morshedian J, Mirzataheri M, Bagheri R, Moghadam M. 2005. Solventless surface modification of LDPE through electron beam radiation grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate. *Iran Polym. J.* 14: 139-145.
- Park JS, Won PJ, Park BG, Kong SH, Nam SY. 2005. Preparation and gas barrier properties of chitosan/ clay nanocomposite film. *Membrane J.* 15: 247-254.
- Saga LC, Rukke EO, Liland KH, Kirkhus B, Egelanddsdal BJ, Karlsen J, Volden J. 2011. Oxidative stability of polyunsaturated edible oils mixed with microcrystalline cellulose. *J. Am Oil Chem. Soc.* 88: 1883-1895.
- Sorrentino A, Gorrasi G, Vittoria V. 2007. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends Food Sci. Tech.* 18: 84-95.
- Stenson DF, Lee JH, Min DB. 2002. Solid phase microextraction of volatile soybean oil and corn oil compounds. *J. Food Sci.* 67: 71-76.
- Ullrich F, Grosch W. 1987. Identification of the most intense volatile flavour compounds formed during autoxidation of linoleic acid. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 184: 277-282.
- Yang SO, Chang PS, Lee JH. 2005. Effects of riboflavin-photo-sensitized oxidation on the formation of volatile compounds in oleic acid model systems. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37: 717-722.
- Yoo HJ, Kim YS, Chung D. 2012. Gas barrier characteristics of low density polyethylene-clay nanocomposite sheets. *Food Eng. Prog.* 16: 92-99.
- Yoon YY, Lee KY, Chung KS, Yang MK, Kim KH. 2001. Classification of Korean old potteries by trace elements analysis. *J. Radioanal. Nucl. Ch.* 248: 89-92.
- Yu HJ, Lee KT, Lee GH, Oh MJ. 2006. Oxidative stability of structured lipid containing conjugated linoleic acid. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 35: 1399-1404.