

발 간 등 록 번 호

11-1543000-000761-01

나노구조 제어 및 신공정 복합기술에 의한
방충기능 다층필름 개발

(Development of Multi-Layered Film by Using
the Control of Nano Structured Materials
and New Compounding Technology to Prevent
the Vermin' s Attack)

한국생산기술연구원

농 립 축 산 식 품 부

제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “나노구조 제어 및 신공정 복합기술에 의한 방충기능 다층필름 개발에 관한 연구” 과제(세부과제 “나노구조 제어 및 신공정 복합기술에 의한 방충기능 다층필름 개발에 관한 연구”)의 보고서로 제출합니다.

2015년 01월 30일

주관연구기관명 : 한국생산기술연구원
주관연구책임자 : 이준영
세부연구책임자 : 이준영
연 구 원 : 황기섭
연 구 원 : 박재중
연 구 원 : 이지영
연 구 원 : 최원준
협동연구기관명 : 고려대학교
협동연구책임자 : 나자현
협동연구책임자 : 천용식
협동연구책임자 : 한재준
협동연구기관명 : (주)에코웰
협동연구책임자 : 조근도
협동연구책임자 : 이덕연
연 구 원 : 윤경식
연 구 원 : 이원식
연 구 원 : 최익준
협동연구기관명 : (주)에이유
협동연구책임자 : 한정구
협동연구책임자 : 진재준
연 구 원 : 황현아

요 약 문

I. 제 목

나노구조 제어 및 신공정 복합기술에 의한 방충기능 다층필름 개발

Development of Multi-Layered Film by Using the Control of Nano Structured Materials and New Compounding Technology to Prevent the Vermin's Attack

II. 연구개발의 목적 및 필요성

1. 연구개발의 목적

- 대상 해충의 생태학적 특성을 고려하여 다양한 식품 포장재에 범용적으로 사용할 수 있는 기피물질 탐색, 이를 이용한 방충 및 항균성 다층 필름의 개발
- 방충 및 항균성 기능이 동시 부여된 다기능성 식품 포장재 다층 필름 개발을 통하여 식품 관능 품질을 유지하고, 식품의 유통과 소비 과정에서 발생하는 해충 침입을 방지
- 연구개발의 최종목표 달성을 위한 세부 목표
 - 방충 기피제 및 항균제가 담지된 미세기공 구조체 개발
 - 저장 해충의 생태학적 특성을 바탕으로 해충 침입을 방지하는 식품 포장재 개발
 - 식품의 제조, 유통, 보관 등 유입 원인별 침입억제방법을 특화한 포장 기술 개발
 - 유통과 소비 과정에서 발생하는 해충 침입을 방지할 수 있는 포장 시스템 개발
 - 개발된 다기능성 다층 필름을 이용하여 식품 포장 시스템 개발

2. 연구개발의 필요성

- 전 세계적으로 식품 산업이 발달함에 따라 식품의 맛과 질에 대한 소비자의 요구가 증대되

고 있으며, 전반적으로 식품의 종류가 다양해지고 소비자의 식품 안전성에 관한 관심이 증가되고 있으나, 그러나 최근 국내에서는 과자, 면류 등 포장재 안에서 해충(화랑곡나방 유충 및 성충)이 발견됨에 따라 포장재를 뚫고 식품으로 침입하는 해충에 대한 소비자의 위생안전성에 대한 우려가 증가되고 있다. 이에 대해 대부분의 국내 식품업계에서는 식품 본연의 품질을 보호하기 위해 관련 기술력의 확보와 제품의 질을 향상시키기 위해 자체 노력을 기울이고 있으나 해충의 침입에 대한 방안은 마련하지 못하고 있다.

- 이에 최근 화랑곡나방, 수시렁이와 같은 해충이 식품 내 유입으로 인한 문제 등 사회적 이슈가 되고 있는 가공식품의 문제를 해결할 수 있는 식품 포장재 또는 포장 기술의 개발이 시급한 실정이다.
- 따라서 본 연구에서는 식품 포장의 해충 유입으로 인해 국민 건강에 위해를 줄 수 있는 위험요소와 국내 식품업계의 해충으로부터 입는 피해를 줄이기 위해 해충 유입을 방지하는 식품 포장 기술 개발을 수행하였다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

- 각 기관별 세부 연구개발 내용은 다음과 같다.

1. 한국생산기술연구원 (주관기관)

- 방충 나노분말 담체 소재에 대한 자료조사 및 분석
- 방충 기피제를 포함하는 방충소재 분말의 제조
- 방충 기피제 및 항균제의 담지체로서 미세기공 구조체 제조(방출) 기술 최적화
- 제조공정 변수의 제어에 의한 방충분말 소재의 물성 조절 연구
- 가혹조건에서 방충분말 소재로부터 방충기피제의 방출거동 분석 연구
- 방충소재 분말의 유무기 복합체 제조
- Scale-up 된 LLDPE/방충소재 분말 유무기 복합체 및 필름의 제조
- 가혹조건에서 방충분말 소재로부터 방충기피제의 방출거동 분석 연구
- 방충나노분말 및 다층필름의 특성분석 및 방출 기술 최적화
- 협동기관으로부터 확보된 다기능성 다층 필름을 활용한 식품 포장 시스템 개발
- 다층 포장필름의 기계적 물성분석 평가 및 안정성 분석평가

2. 고려대학교 (제 1협동)

- 주요 식품피해 해충 중 선정 및 생태, 행동학적 특성 연구
- 대상 해충에 효과적인 기피물질 스크리닝 및 선발
- 대상 해충의 전반적인 발육단계(유충, 성충)에 대한 방충 기피효과 검증
- 기피물질 후보군을 이용하여 제작된 시제품에 대한 해충 기피효과 분석
- 기피물질 후보군을 이용한 최적 방충 조성물 개발
- 개발된 다기능성 다층 필름을 이용한 식품 포장 시스템 개발
- 방충 포장재 효과 극대화를 위한 외부 환경 인자 탐색

3. (주)에코웰 (제 2협동)

- 주관기관에서 선정한 방충 기피제와 향균제의 상용성 등 최적화 연구
- 인체안전성과 내구성이 우수한 무기계 향균제를 중심으로 마스터배치 개발
- 방충기피제 마스터배치의 분산안정성, 내구성 및 유해물질 안전성 평가
- 향균 마스터배치 적용 향균제 추가 선정
- 방충 기피제 및 향균제와 고분자수지의 마스터 배치 연구
- 방충 / 향균 마스터배치를 적용한 다층 필름의 향균력 평가
- 방충/향균 다층필름의 정량적 개발 목표치 평가
- 향균 마스터배치의 분산안정성, 내구성 및 유해물질 안전성 평가

4. (주)에이유 (제 3협동)

- 포장재 원료수지 측면의 방충기능 자료 조사 분석
- 포장재 개발 최적화를 위한 원료 및 가공 조건 설정
- 방충, 향균 필름의 제조 및 특성 분석
- 단일공정을 이용한 3층 필름의 최적 생산 조건 연구
- 공정을 단순화 시킨 IPP 공압출 방식의 다층필름 개발
- 포장재 안전성 및 특성 분석
- 단일공정을 이용한 다층 필름의 최적 생산 조건 연구
- IPP 공압출 방식의 단일 공정의 다층 방충·향균 필름의 제조
- 포장재 안정성 및 특성 분석

IV. 연구개발결과

- 식품 공전상에 등재된 식물 및 한약재 중 저장해충에 살충효과와 기피효과를 보이는 한약재를 스크리닝 후 선발하여 유효성분을 추출, 농축하였다. 최종적으로 본 실험에 선발된 기피물질은 저장해충 개체군에 매우 효과적인 기피효과를 나타내는 계피성분을 토대로 하여 여기에 회향 등 저장해충에 기피효과를 보이는 몇몇 종류의 한약재를 선발하여 가장 큰 기피효과를 보이는 비율로 서로 혼합하여 기피물질을 개발하였다.
- 기공의 크기가 4~100nm에 이르는 물질인 AEROSIL@200을 등은 질소 흡탈착 및 TEM, SEM분석을 이용하여 메조기공 물질이 고비표면적과 고 기공 부피를 가지고 있음을 확인하였다. 이러한 담체물질은 방충 기피제의 담체로 사용하여 고기능성 방충소재 분말을 성공적으로 제조하였다.
- 적은 용량으로도 우수한 항균성을 보인 은글라스타입을 선정하여 항균 마스터배치를 다양한 고분자 수지(ABS, PP, LLDPE, HDPE)와 혼합하여 시편 제작 후 항균성을 확인한 결과 ABS를 제외한 모든 수지에서 매우 우수한 항균성을 보였으며, 최종으로 제작한 항균마스터배치에 적용한 항균제 IM10D-L의 유해물질 검토와 항균마스터배치 적용 시편의 항균성을 공인기관을 통해 검증하였다. 또한 최종 제작한 항균 및 방충 마스터배치의 유해물질 안전성 평가인 RoHS 분석을 위해 국가공인기관인 INTERTEK Testing Service Korea에 의뢰한 결과 두 종류의 마스터배치에 유해 6대물질인 카드뮴, 납, 수은, 6가 크롬, 폴리브롬화 비페닐, 폴리브롬화디페닐에테르 성분이 검출되지 않았다. 이상과 같이 방충 성능과 더불어 항균 성능을 구현하기 위한 항균 마스터배치 제작과 이를 이용한 항균 필름 제작이 문제없이 이루어졌으며, 그 성능 또한 국가공인기관을 통해 매우 우수한 것으로 확인 되었다.
- 본 연구의 본래 개발 목표인 방충·항균용 식품 포장 다층포장지를 만들기 위하여 2급지 수준에서 인쇄 및 가공을 통하여 과자봉지를 제조하였다. 이 과정에서 방충 및 항균 성분이 증가함에 따라 2급지 수준에서 주름 과 켈현상이 보여 2차 가공시 인쇄 핀맞춤에 어려움이 있었으나, 성막조건에 원인이 있음을 판단하여 두께의 차이를 없게 하고, 성막시의 부분적인 장력과 온습도 변화에 주의하여 다층필름을 완전하게 제조하였다. 이러한 방충다층필름에 대한 방출거동을 분석하기 위해 GC/MS로 retention time을 통해 cinnamaldehyde 성분 검출과 확인, 초기에 급격하게 증가하는 방출량을 확인할 수 있었다. 24 시간 이후부터는 방출량이 일정하게 유지되어지는 것을 확인할 수 있었으며, 52시간 이후에는 도입된 기피제 중 약 70%가 방출되었음을 알 수 있었다. 또한 필름의 표면분석 결과 무처리 된 면에서는 방충나노분말을 확인할 수 없었으며, 그 이외에 항균 및 방충나노분말이 처리된 면에서는 항균제 및 방충나노분말의 모습을 확인할 수 있었다. 또한 항균제와 방충나노분말의 함량이 많아질수록 SEM 이미지에 발견되는 입자또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이로 인해 방충다층필름에 대해 방충나노분말과 항균제가 분산이 잘되어있음을 확인할 수 있었다. 다층필름에 대한 용출테스트 결과, 유해 6대 물질인 Pb, Cd, Cr6+, PBB/PBDE의 함량 측정 결과 모두 검출이 되지 않아 유해물질이 포함되지 않았다.

○ 기술실시(이전) - 1건(실시), 2건(예정)

- 1) ㈜에이유, “사이드피더에 방충 M/B, 분말 추가로 인한 방충성분 고농축화 기술”, BMC
- 2) 이준영, “나노분말을 포함한 다기능성 항균 마스터 배치 제조기법 및 방충기피제 특성분석 기술”, ㈜에이유
- 3) 이준영, “나노분말을 포함한 다기능성 항균 마스터 배치 제조기법 및 방충기피제 특성분석 기술”, ㈜에코웰

○ 최종 식품 포장재의 안전성 분석 평가 및 성능평가서

- 최종 다층필름에 대해 외부 기관인 KCL 생활환경 안전 시험 연구원에 의뢰하여 용출테스트를 실시, 유해 6대 물질인 Pb, Cd, Cr6+, PBB/PBDE의 함량 측정 결과 모두 검출이 되지 않아 유해물질이 포함되지 않은 것으로 판단된다.
- 또한 방충 항균마스터배치를 적용한 항균시편을 국가공인기관인 한국화학융합시험연구원 (KTR)에 항균시험을 의뢰하여 항균도 3.6으로 우수한 항균력을 확인할 수 있었다.



<제조된 마스터 배치와 필름의 안정성평가서 및 성능평가서>

○ 최종 개발품목인 식품 포장재 6종 및 용기

과제명	나노구조 제어 및 신공정 복합기술에 의한 방충기능 다층필름 개발				
개발기간	2011.09.29. - 2014.09.28.(3년)				
주관기관	한국생산기술연구원	수요처	CJ제일제당(주)		
참여기관	(주)에이유		한성		
수요처와 거래내역					
구분	제품명	제품사진	제품 납품처	제품 납품일	매출액(원)
1	CJ 비비고 테이크아웃 용기 및 필름 6종		CJ푸드빌 (주)	2014.01.31	1,614,140
				2014.02.28	4,452,800
				2014.03.31	2,226,400
				2014.04.30	2,226,400
				2014.05.31	4,564,120
				2014.06.30	2,504,700
				2014.07.31	2,226,400
				계	19,814,960
2	쌀국수 용기		(주)한성	2014.03.25	1,300,000
				계	1,300,000
합 계					21,114,960

○ 교육지도 실적

- 1) 나자현, “전북이전 농업전문연구기관을 위한 보조인력 양성-농산물 수확 후 관리 이론, 실습”, 지역미래산업진흥원, 전북대학교, 2014.8.20
- 2) 나자현, “방역소독전문가 교육(저곡해충 관리)“, (사)한국방역협회, 고려대학교 보건과학대학, 2014. 7. 24
- 3) 이준영, “나노구조 제어 및 신 공정 복합기술에 의한 방충기능 다층필름 개발”, (사)한국바이오소재패키징협회 심포지움, 일산 KINTEX, 2013.05.29
- 4) 나자현, “식품산업의 유기적 해충관리 전략”, (사)한국바이오소재패키징협회 심포지움, 일산 KINTEX, 2013.5.29.

- 5) 이준영, “제 2차 SEM/TEM 분석 기법 강연”, 중소기업연수원, 2013.04.23.
- 6) 이준영 “제 1차 SEM/TEM 분석 기법 강연”, 중소기업연수원, 2012.11.07.
- 7) 유영선, “바이오 플라스틱 현황과 전망 : 바이오 플라스틱 1,3-Propane Diol”, 대덕특구 바이오기술연구회, 2012. 7. 18
- 8) 나자현, “식품안전관리전문가 과정 프로그램(해충 관리 및 식품 이물)”, 롯데그룹, 롯데 인재교육원, 2012.7.12
- 9) 나자현, “제6기 방역소독전문가 교육(저곡해충 관리)“, (사)한국방역협회, 고려대학교 보건과학대학, 2012.6.14
- 10) 유영선, “식품 포장재의 특성과 이용”, (사)한국장류기술연구회, 2012. 06. 12
- 11) 유영선, “패키징 산업혁신클러스터협의회 기술교류 - 바이오 플라스틱 현황과 전망”, 한국생산기술연구원, 2012. 05. 25
- 12) 유영선, “그린 심포지움, 바이오 베이스 플라스틱 전반”, 한국바이오소재패키징협회, 2012. 05. 24
- 13) 유영선, “바이오 플라스틱 현황 및 전망 - 기술, 제품, 인증제도”, 한국화학연구원, 2012. 04. 12
- 14) 나자현, “식품이물담당자전문화교육과정(이물 동정 방법 및 사례)“, 한국보건복지인력개발원, 식약청 본청 (오송), 2012.3.22
- 15) 나자현, “축산식품의 이물중 해충 관련 외부 전문가 초청 세미나(축산식품의 해충관리 방안)”, 농림수산검역 검사본부, 농림수산검역검사본부 대강당 1층 세미나실, 2012.2.24
- 16) 나자현, “제5기 방역소독전문가 교육(저곡해충 관리)“, (사)한국방역협회, 고려대학교 보건과학대학, 2011.11.24

○ 전시회 부스홍보 실적



KOREA PACK 2013 일산 킨텍스
[2012. 05. 22 ~ 05. 24]



KOREA PACK 2013 일산 킨텍스
[2013. 05. 28 ~ 05. 31]



○ 언론홍보

- 1) 나자현, “불만제로-MBC”, 2014.4.2

2) 나자현, “떡거리X파일-채널A”, 2014.7.4.

V. 연구성과 및 성과활용 계획

1. 연구성과

○ 논문게재 성과

- 1) Seung Mo Lee, Won Jun Choi, Kiseob Hwang, Jung-Hyun Kim, Jun-Young Lee, “ Effect of Catalyst Concentration and Reaction Time on One-Step Synthesized Hypercrosslinked Polyxylyene”, *Macromolrcular Reserach*, 2014, 22, 481-486.
- 2) Kwang-Sun Ko, Ji Young Lee, Jin Kie Shim and Jun-Young Lee, “Formulaton of Emulsion Adhesives with Removal Property by using Alkali Soluble Resin”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 13, 7467-7471
- 3) Sung-Wook Choi, Hi-Yoon Yeom, Tae-Joon Park, Jun-Young Lee, Jung-Hyun Kim, “Fabrication of porous poly(acrylamide) beads with Macro- and Micropores”, *Polymer Engineering and Science*, 2012, 52, 358-389.
- 4) Sung-Wook Choi, Tae-Joon Park, Hyun-Jong Kim, Jun-Young Lee, and Jung Hyun Kim, “Fabrication of Porous Emulsion-Templated Conducting Composite Beads by Vapor Phase Polymerization”, *Macromolecular Research*, 2012, 20, 433-436

○ 특허 출원 및 등록 성과

- 1) “A method for preparation of insect-repelling particles by surface modification of silica”, PCT 출원 PCT/KR2014/003075, 2014. 04. 09
- 2) “ 분무 건조에 의한 방충 입자의 제조방법, 상기 상법으로 제조된 방충 입자, 상기 방충 입자를 포함하는 방충 필름”, 이준영 외 3명, 출원번호 10-2014-0100706(대한민국), (2014. 8. 5.)
- 3) “고분자 부가에 의해 열적 안정성이 증대된 방충용 조성물의 제조방법”, 이준영 외 2명, 출원번호 10-2014-0072316(대한민국), (2014. 06. 13)
- 4) “함침법에 의한 방충소재 분말의 제조방법”, 이준영 외 2명, 출원번호 10-2012-0093231(대한민국), (2012. 8. 24), 등록 1349909 (2014. 1. 3)
- 5) “이산화탄소 흡착기능이 부여된 마스터배치 및 이를 사출 성형하여 제조된 포장용기”, 이준영 외 4명, 출원번호 10-2012-0026778(대한민국), (2012. 3. 15), 등록 1388992 (2014. 04. 18)

6) “식품포장용 친환경 저탄소 바이오매스 소재를 활용한 서방성 다층방충필름”, (주)에이유 외2명, 출원번호 10-2013-0007451(대한민국), (2013.1.23)

7) “방충 기능성을 부여한 바이오 필름 및 그 제조방법”, 유영선 외2명, 출원예정 (대한민국), (2012. 08)

2. 성과활용 계획

○ 기술적 측면

- 인체무해성, 식품 안전성에 관심이 집중되는 시점에 본 연구개발을 통해 전반적 방충, 항균 기능 포장재의 성능을 향상 시켰다. 식품을 포함한 여러 산업 분야에서의 방충, 항균 등 기능성 포장재에 대한 기술적인 연구와 분석에 도움을 줄 수 있어 다양한 분야에서의 기능성 포장재 적용 가능케 하였으며, 원천기술 확보를 통한 기능성 포장재 산업의 세계 경쟁력을 확보하였다. 뿐만 아니라 다양한 산업 분야에서도 기술 향상에 활용되어 고부가가치 산업으로의 발전을 꾀하였다.

○ 경제적 · 산업적 측면

- 식품에 대한 안전성이 제고되고, 소비자 신뢰성을 높여 시장창출 및 수요확대에 기여하였다. 방충, 해충기피, 해충 유입 방지와 관련한 소재개발 기술은 과제수행 전까지 일부 진행되고 있으나, 실제 완제품 포장재에 적용한 사례가 거의 없는 상황에서 완제품 포장재를 개발하여 국가 산업 발전 및 이익창출 효과를 꾀하였다. 또한 방충, 항균 등 기능성 포장재의 개발을 통한 원천기술의 개발 및 확보를 통하여 다른 국가에 기술을 수출할 수 있는 기반을 마련하고 본 연구의 시험 방법 및 개발 방법을 통해 식품 포장을 위한 범용 플라스틱 수준의 물성을 가진 포장재의 개발로 전체적인 연구와 개발에 대한 모범적인 대표성과가 될 것으로 판단한다.

SUMMARY

I. Research Title

Development of Multi-Layered Film by Using the Control of Nano Structured Materials and New Compounding Technology to Prevent the Vermin's Attack

II. Research Objectives and Importances

1. Research Objectives

- Searching of anti-insect repellent with commercial use for various food packaging considering characteristic of objective insect ecology, and development of anti-insect repellent and anti-microbial multi layer film using them
- maintaining food flavor quality through development of multi functional food packaging-multi layer film with anti-insect and anti-microbial, prevent of insect invasion during consumption and distribution of food
- There are several detailed research objectives to achieve final objectives
 - To developed anti-insect repellent powder using impregnating agent of repellent solution.
 - To developed that this studied was decreased for invasion of insect in domestic food and hazzard of national health
 - Development of plastic film of food packaging film through the test methode and developing method of this study will be exemplary outcome of overall studies.
 - Development of maintaining food flavor quality through development of multi functional food packaging-multi layer film with anti-insect and anti-microbial, prevent of insect invasion during consumption and distribution of food

2. Importances of current Research

- Demand of customers is increasing about taste and quality according to develop food industry in world, generally, kind of food type is diversity and food safety of customer in increasing. However, in domestic, insect was discovered in packaging of snack, noodle etc., recently. most of domestic companies made an effort to increase quality and packaging technology for prevention of food.
- It is social issue that the insect as indian meal moth was invading in food packaging. It is necessary that food packaging develop to solve disadvantage of processed food.
- Thus, we were developed that this studied was decreased for invasion of insect in domestic food and hazzard of national health

III. Research Methods and Scopes

- There are several detailed research objectives to achieve final objectives
 - Analyzation of current food packaging materials and insect impacts
 - Process optimization for repellency nano powder
 - Developments and evaluations of master Batch, sheets, films and containers
 - Establishment of mass production line
 - Industrialization of developed packaging products
 - Ensuring safeties of developed packaging materials and products (KFDA and FDA regulation)

IV. Goal achievements and contributions to related area

- Medical herbs with killing and avoiding effect in Korean food Standard codex were concentrated and extracted. Finally, repellent agent chosen in this experiment was made with cinnamon, 회향, etc. with most avoid effect for storage pest
- Aerosil@200 is high surface area, high pore volume and 4~100 nm size. We prepared

successfully anti-insect repellent powder using impregnating agent of repellent solution.

- Antibiosis was excellent for PP, LLDPE, HDPE with silver glass antimicrobial agent. Antimicrobial master batch was passed in antibiosis test of certificate authority. Also, antimicrobial and anti insect repellent master batch was not detected in safety test of harmful materials and harmful six heavy metal.
- To make antimicrobial and anti-insect food multi layer packaging, we prepared snack packaging film with print and processing. Release behavior of these films were analyzed with composition of cinnamaldehyde through retention time using GC/MA. The release behavior was maintained constantly after 24 hours and remained at 30% after 52 hours.
- Antibiosis was excellent for PP, LLDPE, HDPE with silver glass antimicrobial agent. Antimicrobial master batch was passed in antibiosis test of certificate authority. Also, antimicrobial and anti insect repellent master batch was not detected in safety test of harmful materials and harmful six heavy metal.

V. Research Results and Future utilizations

1. Research Results

○ Papers

- Four related papers are currently applied.
- 1) Seung Mo Lee, Won Jun Choi, Kiseob Hwang, Jung-Hyun Kim, Jun-Young Lee, “ Effect of Catalyst Concentration and Reaction Time on One-Step Synthesized Hypercrosslinked Polyxylylene”, *Macromolrcular Reserach*, 2014, 22, 481-486.
- 2) Kwang-Sun Ko, Ji Young Lee, Jin Kie Shim and Jun-Young Lee, “Formulaton of Emulsion Adhesives with Removal Property by using Alkali Soluble Resin”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 13, 7467-7471
- 3) Sung-Wook Choi, Hi-Yoon Yeom, Tae-Joon Park, Jun-Young Lee, Jung-Hyun Kim, “Fabrication of porous poly(acrylamide) beads with Macro- and Micropores”, *Polymer Engineering and Science*, 2012, 52, 358-389.
- 4) Sung-Wook Choi, Tae-Joon Park, Hyun-Jong Kim, Jun-Young Lee, and Jung Hyun Kim, “Fabrication of Porous Emulsion-Templated Conducting Composite Beads by Vapor Phase Polymerization”, *Macromolecular Research*, 2012, 20, 433-436

○ Patents

• Seven related patents are currently applied.

- 1) “A method for preparation of insect-repelling particles by surface modification of silica”, PCT 출원 PCT/KR2014/003075, 2014. 04. 09
- 2) “분무 건조에 의한 방충 입자의 제조방법, 상기 상법으로 제조된 방충 입자, 상기 방충 입자를 포함하는 방충 필름”, 이준영 외 3명, 출원번호 10-2014-0100706(대한민국), (2014. 8. 5.)
- 3) “고분자 부가에 의해 열적 안정성이 증대된 방충용 조성물의 제조방법”, 이준영 외 2명, 출원번호 10-2014-0072316(대한민국), (2014. 06. 13)
- 4) “함침법에 의한 방충소재 분말의 제조방법”, 이준영 외 2명, 출원번호 10-2012-0093231(대한민국), (2012. 8. 24), 등록 1349909 (2014. 1. 3)
- 5) “이산화탄소 흡착기능이 부여된 마스터배치 및 이를 사출 성형하여 제조된 포장용기”, 이준영 외 4명, 출원번호 10-2012-0026778(대한민국), (2012. 3. 15), 등록 1388992 (2014. 04. 18)
- 6) “식품포장용 친환경 저탄소 바이오매스 소재를 활용한 서방성 다층방충필름”, (주)에이유 외2명, 출원번호 10-2013-0007451(대한민국), (2013.1.23)
- 7) “방충 기능성을 부여한 바이오 필름 및 그 제조방법”, 유영선 외2명, 출원예정 (대한민국), (2012. 08)

2. Future Utilizations of Research Results

- In the point of view of harmfulness of human and safety of food, performance of antimicrobial and anti-insect functional packaging material was increasing. this technology was variety applied in various field. The competitiveness of relational industry was increased through secure of original technology.
So, in various industry, this technology can apply, get development of high value added business.
- this technology was contributed in new market and expanded consume through high safety and reliability of food.
Development of plastic film of food packaging film through the test methode and developing method of this study will be exemplary outcome of overall studies.

CONTENTS

Chapter 1. Introductions of research·····	21
I. Need for research and development·····	21
II. Scopes of Research·····	21
Chapter 2. Trends of domestic and international technical developments·····	24
I. Domestic and foreign technology and research·····	24
II. Domestic and foreign patents and industry trends·····	25
Chapter 3. Methods and results·····	30
I. Details and results of research carried out·····	30
Chapter 4. Goal achievements and contributions to related area·····	196
I. Goal achievements and contributions·····	196
II. Main evaluation points of research·····	202
Chapter 5. Significant Research outcomes and future utilizations ·····	211
I. Research outcomes ·····	211
II. Future utilization plans of current research outcomes ·····	220
Chapter 6. Oversee scientific information collected during present research·····	224
Chapter 7. Research facilities·Equipment status·····	225
Chapter 8. References cited·····	225

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	21
1 절. 연구개발 필요성	21
2 절. 문제점 및 전망	22
제 2 장 국내외 기술개발 현황	24
1 절. 국내외 현황	24
1. 해외기술 현황	24
2. 국내기술 현황	24
2 절. 기술개발 현황	25
1. 특허분석	27
2. 논문분석	28
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	30
1절. 연구목표 및 내용	30
1. 한국생산기술연구원 (주관기관) - 1차년도	30
가. 방충 나노분말 담체 소재에 대한 자료조사 및 분석	30
(1) 메조기공 실리카	30
(2) Fumed 실리카 입자 (AEROSIL)	31
(3) AEROSIL@200의 특성 분석	32
나. 방충 기피제를 포함하는 방충소재 분말의 제조	33
(1) 방충소재 분말의 제조	34
(2) 방충소재 분말의 특성 분석	34
다. 방충소재 분말의 방충기피제 방출거동 평가	38
(1) 방출거동 분석	38
라. 방충소재 분말의 유무기 복합체 제조	39
(1) Polypropylene(PP)와 방충소재 분말의 유무기 복합체 제조	40
마. Scale-up 된 LLDPE/방충소재 분말 유무기 복합체의 제조	43
(1) LLDPE/방충소재 분말 유무기 복합체의 특성 분석	43
바. 방충 필름 제작	44
(1) LLDPE/방충소재 분말 마스터 배치를 이용한 필름 제작	45
사. 결과 및 고찰	46
2. 한국생산기술연구원 (주관기관) - 2차년도	47
가. 방충 기피제 및 항균제의 담지체로서 미세기공 구조체 제조(방출) 기술 최적화 ·	47
(1) 메조기공 구조체의 표면 개질을 통한 방충 기피제 도입량 제어 연구	47

(2) 가혹조건에서 방충분말 소재로부터 방충기피제의 방출 거동 분석 연구	54
(3) 제조공정 변수의 제어에 의한 방충분말 소재의 물성 조절 연구	55
나. 협동기관과 연계하여 마스터배치 및 포장 필름의 시제품 제작	56
(1) 이축압출기 또는 미니배치믹서를 활용한 마스터배치 시제품 제작	56
(2) 파일럿 수준의 블로운 압출 필름 제조기를 활용한 포장 필름 시제품 제작	56
다. 협동기관으로부터 확보된 다기능성 다층 필름을 활용한 식품 포장 시스템 개발	57
(1) 최종 식품 포장재의 투과성 및 기계적 물성 분석 평가	57
라. 결과 및 고찰	63
3. 한국생산기술연구원 (주관기관) - 3차년도	64
가. 협동기관과 연계하여 다층 포장필름의 시제품 제작	64
(1) 이축압출기 또는 미니배치믹서를 활용한 마스터배치 시제품 제작	64
(2) 파일럿 수준의 블로운 압출 필름 제조기를 활용한 포장 필름 시제품 제작	66
나. 방충나노분말 및 다층필름의 특성분석 및 방출 기술 최적화	66
(1) 가혹조건에서 제조된 방충다층필름으로부터 방충기피제의 방출 거동 분석 연구	66
(2) 제조공정 변수의 제어에 의한 방충나노분말 소재의 물성 조절 연구	71
다. 다층 포장필름의 기계적 물성분석 및 안전성분석 평가	75
(1) 최종 식품 포장재 기계적 물성 분석 평가	75
(2) 최종 식품 포장재의 안전성 분석 평가	77
라. 결과 및 고찰	78
4. 고려대학교 (제 1협동) - 1차년도	79
가. 주요 식품피해 해충 중 선정 및 생태, 행동학적 특성 연구	79
(1) 주요 식품 침입 대상 해충 중 분석 및 선정 후 대상 해충의 대량사육 및 연령 구조 조절	80
(2) 대상 해충(화랑곡나방) 종의 발육단계별 생태, 행동학적 특성 연구 : 발육 단계 별 포장지 가해 양상 및 침입 경로 분석	80
나. 대상 해충에 효과적인 기피물질 스크리닝 및 선발	81
(1) 천공테스트, 기피-분산 분포 테스트 등을 통한 기피물질 후보군 탐색, 선발 및 조합	81
(2) 한약재 적용 후보군 선발	84
다. 대상 해충의 전반적인 발육단계(유충, 성충)에 대한 방충 기피효과 검증	85
(1) 선발된 기피물질 후보군의 1차 적용 소재에 대한 기피효과 검증	86
(2) 기피물질 적용농도, 적용방법, 적용위치, 포장재 종류에 대한 대상 해충의 천공, 기피효과 평가	87
라. 결과 및 고찰	88
5. 고려대학교 (제 1협동) - 2차년도	89
가. 대상 해충 종의 생태, 행동학적 특성 연구	89
(1) 대상 해충의 대량사육 및 연령구조 조절	89
(2) 대상 해충의 발육 단계별 포장지 가해 양상 및 침입 경로 분석	90

나. 대상 해충에 효과적인 기피물질 스크리닝 및 선발	93
(1) 천공테스트, 기피-분산 분포 테스트 등을 통한 기피물질 후보군 탐색, 선발 및 조합	93
(2) 포장재 적용 후보군 선발 및 방충 기피물질의 최적 조성물 개발	96
다. 대상 해충의 전반적인 발육단계(유충, 성충)에 대한 방충 기피효과 검증	99
(1) 기피물질 적용방법에 따른 기피효과 분석	99
(2) 기피물질 적용농도, 적용방법, 적용위치, 포장재 종류에 대한 대상 해충의 천공 및 기피효과 평가를 통한 적용 포장재 선발	101
라. 방충 포장재 효과 극대화를 위한 외부 환경 인자 탐색	104
(1) 식품의 유통과 소비과정에서 해충의 발생 환경인자 탐색	104
(2) 식품 포장재 내부로 해충의 유입 발생 경로 탐색	104
(3) 해충에 의해 식품에 미치는 영향 탐색	104
마. 결과 및 고찰	105
6. 고려대학교 (제 1협동) - 3차년도	106
가. 대상 해충의 전반적인 생육단계(유충, 성충)에 대한 방충 기피효과 검증	106
(1) 공시충의 대량사육 및 연령구조 조절	106
(2) 기피물질 적용방법에 따른 기피효과 분석	107
나. 기피물질 후보군을 이용하여 제작된 시제품에 대한 해충 기피효과 분석	109
다. 기피물질 후보군을 이용한 최적 방충 조성물 개발	111
라. 개발된 다기능성 다층 필름을 이용한 식품 포장 시스템 개발	112
(1) 선발된 기피물질의 적용방안 최적화 연구	112
(2) 최종 포장재 시제품 및 이를 적용한 제품에 대한 유통 환경 하에서 해충 기피 효과 분석	114
마. 결과 및 고찰	118
7. (주)에코웰 (제 2협동) - 1차년도	120
가. 주관기관에서 선정한 방충 기피제와 향균제의 상용성 등 최적화 연구	120
(1) 향균 지속성과 고온 안정성 평가를 통해 방충 기피제에 가장 적합한 향균제 선정	120
(2) 유기, 무기, 천연 향균제 연구를 통해 선별	120
나. 인체안전성과 내구성이 우수한 무기계 향균제를 중심으로 마스터배치 개발	123
(1) 액상 및 파우더 타입의 기피제와 은계 향균제 시편 제작	123
(2) 마스터배치의 향균력 테스트	124
(3) 파우더 타입의 기피제와 은계 향균제 마스터 배치 제작	126
(4) 마스터배치의 물성 평가	126
(5) 마스터배치의 향균력 테스트	127
(6) 방충/향균 마스터배치의 향균 지속성 테스트	130
다. 방충 기피제 및 향균제와 고분자수지(PP)의 마스터 배치 연구	131
(1) 방충기피제 마스터배치의 혼입률	131
(2) 방충기피제 마스터배치의 내열안정성	13
(3) 방충 기피제 마스터배치의 균질성	131

(4) 방충기피제 마스터배치 및 방충/항균 마스터배치의 유해물질 안전성.....	132
라. 결과 및 고찰	132
8. (주)에코웰 (제 2협동) - 2차년도	134
가. 항균 마스터배치 적용 항균제 추가 선정	134
(1) 국산 항균제 선정 및 테스트 진행	134
(2) 국산 항균제 적용 샘플 항균 테스트	135
(3) 국산 항균제 적용 검토 결과	136
나. 방충 기피제 및 항균제와 고분자수지의 마스터 배치 연구	136
(1) 방충 기피제 분말의 미분화 및 분체 작업	137
(2) 방충 기피제 적용 마스터배치 제작	137
(3) 항균 마스터배치 제작	138
(4) 항균 및 방충 마스터배치를 이용한 고분자 수지 시편 제작	138
(5) 10% 항균 및 방충 마스터배치 적용 PP 시편 항균테스트	139
(6) 10% IM10D-L 항균마스터배치와 다양한 고분자수지의 항균 시편 제작 및 항균테스트 ..	141
(7) 방충 마스터배치를 이용한 다층 필름의 항균성 평가.....	142
다. 항균 마스터배치의 분산안정성, 내구성 및 유해물질 안전성 평가	144
(1) 항균 마스터배치의 항균제 균질성	144
(2) 항균마스터배치를 적용한 항균 PP시편의 공인기관 항균력 테스트	144
(3) 항균제 및 항균 마스터배치를 적용한 항균 PP의 유해물질 안전성	145
라. 결과 및 고찰	146
9. (주)에코웰 (제 2협동) - 3차년도	147
가. 항균 및 방충 마스터배치 제작	147
(1) 최종 적용 항균제 선정	147
(2) 방충 및 항균 마스터배치 시제품 제작	147
나. 방충 / 항균 마스터배치를 적용한 다층 필름의 항균력 평가	150
(1) 항균 필름 제작에 필요한 함량 결정 테스트	150
(2) 1차 제작 LLDPE 방충 및 항균 봉투의 항균력 평가	151
(3) 2차 제작 LDPE 방충 / 항균 필름의 항균력 평가	152
(4) 최종 제작 방충 / 항균 식품 포장봉투의 항균력 평가	153
다. 방충/항균 다층필름의 정량적 개발 목표치 평가	155
(1) 활성성분의 혼입률 평가	155
(2) 내열 안정성 평가	155
(3) 균질성 평가	156
(4) 유해물질 안전성 평가	157
(5) 다기능성 다층필름의 항균력 평가	158
(6) 방충/항균 다층필름의 항균 지속성 평가	159
(7) 방충/항균 다층필름 포장지의 이취평가	161
라. 결과 및 고찰	163

10. (주)에이유 (제 3협동) - 1차년도	165
가. 포장재 원료수지 측면의 방충기능 자료 조사 분석	165
나. 포장재 개발 최적화를 위한 원료 및 가공 조건 설정	165
다. 방충, 향균 필름의 제조 및 특성 분석	167
(1) 필름의 제조	167
(2) 필름의 기계적 물성 측정.....	168
(3) 필름 표면 관찰	69
라. 결과 및 고찰	169
11. (주)에이유 (제 3협동) - 2차년도	170
가. 단일공정을 이용한 3층 필름의 최적 생산 조건 연구	170
(1) IPP 공압출 방식의 단일공정 및 다기능 3층 필름 개발	170
나. 공정을 단순화 시킨 IPP 공압출 방식의 다층필름 개발	174
(1) 다층 방충 필름의 제조	174
다. 포장재 안전성 및 특성 분석	175
라. 결과 및 고찰	177
12. (주)에이유 (제 3협동) - 3차년도	178
가. 단일공정을 이용한 다층 필름의 최적 생산 조건 연구	178
(1) IPP 공압출 방식의 단일 공정의 다층 방충·향균 필름의 제조	178
(2) 다층 방충·향균 필름의 식품 포장지 적용화	184
(3) 식품 포장지 적용 시제품	189
나. IPP 공압출 방식의 단일 공정의 다층 방충·향균 필름의 제조	191
다. 포장재 안정성 및 특성 분석	192
라. 결과 및 고찰	193
13. 사업의 최종 결론	195
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	196
1 절. 연구개발목표 달성도 및 관련분야 기여도	196
2 절. 평가의 착안점	202
3 절. 정량적 개발 목표치 및 평가 항목.....	204
제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획	211
1 절. 연구개발 성과	211
2 절. 성과활용 계획	220
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	224
제 7 장 연구시설·장비 현황	225
제 8 장 참고문헌	225

제 1 장 연구개발과제의 개요

1 절. 연구개발 필요성

- 전 세계적으로 식품 산업이 발달함에 따라 식품의 맛과 질에 대한 소비자의 요구가 증대되고 있으며, 전반적으로 식품의 종류가 다양해지고 소비자의 식품 안전성에 관한 관심이 증가되고 있다.
- 또한 현 정부에서 집중 육성하고 있는 “한식의 세계화”를 달성하기 위해서는 해외현지 및 국내 등 어디에서나 식품에 대한 안전성이 우선적으로 고려되어지고 있다.
- 그러나 최근 국내에서는 과자, 면류 등 포장재 안에서 해충(화랑곡나방 유충 및 성충)이 발견됨에 따라 포장재를 뚫고 식품으로 침입하는 해충에 대한 소비자의 위생안전성에 대한 우려가 증가되고 있다.
- 이에 대해 대부분의 국내 식품업계에서는 식품 본연의 품질을 보호하기 위해 관련 기술력의 확보와 제품의 질을 향상시키기 위해 자체 노력을 기울이고 있다.
- 즉, 식품포장 제조 공정 중에 발생하는 해충 혼입을 방지하기 위해 공장 내 살균이나 해충 방제 설비를 마련하여 안전성을 확보하고자 노력하고 있으나 식품의 유통과 소비과정 중에 발생하는 해충의 침입에 대한 방안은 마련하지 못하고 있다.
- 현재에도 식품 내 해충의 유입으로 인한 안전성 측면에서 계속적으로 각종 언론매체에서 기사화되고 있다.



그림1. 쌀새우깡-화랑곡나방

[최근 식품 내 해충의 유입 관련 기사 목록]

	기사 내용	언론매체	기사게재일
1	화랑곡나방 애벌레, ‘컵라면·알루미늄’ 뚫는 강력한 해충	메디컬투데이	2010.11.09
2	‘귀우깡’에서 ‘애벌레 라면’까지, 농심 “화랑곡 나방 때문에” 울상	스포츠서울	2010.10.22
3	새우깡 소매점 판매단계서 화랑곡나방 유충 유입	메디컬투데이	2010.08.25
4	새우깡 벌레, 판매단계서 혼입된 화랑곡나방 유충 (그림1)	아시아투데이	2010.08.24
5	대형유통업체 냉장진열대 권장 적정온도 준수 소홀	대전일보	2011.02.18
6	농심 쌀새우깡 나방 유충… “유통단계서 혼입된 것”	뉴시스헬스	2010.08.24
7	‘화랑곡나방이 뭐길래?’ 식품업계 ‘벌벌’	소비자가 만드는 신문	2009.02.19
8	이물질 신고하면 바보… 업체 죄없다?	스포츠서울	2010.12.30
9	잇을 만하면 나타나는 공포의 ‘쌀벌레’ 정체는?	대전일보	2010.10.22
10	농심 ‘육개장’, 애벌레 발견 ‘충격’… 농심측 “도의적 책임	마이데일리	2010.10.22

	느껴”		
11	롯데제과 ‘칙촉 잔혹사’… “벌레가 튀길래”	브레이크뉴스	2010.09.20
12	농심 새우탕서 개미 수십마리 ‘충격’… 쌀새우깡 벌레까지(그림2)	메디컬투데이	2010.08.13
13	‘바퀴 신라면, 나방 짜파게티’… 제조·유통 문제 아니다	노컷뉴스	2008.07.02
14	비닐, 포일도 뚫는 식품 해충의 힘	연합뉴스	2009.08.11
15	식품용 포장재, 다층포장재가 해충 유입 차단효과 더 크다!	헬스코리아뉴스	2009.07.31

- 소비자 측면의 현 유통과정에서 식품포장 내의 해충의 혼입은 소비자 불만과 더불어 제품을 생산하는 기업 이미지를 하락하는 원인이 되고 있다.
- 이에 최근 화랑곡나방, 수시렁이와 같은 해충이 식품 내 유입으로 인한 문제 등 사회적 이슈가 되고 있는 가공식품의 문제를 해결할 수 있는 식품 포장재 또는 포장 기술의 개발이 시급한 실정이다.
- 특히, 화랑곡나방(Indian meal moth)의 경우 전 세계적으로 다양한 종류의 식품 및 저장물에 막대한 피해를 야기하고 경화된 입술과 강력한 턱으로 포장지를 직접적으로 천공하여 제품으로 유입, 제품을 오염시키는 성향이 가장 커 국내 식품제조, 가공회사 제품(스넥, 면, 제과 등)들의 곤충이물관련 클레임 중 70~80%를 차지하는 주요 저장해충 중으로 제품으로의 침입을 억제하고 감소시키기 위한 기피물질의 성능시험을 위하여 화랑곡나방을 대상 해충으로 선택한 것은 매우 적절하다고 판단 되어진다.
- 또한 한국의 식품이 세계시장에서 경쟁력을 갖기 위해서는 효율적으로 해충 침입을 방지할 수 있는 식품포장 측면의 관리체계가 마련되어야 한다.
- 따라서 본 연구에서는 식품 포장의 해충 유입으로 인해 국민 건강에 위해를 줄 수 있는 위험요소와 국내 식품업계의 해충으로부터 입는 피해를 줄이기 위해 해충 유입을 방지하는 식품 포장 기술 개발을 수행하고자 한다.



그림2. 컵라면-다듬이벌레

2 절. 문제점 및 전망

- 해충의 생태, 행동학적 특성은 어느정도 연구가 진행되어 방충용 기피제에 대한 효과가 이미 연구가 진행되어졌으나 해충의 생태, 행동학적 특성을 충분히 고려한 방충 포장재를 개발하는 데에는 한계가 있다.
- 그 이유는 일반적으로 효과가 있을 것으로 예상되는 기피제를 활용한 식품 포장재 필름생산 기술은 특허출원은 일부 되어 있으나 제품에 실제 적용할 방충용 기피제를 선택하기 어렵고 이를 효과적으로 적용할 실질적인 현장 기술은 아직 전무한 실정이다.

- 국내 Y대학의 특허에서는 기존 포장 필름에 방충 기피제의 코팅으로 이를 해결하려 하였으나 다양한 식품 포장재에 적용하기는 어려우며 또한 이취 문제가 발생될 것으로 예상된다.
- 국내 N기업의 특허에서는 방충 기피제를 캡슐화하여 이를 식품 포장재 필름에 적용하려고 하나 캡슐 막 소재가 주로 멜라민 또는 폼알데히드를 사용함으로 인해 식품 포장재에 적용하기 어려운 점이 있다.
- 국내 H기업의 특허에서는 방충 기피제를 무기계 다공질에 코팅하여 마스터배치를 제조후 이를 T-다이 압출기를 이용하여 포장 필름을 생산하려고 하나 중소기업체의 T-다이 압출기 사용에 대한 한계 등 적용에 어려움이 따르고 있다.
- 따라서 본 과제에서는 이러한 제약을 극복하고 방충 뿐만 아니라 항균 기능까지도 동시에 구현되는 새로운 해충 유입 방지용 식품 포장재의 개발을 수행하였다.
 - 효과적인 해충 기피물질의 탐색 및 주요 저장해충을 이용한 효과검증기술 확립, 검증된 기피물질을 적용한 포장재의 주요 저장해충을 이용한 해충침입억제 효율검정기술 표준화
 - 방충 및 항균제의 기능을 극대화할 수 있는 미세기공 구조체 및 마이크로캡슐의 도입
 - 미세기공 구조체 및 마이크로캡슐을 이용한 방충, 항균 기능의 마스터배치 제작
 - 다층 필름 디자인을 통한 식품 포장재용 고기능성 다층 필름 제작
- 이는 향후 해충으로 부터 식품 포장의 불안적인 요소를 탈피시켜 소비자들에게 식품의 안전성에 대한 신뢰감을 부여할 수 있으며, 특히 방충 포장재에 대한 국가적 인식제고를 극대화 할 수 있다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

1 절. 국내외 현황

1. 해외 기술 현황

- 미국, 일본, 캐나다 등 선진국에서 방충용 식품 포장재에 관한 연구가 일부 진행되어 지고 있으나 아직은 눈에 띄는 결과를 얻고 있지 못한 실정이다.
- 또한 연구분야도 식품에 피해를 입히는 해충의 생태학적 연구 및 해충에 대한 기초적인 기작을 분석하는 연구가 주로 진행되고 있다.

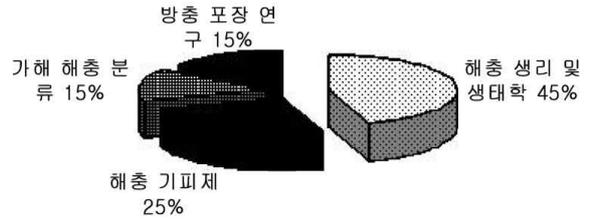


그림3. 해외 방충포장 관련 연구 현황(출처, 식약청 연구보고서, 2009년)

2. 국내 기술 현황

- 국내에서도 식품에 대한 이물문제는 식품기업이미지 및 매출과 직결되는 문제이므로 자체적 노력을 통한 식품 내 이물 유입 방지 노력이 이루어지고 있으나, 포장재 개발을 통한 해충방지 기술은 미약한 상황이다.
- 또한 해외동향과 마찬가지로 대부분의 연구가 포장재 외적인 측면에서 해충 생태학적 측면과 이를 방제하고자 하는 해충 기피제에 대한 연구만이 소수 이루어지고 진행되고 있다.
- 이에 식약청에서는 문제의 심각성을 인식하고 2008년도에 “해충 유입 차단을 위한 포장재 안전관리 방안 연구”를 용역연구개발과제로 발주하여 2009년도에 연세대학교에서 수행한 결과보고서를 발표하였다.
- 연구내용으로는 주로 방충포장재의 국내외 연구동향, 해충의 피해 발생여부 조사분석, 해충의 침입형태와 성향 분석, 식품포장재의 재질, 두께 및 밀봉방법 등에 따른 해충 침투 연구, 해충 유입 차단을 위한 포장재 안전관리 가이드라인 마련에 대하여 보고하였다.
- 또한 식약청에서 전담하고 있는 “기후변화대응 식품안전관리연구” 사업단의 3-6 세부과제인 “기후변화대응 신소재 포장 기술 개발”에서 제시하고 있으나 그 기술은 방충제의 코팅을 통한 접근법을 이용하고 있다.



그림4. 국내 방충포장 관련 연구 현황(출처, 식약청 연구보고서, 2009년)

- 현재까지도 단순히 기존의 포장 재질, 두께에 초점을 맞추어 연구가 진행되어 성과가 미흡하며, 저장해충의 생태, 행동학적 특성을 바탕으로 대상 저장해충이 식품을 가해하기 어려운 환경을 조성(방충필름 개발 등)하려는 연구는 미진하여 뚜렷한 성과를 보이고 있지 않고 있다.

2 절. 기술개발 현황

1. 특허분석

가) 특허분석 범위

대상국가	국내, 국외(미국, 일본, 유럽)
특허 DB	특허정보원 DB(www.kipris.or.kr), Aureka DB
검색기간	최근 5년간
검색범위	제목 및 초록

나) 특허분석에 따른 본 연구과제와의 관련성

개발기술명	해충 유입방지 신소재	신소재 이용 방충기능 포장재	
Keyword	Anti insect, Packaging, Masterbatch	Anti insect, Packaging, Food, Safety	
검색건수	22	49	
유효특허건수	7	7	
핵심특허 및 관련성	특허명	방충입자를 포함하는 방충 필름용 마스터배치 및 이를 포함하는 방충 필름	페퍼민트오일, 캐러웨이 오일 및 겨자유가 코팅된 방충 포장재
	보유국	한국	한국
	등록년도	2010	2010 (공개)
	관련성(%)	50%	60%
	유사점	정유성분을 다공성 물질에 함침하는 마스터배치 제조 및 표면 코팅 필름	방충기능이 있는 식물 정유 성분 그 포장재 제조
차이점	정유성분을 서서히 방출시키기 어렵고, T-다이 방식의 3층 공압출 필름제조 방식으로 방충 포장재로 적용 어려움	코팅 포장재로 유효기능 지속효과 기간이 짧고, 코팅처리에 의한 이취문제 가능성이 있음	
핵심특허 및 관련성	특허명	방충용 에셀살 오일 조성물	곤충 기피물질을 이용한 마이크로 캡슐
	보유국	한국	한국
	등록년도	2010	2011
	관련성(%)	50%	40%
	유사점	방충기능이 있는 식물성 정유성분 혼합 사용	사향초유 정유성분인 티몰(Thymol)과 계면활성제인 소듐 라우릴 설페이트(Sodium Lauryl Sulfate)을 이용한 마이크로 캡슐
차이점	개미, 화랑곡나방 방충효과인 정유조성물로 포장재에 적용하기 위해 마스터배치 개발이 필요함	정유를 사용한 점에서 유사할 수 있지만, 단일정유를 사용하였고, 캡슐화한 점에서 상이함	
핵심특허 및 관련성	특허명	방충, 방균 및 항산화 효과를 가지는 천연 식물성 정유 조성물 및 이를 포함하는 저장 농산물 품질 보존제	과실보호용 방충효과를 갖는 과수봉지용 방충 조성물의 제조방법과 그에 따른 과수봉지
	보유국	한국	한국

	등록년도	2010	2011 (공개)
	관련성(%)	60%	50%
	유사점	방충, 방균 및 항산화 효과가 있는 식물성 정유 조성물 사용	방충 효과가 있는 식물성 정유 조성물 사용
	차이점	다층필름을 이용한 방충효과, 투습, 투기 등 내용물인 식품의 보존 효과는 적용하지 않음	과수 봉지로서 밀폐되어 있고, 내용물 품질 보존효과가 있어야 하는 식품포장재와는 적용분야가 상이
핵심특허 및 관련성	특허명	곤충기피물질을 이용한 마이크로 캡슐	방충용 다층 필름
	보유국	한국	한국
	등록년도	2010 (공개)	2010 (공개)
	관련성(%)	60%	50%
	유사점	곤충기피 기능이 있는 정유성분을 마이크로캡슐화 기술	PET(폴리에틸렌테레프탈레이트)와 PEN(폴리에틸렌나프탈레이트)를 이용한 2층 필름 제조
차이점	포름알데히드계를 이용한 캡슐 막 재료를 사용함에 따른 제품 적용 한계	빛의 파장에 의해 모여드는 해충의 방제효과로 천연 정유 성분 사용과는 상이함	
핵심특허 및 관련성	특허명	Natural essential oil sanitary insect pest pellant and its use	방충 탈취성 포장재
	보유국	USA	일본
	등록년도	2006	2006 (공개)
	관련성(%)	50%	40%
	유사점	방충 기피성능을 가진 함유한 실리카겔을 펠릿, 레진, 필름에 적용시킨점	제올라이트, 활성탄, 실리카겔 등의 다공질 무기물에 피레스 로이드계 화합물 담지를 통한 포장재 개발
차이점	클로로포름등 유해물질을 사용함으로써 이취 섭취 등의 문제로 인해 천연 정유 성분 사용과는 상이함	피레스 로이드계 화합물을 수분산액과 혼합하여 다공성 무기물 소재에 담지하는 기술로 천연 정유 성분과는 상이함	
핵심특허 및 관련성	특허명	Method for admixing plant essential oils to coatings for the purpose of repelling insects	방충입자를 포함하는 방충 필름용 마스터 배치 및 이를 포함하는 방충필름
	보유국	USA	한국
	등록년도	2009	2008 (공개)
	관련성(%)	50%	30%
	유사점	방충기능이 있는 식물성 정유성분 사용	다공성 무기입자를 사용하여 방충 입자를 형성 후 포장재 개발
차이점	이를 활용한 코팅의 기술 개발로서 마스터배치를 활용하는 필름 개발의 기술과는 다르다는 점에서 연구개발 목표가 상이	해충기피제가 담지된 다공성 물질 표면에 무기입자가 코팅된 기술로 현 과제와는 상이함	
핵심특허	특허명	곤충 기피물질을 이용한 마이크로 캡슐	다공성 무기물을 이용한 방충 필름의

및 관련성			제조 방법
	보유국	한국	한국
	등록년도	2011	2006 (공개)
	관련성(%)	60%	30%
	유사점	해충 기피성능이 있는 정유 성분을 마이크로캡슐화	다공성 무기물에 휘발성 방충제를 방충제의 기화점 이하의 온도에서 담지시켜 방충성 무기재료를 개발
차이점	포름알데히드계를 이용한 마이크로캡슐화 기술을 이용함으로써 제품적용에는 한계	휘발성 방충제는 천연 유래 정유와 상이함	

- 1) keyword는 검색어를 의미하며, 검색건수는 keyword에 의한 총 검색건수를, 유효특허건수는 검색한 특허 중 핵심(세부)개발기술과 관련성이 있는 특허를 의미
- 2) 핵심특허는 개발기술과의 관련성이 높고 인용도가 높은 특허를 기준으로 분석

다) 특허분석 측면

- 기존 특허 현황의 경우 현재 해충 방제를 위해 포장재 외적인 측면에서 기존의 화학적 해충 살균제를 친환경적인 물질로 대체하고자 하는 분야의 결과를 보여주고 있다.
- 그 중 일부 특허는 주로 방충 소재 관련하여 정유물질의 조성 배합 분야에 치중되어 있고 실제 포장재에 적용을 할 수 있는 마스터배치 원료 제조 단계까지 도달하지 않았다.
- 또한 기존 포장재 특허는 유효 방충 활성이 적정하지 않고, 실제 산업화에 적용할 수 있는 다층 포장재, 물성 및 품질 유지, 내용물인 식품의 품질 유지를 위한 기능이 포함되어 있지 않아 제품화에 어렵다.
- 본 연구과제에서는 원료 마스터배치를 제조하고 그 효능을 장기간 유지하기 위한 다공성 소재에 의한 서방성 기능을 유지할 수 있는 원료소재 개발을 수행하고 또한 방충, 향균의 유효특성 뿐만 아니라 포장재에 즉시 적용 가능한 수준으로 물성 및 품질 특성을 유지할 수 있는 기능성 다층 필름에 대한 특허 등을 출원하였다.
- 또한 기존 합지 공정을 대폭 줄인 1개 공정으로 합지 필름 제조 기술, T-die 방식이 아닌 하향식 IPP 공압출 생산방식을 적용하고 그 결과물을 특허로 출원 하였다.

2. 논문분석

가) 논문분석 범위

대상국가	미국, 일본, 유럽
논문 DB	Aureka DB, pubmed DB(www.ncbi.nlm.nih.gov), 국회도서관(www.nanet.go.kr)
검색기간	최근 5년간
검색범위	제목, 초록 및 키워드

나) 논문분석에 따른 본 연구과제와의 관련성

개발기술명		해충 유입방지 신소재	해충 유입방지 포장재
Keyword		Anti insect, Packaging, Masterbatch	방충 포장, 해충 포장, anti-insect packaging
검색건수		12	28
유효논문건수		1	2
핵심논문 및 관련성	논문명	해충 유입 차단을 위한 포장재 안전관리 방안 연구	천연 기피물질을 적용한 방충 포장소재 개발
	학술지명	식약청 연구보고서	연세대학교 대학원
	저 자	김재능	김성수
	게재년도	2009	2009
	관련성(%)	70%	60%
	유사점	방충기능 식물정유, 다양한 해충 기피효과	해충의 기피물질을 적용하여 방충 포장소재에 대한 연구
차이점	마스터배치 제조, 포장재 생산기술, 다층포장재, 생산성 제고, 산업화 측면까지 도달하지 아니한 기초연구	다양한 해충들의 특성을 고려한 기피물질의 이용한 포장 소재를 연구 개발	
핵심논문 및 관련성	논문명	Microcapsulation of essential oil for insect Repellent in food packing system	해충 유입 차단을 위한 포장재 안전관리방안 연구
	학술지명	Journal of food science	식약청 보고서
	저 자	Chung.S.K	김재능
	게재년도	2013	2009
	관련성(%)	70%	50%
	유사점	해충의 방제를 위한 에센셜오일의 사용과 포장재의 시스템 개발에 유사점있음	해충의 종로, 포장재별 차단효과 연구 측면에서 유사점 있음
차이점	대상해충에 대한 오일을 1종을 사용하였으며 캡슐을 이용하여 본연구와는 상이함	정유 등 특정 유효성분을 이용한 것이 아니 포장재별, 두께별, 해충 유입에 대한 보고서로 본 연구와는 상이함	

- 1) keyword는 검색어를 의미하며, 검색건수는 keyword에 의한 총검색건수를, 유효논문건수는 검색한 논문 중 핵심(세부)개발기술과 관련성이 있는 논문을 의미
- 2) 핵심논문은 개발기술과의 관련성이 높고 인용도가 높은 논문을 기준으로 분석

다) 논문분석 측면

- 대부분의 기존 논문은 주로 방충 기능이 있는 원료 정유 성분 탐색과 이를 이용하여 해충 기피효과를 포장소재에 적용이 미흡한 수준이었으나 과제의 수행을 통해 이를 극복 하였다.
- 본 연구과제에서는 포장재 시제품 생산, 원료소재별 유효기능 발현, 포장재의 산업화 수준 까지 연구개발하여, 식품 포장재로 사용될 수 있는 기존 범용플라스틱 수준의 물성과 shelf-life 연장 능력을 포함하는 방충 기능 포장재의 연구방향으로 연구를 추진하여 연구결과물 등을 다양한 국내외 관련 학회지에 게재하였다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 연구목표 및 내용

1. 한국생산기술연구원 (주관기관) - 1차년도

가. 방충 나노분말 담체 소재에 대한 자료조사 및 분석

(1) 메조기공 실리카

메조기공 물질이란 IUPAC의 정의에 따라 2~50nm 범위의 균일한 기공을 갖는 다공성 물질을 말하며 대표적으로 합성되어지는 메조기공 물질은 대부분이 메조기공 실리카이다. 이들 메조기공 실리카는 고 비표면적과 고기공 부피를 가지는 것이 가장 큰 특징이다. 1992년 MCM-41 과 MCM-48이라는 이름으로 명명된 메조기공 실리카가 Mobil 사에 의해 합성되어 보고된 바 있다. 이후 다양한 형태를 가진 메조기공 실리카들이 개발되었으며 그 대표적 물질로는 SBA-16, MSU-H, KIT-6, MSU-F 등이 있다.

MCM-41, SBA-3, SBA-15, MSU-H등의 메조기공 실리카는 일차원의 메조 기공들이 규칙적으로 육방배열을 하고 있으며 MCM-48과 KIT-6는 두종류의 메조 기공이 서로 독립적으로 삼차원적으로 연결된 입방구조(cubic Ia3d)를 가지고 있다. 이외에 MCM-50은 층상구조, SBA-1과 SBA-6는 입방 Pm3n 격자구조를 SBA-16은 Im3m 격자 구조를 가진 것으로 알려져 있다.(그림 5)

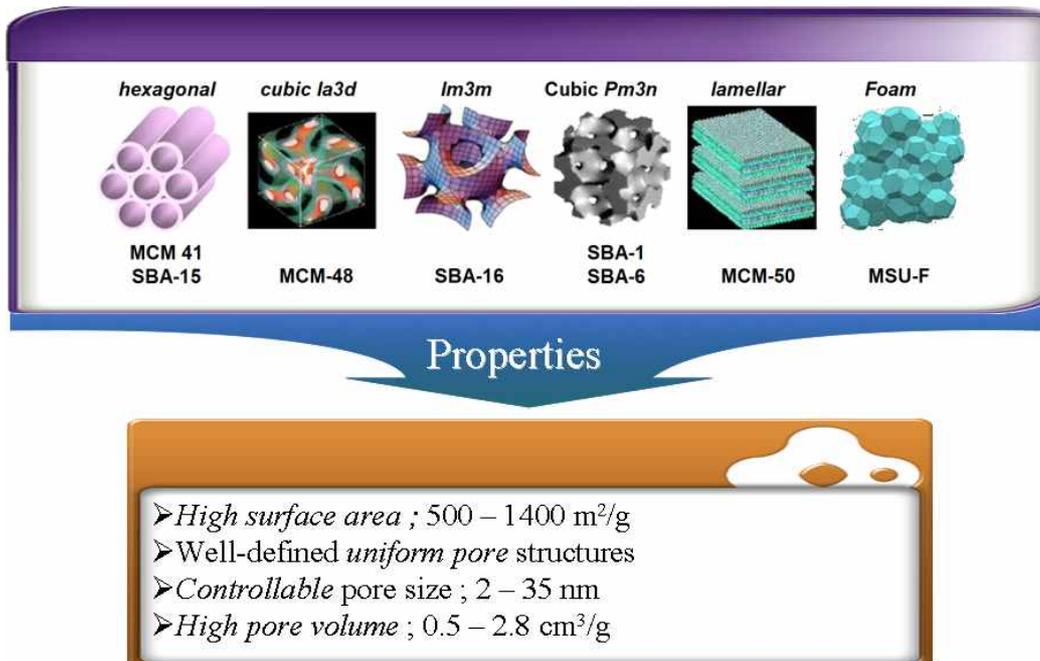


그림 5. 다양한 구조의 메조기공 물질과 특성

이들 메조기공 물질은 대단히 넓은 표면적을 가지며 기공의 크기 및 분포가 균일하다. 또한 이러한 기공의 크기를 손쉽게 조절할 수 있을 뿐만 아니라 기공의 부피 또한 상당히 크

다. MSU-F는 Cellular Foam 구조를 가지며 MSU-J의 경우 원홀 형태의 메조기공을 가지는 것으로 보고 되었다.(그림 6) 이들 두 메조기공 실리카는 다른 다공성 실리카에 비해 상대적으로 큰 비표면적과 기공크기를 가지고 있어 기피제의 담체로써 사용되기에 적합할 것으로 보인다. 메조기공 실리카는 현재 다양한 분야에서 그 적용가능성이 연구되고 있으며 약물 전달체, 흡착소재의 담체, 나노 반응기 및 수소저장용기등과 같은 폭넓은 응용분야를 가지고 있다. 특히 본 연구에서는 해충 기피제의 담체로써 메조기공 실리카를 적용하는 연구를 진행하게 된다.

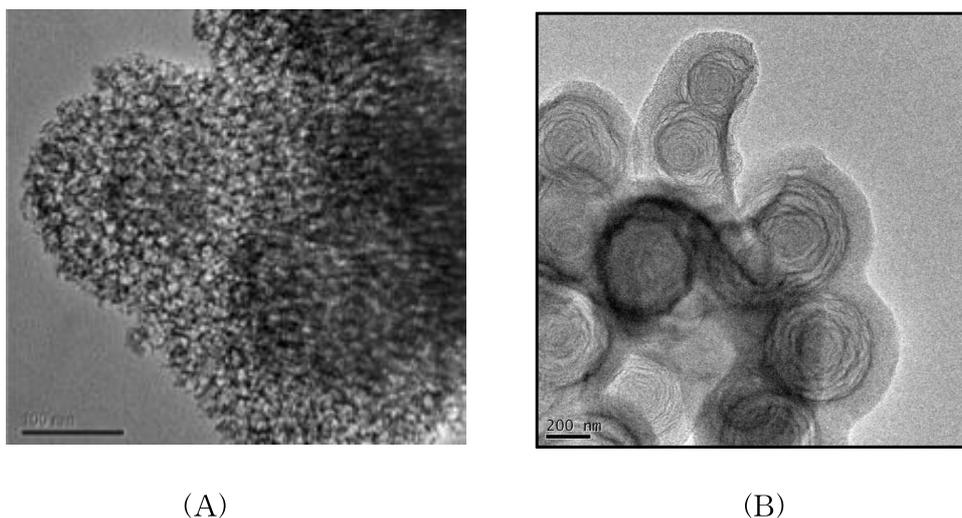


그림 6. (A) MSU-F, (B)MSU-J 메조기공 실리카의 전자투과현미경사진(TEM)

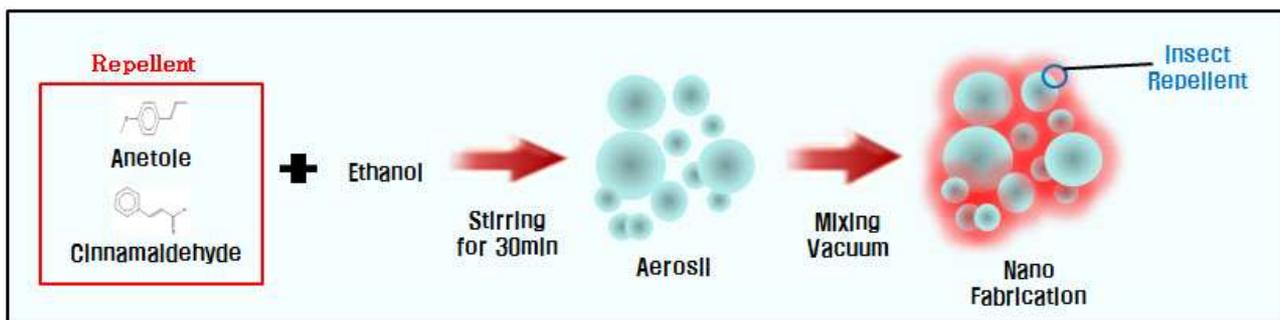


그림 7. 메조기공 실리카 입자의 활용법

(2) Fumed 실리카 입자 (AEROSIL)

이러한 메조기공 구조체중 하나인 AEROSIL (Evonik Industry)은 고온의 조건에서 제조된 실리카 입자로서 상업적으로 제조된 실리카 입자중 꽤 높은 비표면적을 가진 것으로 알려져 있다. 고온의 조건에서 실리콘 테트라클로라이드를 수소와 산소 조건에서 기화시켜 제조하며 그 형태는 비정질의 실리카 나노입자들이 서로 회합하여 기공구조를 이루게 된다. 에어로실은 현재 다양한 분야에 상업적으로 이용되고 있으며 대표적인 예로, 토너, 페인트, 방수제 등이 있다. 본 연구에서는 비표면적이 150~190 m²/g, 기본입자크기가 12nm인 친수성

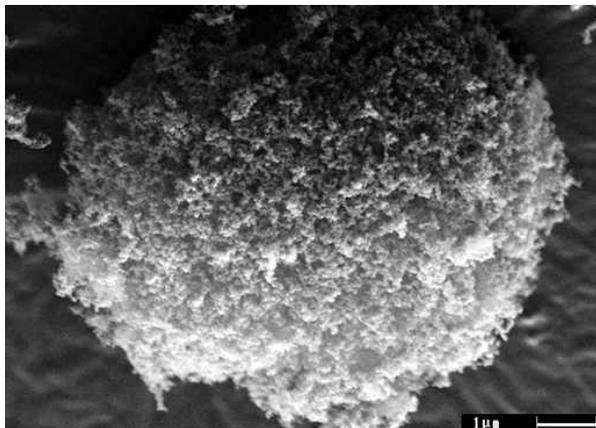
Aerorsil@200을 사용하였다.(그림 8)



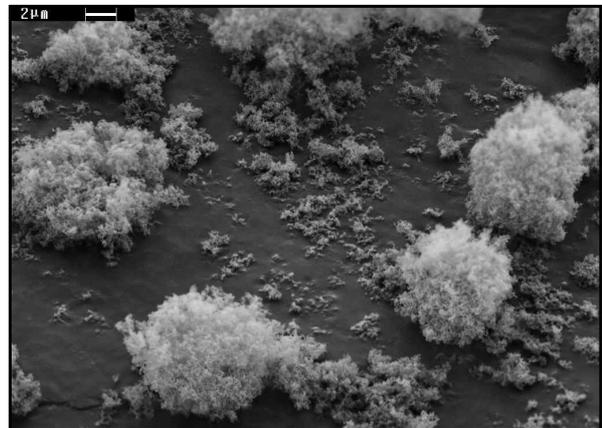
그림 8. AEROSIL@200 입자의 디지털 사진

(3) AEROSIL@200의 특성 분석

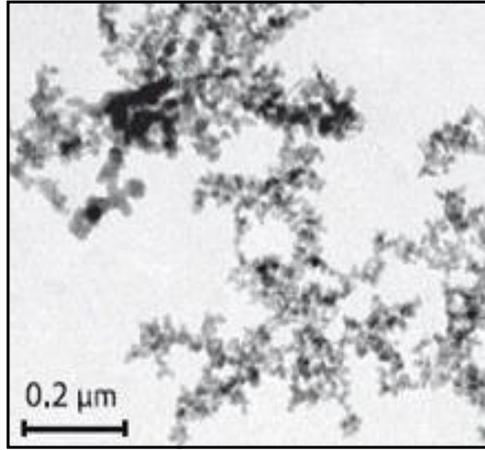
AEROSIL@200의 입자 크기 및 형태를 알아보기 위해 SEM과 TEM 분석을 진행하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 보는 바와 같이 AEROSIL@200 입자의 경우 12nm 크기의 작은 실리카 입자들이 1~2 micron 크기로 회합하여 생성된 다공성을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 상업적으로 얻어지는 AEROSIL@200은 고온에서 분사된 테트라클로라이드가 수소와 산소 조건에서 나노 사이즈의 실리카 입자들을 제조하여 이들 나노 입자가 서로 회합되어 최종적인 구조를 형성한다. 이들 입자의 기공 분포와 부피를 확인하기 위해 N2 흡탈착법을 활용하여 분석하였으며 그 결과 169 m²/g의 비표면적 크기를 가지는 것이 확인되었으며(그림6), BJH 방법에 의해 계산된 기공의 분포는 4~100nm로 넓은 분포의 기공을 가지고 있음을 확인할 수 있다. (그림 9)



(A)



(B)



(C)

그림 9. (A), (B) AR-974의 SEM 사진 및 (C) TEM 사진

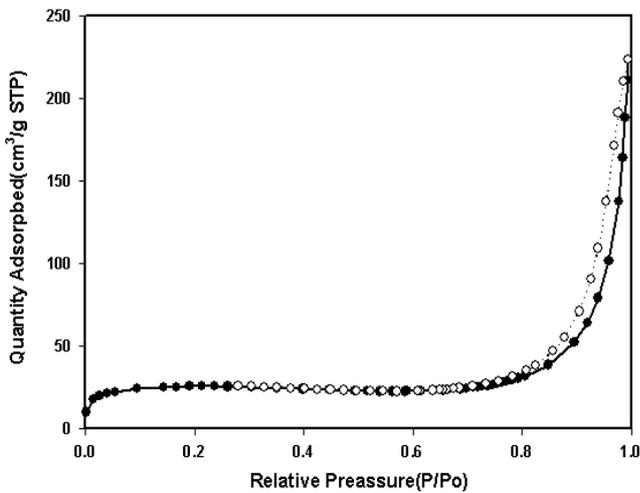


그림 10. AEROSIL@200의 N₂ 등온흡탈착 곡선

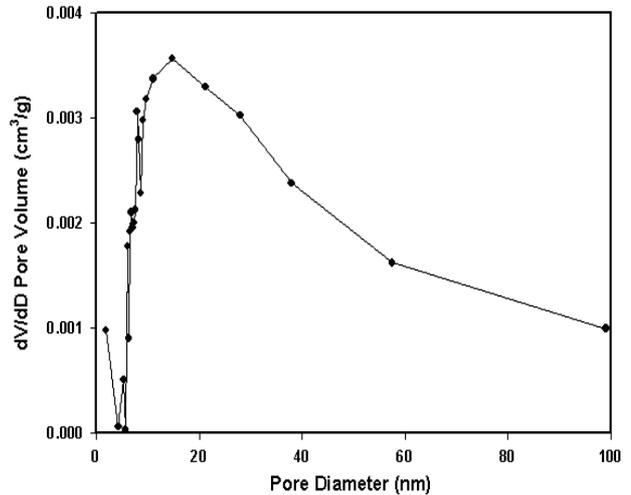


그림 11. AEROSIL@200의 기공 분포

나. 방충 기피제를 포함하는 방충소재 분말의 제조

방충 기피제를 함유하고 있는 방충소재 분말을 제조하기 위해서는 심 물질인 방충 기피제의 기능을 유지하고 심 물질의 효과가 효율적으로 작용하기 위한 캡슐이 필요하다. 이러한 캡슐을 제조하기 위해서는 insitu 중합법과 함침법이 있다. insitu 중합법은 심 물질의 내부 및 외부에서 prepolymer와 같은 반응물질을 공급하여 마이크로캡슐을 형성시키는 방법이며 함침법은 다공성물질에 심 물질을 내부로 함침시켜 마이크로캡슐을 형성하는 방법이다.

본 연구에서는 방충소재 분말을 제조하기 위해 함침법을 이용하여 이러한 소재를 제조하였다. 이러한 방충소재에 대해서는 현재 제품에 실제 적용할 방충용 기피제를 선택하기 어렵고 이를 효과적으로 적용할 실질적인 현장 기술이 아직 전무한 상태이기 때문에 이러한 제약을 극복하고자 함침법을 선택 하였다. 함침에 의해 생성된 방충소재 분말은 고체형태로 성

형이 가능하며 고분자와의 용융혼합 및 사출 성형이 가능하다.

(1) 방충소재 분말의 제조

메조기공 실리카 입자인 AEROSIL@200에 방충 기피제를 함침하는 방법의 개요를 그림 8에 도식화하여 나타내었다. 메조기공 실리카인 AEROSIL@200 입자와 에탄올에 용해된 방충 기피제를 일정량 넣고 혼한 후 고온에서 에탄올을 증발시킨 후 최종적으로 진공건조 함으로써 방충소재 분말이 완성된다.



그림 12. 제조된 방충소재 분말

방충소재 분말에 대한 방충 기피제의 함량을 조절하여 10%, 20%, 30%, 40%, 50%가 함침된 방충소재 분말을 제조 하였다. 대표적으로 KP1-10%가 함침된 방충소재 분말의 제조 방법은 다음과 같다. 100g의 방충 기피제를 200ml의 에탄올에 녹인 용액과 50g의 AEROSIL@200을 섞은 후 용매를 증발 건조하였다. 용매를 증발시킨 방충소재 분말을 100℃에서 진공건조한 후 FT-IR, BET, TGA, TEM 등을 이용하여 방충 기피제의 함침 여부와 함침량 및 형태 등을 분석 하였다.

(2) 방충소재 분말의 특성 분석

그림 9에 방충 기피제 함침에 의해 제조된 방충소재 분말에 대해 FT-IR의 분석을 통하여 AEROSIL@200에 함침된 방충 기피제를 확인할 수 있다. 이에 따라 방충 기피제 함량의 변화에 따라 방충소재 분말을 제조하였으며 그 열적 특성을 TGA를 이용하여 분석하였으며 그 결과를 그림 10에 나타내었다. 200℃ 이상의 온도에서 방충 기피제의 분해가 시작되어 800℃ 이상에서는 방충 기피제가 분해되고 70%의 잔량이 남게된다. 이에 방충소재 분말을 800℃까지 승온함으로써 방충 기피제의 함량에 대해 TGA분석을 통해 확인된 KP1-10wt%, KP2-20wt%, KP3-30wt%, KP4-40wt%, KP5-5-wt%의 함량은 9wt%, 15wt%, 20wt%, 28wt%, 35wt%로 계산되어 표 1에 나타내었다. 즉, 제조 시에 함침 시킨 량과 방충 기피제의 잔량을 고려할 때 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다. 실제 넣어준 방충 기피제의 량에 비해 적은 량이 검출되는 이유는 기피제의 열적 안정성에 의한 AEROSIL@200 내부의 잔류

량에 의해 나타나는 중량 감소로 생각할 수 있다.

그림 11에는 방충소재 분말의 함량별 TEM사진을 나타내었으며 함침 이전의 TEM사진과 비교하여 검게 나타나는 실리카 벽 이외의 중간 음영의 물질이 입자의 중앙에 나타나는 것을 확인할 수 있으며 이는 방충 기피제에 의한 것이다.

각 함량별 방충 기피제가 함침된 방충소재 분말의 비표면적 및 기공 특성을 분석하기 위하여 질소 흡탈착법을 이용하였으며 종류와 결과를 표 2 와 그림 12와 그림 13에 각각 나타내었다. 그림에서 방충 기피제 함침 이후 AEROSIL@200의 기공 부피가 함침 이전의 AEROSIL@200에 비해 상대적으로 감소하는 경향을 보이며 방충 기피제에 의한 AEROSIL@200의 기공이 메워지기 때문이다. 이는 고분자 형태의 방충 기피제에 의해 메조 기공의 표면이 코팅되어 기공의 크기가 줄어들어 기인한다. 또한 기공의 크기 및 분포에서도 60nm~120nm 크기의 다양한 기공이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이는 5nm 이하의 작은 기공들은 방충 기피제의 함침에 의해 닫힌 기공으로 전환되고 비교적 큰 기공들이 대부분 존재하기 때문으로 보인다.

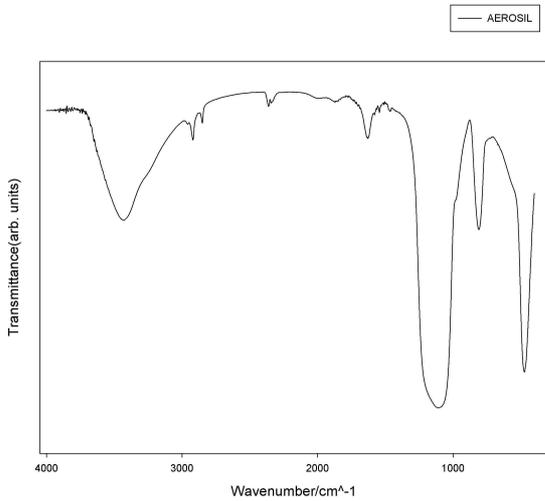


그림 13. FT-IR 특성 분석에 의한 AEROSIL@200내로 방충기피제 도입 확인

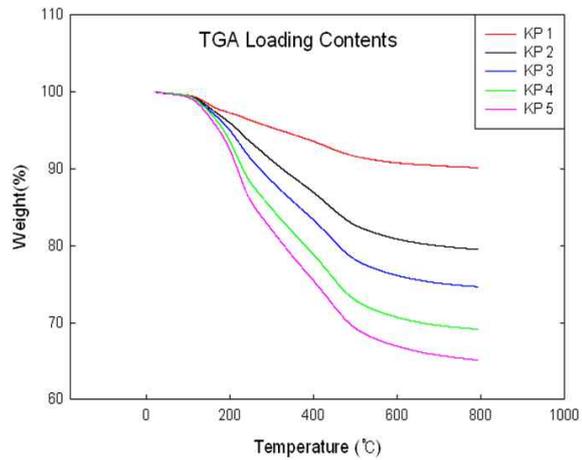
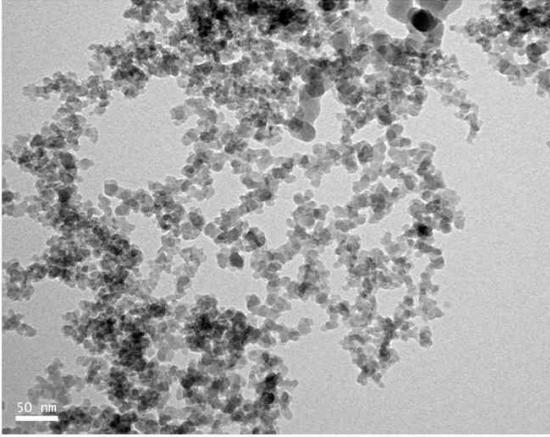


그림 14. 방충 기피제 함량별 방충소재 분말의 도입량 변이

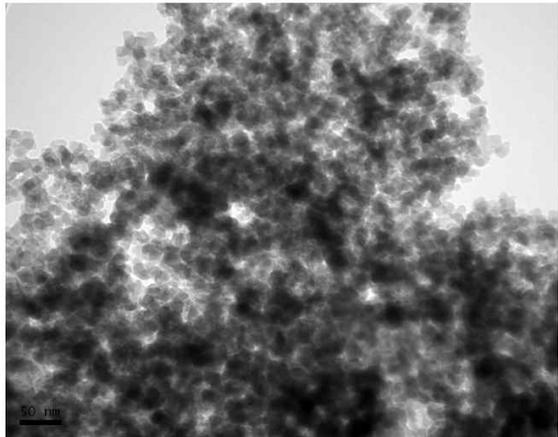
표 1. 방충 기피제 함량별 방충소재 분말 종류 및 함량

Sample name	Replent addition	Loading contents
KP 1	10wt%	9wt%
KP 2	20wt%	15wt%
KP 3	30wt%	20wt%
KP 4	40wt%	28wt%
KP 5	50wt%	35wt%

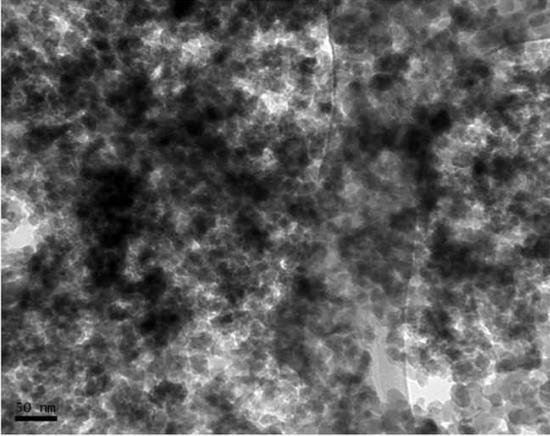
Aerosil



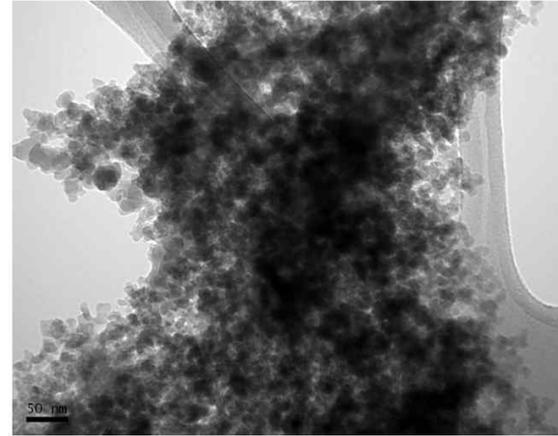
KP 1



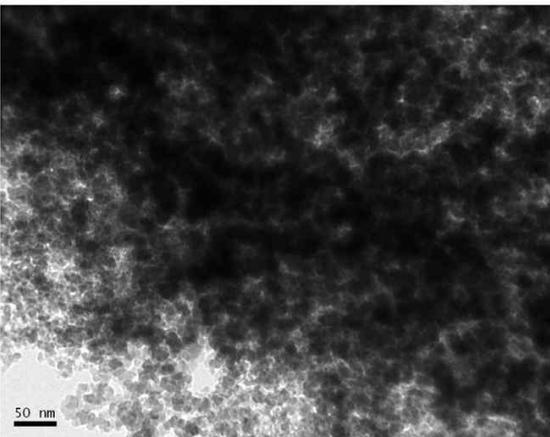
KP 2



KP 3



KP 4



KP 5

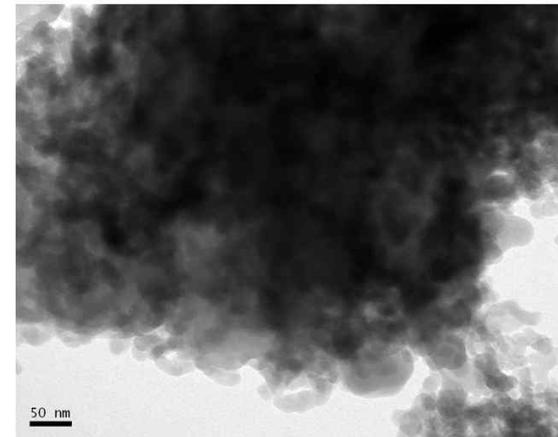


그림 15. 방충 기피제 함량별 방충소재 분말 종류 및 함량(스케일 : 50nm)

표 2. 방충 기피제 함량별 방충소재 분말 비표면적과 기공분포

Sample name	Surface Area	Pore Volume
Aerosil	170.0m ² /g	0.429cm ³ /g
KP1	124.9m ² /g	0.630cm ³ /g
KP2	95.4m ² /g	0.550cm ³ /g
KP3	73.2m ² /g	0.440cm ³ /g
KP4	57.1m ² /g	0.390cm ³ /g
KP5	28.5m ² /g	0.267cm ³ /g

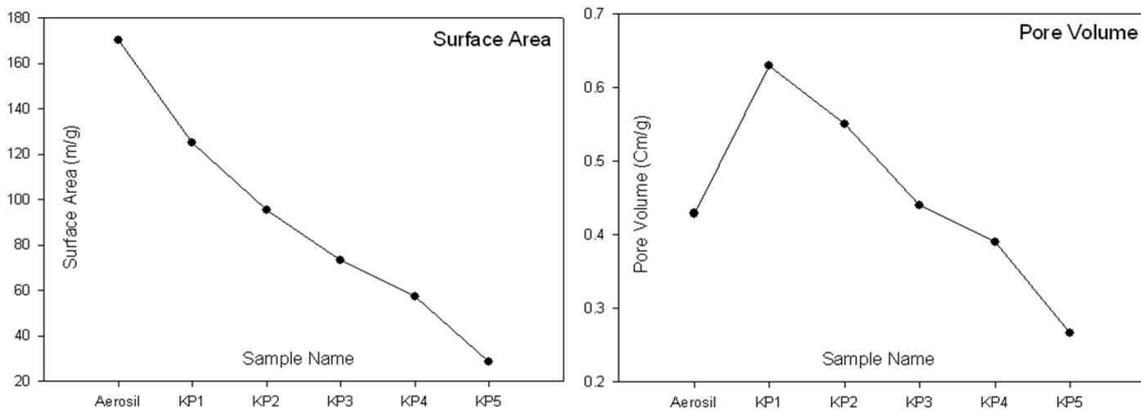


그림 16. 방충 기피제 함량별 방충소재 분말의 비표면적과 기공 분포 비교

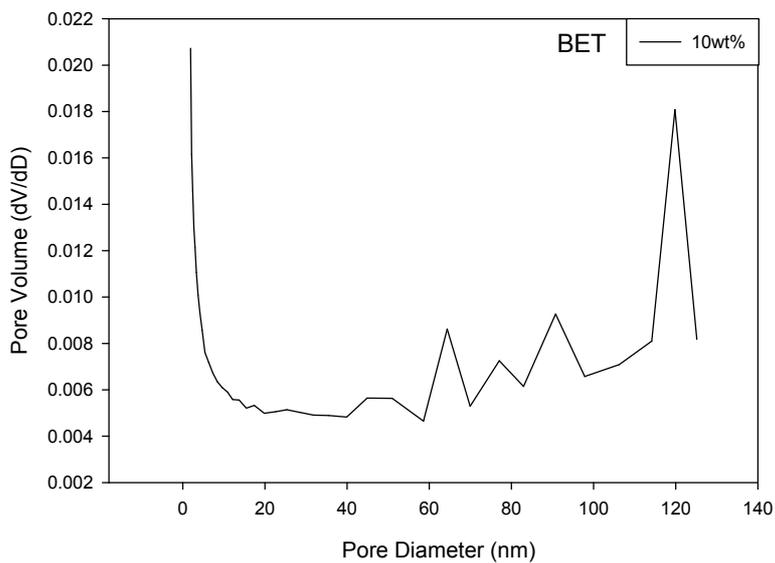


그림 17. KP1-10wt% 의 기공 분포

다. 방충소재 분말의 방충기피제 방출거동 평가

고분자를 이용한 심물질의 전달 기술은 일반적으로 제약의 약물전달 시스템에 많이 쓰인다. 기술은 일반적으로 장기약효 지속제형, 약물의 서방출성 제형, 난용성 약물의 흡수촉진, 표적지향 약물전달 등의 4가지 기술로 분류할 수 있다. 특히 약물의 서방출성 제형은 나노/마이크로 입자 혹은 고분자 마이셀 등과 같은 약물저장고를 생체내에 주입하여 농도차에 의한 확산 및 방출을 통하여 지속적으로 효과가 전달되게 하는 전달 시스템이다.

이에 본 연구에서는 이러한 약물전달 시스템의 한가지인 서방출성 제형에 대한 방출량 측정에 대해 현재 제조된 방충소재 분말에 적용하여 방충소재 분말을 용매에 녹이지 않고 직접적이고 직관적으로 사용할 수 있는 TGA 분석을 이용하여 방충소재 분말 내부의 심 물질에 대한 방출량을 조사하였다. TGA에 의하여 측정된 무게의 변화를 이용하면 실제 사용된 각 함량별 방충 기피제의 량을 측정할 수 있을 뿐만 아니라 가혹조건(온도 : 실제 적용될 온도 보다 고온, 함량별 등)의 변화에 따른 측정을 병행할 수 있는 장점을 가진다.

(1) 방출거동 분석

이에 방충소재 분말의 방충기피제의 방출거동을 분석하기 위하여 TGA(Thermal gravimetric analysis)를 이용하였다. 실험의 대상은 KP1-10wt%, KP2-20wt%, KP3-30wt%, KP4-40wt%, KP5-50wt%를 대상으로 함침 시킨 방충 기피제의 량에 따라 방출거동량을 측정 하였다. 실험방법으로 알루미늄 시료편에 일정량의 방충소재 분말을 넣은 다음 불순물을 제거하기 위해 100ml/min, 1시간 동안 질소가스를 흘려보낸다. 불순물이 제거된 후 질소가스 하에서 10°C/min의 가열속도로 승온하며 원하는 설정온도까지 가열 하였다. 설정온도에 도달하면 24시간동안 방충소재 분말에 대한 무게의 변화량을 측정하였으며 그 결과를 얻었다.

방충 기피제가 10~50wt% 함침되어 있는 각각의 방충소재 물질에 대해 심 물질인 방충 기피제를 방출하는 기간과 감소량을 비교해 보았다. 본 비교 평가는 각 함량별로 제조된 방충소재 분말에 대해 최적의 함침량과 함침시 방출량 및 효과의 지속시간 예측 및 선정하는데 있다. 그림 14에 100°C에서 24시간동안 동일 조건하에서 측정된 TGA 그래프를 나타내었다.

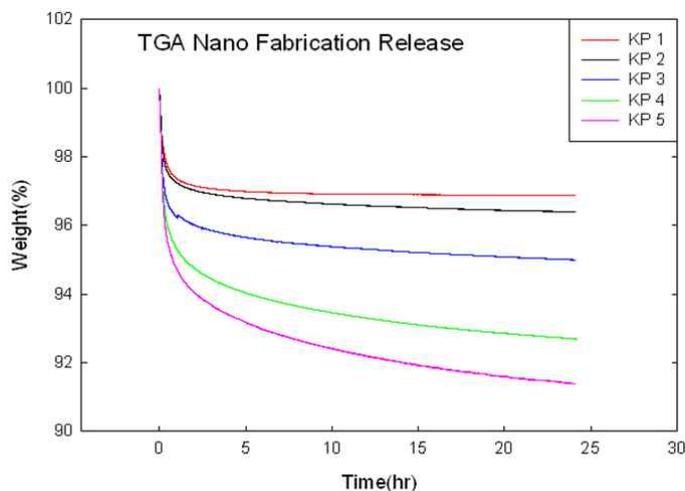


그림 18. 방충소재 분말의 방출거동 분석

표 3 에 각 샘플별로 5시간 15시간 24시간 별로 무게의 감소치를 wt%수치로 측정한 값과 처음과의 비교 비교치를 측정하여 나타내었다. KP1-10wt%과 KP2-20wt%는 24시간동안 감소율이 4wt%가 감소하였고 KP3-30wt%는 6wt% 나머진 KP4-40wt%, KP5-50wt%는 각각 8wt%와 9wt%의 감소량이 측정됨을 확인할 수 있다. 이러한 감소 수치는 제조된 방충소재 분말의 열적 안정성과 고온에서도 기능을 유지함을 알 수 있고 그림 14 의 그래프에 대한 감소 수치로 볼 때 장기간동안의 방충기능 유지가 가능 하리라고 생각되며 이에 따라 가장 감소율이 낮은 KP1-10wt%가 본연구의 목적에 가장 부합하다고 사료된다.

표 3. 방충 기피제 함량별 방충소재 분말 내 심 물질 감소율

Sample name	Time (hr)			Comparison
	5	15	24	
KP 1	96wt%	96wt%	96wt%	4wt%
KP 2	96wt%	96wt%	96wt%	4wt%
KP 3	95wt%	95wt%	94wt%	6wt%
KP 4	93wt%	92wt%	92wt%	8wt%
KP 5	92wt%	91wt%	91wt%	9wt%

라. 방충소재 분말의 유무기 복합체 제조

방충성능이 부여된 식품 포장재를 제조하기 위하여 상업적 고분자와 방충소재 분말의 유무기 복합체를 제조하였다. 그림 15에 메조기공 실리카로 제조된 방충소재 분말과 고분자의 Melting blending에 대한 개요도를 나타내었다. 일반적으로 사용되는 방충소재의 경우 파우더 형태로써 원하는 형태로 성형하는 것이 거의 불가능하다. 반면 이들 방충소재 분말을 고분자와 blending하여 유무기 복합체 형태로 제조할 경우 그림 15에서 보는 바와 같이 식품 포장재, 기능성 필름 등의 대체물질로 적용이 가능하다.

본 실험에서는 Scale-up을 위한 준비단계로서 Lab scale의 장비를 이용하여 소량의 유무기 복합체를 제조하여 그 특성을 분석하였다. 방충성능이 부여된 유무기 하이브리드 필름을 제조하기 위하여 방충소재 분말을 10wt% ~ 50wt%의 비율로 PP와 melt blending 하였으며 그 제조 방법은 다음과 같다. 그림 16의 Inter mixer를 사용하여 작업온도 200℃에서 표 4와 같은 비율로 PP를 먼저 10분 동안 용융시킨 후, 방충소재 분말을 넣고 5분동안 melt blending 하였다. 제조된 각각의 복합체는 회수하고 그림 17의 고온 프레스를 사용하여 필름을 제조하였다. 테플론 코팅된 알루미늄 판 위에 각각의 샘플을 일정량 올려놓고 10분간 녹인 후 3분 동안 2500psi의 압력을 가해 필름을 제조 하였다.

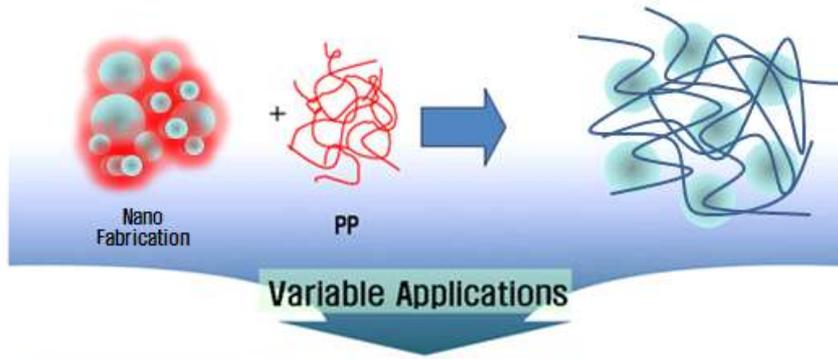


그림 19. 방충소재 분말과 상업적 고분자간의 유무기 복합체의 제조 및 이의 응용분야



그림 16. Inter mixer의 디지털 사진



그림 17. Hot press의 디지털 사진

표 4. 제조된 유무기 복합체 필름의 PP와 방충소재 분말의 비율

Sample name	PP	Nano fabricaton	Ratio
Sheet 1	180g	20g	10wt%
Sheet 2	160g	40g	20wt%
Sheet 3	140g	60g	30wt%
Sheet 4	120g	80g	40wt%
Sheet 5	100g	100g	50wt%

(1) Polypropylene(PP)와 방충소재 분말의 유무기 복합체 제조

그림 18에 함량별로 제조된 방충소재 분말/PP 복합체 필름의 디지털 사진을 나타내었다. 각 샘플은 갈색을 띄는 것을 확인할 수 있으며 이는 방충소재 물질 내에 함침되어 있는 방충 기피제중의 색소에 의해 나타나는 현상으로 여겨진다. 본 연구에서 제조된 필름의 두께는 벌레가 침투할수 없는 두께였기 때문에 벌레에 대한 침투연구는 후에 Scale-up된 과정에서 필름을 보다 얇게 제조 할 수 있을 때 분석하기로 한다.

Sheet 4와 Sheet 5는 고분자에 섞이는 비율이 너무 높아서 현재의 실험에서는 필름으로 제조되지 않았고 첨가제를 넣어줌으로서 해결할 수 있지만 이는 본 연구의 목적과는 부합하지 않는다고 판단된다. 그림 19에 제조된 필름의 Sheet 1, Sheet 2, Sheet 3의 SEM 사진을 나타내었다. 이들 필름은 방충소재 분말이 고르게 분포됨으로서 방충효과를 나타낼 수 있을 것으로 판단된다.

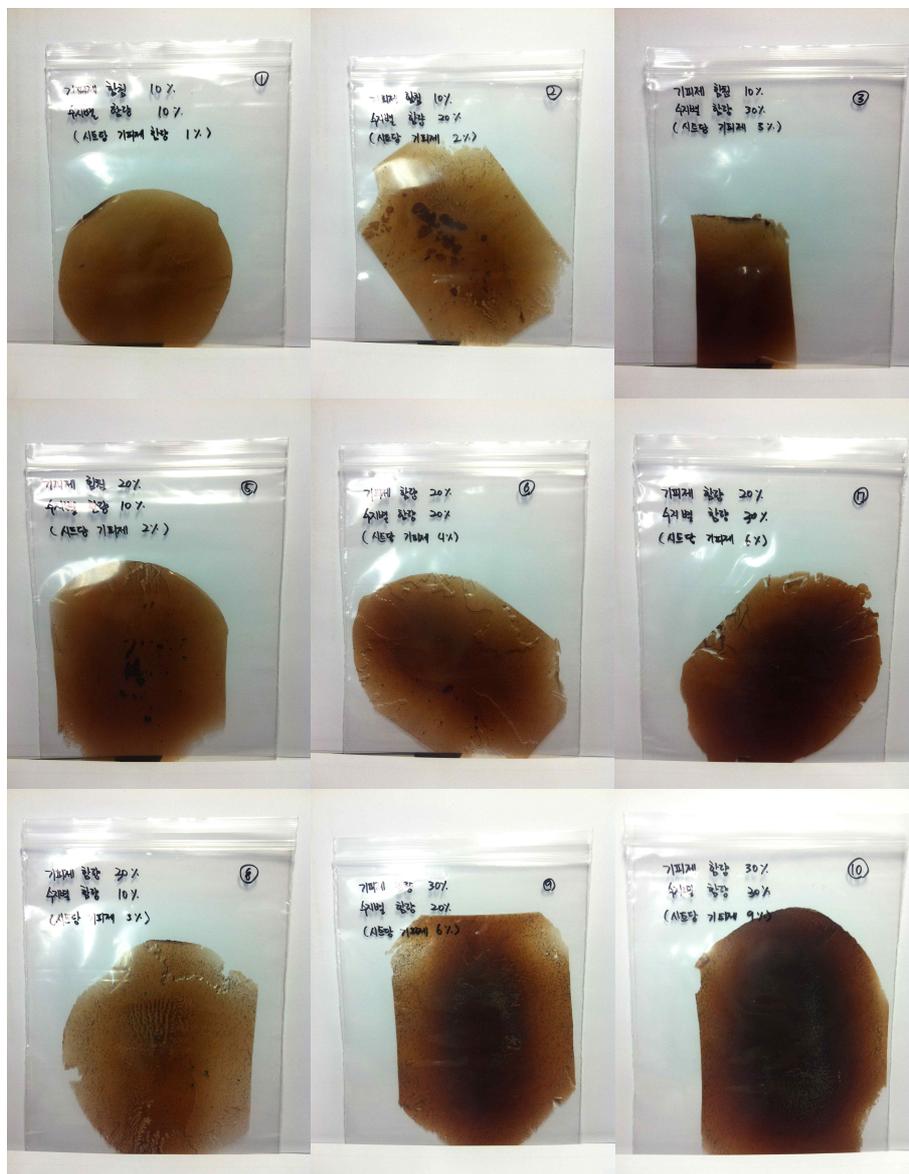


그림 21. 방충소재 분말/PP 유무기 복합체 필름

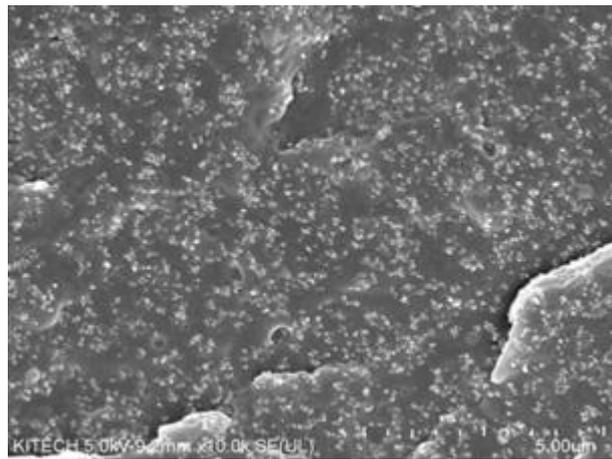
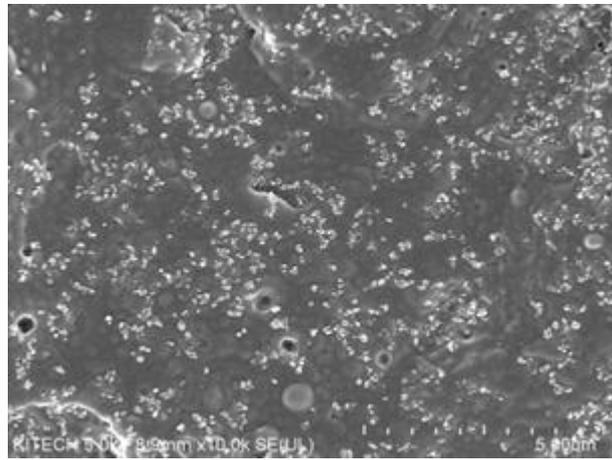
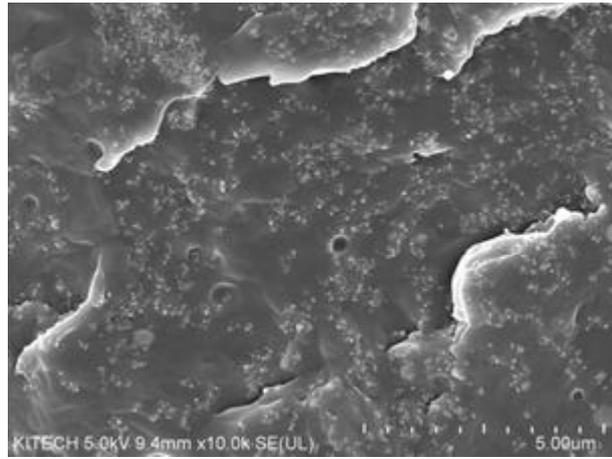


그림 22. Sheet1, Sheet2, Sheet3에 대한 방충소재 분말의 분포도 SEM사진

마. Scale-up 된 LLDPE/방충소재 분말 유무기 복합체의 제조

Lab scale 장비를 이용하여 제조된 PP/방충소재 분말 유무기 복합체의 실험 결과, 제조된 복합체 필름의 방충소재 분산도가 고르게 나타냄을 확인할 수 있었다. 이에 본 과제의 1차년도 목표인 단층 필름의 시제품 제작을 통한 방충효과 분석을 위해서는 대량의 방충소재 분말 고분자 복합체가 필요하다. 이를 위해 그림 20과 같이 트윈익스트루더 장비를 이용하여 LLDPE/방충소재 분말 복합체를 제조 하였다. 상업적 고분자와 방충소재 분말의 마스터 배치를 제조하기 위하여 SM 플라텍(한국)의 58mm 트윈 익스트루더를 사용하였다. 제조에 사용된 고분자는 호남석유화학의 LLDPE UL814를 사용하였다. LLDPE/방충소재 분말 복합 마스터배치의 경우 200℃로 설정하여쓰며 익스트루더의 메인부 회전 속도는 250rpm, Feeder는 85rpm으로 설정하였다. 제조된 마스터배치 펠렛은 TGA와 TEM을 이용하여 분석하였다.

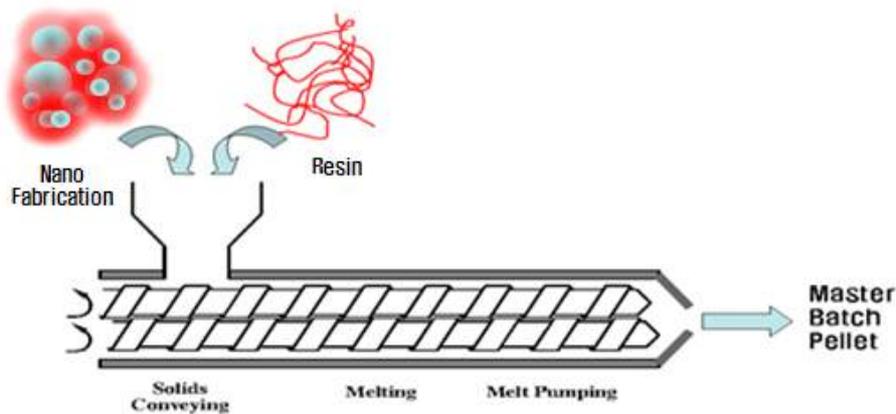


그림 23. Scale-up 장비를 이용한 Polymer/방충소재 분말 유무기 복합 마스터배치 펠렛 제조

(1) LLDPE/방충소재 분말 유무기 복합체의 특성 분석

그림 21에 LLDPE/방충소재 분말의 마스터배치 사진을 나타내었다. 그림 21의 좌측은 방충 기피제를 10% 비율로 함유된 제품이고 가운데의 경우 방충소재 분말인 KP2-20wt%가 10%함유 되었으며 오른쪽의 경우엔 KP3-30wt%가 함유된 제품이다. 이를 각 마스터 배치 내의 무기물 함량을 TGA를 이용하여 확인하였으며 그 결과를 그림 22에 나타내었다. 그림 22에서는 방충소재 분말을 사용한 2wt%, 3wt%의 샘플만이 대략 5%의 방충소재 분말이 잔존하는 것을 확인할 수 있으며 이러한 이유로 방충 기피제만을 사용하여 방충소재를 만들기는 어렵다는 점과 제조된 방충소재 물질을 사용해야함을 확인할 수 있다. 또한 TEM분석을 이용하여 LLDPE/방충소재 물질 유무기 복합체 내의 입자의 분산량과 분산형태를 확인 하였으며 그 결과를 그림 23에 나타내었다. 사진에서 상대적으로 검게 나타나는 부분이 방충소재 분말이며 밝은 부분은 LLDPE 고분자이다.



그림 24. LLDPE/방충소재 분말 마스터 배치 펠렛의 디지털 사진

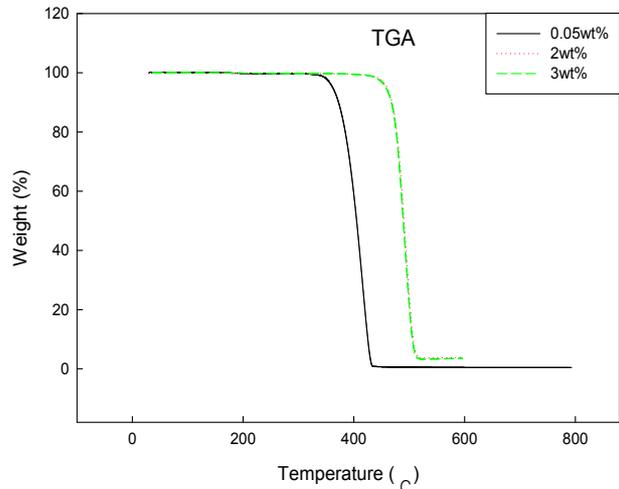


그림 25. LLDPE/방충소재 분말 유기 복합체의 TGA 그래프

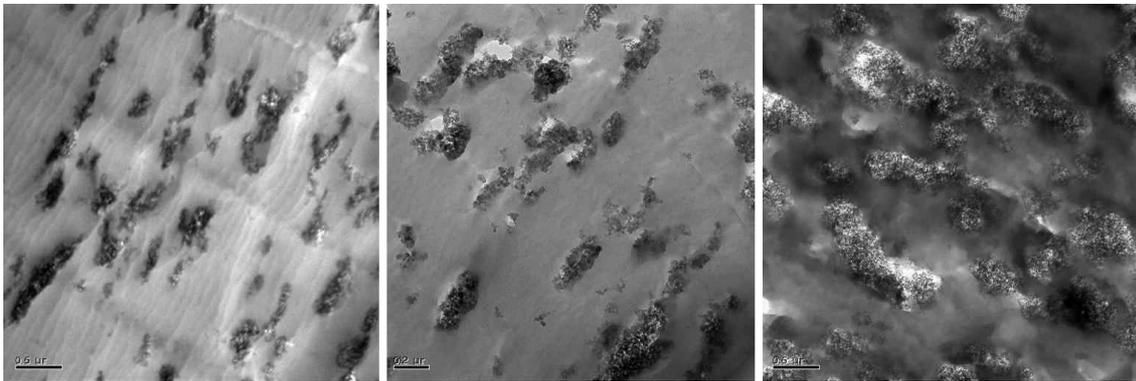


그림 26. LLDPE/방충소재 분말 유기 복합체 TEM 사진

바. 방충 필름 제작

압출 성형 공정을 통해 방충기능을 가진 필름을 제작한다. 압출 성형 공정은 원료를 압출 성형기에 공급하고 금형에서 밀어내어 일정한 모양의 단면을 가진 연속체로 변환시키는 성형법. 열가소성 수지, 특히 폴리에틸렌이나 염화비닐수지 등의 중요한 성형법이다. 현재는 플라스틱의 튜브·파이프·홈통·필름·판·연신테이프·모노필라멘트·이형품(異形品; 특이한 디자인의 단면을 가진 제품)·전선피복·플라스틱 넷 등 전체 플라스틱의 소비량 중에서 압출성형에 의해 만들어진 것이 대부분을 차지하고 있다. 장치는 압출성형기·금형·받는 장치 등의 기본요소로 구성된다. 그림 24에서처럼 압출성형기의 호퍼에 공급되는 입상 또는 분말상의 플라스틱 재료는 강(鋼)으로 만든 가열실린더 속에서 가열되고, 연화·용해되어 스크루의 회전에 의해 혼련과 압축을 받으면서 앞쪽으로 수송된다. 균일한 용해체로 된 재료의 흐름은 여러 개의 작은 구멍이 있는 금속원관을 통과해서 정류되어 목적하는 형상으로 만들어진 금형의 개구부에서 외부로 연속적으로 압출되어 냉각수조를 통과하여 제품

으로 인수된다. 압출성형기는 스크루가 1개뿐인 단축식이 가장 널리 보급되고 있으나 2축식이나 3축식도 있다. 또 탈기 구멍을 갖추고 재료 속의 수분 등을 제거하는 벤트식이나 특수한 예로서 스크루를 전혀 사용하지 않는 형식도 있다. 본 연구에서 제작된 필름은 압출 성형을 통해 제작 되었으며 상기 마스터 배치를 용융 성형하였다.

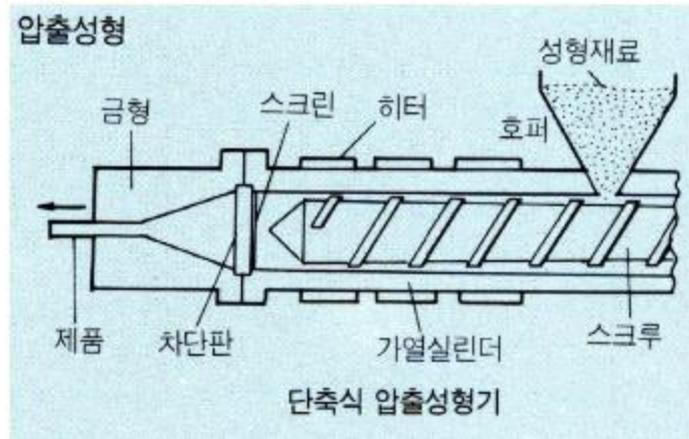


그림 27. 단축식 압출 성형기의 구조도

(1) LLDPE/방충소재 분말 마스터 배치를 이용한 필름 제작

그림 25~27에 방충성능이 부여된 LLDPE의 필름 사진을 나타내었다. 필름은 방충 기피제의 색소에 의해 약한 붉은색을 띄고 있다.



그림 28. LLDPE/방충 기피제를 사용한 필름 제품



그림 29. LLDPE/2wt%의 방충소재 분말을 사용한 필름 제품

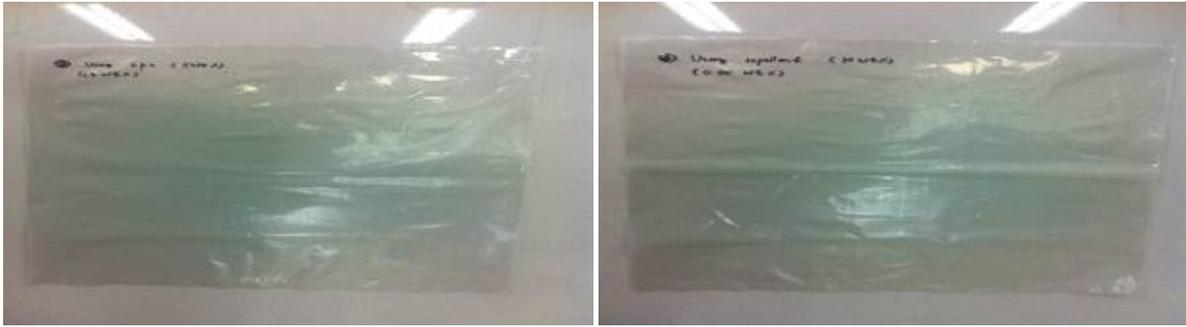


그림 30. LLDPE/3wt%의 방충소재 분말을 사용한 필름 제품

사. 결과 및 고찰

본 연구에서는 기공의 크기가 4~100nm에 이르는 물질인 AEROSIL@200을 등온 질소 흡탈착 및 TEM, SEM분석을 이용하여 메조기공 물질이 고비표면적과 고 기공 부피를 가지고 있음을 확인하였다. 이러한 담체물질은 약물전달체, 수소저장용기 및 촉매의 담체로서 적용이 가능하며 여기에서는 방충 기피제의 담체로 사용하여 고기능성 방충소재 분말을 성공적으로 제조하였다.

방충소재 분말의 방충 기피제 함량 및 방출거동에 대한 성능은 실시간으로 심 물질인 방충 기피제의 감소 무게를 TGA분석을 이용하여 확인하였으며 50wt%까지도 문제없이 함침이 됨과 동시에 방출거동에 있어서 고온의 조건에서도 장기간 기능을 유지함을 확인하였다. 기존과 달리 방충포장재의 개발을 위해서는 고체형태의 방충소재 분말의 제조가 요구되며 이에 따른 고분자 물질의 유무기 복합체를 제조할 수 있다. 이를 위해 LLDPE 및 PP를 고분자로 사용하여 방충소재 분말과 Melt Blending을 진행하였다. 그 결과 방충소재 분말이 10% 함유된 유무기 LLDPE 및 PP 유무기 복합체를 제조하였으며 이물질을 이용하여 필름을 성공적으로 제조하였다.

본 연구에서 상업적으로 제조되는 흡드 실리카인 AEROSIL@200을 담체로 사용하고 그 제조공정과 대량생산이 손쉬움에 따른 장점을 가진다. 이를 이용하여 단가를 절감시키고 성능은 유지했던 KP1-10wt%를 기준으로 기능성 원료소재 활용 마스터배치 개발 및 특성 분석과 단일공정에 의한 기능성 다층필름을 생산하고 각각의 원료소재 및 마스터배치 개발에 의한 단일공정형 3층필름 제작, 개발유효 특성시험, 인체에 대한 무해성 시험 및 방충효과에 따른 분석을 시행한다.

2. 한국생산기술연구원 (주관기관) - 2차년도

가. 방충 기피제 및 향균제의 담지체로서 미세기공 구조체 제조(방출) 기술 최적화

(1) 메조기공 구조체의 표면 개질을 통한 방충 기피제 도입량 제어 연구

○ 연구 개요

- 액체 상태인 방충 기피제를 Fumed silica의 표면과 화학적 결합을 형성시키기 위해 에폭시 작용기를 가진 (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane을 이용하였다. 친수성 AEROSIL의 표면은 실라놀(Si-OH) 그룹으로 구성되어있으며 메톡시 실란과의 그래프팅 반응을 통해 손쉽게 표면개질이 일어난다 그림 1 표면 개질이 된 AEROSIL 입자의 표면에는 에폭시 작용기가 도입되어 있어 알데히드 작용기(-CHO)와의 개환반응이 가능하다. 에폭시와 알데히드의 그래프팅 반응을 통해 그림 2 와 같이 AEROSIL 표면에 방충 기피제가 화학적으로 결합을 형성하고 있는 형태의 방충 나노분말 소재를 제조할 수 있다. 이와 같이 AEROSIL 표면에 방충 기피제를 화학적 결합을 형성시키는 화학반응은 일반적으로 가교 반응에 사용되는 방법이다.

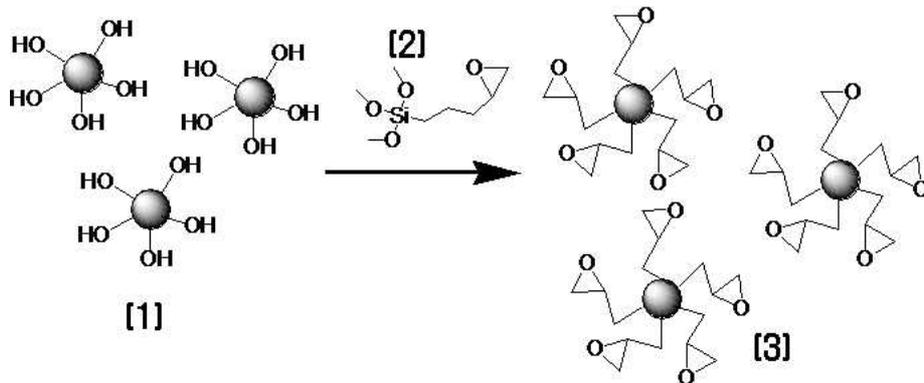


그림 31. 실라놀 그룹과 실란의 그래프팅 반응

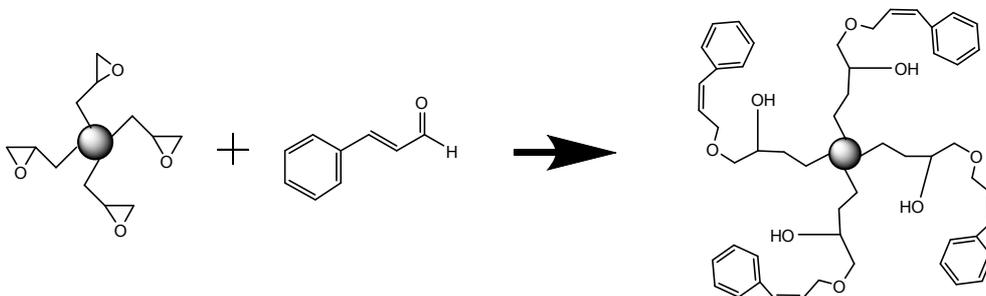


그림 32. 실리카 표면의 에폭시 그룹과 Cinnamaldehyde의 Graft 반응

○ 실험 방법

- Fumed silica의 표면개질

실리카는 120 °C의 dry oven에서 3시간 이상 건조 후 desiccator 내에서 상온까지 냉각시켜 실리카에 흡착된 수분을 제거하여 사용하였다. 용매는 상온 상압에서 ethanol과 탈 이온수의 비율을 80 :20(v/v%)으로 하여 900 ml를 만든 후, acetic acid를 사용하여 pH를 4.5로 조절하였다. pH가 조절된 용매를 3L Round flask 에 옮긴 후 magnetic stirrer를 사용하여 300 rpm으로 30 분간 혼합하였다. 교반이 끝난 후 GPTMS를 round flask에 첨가한 후 300 rpm으로 교반하면서 GPTMS를 가수분해 시켰다. 가수분해 반응이 끝난 후 실리카 18.0 g을 round flask에 넣고 300 rpm으로 표면개질 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 용액은 원심분리기(Rotofix32A, Hettich)를 이용하여 3,000 rpm에서 30분 동안 원심분리 후 상청액을 버렸다. Ethanol/탈 이온수(80 : 20 v/v%) 용액을 사용해서 3회 세척하고, 순수 ethanol을 사용하여 2회 더 세척하였다. 원심분리 후 vacuum oven에서 24시간 상온에서 건조하였다. 커플링제인 GPTMS와 실리카 표면의 실라놀기의 충분한 반응을 유도하기 위하여, GPTMS/Si-OH의 몰비가 5, 10, 20 및 25배가 되도록 GPTMS의 농도를 조절하였다. 즉 실리카 18.0 g에 대하여 GPTMS를 17.70g, 35.43g, 70.87g 으로 투입량을 변화하여 실험하였다. GPTMS의 가수분해반응 시간은 60분 동안 하였으며, 실리카의 표면개질 반응시간은 2시간 반응시켰다. 이렇게 얻어진 흰색 분말의 알데히드 작용기가 도입된 Sample GSA, GSB, GSC 를 얻었으며, FT-IR 및 EA 그리고 열중량 분석법을 이용하여 특성을 분석하였다.

표 1. Sample Name

	Fumed silica + GPTMS	Grafted silica + Cinnamaldehyde
Sample	GSA (18g + 17.70g)	GSA-1 (6g + 8.94g)
		GSA-2 (6g + 17.88g)
		GSA-3 (6g + 35.76g)
	GSB (18g + 35.43g)	GSB-1 (6g + 8.94g)
		GSB-2 (6g + 17.88g)
		GSB-3 (6g + 35.76g)
	GSC (18g + 70.87g)	GSC-1 (6g + 8.94g)
		GSC-2 (6g + 17.88g)
		GSC-3 (6g + 35.76g)

- Grafted silica 와 방충 기피제의 개환반응

Grafted silica와 방충 기피제 주성분인 Cinnamaldehyde에 대해 각각 개환 반응을 진행하였다. 개환 반응의 자세한 내용은 다음과 같다. 각각 8,94g, 17.88g 35.76g 의 Cinnamaldehyde 와 Toluene 를 둥근 플라스크에 30분 동안 용해시켰다. 이후 잘 건조된 6g의 Grafted silica을 넣고 반응기의 온도를 90°C로 승온하여 2시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 종료된 후 생성된 침전물을 필터링한 후 톨루엔을 이용하여 미반응 Cinnamaldehyde를 제거한 후 고진공하에서 건조하였다. 잘 건조된 흰색 분말의 Sample가 얻어졌으며 FT-IR 및 GC, 열중량 분석기를 이용하여 작용기의 분석, 그래프팅의 비율 및 Cinnamaldehyde의 피크를 조사하였다.

○ 연구 결과

- Fumed silica의 표면개질

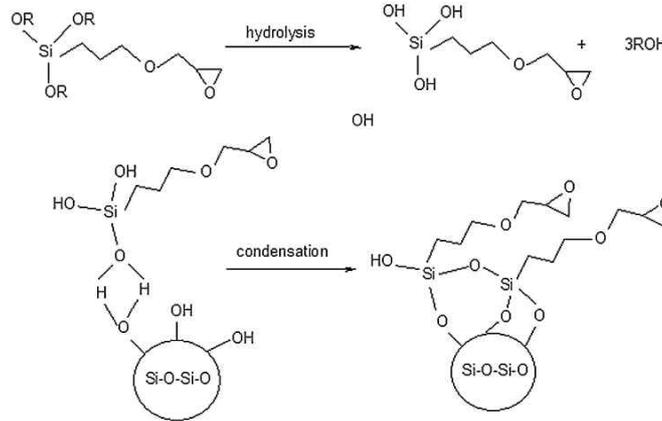


그림 33 Fumed silica와 (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS)의 커플링 반응

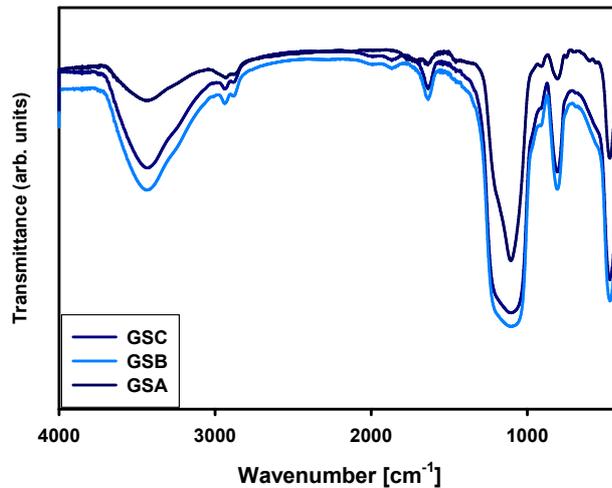


그림 34. Grafted silica의 FT-IR 스펙트럼

Fumed silica의 표면과 GPTMS의 그래프팅 반응식을 그림 3에 나타내었다. GPTMS에 있는 메톡시 작용기의 가수분해에 의해 생성된 실라놀과 Fumed silica 표면의 실라놀이 축합반응하여 최종적으로 Grafted silica가 형성된다. 제조된 Grafted silica 표면의 개질 특성을 알아보기 위해 친수성 Fumed silica (AEROSIL), Grafted silica 및 GPTMS의 FT-IR Spectrum를 그림 4에 나타내었다. 그림 4, 그림 5.에서 Fumed silica와 Grafted silica의 피크를 비교하면 2843과 2941cm⁻¹에서 나타나는 C-H의 Stretching Band 와 908cm⁻¹에서 보이는 Epoxy 작용기 밴드가 GPTMS와의 커플링 반응이후 생성된 것을 확인할 수 있다.

그림 6 에 Grafted silica의 TGA 그래프를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 분해 시작 온도인 400°C부터 600°C 까지 대부분의 무게 감소치가 나타나며 이는 Fumed silica 표면의 유기물질의 분해에 의한 것으로 보인다. 즉 Grafted silica 표면의 GPTMS의 양이 감소됨을 알 수 있다. 각각의 Sample GSA(silane 5), GSB(silane 10), GSC(silane 20)은 도입된 Silane의 양만큼 전체 중량이 감소함을 확인할 수 있으며 이중 Sample GSC가 중량의 19% 정도를 차지하고 있고 GSB, GSC는 각각 12% 와 10%의 감소비율을 나타 내었다.

위와 같이 각각의 Sample GSA, GSB, GSC와 비교하였을 때 가장 많은 양의 GPTMS가 붙어 있음을 확인할 수 있다 또한 아래의 표 2 에서 나타난 바와 같이 Grafted silica의 EA분석을 통해 증가된 탄소의 수치를 확인함으로써 간접적으로 10 ~ 20%까지 Fumed silica의 표면에 (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS)가 붙어 있음을 알 수 있다. 이는 그림 6 의 TGA 그래프의 감소 곡선과 비교하여 볼 때 각각의 감소 수치와 EA분석의 Carbon 수치가 일치함을 확인할 수 있다.

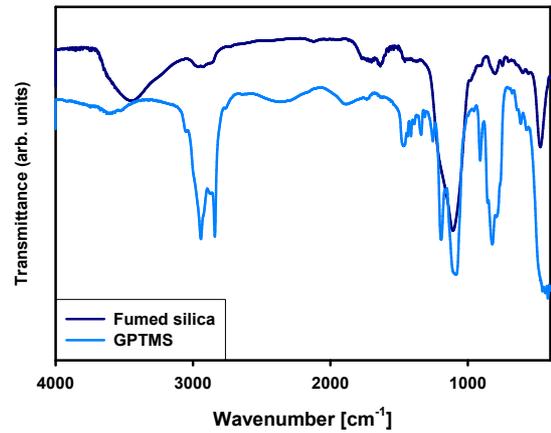


그림 35. Fumed silica와 GPTMS의 FT-IR Spectrum

표 2. Element Analysis

Sample Name	Analysis	Nitrogen	Carbon	Hydrogen
GSA	Element	0	10.3975	1.7627
		0	10.6801	1.9115
		0	10.5388	1.8371
GSB		0	9.4755	1.6185
		0	9.8089	1.6792
		0	9.6422	1.6488
GSC		0	19.3096	3.2325
		0	19.1648	3.2072
		0	19.2372	3.2199

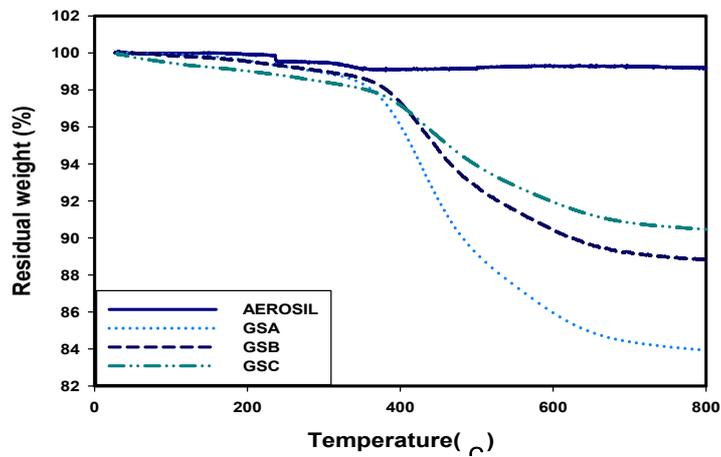


그림 36. Fumed silica와 Grafted silica의 TGA 그래프

- Grafted silica와 방충 기피제의 개환반응

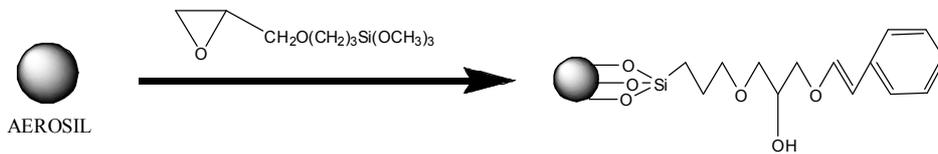


그림 37. Fumed Silica인 AEROSIL의 cinnamaldehyde graft 반응

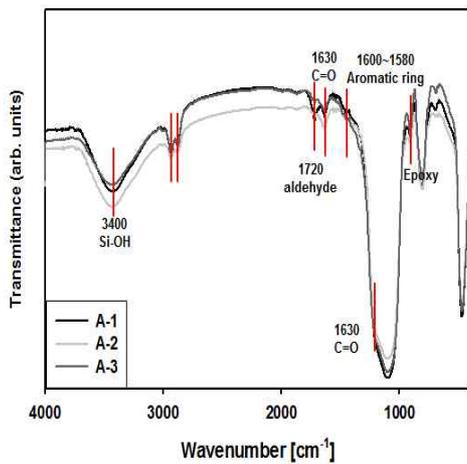


그림 38. Sample GSA-1, 2, 3의 FT-IR 스펙트럼

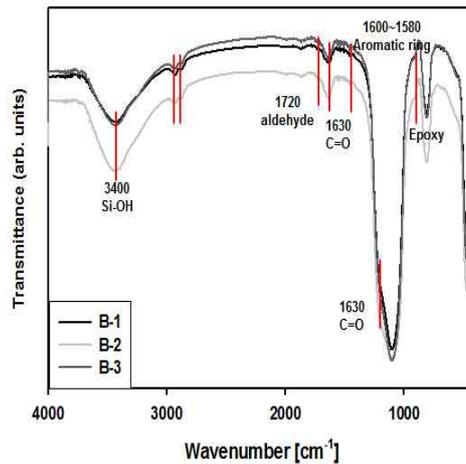


그림 39. Sample GSB-1, 2, 3의 FT-IR 스펙트럼

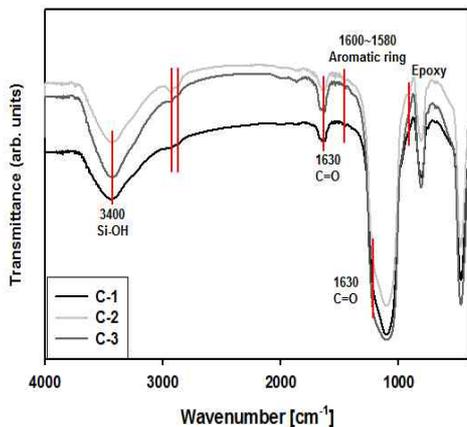


그림 40. Sample GSC-1, 2, 3의 FT-IR 스펙트럼

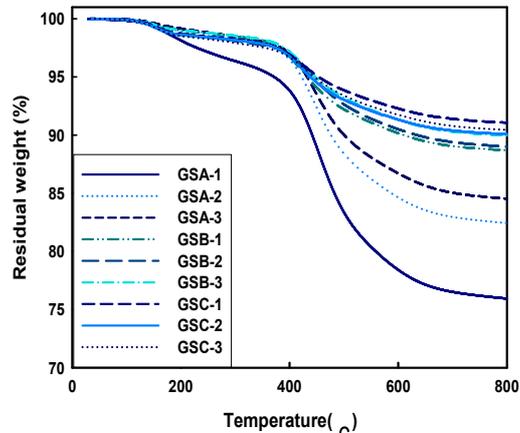


그림 41. 방충 나노분말의 TGA 그래프

제조된 Grafted silica 표면의 에폭시 작용기가 알데히드기에 의한 개환 반응에 의해 최종적으로 방충 기피제가 도입된 형태의 방충 나노분말 소재가 형성된다. 그림 8, 그림 9에 제조된 나노 방충분말의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 그림 8, 그림 9, 그림 10에서 1570, 1472 그리고 1309 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 각각 N-H, CH₂ 그리고 C-N에 의해 나타나는 것이며 3360 cm^{-1} 의 폭넓게 나타나는 밴드는 Si-OH에 의한 것이고 916 cm^{-1} 의 Epoxy 특성 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 특히 Sample GSA-1, GSA-2, GSA-3와 Sample GSB-1, GSB-2, GSB-3에는 1720에서 피크가 뚜렷히 나타남을 알 수 있는데, 이는 방충 기피제의 성분 중 Cinnamaldehyde임을 확인할 수 있었다. 반면에 Sample GSC-1, GSC-2, GSC-3에서는 이러한 피크가 미약함을 확인할 수 있었다.

이는 Fumed silica에 도입된 GPTMS의 양이 앞선 Sample GSA, GSB에 비하여 상대적으로 양이 적었기에 Grafted silica의 Epoxy기가 상대적으로 적은 양의 방충 기피소재와 결합하여 나타난 결과로 판단된다. 방충 나노분말의 Cinnamaldehyde의 양을 분석하기 위해서 TGA 분석을 수행 하였으며 그 결과를 그림 11에 나타내었다. 그림 11에서 보는 바와 같이 600°C 부근에서 대부분의 질량 감소가 나타나며 이는 방충 나노분말의 표면에 있는 Cinnamaldehyde와 GPTMS의 분해에 의해 발생하는 중량 감소이다. 뿐만 아니라 전체적으로 GSA-1, GSA-2, GSA-3 Sample가 GSB와 GSC에 비해 조금 더 큰 질량 감소치를 보이는데, 이는 Grafted silica 표면의 Epoxy기와 Cinnamaldehyde가 일정 몰비로 반응이 일어난다고 가정할 경우 상대적으로 GPTMS의 도입량이 많은 Sample A가 더 많은 결합이 일어나기 때문으로 볼 수 있으며 Sample GSA-1, GSA-2, GSA-3 중 GSA-1에 대한 가장 많은 감소치를 확인할 수 있다. 이는 간접적으로 방충 나노분말 GSA-1에 대해 방충 기피제 성분인 Cinnamaldehyde가 많이 붙어있음으로 판단되며 이러한 작용기의 수가 많아짐으로 인해 더 안정적인 방충 효과를 보일 것으로 예측된다. 또한 기존의 방충 나노분말과는 달리 화학적 결합을 유지하고 있음으로 안정된 방충 유지시간을 가질 것으로 예측됨

- 나노 방충분말의 GC/MS분석

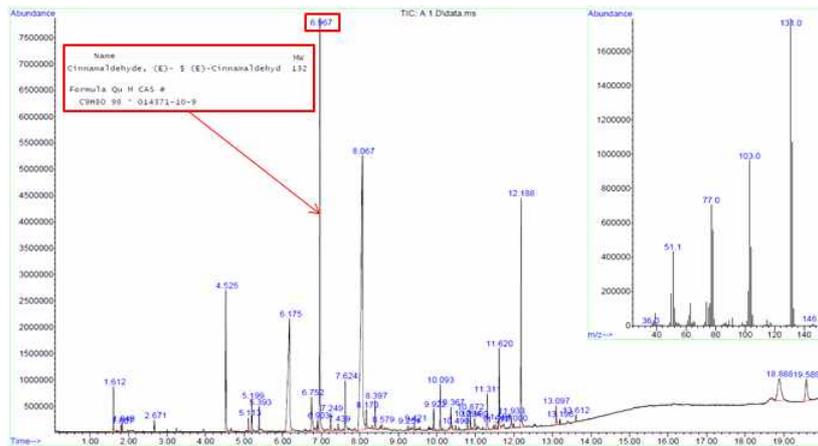


그림 42. GSA-1의 GC-MS분석

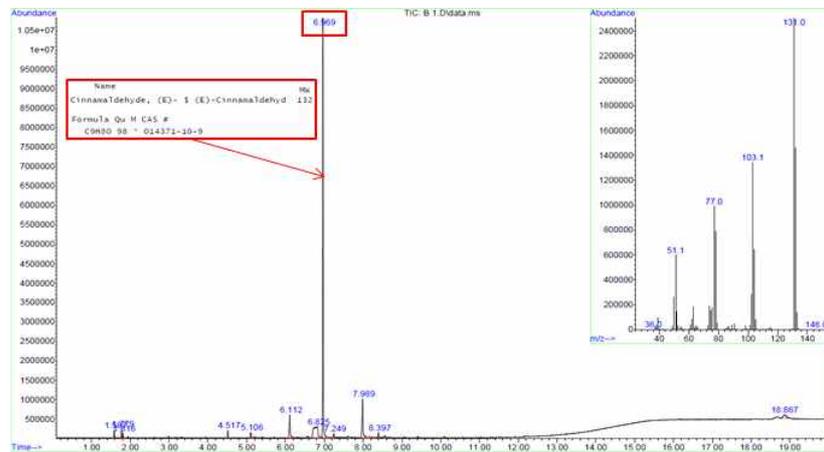


그림 43. GSB-1의 GC-MS분석

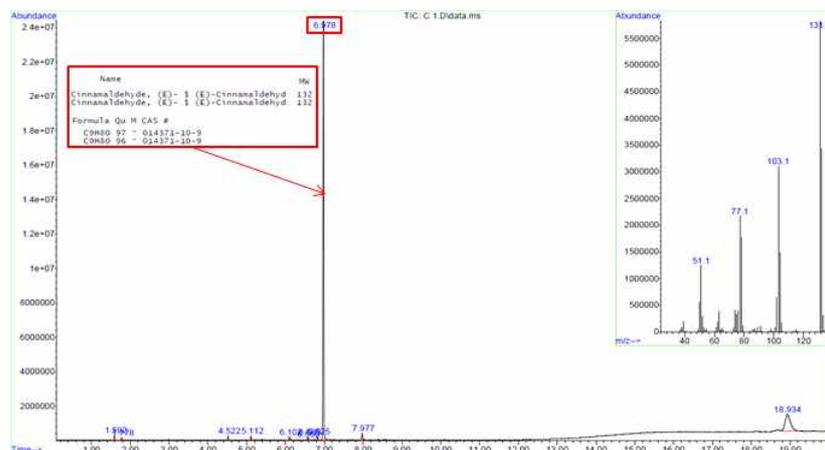


그림 44. GSC-1의 GC-MS분석

제조된 방충 나노분말에 대한 GC의 분석 결과는 다음 그림 12, 13 및 14 에 나타내었다. Retention time에서 나타난 6.9 분대의 피크가 방충 기피제의 주성분인 Cinnamaldehyde임을 라이브러리의 확인을 통해 알 수 있었다. 또한 GSA-1, GSB-1, GSC-1의 그래프는 차이를 보이는데 이는 앞서 보았던 FT-IR의 자료와 TGA의 자료에서 짐작되었던 Cinnamaldehyde를 찾을 수 있었으며 상대적인 양적 비교를 통해 GSA-1의 Sample이 가장 많이 Cinnamaldehyde와 반응하였음을 알 수 있다.

(2) 가혹조건에서 방충분말 소재로부터 방충기피제의 방출 거동 분석 연구

기존의 방충 나노 분말은 Fumed silica인 AEROSIL 입자와 에탄올에 용해된 방충 기피제를 일정량 넣고 혼한 후 고온에서 에탄올을 증발시킨 후 최종적으로 진공건조 함으로써 방충소재 분말이 완성된다.



그림 45. 제조된 방충소재 분말

본 과제의 1차년도에서 제조하여 활용하였던 방충 기피제가 함침된 Fumed silica의 방충 성능과 안전성은 각각 고려대학교의 방충테스트와 생활환경시험 연구원의 테스트를 통하여 나타내었다. 이는 메조기공 실리카를 활용한 제조법이 상업적 공정으로 대량생산이 가능하다는 장점이 있고 가격대비 성능 또한 우수함을 나타낸다.

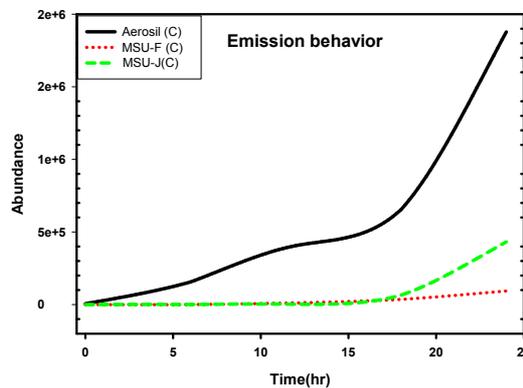


그림 46. 방충 나노분말 GC 분석

반면 Fumed silica의 기공 내부에 물리적으로 함침하여 사용할 경우 유동성 액체 성분인 방충 기피제가 빠른 속도로 발산되어 효력의 지속시간이 짧아질 가능성이 있다. 또한 방충 기피제의 색으로 인한 필름의 투명도 또한 저하될 가능성이 있다. Fumed silica의 기공 내에 방향성이 있는 방충 기피제를 시간의 경과 또는 고온에 유출될 경우 방충 기피제의 방향성이 증가하여 기공 외부로 발산되며 이러한 현상은 그림 16 에서 보는 바와 같이 제조된 방충 나노분말이 방충기피성능의 예측에 대해 확인할 수 있다.



그림 47. 2차년도에 개발된 방충 필름

또한 그림 17 와 같이 방충 기피제 고유의 색으로 인해 필름의 사출시 붉은색으로 제조되었음을 볼 수 있으며 이는 방충 기피제로 확인 되었다. 이러한 현상이 발생하는 가장 큰 원인으로서는 기능성 물질인 방충 기피제가 방향성을 가짐으로서 고온, 고압의 시간으로 인한 발산과 고유의 색을 가지고 있기 때문이다. 이와 같은 방충 기피제의 발산 및 필름의 색 변화를 방지하기 위하여 Fumed silica인 Aerosil의 표면에 존재하는 실라놀 그룹에 살란인 GPTMS로 표면 개질하여 방충 기피제를 화학적으로 결합시키는 방법으로 고분자화 하는 방법을 이용하여 연구를 진행 하였다.

(3) 제조공정 변수의 제어에 의한 방충분말 소재의 물성 조절 연구

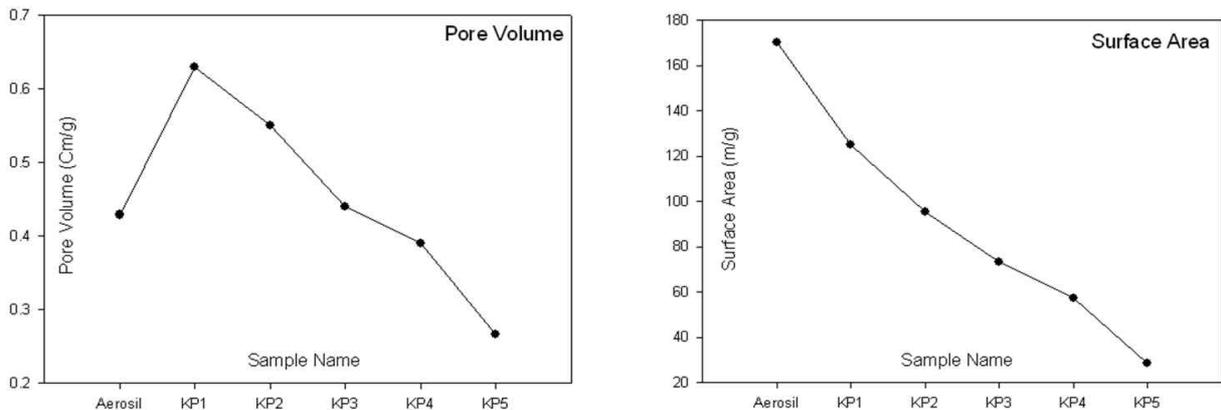


그림 48. 방충 기피제 함량별 방충소재 분말의 비표면적과 기공 분포 비교

각 함량별 방충 기피제가 함침된 방충소재 분말의 비표면적 및 기공 특성을 분석하기 위하여 질소 흡탈착법을 이용하였으며 종류와 결과를 그림 18 에 나타내었다. 그림에서 방충 기피제 함침 이후 Fumed silica의 기공 부피가 함침 이전의 Fumed silica에 비해 상대적으로 감소하는 경향을 보이며 방충 기피제에 의한 Fumed silica의 기공이 메워지기 때문이

다. 이는 고분자 형태의 방충 기피제에 의해 메조기공의 표면이 코팅되어 기공의 크기가 줄어들는데 기인한다. 또한 기공의 크기 및 분포에서도 60nm~120nm 크기의 다양한 기공이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이는 5nm 이하의 작은 기공들은 방충 기피제의 함침에 의해 닫힌 기공으로 전환되고 비교적 큰 기공들이 대부분 존재하기 때문으로 보인다.

나. 협동기관과 연계하여 마스터배치 및 포장 필름의 시제품 제작

(1) 이축압출기 또는 미니배치믹서를 활용한 마스터배치 시제품 제작

압출 성형 공정을 통해 방충기능을 가진 필름을 제작한다. 압출 성형 공정은 원료를 압출 성형기에 공급하고 금형에서 밀어내어 일정한 모양의 단면을 가진 연속체로 변환시키는 성형법. 그림 19 에서처럼 압출성형기의 호퍼에 공급되는 입상 또는 분말상의 플라스틱 재료는 강(鋼)으로 만든 가열실린더 속에서 가열되고, 연화·용해되어 스크류의 회전에 의해 혼련과 압축을 받으면서 앞으로 수송된다. 균일한 용해체로 된 재료의 흐름은 여러 개의 작은 구멍이 있는 금속원판을 통과해서 정류되어 목적하는 형상으로 만들어진 금형의 개구부에서 외부로 연속적으로 압출되어 냉각수조를 통과하여 제품으로 인수된다.

본 연구에서 제작된 필름은 압출 성형을 통해 제작 되었으며 상기 마스터 배치를 용융 성형하였다.

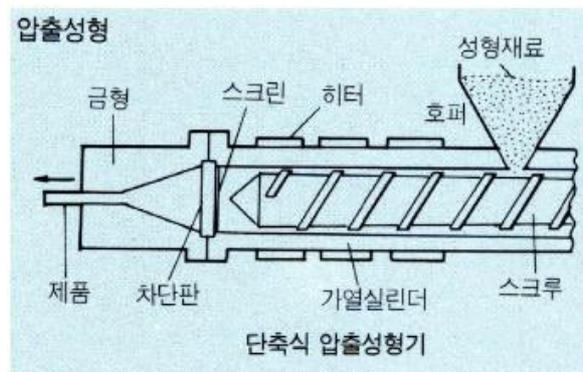


그림 49. 단축식 압출 성형기의 구조도

(2) 파일럿 수준의 블로운 압출 필름 제조기를 활용한 포장 필름 시제품 제작

압출 성형 공정을 통해 방충기능을 가진 필름을 제작하였다. 압출 성형 공정은 원료를 압출 성형기에 공급하고 실린더에서 가열 가압하여 밀어내어 다이스를 통과하여 일정한 크기의 버블로 성형하는 공압출 방법으로 제작 된다. 열가소성 수지, 특히 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 재질을 범용 필름으로 가공 하는 대표적인 성형방법 으로 현재 사용중인 공압출 성형기는 스크류실린더 수량에 따라 여러층의 다층구조를 가진다. 연구개발에는 3층의 구조를 가지는 3Layer 설비를 사용하여 중층과 실란트층에 방충물질을 처방하여 필름을 성형 하였다. 본 연구는 식품 포장재를 형성하는 필름을 일정 비율로 층을 형성 하여 방충조성물을 코어층 또는 실란트층에 3~5%처방하고, 다층일체의 인코퍼레이션 방식으로

실험군을 제작하여 고가의 방충물질의 사용량을 줄여 방충 기능 발현을 분석하고 적절한 포플레이션을 정하여 경제적 효과를 얻는 동시에 물리적 안정성인 강도와 파단성을 동시에 향상 시킬 수 있는 방충용 필름을 생산 하는 것이 목적이며, 또 한편으로 이축연신필름인 OPP필름을 외면에 합지 하여 실링성 및 식품포장재로 널리 사용되는 삼방 실링용 다층필름을 제조 하였다.

표 3. 필름 성형 설비



3Layer다층설비



헤더-아답터-다이스-에어링



권취-스페이스와인더

다. 협동기관으로부터 확보된 다기능성 다층 필름을 활용한 식품 포장 시스템 개발

(1) 최종 식품 포장재의 투과성 및 기계적 물성분석 평가

본 과제의 1차 년도에서 제조된 방충 나노분말을 사용하여 제조된 PP 단층 필름 및 다층 필름에 대한 안정성 테스트를 실시하였다. 이는 외부 측정 기관인 KCL 생활환경 안전 시험 연구원에 의뢰하여 용출테스트를 실시, 유해 6대 물질인 Pb, Cd, Cr6+, PBB/PBDE의 함량 측정 결과 모두 검출이 되지 않아 유해물질이 포함되지 않은 것으로 판단된다.

표 4. 방충 기피제 농도에 따른 필름의 Sample

Sample Name	IPP-1	IPP-2	IPP-3	IPP-4	IPE-1	IPE-2	IPE-3	IPE-4
함량	0.01wt%	0.03wt%	0.05wt%	0.08wt%	0.1wt%	0.2wt%	0.3wt%	0.4wt%
수지	PP				PE			
첨가제	PE-wax	활제	OMIT	PE-wax	활제	OMIT		



그림 50. Sample Film의 성적서

○ 방충 기피제 함량에 따른 단층 필름의 UTM 분석

그림 21 에서 나타난 바와 같이 IPP-1 ~ IPP-4 의 Sample 에서는 Control에 비해서 소량 폭의 물성 향상이 이루어 졌으며 IPE-1 ~ IPE-4 까지의 Sample는 약간의 물성 하향이 일어남을 확인할 수 있었다. 또한 그림 22 에서도 IPP-1 ~ IPP-4 의 Sample에서는 물성의 상향이 IPE-1 ~ IPE-4 Sample 소폭의 물성 하향이 확인 되었다. 이러한 결과로 IPP-1 ~ IPP-4 필름의 물성이 더 높음을 확인할 수 있었다.

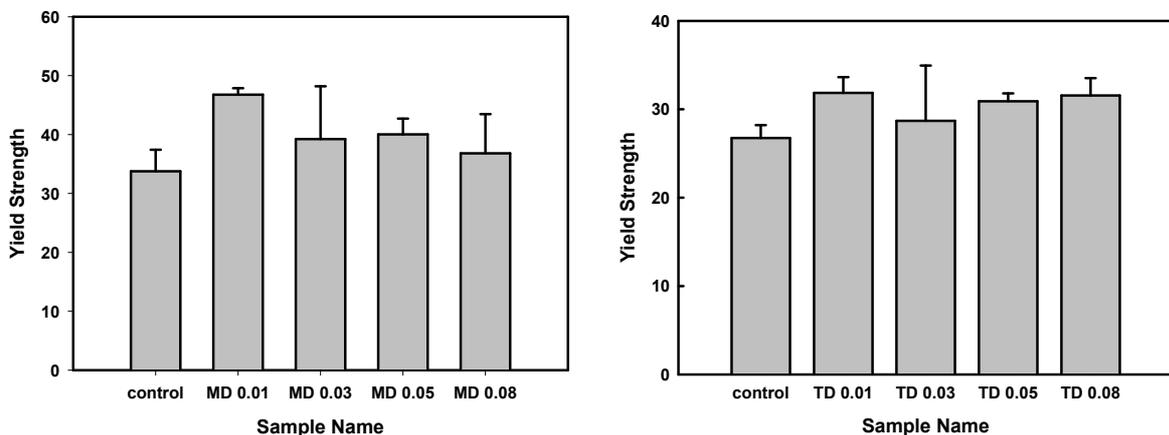


그림 51. IPP-1 ~ IPP-4 Sample Film의 Yield Strength

또한, 그림 23, 24 에 표기되어있는 바와 같이 각각의 Ultimate Elongation에서도 IPP-1 ~ IPP-4의 물성이 Control보다 상향되었음을 확인할 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 방충 나노분말을 사용하여 단층 필름을 제조 시 물성의 하향이 없는 것으로 볼 수 있으며 그 사용량은 IPP-1 ~ IPP-4 가 적절하다고 판단된다.

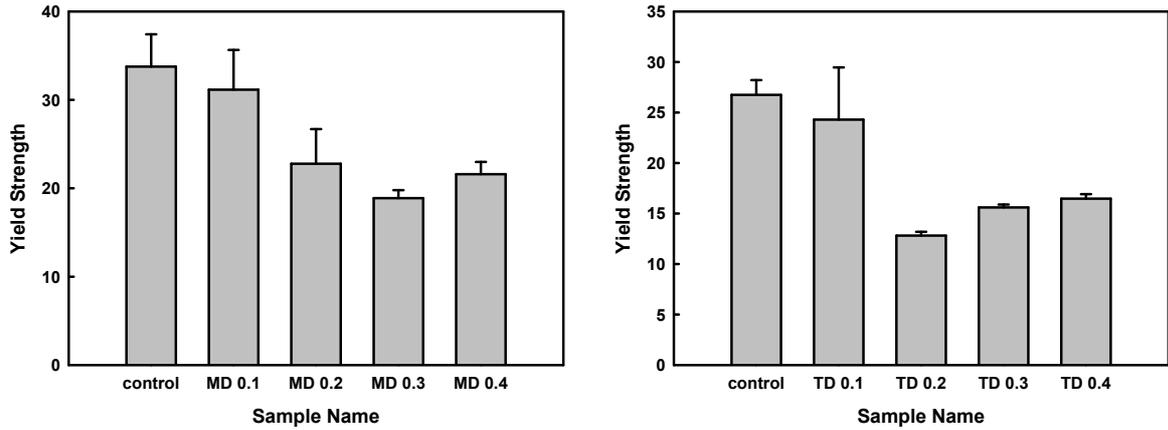


그림 52. IPE-1 ~ IPE-4 Sample Film의 Yield Strength

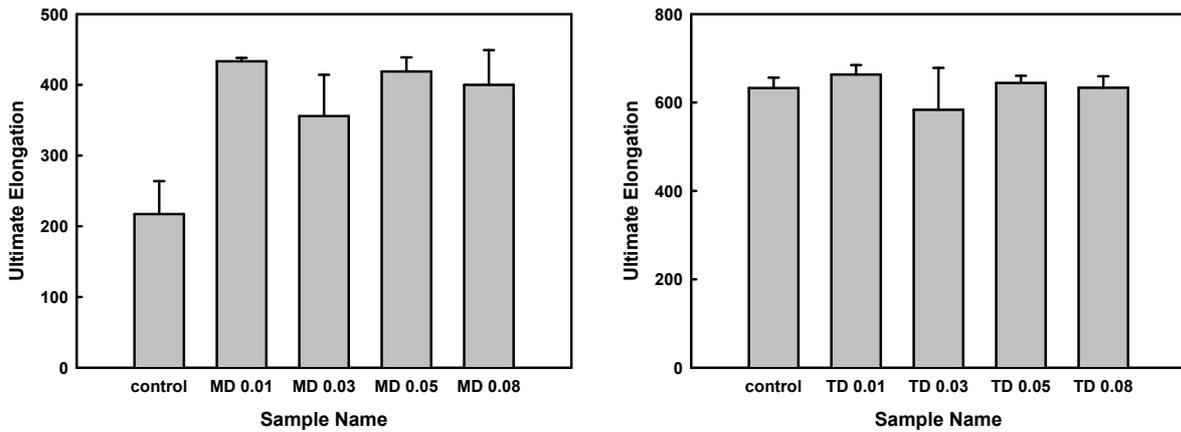


그림 53. IPP-1 ~ IPP-4 Sample Film의 Ultimate Elongation

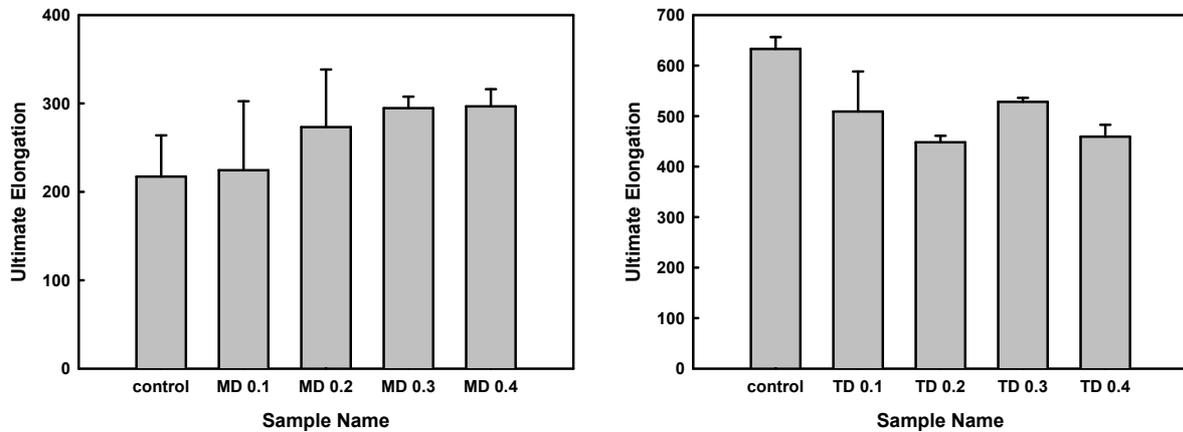


그림 54. IPE-1 ~ IPE-4 Sample Film의 Ultimate Elongation

○ 단층 필름의 OTR, WVTR 분석

각각의 Sample Film에 대해서 산소투과도인 OTR과 WVTR을 실시하였다. 분석결과 산소 투과도는 Control부터 총 9가지의 Sample Film이 1000cc/m²·day 이상을 나타냄으로서 방충 나노분말에 의한 필름 제조 시 투과도의 저하는 없었다. 또한 수분 투과도의 결과에서는 표 5 와같이 각각의 Sample들이 Control의 기준치인 30.88g/m²·day 보다 낮음을 확인할 수 있었다. 이는 Film의 용도가 식품 포장임을 감안할 때 습도 의존성이 낮아야 보존의 기간을 늘릴 수 있고 이에 모든 Sample이 적합하다고 할 수 있으나 좀 더 나은 효과를 보이는 IPP-1 ~ IPP-4 의 Sample Film이 효과적이라고 판단된다.

표 5. Oxygen Permeation Analyzer (OTR) 분석

Sample Name	시험항목	단위	시험결과	시험방법
Control	Oxygen Permeation Analyzer (OTR)	cc/m ² ·day	1000 이상	ASTM D 3985
IPE-1				
IPE-2				
IPE-3				
IPE-4				
IPP-1				
IPP-2				
IPP-3				
IPP-4				

○ 방충 기피제 함량과 위치에 따른 다층 필름의 UTM 분석

그림 25, 26 에서 나타난 바와 같이 방충 나노분말을 사용하여 다층 필름을 제조할 시 Control에 비해서 물성의 변화가 거의 일어나지 않음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 단층 필름과 비교 했을 때 전체적인 수치의 상향을 확인할 수 있었으며 물성 또한 개선되어짐을 확인할 수 있었다.

표 6. 다층필름의 함량 및 구조도

		Sample Name	
		유효농도	
방충필름 구조	내부	FA-1 (0.03wt%)	FA-2 (0.05wt%)
	외부	FB-1 (0.03wt%)	FB-2 (0.05wt%)

Control	FA-1, FA-2	FB-1, FB-2
15 μm PE, 10 μm PE, 15 μm PE	15 μm PE, 10 μm 방충 PE, 15 μm PE	15 μm PE, 10 μm 방충 PE, 15 μm PE

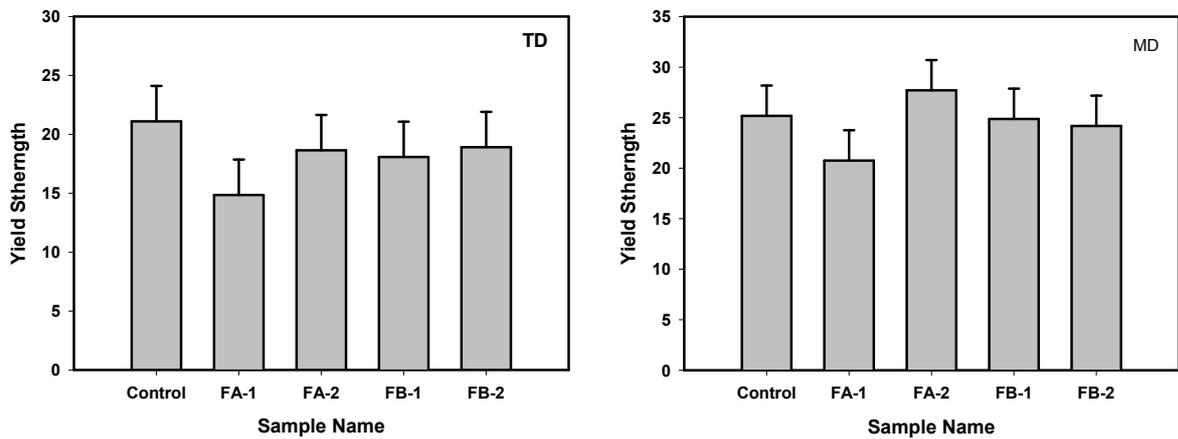


그림 55. 다층 Sample Film의 Yield Strength

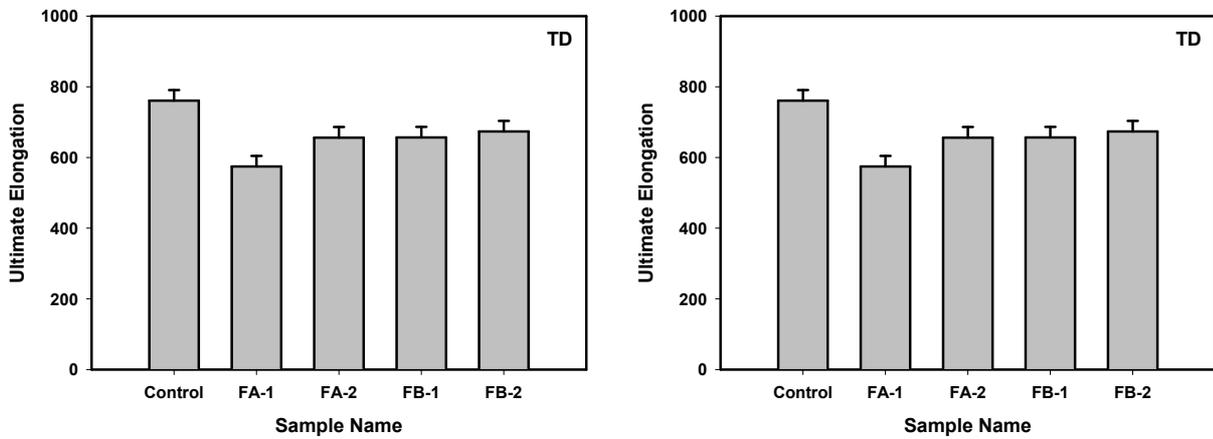


그림 56. 다층 Sample Film의 Ultimate Elongation

○ 다층 필름의 OTR, WVTR 분석

표 7 와 그림 27 에는 각각의 Sample Film에 대해서 산소투과도인 OTR과 WVTR 결과를 나타내었다. 분석결과 산소 투과도는 Control부터 총 5가지의 Sample Film이 1000cc/m²·day 이상을 나타냄으로서 방충 나노분말에 의한 필름 제조 시 투과도의 저하는 없었다. 또한 수분 투과도의 결과에서는 Sample들이 Control의 기준치인 12g/m²·day 과 비슷함을 확인할 수 있었고 단일 Film에 대해서는 산소투과도가 더욱 감소되어 용도가 식품 포장임을 감안할 때 습도 의존성이 더욱 낮아 좀 더 다층필름 보다는도 효과적이라고 판단된다.

표 7. Oxygen Permeation Analyzer (OTR) 분석

Sample Name	시험항목	단위	시험결과	시험방법
Control	산소투과도 Oxygen Permeation Analyzer (OTR)	cc/m ² ·day	1000 이상	ASTM D 3985
FA-1				
FA-2				
FB-1				
FB-2				

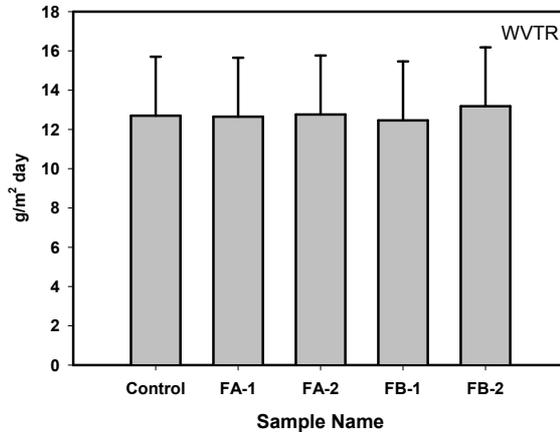


그림 57. Water Vapor Transmission Rate Analyzer (WVTR) 분석

라. 결과 및 고찰

- 이상과 같이 제조된 방충 나노분말의 분석 및 효과적인 제조를 위해 Fumed silica에 사용되는 GPTMS의 양을 몰수로 5배, 10배 및 20배로 하여 Graft silica의 Epoxy기 도입량을 조절하였으며 EA 분석을 통해서 GPTMS의 양이 20배일 때 가장 많은 양의 Epoxy기를 가지는 것을 FT-IR과 TGA에서도 확인 할 수 있었다.
- 이에 Cinnamaldehyde의 도입 역시 5배, 10배, 20배를 도입하였으며 이때 FT-IR의 분석 결과로 GPTMS를 20배의 Sample이 1720대의 피크에서 가장 두드러지게 나타남으로 볼 때 Epoxy기의 작용기가 많을 경우 Cinnamaldehyde와 반응할 확률이 높다고 판단된다. GC/MS의 결과에서 보여 지듯이 GSA-1에서는 GSB-1, GSC-1과는 다르게 화학적 결합에 의한 다양한 피크들이 존재함을 볼 수 있다. 또한 3개의 Sample을 비교할 때 가장 많은 양의 Cinnamaldehyde가 검출되었음을 유추할 수 있다. 하지만 이렇게 제조된 방충 나노분말의 방충효과 시간에 대해서는 측정 방법 및 물리적인 요소도 고려를 해야 할 것이라고 판단된다.
- 따라서 효과적인 방충 나노분말을 제조, 적용하기 위해서는 방충의 지속시간, 물리적인 요인, 최종 필름에 대한 방충효과 등 여러 가지 환경요건이나 조건 등이 고려되어야 하며, 이를 위해서는 더 많은 실험과 연구가 진행되어야 할 것이라 판단된다.

3. 한국생산기술연구원 (주관기관) - 3차년도

가. 협동기관과 연계하여 다층 포장필름의 시제품 제작

(1) 이축압출기 또는 미니배치믹서를 활용한 마스터배치 시제품 제작

- 마스터배치 제작 과정은 혼합, 압출, 냉각, 컷팅 순으로 이루어졌으며, 압출 장비는 파우더와 수지의 혼합성과 분산성이 매우 중요하기 때문에 일반 압출에 많이 사용되고 있는 회전 스크류가 하나인 단축압출기(Single screw extruder)가 아닌 회전 스크류가 두 개로 이루어진 이축압출기(Twin screw extruder)를 사용하여 마스터배치를 제작하였다.

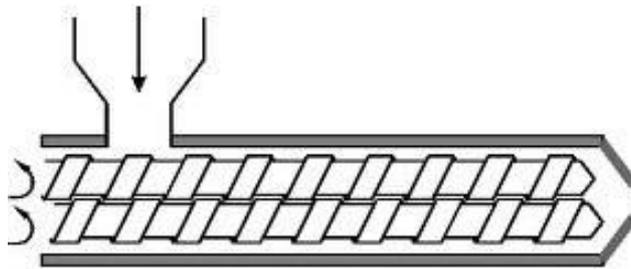


그림 3. Twin Screw Extruder(이축압출기)

- 기능성 마스터배치의 품질은 고른 분산에 의해 결정되기 때문에 이축압출기와 더불어 파우더의 분산력을 높이기 위해 분산제를 추가 처방하여 제작하였으며, 분산제 첨가 비율은 향균제 생산 업체인 시나네 제오믹(社)에서 권장하는 향균제 10 : 분산제 1의 비율을 적용하였다. 첨가한 분산제는 PE wax 계열의 LC-102N 제품을 적용하여 제작하였다.

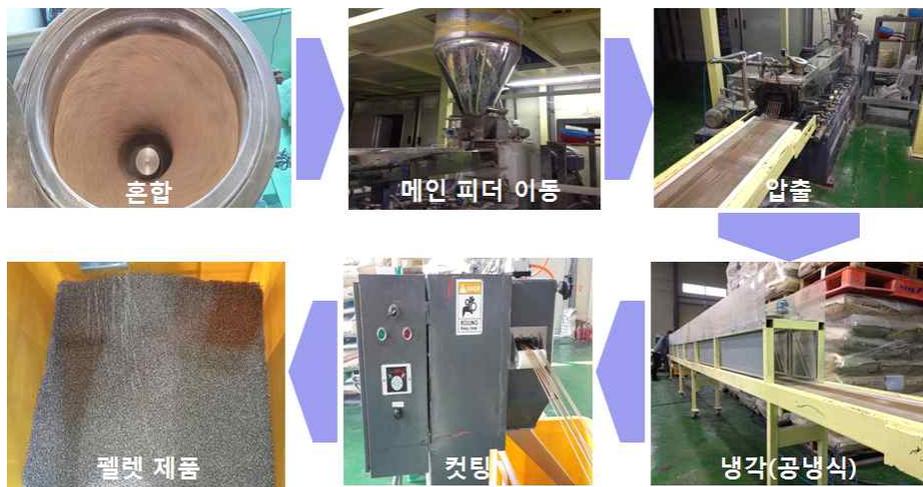


그림 4. 향균 및 방충 마스터배치 제작 과정

표3. 향균 마스터배치 제작 조건

Grade	방충 마스터배치				작업온도 및 속도	
	1차	30분	2차	10분		
배합시간	1차	30분	2차	10분		
AMPERE	1차	25A	2차	45A	S1	130 ℃
배합시 온도	1차	70℃	2차	90℃	S2	130 ℃
원료 / 함량	방충 분말		10.0		S3	130 ℃
	LDPE		89.0		S4	110 ℃
	분산제(PE-WAX)		1.0		S5	110 ℃
					S6	110 ℃
					S7	110 ℃
					S8	120 ℃
					A	140 ℃
					D	160 ℃
					E	35.5 RPM
	계		100.0		F	0.60 RPM

- 향균제, 분산제, 수지를 비율에 맞춰 혼합기에 넣어 혼합하는 과정에서 향균 파우더 및 방충 파우더의 입자 크기가 매우 작아 수지와 섞이지 않고 상층에 모이는 현상이 발생하였다. 이를 해결하기 위해 혼합 시 혼합기의 내부 온도를 약 70 ~ 90℃로 유지시켜 수지의 표면에 파우더가 쉽게 붙어 혼합될 수 있도록 진행했다. 마스터배치 작업 시 작업 조건은 표 3에서 확인할 수 있다.



그림 5. 10% 방충 마스터배치



그림 6. 10% 향균 마스터배치

표2. 방충 마스터배치 제작 조건

(2) 과일썬 수준의 블로운 압출 필름 제조기를 활용한 포장 필름 시제품 제작



그림 58. 제조된 방충다층필름의 구조도 및 이미지

- 압출기를 이용하여 압출 성형 공정을 통해 방충기능을 가진 필름을 제작하며, 이때 압출 성형 공정은 원료를 압출 성형기에 공급하고 실린더에서 가열 가압하여 밀어내어 다이스를 통과하여 일정한 크기의 버블로 성형하는 공압출 방법으로 제작하였다. 기존 사용 중인 공압출 성형기는 스크류실린더 수량에 따라 여러층의 다층구조를 가질 수 있는데 금번 연구개발에는 다층 구조를 가지는 Multi-Layer 설비를 사용하여 중층과 실란트층에 방충 및 항균물질이 도입된 필름을 성형 제작 하였다.
- 식품 포장재를 형성하는 필름을 일정 비율로 층을 형성 하여 M/B 기준으로 방충 조성물을 외층에 3~30%까지 처방하고, 항균 조성물을 내층에 5~15%까지 처방, 다층 일체의 인코퍼레이션 방식으로 실험군을 제작하여 고가의 방충물질의 사용량을 줄여 제작 하였다.
- 특히 방충 및 항균 기능 발현을 분석하고 방충 함량을 M/B 기준으로 30%까지, 항균 함량을 M/B 기준으로 15%까지 포물레이션을 정하여 경제적 효과를 얻는 동시에 물리적 안정성인 강도와 파단성을 동시에 향상 시킬 수 있는 방충 및 항균 2급지 필름을 생산하였다. 3차년도에는 1급지인 OPP에도 방충성분을 함유한 방충 OPP를 외면에 합지하고 실링성 및 식품포장재로 널리 사용되는 삼방 실링용 다층필름을 제조하여 시제품을 제조하였다.

나. 방충나노분말 및 다층필름의 특성분석 및 방출 기술 최적화

- (1) 가혹조건에서 제조된 방충다층필름으로부터 방충기피제의 방출 거동 분석 연구

- GC/MS는 혼합물 상태인 유기물이 기체크로마토그래피에 의해 분리된 후 질량분석기 이온원 전자에너지(70eV)에 의해 이온화 되면, 이때 생성된 이온은 사중극자에서 질량 대 전하비(m/z)로 분리된다. 각 이온들의 상대 세기를 해석 및 Library를 탐색하여 분리된 물질의 화학적 구조, 화학반응, 분자량 등을 규명한다. 또한 혼합물 시료를 GC에서 분리 후 이온발생장치에서 생성된 여러 가지 이온 중에서 특정 이온들만을 선택할 수 있는 SIM (Selective Ion Monitoring)을 사용하여 미지의 시료에 존재하는 물질을 측정할 수 있는 장비이다.
- 헤드스페이스 분석법은 휘발성 유기화합물의 농축 분석법으로 단순하고, purge & trap 분석법만큼의 감도를 제공한다. 이 방법은 혈중 알코올 농도, 의약품속 잔여 용매 등을 분석하는데 있어 세계적으로 인정받고 있다. 높은 분자량을 갖는 혈액, 플라스틱, 화장품 등과 같은 기질 중 시료, 비휘발성 물질 등은 GC 시스템에 남을 수 있고 결과적으로 좋지 못한 분석결과를 가져온다. 많은 실험자들은 비휘발성 고분자 물질들로 부터 원하는 물질을 추출 농축하는 시료 전처리 방법을 사용하게 되며, 이런 추출 농축법은 시간과 비용이 많이 들기 때문에 헤드스페이스 분석법을 사용하여 직접 시료를 처리함으로써 시간과 비용을 절감할 수 있게 된다.

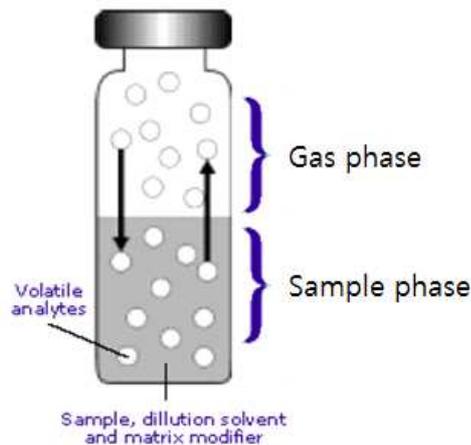


그림 59. A headspace vial containing a AIP sample

- 그림 58 에 헤드스페이스의 vial 상을 나타냈다. 기체상은 일반적으로 헤드스페이스로 일컬어지고, 농축 시료상의 위쪽에 위치하게 된다. 시료상은 분석하고자 하는 화합물들을 포함하고 희석용매, 기질 변형제와 함께 액체, 고체형태로 형성되어 있다. 분석과정은 시료를 vial 안에 넣고 vial을 닫으면 휘발성 물질은 기체상으로 확산되어 들어가고 그림 59 의 화살표 방향처럼 평형상태에 도달할 때까지 일어나 분석 시료를 헤드스페이스로

부터 얻게 된다.

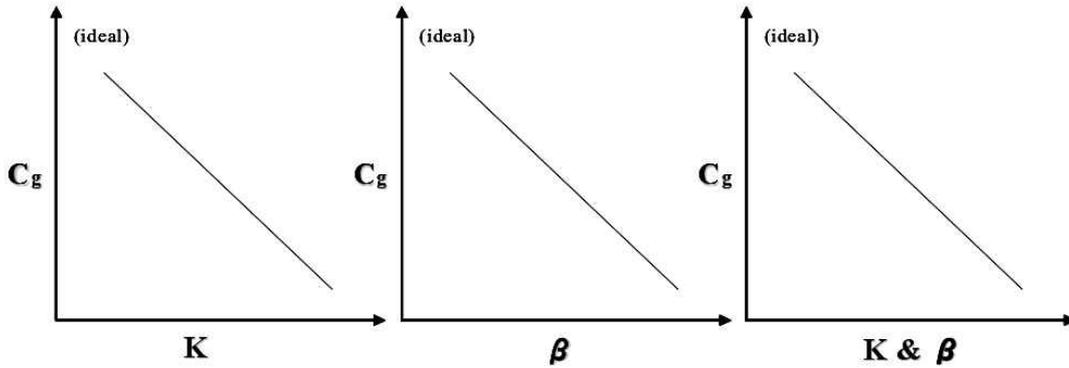


그림 60. C_g (concentration of analyte n gas phase) corresponding to partition coefficient(K), phase ratio(β) and partition coefficient & phase ratio.

시료는 헤드스페이스에 휘발성 물질이 최대로 농축되어야 하고, 시료 기질 속 다른 화합물로 부터 원치 않는 오염물질을 최소화하여야 한다. 그러므로 헤드스페이스에 분석하고자 하는 물질의 농도를 정하기 위해서는 분배계수(K , Partition coefficient)를 계산할 필요가 있다.

- 상 비율(β , Phase ratio)은 vial 속 헤드스페이스 부피와 시료부피의 비율로 정의된다. 낮은 β 값(더 큰 시료부피)은 휘발성 화합물에 대해 더 높은 반응을 보일 것이다. 낮은 β 값이 꼭 향상된 감도를 가져오는 것은 아니지만, 시료의 크기가 커져서 β 가 감소할 때 높은 K 값을 갖는 화합물들은 낮은 K 값을 갖는 것들보다 헤드스페이스에 비교적 적게 확산되면 C_s 에서는 더 적게 변한다. 높은 K 값을 갖는 화합물의 시료는 상비율에서 변하기 전에 가장 낮은 K 값에서 최적화되어야 한다. 높은 K 값의 화합물들은 기체상에서 적게 확산되어가고, 반응이 낮고, 높은 검출한계를 갖는다.

$$\text{분배계수}(K) = \frac{C_s}{C_g}$$

$$\text{상비율}(\beta) = \frac{V_g}{V_s}$$

C_s =Concentration of analyte in sample phase

C_g =Concentration of analyte n gas phase

V_s =Volume of sample phase

V_g =Volume of gas phase

- 분배계수와 상 비율은 함께 vial의 헤드스페이스 부분의 휘발성 화합물의 최종 농도를 결정한다. 기체상의 휘발성 화합물의 농도는 $C_g = CO / (K + B)$ 로 K와 B값이 가장 낮은 점에서 결과적으로 기체상에서 휘발성 분석물질의 더 높은 농도를 나타내므로 더 좋은 감도를 갖는다. 그림 59 에 C_g 와 분배계수(K), 상 비율(B), 분배계수 & 상 비율과의 관계를 그래프로 나타냈다.
- 시료 도입 시 vial로 부터 단순히 헤드스페이스의 크기를 증가시켜 GC로 도입시키는 것은 감도를 향상시키는 역할을 한다. 시료의 크기를 증가시킨다는 것은 시료를 컬럼으로 도입시키는데 걸리는 시간이 컬럼의 유속에 비례해 증가한다는 것이다. 결과적으로 긴 시료 운반시간은 시료의 크기를 증가시키고, 이것은 피크의 너비가 커지며, 크로마토그래피의 분리에 영향을 미치지 않는 것이다. 더 큰 시료 크기와 더 긴 운반시간은 초임계 냉각과 컬럼의 머리에 시료 재배치 등을 이용하여 상쇄할 수 있다. 이 연구에서는 AIP를 분석함으로써 헤드스페이스 분석법을 응용하였다.

표 3-1. EO의 방출거동 분석을 위한 GC/MS의 분석조건

GC/MS	QP5050A/SHIMADZU
Column	DB-5
Flow rate	102.3 ml/min
Split ratio	100
Oven temp. program	
Intial temp	50°C
Hold	8min
Rate	10°C/min
Final temp.	250°C
Hold	150°C
Injection temp	200°C
Detector temp	290°C
Carrier gas	He

- 제조된 바운 다층필름에 대해 시간에 따른 방출기피체의 방출량과 방출속도를 알아보고 방출량을 계산하기 위해 Chromatography/Mass Spectrometer (GC/MS) (QP5050A/SHIMADZU) 분석을 위한 시료의 준비는 75 °C에서 24 시간 동안 건조된 0.2 g의 방출 다층필름을 head space vial에 담아 준비 하였다. 이후 상온에서 100 μ m의 gas-tight syringe로 head space vial의 gas를 10 μ m씩 채취하여 GC/MS에 주입하였다.
- 초기에는 빠른 방출을 예상하여 1 시간씩 4 번씩 측정하여 방출기피체의 방출량을 측정하였다. 이후에는 4 시간씩 48 시간까지 gas를 채취하여 48시간까지의 시간이 증가함

에 따른 방출필름에 대한 방출기피제의 방출량과 방출속도를 측정하였다.

- 이후, 초기 방출량을 제외한 12 시간 이후부터 48 시간 까지의 방출량을 계산하여 이를 통해 방출효과의 지속시간을 예측하기 위한 분석을 진행 하였다.
- 표 3-1 에서 보듯이 GC/MS의 column은 DB-5를 사용하였으며, oven의 온도는 50 °C 에서 8분간 유지하고 10 °C/min으로 290 °C까지 승온시킨 후 5분간 유지하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 200 °C와 290 °C이며, 운반기체는 헬륨을 사용하였고 flow rate는 102.3 ml/min로 설정 하였다.

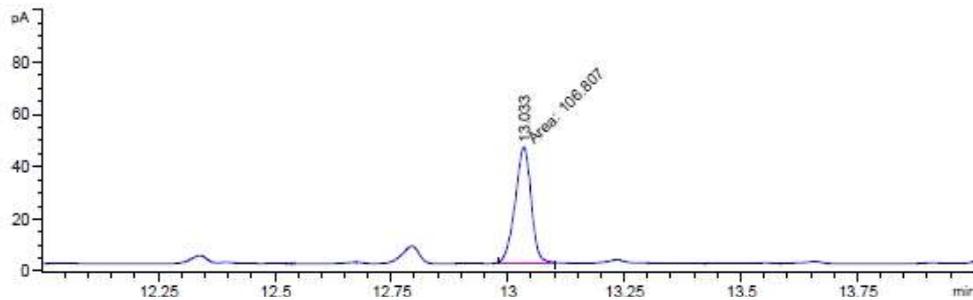


그림 60. 기피물질 적용 포장소재의 GC분석을 통한 유효성분 검출

- 그림 60 은 방출다층필름에 대한 GC/MS의 분석 결과로 retention time을 통해 성분검출과 각각의 샘플에 대한 비교를 진행하였다. 방출기피제에서 확인 가능한 13분은 cinnamaldehyde로 판단된다.

$$y = \frac{M_{\infty}}{M_a} \quad (1)$$

M_{∞} = 시료의 내부에 존재하는 기피제의 양 / 측정에 사용된 시료의 양

M_a = peak area

- 또한 방출다층필름에 존재하는 기피제의 방출거동 및 지속시간을 확인하였다. 그림 61 은 식 (1) 을 사용하여 52시간동안의 방출된 기피제의 양을 나타낸 그래프이다. 그림 61 에 나타난 바와 같이 방출기피제가 초기에 급격하게 증가하는 방출량을 확인할 수 있었다. 24 시간 이후부터는 방출량이 일정하게 유지되어지는 것을 확인할 수 있었으며, 52 시간 이후에는 도입된 기피제 중 약 70%가 방출되었음을 알 수 있다.

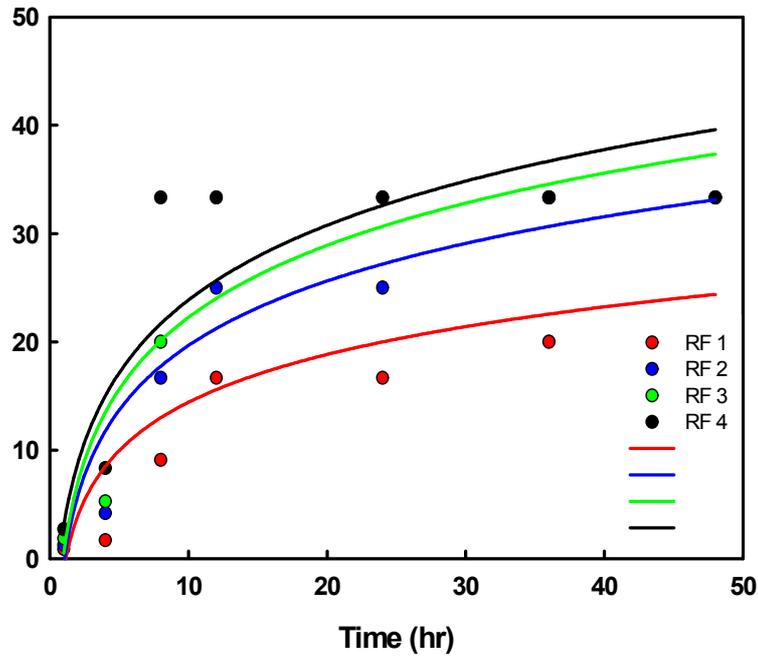


그림 61. 기피물질 적용 포장소재의 GC분석을 통한 방출량분석

(2) 제조공정 변수의 제어에 의한 방충나노분말 소재의 물성 조절 연구

○ GPTMS로 Grafting된 방충나노분말의 반응여부 분석을 위한 solid NMR 분석

- 표면개질된 실리카와 방충기피제 내부의 신남알데히드와의 반응여부 및 구조분석을 수행하기 위하여 NMR분석을 수행하였다. 그림 62 는 그래프팅된 실리카와 방충나노분말을 분석한 결과이다. 총 2개의 피크를 확인할 수 있으며, 각기 나타난 -90 ppm, -100 ppm은 각각 GPTMS와 실리카를 나타내었다. 이 중, -90 ppm 인 1번 피크는 GPTMS의 si성분을 나타낸 것으로 방충기피제와 반응하여 피크의 크기가 감소한 것으로 판단된다.

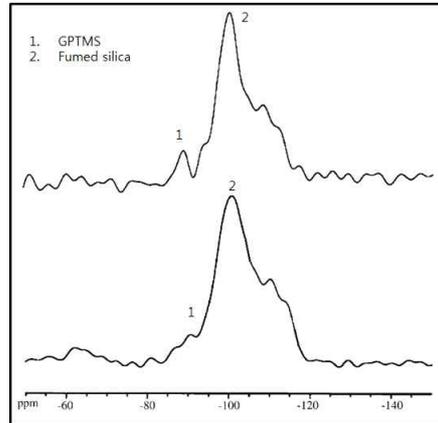


그림 62. 그래프팅 실리카와 방충 나노분말의 solid state ^{29}Si NMR

또한 제조된 방충분말소재에 대한 GPTMS와 방충기피제와의 그래프팅 비율을 알아보기 위하여, GPTMS의 Si 피크의 면적비로 아래와 같은 방정식을 이용하였다. 방충소재 분말은 GPTMS에 대해 방충기피제의 그래프팅 비율이 29.5%임을 확인할 수 있었다. 이는 Si의 감소가 이루어지긴 하였지만, 단일물질이 아닌 방충기피제로 인한 반응으로 인하여 그래프팅 비율이 감소한 것으로 판단된다.

$$Grafting\ level(\%) = \frac{\text{그래프팅실리카의 } -90\text{ppm에 나타나는 Si의 면적}}{\text{방충노분말의 } -90\text{ppm에 나타나는 Si의 면적}} \times 100$$

- 실란의 양과 해충기피제의 양의 변화에 의한 방충나노 분말의 비표면적 변화
 - AIP는 건조방법을 달리하여 제조된 AIP-O-20과 AIP-S-20에 대한 표면분석을 위해 surface area analyzer (ASAP 2010/micromeritics)를 이용하여 surface area와 pore volume, pore size를 측정하였다
 - 각 함량별 방충기피제가 함침된 방충나노분말의 비표면적 및 기공 특성을 분석하기 위하여 질소 흡탈착법을 이용하였으며 종류와 결과를 표 4-1, 그림 62 와 그림 63 에 각각 나타내었다. 방충나노분말과 fumed silica를 비교할 때, 비표면적과 기공부피가 크게 감소하고, 기공의 크기가 크게 증가하였음을 확인할 수 있다.

표 4-1. P-AIP와 C-AIP의 비표면적 분석결과

Sample name	S_{BET} (m ² /g)	D_c (nm) ^a	V_t (cm ³ /g) ^b
Fumed silica	170.0	9.6	0.429
GSA-5	103.9	261.6	0.729
GSA-10	109	257.6	0.672
GSA-20	95.4	269.5	0.550
GSC-5	117.4	211.8	0.699
GSC-10	112	219.3	0.622
GSC-20	88.7	231.2	0.480

^aDiameter of cells, determined from adsorption branch according to BJH method

^bTotal pore volume

- 그림 62 는 fumed silica와 방충나노분말의 비표면적을 나타낸 그래프이다. Fumed silica의 비표면적은 170 m²/g 인데 반해, 방충나노분말의 비표면적은 각각 GSA-5는 103.9 m²/g, GSA-10은 109 m²/g 및 GSA-20은 95.4 m²/g임을 확인할 수 있었다. 또한, GSC-5, GSC-10 및 GSC-20에서도 각각 117.4 m²/g, 112 m²/g 및 88.7 m²/g로 GSA와 GSC가 비슷한 결과를 확인할 수 있었다.
- 이러한 샘플들은 처음 fumed silica에서 방충나노분말로 제조됨에 따라 비표면적이 감소하고 이후, AIS의 양이 증가함에 따라서 지속적인 감소를 공통적으로 확인할 수 있었다. 이는 도입된 방충기피제의 양이 증가하는 만큼 fumed silica의 기공이 방충기피제에 의해 채워지기 때문이다.

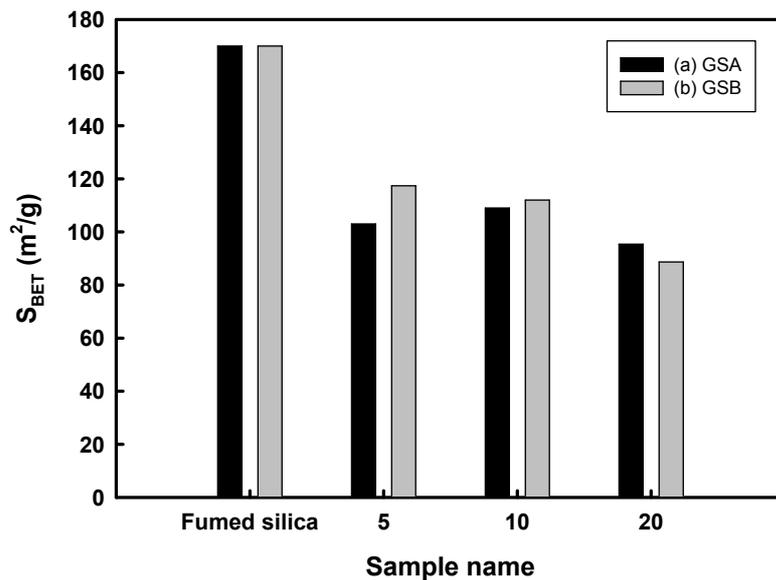


그림 62.

- 그림 63 은 fumed silica와 방충나노분말의 기공의 크기를 나타낸 그래프이다. Fumed

silica의 기공크기는 9.6 nm 임을 확인할 수 있다. 그러나 GSA는 각각 GSA-5는 261.6 nm, GSA-10은 257.6 nm 및 GSA-20은 269.5 nm 임을 확인할 수 있었으며, GSC도 GSC-5는 211.8 nm, GSC-10은 219.3 nm 및 GSC-20은 231.2 nm 임을 확인되었으며, 서로 유의한 결과를 가졌음을 알 수 있었다.

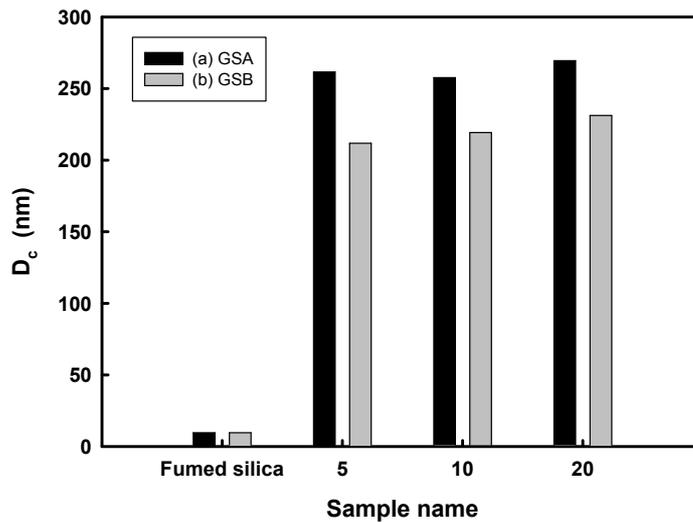


그림 63.

- 이러한 결과의 이유로는, fumed silica 내부에 존재하는 5 nm 이하의 textural pore가 입자로 형성될 때, 방충기피제에 의해 열린 기공들이 닫힌 기공으로 전환되고 비교적 큰 기공들이 대부분 존재하기 때문이다.

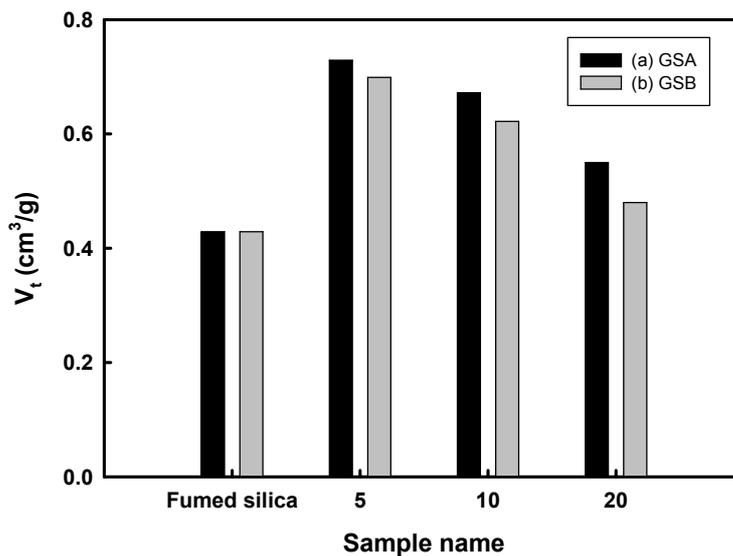


그림 64.

- 그림 64 는 fumed silica와 방충나노분말의 기공의 부피를 나타낸 그래프이다. Fumed

silica의 기공크기는 0.429 cm³/g 임을 확인할 수 있다. 그러나 GSA는 각각 GSA-5는 0.729 cm³/g, GSA-10은 0.672 cm³/g 및 GSA-20은 0.550 cm³/g 임을 확인할 수 있었으며, GSC도 GSC-5는 0.699 cm³/g, GSC-10은 0.622 cm³/g 및 GSC-20은 0.480 cm³/g 임을 확인되었다. 이는 방충나노분말의 비표면적 결과와 서로 유의한 결과를 가졌음을 알 수 있었다.

- 위와 같이 fumed silica보다는 기공의 부피값이 증가하고 방충기피제의 도입량이 많아질수록 기공의 부피값이 감소하는 이유로는 위의 비표면적 결과와 같은 이유인 고분자 형태의 방충기피제에 의해 메조기공의 표면이 코팅되어 기공의 크기가 줄어들어 기인한다.

다. 다층 포장필름의 기계적 물성분석 평가 및 안정성 분석평가

(1) 최종 식품 포장재 기계적 물성 분석 평가

- 방충 기피제 필름 위치에 따른 다층 필름의 UTM 분석
 - ASTM D 3826 방법에 따라서 25×100mm로 채단된 샘플에 대해서 필름별로 기계적 물성(인장강도, 신장율)을 측정하였다.
 - 필름당 샘플수는 분해성 필름별 오차를 감소시키기 위해 최소 3회 이상의 시험을 진행하였으며 Load cell은 50kg을 사용하였고 기계의 인장속도는 50mm/min으로 설정하여 실험을 진행하였으며, 기계는 UTM(Universal Testing Machine, Daekyung Tech, Korea)과 TA.XT-Plus Texture Analyser(Stable Micro System Ltd., UK)를 사용하여 샘플을 측정하였다.

$$\text{인장 강도(N/cm}^2\text{)} = \frac{\text{절단할 때까지의 최대 하중(N)}}{\text{시편면적의 두께(cm) X 시편면적의 폭(cm)}}$$

$$\text{신장율(\%)} = \frac{\text{절단할 때의 표정간 거리(mm)} - \text{표정간 거리(mm)}}{\text{표정간 거리(mm)}} \times 100$$

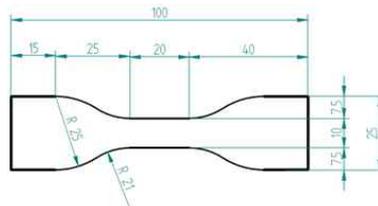


그림 65. UTM 분석에 사용된 도그본 시편

- 제조된 필름들의 배합 조성에 대한 유사성을 고려하여 LLDPE(호남석유화학, UF 914)를 주원료로 한 필름을 SET로 지정하였으며 이 필름들에 대한 기계적 특성을 측정하였으며, 기능성 필름들의 물성 측정에 대한 대조구는 LLDPE 이외 향균 등 기능성 물질을 첨가하지 않은 필름(60 μ m)을 사용하여 결과값을 비교하였다. (ASTM D 3826 방법)
- 그림 66 에서 나타난 바와 같이 방충 나노분말을 사용하여 다층 필름을 제조할 시 Control에 비해서 tensile strength가 반 정도의 저하를 가져왔음을 확인할 수 있었다. 또한 ultimate elongation의 경우 약 20%의 향상을 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

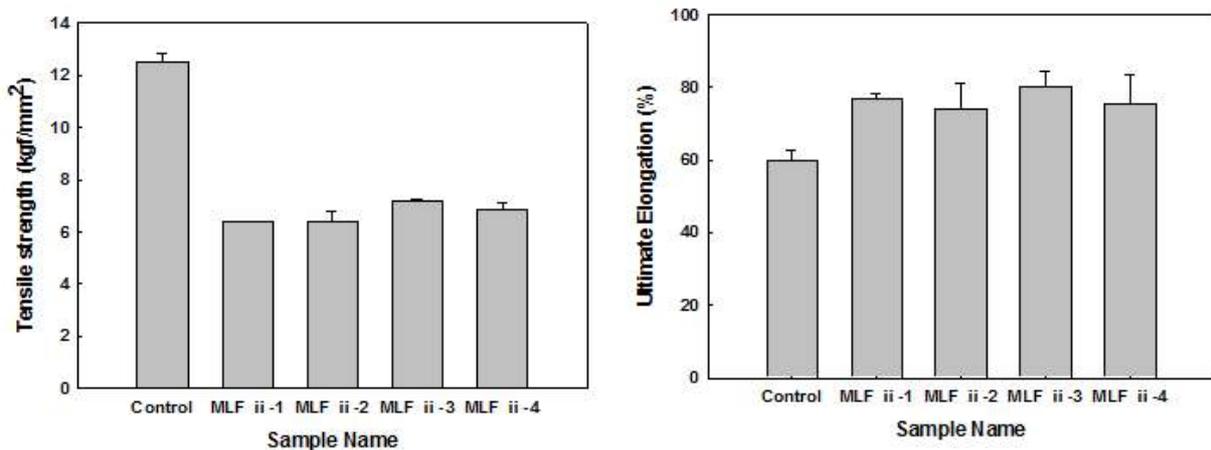


그림 66. 제조된 다층필름의 Tensile strength와 Ultimate Elongation

○ 제조된 다층필름 내의 분산성 평가를 위한 SEM분석

- 그림 67 은 4종의 다층필름을 SEM 이미지로 비교하여 나타내었다. 각 샘플별로 좌측 상단에는 필름의 두께를 표기하였으며, 4종의 필름 모두 유의한 값의 두께를 확인할 수 있었다. 필름의 양면 즉, 내부와 외부 모두를 분석하였다. 무처리 된 면에서는 방충나노분말을 확인할 수 없었으며, 그 이외에 향균 및 방충나노분말이 처리된 면에서는 향균제 및 방충나노분말의 모습을 확인할 수 있었다. 또한 향균제와 방충나노분말의 함량이 많아질수록 SEM 이미지에 발견되는 입자또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이로 인해 방충다층필름에 대해 방충나노분말과 향균제가 분산이 잘되어있음을 확인할 수 있었다.

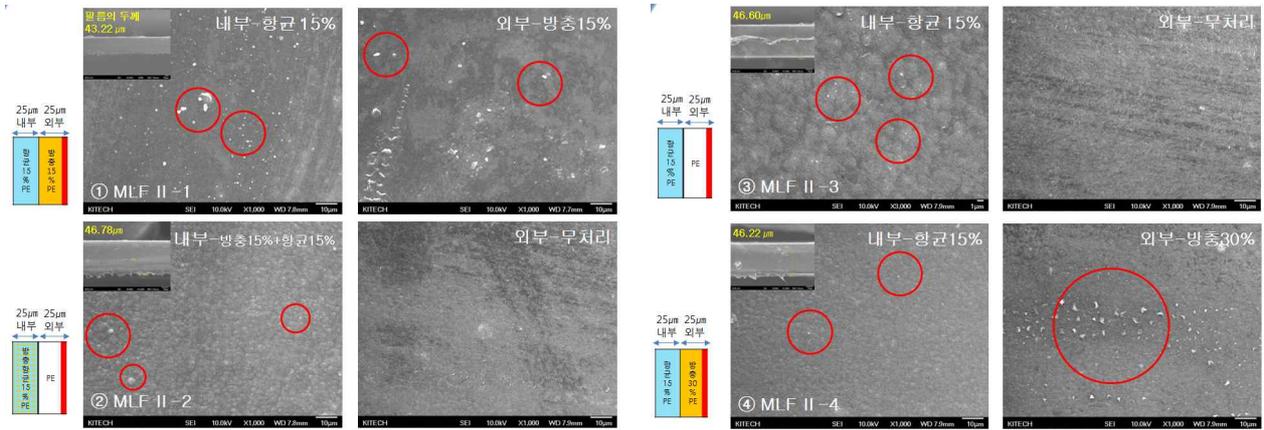
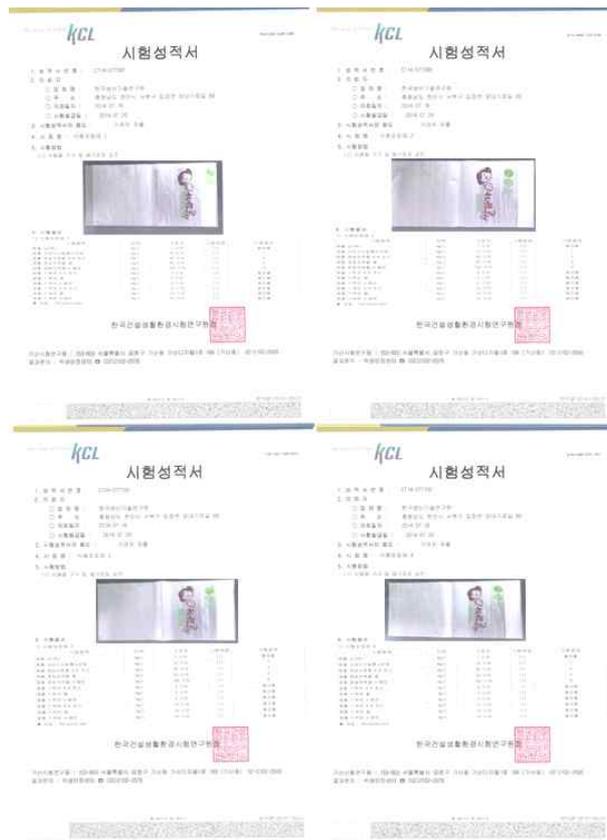


그림 67. 제조된 방충다층필름의 SEM 비교 이미지

(2) 최종 식품 포장재의 안전성 분석 평가

- 본 과제에서 제조된 방충 나노분말을 사용하여 제조된 최종 다층필름에 대한 안정성 테스트를 실시하였다. 이는 외부 측정 기관인 KCL 생활환경 안전 시험 연구원에 의뢰하여 용출테스트를 실시, 유해 6대 물질인 Pb, Cd, Cr6+, PBB/PBDE의 함량 측정 결과 모두 검출이 되지 않아 유해물질이 포함되지 않은 것으로 판단된다.



라. 결과 및 고찰

- 방충다층필름에 대한 GC/MS의 분석 결과로 retention time을 통해 성분검출과 각각의 샘플에 대한 비교를 진행하였다. 방충기피제에서 확인 가능한 13분은 cinnamaldehyde로 판단되며, 초기에 급격하게 증가하는 방출량을 확인할 수 있었다. 24 시간 이후부터는 방출량이 일정하게 유지되어지는 것을 확인할 수 있었으며, 52시간 이후에는 도입된 기피제 중 약 70%가 방출되었음을 알 수 있다.
- 방충나노분말과 fumed silica를 비교할 때, 비표면적과 기공부피가 크게 감소하고, 기공의 크기가 크게 증가하였음을 확인할 수 있다. 위와 같이 fumed silica보다는 기공의 부피값이 증가하고 방충기피제의 도입량이 많아질수록 기공의 부피값이 감소하는 이유로는 위의 비표면적 결과와 같은 이유인 고분자 형태의 방충기피제에 의해 메조기공의 표면이 코팅되어 기공의 크기가 줄어들어 기인한다.
- 방충 나노분말을 사용하여 다층 필름을 제조할 시 Control에 비해서 tensile strength가 반정도의 저하를 가져왔음을 확인할 수 있었다. 또한 ultimate elongation의 경우 약 20%의 향상을 이루어졌음을 확인할 수 있었다.
- 무처리 된 면에서는 방충나노분말을 확인할 수 없었으며, 그 이외에 항균 및 방충나노분말이 처리된 면에서는 항균제 및 방충나노분말의 모습을 확인할 수 있었다. 또한 항균제와 방충나노분말의 함량이 많아질수록 SEM 이미지에 발견되는 입자또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이로 인해 방충다층필름에 대해 방충나노분말과 항균제가 분산이 잘되어있음을 확인할 수 있었다.
- 다층필름에 대한 용출테스트 결과, 유해 6대 물질인 Pb, Cd, Cr6+, PBB/PBDE의 함량 측정 결과 모두 검출이 되지 않아 유해물질이 포함되지 않은 것으로 판단된다.

4. 고려대학교 (제 1협동) - 1차년도

가. 주요 식품피해 해충 종 선정 및 생태, 행동학적 특성 연구

○ 전 세계적으로 식품 산업이 발달함에 따라 식품의 맛과 질에 대한 소비자의 요구가 증대되고 있으며, 전반적으로 식품의 종류가 다양해지고 소비자의 식품 안전성에 관한 관심이 증가되고 있는 상황에서 화랑곡나방, 수시렁이류와 같은 저장, 식품해충의 식품 내 유입으로 인한 소비자 클레임문제 등 사회적 이슈가 되고 있다. 다음은 대상 해충 종의 효과적인 선정을 위하여 실험실에서 사육중인 해충 종을 나타낸 것이다.



그림 1. 실험실에서 사육중인 저장해충

- 이들 4종류 저장해충들의 생태적, 행동학적 특성 연구를 위하여 해충의 포장재 천공능력의 파악을 위한 천공기기를 제작하였으며 이를 이용한 4종류 시험 해충들의 PE재질의 포장재에 대한 천공능력 분석 결과 화랑곡나방 유충의 천공률이 77.78%로 27개 처리구 중 21개 처리구에서 천공이 되어 가장 높게 나타났으며, 어리쌀바구미 성충의 경우 27개 처리구 중 6개의 처리구에서 천공이 발견되어 22.2%의 천공률을 보였으며 거짓쌀도둑거저리와 갈색머리대장 성충의 경우 모든 처리구에서 천공이 발견되지 않았다. 각 실험은 시험 해충이 천공기기에 투입된 후 $28 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 상대습도 60~70%로 조절된 인큐베이터(JISICO) 내부에 보관하면서 7일간 매일 일정시간에 천공여부를 관찰하였다.
- 특히, 이들 4종의 해충 중 화랑곡나방(Indian meal moth)의 경우 전 세계적으로 다양한 종류의 식품 및 저장물에 막대한 피해를 야기하고 경화된 입술과 강력한 턱으로 포장지를 직접적으로 천공하여 제품으로 유입, 제품을 오염시키는 성향이 가장 커 국내 식품제조, 가공회사 제품(스넥, 면, 제과 등)들의 곤충이물관련 클레임 중 70~80%를 차지하는 주요 저장해충 종이며 천공력 시험에서도 다른 해충들에 비하여 포장재에 대한 높은 천공력을 나타내어 제품으로의 침입을 억제하고 감소시키기 위한 기피물질의 성능시험을 위하여 화랑곡나방을 대상 해충으로 선정하였다.

(1) 주요 식품 침입 대상 해충 종 분석 및 선정 후 대상 해충의 대량사육 및 연령구조 조절

- 본 연구에 사용된 화랑곡나방은 고려대학교 생명과학대학 개체군생태학 실험실에서 인공사료를 제공하여 누대사육한 계통으로, 본 실험을 위하여 우화 후 48시간 미만의 화랑곡나방 성충을 채집하여 페트리디쉬에서 24시간 산란을 유도한 후 알을 확보하여 인공사료(쌀겨 800g, yeast extract 200g, glycerol 500ml, methyl p-hydroxybenzoate 2g, sorbic acid 2g)에 접종한 후 온도 28±0.5℃, 상대습도 60~70%로 조절된 항온항습기(JISICO) 내부에서 대량 사육하였으며 화랑곡나방의 연령구조를 조절하였다.



그림 2. 화랑곡나방 대량사육

(2) 대상 해충(화랑곡나방) 종의 발육단계별 생태, 행동학적 특성 연구 : 발육 단계별 포장지 가해 양상 및 침입 경로 분석

- 화랑곡나방의 발육 단계별 포장지 가해 양상 및 침입 경로 분석을 위하여 식품의 포장에 널리 사용되는 포장재질을 선택하여 화랑곡나방 유충의 천공능력을 시험하였다. 시험에 사용된 화랑곡나방 유충은 3령으로 종령 유충인 4령 유충을 사용할 경우 부적절한 환경(먹이부족, 급격한 환경조건변화, 공간부족 등)이 오면 번데기 단계로 들어가는 특성을 나타내므로 실험에 적절하지 않다고 판단되었다.

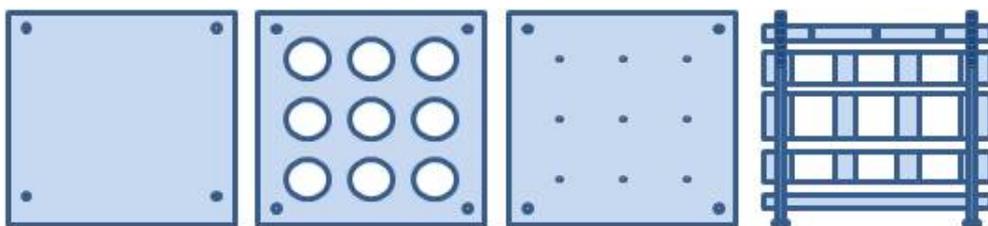


그림 3. 천공기기 구조도

- 화랑곡나방 유충의 포장재질(PE)에 대한 포장지 가해양상 및 침입경로 분석을 위한 천공능력 시험을 위하여 아크릴을 사용한 천공기기를 제작하였다. 실험에 사용된 천공기기는 가로 세로 각각 20cm의 정사각형 형태로, 중간판의 아크릴 두께는 1.5cm이며 덮개판과 바닥판의 두께는 0.5mm로 제작되었다. 바닥판, 해충이 투입되는 원이 뚫린 중간판, 공기의 흐름을 가능하게 하기 위하여 편홀이 있는 덮개판 등으로 구성되어졌으며 각 판의 모서리부분에는 나사 구멍이 있어 각각의 아크릴 판을 상하로 서로 연결, 고정할 수 있도록 하였다. 중간판의

원은 화랑곡나방 유충이 투입되는 곳으로 직경이 3cm이며 각 원과의 거리는 2cm로 설계되었다. 중간판과 덮개판, 바닥판 사이에 포장재를 삽입하여 화랑곡나방 3령 유충의 포장재 천공능력을 시험하였다. 포장재 아랫면에는 0.05g의 인공사료를 투입하여 천공시 유충이 먹이를 먹어 일정기간 생존할 수 있도록 하였으며, 시험 처리된 천공기기는 7일간 일정 조건이 조절된 인큐베이터에 보관하면서 천공여부를 관찰하였다.



그림 4. 화랑곡나방 유충의 천공능력 시험

- 천공기기를 이용한 화랑곡나방 유충의 천공능력 시험 분석 결과 4종류의 시험 해충들 중 화랑곡나방 3령 유충의 천공률이 27개의 처리구 중 21개 처리구에서 천공이 발견되어 77.78%로 다른 시험 해충들 보다 가장 높게 나타났다. 또한 포장소재의 처리상태에 따라 화랑곡나방 유충의 천공능력이 달라지는 현상을 보였는데 평평한 형태의 포장소재에 비하여 주름이 있거나 접혀진 부분의 포장소재에서 천공이 더욱 활발하게 이루어짐을 알 수 있었다. 평평하게 설치된 포장소재에서는 단시간에 천공을 하지 못하였으나, 주름이지거나 접혀진 부분이 있는 포장소재에서는 해충 투입 후 24시간 이내에 천공이 되기 시작하여 48시간 이후에는 처리구의 70% 이상에서 천공이 관찰되었다. 이러한 결과는 제품으로의 해충의 유입은 실제제품 포장면의 모서리나 접혀진 부분에서 천공이 발생하여 대부분의 경우 이러한 구멍을 통하여 제품 내부로의 해충 유입 또는 침입이 이루어진다고 판단되었다.

나. 대상 해충에 효과적인 기피물질 스크리닝 및 선발

(1) 천공테스트, 기피-분산 분포 테스트 등을 통한 기피물질 후보군 탐색, 선발 및 조합

- 효과적인 기피물질의 후보군 탐색을 위하여 저장해충에 살충 및 기피효과를 보인다고 알려진 여러 한약재들 중 12가지의 한약재 건강(Zingiberis officinale), 견우자(Pharbitis nil), 고삼(Sophora flavescens), 구척(Cibotium barometz), 백강잠(Bombyx mori), 목적(Equisetum hiemale), 몰약(Commiphora myrrha), 삼내자(Kaempferia galanga), 석창포(Acorus gramineus), 선복화(Inula britannica), 선퇴(Cryptotympana atrata), 쇠양(Cynomorium songaricum)를 선발 후 농축하여 각 한약재들의 추출물 획득하였다.
- 선발된 12가지 한약재들의 추출물은 1000ml 비이커에 증류수와 95% 프레타놀A(주정)을 혼

합한 용매에 미세하게 제분한 한약재를 넣고 마그네틱 스테러를 이용해 24시간 혼합한 후 48시간 동안 한약재를 침전시키고, 상등액을 모아 진공회전농축기(EYELA; N-1100)를 이용하여 중량대비 60%로 물질을 농축시켜서 각 한약재 추출물을 확보하였다. 그림 5는 각 한약재 추출물의 일반적인 추출과정과 농축과정을 보인 것이다.



그림 5. 한약재 물질 추출 및 농축 과정

○ 위와 같은 한약재 추출물을 이용하여 대상해충인 나비목의 화랑곡나방 유충과 딱정벌레목에서 전 세계적으로 저곡에 커다란 피해를 야기하는 어리쌀바구미(Maize weevil) 성충에 대한 각 한약재 추출물의 기피활성 효과를 시험하였다. 각 해충에 대한 기피물질 후보군 기피활성 시험은 여지확산법을 이용하여 검정하였는데, 직경 14cm의 여과지를 반으로 자른 후 각 한약재 추출물을 흡지시킨 후 24시간 동안 용매를 휘발시키고 나서 각 추출물이 처리된 여과지와 추출물 무처리 여과지를 함께 직경 14cm의 페트리디쉬에 넣었다. 여과지의 반은 추출물처리, 나머지 반은 추출물 무처리된 여과지가 들어있는 페트리디쉬에 활력이 우수한 화랑곡나방 4령 유충과 우화 후 2주미만의 어리쌀바구미 성충 각 20마리를 접종하였다. 접종 후 1, 3, 6, 24, 48시간 간격으로 화랑곡나방 유충과 어리쌀바구미 성충의 분포 양상 및 개체수를 조사하였다.



그림 6. 한약재 추출물 기피활성 시험을 위한 여지확산법



그림 7. 각 한약재 추출물에서의 화랑곡나방 유충과 어리쌀바구미 성충의 기피효과 실험

○ 12가지 한약재 추출물에 대한 기피활성 실험은 각 해충별로 5반복씩 수행되었으며 자료의 분석은 Student's t-test를 이용하여 분석하였다. 12가지 한약재 추출물에 대한 화랑곡나방 유충과 어리쌀바구미 성충의 기피활성 시험 결과 12가지 모든 종류의 한약재 추출물에서 화랑곡나방 유충은 기피효과를 보이지 않았다. 시간경과에 따른 화랑곡나방 유충의 개체수 조사결과 오히려 한약재 추출물이 처리된 여과지에서 무처리 여과지에서 보다 더 많은 개체가 조사되었으며, 시간이 경과할수록 추출물 처리와 무처리 여과지 간에 개체수의 차이가 보이지 않았다. 그림 8에 시간경과에 따른 12가지 각 한약재 추출물에서의 화랑곡나방 유충의 개체수 변동 양상을 나타내었다.

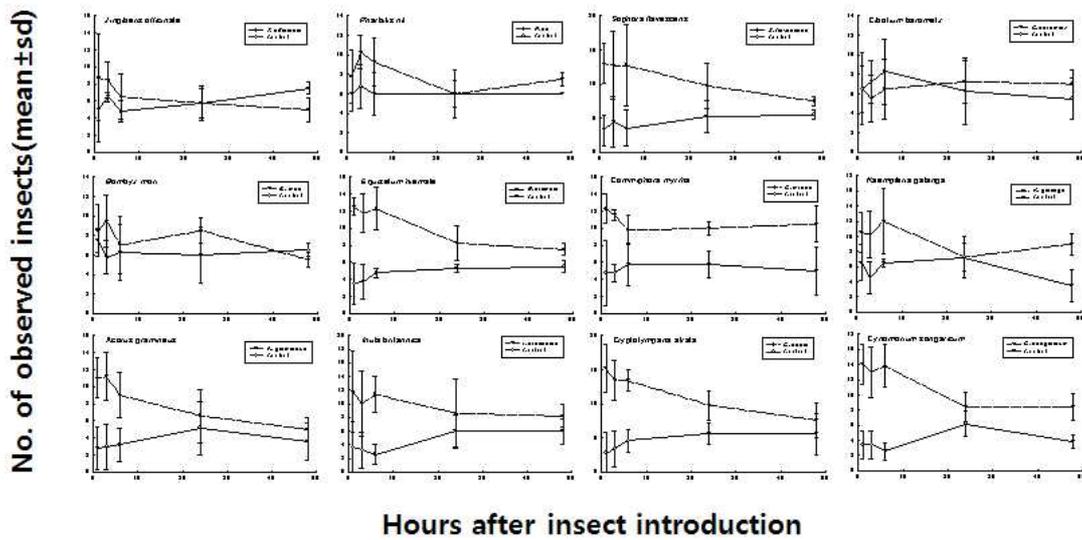


그림 8. Changes of densities (mean±SD) of *Plodia interpunctella* larvae in each medicinal plant extract treatment and non treatment.

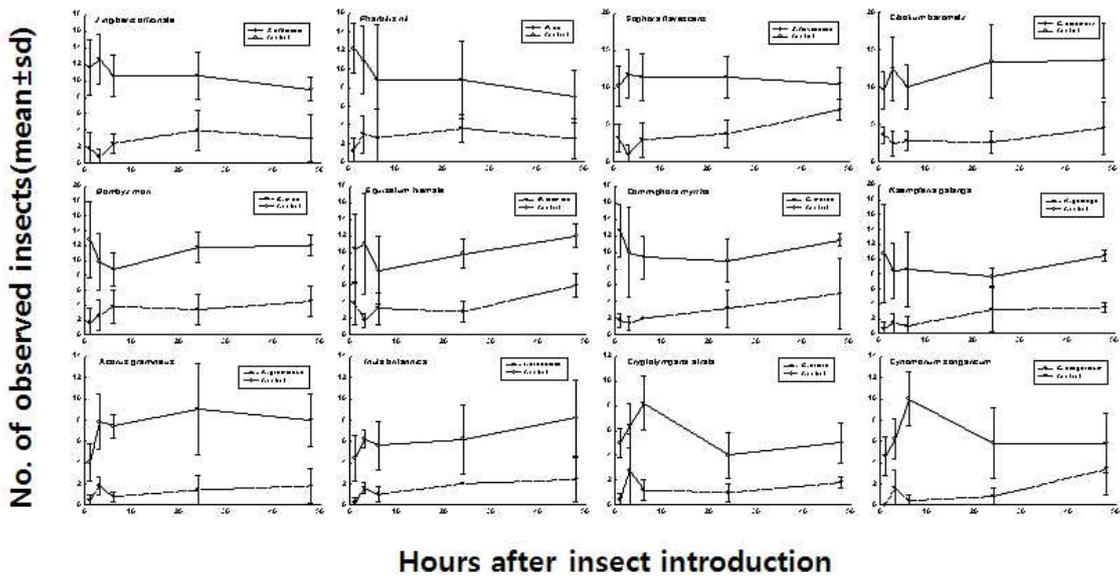


그림 9. Changes of densities (mean±SD) of *Sitophilus zeamais* adults in each medicinal plant extract treatment and non treatment.

○ 그림 9는 12가지 각 한약재 추출물에서의 시간경과에 따른 어리쌀바구미 성충의 개체수 변동 양상을 조사한 것으로 12가지 모든 한약재 추출물에서 무처리 여과지에서 더 많은 개체수가 조사되어 기피효과가 있는 것으로 나타났으며 추출물 처리구와 무처리 여과지 간 어리쌀바구미 성충 개체수에서도 차이를 보였다.

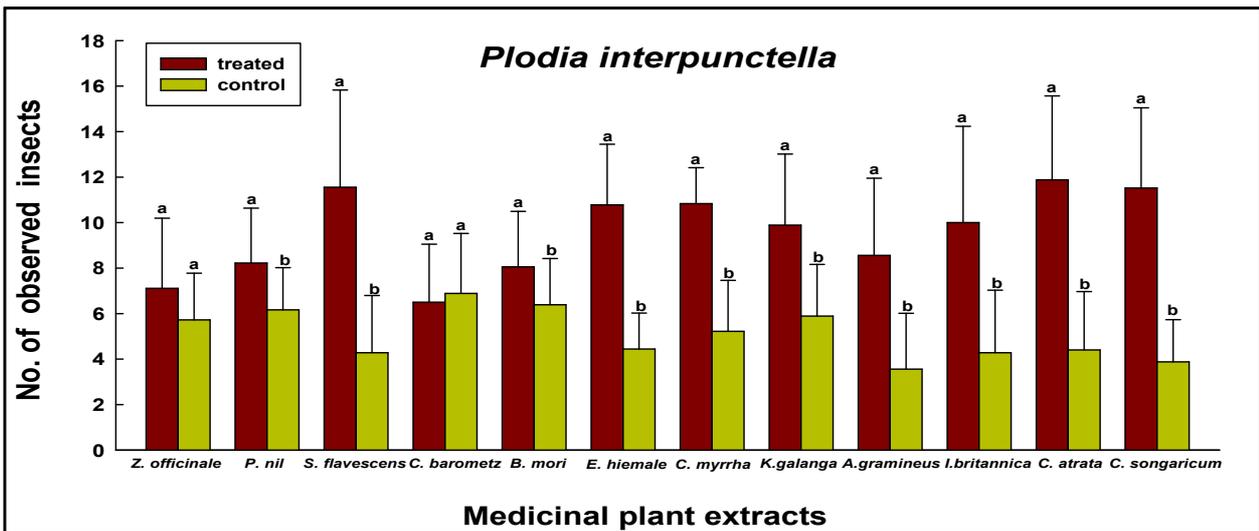


그림 10. Densities (mean±SD) of *Plodia interpunctella* larvae in each medicinal plant extract treatment and non treatment. Different letters above standard deviation bars in each treatment indicate significant difference (Student's t-test, $P < 0.05$)

(2) 한약재 적용 후보군 선발

○ 그림 10은 12가지 한약재 추출물 처리구와 무처리구에서의 화랑곡나방 유충의 시간별 밀도

를 누적하여 비교한 것으로 추출물 처리구에서 무처리구에서 보다 더 많은 화랑곡나방 유충 개체수가 관찰되었으며, 처리구와 무처리구 간 개체수는 건강과 구척 처리구만을 제외하고 모든 추출물 처리구에서 통계적으로 유의한 차이를 나타냈다 (건강: $t=-1.59$, $df=34$, $P>0.05$, 견우자: $t=-2.86$, $df=34$, $P<0.05$, 고삼: $t=-6.23$, $df=34$, $P<0.05$, 구척: $t=0.45$, $df=34$, $P>0.05$, 백강잠: $t=-2.23$, $df=48$, $P<0.05$, 목적: $t=-8.66$, $df=48$, $P<0.05$, 몰약: $t=-8.69$, $df=48$, $P<0.05$, 삼내자: $t=-4.39$, $df=48$, $P<0.05$, 석창포: $t=-5.97$, $df=48$, $P<0.05$, 선복화: $t=-5.67$, $df=48$, $P<0.05$, 설퇴: $t=-8.32$, $df=48$, $P<0.05$, 쇠양: $t=-9.59$, $df=48$, $P<0.05$).

- 그림 11은 12가지 각 한약재 추출물 처리구와 무처리구에서의 어리쌀바구미 성충의 시간별 밀도를 누적하여 비교한 것으로 추출물 처리구에서 무처리구에서 보다 적은 개체수가 관찰되었으며, 추출물 처리구와 무처리구 간의 어리쌀바구미 성충의 개체수는 통계적으로 유의한 차이를 나타내어(건강: $t=12.40$, $df=42$, $P<0.05$, 견우자: $t=7.34$, $df=42$, $P<0.05$, 고삼: $t=10.40$, $df=42$, $P<0.05$, 구척: $t=9.58$, $df=42$, $P<0.05$, 백강잠: $t=9.12$, $df=42$, $P<0.05$, 목적: $t=7.10$, $df=42$, $P<0.05$, 몰약: $t=9.55$, $df=42$, $P<0.05$, 삼내자: $t=7.38$, $df=42$, $P<0.05$, 석창포: $t=9.39$, $df=48$, $P<0.05$, 선복화: $t=7.90$, $df=48$, $P<0.05$, 설퇴: $t=7.97$, $df=48$, $P<0.05$, 쇠양: $t=7.58$, $df=48$, $P<0.05$), 12가지 한약재 추출물 모두에서 어리쌀바구미 성충에 대하여 기피효과를 보이는 것으로 판단되었다.

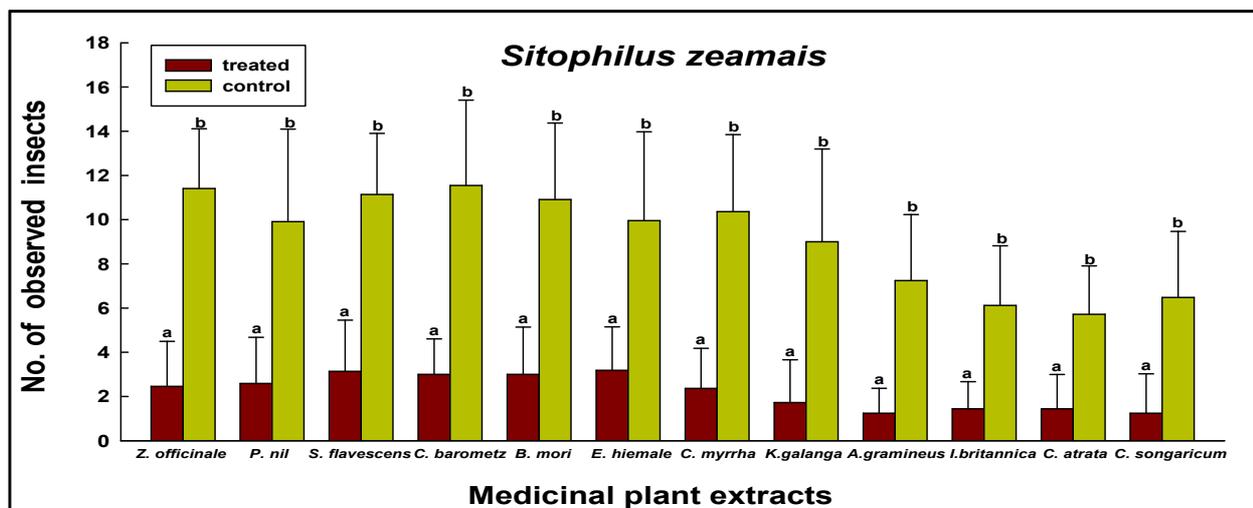


그림 11. Densities (mean±SD) of Sitophilus zeamais adults in each medicinal plant extract treatment and non treatment. Different letters above standard deviation bars in each treatment indicate significant difference (Student's t-test, $P<0.05$)

- 이와 같은 결과는 같은 종류의 한약재 추출물이라 할지라도 곤충의 종에 따라 효과가 다르게 나타날 수 있다는 것을 반영하는 것으로 효과적인 기피물질 선별을 위해서는 다양한 종의 곤충을 대상으로 검증이 이루어져야 할 것이며 앞으로 더 많은 연구와 실험이 진행되어야 한다고 판단된다.

다. 대상 해충의 전반적인 발육단계(유충, 성충)에 대한 방충 기피효과 검증

(1) 선발된 기피물질 후보군의 1차 적용 소재에 대한 기피효과 검증

: 기피물질 적용농도, 적용방법, 포장재 종류에 대한 대상 해충의 천공, 기피효과 평가

- 기피물질 후보군이 처리된 1차 포장소재에 대한 대상해충(화랑곡나방 유충)의 기피활성 효과를 시험하기 위하여 기피물질의 적용농도, 적용방법을 달리하여 포장소재(PE)를 제공받았으며, 포장소재의 종류는 다음과 같다. Repellent(5): 방충고형분 0.25% 함유, 액상형태로 기피물질 적용, Repellent(10): 방충고형분 0.50% 함유, 액상형태로 기피물질 적용, KP2(5): 방충고형분 1.00% 함유, 제조된 Nano Fabrication 사용, KP2(10): 방충고형분 2.00% 함유, 제조된 Nano Fabrication 사용, KP3(5): 방충고형분 1.50% 함유, 제조된 Nano Fabrication 사용, 에코웰에서 한번 더 분쇄함, KP3(10): 방충고형분 3.00% 함유, 제조된 Nano Fabrication 사용, 에코웰에서 한번 더 분쇄한 것 등 6종류의 포장소재를 확보하였다.
- 기피물질 처리 포장소재에 대한 화랑곡나방 유충의 천공력 및 기피활성 효과 시험을 위하여 앞의 실험에서 이용한 천공기기를 사용하였다. 각 시험구에 0.05g의 먹이를 투입하고 기피물질이 처리된 포장소재를 접어서 덮은 후 그 위에 화랑곡나방 3령 유충 4마리씩을 투입한 후 덮개판을 덮고 28±0.5℃, 상대습도 60~70%로 조절된 인큐베이터에 내부에 보관하면서 7일간 각 포장소재 별 천공여부를 조사하였다.



그림 12. 기피물질 처리 포장소재에 대한 화랑곡나방 유충의 천공 및 기피활성 시험

- 기피물질 처리 각 포장소재에서의 화랑곡나방 유충의 천공 실험 결과를 그림 13에 보였다. 유충 투입 후 2일째부터 천공이 확인되었으며 포장소재가 접힌 부분에서 대부분의 천공이 발생한 것을 알 수 있었다.



그림 13. 기피물질 처리 각 포장소재에서의 화랑곡나방 유충 천공 실험 결과

(2) 기피물질 적용농도, 적용방법, 적용위치, 포장재 종류에 대한 대상 해충의 천공, 기피효과 평가

○ 기피물질이 처리된 6종류의 각 포장소재에 대한 화랑곡나방 3령 유충의 천공률을 표 1에 나타내었다. 기피물질 무처리 포장소재의 경우 천공률이 94%로 나타났으며, 기피물질이 처리된 포장소재의 천공률은 59~87% 범위로 나타났으며 Repellent(10) 처리 포장소재에서 59%로 가장 낮은 천공률을 보였다.

표 1. 기피물질 처리 각 포장소재에서의 화랑곡나방 유충 천공률

포장재 종류	반복수	천공수	천공률
Control	54	51	94%
KP2(10)	54	41	76%
KP2(5)	54	47	87%
KP3(10)	54	45	83%
KP3(5)	54	39	72%
Repellent(10)	54	32	59%
Repellent(5)	54	41	76%

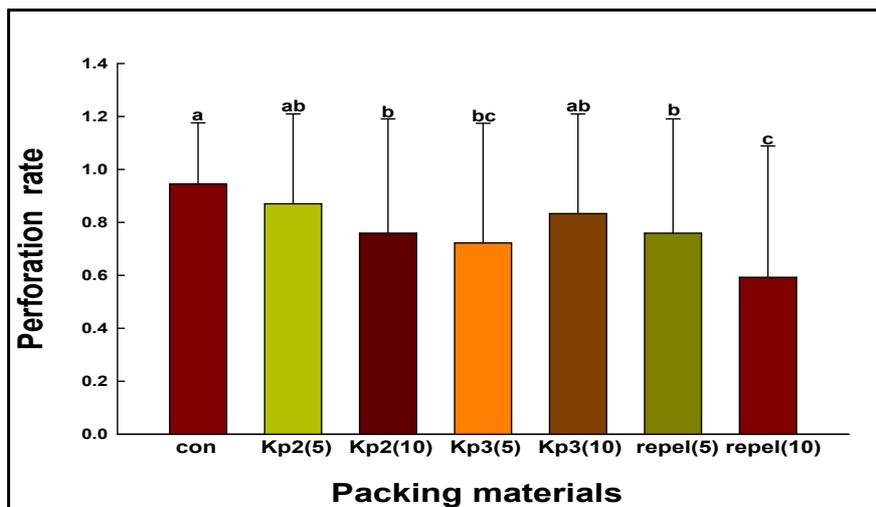


그림 14. 각 포장소재 간 화랑곡나방 유충 천공률 비교

○ 그림 14는 기피물질 처리 각 포장소재에서의 화랑곡나방 3령 유충의 천공률을 처리 포장소재 간 비교한 것으로 무처리 포장소재의 94.4%와 비교하여 KP2(10), KP3(5), repellent(5), repellent(10) 기피물질 처리 포장소재 별로 통계적으로 유의한 차이를 나타냈다(df=6, F=4.30, P<0.05, by Duncan's multiple range test).

라. 결과 및 고찰

- 이상과 같이 주요 식품피해 해충 중 선정 및 행동, 생태학적 분석, 효과적인 기피물질 선발을 위한 한약재 추출물 스크리닝 및 기피물질 후보군 실험 및 기피물질 처리 포장소재에 대한 해충의 기피활성, 천공력 시험 결과, 선발된 12가지의 한약재 추출물에서의 화랑곡나방 유충은 기피효과를 보이지 않았으나 어리쌀바구미 성충의 경우 통계적으로 유의한 기피효과를 나타냈다. 이러한 결과는 동일한 한약재 추출물이라 할지라도 곤충의 종류에 따라 상이한 효과를 보인다는 것으로 보다 효과적인 기피물질 선발을 위해서는 다양한 종류의 곤충으로 기피활성 검증 시험이 이루어져야 할 것이며, 천공 실험 결과 모든 기피물질 처리 포장소재에서도 천공이 발생하였다. 기피물질 무처리 포장소재의 경우 유충 투입 후 약 1.5일째부터 천공이 시작된 것에 비하여 기피물질 처리 포장소재에서는 2일정도 늦은 약 3.5일 이후부터 천공이 관찰되었는데 이러한 결과는 유충투입 후 일정시간이 지나면 기피물질 처리 여부에 상관없이 거의 모든 포장소재가 천공의 가능성이 있으며 처리 기피물질이 해충에 의한 포장소재의 천공을 지연시키는 효과를 가져오는 것으로 판단되었으며, 포장소재의 천공 발생시간은 소재의 두께에도 크게 영향을 받는 것으로 생각되었는데 포장소재의 두께가 얇을 경우 해충에 의한 천공의 발생시기가 더욱 빨라질 수 있다고 판단되었다.
- 따라서 효과적인 식품해충 기피물질 선발과 적용을 위해서는 해충의 종류 및 밀도, 포장소재의 두께, 기피물질 농도 등 여러 조건이나 환경이 적절하게 제공되어야 하며, 이를 위해서는 더 많은 실험과 연구가 진행되어야 할 것이라 판단된다.

5. 고려대학교 (제 1협동) - 2차년도

가. 대상 해충의 종의 생태, 행동학적 특성 연구

- 전 세계적으로 식품 산업의 발달과 식품의 맛과 질에 대한 소비자의 요구가 증대되고 있는 상황이며, 전반적으로 식품의 종류가 다양해지고 소비자의 식품 안전성에 관한 관심이 증가되고 있는 상황에서 화랑곡나방 같은 주요 저장, 식품해충의 식품 내 유입으로 인한 식품제조, 판매 회사에 대한 소비자 클레임문제 증가 및 식품안정성 확보에 대한 문제 등이 사회적 이슈가 되고 있다.



그림 1. 화랑곡나방 성충, 유충, 알

- 본 연구의 대상 해충으로 선정된 화랑곡나방(*Indian meal moth*)은 여러 식품, 저장해충 중 전 세계적으로 다양한 종류의 식품 및 저장물에 막대한 피해를 야기하고 경화된 입술과 강력한 턱으로 포장지를 직접적으로 천공하여 제품으로 유입, 제품을 오염시키는 성향이 가장 커 국내 식품제조, 가공회사 제품(스넥, 면, 제과 등)들의 곤충 이물관련 클레임 중 60~70%를 차지하는 주요 저장해충 종으로 천공력에서도 다른 해충들에 비하여 포장재에 대한 높은 천공력을 나타내어 제품으로의 침입을 억제하고 감소시키기 위한 기피물질의 성능 및 효과 검증을 위한 적절한 해충 종으로 판단되었다.

(1) 대상 해충의 대량사육 및 연령구조 조절

- 본 연구에 사용된 화랑곡나방(*Plodia interpunctella* H.)은 고려대학교 생명과학대학 개체군 생태학 실험실에서 인공사료를 제공하여 누대사육한 계통으로, 다음과 같은 조건으로 연령구조를 조절하였다.
 - 우화 후, 48시간 미만의 화랑곡나방 채집
 - 플라스틱 페트리디쉬 (직경 10cm)에서 24시간 산란 유도 후 알 확보
 - 인공 사료(쌀겨 800g, yeast extract 200g, glycerol 500ml, methyl p-hydroxybenzoate 2g, sorbic acid 2g) 접종
 - 접종 후 온도 $28 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 상대습도 60~70% 항온항습기(JISICO)에서 대량 사육



그림 2. 화랑곡나방 대량사육 및 연령구조 조절

(2) 대상 해충의 발육 단계별 포장지 가해 양상 및 침입 경로 분석

- 대상해충 중인 화랑곡나방의 발육 단계별 포장지 가해 양상 및 침입 경로 분석을 위하여 후보 기피물질이 처리된 포장소재를 (주)에이유로부터 공급받아 화랑곡나방 유충의 천공능력을 시험하였다. 시험에 사용된 화랑곡나방 유충은 3령으로 중령 유충인 4령 유충을 사용할 경우 부적절한 환경(먹이부족, 급격한 환경조건변화, 공간부족 등)이 오면 번데기 단계로 들어가는 특성을 나타내므로 실험에 적절하지 않다고 판단되었다.

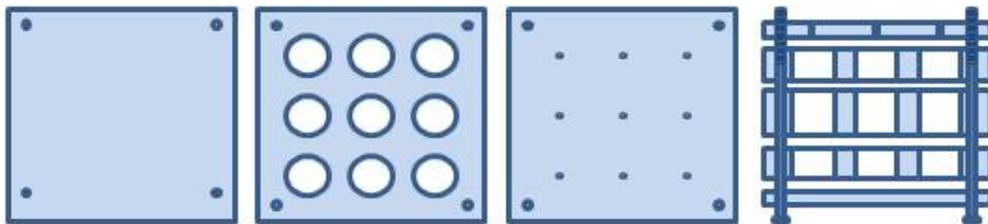


그림 3. 실험에 사용된 천공기기 구조도

- 후보 기피물질 처리 포장소재(PE)에 대한 화랑곡나방 유충의 포장소재 가해양상 및 침입경로 분석을 위한 천공능력 시험을 위하여 아크릴을 사용한 천공기기를 제작, 사용하였으며, 실험에 사용된 천공기기는 가로세로 각각 20cm의 정사각형 형태로, 중간판의 아크릴 두께는 1.5cm이며 덮개판과 바닥판의 두께는 0.5mm로 제작되었다.
 - 다른 조건들은 다음과 같다.
 - 바닥판, 해충이 투입되는 원이 뚫린 중간판, 공기의 흐름을 가능하도록 핀홀이 있는 덮개판 등으로 구성
 - 각 판의 모서리부분에는 나사 구멍이 있어 각각의 아크릴 판을 상하로 서로 연결, 고정가능
 - 중간판의 원은 화랑곡나방 유충이 투입 가능
 - 직경이 3cm이며 각 원과의 거리는 2cm로 설계
 - 중간판과 덮개판, 바닥판 사이에 포장소재를 삽입

- 각 처리구마다 4마리씩의 화랑곡나방 3령 유충을 투입
- 포장소재에 대한 천공능력을 시험
- 포장소재는 포장재를 접은 형태, 평평하게 펴진 평면형태 등 2가지 형태로 삽입
- 포장소재 아랫면에는 0.05g의 인공사료를 투입하여 유충이 포장재를 천공하였을 경우 먹이를 먹어 일정기간 생존가능 유지
- 포장소재의 기피물질 처리농도는 무처리, 10%, 20%, 40% 등의 4가지 농도
- 시험 처리된 천공기기는 4일간 환경이(온도: 28℃, 상대습도 60~70%) 일정하게 조절된 인큐베이터 안에서 보관
- 매 24시간 간격으로 포장소재의 천공여부를 조사



<평면처리>



<접힘처리>



그림 4. 천공력 시험을 위한 포장소재 처리방식 및 실험 처리 과정

○ 천공기기를 이용한 후보 기피물질 처리 포장소재에서의 화랑곡나방 유충의 천공능력 시험 분석 결과 포장소재를 접어서 처리한 접힘 시험구에서는 천공률이 무처리구에서는 89%, 10%에서는 96.3%, 나머지 기피물질 처리 농도 20, 40%에서는 천공률이 100%로 조사되었다. 그러나 포장소재가 평평하게 평면으로 처리된 시험구에서는 무처리구에서 2.78%, 기피물질 농도 10% 처리구에서는 0%, 나머지 처리농도 20과 40%에서는 5.56%의 천공률을 나타냈다.



그림 5. 포장소재 천공실험 결과

- 이러한 결과는 포장소재의 처리방식에 따라 화랑곡나방 유충의 천공능력이 달라질 수 있음을 보여주는 것으로, 평평한 형태의 포장소재에 비하여 주름이 있거나 접혀진 부분의 포장소재에서 천공이 더욱 활발하게 이루어짐을 알 수 있었다. 평평하게 설치된 포장소재에서는 단시간에 천공을 하지 못하였으나, 주름이지거나 접혀진 부분이 있는 포장소재에서는 해충 투입 후 24시간 이내에 천공이 되기 시작하여 48시간 이후에는 거의 모든 처리구에서 100% 가까운 천공이 관찰되었다. 평면처리의 경우 48시간 이후 모든 처리구에서 100% 천공이 발생하여 3일간만 조사하였다. 이러한 결과는 제품으로의 해충의 유입은 실제제품 포장면의 모서리나 접혀진 부분에서 천공이 발생하여 대부분의 경우 이러한 구멍을 통하여 제품 내부로의 해충 유입 또는 침입이 이루어 질 수 있다는 사실을 보여주는 것이다.

표 1. 기피물질 처리 각 포장소재에서의 화랑곡나방 유충의 시간 별 누적 천공률

포장재 종류	반복수	천공수	천공률(%)
처리 A 접힘			
Control	27	24	89
10%	27	27	96.3
20%	27	27	100
40%	27	27	100
처리 A 평면			
Control	34	1	2.78
10%	34	0	0
20%	34	2	5.56
40%	34	2	5.56

표 2. 포장소재 접힘, 평면 처리에서의 시간경과 별 화랑곡나방 유충의 천공수

접종후 시간	천공수	천공률
24h		
A-40%	9	100%
A-20%	9	100%
A-10%	8	89%
C	6	67%
48h		
A-40%	9	100%
A-20%	9	100%
A-10%	9	100%
C	9	100%
72h		
A-40%	9	100%
A-20%	9	100%
A-10%	9	100%
C	9	100%

<접힘처리>

접종후 시간	천공수	천공률
24h		
A-40%	0	0%
A-20%	0	0%
A-10%	0	0%
C	1	11%
48h		
A-40%	0	0%
A-20%	0	0%
A-10%	0	0%
C	0	0%
72h		
A-40%	2	22%
A-20%	1	11%
A-10%	0	0%
C	0	0%
96h		
A-40%	0	0%
A-20%	1	11%
A-10%	0	0%
C	0	0%

<평면처리>

나. 대상 해충에 효과적인 기피물질 스크리닝 및 선발

(1) 천공테스트, 기피-분산 분포 테스트 등을 통한 기피물질 후보군 탐색, 선발 및 조합

- 효과적인 기피물질 후보군 탐색을 위하여 여러 한약재들 중 1차 년도에 선발, 평가된 12가지 한약재 이외에 저장해충에 살충효과와 기피효과가 있다고 알려진 3종류 한약재를 추가 선발하였으며, 추가 선발된 한약재는 애엽(*Artemisia princeps*), 인진(*Artemisia capillaris*), 정향(*Syzygium aromaticum*)으로 이를 토대로 기피물질을 추출, 농축하였다.



그림 6. 어리쌀바구미 성충



그림 7. 한약재 물질 추출 및 농축 과정

- 추가 선발된 3종류 한약재들의 추출물은 1000 ml 비이커에 증류수와 95% 프레타놀A(주정)을 혼합한 용매에 미세하게 제분한 한약재를 넣고 마그네틱 스테러를 이용해 24시간 혼합한 후 48시간 동안 한약재를 침전시킨 후, 상등액을 모아 진공회전농축기(EYELA; N-1100)를 이용하여 중량대비 60%로 물질을 농축시켜서 3종류 각 한약재의 추출물을 확보하였다.
- 추가된 3종류 한약재 추출물을 이용하여 대상해충인 나비목의 화랑곡나방 유충과 딱정벌레목에서 전 세계적으로 저장 곡물에 심각한 피해를 야기하는 어리쌀바구미(Maize weevil) 성충에 대한 3종류 추가 한약재 추출물의 기피활성 효과를 조사하였다. 각 해충에 대한 기피물질 후보군 기피활성 시험은 여지확산법을 이용하여 검정하였는데, 직경 14cm의 여과지를 반으로 자른 후 각 한약재 추출물에 침지시킨 후 24시간 동안 건조시켜 용매를 휘발시키고 난 후 각 추출물이 처리된 여과지와 추출물 무처리 여과지를 함께 직경 14cm의 플라스틱 페트리디쉬에 넣었다.

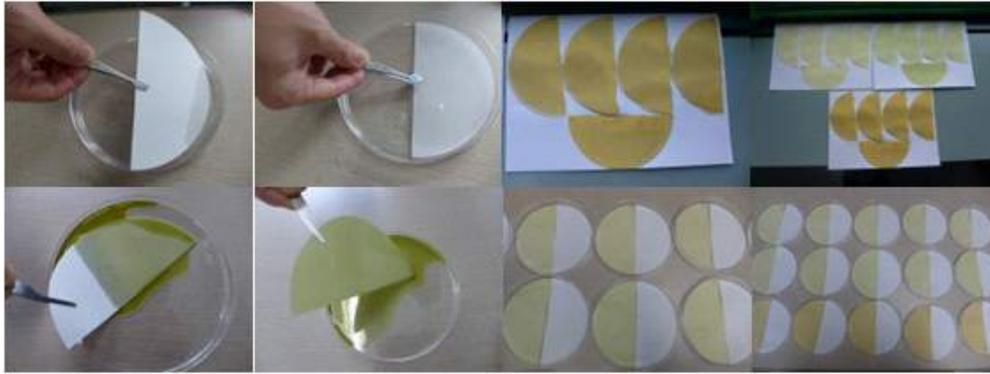


그림 8. 한약재 추출물 기피활성 시험을 위한 여지확산법 처리과정

- 여과지의 반은 추출물처리, 나머지 반은 추출물 무처리된 여과지가 들어있는 페트리디쉬에 활력이 우수한 화랑곡나방 4령 유충과 우화 후 2주미만의 어리쌀바구미 성충을 각 20마리씩을 접종하였다. 실험 곤충 접종 후 1, 3, 6, 24, 48시간 간격으로 화랑곡나방 유충과 어리쌀바구미 성충의 분포 양상 및 개체수를 조사하였다.



그림 9. 각 한약재 추출물에 대한 화랑곡나방과 어리쌀바구미의 기피활성 시험

- 그림 10에 시간경과에 따른 3종류 한약재 추출물에서의 화랑곡나방 유충과 어리쌀바구미 성충의 개체수 변동 양상을 나타내었다. 3종류 추가 한약재 추출물에 대한 화랑곡나방 유충과 어리쌀바구미 성충의 기피활성 시험 결과 2종류의 한약재 추출물, 애엽(처리구: 10.08마리, 무처리구:9.92마리)과 인진(처리구: 9.63마리, 무처리구: 10.38마리)에서는 화랑곡나방 유충은 기피효과를 보이지 않았으나(애엽: $t=0.25$, $df=48$, $P>0.05$, 인진: $t=-1.0$, $df=46$, $P>0.05$), 정향의 경우 무처리구에서 11마리, 처리구에서 9마리로 다른 2종류의 한약재에 비하여 통계적으로 유의한 기피효과를 나타냈다(정향: $t=2.97$, $df=48$, $P<0.05$)(그림 11).
- 애엽과 인진 추출물에서는 시간경과에 따른 화랑곡나방 유충의 개체수는 오히려 한약재 추출물이 처리된 여과지에서 무처리 여과지에서 보다 더 많은 개체가 조사되는 경향을 보였으며, 시간이 경과함에 따라 추출물 처리와 무처리 여과지 간에 개수의 차이가 보이지 않는 양상을 나타냈다. 3종류 추가 한약재 추출물에 대한 기피활성 실험은 각 해충별로 5반복씩 수행되었으며 자료의 분석은 Student's t-test를 이용하여 분석하였다.

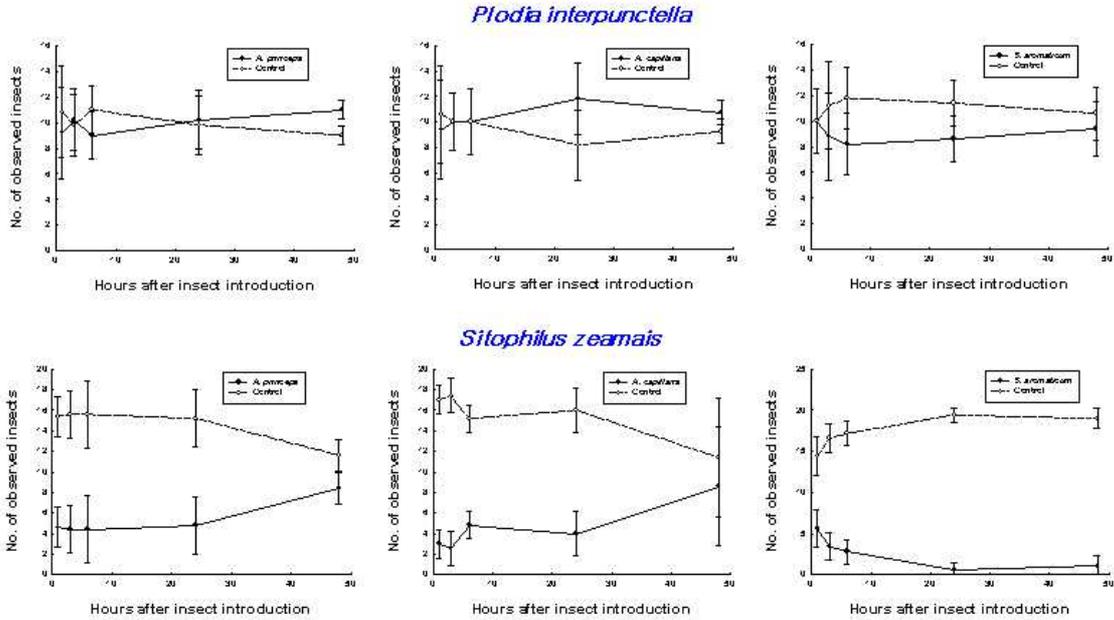


Fig. 10. Changes of densities (mean \pm SD) of *Sitophilus zeamais* adults and *Plodia interpunctella* larvae in 3 different medicinal plant extracts treatment and non treatment.

○ 또한, 3종류 추가 한약재 추출물에서의 시간경과에 따른 어리쌀바구미 성충의 개체수 변동 양상을 조사한 결과 3종류 모든 한약재 추출물에서 처리 여과지에서 보다 무처리 여과지에서 더 많은 어리쌀바구미 개체수가 조사되어 기피효과가 있는 것으로 나타났으며, 시간경과에 따른 어리쌀바구미 성충의 평균 누적 마리수는 애엽의 경우 무처리구에서 14.68 \pm 2.73마리, 처리구에서는 5.32 \pm 2.73마리, 인진에서는 무처리구에서 15.4 \pm 3.49, 처리구에서 4.6 \pm 3.49마리로 유의한 차이를 보였으며 특히, 정향 추출물 처리의 경우 무처리구에서 17.32 \pm 2.34, 처리구에서 2.68 \pm 2.34마리로 뚜렷한 차이를 보여 추출물 처리 여과지와 무처리 여과지 간 어리쌀바구미 성충 개체수는 통계적으로 유의한 차이를 나타냈다(그림 11)(애엽: $t=12.10$, $df=48$, $P<0.05$, 인진: $t=10.95$, $df=48$, $P<0.05$, 정향: $t=22.12$, $df=48$, $P<0.05$).

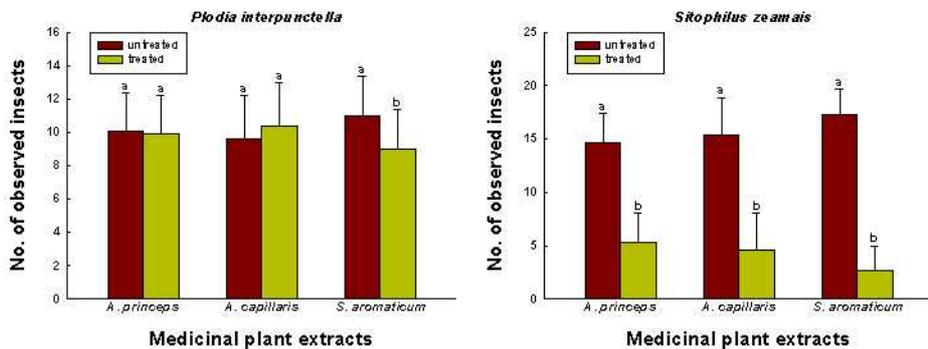


Fig. 11. Densities (mean \pm SD) of *Plodia interpunctella* larvae and *Sitophilus zeamais* adults in each medicinal plant extract treatment and non treatment. Different letters above standard deviation bars in each treatment indicate significant difference (Student's t -test, $P<0.05$).

(2) 포장재 적용 후보군 선발 및 방충 기피물질의 최적 조성물 개발

- 12가지 한약재 외에 추가로 3종류 한약재 추출물을 이용하여 화랑곡나방 유충과 어리쌀바구미 성충에 대한 기피효과 분석 결과 기피효과 시험에 사용된 한약재 중 정향이 두 종류의 대상해충에 대하여 가장 우수한 기피효과를 나타냈다. 이러한 결과를 토대로 정향을 주 성분으로 하여 12가지 한약재들 중 대상해충에 기피효과를 보이는 8종류의 약재를 선발하여 정향과 선발약재1, 2의 각 추출물을 50:25:25의 비율로 혼합하여 새로운 한약재 혼합 기피물질을 개발하였다.
- 새롭게 조성된 혼합 기피물질은 총 4종류로서, 정향+건강(*Zingiberis officinale*)+구척(*Cibotium barometz*), 정향+목적(*Equisetum hiemale*)+몰약(*Commiphora myrrha*), 정향+석창포(*Acorus gramineus*)+선퇴(*Cryptotympana atrata*), 정향+백강잠(*Bombyx mori*)+삼내자(*Kaempferia galanga*) 등 이다. 이렇게 조성된 혼합 기피물질을 이용하여 화랑곡나방 유충과 어리쌀바구미에 대한 기피효과 활성을 조사하였다.
- 그림 12와 13에 시간경과에 따른 혼합 추출물에 대한 화랑곡나방 유충의 개체수 변동 양상과 처리구, 무처리구 간 개체수 비교를 각각 보였다.
- 4종류 혼합 추출물에서의 화랑곡나방 유충의 기피활성 시험 결과, A조성물에서 처리구 10.08마리, 무처리구 9.92마리, B 처리구는 처리구 10.56마리, 무처리구 9.48마리, C 처리구는 처리구 10.08, 무처리구 9.92마리, D 처리에서는 처리구 10.48, 무처리구 9.92마리로 오히려 혼합 조성물 처리구에서 더 많은 화랑곡나방 유충 개체수가 발견되었다.

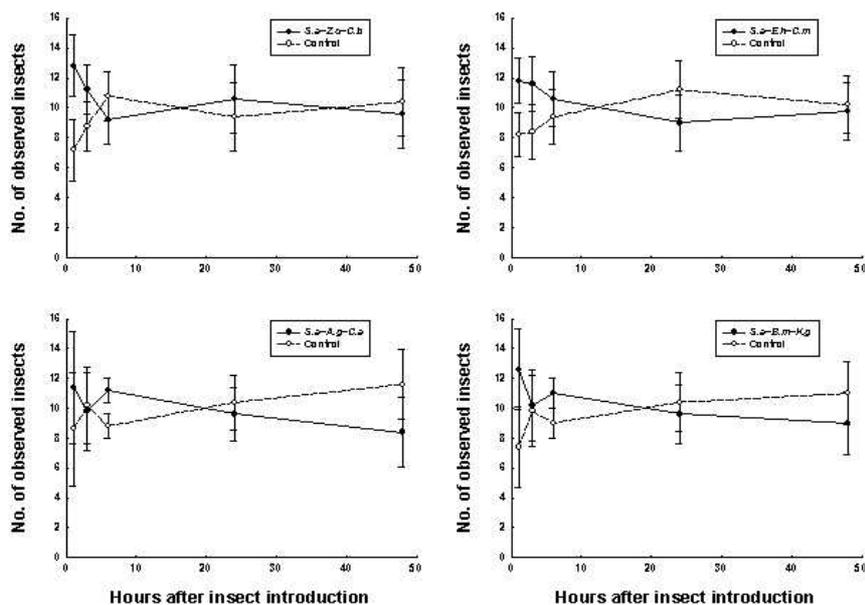


Fig. 12. Changes of densities (mean±SD) of *Plodia interpunctella* larvae in 4 kinds of mixed medicinal plant extract treatment and non treatment.

표 38. 조성물 Sample Name

Sampl Name	처리구(재료)	Sampl Name	무처리구
A	정향+ 건강+ 구척	A-1	x
B	정향+ 목적+ 몰약	A-2	x
C	정향+ 석창포+ 선퇴	A-3	x
D	정향+ 백강잠+ 삼내자	A-4	x

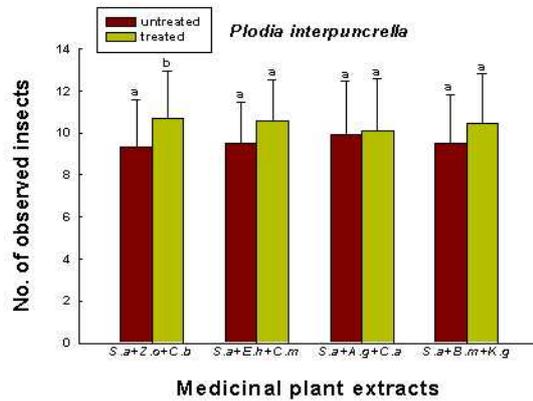


Fig. 13. Densities (mean±SD) of *Plodia interpunctella* larvae in four kinds of mixed medicinal plant extract treatment and non treatment. Different letters above standard deviation bars in each treatment indicate significant difference (Student's *t*-test, $P<0.05$).

- A혼합 조성물에서 만 통계적으로 유의하게 처리구에서 개체수가 더 많이 관찰되었으며 ($t=-2.14$, $df=48$, $P<0.05$), 나머지 3종류의 혼합 조성물 처리구에서는 시간이 경과함에 따라 개체군이 불규칙으로 변동하는 양상을 보였고, 통계적으로 혼합 물질 처리구와 무처리구 간 화랑곡나방 유충의 개체수 차이는 통계적으로 유의하지 않았다(그림 13)(정향+목적+몰약: $t=-1.93$, $df=48$, $P>0.05$, 정향+석창포+선퇴: $t=-0.22$, $df=48$, $P>0.05$, 정향+백강잠+삼내자: $t=-1.47$, $df=48$, $P>0.05$).
- 4종류 혼합 조성물 처리에서의 시간경과에 따른 어리쌀바구미 성충의 개체수 변동 양상과 처리구, 무처리구 간 개체수 비교를 그림 14, 15에 각각 나타내었다.

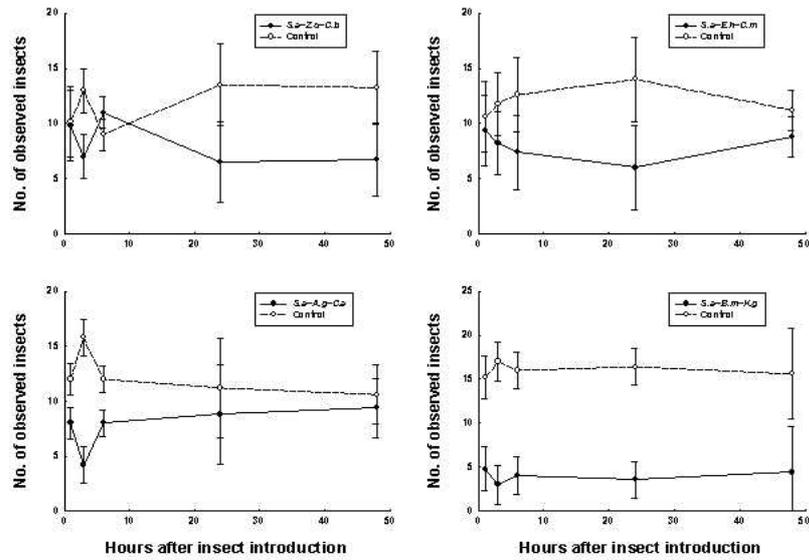


Fig. 14. Changes of densities (mean±SD) of *Sitophilus zeamais* adults in 4 kinds of mixed medicinal plant extract treatment and non treatment.

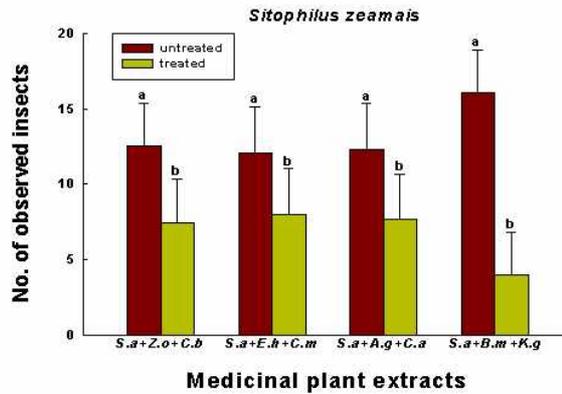


Fig. 15. Densities (mean±SD) of *Sitophilus zeamais* adults in four kinds of mixed medicinal plant extract treatment and non treatment. Different letters above standard deviation bars in each treatment indicate significant difference (Student's t -test, $P<0.05$).

어리쌀바구미 성충의 경우 4종류 혼합 조성물에서 시간경과에 따라 개체수가 투입 초반 1,3,6 시간까지는 변동이 심하였으나 6시간 이후부터는 안정되는 경향을 보였으며 특히, A 혼합 조성물과 D 혼합물 처리에서 시간이 경과함에 따라 각각 처리구 8.09, 무처리구 12.52 마리, 처리구 2.77, 무처리구 14.85마리로 처리구와 무처리구 간 어리쌀바구미 개체수의 차이가 뚜렷하게 나타났으며 통계적으로도 유의한 차이를 보였다(정향+건강+구척: $t=4.99$, $df=44$, $P<0.05$, 정향+백강잠+삼내자: $t=14.91$, $df=48$, $P<0.05$). 또한 나머지 혼합 조성물에서도 처리구에서의 개체수가 무처리구 보다 적게 관찰되었으며 처리구와 무처리구 간의 개

체수는 통계적으로 유의한 차이를 보였다(정향+목적+물약: $t=4.71$, $df=48$, $P>0.05$, 정향+석창포+선향: $t=5.45$, $df=48$, $P>0.05$). 이러한 결과는 4종류 모든 혼합 조성물이 어리쌀바구미에 대하여 기피효과가 있는 것으로 나타났으며, 이들 혼합물 중 D 혼합 조성물의 기피효과가 가장 큰 것으로 나타났다.

다. 대상 해충의 전반적인 발육단계(유충, 성충)에 대한 방충 기피효과 검증

(1) 기피물질 적용방법에 따른 기피효과 분석

- 기피물질 적용농도 및 적용방법, 포장재 종류에 대한 대상해충의 기피효과 분석을 위하여 선발 기피물질의 농도 대조구(0%), 10, 20, 30, 40% 등의 5가지 농도를 처리한 PE 재질의 포장소재를 사용하여 화랑곡나방 유충에 대한 기피효과를 분석하였다. 각 기피물질 농도별 기피효과 분석 방법은 아크릴 소재의 원형 시험용기(지름 15cm)에 기피물질이 처리된 포장소재를 상단부, 무처리 소재를 시험용기 하단부에 끼운 후 소재 사이에 화랑곡나방 4령 유충 20마리를 투입한 후 28℃, 상대습도 60~70%로 조절된 인큐베이터에 보관하면서 7일 경과 후 화랑곡나방 유충의 분포 양상을 조사하였으며, 기피물질 각 처리 농도 별로 5반복 실험 수행하였다.



그림 16. 기피물질 처리 농도 별 화랑곡나방 유충의 기피효과 실험 과정

- 기피물질 처리 농도 별 기피효과 분석 결과를 그림 17과 표3에 나타냈다. 분석결과 대조구의 처리면에서 9.8마리로 다른 농도 처리의 처리면(10%: 4.6, 20%: 4.4, 30%: 4.0, 40%: 6.4 마리)에서 보다 개체수가 유의하게 많이 관찰되었으며, 대조구의 처리면(0%) 9.8마리, 무처리면 10.2마리를 제외하고 기피물질이 처리되었을 경우 각 처리 농도에서는 처리면과 무처리면 간의 개체수의 차이가 통계적으로 유의하게 나타났다(10%: $t=4.77$, $df=8$, $P<0.05$, 20%: $t=11.68$, $df=8$, $P<0.05$, 30%: $t=7.75$, $df=8$, $P<0.05$, 40%: $t=4.21$, $df=8$, $P<0.05$). 이러한 결과는 포장소재에 기피물질이 처리 되었을 경우 화랑곡나방 개체의 접근을 방지하여 효과적으로 기피효과를 보일 수 있는 것으로 생각되었다. 그러나 기피물질의 효율적인 적용 농도에 대해서는 앞으로 보다 세밀한 연구가 진행되어야 할 것으로 판단되었다.



그림 17. 화랑곡나방 유충의 기피실험 결과

Treatment	Treated (upper)	Untreated (bottom)
Control(0%)	9.8±3.7a,A	10.2±3.7a
10%	4.6±3.6a,B	15.4±3.6b
20%	4.4±1.5a,B	15.6±1.5b
30%	4.0±2.4a,B	16.0±2.4b
40%	6.4±2.7a,AB	13.6±2.7b

Table 3. Number of the *P. interpunctella* larvae on packaging materials at various repellent concentrations.

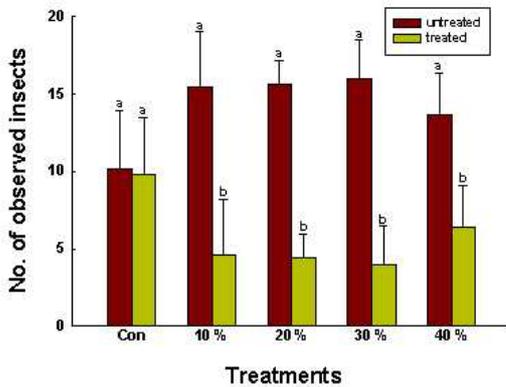


Fig. 18. Comparison of the number (mean±s.d.) of *P. interpunctella* larvae between treated and untreated part at 5 different repellent concentrations.

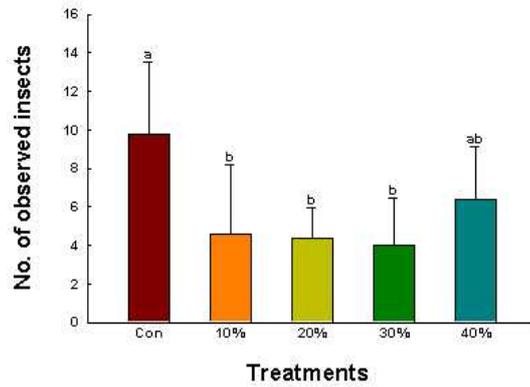


Fig. 19. Number (mean±s.d.) of *P. interpunctella* larvae on treated parts at 5 different repellent concentrations.

- 그림 18과 19에 각 기피물질 처리 농도 별 처리면과 무처리면에서의 화랑곡나방 유충의 개체수 비교 및 처리농도 별 기피물질 처리면들 간 개체수 비교를 나타냈다. 무처리구를 제외하고 모든 기피물질 처리 농도에서 처리면과 무처리면 간 개체수에 유의한 차이를 보였으며, 각 처리 농도 별 처리면들 간 개체수에서도 대조구와는 유의한 차이를 나타냈다 (df=4, F=3.41, P<0.05 by Duncan's multiple range test).
- 선발 기피물질의 처리농도를 대조구(0%), 0.01%, 0.03%, 0.05%, 0.08% 등의 5가지로 처리한 포장소재를 대상으로 화랑곡나방 유충의 기피효과를 분석하였다. 기피효과 분석은 앞의 분석방법과 동일하게 수행되었다. 그림 20과 표4에 각 기피물질 처리 농도 별 기피분석 결과를 나타내었다. 대조구의 경우 처리면(0%) 11마리, 무처리면 9마리로 처리면과 무처리면 간 차이가 없었으나(t=0.89, df=8, P>0.05), 각 농도별 기피물질 처리구에서는 처리면과 무처리면 간에 통계적으로 유의한 차이를 보였다(0.01%: t=4.02, df=8, P<0.05, 0.03%: t=5.60, df=8, P<0.05, 0.05%: t=7.35, df=8, P<0.05, 0.08%: t=4.89, df=8, P<0.05).



그림 20. 화랑곡나방 유충의 기피실험 결과

Treatment	Treated (upper)	Untreated (bottom)
Control(0%)	11.0±3.5a,A	9.0±3.5a
0.01%	4.8±4.1a,B	15.2±4.1b
0.03%	4.0±3.4a,B	16.0±3.4b
0.05%	4.4±2.4a,B	15.6±2.4b
0.08%	5.4±2.8a,B	14.6±2.8b

Table 4. Number of the *P. interpunctella* larvae on packaging materials at various repellent concentrations.

- 또한 각 농도별 기피물질 처리면 간 개체수비교에서도 대조구와 모든 처리 농도에서 통계적으로 유의한 차이를 나타냈다(df=4, F=3.80, P<0.05 by Duncan's multiple range test). 그림 21과 22에 각 농도별 처리면, 무처리면 개체수 비교와 처리면 들 간 개체수를 비교를 그림으로 나타냈다.

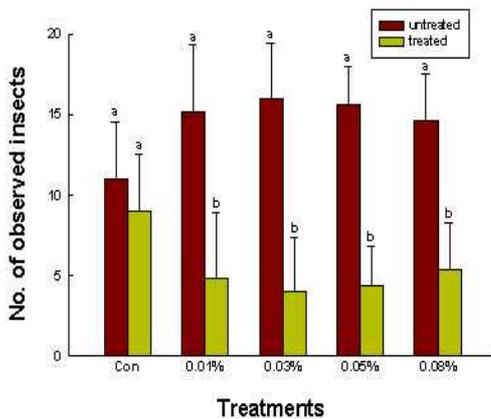


Fig. 21. Comparison of the number (mean±s.d.) of *P. interpunctella* larvae between treated and non treated part at 5 different repellent concentrations.

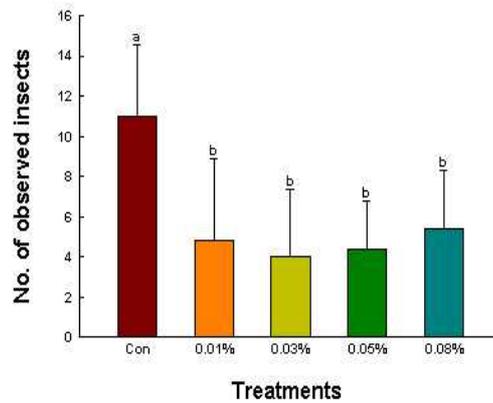


Fig. 22. Number (mean±s.d.) of *P. interpunctella* larvae on treated parts at 5 different repellent concentrations.

- (2) 기피물질 적용농도, 적용방법, 적용위치, 포장재 종류에 대한 대상 해충의 천공 및 기피효과 평가를 통한 적용 포장재 선발
- 화랑곡나방 유충에 대한 선발 기피물질 처리 2급지(PE)합지 포장소재의 기피효과를 조사하였다. 기피물질이 처리된 PE합지의 처리방식과 처리농도는 대조구(0%), core 3%, 5%, 외연 3%, 5% 등으로 처리농도는 3, 5% 2가지였으며 포장재에 처리방식도 core, 외연 2가지 방식으로 처리하였다. 실험 포장소재 종류와 실험 방법을 그림 23에 나타내었다. 기피실험은 아크릴소재의 원형 시험용기를 이용한 앞에서 언급했던 방법과 동일하게 수행되었으며, 각 처리 당 5반복 씩 수행하였으나, 외연처리의 경우 실험여건 상 3 반복만 수행되었다.



그림 23. 실험 포장소재 종류 및 기피효과 실험 과정

○ 기피물질 처리 각 포장소재에서의 화랑곡나방 유충 개체의 분포를 조사한 결과를 표 5에 나타냈다. 조사 결과 기피물질 처리 방식과 농도 core 3과 5%에서는 처리면과 무처리면 간에 유의한 차이를 보이지 않았으나(대조구: $t=0.27$, $df=8$, $P>0.05$, 3%: $t=0.76$, $df=8$, $P>0.05$, 5%: $t=2.05$, $df=8$, $P>0.05$), 외면처리의 경우 3%, 5% 모두에서 처리면과 무처리면 간 유충의 수에 있어서 통계적으로 유의한 차이를 보였다(3%: $t=-5.66$, $df=4$, $P<0.05$, 5%: $t=-41.01$, $df=4$, $P<0.05$). 그림 24에 각 포장소재의 기피물질 처리면들 간 화랑곡나방 유충의 수를 비교하여 나타냈다.

표 5. 기피물질 각 포장소재(2급지PE합지)에서의 화랑곡나방 유충 수

처리	상(처리면)	하
대조구(0%)	10.4±4.73A	9.6±4.73A
Core3%	11.0±4.18A	9.0±4.18A
Core5%	11.8±2.77A	8.2±2.77A
외면3%	2.0±3.46A	18.0±3.46B
외면5%	0.33±0.58A	19.67±0.58B

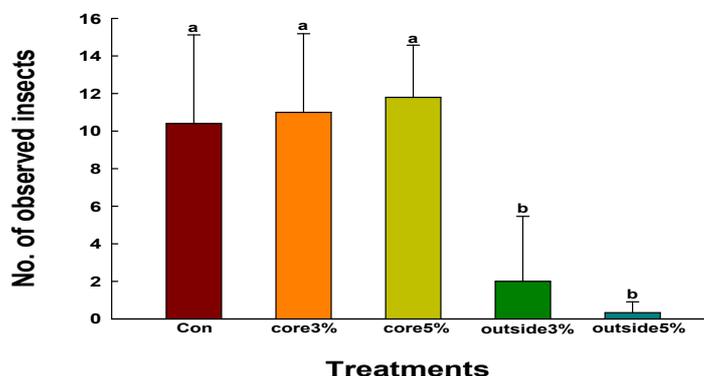


그림 24. 포장소재 각 처리면 간 화랑곡나방 유충 수

- 대조구(0%)와 core 3%, 5%의 경우 관측된 유충에서 차이를 보이지 않았으나, 외면처리방식의 3%와 5%의 경우 다른 처리농도, 방식과 화랑곡나방 유충 수에서 통계적으로 유의한 차이를 보였다(df=4, F=7.93, P<0.05). 이러한 결과는 동일한 기피물질이라 하여도 포장소재 제작 공정 시 기피물질의 처리 위치에 따라 해충의 기피효과가 확연히 달라질 수 있음 보여준 것이며, 기피물질 처리 농도 또한 포장소재 제작 시 신중하게 고려하여 결정되어야 할 것이라는 것을 암시한다.
- 또한, 화랑곡나방 유충에 대한 선발 기피물질 처리 OPP합지 포장소재에서의 기피효과를 조사하였다. 실험 방법은 앞에서 언급한 방법과 동일하게 진행되었으며, 처리 당 각 3반복씩 수행되었다. 분석 결과를 표 6과 그림 25에 나타냈다. 처리방식에 따른 각 기피물질 농도에서의 처리면과 무처리면에서 관측된 화랑곡나방 유충의 개체수는 유의한 차이를 보이지 않았으며(core3%: t=-0.71, df=4, P>0.05, core5%: t=0.35, df=4, P>0.05, 외면3%: t=-1.01, df=4, P>0.05, 외면5%: t=-0.32, df=4, P>0.05), 포장소재의 각 기피물질 처리 방식과 처리 농도에서의 처리면 들 간 유충의 개체수에서도 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다(df=3, F=0.15, P>0.05 by Duncan's multiple range test).

표 6. 기피물질 각 포장소재(OPP합지)에서의 화랑곡나방 유충 수

처리	상(처리면)	하
Core3%	8.33±5.77A	11.67±5.77A
Core5%	10.67±4.73A	9.33±4.73A
외면3%	8.33±4.04A	11.67±4.04A
외면5%	9.33±5.13A	10.67±5.13A

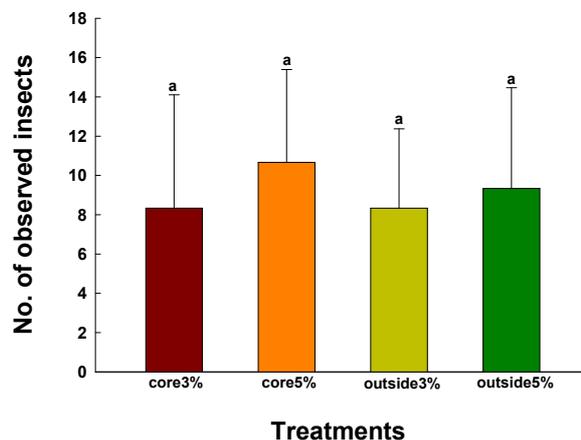


그림 25. 포장소재(OPP합지) 각 처리면 간 화랑곡나방 유충 수

라. 방충 포장재 효과 극대화를 위한 외부 환경 인자 탐색

(1) 식품의 유통과 소비과정에서 해충의 발생 환경인자 탐색

- 해충의 연간 발생의 KEY FACTOR는 온도로 첫 번째 세대의 발생이 연간 해충 개체군의 발생세대 수와 전체 개체군 밀도에 가장 영향을 많이 준다. 화랑곡나방을 예로 들면 성충 1마리의 산란수를 200개, 우화율을 0.3(30%)라 할 때 첫 세대의 발생 시점이 늦어져 연간 3세대가 발생한다면 9~10월에 발생하는 마지막 세대의 개체 수는 $N(\text{첫 세대 개체수}) \times (200 \times 0.3)^2$ 가 되며 첫 세대의 발생 시점이 빨라 연간 5세대가 발생한다면 9~10월에 발생하는 마지막 세대의 개체수는 $N(\text{첫 세대 개체수}) \times (200 \times 0.3)^4$ 가 되어 해충 클레임의 발생가능성은 연간 지속적으로 2배 이상 증가하게 된다.

(2) 식품 포장재 내부로 해충의 유입 발생 경로 탐색

- 2012년의 경우 2010, 2011년에 비해 7~12월까지 지속적인 강수량을 보여 늦가을까지 곤충의 개체수가 꾸준히 유지된 경향을 보이며 토양 함수량이 높아 축적된 유기물의 양이 많고 경도가 낮아 땅속 깊은 곳까지 월동처로 사용될 수 있어 곤충의 월동조건이 좋아졌을 것으로 보이며 겨울철 평균온도는 낮으나 적설량이 많아 월동개체의 치사율이 낮아졌을 것으로 판단된다. 2012년 전 지역의 평균온도는 2011년에 비해 전반적으로 높고 1, 2월 간 평균온도 차이가 크지 않아 월동 개체수의 치사율이 낮아졌을 것으로 판단되며 특히 해충의 첫 세대가 발생하는 시점인 3, 4월의 평균온도가 2011년에 비해 높아져 첫 세대의 발생시점에서 많은 수의 1세대 개체가 발현되었을 것으로 판단된다.

(3) 해충에 의해 식품에 미치는 영향 탐색

- 2012년 1월의 평균기온은 2011년 보다 매우 높은 수준이며 2011년 2월보다 기온이 낮게 관찰되는 2012년 2월의 기온이 1월의 기온과 큰 차이를 보이지 않아 온도의 급변으로 야기되는 스트레스가 감소하여 2012년 3~4월에 보일 1세대의 개체수가 증가하고 해마다 온난화의 영향을 많이 받아 평균기온이 증가하는 양상을 보여 세대간 발육기간이 짧아져 2011년에 비해 2012년 생태계상의 곤충 개체수와 종류가 증가한 것으로 판단된다. 다만 5~6월의 강수량 급감으로 인한 환경저항의 증가로 지속적인 성장세가 둔화된 것으로 판단되나 7월 부터 강수량이 다시 늘어 환경이 좋지 않은 5~6월 동안의 곤충의 환경저항이 급격히 해소, 대발생하는 양상을 보이고 있어 하반기로 갈수록 대발생 될 가능성이 크다.
- 따라서 9~11월 간 유통, 소비자 보관, 사용 시 해충 클레임 발생이 증가하였을 것으로 판단된다. 사회적으로 2012년에는 환경적인 영향뿐만 아니라 경제적 상황의 여파로 소비자 클레임 발생 시 이를 보상받으려는 심리가 커진 것으로 분석되어 제조원인 클레임보다는 유통기인 클레임이 증가되는 경향을 보이고 있으며 향후 이러한 경향은 더 크게 표면화될 것으로 예상된다.

표 7. 서울지방의 6년간 평균온도 변동양상

서울	1월	2월	3월	4월	5월	6월	7월	8월	9월	10월	11월	12월
2008	-1.7	-1.2	7.3	14.1	17.7	21.5	25.1	25.3	22.0	16.1	7.6	1.1
2009	-2.0	2.9	6.0	12.7	19.1	22.4	24.3	25.7	21.8	16.0	6.9	-1.0
2010	-4.5	1.4	4.3	9.5	17.2	23.4	25.8	26.5	21.8	14.5	6.5	0.9
2011	-7.2	1.2	3.6	10.7	17.9	22	24.6	25.8	21.8	14.2	10.7	-0.9
2012	-2.8	-2.5	5.1	12.3	19.7	24.1	25.4	27.1	21	15.3	5.5	-4.1
2013	-3.4	-1.2	5.1	10	18.2	24.4						

표 8. 서울지방의 6년간 평균강수량 변동양상

서울	1월	2월	3월	4월	5월	6월	7월	8월	9월	10월	11월	12월
2008	17.7	15	53.9	38.5	97.7	165	530.8	251.2	99.2	41.8	19.6	25.9
2009	5.7	36.9	63.9	66.5	109	132	659.4	285.3	64.5	66.9	52.4	21.5
2010	29.3	55.3	82.5	62.8	124	127.6	239.2	598.7	671.5	25.6	10.9	16.1
2011	8.9	29.1	14.6	110.1	53.4	404.5	1131	166.8	25.6	32	56.2	7.1
2012	6.7	0.8	47.4	157	8.2	91.9	448.9	464.9	212	99.3	67.8	41.4
2013	22.1	74.1	27.3	77.1	132	28.3						

마. 결과 및 고찰

- 이상과 같이 대상해충의 행동, 생태학적 분석 및 효과적인 기피물질 선별을 위한 한약재 추출물 스크리닝 및 기피물질 후보군 실험 및 기피물질 처리 포장소재에 대한 해충의 기피효과 활성, 천공력 시험 결과, 3가지의 한약재 추출물에서의 화랑곡나방 유충은 정향에서 기피효과를 보였으며, 어리쌀바구미 성충의 경우 3종류 추출물 모두에서 통계적으로 유의한 기피효과를 나타냈다. 또한 화랑곡나방과 어리쌀바구미에 기피효과를 보인 정향을 주성분으로 한 혼합 조성물의 기피활성 분석결과 한약재 추출물 단독 처리보다는 기피효과를 보이는 여러 추출물을 혼합하여 처리 할 경우 기피효과가 더 효과적일 수 있는 사실을 보여주었다.
- 그러나 혼합되는 한약재 성분 종류와 비율에 따라서 효과가 달라질 수 있으므로 혼합 조성물에 대한 기피효과 연구가 더 필요하다고 판단되었다.
- 이러한 결과는 동일한 한약재 추출물이라 할지라도 곤충의 종류에 따라 상이한 효과를 보일 수 있다는 것으로 보다 효과적인 기피물질 선별을 위해서는 다양한 종류의 곤충으로 기피활성 검증 시험이 이루어져야 할 것이며, 천공 실험 결과 모든 기피물질 처리 포장소재의 경우라도 처리방식(접힘, 평면)에 따라 천공률이 차이가 나는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 실제 환경의 포장된 식품은 모서리부분이나 접힌 부분으로 해충의 유입이나 침입이 발생 할 가능성이 크다는 사실을 알려주는 것이며 식품제조회사는 포장재 제조 공정 시 이러한 결과를 반영해야 할 것이라 생각된다.
- 따라서 효과적인 기피물질 적용을 위해서는 해충의 종류 및 밀도, 포장소재의 두께, 기피물질 농도, 처리방식과 환경요인이나 조건 등이 적절하게 고려되어야 하며, 이를 위해서는 더 많은 실험과 연구가 진행되어야 할 것이라 판단된다.

6. 고려대학교 (제 1협동) - 3차년도

가. 대상 해충의 전반적인 생육단계(유충, 성충)에 대한 방충 기피효과 검증

- 본 연구의 대상 해충으로 선정된 화랑곡나방(Indian meal moth)은 여러 식품, 저장해충 중 전 세계적으로 다양한 종류의 식품 및 저장물에 막대한 피해를 야기하고 경화된 입술과 강력한 턱으로 포장지를 직접적으로 천공하여 제품으로 유입, 제품을 오염시키는 성향이 가장 커 국내 식품제조, 가공회사 제품(스넥, 면, 제과 등)들의 곤충 이물관련 클레임 중 60~70%를 차지하는 주요 저장해충 중으로 천공력에서도 다른 해충들에 비하여 포장재에 대한 높은 천공력을 나타내어 제품으로의 침입을 억제하고 감소시키기 위한 기피물질의 성능 및 효과 검증을 위한 적절한 해충 종으로 판단되어 선정하였다.



그림 1. 화랑곡나방 성충, 유충, 알

- 또한, 주요 대상 해충 화랑곡나방 외에 화랑곡나방과 더불어 국내외적으로 식품의 제조, 유통, 보관 중에 발견되어 커다란 피해를 유발하는 딱정벌레목에 속하는 곡식수시렁이(Khapra beetle) 유충을 선발하여 방충물질 적용 포장소재에 대한 기피효과 실험을 진행하였다. 곡식수시렁이의 경우도 화랑곡나방과 유사하게 성충의 경우는 포장재 천공능력이 떨어져 본 연구를 위해서는 식품으로의 침입과 포장재 천공을 능력을 가지는 곡식수시렁이 유충을 주 대상 해충으로 선정하여 실험을 진행하였다.



그림 161. 곡식수시렁이 성충 및 유충

(1) 공시충의 대량사육 및 연령구조 조절

- 본 연구에 사용된 화랑곡나방(*Plodia interpunctella* H.)은 고려대학교 생명과학대학 개체군 생태학 실험실에서 인공사료를 제공하여 누대 사육한 계통으로, 다음과 같은 조건으로 연령구조를 조절하였다.

- 우화 후, 48시간 미만의 화랑곡나방 채집
- 플라스틱 페트리디쉬 (직경 10cm)에서 24시간 산란 유도 후 알 확보

- 인공 사료(쌀겨 800g, yeast extract 200g, glycerol 500ml, methyl p-hydroxybenzoate 2g, sorbic acid 2g) 접종
- 접종 후 온도 $28\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 상대습도 60~70% 항온항습기(JISICO)에서 대량 사육



그림 3. 화랑곡나방 대량사육 및 연령구조 조절

- 본 연구에 사용된 곡식수시령이(*Trogoderma granarium* E.)는 고려대학교 생명과학대학 개체군생태학 실험실에서 밀가루와 부침가루(CJ제일제당)를 혼합, 제공하여 누대 사육한 계통으로 다음과 같이 연령구조를 조절하고 사육하였다.
- 우화 후 72시간 미만의 곡식수시령이 성충 채집
- 밀가루와 부침가루를 9:1로 혼합 한 사료를 투입한 플라스틱 재질의 곤충사육용기(직경 10cm, 높이 1.5cm)에서 48시간 산란 유도 후 성충 제거
- 처리된 곤충사육용기를 $28\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 상대습도 60~70%로 조절된 항온항습기(JISICO)에 보관하면서 사육.



그림 163. 곡식수시령이 대량사육

(2) 기피물질 적용방법에 따른 기피효과 분석

- 선발된 기피물질의 효과적인 적용 방안과 적절한 포장소재 선발을 위하여 기피물질의 적용 농도, 포장재 종류에 대한 대상 해충, 화랑곡나방 유충의 천공 및 기피효과 분석을 수행하였다.
- 화랑곡나방 유충에 대한 선발 기피물질 처리 OPP합지 포장소재에서의 기피효과를 조사하였다. 기피물질이 처리된 PE합지의 처리방식과 처리농도는 대조구(0%), core 3%, 5%, 외연 3%, 5% 등으로 처리농도는 3, 5% 등 2종류였으며 포장소재에 처리방식도 core, 외연 2가지 방식으로 처리하였으며, 실험 방법을 그림 5에 나타내었다. 각 기피물질 농도 별 기피효

과 분석 방법은 아크릴 소재의 원형 시험용기(지름 15cm)에 기피물질이 처리된 포장소재를 상단부, 무처리 소재를 시험용기 하단부에 끼운 후 소재 사이에 화랑곡나방 4령 유충 20마리를 투입한 후 28℃, 상대습도 60~70%로 조절된 인큐베이터에 보관하면서 7일 경과 후 화랑곡나방 유충의 분포 양상을 조사하였으며, 기피물질 각 처리 농도 별로 8반복 씩 수행하였다.



그림 164. 기피물질 처리 농도별 기피효과 실험과정

- 각 농도별 기피물질 처리 각 포장소재에서의 화랑곡나방 유충 개체의 분포 조사 결과를 표 1에 나타내었다. 조사 결과 기피물질 처리 방식과 농도 core 3과 5%에서는 처리면(상단면)과 무처리면(하단면) 간에 유의한 차이를 보이지 않았으나(core3%: $t=-1.71$, $df=14$, $P>0.05$, core5%: $t=-1.59$, $df=14$, $P>0.05$), 외면처리의 경우 3%, 5% 농도 모두에서 처리면과 무처리면 간 유충의 수에 있어서 통계적으로 유의한 차이를 보였다(외면3%: $t=-2.65$, $df=14$, $P<0.05$, 외면5%: $t=-3.74$, $df=14$, $P<0.05$).

표1. 각 농도별 기피물질 처리 포장소재에서의 화랑곡나방 유충 수

처리	상(처리면)	하
대조구	10.60±1.32A	9.40±1.32A
Core3%	8.25±1.44A	11.75±1.44A
Core5%	8.50±1.34A	11.50±1.34A
외면3%	7.63±1.27A	12.37±1.27B
외면5%	6.50±1.32A	13.50±1.32B

- OPP합지에서의 각 기피물질 처리방식과 처리농도 별 처리면 들 간 관측된 화랑곡나방 유충의 수를 비교하여 나타냈다. 대조구(0%)와 core 3%, core5% 및 외면 3%의 경우 기피물질 처리면에서 관측된 유충의 수에서는 뚜렷한 차이를 보이지 않았으나, 외면 처리방식의 5%의 경우 대조구(0%)와는 화랑곡나방 유충 수에서 통계적으로 유의한 차이를 보였다($F=1.00$, $df=4$, $P>0.05$ by Duncan's multiple range test). 이러한 결과는 동일한 기피물질이라 하여도 포장소재 제작 공정 시 기피물질의 처리 위치, 즉 포장소재의 중간에 처리하는가, 포장소재의 바깥쪽 외면에 처리하는가에 따라 해충의 기피효과가 확연히 달라질 수 있

음 보여준 것이다. 또한, 본 연구에서 개발된 기피물질 처리 농도는 최소 5%이상은 되어야 화랑곡나방 유충에 효과가 있음을 보여주었다. 이는 앞으로 새롭게 개발된 방충물질의 처리 농도나 처리방식은 처리 포장소재 제작 시 여러 실험을 통하여 신중하게 결정되어야 할 것이라는 것을 보여주는 것이다.

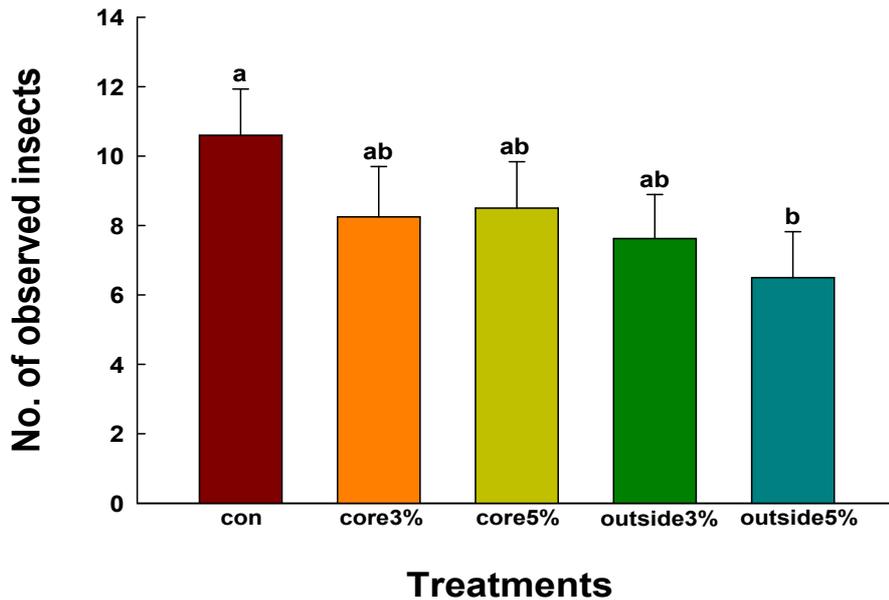


그림6. OPP합지 포장소재에서의 기피물질 각 처리면 간 화랑곡나방 유충 수 비교

나. 기피물질 후보군을 이용하여 제작된 시제품에 대한 해충 기피효과 분석

- 미세캡슐과 마스터배치를 이용한 포장필름 시제품의 해충 기피효과 분석을 수행하고 기피물질 적용방법에 따른 기피효과 분석 및 효과 극대화 적용방법을 도출하고자 하였다.
- 한국생산기술연구원의 이준영 박사팀에서 미세캡슐과 마스터배치에 본 연구에서 선발된 기피물질을 적용한 후 기피물질 성분 용출실험 등을 통하여 안정성 검사를 완료한 후 (주)에 이유에서 제작한 기피물질 처리 다층포장소재 시제품 필름을 농도별(0, 3, 5%)로 공급받아 사각형의 봉투(가로10cm, 세로 10cm)모양으로 제작하였다.



그림 7. 다층포장소재 필름을 이용한 기피효과 분석을 위한 봉투 제작

농도별 제작된 봉투 내부에 부침가루(CJ제일제당) 10g을 투입하고 실링기를 이용하여 밀봉한 하고 플라스틱 실험장(34x26x18cm)에 투입한 후 대상 해충인 화랑곡나방 4령 유충 외에 곡식수시렁이 3~4령 유충을 각각 150마리 씩 접종하여 실험실 환경(온도: 25~29℃, 상대습도 40~50%)에서 보관하면서 농도 별 포장재질의 천공 여부 및 침입 상황을 조사하였다. 실험은 기피물질 처리 농도 별로 봉투를 각 9개씩 실험장에 혼합 투입하여 진행하였다.



그림8. 농도 별 방충물질 적용 포장소재 봉투로의 화랑곡나방 유충과 곡식수시렁이 유충의 처리

- 선발된 기피물질이 적용된 시제품에 대한 화랑곡나방과 곡식수시렁이의 기피효과 조사결과 봉투표면에서 발견된 화랑곡나방 유충의 수는 0%의 경우 평균 4.56마리, 3%는 3.56마리였으며, 5%의 경우 평균 2.78마리로 기피물질 처리 농도에 따라 관찰된 유충 개체수는 감소하는 것으로 나타났으나, 화랑곡나방 유충은 모든 기피물질 처리 포장소재의 실험봉투를 천공하지 못하였으며, 기피물질 처리 농도 별 봉투 외면에 대한 유충 개체수에서도 통계적으로 차이를 보이지 않았다($F=1.36$, $df=2$, $P>0.05$). 곡식수시렁이의 경우도 모든 기피물질 처리 포장소재 봉투를 천공하지 못하였으며, 봉투 외면에 부착되지 않는 결과를 보였다. 이러한 결과는 포장소재의 기피물질 기피효과가 아니라 곡식수시렁이 유충이 대부분 실험장 바닥에 분포하였는데, 이는 포장소재의 미끄러운 재질과 곡식수시렁이 유충 특성 상 실험장 상층부로 이동하지 못한 결과로 판단되어 졌다. 곡식수시렁이 유충의 경우 본 실험과 같은 미끄러운 재질이 아닌 골판지로 만들어지거나 일반 종이상자의 경우 상장의 틈이나 표면을 기어올라 상자내부로의 침입이 용이한 것으로 알려져 있으며 특히, 골판지 상자의 경우 내부로 침입하여 골판지의 골 틈에서 수시렁이의 유충이 많이 관찰되는 것으로 알려져 있다.



그림9. 다층포장소재 필름 이용 실험봉투에서의 화랑곡나방과 곡식수시렁이 기피효과 결과

표 2. 기피물질 처리 농도 별 시제품 봉투에 대한 화랑곡나방과 곡식수시렁이 기피효과

처리	0%	3%	5%	천공유무
화랑곡나방	4.56±2.45A	3.56±2.51A	2.78±1.86A	X
곡식수시렁이	0	0	0	X

○ 또한, 앞의 기피효과 분석방법과 동일하게 이루어진 기피물질 처리 농도별 시제품 포장소재에 대한 원형 링을 이용한 기피효과 분석에서도 대조구(0%)의 경우 기피물질 처리면에 평균 9.4마리, 3%는 8.6마리, 5%에서는 6.8마리로 기피물질 처리 농도가 증가 할수록 화랑곡나방 유충의 개체수가 감소하는 경향을 나타냈으나, 농도별 기피물질 처리면 간 유충 개체수에서 통계적인 유의한 차이는 보이지 않았으며(F=0.52, df=2, P>0.05), 기피물질 처리면과 무처리면 간의 유충 개체수에서도 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다(대조구(0%): t=0.70, df=8, P>0.05, 3%: t=0.91, df=8, P>0.05, 5%: t=2.25, df=8, P>0.05).



그림 10. 기피물질 적용 시제품 포장소재에서의 화랑곡나방 기피효과

표 3. 방충물질 적용 포장소재에 대한 링테스트의 화랑곡나방 유충 개체수

처리농도	0%		3%		5%	
처리면 간 비교	9.4±2.7A		8.6±4.9A		6.8±4.5A	
처리-무처리 간 비교	처리면	무처리면	처리면	무처리면	처리면	무처리면
	9.4±2.7A	10.6±2.7A	8.6±4.9A	11.4±4.9A	6.8±4.5A	13.2±4.5A

다. 기피물질 후보군을 이용한 최적 방충 조성물 개발

○ 식품 공전상에 명시되어있는 한약재를 사용하여 인체에 해가 없으며, 포장 소재화로 제작 시 마이크로캡슐 및 다공성 구조체에 흡착되어 유효성분이 유지되며 포장지 제작 후 포장

지 용출 시험을 통한 안전성 확보 후 상업화를 하고자 한다.

- 식품 공전상에 등재된 식물 및 한약재 중 저장해충에 살충효과와 기피효과를 보이는 한약재를 스크리닝 후 선발하여 유효성분을 추출, 농축하였다. 최종적으로 본 실험에 선발된 기피물질은 저장해충 개체군에 매우 효과적인 기피효과를 나타내는 계피성분을 토대로 하여 여기에 회향 등 저장해충에 기피효과를 보이는 몇몇 종류의 한약재를 선발하여 가장 큰 기피효과를 보이는 비율로 서로 혼합하여 후보 기피물질을 선발하였다. 후보 기피물질에 대한 자세한 성분과 조성 비율 등을 명확하게 밝히지 못하는 이유는 물질특허 등 여러 상황으로 인한 것으로 이 부분에 대하여서는 연구, 관리기관의 이해와 양해를 바라는 바이다.
- 선발된 기피물질은 주관과제 연구기관인 한국 생산기술연구원의 이준영 박사팀에서 포장 소재화로 제작 시 마이크로캡슐 및 다공성 구조체에 흡착되어 유효성분의 유지, 분산성 평가를 위한 SEM분석, 물성 평가를 위한 UTM 분석 등 포장지 제작 후 포장지 용출 시험 등을 통하여 안전성 여부에 대한 실험을 진행하였다.

라. 개발된 다기능성 다층 필름을 이용한 식품 포장 시스템 개발

- 선발된 기피물질의 적용방안 최적화 연구 (처리장소, 처리농도, 효과지속기간 등) 및 최종 포장재 시제품 및 이를 적용한 제품에 대한 제품 유통 환경 하에서의 해충 기피효과를 분석하고자 하였다.

(1) 선발된 기피물질의 적용방안 최적화 연구

- 선발 기피물질의 안전성 검사 진행 후 (주)에이유에서 해충 기피물질과 향균물질이 적용된 4종류의 시제품 다기능성 다층 포장소재를 제공받아 화랑곡나방에 대한 기피효과를 분석하였다. 방충물질 적용 다기능성 포장소재의 종류는 다음과 같다.

표 4. 방충물질 적용 시제품 다기능성 포장소재에서의 화랑곡나방 유충 개체수(평균±표준편차)

처리	대조구		MLF2-1		MLF2-2		MLF4	
처리면 간 비교	10.4±2.19 ^{AB}		9.6±4.39 ^{AB}		6.0±1.58 ^B		11.2±4.97 ^A	
처리-무처리 간 비교	무처리면	처리면	무처리면	처리면	무처리면	처리면	무처리면	처리면
	9.6±2.2 ^A	10.4±2.2 ^A	10.2±4.1 ^A	9.6±4.4 ^A	13.0±2.2 ^A	6.0±1.6 ^B	8.4±4.4 ^A	11.2±4.9 ^A

▶ 방충물질 적용 포장소재 : 대조구, MLF2-1(내면향균, 외면기피 0.15%), MLF2-2(내

면향균0.15, 외면향균3.0%), MLF4 (내면향균+기피 0.15%, 외면무처리)

- 화랑곡나방 유충의 방충, 향균물질 처리(대조구, MLF2-1, MLF2-2, MLF4) 포장소재에 대한 링 실험도구를 이용한 처리면과 무처리면 간의 개체수 조사를 통한 기피효과 조사 결과를 표4와 그림 10에 나타내었다. 대조구, MLF2-1, MLF4 처리구에서는 차이를 보이지 않았으나(대조구: $t=0.58$, $df=8$, $P>0.05$, MLF2-1: $t=0.22$, $df=8$, $P>0.05$, MLF4: $t=-0.94$, $df=8$, $P>0.05$), MLF2-2 처리구의 경우 다른 처리구들과 달리 처리면과 무처리면 간에 통계적으로 유의한 차이를 보였다($t=5.72$, $df=8$, $P<0.05$). 링 실험도구를 이용한 다기능성 포장소재의 실험을 방법은 앞에 언급한 방법과 동일하며 포장소재 별로 각각 9반복씩 수행되었다.

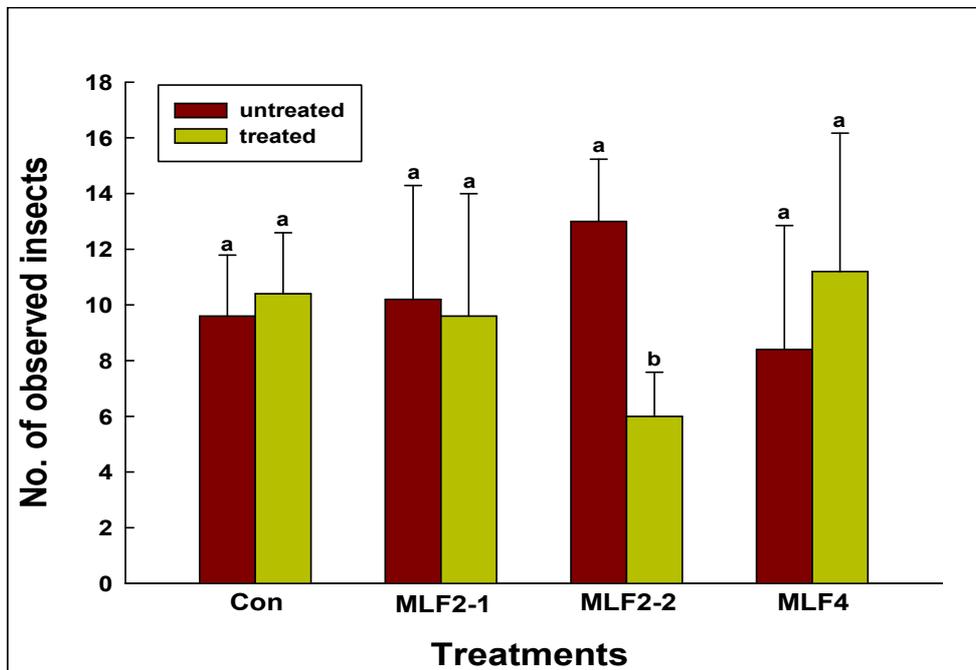


Fig. 10. Numbers (mean±sd) of *P. interpunctella* larvae between repellent agent untreated and treated parts at various repellent concentrations

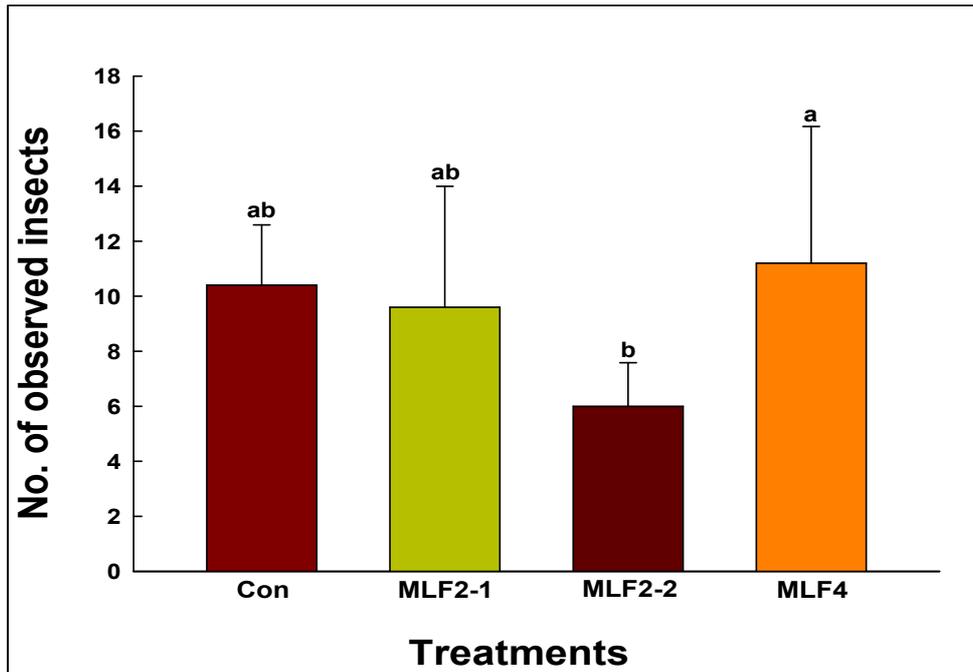


Fig 11. Comparison of the numbers (mean±sd) of *P. interpunctella* larvae between repellent agent treated parts at four different repellent concentrations

○ 표 4와 그림 11에 기피, 향균물질 처리면 간 화랑곡나방 유충 개체수를 나타냈다. 기피, 향균물질이 처리된 처리면 간 관찰된 유충 개체수는 대조구에서 평균 10.4마리, MLF2-1은 9.4마리, MLF4의 경우 11.2마리로 서로 통계적으로 유의차가 없는 것으로 조사되었고 MLF2-2 처리구의 경우 6.0마리로 대조구의 10.4마리와 유일하게 통계적으로 유의차가 있는 것으로 조사되었다(F=2.05, df=3, P>0.05). 이러한 결과는 향균물질이 단독, 또는 방충물질과 혼합 처리되었을 때는 화랑곡나방 유충에 대한 기피효과가 나타나지 않았으며, 포장소재 바깥쪽 외면에 방충물질이 마스터배치 함량 30%, 즉 필름 내 함량 0.3% 정도는 처리가 되어야 유충에 대한 기피효과를 나타낼 수 있었다. 이를 토대로 앞으로 방충, 향균물질이 처리된 기능성 포장소재를 개발, 제작하는 경우 효과적으로 대상 해충에 대한 기피효과를 얻기 위한 유효성분의 적절한 농도를 결정하는데 도움이 될 것이라 생각된다.

(2) 최종 포장재 시제품 및 이를 적용한 제품에 대한 유통 환경 하에서 해충 기피효과 분석

○ 방충, 향균물질 적용 최종 시제품 포장소재에 대한 화랑곡나방과 곡식수시렁이 유충의 기피효과 및 침입양상을 조사하였다. 최종적으로 제공받은 시제품 포장소재의 종류는 다음과 같은데, 앞의 실험과 연구회의에서 각 연구기관마다 포장소재에 대한 표기가 상이한 문제가 발견되어 최종 시제품 포장소재의 표기는 다음과 같이 통일하기로 결정하였다.

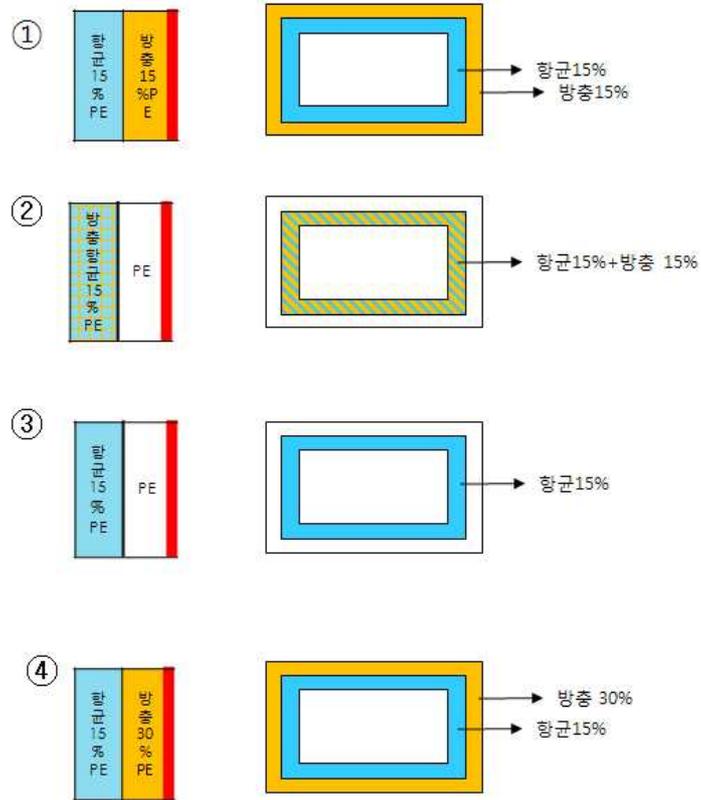


그림 12. 다기능성 다층 포장소재의 종류

- 1) MLF II-1 : 내면 향균 15%, 외면 방충 15%
- 2) MLF II-2 : 내면 방충 15% +향균 15%, 외면 무처리
- 3) MLF II-3 : 내면 향균 15%, 외면 무처리
- 4) MLF II-4 : 내면 향균 15%, 외면 방충 30%



그림 13. 최종 시제품 포장소재의 기피효과 분석을 위한 실험봉투 제작

- 제공 받은 처리별 포장소재에 대한 화랑곡나방 유충과 곡식수시령이 유충의 전반적인 유통 환경 조건하에서의 기피효과와 천공력 및 침투상황을 분석하였다. 실험을 위하여 인쇄가 이루어진 최종 시제품 형태로 제공받은 포장소재를 사각형 모양의 봉투(10cmx10cm)로 제작한 후 봉투 내부에 부침가루(CJ제일제당) 10g을 투입하고 실링기로 밀봉하였다. 각 처리별로 20개씩의 실험봉투를 제작하였다.



그림 14. 기피효과 분석을 위한 실험봉투의 실험장 처리 및 공시충 투입

- 제작된 실험봉투를 플라스틱 실험장(34x26x18cm)에 각 처리별로 10개씩을 투입하고 화랑곡나방 4령 유충과 곡식 수시령이 3~4령 유충을 각각 300마리씩 접종하였다. 공시충 접종 후 일반적인 유통 환경조건과 유사하도록 항온항습기에 보관하지 않고 실험실 조건(온도 24~28℃, 상대습도 30~50%)에서 보관하면서 기피효과, 천공 및 침입상황을 조사하였다.
- 최종 시제품 포장소재에 대한 화랑곡나방 유충과 곡식수시령이 유충의 천공률을 조사한 결과를 표 5에 나타냈다. 곡식수시령의 경우 대조구와 MLF II-3 처리에서 천공률이 0%로 조사되었으며, MLF II-1에서 평균 30%로 가장 높게 나타났다. 화랑곡나방의 경우도 대조구에서 0%로 조사되었으며 MLF II-1과 MLF II-3에서 천공률이 65%로 가장 높게 나타났으며, 외면에 방충물질 30%가 처리된 MLF II-4는 30%로 낮게 조사되었다. 그러나 이러한 결과, 즉 대조구가 화랑곡나방과 곡식수시령이 처리 모두에서 천공률이 0%로 조사되고 MLF II-4에서 다소 낮은 천공률을 보였으나, 항균, 방충처리가 된 포장소재에 유충들이 더 많이 관찰되는 등 이번 실험의 자료를 통해서는 일관성 있는 결과를 얻지 못한 것으로 판단되었다. 따라서 기능성 포장소재를 개발, 제작 할 경우 앞에서 언급한 유효성분의 처리 농도 뿐 아니라 포장소재의 외면이나 내면인가 등의 기피물질의 처리위치도 고려해야 할 것이며, 본 실험과 같이 방충물질과 다른 기능을 가진 물질(항균)들과의 혼합 처리 방식과 대상해충의 선정도 신중하게 고려해야 할 것이라 판단되었다. 이러한 문제에 대한 해결을 위해서 앞으로 더 많은 연구가 진행되어야 할 것이라 생각된다.

표 5. 최종 시제품 포장소재에 대한 화랑곡나방과 곡식수시렁이의 천공률

처리	대조구	MLF II-1	MLF II-2	MLF II-3	MLF II-4
곡식수시렁이	0%	30%	15%	0%	15%
화랑곡나방	0%	65%	50%	65%	30%

- 선발된 기피물질이 적용된 최종 다층 포장소재의 기피물질 처리면들 간의 화랑곡나방 유충 개체수를 비교, 조사한 결과를 그림 15에 나타냈다. 대조구에서는 3.2±1.25마리로 MLF II-2의 3.2마리와 통계적으로 유의차가 차이가 없는 것으로 조사되었으며, MLF II-1과 MLF II-3의 경우는 각각 4.15마리와 3.85마리로 대조구에 비해 다소 유충 개체수가 높게 조사되었다. MLF II-4의 경우 2.1마리로 대조구와 MLF II-2에 비하여 낮게 나타났으며, MLF II-1과 MLF II-3 처리구에 비하여 화랑곡나방 유충 개체수가 통계적 유의하게 낮게 조사되었다(F=2.80, df=4, P<0.05).

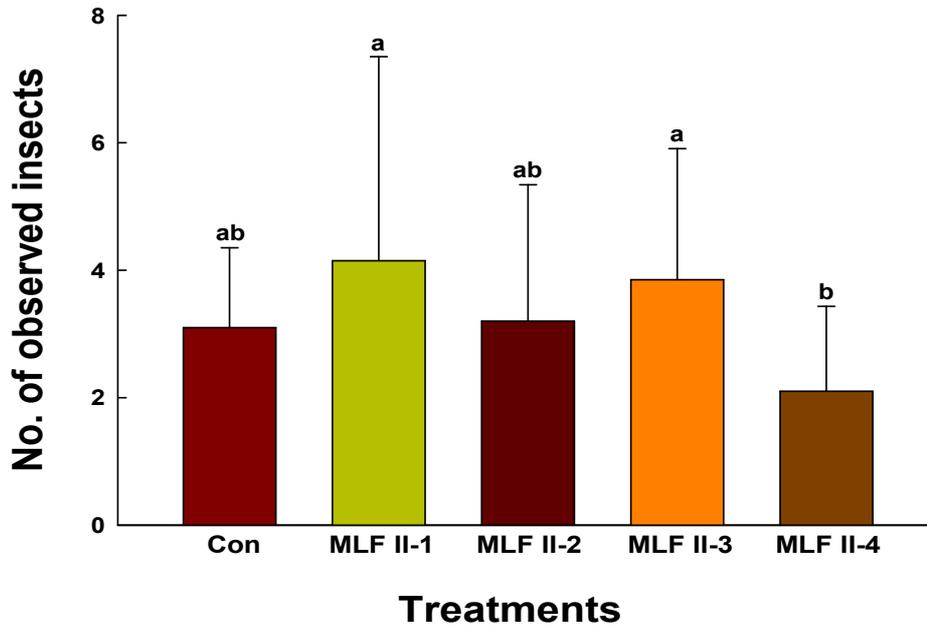


그림 15. 최종 시제품 포장소재에서의 기피물질 처리면들 간 화랑곡나방 유충 수 비교

- 인쇄가 이루어진 최종 포장소재의 시제품을 적용한 이러한 실험의 결과 방충물질의 경우 적용농도는 적어도 유효성분이 마스터배치 30%, 즉 필름 내 함유량 0.03% 이상은 되어야 대상해충에 기피효과를 나타낼 수 있으며, 다층 포장소재에 방충물질을 처리할 경우 안쪽이나 중간층 등 내부에 처리하는 것보다는 포장소재의 바깥쪽 외면에 처리하는 것이 대상

해충에 대하여 보다 효과적인 기피효과를 나타낼 수 있다고 판단되어 졌다. 이번 실험에 사용된 포장소재와 같이 방충물질 외에 향균물질을 단독 또는 혼합하여 처리할 경우 해충에는 기피효과가 크게 나타나지 않아 주 목적으로 하는 물질 외에 다른 물질의 첨가나 혼합적용은 철저한 검증과 연구가 선행된 후 연구목적에 맞게 적절하게 이루어져야 할 것으로 판단되었다.

마. 결과 및 고찰

- 본 연구에서는 식품제조, 유통 등 식품관련 회사에 가장 큰 피해를 주며, 유충시기에 강력한 큰 턱을 가져 식품포장재에 대한 천공력이 뛰어나 해충관련 식품회사 클레임 중 60% 이상을 차지하는 화랑곡나방을 주요 대상해충으로 선정하였으며 기피물질 선발과정에서는 딱정벌레목에 중에서 가장 광범위하게 분포하며 주식인 쌀에 심각한 피해를 야기하는 어리쌀바구미에 대한 기피효과를 분석하였다. 이외에 또 다른 딱정벌레목에 속하며 저장식품과 저장물에 큰 피해의 원인이 되는 곡식수시령이를 대상으로 천공 및 기피효과를 분석하여, 해충 종에 따라 식품소재의 기피효과가 달라질 수 있음을 알 수 있었다.
- 선발된 기피물질이 적용된 포장소재의 내용물이나 다른 부분으로의 이취문제의 경우, 학생들의 블라인드 테스트를 통하여 이취문제가 발생하지 않았다는 것을 알 수 있었으며, 시제품 제작 후 식품포장을 하여 이취문제에 대한 관능 평가를 수행하려 하였으나 최종 시제품을 공급받은 시기 등 여러 조건이 맞지 않아 관능평가를 진행하지 못하였다. 그러나 개발된 기피물질과 유사한 특성을 가지는 기피물질이 국내 몇몇 모 식품기업의 제품에 적용되어 검증되는 과정에 기업담당자로부터 물질의 이취에 대한 불만이나 클레임이 접수되지 않은 점으로 미루어 본 연구에서 선발된 기피물질의 경우도 제품으로나 다른 부분으로의 이취문제는 크게 발생하지 않을 것으로 판단된다.
- 최종 포장소재에서의 선발된 기피물질의 대표 유효성분의 검출은 GC분석을 통하여 명확하게 가능하며, 일부 식품기업의 시제품에 대한 유효성분 검출 여부 검사가 이루어지고 있으며, 제품이 제조된 시점을 기준으로 일정한 시간 간격으로 GC분석을 하여 유효성분의 포장소재에서의 지속성 여부도 조사할 예정이다. 그림 16에 GC분석을 통한 기피물질의 유효성분 검출의 예를 나타냈다.

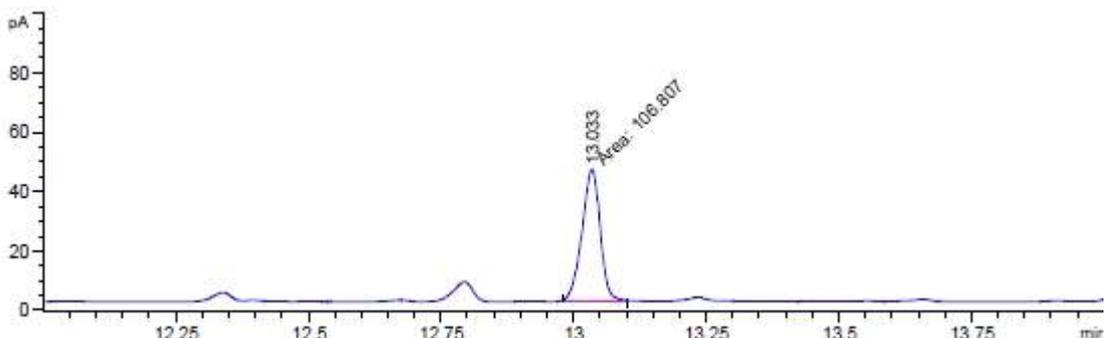


그림 16. 기피물질 적용 포장소재의 GC분석을 통한 유효성분 검출 예

- 인쇄가 이루어진 최종 포장소재의 시제품을 이용한 실험 결과 방충물질의 경우 적용농도는 적어도 유효성분이 마스터배치 30%, 즉 필름 내 함유량 0.03% 이상은 되어야 대상해충에 기피효과를 나타낼 수 있으며, 다층 포장소재에 방충물질을 처리할 경우 안쪽이나 중간층 등 내부에 처리하는 것보다는 포장소재의 바깥쪽 외면에 처리하는 것이 대상해충에 대하여 보다 효과적인 기피효과를 나타낼 수 있다고 판단되었으며, 이번 실험에 사용된 포장소재와 같이 방충물질 외에 향균물질을 단독 또는 혼합하여 처리할 경우 해충에는 기피효과가 크게 나타나지 않아 주 목적으로 하는 물질 외에 다른 물질의 첨가나 혼합적용은 철저한 검증과 연구가 선행된 후 연구목적에 맞게 적절하게 이루어져야 할 것으로 판단되었다.

7. ㈜에코웰 (제 2협동) - 1차년도

가. 주관기관에서 선정한 방충 기피제와 향균제의 상용성 등 최적화 연구

(1) 향균 지속성과 고온 안정성 평가를 통해 방충 기피제에 가장 적합한 향균제 선정

- **안전하고 친환경적인가**
 - FDA, EPA, NSF, SIAA 인증 여부, 수성, 유성, 수출시 제한품목, RoHS 분석
- **습기에 대한 내구성과 UV안정성**
 - 완제품에 대한 리칭 및 weatherometer 테스트
- **넓은 스펙트럼**
 - 순중균주(공시균주)와 변종균주에도 광범위한 효과를 가져야 한다.
- **열안정성**
 - 적용대상의 성형 시 혹은 제품 사용 환경에서의 열에 안정한가?
- **쉬운 사용법**
 - 상용성이 우수하고 취급이 편리한가?

(2) 유기, 무기, 천연 향균제 연구를 통해 선별

향균제는 유기계 향균제, 무기계 향균제 그리고 천연에서 얻을 수 있는 천연계 향균제로 크게 분류할 수 있다. 유기계 향균제는 유기물을 화학적으로 합성하여 향균력을 나타내는 제제로 향균력은 우수하지만 지속성이나 인체, 기타 환경에 대한 안정성을 고려하여 사용하여야 한다. 또한 무기계 향균제에 비하여 가격이 저렴하고 소량만 첨가해도 향균력을 얻을 수 있으나 내열성이 떨어지므로 그 이용에 제한이 많다.

무기계 향균제는 은이 무기담체인 제올라이트, 인산지르코늄, 저분자 글라스 등에 담지되어 있는 타입 등이 있다. 따라서 안정성과 내열성이 우수하고 적용 방법에 따라 우수한 지속성을 나타낼 수 있으나 유기계 향균제에 비해 첨가량이 많고 가격이 높다는 단점이 있다.

천연계 향균제는 천연에서 얻어지는 히노키치올이나 키토산, 피톤치드 등과 같은 성분들을 말하는데 향균력이나 가격 등을 고려할 때 산업용으로 적용하기에는 한계가 많다.

● 항미생물제의 비교

	무기물	유기물	천연물질
종류	염소계, 할로젠계, 지르코늄계, 인산계, 은계, 비소계, 규산화염계 등	BIT, IPBC, CMIT/MIT, OIT, DCOIT, TBZ, Carbamate계, Triclosan, Tebuconazol 등	Polyphenol, Cyprus(겨자), 자몽 추출물 등
용도	항균제(방미력부족)	항균, 항곰팡이제	항균, 항생제
스펙트럼	좁다	넓다	매우 좁다
열안정성	매우 높다	낮다	매우 낮다
MIC	비교적 높다	낮다	높다
가격	낮다	중간	높다
비교	일부 원적외선 방출 효과와 탈취 효과를 동반, 인체 안전성이 우수, FDA 승인 제품도 있음	페인트 및 코팅제 첨가물로 사용, 소수성	수용성이 대부분으로 내구성이 취약, 식품 첨가용 방부제 등 사용

● 유/무기 항균제의 열안정성 평가

앞서 검토한 유기 및 무기 항균제에 대하여 실험용 혼합기와 프레스 장비를 이용하여 PP 수지와 예비 킴파운딩을 거쳐 열분해 여부 및 최종 킴파운딩된 수지의 변색 정도를 관찰한 결과 유기 항균제의 경우 변색과 열분해가 일어나 열적 안정성이 부족한 반면, 무기항균제는 열적 안정성이 우수한 것으로 나타났다.

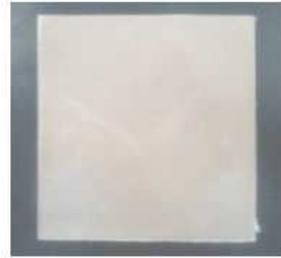
	항균제	열분해 여부 (200℃)	변색 여부	킴파운딩 작업성
유기 항균제	Ciprofloxacin	열분해 없음	노랑계 변색됨	작업성 양호
	Ciprofloxacin Hydrochloride	열분해 있음 검게 탐	노랑계 변색됨	작업성 양호
	Enrofloxacin	열분해 없음	노랑계 변색됨	작업성 양호
	Triclosan	열분해 있음 가스 발생	노랑계 변색됨	녹는점이 낮아 작업이 어려움
	IPBC	열분해 있음 가스 발생	보라색 변색	작업성 양호
	PHMG	열분해 있음 가스 발생	회색 변색	녹는점이 낮아 작업이 어려움
	Zinc-Pyrrithione	열분해 있음 가스 발생	회색 변색	작업성 양호
무기 항균제	제오믹	열분해 없음	변색 없음	작업성 양호
	노바론	열분해 없음	변색 없음	작업성 양호



<실험용 Kneader>



<핫프레스>



<제작 시편 - 14x14cm>



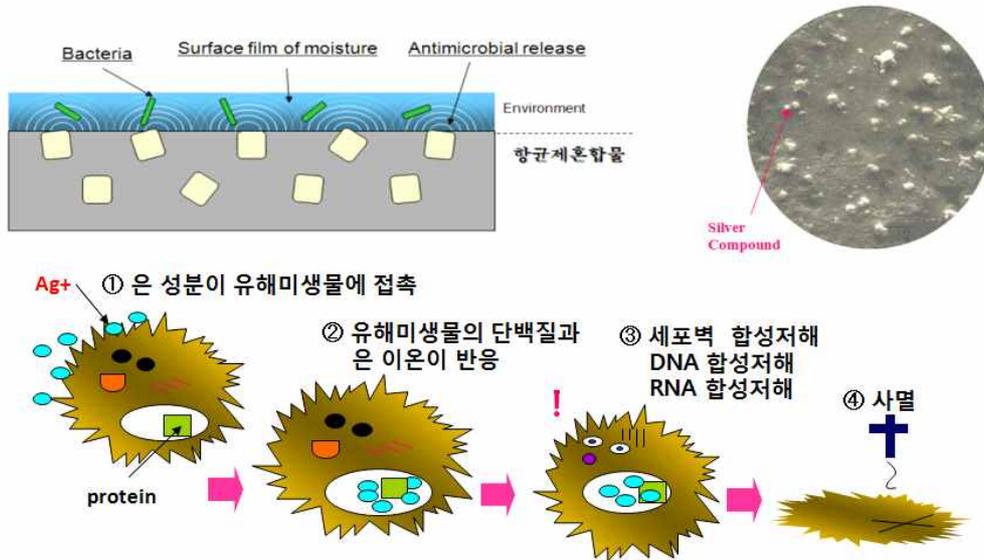
마스터배치 작업 시 열안정성이 우수한 무기 항균제가 적합할 것으로 판단했으며, 무기 항균제 중 FDA와 EDA로부터 인체 안전성이 확보 된 은계 무기항균제를 선정하였다.

• FDA와 EPA에 등록된 은계 항균제의 종류

제조사 (제조국)	Grade	Type	Ag(%)	Particle size(μm)	인증 내역
SINANEN ZEOMIC (Japan)	LJ 10D	Silver zeolite	2.5	2.0 ~ 3.0	FDA EPA NSF SIAA
	IM 10D-L	Silver glass	1.8		
	AC 10D	Silver copper zeolite	3.5		
	KM 10D	Silver zinc phosphate	1.7		
TOAGOSEI NOVARON (Japan)	AG 300	Silver zirconium phosphate	3.8	0.9 ~ 1.0	SIAA
	AG 1100		10		
ISHIZUKA GLASS	WPA	Silver glass	1.6	< 5.0	SIAA만 제외

• 은항균제의 항균 메카니즘

- 나노 은이온(Ag^+)이 세포에 작용하여 생명활동에 필요한 대사작용을 저해하는 작용
- H_2O 존재 하에 은 이온의 촉매작용으로 인하여 발생기산소($\cdot\text{O}_2$)가 만들어 지고, 이 발생기 산소가 세포막을 파괴하는 작용



나. 인체안전성과 내구성이 우수한 무기계 항균제를 중심으로 마스터배치 개발

(1) 액상 및 파우더 타입의 기피제와 은계 항균제 시편 제작

- 주관 기관으로부터 받은 고형분이 5%인 액상 기피제와 고형분이 10%인 파우더 타입 기피제를 이용하여 기피제 단독 마스터 배치와 여러 은계 무기항균제 중 SINANEN ZEOMIC(社)의 Silver-Zeolite타입의 LJ 10D 단독 마스터배치 및 기피제 혼합 마스터배치를 제작하였다.
- 액상 기피제의 경우 단독 마스터 배치는 수지와의 혼용성을 위해 CaCO₃와 우선 혼합 후 수지와 혼합하여 마스터배치를 제작하였으며, 항균제와 혼합 마스터배치는 항균제와 선 혼합 후 수지와 혼합하여 마스터배치를 제작하였다.
- 기피제 및 항균제의 마스터배치 혼입률은 1차년도 목표치인 5%를 기준으로 하였다.
- 마스터배치와 항균 실험용 칼라시편 제작은 실험용 압출기와 시편 사출기를 이용하였다.

● 제작 샘플 리스트

샘플명	방충기피제 (액상)	방충기피제 (파우더)	CaCO ₃	무기 항균제 (LJ 10D)
액상 기피제 M/B	5%	-	5%	-
파우더 기피제 M/B	-	5%	-	-
항균제 M/B	-	-	-	5%
액상기피제/항균제 M/B	5%	-	-	5%
파우더기피제/항균제 M/B	-	5%	-	5%



<압출기>



<마스터배치>



<칼라시편 사출기>



<칼라시편>

(2) 마스터배치의 항균력 테스트

제작한 4종의 마스터배치 샘플을 칼라시편 사출기를 이용하여 항균 실험 시편을 제작한 후 플라스틱 등 소재의 표면 항균력을 평가하는 대표적인 방법인 JIS Z 2801:2000 규격에 의거하여 항균력 테스트를 진행했다. 테스트 방법 및 조건은 아래와 같다.

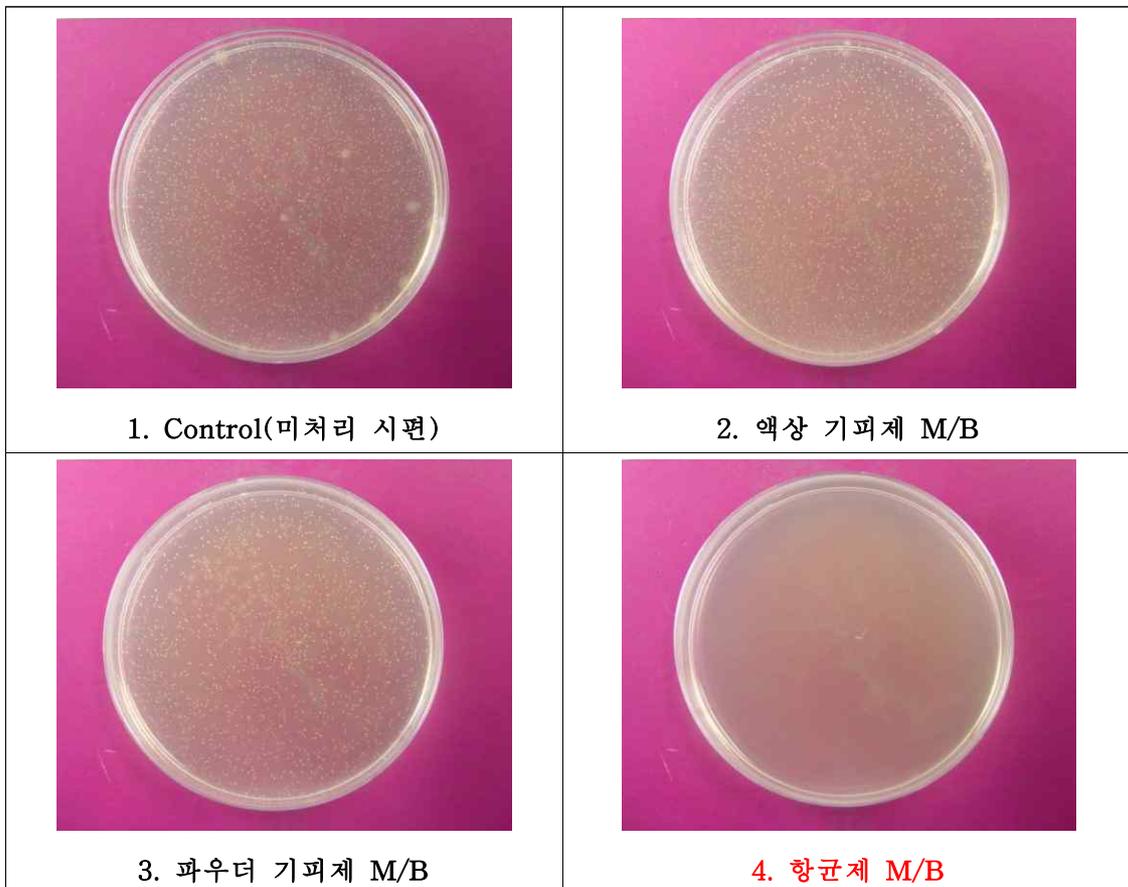
- 실험방법 : 시료의 표면에 균이 들어있는 균액을 0.4ml 떨어뜨린 후 그 위에 필름을 덮어 균액이 시료 표면에 고르게 퍼지게 한 뒤, 24시간 배양 후 살아 있는 균의 수를 측정하여 항균력을 평가하는 방법
- 테스트 균주 - Staphylococcus aureus ATCC 6538P
- 접종 배지 - 1/500 Nutrient broth
- 중화용액 - SCDLP용액, 필름 크기 - 4.0 x 4.0 cm, 시편 크기 - 5.0 x 5.0 cm
- 항균 테스트 결과

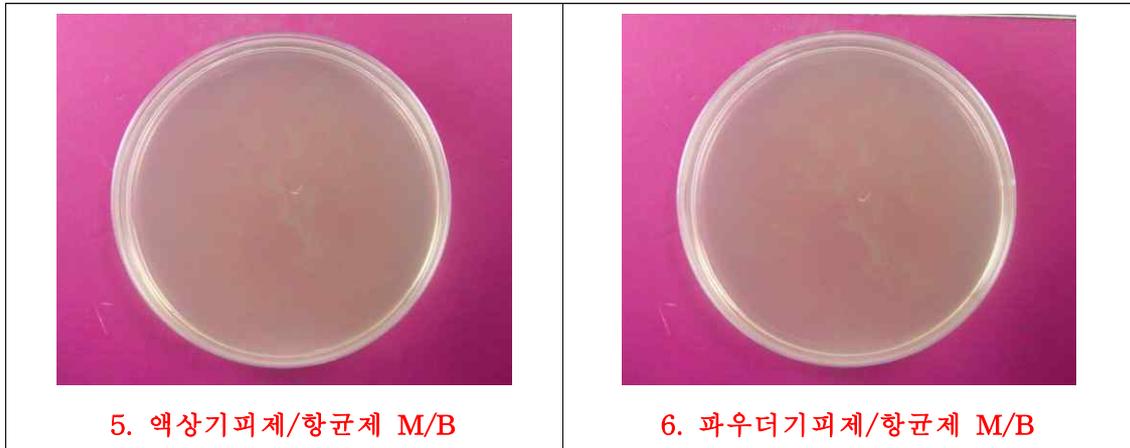
액상 및 파우더 타입의 방충기피제 단독 마스터배치의 경우 각 97.5%와 97.4%로 다소 미흡한 항균력을 보였으나, 항균제 단독 마스터배치와 기피제와 항균제를 혼합한 마스터배치는 모두 99.99%의 매우 우수한 항균력을 나타냈다.

균 주	샘 플 명	접종직후 (C)	24시간후 (A)	감소율 (%)	항균도 (log)
<i>S. aureus</i>	Control(PP 미처리)	1.8 X 10 ⁶	6.8 X 10 ⁶	-	-
	액상 기피제 M/B		4.46 X 10 ⁴	97.52	2.18
	파우더 기피제 M/B		4.6 X 10 ⁴	97.44	2.17
	항균제 M/B		< 20	99.99	6.83
	액상기피제/항균제 M/B		< 20	99.99	6.83
	파우더기피제/항균제 M/B		< 20	99.99	6.83

※ 감소율(%) = (C - A) / C x 100
 ※ 항균도 = [log (B / A)]
 A : 처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균치)
 B : 미처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균치)
 C : 미처리 시험편의 접종직후의 생균수 (평균치)

• 항균테스트 결과 사진





(3) 파우더 타입의 기피제와 은계 항균제 마스터 배치 제작

- 주관기관으로부터 받은 고형분 30%인 파우더 타입의 방충 기피제를 이용하여 단독 마스터 배치와 추가적으로 은계 무기항균제 5종과 Zinc계 유기항균제 1종을 이용하여 단독 마스터배치 및 기피제와 LJ 10D 은계 항균제 혼합 마스터배치를 제작하였다.
- 방충기피제 혼입률은 1차년도 목표치인 5%를 기준으로 하였으며, 은계 무기항균제와 Zinc계 유기항균제의 혼입률은 각 업체에서 권장하는 양을 기준으로 하였다.
- 실험용 압출기와 시편 사출기를 이용하였다.

• 마스터배치 샘플 리스트

샘플명	방충기피제	LJ 10D	IM 10D-L	AC 10D	AG1100	WPA	유기항균제
방충기피제 M/B	5%	-	-	-	-	-	-
방충/항균 M/B	5%	5%	-	-	-	-	-
항균 M/B - 1	-	-	1%	-	-	-	-
항균 M/B - 2	-	-	-	3%	-	-	-
항균 M/B - 3	-	-	-	-	3%	-	-
항균 M/B - 4	-	-	-	-	-	3%	-
항균 M/B - 5	-	-	-	-	-	-	1%

(4) 마스터배치의 물성 평가

- 외부기관에 의뢰하여 INSTRON(社)의 Universal Testing Machine을 이용하여 측정
- 모든 마스터배치의 물성은 변화가 적은 것으로 측정됐다.

항 목	단위	1	2	3	4	5	6	7	8
		방충기피제 5%	방충기피제 5% LJ 10D 5%	IM10D-L 1%	AC 10D 3%	AG1100 3%	WPA 3%	유기방미제 1%	PP reference
IZOD충격강도	kg .cm / cm	6.8	6.5	5.7	6.1	6.9	7.9	6.3	6.3
인장강도(항복점)	kg / cm ²	249	240	245	245	244	242	251	252
인장강도(파단점)	kg / cm ²	180	172	140	175	151	124	176	184
신율	%	151	143	133	130	132	105	105	200
굴곡강도	kg / cm ²	335	328	328	333	343	311	326	339
굴곡탄성률	kg / cm ²	11151	11860	11100	19980	11810	9930	10390	10100
경도	L Scale	38	32	31	38	31	38	44	45

(5) 마스터배치의 항균력 테스트

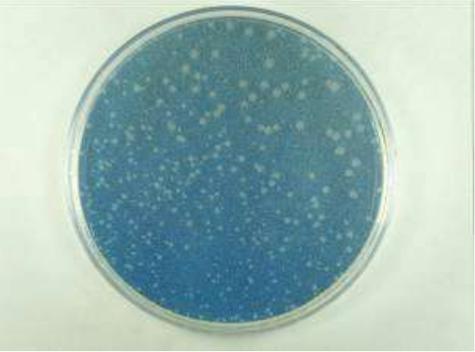
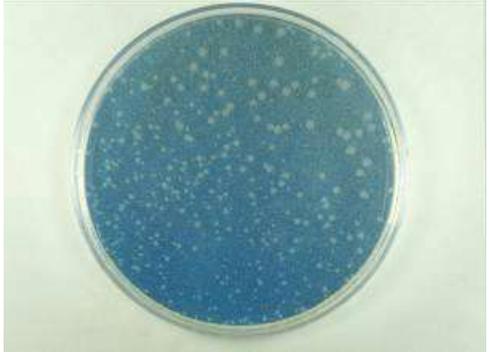
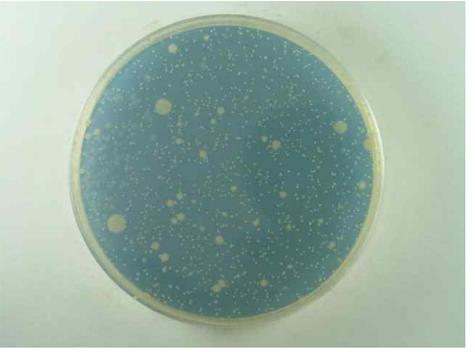
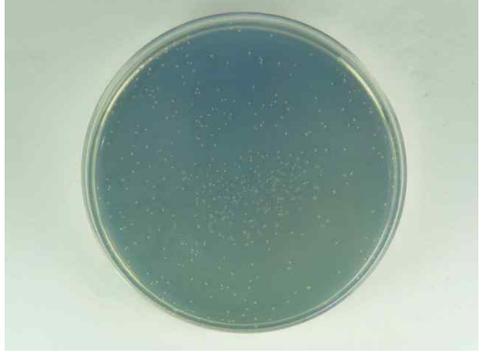
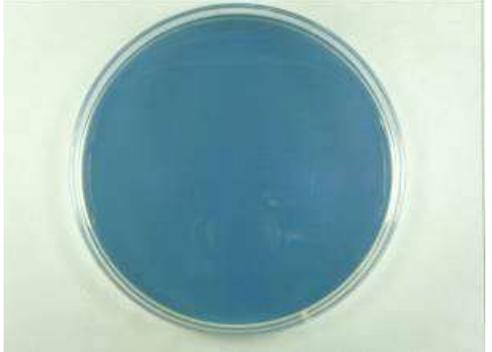
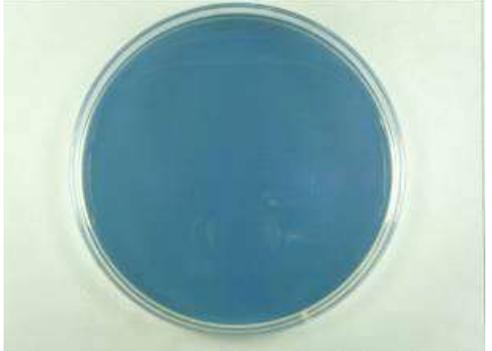
제작한 7종의 마스터배치 샘플을 칼라시편 사출기를 이용하여 항균 실험 시편을 제작한 후 플라스틱 등 소재의 표면 항균력을 평가하는 대표적인 방법인 JIS Z 2801:2000 규격에 의거하여 항균력 테스트를 진행했다. 테스트 방법 및 조건은 아래와 같다.

- 테스트 균주 - Staphylococcus aureus ATCC 6538P
Escherichia coli ATCC 8739
- 접종 배지 - 1/500 Nutrient broth
- 중화용액 - SCDLP용액
- 필름 크기 - 4.0 x 4.0 cm
- 시편 크기 - 5.0 x 5.0 cm
- 항균 테스트 결과
 - 선행 시험결과와 마찬가지로 방충기피제만 적용한 마스터배치의 항균력은 1차년도 목표치인 99%에 못 미쳤지만, 항균제 단독 마스터배치와 기피제와 항균제를 혼합한 마스터배치는 모두 99.99%의 매우 우수한 항균력을 나타냈다.

균 주	샘 플 명	접종직후 (C)	24시간후 (A)	감소율 (%)	항균도
<i>S. aureus</i>	Control (PP무처리)	1.1 X 10 ⁶	3.2 X 10 ⁶	-	-
	방충기피제 M/B		3.2 X 10 ⁵	72.24	1.00
	방충/항균 M/B		< 20	99.99	6.51
	항균 M/B - 1		< 20	99.99	6.51
	항균 M/B - 2		< 20	99.99	6.51
	항균 M/B - 3		< 20	99.99	6.51
	항균 M/B - 4		< 20	99.99	6.51
<i>E. coli</i>	Control (PP무처리)	1.4 X 10 ⁶	6.0 X 10 ⁵	99.07	1.65
	방충기피제 M/B		1.3 X 10 ⁴	99.07	1.65
	방충/항균 M/B		< 20	99.99	5.78
	항균 M/B - 1		< 20	99.99	5.78
	항균 M/B - 2		< 20	99.99	5.78
	항균 M/B - 3		< 20	99.99	5.78
	항균 M/B - 4		< 20	99.99	5.78
	항균 M/B - 5		< 20	99.99	5.78

※ 감소율(%) = (C - A) / C x 100
 ※ 항균도 = [log (B / A)]
 A : 처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균치)
 B : 미처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균치)
 C : 미처리 시험편의 접종직후의 생균수 (평균치)

• 항균테스트 결과 사진

	
<p>Control (PP무처리) - <i>S. aureus</i></p>	<p>Control (PP무처리) - <i>E. coli</i></p>
	
<p>방충기피제 M/B - <i>S. aureus</i></p>	<p>방충기피제 M/B - <i>E. coli</i></p>
	
<p>방충/항균 M/B - <i>S. aureus</i></p>	<p>방충/항균 M/B - <i>E. coli</i></p>
	
<p>항균 M/B - 1 - <i>S. aureus</i></p>	<p>항균 M/B - 1 - <i>E. coli</i></p>

• 항균테스트 결과 사진

 <p>항균 M/B - 2 - <i>S. aureus</i></p>	 <p>항균 M/B - 2 - <i>E. coli</i></p>
 <p>항균 M/B - 3 - <i>S. aureus</i></p>	 <p>항균 M/B - 3 - <i>E. coli</i></p>
 <p>항균 M/B - 4 - <i>S. aureus</i></p>	 <p>항균 M/B - 4 - <i>E. coli</i></p>
 <p>항균 M/B - 5 - <i>S. aureus</i></p>	 <p>항균 M/B - 5 - <i>E. coli</i></p>

(6) 방충/항균 마스터배치의 항균 지속성 테스트

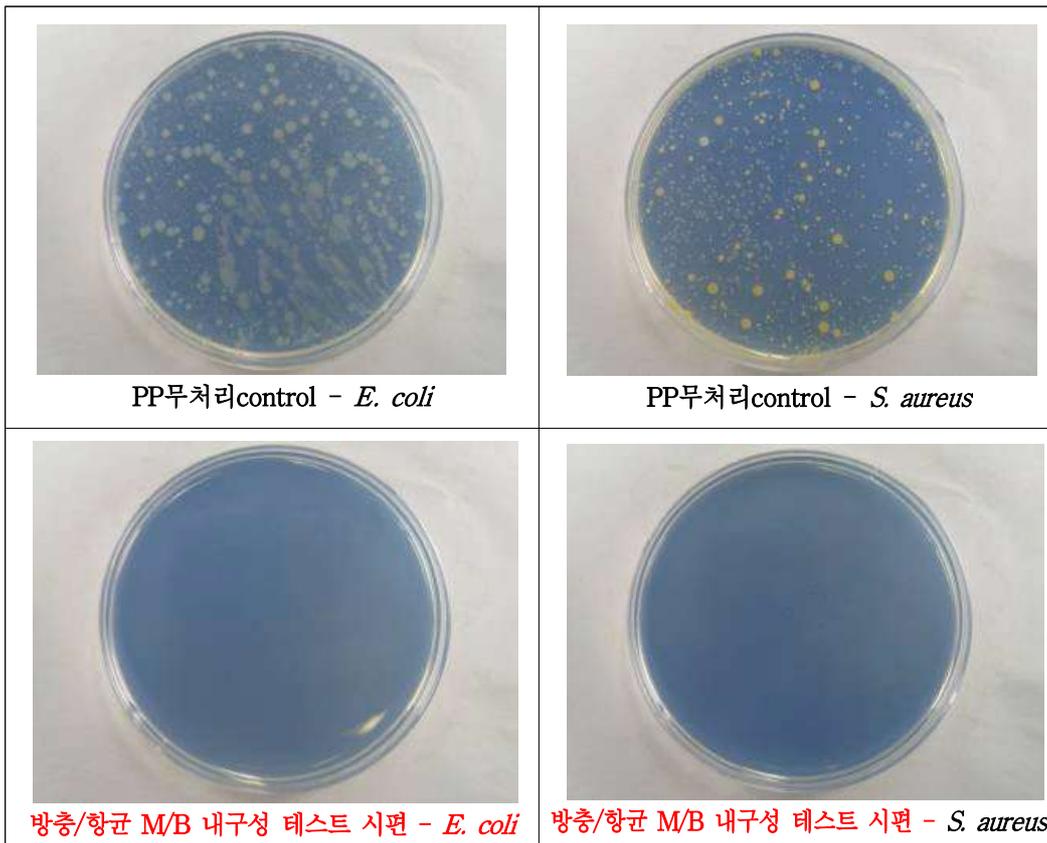
고형분 30% 파우더 방충기피제와 은계 항균제 LJ 10D를 혼합한 방충/항균 마스터배치의 지속성을 SIAA(일본항균협회)에서 지정한 규격에 준하여 leaching 실험을 실시 후 JIS Z 2801법을 이용하여 항균테스트를 진행하였다.

- SIAA 내구성 시험 : 물과 접촉할 가능성이 높지 않은 제품의 경우 상온(25℃)의 물 속에 16시간 침적 후 항균시험 진행
- 시험 균주 : Escherichia coli ATCC 8739
Staphylococcus aureus ATCC 6538P
- 시험 결과 : 내구성 테스트를 진행한 시편도 99.99%의 우수한 항균력을 보였다.

균 주	샘 플 명	접종직후 (C)	24시간후 (A)	감소율 (%)	항균도
<i>E. coli</i>	방충/항균 M/B 내구성 테스트 시편	1.7 X 10 ⁵	< 20	99.99	5.20
	PP 무처리 control		3.2 X 10 ⁶	-	-
<i>S. aureus</i>	방충/항균 M/B 내구성 테스트 시편	8.6 X 10 ⁴	< 20	99.99	4.86
	PP 무처리 control		5.4 X 10 ⁶	-	-

※ 감소율(%) = (C - A) / C x 100
 ※ 항균도 = [log (B / A)]
 A : 처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균치)
 B : 미처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균치)
 C : 미처리 시험편의 접종직후의 생균수 (평균치)

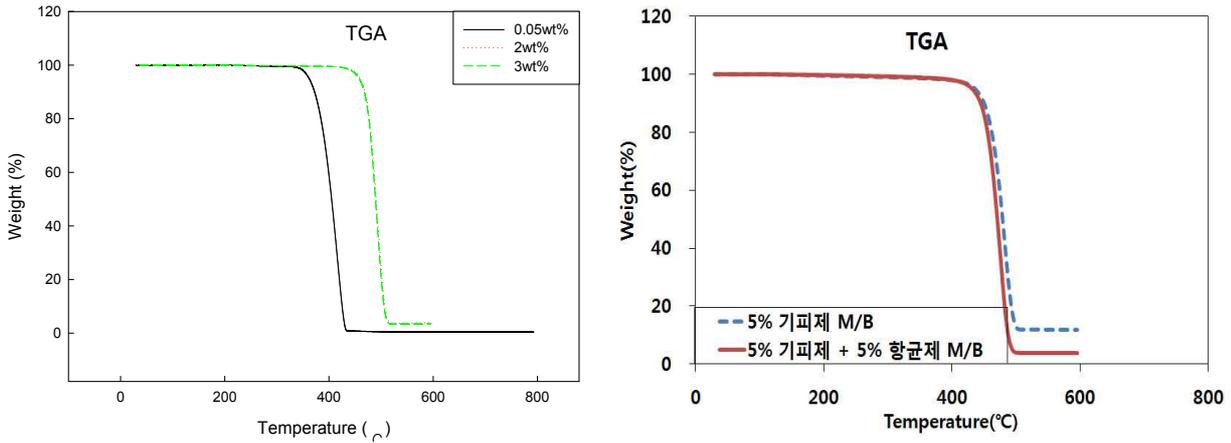
• 항균테스트 결과 사진



다. 방충기피제 마스터배치의 분산안정성, 내구성 및 유해물질 안전성 평가

(1) 방충기피제 마스터배치의 혼입률

- 주관기관인 생기원에 의뢰하여 TGA분석을 실시하였다.



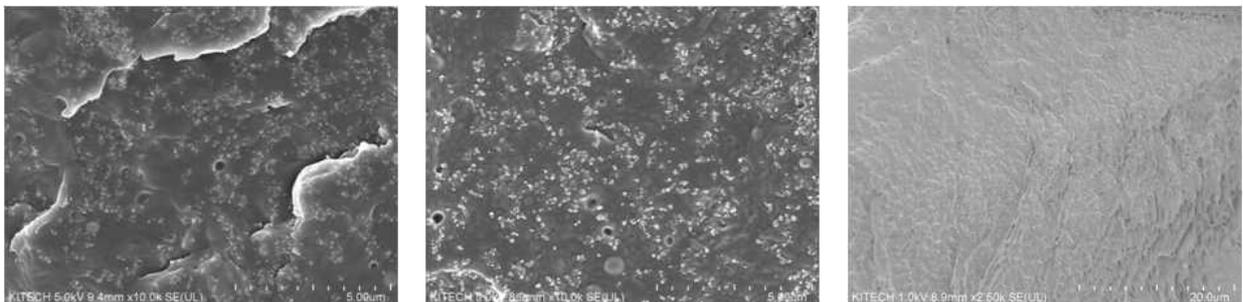
[향균, 방충, 향균/방충 마스터배치 TGA 분석결과]

(2) 방충기피제 마스터배치의 내열안정성

- 상기 내용에서 INSTRON(社)의 Universal Testing Machine을 이용하여 물성 테스트를 진행한 결과 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 내열안정성에 문제가 없는 것으로 판단된다.

(3) 방충 기피제 마스터배치의 균질성

- 고형분 5%인 액상 방충기피제, 고형분 10%인 파우더 방충기피제, 고형분 30%인 파우더 방충기피제와 마스터배치를 주관기관인 생기원에 의뢰하여 SEM촬영을 통해 확인한 결과 5% 액상타입과 10% 파우더 타입의 방충기피제 마스터배치는 고른 분산이 되지 않은 반면 30% 파우더 타입의 방충기피제는 고르게 분산된 것을 확인할 수 있었다.



<5%액상 방충기피제 M/B> <10%분말 방충기피제 M/B> <30%분말 방충기피제 M/B>

[방충 기피제 마스터배치 SEM사진]

(4) 방충기피제 마스터배치 및 방충/항균 마스터배치의 유해물질 안전성

- 외부 측정 기관인 INTERTEK에 의뢰하여 RoHS 검사를 실시했다.
- EPA 3052, 3060A, 3540C법을 이용하여 유해 6대물질인 Pb, Cd, Hg, Cr6+, PBB/PBDE의 함량 측정 결과 모두 검출 되지 않아 유해물질이 포함되지 않은 것으로 판단된다.

Intertek TEST REPORT
 Report No. RT12R.53029-001-E Page: 2 of 4 Date: Jul. 23, 2012
 Sample ID No. : RT12R.53029-001
 Sample Description : 방충 master batch

Test Item	Unit	Test Method	MDL	Result
Cadmium (Cd)	ppm	With reference to US EPA 3052, by acid digestion and determined by ICP-OES	0.5	N.D.
Lead (Pb)	ppm	With reference to US EPA 3052, by acid digestion and determined by ICP-OES	5	N.D.
Mercury (Hg)	ppm	With reference to US EPA 3052, by acid digestion and determined by ICP-OES	2	N.D.
Hexavalent Chromium (Cr ^{VI})	ppm	With reference to US EPA 3060A and determined by UV-VIS Spectrophotometer	1	N.D.
Polybrominated Biphenyl (PBB)				
Monobromobiphenyl	ppm	With reference to US EPA 3540C, by solvent extraction and determined by GC/MS	5	N.D.
Dibromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Tribromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Tetrabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Pentabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Hexabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Heptabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Octabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Nonabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Decabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE)				
Monobromodiphenyl ether	ppm	With reference to US EPA 3540C, by solvent extraction and determined by GC/MS	5	N.D.
Dibromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Tribromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Tetrabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Pentabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Hexabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Heptabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Octabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Nonabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Decabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.

Tested by : Nikke Lee, Leo Kim, Ellen Jung, Jessica Kang
 Notes : ppm = parts per million
 < = Less than
 N.D. = Not detected (< MDL)
 MDL = Method detection limit

Intertek TEST REPORT
 Report No. RT12R.53029-002-E Page: 2 of 4 Date: Jul. 23, 2012
 Sample ID No. : RT12R.53029-002
 Sample Description : 방충 master batch

Test Item	Unit	Test Method	MDL	Result
Cadmium (Cd)	ppm	With reference to US EPA 3052, by acid digestion and determined by ICP-OES	0.5	N.D.
Lead (Pb)	ppm	With reference to US EPA 3052, by acid digestion and determined by ICP-OES	5	N.D.
Mercury (Hg)	ppm	With reference to US EPA 3052, by acid digestion and determined by ICP-OES	2	N.D.
Hexavalent Chromium (Cr ^{VI})	ppm	With reference to US EPA 3060A and determined by UV-VIS Spectrophotometer	1	N.D.
Polybrominated Biphenyl (PBB)				
Monobromobiphenyl	ppm	With reference to US EPA 3540C, by solvent extraction and determined by GC/MS	5	N.D.
Dibromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Tribromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Tetrabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Pentabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Hexabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Heptabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Octabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Nonabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Decabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE)				
Monobromodiphenyl ether	ppm	With reference to US EPA 3540C, by solvent extraction and determined by GC/MS	5	N.D.
Dibromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Tribromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Tetrabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Pentabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Hexabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Heptabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Octabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Nonabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Decabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.

Tested by : Nikke Lee, Leo Kim, Ellen Jung, Jessica Kang
 Notes : ppm = parts per million
 < = Less than
 N.D. = Not detected (< MDL)
 MDL = Method detection limit

Intertek TEST REPORT
 Report No. RT12R.53029-003-E Page: 2 of 4 Date: Jul. 23, 2012
 Sample ID No. : RT12R.53029-003
 Sample Description : 방충 master batch

Test Item	Unit	Test Method	MDL	Result
Cadmium (Cd)	ppm	With reference to US EPA 3052, by acid digestion and determined by ICP-OES	0.5	N.D.
Lead (Pb)	ppm	With reference to US EPA 3052, by acid digestion and determined by ICP-OES	5	N.D.
Mercury (Hg)	ppm	With reference to US EPA 3052, by acid digestion and determined by ICP-OES	2	N.D.
Hexavalent Chromium (Cr ^{VI})	ppm	With reference to US EPA 3060A and determined by UV-VIS Spectrophotometer	1	N.D.
Polybrominated Biphenyl (PBB)				
Monobromobiphenyl	ppm	With reference to US EPA 3540C, by solvent extraction and determined by GC/MS	5	N.D.
Dibromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Tribromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Tetrabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Pentabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Hexabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Heptabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Octabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Nonabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Decabromobiphenyl	ppm		5	N.D.
Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE)				
Monobromodiphenyl ether	ppm	With reference to US EPA 3540C, by solvent extraction and determined by GC/MS	5	N.D.
Dibromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Tribromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Tetrabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Pentabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Hexabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Heptabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Octabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Nonabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.
Decabromodiphenyl ether	ppm		5	N.D.

Tested by : Nikke Lee, Leo Kim, Ellen Jung, Jessica Kang
 Notes : ppm = parts per million
 < = Less than
 N.D. = Not detected (< MDL)
 MDL = Method detection limit

< 방충 마스터배치 >

< 항균 마스터배치 >

< 방충/항균 마스터배치 >

[RoHS 분석 결과]

라. 결과 및 고찰

- 유기 및 무기 항균제에 대하여 실험용 혼합기와 프레스 장비를 이용하여 PP수지와 예비 컴파운딩을 거쳐 열분해 여부 및 최종 컴파운딩된 수지의 변색 정도를 관찰한 결과 유기 항균제의 경우 변색과 열분해가 일어나 열적 안정성이 부족한 반면, 무기항균제는 열적 안정성이 우수한 것으로 나타났다. 마스터배치 작업 시 열안정성이 우수한 무기 항균제가 적합할 것으로 판단했으며, 무기 항균제 중 FDA와 EDA로부터 인체 안전성이 확보된 은계 무기항균제를 선정하였다.
- 액상 및 파우더 타입의 방충기피제 단독 마스터배치의 경우 각 97.5%와 97.4%로 다소 미흡한 항균력을 보였으나, 항균제 단독 마스터배치와 기피제와 항균제를 혼합한 마스터배치는 모두 99.99%의 매우 우수한 항균력을 나타냈다. 선행 시험결과와 마찬가지로 방충기피제만 적용한 마스터배치의 항균력은 1차년도 목표치인 99%에 못 미쳤지만, 항균제 단독 마스터배치와 기피제와 항균제를 혼합한 마스터배치는 모두 99.99%의 매우 우수한 항균력을 나타냈다

- 고흥분 5%인 액상 방충기피제, 고흥분 10%인 파우더 방충기피제, 고흥분 30%인 파우더 방충기피제와 마스터배치를 SEM촬영을 통해 확인한 결과 5% 액상타입과 10% 파우더 타입의 방충기피제 마스터배치는 고른 분산이 되지 않은 반면 30% 파우더 타입의 방충기피제는 고르게 분산된 것을 확인할 수 있었다.

8. ㈜에코웰 (제 2협동) - 2차년도

가. 항균 마스터배치 적용 항균제 추가 선정

(1) 국산 항균제 선정 및 테스트 진행

- 국내에서 생산 판매하고 있는 항균제 제품 중 고분자수지와 혼합하여 적용 가능한 제품을 선정하여 컴파운딩 작업과 시편 제작을 통해 항균성을 확인하였다.
- 국산 항균제는 코오롱에서 제조 판매하고 있는 유기계 제품인 Zinc pyrithione(CleanBio™-ZP)과 코스모정밀화학에서 제조 판매하는 무기계인 은-제올라이트 제품을 구매하여 적용 가능여부를 확인하였다.

표1. 국산 항균제 품명 및 물성자료

제품명	CleanBio-ZP	Ag-Zeolite
제조사	코오롱생명과학	코스모정밀화학
형상	백색 파우더	백색 파우더
활성성분(함량%)	Zinc pyrithione(95%)	Silver(2%)
녹는점	245℃	> 800℃

- 고분자 수지와 혼합 및 시편 제작은 연구소에서 보유한 kneader(PN-1, 기배E&T)와 heat press(M2200, 기배E&T)를 이용하여 제작 하였다.



그림 1. <실험실용 Kneader>

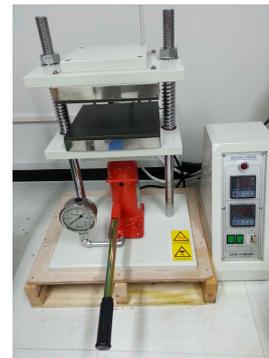


그림2. <실험실용 Heat Press>

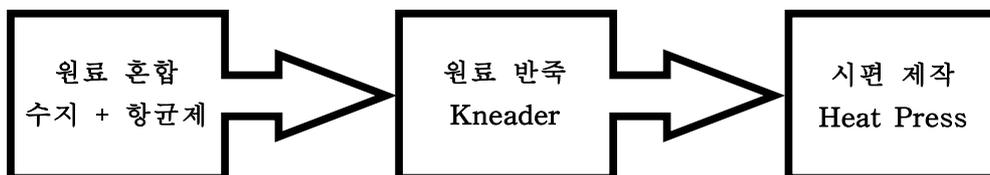


표2. 국산 항균제 적용 항균 시편 샘플 리스트

No.	샘플명	PP M540 (GS caltex)	CleanBio-ZP (코오롱생명과학)	Ag-Zeolite (코스모정밀화학)
1	CleanBio-ZP 0.5	99.5 %	0.5%	-
2	CleanBio-ZP 1.0	99.0 %	1.0%	-
3	Ag-Z 0.5	99.5 %	-	0.5%
4	Ag-Z 1.0	99.0 %	-	1.0%
5	무처리	100 %	-	-

(2) 국산 항균제 적용 샘플 항균 테스트

국산 항균제인 CleanBio-ZP와 Ag-Zeolite를 PP 수지에 각각 0.5%, 1.0% 적용한 시편 샘플을 플라스틱 등 소재의 표면 항균력을 평가하는 대표적인 방법인 JIS Z 2801:2000 규격에 의거하여 항균력 테스트를 진행하였으며, 공시균 2종 중 대장균을 기준으로 항균력을 확인하였다.

- 실험방법 : 시료의 표면에 균이 들어있는 균액을 0.4ml 떨어뜨린 후 그 위에 필름을 덮어 균액이 시료 표면에 고르게 퍼지게 한 뒤, 24시간 배양 후 살아 있는 균의 수를 측정하여 항균력을 평가하는 방법
 - 테스트 균주 : *Escherichia coli* ATCC 8739
 - 접종 배지 : 1/500 Nutrient broth
 - 중화용액 : SCDLP용액
 - 필름 및 시편 크기 : 4.0 x 4.0 cm / 5.0 x 5.0 cm
 - 항균도 기준 : log 2 이상일 경우 항균력이 있는 것으로 판단
- 항균 테스트 결과

항균제 및 함량별 시편 4종에 대한 항균 테스트 결과 두 종의 항균제 모두 0.5% 적용한 샘플에서도 항균도 99.99%의 우수한 항균력을 확인할 수 있었다.

균 주	샘플명	접종직후 (C)	24시간후 (A)	감소율 (%)	항균도 (log)
<i>E.coli</i>	Control(무처리)	1.4 X 10 ⁵	4.2 X 10 ⁶	-	-
	CleanBio-ZP 0.5		< 20	99.99	5.32
	CleanBio-ZP 1.0		< 20	99.99	5.32
	Ag-Z 0.5		< 20	99.99	5.32
	Ag-Z 1.0		< 20	99.99	5.32

※ 감소율(%) = (C - A) / C x 100
 ※ 항균도 = [log (B / A)]
 A : 처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균치)
 B : 미처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균치)
 C : 미처리 시험편의 접종직후의 생균수 (평균치)

(3) 국산 항균제 적용 검토 결과

국산 항균제인 CleanBio-ZP와 Ag-Zeolite를 PP 수지에 적용한 시편의 항균력은 0.5% 적용 시에도 매우 우수한 결과가 나왔으나, 제작한 시편의 색상이 시간이 지남에 따라 BioClean-ZP는 갈색으로 Ag-Zeolite는 회색으로 변하는 것을 볼 수 있었다. 이는 필름 제작 후 변색의 우려가 있을 것으로 예상되어 국산 제품을 이용한 항균마스터배치 제작보다는 1차년도에서 고려한 시나넨 제오믹사의 Ag-zeolite와 Ag-glass 제품을 적용해야 할 것으로 판단된다.

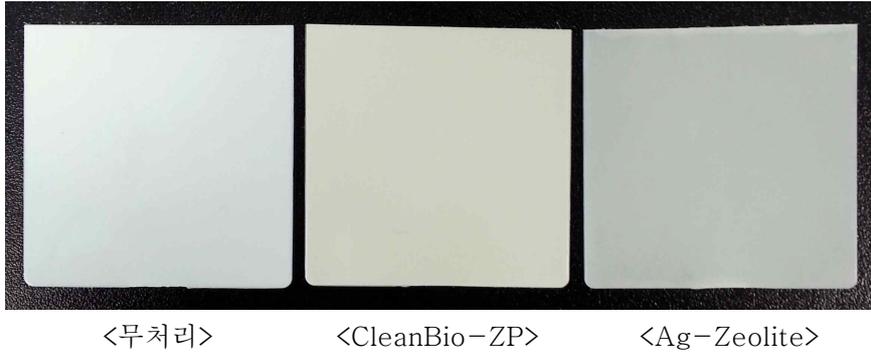


그림 3. 국산 항균시편 변색 사진

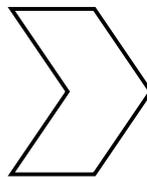
나. 방충 기피제 및 항균제와 고분자수지의 마스터 배치 연구

(1) 방충 기피제 분말의 미분화 및 분체 작업

주관기관으로부터 받은 방충기피제 분말을 연구소에 보유 중인 Ball Mill(UBM-100S, (주)INREC)을 이용하여 미분화를 진행한 후 자동 진동체(HAVER EML DIGITAL PLUS, HAVER&BOECKER)를 이용하여 5 μ m이하의 미분만 모을 수 있도록 분체 작업을 진행했다.



Ball Mill



Sieve Shaker

그림 4. 미분화 과정에 사용한 장비

방충 기피 분말의 미분화



방충기피 분말 → 미분화 분체 (5 μ m 이하)

(2) 방충 기피제 적용 마스터배치 제작

분체를 거친 미분화된 방충 기피제를 고분자 수지인 PE수지에 10% 첨가하여 혼련 공정을 거쳐 혼합한 후 압출공정과 펠렛공정을 거쳐 10% 방충 PE마스터배치를 제작하였다. 제작한 10% 방충 마스터배치는 협동기관인 (주)에이유에 보내 다층필름시트 제작에 사용됐다.



그림 5. 마스터배치 제작 공정



그림 6. 10% 방충 마스터배치

(3) 향균 마스터배치 제작

1차년도에 검토한 시나넨 제오믹(社)의 Ag-zeolite와 Ag-glass 제품을 LDPE수지(LG화학 MB9205)와 혼합하여 10% 향균 마스터배치를 제작하였다. 제작과정은 나)방충 기피제 적용 마스터배치 제작의 공정과 동일하며, 제작한 10% 향균마스터배치를 PP수지(롯데케미칼 JI360)와 2, 4, 6%로 혼합하여 향균성 평가에 사용할 칼라시편을 제작하였다.

표3. 향균 마스터배치 적용 제오믹 향균제 물성표

제품명		AW10N	IM10D-L
Type		Silver Zeolite	Silver Glass
구성 성분	Silver	0.6 %	1.8 %
	Zeolite	83.4 %	-
	Zinc	16 %	-
	Glass	-	98.2 %
Particle Size		3 ~ 15 μ m	20 ~ 40 μ m

표4. 향균 마스터배치 조성

No.	LDPE (LG화학 MB9205)	AW10N	IM10D-L
1	90%	10%	-
2	90%	-	10%



그림 7. 10% AW10N 마스터배치



그림 8. 10% IM10D-L 마스터배치

(4) 향균 및 방충 마스터배치를 이용한 고분자 수지 시편 제작

나)와 다)에서 제작한 방충 마스터배치와 향균 마스터배치를 고분자 수지인 PP에 혼합

하여 칼리시편을 제작한 후 항균성을 확인하였다.

표5. 10% 항균마스터배치 및 10% 방충마스터배치 적용 PP시편 조성

No.	샘플명	PP (롯데 JI360)	10% AW10N 마스터배치	10% IM10D-L 마스터배치	10% 방충 마스터배치
1	AW10N 0.2	98%	2%	-	-
2	AW10N 0.4	96%	4%	-	-
3	AW10N 0.6	94%	6%	-	-
4	IM10D-L 0.2	98%	-	2%	-
5	IM10D-L 0.4	96%	-	4%	-
6	IM10D-L 0.6	94%	-	6%	-
7	방충 0.1	90%	-	-	10%
8	방충0.1+AW0.4	86%	4%		10%
9	방충0.1+AW0.6	84%	6%		10%
10	방충0.1+IM0.4	86%		4	10%
11	방충0.1+IM0.6	84%		6	10%
12	무처리	100%	-	-	-

(5) 10% 항균 및 방충 마스터배치 적용 PP 시편 항균테스트

라)에서 제작한 항균, 방충 단독 시편과 방충+항균 복합 시편별 항균력 테스트를 진행하여 최종 적용하고자 하는 항균제와 적용 농도를 선정하고자 진행하였다. 테스트는 플라스틱 등 소재의 표면 항균력을 평가하는 대표적인 방법인 JIS Z 2801:2000 규격에 의거하여 항균력 테스트를 진행하였다.

- 실험방법 : 시료의 표면에 균이 들어있는 균액을 0.4ml 떨어뜨린 후 그 위에 필름을 덮어 균액이 시료 표면에 고르게 퍼지게 한 뒤, 24시간 배양 후 살아 있는 균의 수를 측정하여 항균력을 평가하는 방법
 - 테스트 균주 : *Escherichia coli* ATCC 8739
Staphylococcus aureus ATCC 6538P
 - 접종 배지 : 1/500 Nutrient broth
 - 중화용액 : SCDLP용액
 - 필름 및 시편 크기 : 4.0 x 4.0 cm / 5.0 x 5.0 cm
 - 항균도 기준 : log 2 이상일 경우 항균력이 있는 것으로 판단
- 항균 테스트 결과

- 테스트 결과 10% AW10N 항균마스터배치를 적용한 시편 중 6%를 혼합한 시편만이 포도상구균에서 99.99%의 균감소율을 보인 반면 10% IM10D-L 항균마스터배치를 적용한 시편은 포도상구균에서는 2%를 혼합한 시편부터 99.99%를 보였으며, 대장균에서는 4% 혼합한 시편부터 99.99%의 우수한 항균력을 보였다.
- 방충마스터배치만 단독으로 적용한 시편은 포도상구균에서는 99.99%, 대장균은 99.78%를 보여 단독으로 적용 시에도 항균성이 있는 것을 확인할 수 있었으나, 대장균과 같은 그람음성균에는 다소 항균성이 떨어지는 것을 볼 수 있다.
- 방충마스터배치와 항균마스터배치를 혼합하여 적용한 시편은 모두 우수한 항균력을 보였다. 주목할 사항은 항균마스터배치 단독으로 적용한 시편 AW10N0.4 샘플의 경우 99.97%로 항균성이 부족해 보였으나, 방충마스터배치를 혼합한 방충0.1+AW0.4 시편은 99.99%로 항균성이 향상한 것을 볼 수 있었다.

균 주	샘플명	접종직후(C)	24시간후(A)	감소율 (%)	항균도
<i>S. aureus</i>	AW10N 0.2	2.3 X 10 ⁵	1.2 X 10 ²	99.95	3.46
	AW10N 0.4		8.0 X 10 ¹	99.97	3.64
	AW10N 0.6		< 20	99.99	4.24
	IM10D-L 0.2		< 20	99.99	4.24
	IM10D-L 0.4		< 20	99.99	4.24
	IM10D-L 0.6		< 20	99.99	4.24
	방충 0.1		< 20	99.99	4.24
	방충0.1 + AW0.4		< 20	99.99	4.24
	방충0.1 + AW0.6		< 20	99.99	4.24
	방충0.1 + IM0.4		< 20	99.99	4.24
	방충0.1 + IM0.4		< 20	99.99	4.24
	무처리		3.5 X 10 ⁵	-	-
<i>E. coli</i>	AW10N 0.2	1.8 X 10 ⁵	4.0 X 10 ⁴	77.78	1.15
	AW10N 0.4		7.3 X 10 ³	95.94	1.88
	AW10N 0.6		4.4 X 10 ³	97.56	2.10
	IM10D-L 0.2		2.6 X 10 ⁴	85.56	1.33
	IM10D-L 0.4		<20	99.99	4.45
	IM10D-L 0.6		<20	99.99	4.45
	방충 0.1		4.0 X 10 ²	99.78	3.15
	방충0.1 + AW0.4		<20	99.99	4.45
	방충0.1 + AW0.6		<20	99.99	4.45
	방충0.1 + IM0.4		<20	99.99	4.45
	방충0.1 + IM0.4		<20	99.99	4.45
	무처리		5.6 X 10 ⁵	-	-

※ 감소율(%) = (C - A) / C x 100

※ 항균도 = [log (B / A)]

A : 처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균치)

B : 미처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균치)

C : 미처리 시험편의 접종직후의 생균수 (평균치)

(6) 10% IM10D-L 항균마스터배치와 다양한 고분자수지의 항균 시편 제작 및 항균테스트

- 항균시편 제작 : 10% IM10D-L 항균마스터배치를 다양한 고분자수지(ABS, LLDPE, HDPE, PP)에 앞서 최소 적용량으로 확인 된 4%로 적용하여 수지별 칼라시편을 제작 하였다.

표6. 10% IM10D-L 항균마스터배치를 이용한 고분자수지 시편 리스트

Sample No.	항균 마스터배치	ABS (LG HF380)	LLDPE (한화 3120)	HDPE (LG ME 5000)	PP (GS H550)
1	-	100%	-	-	-
2	4%	96%	-	-	-
3	-	-	100%	-	-
4	4%	-	96%	-	-
5	-	-	-	100%	-
6	4%	-	-	96%	-
7	-	-	-	-	100%
8	4%	-	-	-	96%

- 항균테스트 : 각 수지별 제작한 시편의 항균성을 확인하여 수지별 상용성을 확인하였다. 항균테스트는 JIS Z 2801:2000 규격에 의거하여 진행하였으며, 균주는 대장균을 사용하였다.

- 실험방법 : 시료의 표면에 균이 들어있는 균액을 0.4ml 떨어뜨린 후 그 위에 필름을 덮어 균액이 시료 표면에 고르게 퍼지게 한 뒤, 24시간 배양 후 살아 있는 균의 수를 측정하여 항균력을 평가하는 방법

- 테스트 균주 - *Escherichia coli* ATCC 8739

- 접종 배지 - 1/500 Nutrient broth

- 중화용액 - SCDLP용액, 필름 크기 - 4.0 x 4.0 cm, 시편 크기 - 5.0 x 5.0 cm

- 항균 테스트 결과

ABS를 제외한 모든 시편에서 우수한 항균력을 보인 것으로 보아 ABS를 제외한 LLDPE, HDPE, PP수지에는 상용성에 문제가 없는 것으로 판단되며, ABS의 경우는 항균마스터배치 적용량을 늘리면 원하는 항균성능을 나타낼 것으로 사료된다.

군 주	샘 플 명	접종직후(C)	24시간후(A)	감소율 (%)	항균도
<i>E. coli</i>	ABS 무처리	3.2 X 10 ⁵	1.2 X 10 ⁶	-	-
	항균 ABS 4%		2.7 X 10 ³	91.56	1.65
	LLDPE 무처리		2.6 X 10 ⁶	-	-
	항균 LLDPE 4%		<20	99.99	5.11
	HDPE 무처리		2.1 X 10 ⁶	-	-
	항균 HDPE 4%		<20	99.99	5.02
	PP 무처리		3.2 X 10 ⁶	-	-
	항균 PP 4%		<20	99.99	5.20

※ 감소율(%) = (C - A) / C x 100
 ※ 항균도 = [log (B / A)]
 A : 처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균치)
 B : 미처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균치)
 C : 미처리 시험편의 접종직후의 생균수 (평균치)

(7) 방충 마스터배치를 이용한 다층 필름의 항균성 평가

(2) 에서 제작한 10% 방충 마스터배치를 이용하여 협동기관인 (주)에이유에서 방충다층 필름을 제작하여 항균력을 평가하는 대표적인 방법인 JIS Z 2801:2000 규격에 의거하여 항균력 테스트를 진행하였다.

표7. (주)에이유 제작 방충 필름 샘플 리스트

Sample No.	10% 방충 마스터배치 함량 (방충 유효성분 함량)	방충필름 조성
1	무처리	PE 필름
2	1%적용 (0.01%)	방충 PE 단층
3	3%적용 (0.03%)	방충 PE 단층
4	5%적용 (0.05%)	방충 PE 단층
5	8%적용 (0.08%)	방충 PE 단층
6	3%적용 (0.03%)	PE + 방충 PE + PE
7	3%적용 (0.03%)	방충 PE + PE + PE
8	5%적용 (0.05%)	PE + 방충 PE + PE
9	5%적용 (0.05%)	방충 PE + PE + PE
10	3%적용 (0.03%)	PE + 방충 PE + PE + OPP
11	3%적용 (0.03%)	방충 PE + PE + PE + OPP
12	5%적용 (0.05%)	PE + 방충 PE + PE + OPP
13	5%적용 (0.05%)	방충 PE + PE + PE + OPP

- 실험방법 : 시료의 표면에 균이 들어있는 균액을 0.4ml 떨어뜨린 후 그 위에 필름을 덮어 균액이 시료 표면에 고르게 퍼지게 한 뒤, 24시간 배양 후 살아 있는 균의 수를 측정하여 항균력을 평가하는 방법
 - 테스트 균주 : *Escherichia coli* ATCC 8739
Staphylococcus aureus ATCC 6538P
 - 접종 배지 : 1/500 Nutrient broth
 - 중화용액 : SCDLP용액
 - 필름 및 시편 크기 : 4.0 x 4.0 cm / 5.0 x 5.0 cm
 - 항균도 기준 : log 2 이상일 경우 항균력이 있는 것으로 판단
- 항균 테스트 결과
 - 방충 기피제 마스터배치를 적용한 단층 필름 샘플은 약 93%의 항균력을 보였으나, 그 외에 다층으로 제작된 필름 샘플은 항균성능을 보이지 못하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 방충 기피제가 적용된 필름의 두께 차이에 따른 활성성분 함량차에 의한 것으로 판단되며, 단층필름의 경우도 목표치인 99.9%에 미치지 못하는 항균성을 나타내어 항균성을 부여하기 위해선 항균마스터배치 적용이 반드시 이루어져야 할 것으로 생각된다.

균 주	샘 플 명	접종직후(C)	24시간후(A)	감소율 (%)	항균도
<i>S. aureus</i>	Sample 1(무처리)	3.0 X 10 ⁵	1.7 X 10 ⁶	-	-
	Sample 2		2.4 X 10 ⁴	92.00	1.85
	Sample 3		2.1 X 10 ⁴	93.00	1.91
	Sample 4		2.6 X 10 ⁴	91.33	1.82
	Sample 5		2.1 X 10 ⁴	93.00	1.91
	Sample 6		2.7 X 10 ⁵	10.00	0.80
	Sample 7		2.9 X 10 ⁵	3.33	0.77
	Sample 8		1.5 X 10 ⁵	50.00	1.05
	Sample 9		1.8 X 10 ⁵	40.00	0.98
	Sample 10		2.8 X 10 ⁵	6.67	0.78
	Sample 11		2.4 X 10 ⁵	20.00	0.85
	Sample 12		2.7 X 10 ⁵	10.00	0.80
	Sample 13		2.5 X 10 ⁵	16.67	0.83
<i>E. coli</i>	Sample 1(무처리)	5.0 X 10 ⁵	1.5 X 10 ⁶	-	-
	Sample 2		5.4 X 10 ⁴	89.20	1.44
	Sample 3		4.1 X 10 ⁴	91.80	1.56
	Sample 4		4.6 X 10 ⁴	90.80	1.51
	Sample 5		3.8 X 10 ⁴	92.40	1.60
	Sample 6		3.7 X 10 ⁵	26.00	0.61
	Sample 7		2.9 X 10 ⁵	42.00	0.71
	Sample 8		2.5 X 10 ⁵	50.00	0.78

	Sample 9		2.8×10^5	44.00	0.73
	Sample 10		4.8×10^5	4.00	0.49
	Sample 11		5.1×10^5	-2.0%	0.47
	Sample 12		3.7×10^5	26.00	0.61
	Sample 13		3.5×10^5	30.00	0.63

※ 감소율(%) = $(C - A) / C \times 100$
 ※ 항균도 = $[\log (B / A)]$
 A : 처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균치)
 B : 미처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균치)
 C : 미처리 시험편의 접종직후의 생균수 (평균치)

다. 항균 마스터배치의 분산안정성, 내구성 및 유해물질 안전성 평가

(1) 항균 마스터배치의 항균제 균질성

- 주관기관인 생산기술연구원에 의뢰하여 항균마스터배치의 표면을 SEM촬영을 통해 확인한 결과 고른 분산성을 보였다.

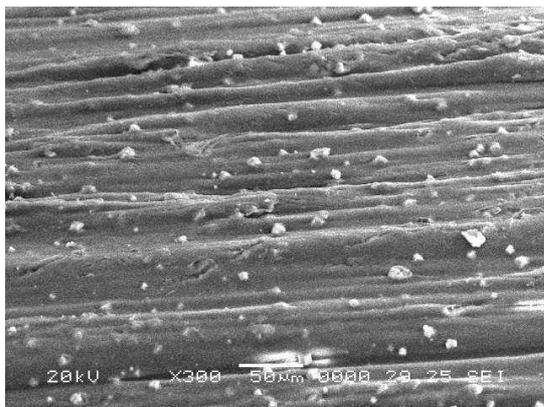


그림9. 항균마스터배치 SEM사진(X300)

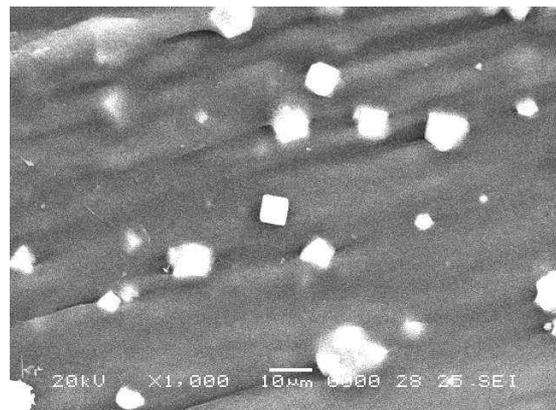


그림10. 항균마스터배치 SEM사진(X1,000)

(2) 항균마스터배치를 적용한 항균 PP시험편의 공인기관 항균력 테스트

- 10% IM10D-L 항균마스터배치를 4% 적용한 항균 PP시험편을 국가공인기관인 한국화학융합시험연구원(KTR)에 항균시험을 의뢰하여 항균도 3.6으로 우수한 항균력을 확인할 수 있었다.

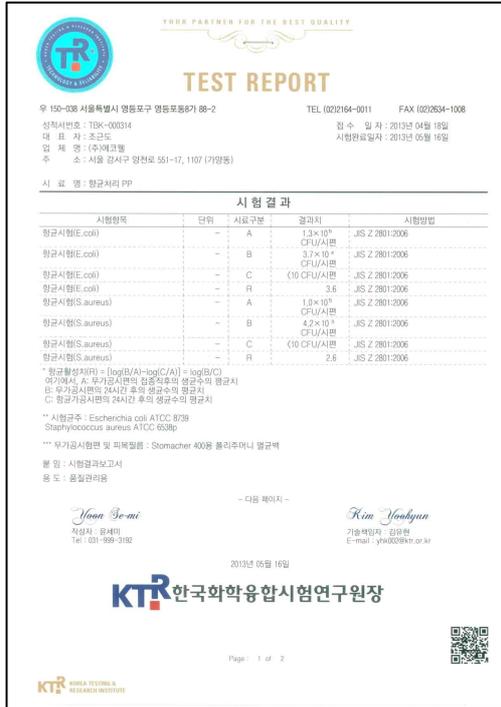


그림 11. 항균 PP시편 공인기관 항균 테스트 성적서

(3) 항균제 및 항균 마스터배치를 적용한 항균 PP의 유해물질 안전성

- 외부 측정 기관인 SGS와 INTERTEK에 의뢰하여 RoHS 검사를 실시했다.
- EPA 3052, 3060A, 3540C법을 이용하여 유해 6대물질인 Pb, Cd, Hg, Cr6+, PBB/PBDE의 함량 측정 결과 모두 검출 되지 않아 유해물질이 포함되지 않은 것으로 판단된다.



그림 12. 항균제 IM10D-L RoHS 성적서

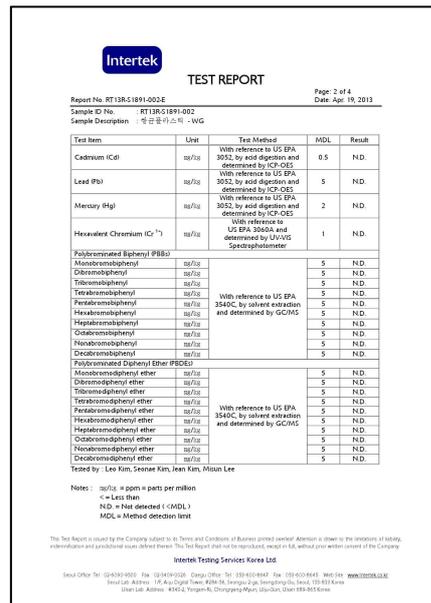


그림 13. 항균 PP시편의 RoHS 성적서

라. 결과 및 고찰

- 항균 마스터배치의 경우 유기, 무기, 국산, 외산 등 다양한 항균제를 적용하여 마스터배치를 제작하였으나, 유기 항균제의 경우 열안정성과 변색의 문제가 발생하여 적용할 수 없었으며, 국산 무기 항균제도 마찬가지로 시편 제작 후 변색 문제로 적용이 불가하였다. 최종적으로 시나넨 제오믹(社)의 은제올라이트 타입과 은글라스 타입을 적용 항균제로 선택하였다. 은제올라이트와 은글라스 타입을 이용한 마스터배치는 성공적으로 제작되었으나, 은제올라이트 타입을 이용한 마스터배치의 경우 은글라스 타입의 마스터배치보다 높은 함량을 적용 시 항균성을 보였으며, 필름 제작 시 투명도가 저해될 가능성이 있어 최종 적용 항균 마스터배치는 10% 항균마스터배치 4%라는 적은 적용량으로도 우수한 항균성을 보인 은글라스타입을 선정하였다.
- 제작한 10% 은글라스 타입의 항균 마스터배치를 다양한 고분자 수지(ABS, PP, LLDPE, HDPE)와 혼합하여 시편 제작 후 항균성을 확인한 결과 ABS를 제외한 모든 수지에서 매우 우수한 항균성을 보였으며, ABS의 경우도 함량을 소량 추가하면 다른 수지와 동등한 항균성을 나타낼 수 있을 것으로 판단된다. 최종으로 제작한 항균마스터배치에 적용한 항균제 IM10D-L의 유해물질 검토와 항균마스터배치 적용 시편의 항균성을 공인기관을 통해 검증하였다.
- 2차년도에 제작한 10% 방충마스터배치를 10% 적용하여 제작한 PP시편에서 포도상구균은 99.99%, 대장균은 99.78%로 우수한 항균력을 보였으며, 협동기관인 (주)에이유에서 제작한 필름 샘플의 경우 단층 필름으로 제작한 필름에서는 91 ~ 93%의 항균력을 보였으나, 다층 필름으로 제작한 샘플의 경우는 항균성이 나타나지 않았다. 이는 50 X 50mm 크기의 2T 되는 칼라시편에 포함된 방충기피제의 활성성분의 양과 단층 필름과 다층 필름에 적용된 방충기피제 필름의 두께에 따른 활성성분 함량의 차이에서 나타난 것이라고 판단되며, 방충성이 나타날 수 있는 최적의 방충기피제 함량이 결정되면 이에 맞춰 항균마스터배치 적용 함량을 조절하여 다층 필름 제작 시 방충기피성과 항균성을 갖는 다기능 다층필름 제작이 가능할 것으로 판단된다.

9. ㈜에코웰 (제 2협동) - 3차년도

가. 항균 및 방충 마스터배치 제작

(1) 최종 적용 항균제 선정

- 1, 2차년도에서 마스터배치 제작을 위해 검토한 다양한 종류의 유·무기 항균제 중에서 폴리머 적용 시 열안정성이 뛰어나 변색 등의 문제가 발생하지 않는 은계 무기항균제를 선정했다. 은계 무기항균제는 담체에 따라 크게 은 글라스, 은 지르코늄, 은 제올라이트로 나눌 수 있으며, 이 중 최종 개발 제품인 다층 필름에 적용 시 투명도가 저하되지 않는 은 글라스 제품인 SINANEN ZEOMIC(社)의 IM10D-L을 선택했다. IM10D-L은 세계적으로 통용될 수 있는 FDA, EPA, NSF 등에서 안전성을 인증 받은 매우 우수한 제품으로 식품포장지와 같이 식품에 접촉하는 제품에 적합한 제품이라고 판단되어 3차년도에 최종적으로 제작하는 항균 마스터배치에 적용하게 됐다.

표1. 적용 항균제 물성자료

제품명	IM10D-L
타입	Silver glass
제조사	Sinanen Zeomic
형상	백색 파우더
활성성분(함량%)	Silver(1.8%)
녹는점	> 500℃
인증사항	FDA, EPA, NSF

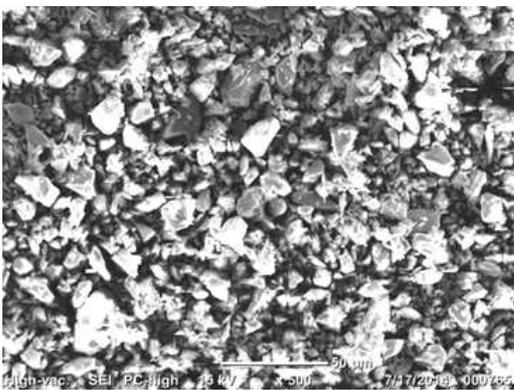


그림 1. 항균제 IM10D-L SEM 사진

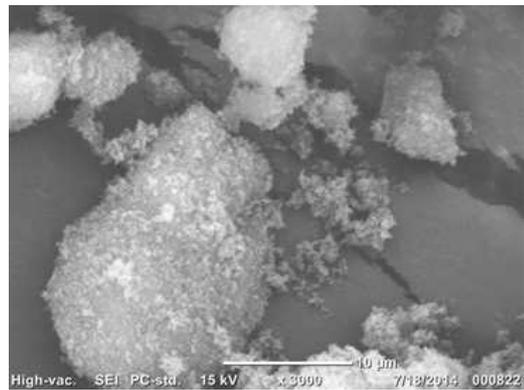


그림 2. 방충 파우더 SEM 사진

(2) 방충 및 항균 마스터배치 시제품 제작

- 마스터배치 제작 과정은 혼합, 압출, 냉각, 커팅 순으로 이루어졌으며, 압출 장비는 파우더

와 수지의 혼합성과 분산성이 매우 중요하기 때문에 일반 압출에 많이 사용되고 있는 회전 스크류가 하나인 단축압출기(Single screw extruder)가 아닌 회전 스크류가 두 개로 이루어진 이축압출기(Twin screw extruder)를 사용하여 마스터배치를 제작하였다.

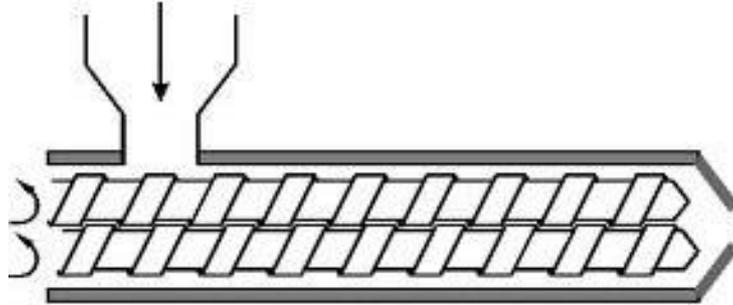


그림 3. Twin Screw Extruder(이축압출기)

- 기능성 마스터배치의 품질은 고른 분산에 의해 결정되기 때문에 이축압출기와 더불어 파우더의 분산력을 높이기 위해 분산제를 추가 처방하여 제작하였으며, 분산제 첨가 비율은 항균제 생산 업체인 시나네 제오믹(社)에서 권장하는 항균제 10 : 분산제 1의 비율을 적용하였다. 첨가한 분산제는 PE wax 계열의 LC-102N 제품을 사용하였으며, 항균 마스터배치에 사용한 분산제 종류와 비율은 방충마스터배치에도 동일하게 적용하여 제작하였다.
- 항균제, 분산제, 수지를 비율에 맞춰 혼합기에 넣어 혼합하는 과정에서 항균 파우더 및 방충 파우더의 입자 크기가 매우 작아 수지와 섞이지 않고 상층에 모이는 현상이 발생하여였다. 이를 해결하기 위해 혼합 시 혼합기의 내부 온도를 약 70 ~ 90℃로 유지시켜 수지의 표면에 파우더가 쉽게 붙어 혼합될 수 있도록 진행했다. 마스터배치 작업 시 작업 조건은 표2와 표3에서 확인할 수 있다.
- 제작한 10% 방충 마스터배치와 10% 항균 마스터배치는 협동기관인 에이유로 전달하여 방출 필름 및 항균 필름 제작에 사용됐다.



그림 4. 향균 및 방충 마스터배치 제작 과정



그림 5. 10% 방충 마스터배치



그림 6. 10% 향균 마스터배치

표2. 방충 마스터배치 제작 조건

Grade	방충 마스터배치				작업온도 및 속도	
	1차	30분	2차	10분		
배합시간	1차	30분	2차	10분		
AMPERE	1차	25A	2차	45A	S1	130 ℃
배합시 온도	1차	70℃	2차	90℃	S2	130 ℃
원료 / 함량	방충 분말		10.0		S3	130 ℃
	LDPE		89.0		S4	110 ℃
	분산제 (PE-WAX)		1.0		S5	110 ℃
					S6	110 ℃
					S7	110 ℃
					S8	120 ℃
					A	140 ℃
					D	160 ℃
	계		100.0		E	35.5 RPM
				F	0.60 RPM	

표3. 향균 마스터배치 제작 조건

Grade	항균 마스터배치				작업온도 및 속도	
	1차	30분	2차	10분		
배합시간	1차	30분	2차	10분		
AMPERE	1차	25A	2차	45A	S1	130 ℃
배합시 온도	1차	70℃	2차	90℃	S2	130 ℃
원료 / 함량	IM10D-L		10.0		S3	130 ℃
	LDPE		89.0		S4	110 ℃
	분산제(PE-WAX)		1.0		S5	110 ℃
					S6	110 ℃
					S7	110 ℃
					S8	120 ℃
					A	140 ℃
					D	160 ℃
					E	34.7 RPM
계		100.0		F	0.71 RPM	

나. 방충 / 항균 마스터배치를 적용한 다층 필름의 항균력 평가

(1) 항균 필름 제작에 필요한 함량 결정 테스트

- 항균 필름 제작 전 항균 마스터배치의 함량을 검토하기 위해 자체 보유한 실험실용 Kneader와 Heat press를 이용하여 보유한 LDPE수지와 항균 마스터배치를 일정 비율로 혼합하여 샘플 제작을 했다. 혼합 비율은 항균제 원료 업체인 시나넨 제오믹(社)에서 추천하는 함량과 2차년도 과제 수행 중 실시한 결과를 바탕으로 5%와 10%, 15%로 진행했다.

표 4. 항균 시편 조성

Sample	LDPE	10% 항균 M/B
10% 항균마스터배치 5% 적용 시편	95	5
10% 항균마스터배치 10% 적용 시편	90	10
10% 항균마스터배치 15% 적용 시편	85	15
무처리 시편	100	-

- 항균 폴리머 제품에 대한 항균력 평가 방법 중 국제 규격인 ISO22196(Plastic - Measurement of antibacterial activity on plastics surfaces)을 적용하여 진행하였다. 각 샘플마다 3개씩 랜덤 샘플링하므로써 시편차 유무도 함께 확인하였다.

- 실험방법 : 시료의 표면에 균이 들어있는 균액을 0.4ml 떨어뜨린 후 그 위에 필름을 덮어 균액이 시료 표면에 고르게 퍼지게 한 뒤, 24시간 배양 후 살아 있는 균의 수를 측정하여 항균력을 평가하는 방법
- 테스트 균주 - *Escherichia coli* ATCC 8739
- 접종 배지 - 1/500 Nutrient broth

- 중화용액 - SCDLP용액,
- 필름 크기 - 4.0 x 4.0 cm
- 시편 크기 - 5.0 x 5.0 cm
- 항균 테스트 결과 - 항균도(log) 값이 2.0 이상일 때 항균 제품으로 인정

균 주	샘 플 명	초기균수	24시간 후			평균 항균도
			시편 1	시편 2	시편 3	
<i>S. aureus</i>	10% 항균M/B 5% 적용 시편	5.34	<1	<1	<1	5.00
	10% 항균M/B 10% 적용 시편		<1	<1	<1	5.00
	10% 항균M/B 15% 적용 시편		<1	<1	<1	5.00
	무처리 시편		5.00			-
<i>E. Coli</i>	10% 항균M/B 5% 적용 시편	5.40	<1	<1	<1	6.08
	10% 항균M/B 10% 적용 시편		<1	<1	<1	6.08
	10% 항균M/B 15% 적용 시편		<1	<1	<1	6.08
	무처리 시편		6.08			-

※ 항균도 = $\log (U_t / A_t)$
 U₀: 미처리 시험편의 접종직후의 생균수 (평균값)
 U_t:미처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균값)
 A_t: 처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균값)

- 테스트 진행한 모든 시편에서 매우 우수한 항균력을 확인할 수 있었다. 이 결과를 바탕으로 협동기관인 에이유에서 제작하는 항균 필름의 함량을 5%와 10%로 추천하였다.

(2) 1차 제작 LLDPE 방충 및 항균 봉투의 항균력 평가

- 협동기관인 에이유에서 10% 방충 마스터배치와 10% 항균 마스터배치를 LLDPE (UL814)에 혼합하여 방충 및 항균 필름 봉투를 제작한 샘플을 받아 항균력 평가를 실시하였다.

표 4. 항균 테스트용 방충 및 항균 봉투 샘플 리스트

No	Sample	LLDPE	10% 방충 M/B	10% 항균 M/B
1	3% 방충 필름 봉투	97%	3%	-
2	5% 방충 필름 봉투	95%	5%	-
3	5% 항균 필름 봉투	95%	-	5%
4	10% 항균 필름 봉투	90%	-	10%
5	무처리 필름	100%	-	-

- 항균 폴리머 제품에 대한 항균력 평가 방법 중 국제 규격인 ISO22196(Plastic -

Measurement of antibacterial activity on plastics surfaces)을 적용하여 진행하였다. 각 샘플마다 3개씩 랜덤 샘플링하므로써 시편차 유무도 함께 확인하였다.

- 항균 테스트 결과 - 항균도(log)값이 2.0 이상일 때 항균 제품으로 인정

균주	샘플명	초기균수	24시간 후			평균항균도
			시편 1	시편 2	시편 3	
<i>E. coli</i>	3% 방충 필름 봉투	5.20	6.48	6.40	6.42	-
	5% 방충 필름 봉투		6.53	6.51	6.58	-
	5% 항균 필름 봉투		6.48	6.53	6.40	-
	10% 항균 필름 봉투		6.48	6.47	6.57	-
	무처리 필름		6.54			-

※ 항균도 = $\log(U_t / A_t)$
 U_0 : 미처리 시험편의 접종직후의 생균수 (평균값)
 U_t : 미처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균값)
 A_t : 처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균값)

- 각 샘플별 대장균에 대한 항균력 확인 결과 모든 샘플에서 항균력을 나타내지 못했다. 방충 필름의 경우 방충에 목적이 있기 때문에 문제가 되지 않지만, 항균 필름의 경우 항균이 목적인데도 원하는 항균력을 발현하지 못한 것으로 보아 항균 마스터배치의 함량이 부족한 것이라고 판단된다. 필름의 경우 일반 사출물과는 다른 경향을 나타내고 있는 것으로 판단되어 이후로 진행되는 항균 필름의 경우 협동기관인 에이유에 10% 항균 마스터배치를 15% 적용할 것을 추천했다.

(3) 2차 제작 LDPE 방충 / 항균 필름의 항균력 평가

- 1차 샘플 항균력 테스트 결과 항균력이 나타나지 않아 협동기관인 에이유에서 2차 샘플 제작 시 항균 마스터배치를 15% 첨가하여 제작할 것을 요청하여 받은 샘플에 대한 항균력 평가를 실시하였다. 샘플의 구조는 그림7에 표기하였다.



그림 7. 2차 제작한 항균/방충 필름 구조도(붉은선 코로나 처리면)

- 다층 구조 필름의 양면을 모두 항균 테스트 진행하였다.
- 항균 폴리머 제품에 대한 항균력 평가 방법 중 국제 규격인 ISO22196(Plastic - Measurement of antibacterial activity on plastics surfaces)을 적용하여 진행하였다. 각 샘플마다 3개씩 랜덤 샘플링하므로써 시편차 유무도 함께 확인하였다.

- 항균 테스트 결과 - 항균도(log)값이 2.0 이상일 때 항균 제품으로 인정

균주	샘플명		초기균수	24시간 후			평균 항균도
				시편 1	시편 2	시편 3	
<i>E. Coli</i>	샘플 1	코로나면	5.54	4.97	5.21	5.46	1.25
		항균면		<1	<1	<1	5.46
	샘플 2	코로나면		5.81	5.82	5.76	0.66
		항균면		<1	<1	<1	5.46
	샘플 3	코로나면		5.95	5.65	5.77	0.67
		항균면		<1	<1	<1	5.46
	샘플 4	코로나면		5.91	5.84	5.67	0.65
		항균면		<1	<1	<1	5.46
Control - 무처리			6.46			-	
<i>S. aureus</i>	샘플 1	코로나면	5.25	2.77	2.65	2.94	3.67
		항균면		<1	<1	<1	5.46
	샘플 2	코로나면		5.43	5.37	5.22	1.12
		항균면		<1	<1	<1	5.46
	샘플 3	코로나면		5.13	5.48	5.12	1.22
		항균면		<1	<1	<1	5.46
	샘플 4	코로나면		4.87	4.35	4.84	1.77
		항균면		<1	<1	<1	5.46
Control - 무처리			5.50			-	

※ 항균도 = $\log (U_t / A_t)$
 U_0 : 미처리 시험편의 접종직후의 생균수 (평균값)
 U_t : 미처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균값)
 A_t : 처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균값)

- 항균마스터배치 10% 적용한 1차 샘플에선 항균력이 나타나지 않았지만 2차로 제작한 15% 적용한 필름 샘플에서는 모두 우수한 항균력을 확인할 수 있었다.

(4) 최종 제작 방충 / 항균 식품 포장봉투의 항균력 평가

- 협동기관인 에이유에서 2차에 제작한 다층 필름을 이용하여 최종 포장봉투를 제작한 샘플을 받아 항균력 테스트를 진행하였다.



그림 8. 최종 제작한 방충/항균 필름 적용 식품 포장봉투 사진 및 구조도

- 다층 구조 필름의 양면을 모두 항균 테스트 진행하였다.
- 항균 폴리머 제품에 대한 항균력 평가 방법 중 국제 규격인 ISO22196(Plastic - Measurement of antibacterial activity on plastics surfaces)을 적용하여 진행하였다. 각 샘플마다 3개씩 랜덤 샘플링하므로써 시편차 유무도 함께 확인하였다.

• 항균 테스트 결과 - 항균도(log)값이 2.0 이상일 때 항균 제품으로 인정

균주	샘플명		초기균수	24시간 후			평균 항균도
				시편 1	시편 2	시편 3	
<i>E. Coli</i>	내: 항균 15%	내면	5.18	<1	<1	<1	6.65
	외: 방충 15%	외면		5.85			
	내: 항균 15%+방충 15%	내면		<1	<1	<1	6.65
	외: PE	외면		5.70			
	내: 항균 15%	내면		<1	<1	<1	6.65
	외: PE	외면		4.70			
	내: 항균 15%	내면		<1	<1	<1	6.65
외: 방충 30%	외면	5.60					
	Control - 무처리			6.65			-
<i>S. aureus</i>	내: 항균 15%	내면	5.32	<1	<1	<1	6.72
	외: 방충 15%	외면		6.40			
	내: 항균 15%+방충 15%	내면		<1	<1	<1	6.72
	외: PE	외면		6.48			

내: 항균 15% 외: PE	내면	<1	<1	<1	6.72
	외면	5.08			
내: 항균 15% 외: 방충 30%	내면	<1	<1	<1	6.72
	외면	6.41			
Control - 무처리		6.72			-

※ 항균도 = $\log (U_t / A_t)$
 U_0 : 미처리 시험편의 접종직후의 생균수 (평균값)
 U_t : 미처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균값)
 A_t : 처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균값)

- 최종 방충/항균 다층 식품 포장봉투도 2차 필름 샘플과 마찬가지로 항균마스터배치가 적용된 면에서는 매우 우수한 항균력을 보였으며, 방충명 또는 일반 수지면에서는 전혀 항균력을 나타내지 못했다.

다. 방충/항균 다층필름의 정량적 개발 목표치 평가

(1) 활성성분의 혼입률 평가

- 주관기관인 한국생산기술원에 의뢰하여 TGA 분석을 통해 방충 및 항균 마스터배치의 활성성분 혼입률을 평가하였다. 그림 9에서 확인할 수 있듯이 두 마스터배치 모두 10%의 혼입률을 확인할 수 있습니다.

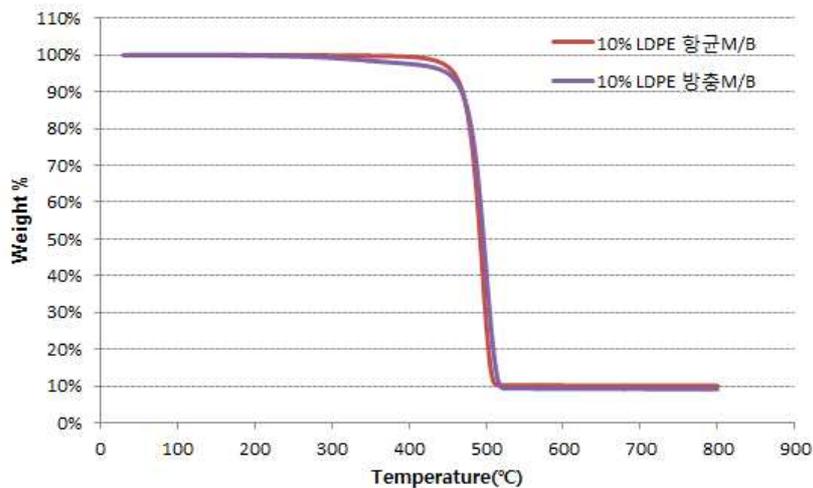


그림 9. 방충/항균 마스터배치 TGA 분석 결과

(2) 내열 안정성 평가

- 최종 제작한 방충 및 항균 마스터배치의 열 안정성 평가를 위해 국제공인시험기관인 한국

고분자시험연구소(Koptri)에 의뢰하여 파우더가 첨가되지 않은 수지와 항균 및 방충 파우더가 포함된 수지의 Vicat 연화온도 측정 테스트(KS M ISO 306)을 통해 열 안정성의 변화 정도를 확인하였다. 시험 결과 표 5에서 표기한 것과 같이 무첨가 LDPE수지의 측정값과 항균 및 방충 파우더가 함유된 LDPE 수지의 측정값에 큰 차이가 없는 것으로 보아 파우더를 수지에 첨가하더라도 열 안정성에 영향을 주지 않는 것을 확인할 수 있었다.

표 5. Vicat 연화점 측정 결과

시료명	시험항목	단위	시험방법	시험결과
LDPE base 수지	비캇연화점	℃	KS M ISO 306	93.4
항균 마스터배치	비캇연화점	℃	KS M ISO 306	90.9
방충 마스터배치	비캇연화점	℃	KS M ISO 306	91.5

Koptri
www.polymer.co.kr

시험성적서

1. 의뢰자 :
의뢰자 : ㈜에코델 환경식산
주소 : 서울시 강서구 양천로 551-17 한화비즈메트로 1차 1107호

2. 의뢰일자 : 2014. 07. 17.

3. 시험성적서 용도 : 연구용

4. 시험대상품목 또는 물질, 시료명 : Polyethylene, 별명 (표 1 참고)

5. 시험항목 : 비캇연화점

6. 시험방법 : KS M ISO 306 (플라스틱-열가소성 폴리스틱-비캇 연화온도(VST)의 측정)

7. 시험기간 : 2014. 7. 17. - 2014. 8. 05.

8. 시험결과 : 별첨 (표 2 참고)

확인	시험자 직위: 연구원 성명: 이지혁	승인자 직위: 시험책임자 성명: 안경호
----	---------------------------	-----------------------------

2014년 8월 5일

국제공인시험기관 한국고분자시험연구소(주) (인)

본 시험성적서는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 측정결과입니다.
본 시험성적서는 사전협의 없이 선전, 방송 및 광고, 법외소송의 등으로 사용할 수 없습니다.

한국고분자시험연구소 136-120 서울특별시 성북구 성북로 24-194 4층 TEL:1588-1574 FAX: 02-963-2587

Koptri
www.polymer.co.kr

시험결과

표 1. 시료명 및 시료사진

의뢰자가 제공한 시료명	시험에 사용한 시료명	시료사진
PE base 수지	Koptri-1461345-1	
항균 마스터 배치	Koptri-1461345-2	
방충 마스터 배치	Koptri-1461345-3	

표 2. 시험방법 및 시험결과

시료명	시험항목	단위	시험방법	시험결과
Koptri-1461345-1	비캇연화점	℃	KS M ISO 306	93.4
Koptri-1461345-2	비캇연화점	℃	KS M ISO 306	90.9
Koptri-1461345-3	비캇연화점	℃	KS M ISO 306	91.5

* 압입하중 : 10 N, 압입깊이 : 1 mm, 승온속도 : 2 ℃/min (이상)

한국고분자시험연구소 136-120 서울특별시 성북구 성북로 24-194 4층 TEL:1588-1574 FAX: 02-963-2587

그림 10. 비캇 연화점 시험 성적서 (한국고분자시험연구소)

(3) 균질성 평가

- 방충 및 항균 마스터배치에 혼입한 파우더의 표면 노출의 균질성을 평가하기 위해 자사에서 보유하고 있는 SEM 장비(JCM-6000, JEOL(社))를 이용하여 표면 촬영을 통해 균질성을 확인하였다.

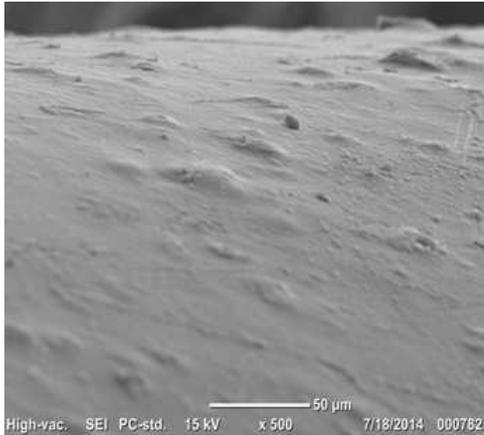


그림 12. 항공마스터배치 SEM사진

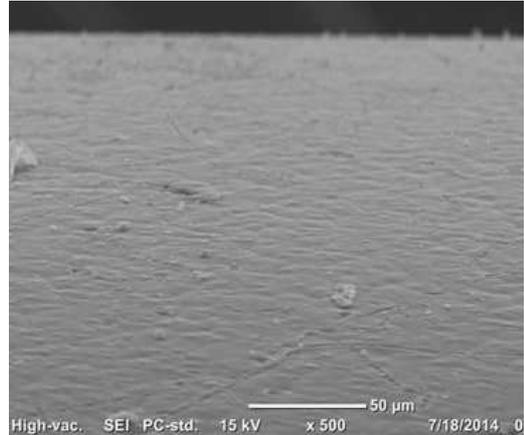


그림 13. 방충마스터배치 SEM사진

(4) 유해물질 안전성 평가

- 최종 제작한 항공 및 방충 마스터배치의 유해물질 안전성 평가인 RoHS 분석을 위해 국가 공인기관인 INTERTEK Testing Service Korea에 의뢰하여 확인하였다. 확인 결과 두 종류의 마스터배치에 유해 6대물질인 카드뮴, 납, 수은, 6가 크롬, 폴리브롬화비페닐, 폴리브롬화디페닐에테르 성분이 검출되지 않았다.

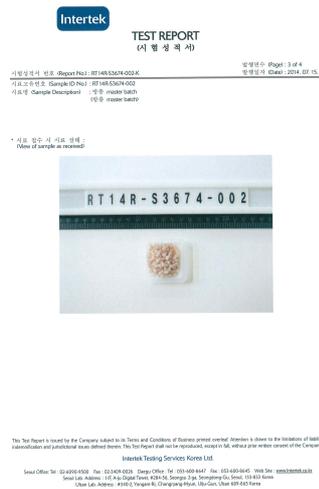
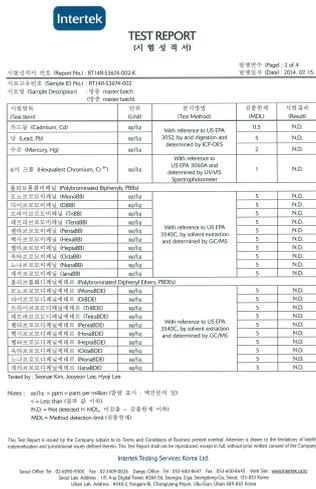


그림 14. 방충 마스터배치 RoHS 성적서

표 6. SIAA협회의 Waterproofing Standard Test

category	Immersion condition		Applicability (range)
	Water Temp. (°C)	Immersion Time (hr)	
0	Not performed		Products that do not come into contact with water.
1	Normal Temp.	16	Products that are unlikely to come into contact with water.
2	50±5	16	Products that often come into contact with water.
3	90±5	16	Products that often come into contact with warm water.

표 7. SIAA협회의 Lightfastness Standard Test

category	Exposure tome(hr) by type of tester		Applicability (range)
	Xenon (60W/m ²)	Direct sunlight	
1	Not performed		Products that do not require consideration of occasion of light exposure.
2	10	8	Products unlikely to be used under light.
3	100	80	Products often exposed to light.

- 최종 제품의 경우 식품 포장용 다층필름 제작을 목표로 다양한 식품에는 고상뿐만 아니라 액상의 원료를 담을 수 있다. 따라서 내수성에 대한 가속성 테스트는 category 2(물에 자주 접촉하는 제품군)를 기준으로 진행하였으며, 내광성 테스트는 과제를 통해 제작된 최종 제품에 OPP 필름을 추가 합지 할 예정이기에 직접적으로 빛에 자주 노출되지 않는 기준인 category 2(빛에 자주 노출되지 않는 제품군)의 테스트방법을 응용하여 테스트하였다.
- 항균 폴리머 제품에 대한 항균력 평가 방법 중 국제 규격인 ISO22196(Plastic - Measurement of antibacterial activity on plastics surfaces)을 적용하여 진행하였다. 각 샘플마다 3개씩 랜덤 샘플링하므로써 시편차 유무도 함께 확인하였다.
- 항균면 이외의 면에선 항균력이 나타나지 않기 때문에 내수 및 내광 테스트를 진행한 샘플은 항균면에만 균을 접종하여 테스트 하였다.

- 항균 테스트 결과 - 항균도(log)값이 2.0 이상일 때 항균 제품으로 인정

균 주	샘플명		초기균수	24시간 후			평균 항균도
				시편 1	시편 2	시편 3	
<i>S. aureus</i>	내수성 테스트 50°C/16hr	최종 샘플 1	5.15	<1	<1	<1	5.48
		최종 샘플 2		<1	<1	<1	5.48
		최종 샘플 3		<1	<1	<1	5.48
		최종 샘플 4		<1	<1	<1	5.48
	내광성 테스트 직사광선/8hr	최종 샘플 1		<1	<1	<1	5.48
		최종 샘플 2		<1	<1	<1	5.48
		최종 샘플 3		<1	<1	<1	5.48
		최종 샘플 4		<1	<1	<1	5.48
	무처리 시편			5.48			-
	<i>E. Coli</i>	내수성 테스트 50°C/16hr	최종 샘플 1	5.11	<1	<1	<1
최종 샘플 2			<1		<1	<1	5.78
최종 샘플 3			<1		<1	<1	5.78
최종 샘플 4			<1		<1	<1	5.78
내광성 테스트 직사광선/8hr		최종 샘플 1	<1		<1	<1	5.78
		최종 샘플 2	<1		<1	<1	5.78
		최종 샘플 3	<1		<1	<1	5.78
		최종 샘플 4	<1		<1	<1	5.78
무처리 시편			5.78			-	
※ 항균도 = $\log(U_t / A_t)$ U ₀ : 미처리 시험편의 접종직후의 생균수 (평균값) U _t : 미처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균값) A _t : 처리 시험편의 24시간 후의 생균수 (평균값)							

- 내수 및 내광 테스트를 진행하여 ISO 22196 테스트법을 이용하여 항균력을 확인한 결과 모든 시편에서 우수한 항균력을 보여 10% 항균마스터배치를 적용하여 제작한 최종 의 항균 지속성은 매우 우수한 것으로 판단된다.

(7) 방충/항균 다층필름 포장지의 이취평가

- 마스터배치에 적용한 항균제의 경우 무취의 제품이기 때문에 마스터배치 및 최종 제품 적용 시에도 이취에 대한 문제가 발생하지 않는다. 하지만 방충제의 경우 2차년도에 주관기관인 한국생산기술연구원에서 GC-MS를 통해 분석한 결과 Cinnamaldehyde라는 성분이 특이취로 발생하는 것을 확인 했으며, 이를 이용한 마스터배치와 최종 샘플에서도 동일한 특이취 발생 여부를 검토할 필요가 있다고 판단되어 이취 평가를 진행했다. 이취 평가방법은 국내에 별도로 마련된 테스트 방법이 없기 때문에 관련 논문을 검색하여 조건을 설정하였으며, 휘발성 유기화합물 분석에 사용되는 장비인 Headspace와 GC-MS를 이용하여 특이취 성분 확인 및 최종 제작 된 다층 포장봉투의 특이취 발생 여부를 검토하였다.



그림 18. Headspace & GC-MS System

① 특위취 성분 분석을 위한 Headspace & GC-MS 분석 조건

- GC condition : 40°C (5min, 10°C/min) → 250°C (5min)
- MS mode : Scan mode
- Column : HP-5MS
- Headspace condition : 30°C, 5min
- 사용 샘플 : 10% 방충 마스터배치

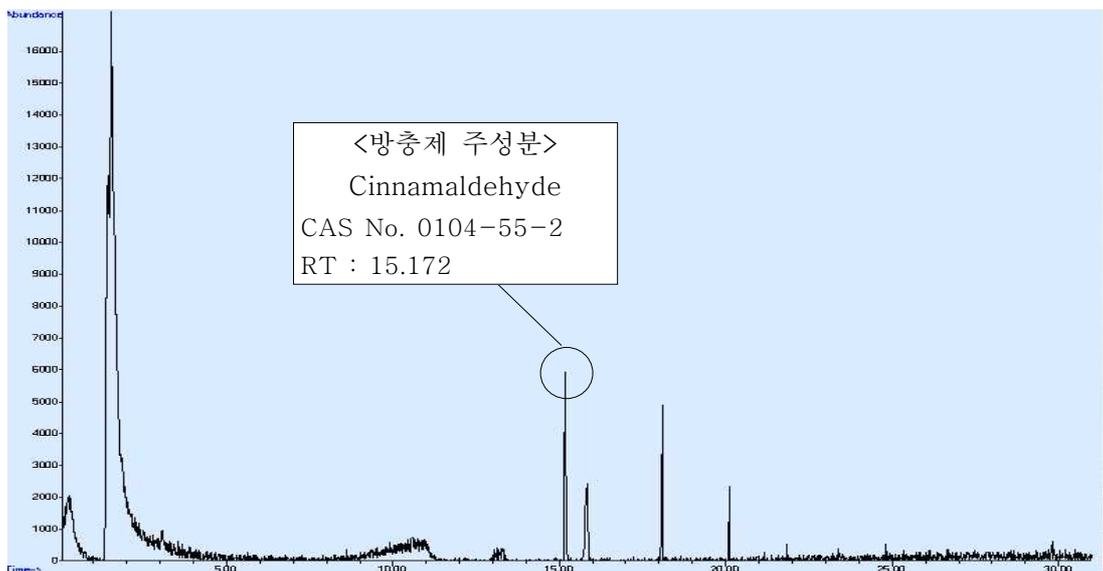


그림 19. 10% 방충 마스터배치의 Headspace & GC-MS 분석 Peak

- 분석결과 한국생산기술연구원에서 분석한 성분인 Cinnamaldehyde가 방충 마스터배치에서도 동일하게 MS분석을 통해 검출 되었으며, 상기 조건하에서 분석하였을 때 RT값은 15.172인 것을 확인하였다.

② 최종 샘플의 이취평가를 위한 Headspace & GC-MS 분석 조건

- GC condition : 40°C (5min, 10°C/min) → 200°C
- MS mode : Sim mode (44, 51, 77, 103, 131)
- Column : HP-5MS
- Headspace condition : 30°C, 5min
- 사용 샘플 : 최종 샘플1번, 최종 샘플3번

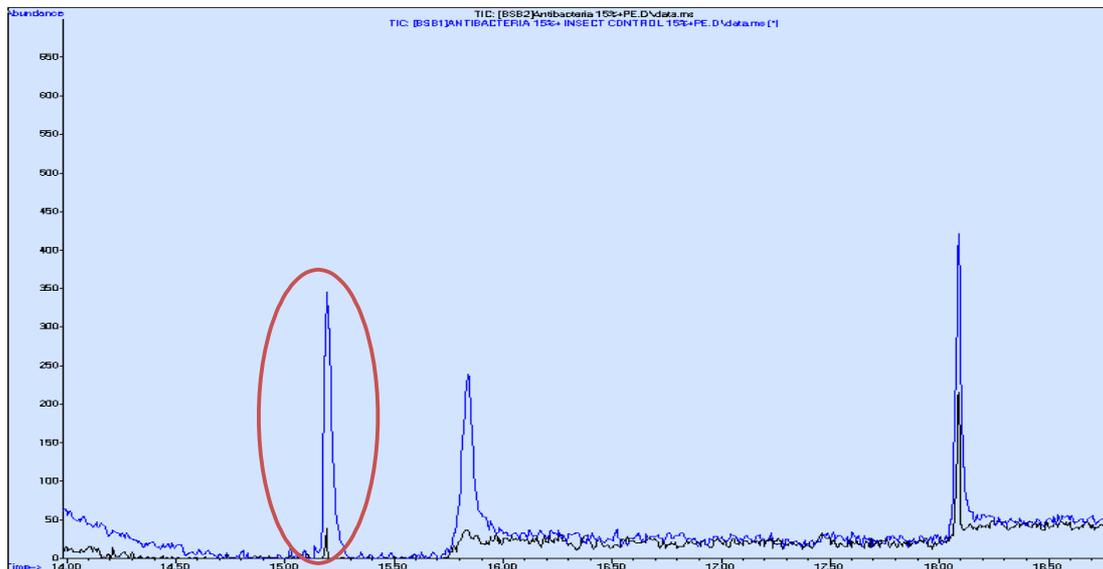


그림 19. 10% 방충 마스터배치의 Headspace & GC-MS 분석 Peak

- 최종 샘플의 분석은 MS의 SIM 모드에서 특정 값을 지정하여 Cinnamaldehyde 성분을 주 peak으로 분석한 결과 향균 필름이 적용된 샘플에선 특이취 성분이 나타나지 않았으며, 방충 필름이 적용된 샘플에서는 특이취 성분이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

라. 결과 및 고찰

- 이상과 같이 방충 성능과 더불어 향균 성능을 구현하기 위한 향균 마스터배치 제작과 이를 이용한 향균 필름 제작이 문제없이 이루어졌으며, 그 성능 또한 국가공인기관을 통해 매우 우수한 것으로 확인 되었다. 방충 원료 자체로도 향균 성능이 있는 것은 확인 하였으나, 그 양이 매우 과량이어야 하며 과량의 방충 원료를 적용하면 그 특이취로 인해 제품화가 어려움이 있을 것으로 판단된다. 따라서 적은 양으로도 우수한 향균력을 나타내는 향균제를 적용하는 것이 필수라고 사료된다.
- 향균 마스터배치에 적용한 향균제는 FDA와 EPA에서 인증한 원료로 인체 안전성이 매우 뛰어나기 때문에 본 연구에서 제작한 포장 필름 이외에도 식수 또는 음식물에 접촉하는 제

품군에 문제없이 적용 가능하며, 내수성 및 내광성도 매우 우수하여 다양한 제품에 적용이 용이할 것으로 판단된다.

10. ㈜에이유 (제 3협동) - 1차년도

가. 포장재 원료수지 측면의 방충기능 자료 조사 분석

- 국내,외 문헌 및 관련 자료를 통한 기초자료 확보하며 국내,외 시장현황 조사를 통한 방충, 항균 포장재 등 관련제품 관련 조사 분석하여 향후 개발 트렌드 및 개발 가능성을 사전에 점검하였다.
- 설정된 방충, 항균 등 기능성 포장재의 품질유지 항목에 대한 분석 및 연구를 수행하여 제품개발에서 가장 중요한 설계 품질을 확보하기 위한 기본 기반을 마련하였다.

나. 원료수지 및 방충, 항균 기능성 물질을 이용한 포장재 개발 최적화를 위한 원료 및 가공 조건 설정

- 상기 도출된 자료 분석 결과를 바탕으로 한 최적 원료 선정, 배합 및 원료 펠릿 가공조건을 제시하며 제1협동기관(주식회사 에코웰)과 연계한 최적화 조건을 설정하고 검토한 다음 방충기능 필름 개발을 위한 원료 펠릿을 제조하기 위하여 올리핀계수지, 방충성분, 활제 등을 적용하여 50mm 트윈 익스트루더를 이용하여 기능성 펠릿을 제조하였다.
- 방충, 항균 기능성 소재 M/B의 포장재 가공중 유효성분 유실을 방지하기 위해 제1협동기관(주식회사 에코웰)의 실제 제조 노하우를 활용한 최적화 조건 설정의 과학적 접근을 통해 설계 품질을 확보한 다음 원료 펠릿의 물성, 생산성, 가공성을 확보하였다.
- Master Batch(M.B)의 제조
 - 기능성 첨가제, M/B 원료 성분들(Table 1-3) => 혼합기(Mixer)에 투입
 - 익스트루더에 투입 : 170~180℃
 - 스트랜드 커팅 => 수냉식 회전 건조
 - 지름 1-2mm의 원료 펠릿 제조

[표 1] 방충 기능 Master batch의 조성

재료	첨가물 및 기능	비율
Base Polymer	LLDPE(Honam UL814)	70~80
Inorganic filler	CaCO ₃	5~15
Vermin inhibitor	Prevent the Vermin's Attack (Herbs)	10
Oxidation accelerator	Aromatic ketone group(benzophenone, benzoyl peroxide etc.), organic acids(citric acids, malic acid etc.), sugars(glucose, sorbitol etc)	0.5~5
Oxidizable component	Unsaturated fatty acids	1-2
Lubricant	Waxes	1~2
Biomass	Carbon neutral Plant Biomass	20~30

[표 2] 방충 기능 Master batch의 생산 배합비

구 분	기본처방	12.05.01	12.05.04	12.05.09	비 고
		1차 작업 방충 1	2차 작업 방충 2	3차 작업 방충 3	
바인더레진	77.5%	78.5%	97.5%	97.5 %	UL814Honam, ,370A Honam
방충 원액	10.0%	10.0%			원액
방충 분말			2.5% *	2.5% **	*생기원분말, **에코웰 나노 분말
바이오매스					CoPo(200메시)
왁스	1.0%	0.5%			
활제	1.5%	1.0%			Ca-ST
OMIT	10.0%	10.0%			입경 2~3 μ m
합 계	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	

[표 3] 향균 및 신선도 Master batch의 생산 배합비

구 분	12.04.30	12.05.08	비 고
	신선도 펠릿 1	향균 펠릿 1	
바인더레진	78.5%	78.5%	UL814 Honam
향균제		2.5%	에코웰 DLJ
EH-X	10.0%		신선도 역상원액
바이오매스			CoPo(200메시)
왁스	0.5%		
활제	1.0%		Ca-ST
OMIT	10.0%		입경 2~3 μ m
합 계	100.0%	100.0%	



그림 1. Master batch(방충)

- 포장재에 사용되는 범용 플라스틱을 주원료로 하여 방충 등 기능성 성분의 원료 배합 조건을 설정하였다. HDPE를 주원료 한 배합과 LLDPE를 주원료 사용하여 배합비를 설정하고 각각의 소재에 기능성 M/B를 첨가하여 가공 조건을 설정하였다.

[표 4] 필름(LLDPE)의 조성

구분	대조구	방충 1	방충 2	방충 3	항균 1	신선도 1	비고
LLDPE	100	95	95	95	90	90	UF914 호남석유
방충펠릿		5	5	5			
기능성 펠릿					10	10	
합계	100	100	100	100	100	100	

- M/B의 표면 관찰 : Micro Scope(DBS-100A, 한국)을 사용하여 제조된 방충 Master batch의 표면 형상을 비교 관찰하였으며, 렌즈의 배율은 400배로 방충 펠릿 3종의 표면을 관찰하였다.



그림 2. 방충 Master batch

다. 방충, 항균 필름의 제조 및 특성 분석

(1) 필름의 제조

- 일반 필름 압출기를 사용하여 플라스틱 수지, 기능성 첨가제(방충, 항균, 신선도), 미네랄(탄산칼슘 미세분말), 및 활제 등 첨가제를 투입하여 필름을 제조하였고, 사용성 측정을 위하여 제조 후에 물성 평가 및 기능성 분석을 실행하였고 후가공 특성 알아보기 위하여 대량생산 설비에서 시험생산을 실시하였다.
- 제조된 필름은 대량 생산에 문제가 없을 것으로 판단되며, 2차년도에 진행될 IPP 공압출 방식의 단일공정 및 다기능 다층필름 개발 및 합지 필름 제조의 세부 과제가 진행될 경우 개발될 필름은 범용 포장 필름과 유사한 물성을 충분히 확보할 수 있을 것으로 사료된다.

				
방층 1 필름	방층 2 필름	방층 3 필름	항균 1 필름	신선도 1 필름

(2) 필름의 기계적 물성 측정

- ASTM D 3826 방법에 따라서 25×102mm로 재단된 샘플에 대해서 필름별로 기계적 물성 (인장강도, 신장율)을 측정
- 필름당 샘플수는 분해성 필름별 오차를 감소시키기 위해 최소 3회 이상의 시험을 진행하였으며 Load cell은 50kg을 사용하였고 기계의 인장속도는 50mm/min으로 설정하여 실험을 진행
- 기계는 UTM(Universal Testing Machine, Daekyung Tech, Korea)과 TA.XT-Plus Texture Analyser(Stable Micro System Ltd., UK)를 사용하여 샘플을 측정

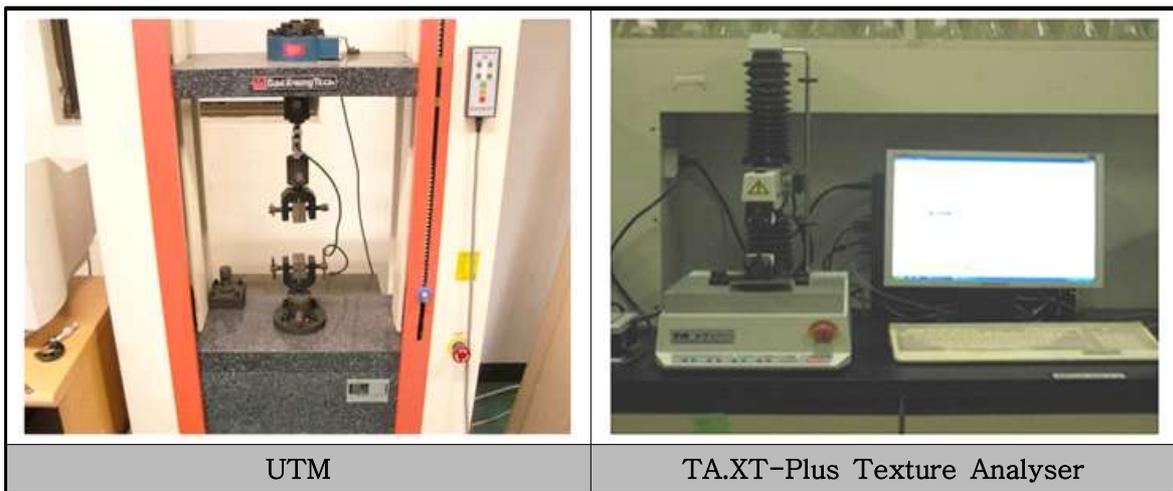


그림 3. 물성 측정 장비

- 제조된 필름들의 배합 조성에 대한 유사성을 고려하여 LLDPE(호남석유화학, UF 914)를 주원료로 한 필름을 SET로 지정하였으며 이 필름들에 대한 기계적 특성을 측정 예정
- 기능성 필름들의 물성 측정에 대한 대조구는 LLDPE 이외 항균 등 기능성 물질을 첨가하지 않은 필름(60 μ m)을 사용하여 결과값을 비교 예정 (ASTM D 3826 방법)

(3) 필름 표면 관찰

- Micro Scope(DBS-100A, 한국)을 사용하여 제조된 방충필름의 표면 형상을 비교 관찰하였다.
- 렌즈의 배율은 400배로 하였으며, 방충 필름 3종의 표면을 관찰하였다.

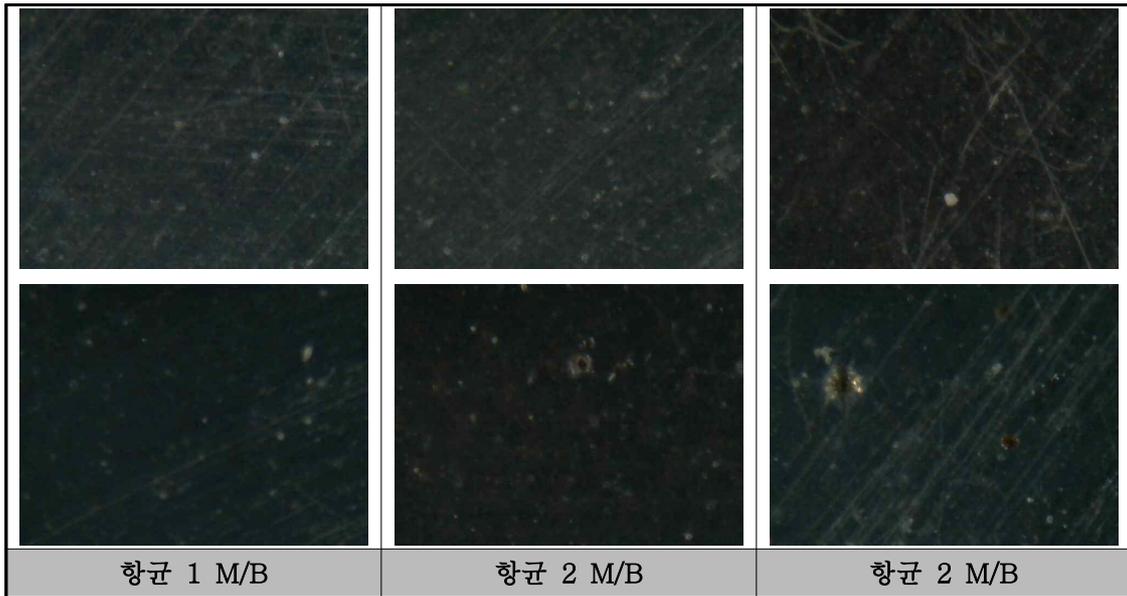


그림 4. 방충필름의 표면 형상 비교

라. 결과 및 고찰

- 방충소재 분말의 방충 기피제 함량 및 방출거동에 대한 성능은 실시간으로 심 물질인 방충 기피제의 감소 무게를 TGA분석을 이용하여 확인하였으며 50wt%까지도 문제없이 함침이 됨과 동시에 방출거동에 있어서 고온의 조건에서도 장기간 기능을 유지함을 확인하였다. 기존과 달리 방충포장재의 개발을 위해서는 고체형태의 방충소재 분말의 제조가 요구되며 이에 따른 고분자 물질의 유무기 복합체를 제조할 수 있다. 이를 위해 LLDPE 및 PP를 고분자로 사용하여 방충소재 분말과 Melt Blending을 진행하였다. 그 결과 방충소재 분말이 10% 함유된 유무기 LLDPE 및 PP 유무기 복합체를 제조하였으며 이물질을 이용하여 필름을 성공적으로 제조하였다.

11. ㈜에이유 (제 3협동) - 2차년도

가. 단일공정을 이용한 3층 필름의 최적 생산 조건 연구

(1) IPP 공압출 방식의 단일공정 및 다기능 3층 필름 개발

○ 본 연구에서 제시하는 IPP 공압출 방식의 단일공정을 통하여 방충 물질의 분산력 확보와 3층 구조의 필름을 개발하여 물리적 강도, 상대적으로 비싼 고가의 기능성 물질의 사용량을 감소시켜 경제성을 확보하고 또한 차년도 최종목표인 상용화를 위하여 대량생산의 기본적 요건을 아래와 같은 실험을 통하여 검토하였음

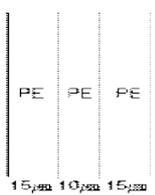
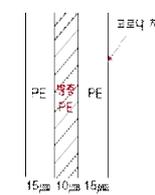
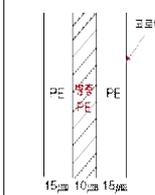
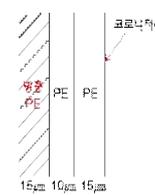
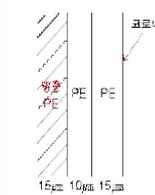
- 필름 규격 : 40 μm * 60 * 6,000m (실란트(내층)/중층/외층)
- 대조구 및 실험용 필름의 제작 방법

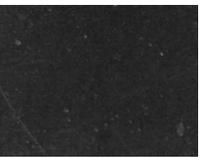
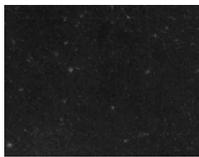
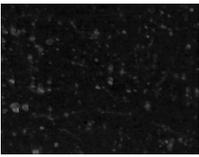
구분	대조구	B-1	B-2	C-1	C-2	비고
방충제 함량	0%	3%	5%	3%	5%	
처방층		중층	중층	외층	외층	외층/중층/내층
코로나처리	내면	내면	내면	내면	내면	합지면
층간 두께(μm)	15/10/15 (내층/중층/외층)					3층구조
총 두께(μm)	40	40	40	40	40	
베이스 수지	롯데 케미칼 - LLDPE: UN324					물성표 첨부

- 필름성형 온도 조건

구분	실린더 1	실린더 2	실린더 3	실린더 4	헤드	어댑터	다이스 1	다이스 2	다이스 3
스킨	150	165	165	170	170	170	170	165	158
코어	150	165	165	170					
실란트	150	155	165	170					

- 시제품 압출한 다층 방충필름의 구조 및 유관시험

구분	대조구	b-1	b-2	c-1	c-2
구조도					
	LLDPE(한화) G:3224	CORE 방충3%	CORE 방충5%	외면 방충3%	외면 방충5%

필름 사진 (롤)					
단면 사진					
광학 현미경 사진					
1차년도 단층 방충필름 비교		<p>* 육안검사 및 고배율로 확인한 결과 1차년도 대비 분체 입경의 분포도가 양호하여 필름성형 시 작업에 무리가 없었다.</p>			

○ 합지 공정 최적화

- 일반적으로 식품포장에 사용되는 다층필름 포장재는 외층을 구성하는 OPP, PET, NY등 의 이축연신 필름을 포장재의 외층으로 사용하고 이런 종류의 필름을 1급지라 칭하며 내층은 일축연신 필름인 IPP, CPP,LLDPE 필름을 사용하는데 이것을 2급지라고 업계에서는 구분하여 사용하고 있다. 위 필름 1급지와 2급지를 합지하는 방법으로는 접착제를 사용하는 무용제 드라이를 이용하여 라미네이션 합지 방식과, 용제를 사용하는 솔벤트드라이 합지 방식으로 나뉘지며 또 다른 방법으로 접착성 수지를 압출기로 녹여 1급지와 2급지 사이에 20 μ m 정도로 층을 형성하는 TDIES합지 방법이 있다.
- 본 개발에서는 1급지인 OPP 필름 20 μ m 두께의 필름을 사용하였고 2급지는 아래 그림처럼 당사의 공압출 필름설비로 제작한 3 Layer 다층 필름 구조인 LLDPE 베이스 필름을 무용제 드라이 방법을 사용하여 합지를 하였다.



[무용제 드라이라미네이션 설비]



[접착층 필름공급]



[접착제 코팅공정]



[다층방충 필름공급공정]



[합지 후 권취 공정]

- 방충 다층 필름 합지 사양 (1급지필름 : 이축연신 OPP, 2급지 : 무연신 다층 방충 기능성 필름)

구 분	단 위	1급지	2급지				
		화승인더스트리 HB501	대조구	B-1	B-2	C-1	C-2
재 질	-	OPP	LLDPE	LLDPE 중층 방충3%	LLDPE 중층 방충5%	LLDPE 실란트층 방충3%	LLDPE 실란트층 방충5%
두께	μm	20	40	40	40	40	40
폭	mm	620	600	600	600	600	600
최종합지두께	μm		60	60	60	60	60

- 드라이라미네이션 작업 조건

구 분	단 위	조 건	비 고
챔버 건조 온도	도	60~70	
합지 롤러 온도	도	45~50	
냉각 롤러 온도	도	20~25	
라인스피드	m/min	100	
평균 도포량	g/m	3	
숙성시간	도/24hour	40/24시간	

- 라미네이션용 접착제 배합 조건

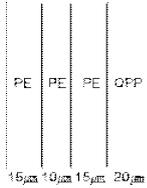
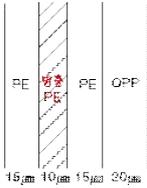
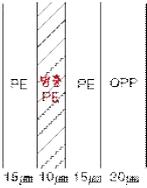
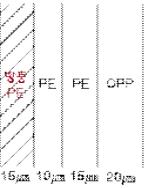
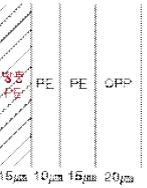
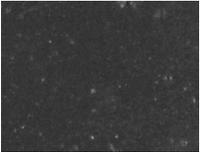
구 분	단 위	배 합 량	비 고
접착제	Kg	100	
경화제	Kg	15	
용 제	Kg	150	메탄올 희석용제
고형분	%	25	

* 합지 접착제 사양 정보 SPB-300 경화제 CL-33

* Polyether Type의 우레탄 2액형 접착제(Alcohol Soluble Type), 상용화 수지는 에폭시 수지 사용

○ 합지 다층 필름의 표면 관찰

- Micro Scope(DBS-100A, 한국)을 사용하여 제조된 방충필름의 표면 형상을 비교
- 렌즈의 배율은 유관 관찰 및 400배로 하였으며, 대조구 및 4종의 방충필름에 OPP합지 필름의 표면을 관찰

구분	대조구	b-1	b-2	c-1	c-2
구조도					
	60µm	CORE 방충3%	CORE 방충5%	외면 방충3%	외면 방충5%
필름 사진 (롤)					
단면 사진					
광학 현미경 사진					

○ 방충 다층 시트 제작

구 분	규 격	원 료	합 량	비 고
메인층	0.375T X 600(메인)	EGM	32%	*EGM: 전분바이오매스
		B310(PP)	30%	*B310: 롯데케미칼 시트용MI 0.5
		PP N/R	30%	*PP: 내추럴 랜덤(물성보완수지)
		소맥 M/B	8%	*소맥: 바이오매스 천연물
계			100%	
방충기능성 층	0.025T X 600(서브)	B310(PP)	97%	
		방충	3%	*방충: 필름에 사용한것과 동일
계			100%	
방충 바이오 다층시트 완제품 규격			0.4T X 600mm X 500m	
				
방충 바이오 다층시트			진공성형 제품	

나. 공정을 단순화 시킨 IPP 공압출 최적 생산 조건 연구

(1) 다층 방충 필름의 제조

- 당사에서 보유한 압출기를 이용하여 압출 성형 공정을 통해 방충기능을 가진 필름을 제작 하며, 이때 압출 성형 공정은 원료를 압출 성형기에 공급하고 실린더에서 가열 가압하여 밀어내어 다이스를 통과하여 일정한 크기의 버블로 성형하는 공압출 방법으로 제작하였다. 기존 사용중인 공압출 성형기는 스크류실린더 수량에 따라 여러층의 다층구조를 가질 수 있는데 금번 연구개발에는 3층의 구조를 가지는 3Layer 설비를 사용하여 중층과 실란트층에 방충물질이 도입된 필름을 성형 제작 하였다.
- 본 연구는 식품 포장재를 형성하는 필름을 일정 비율로 층을 형성 하여 방충 조성물을 코어층 또는 실란트층에 3~5% 처방하고, 다층 일체의 인코퍼레이션 방식으로 실험군을 제작

하여 고가의 방충물질의 사용량을 줄여 제작하였다.

- 특히 방충 기능 발현을 분석하고 적절한 포물레이션을 정하여 경제적 효과를 얻는 동시에 물리적 안정성인 강도와 파단성을 동시에 향상 시킬 수 있는 방충용 필름을 생산할 수 있도록 또한 이축연신필름인 OPP 필름을 외면에 합지하여 실링성 및 식품포장재로 널리 사용되는 삼방 실링용 다층필름을 제조하였다.



3Layer다층설비



헤더-아답터-다이스-에어링



권취-스페이스와인더

다. 포장재 안정성 및 특성 분석

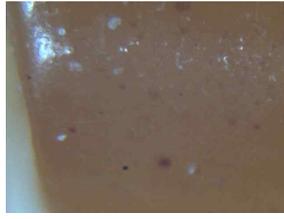
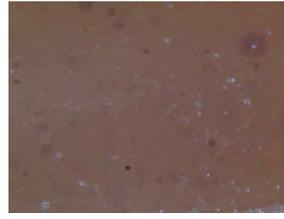
- 선행 개발되었던 방충 M/B를 분산성 향상을 위해 필러의 함량을 변경하여 생산한 후 고배율 현미경으로 표면 관찰을 하였다.

표 1. 방충 기능 Master batch의 생산 배합비

구 분	기본처방	13.01.23	13.03.15	13.05.09	비 고
		1차 작업 방충	2차 작업 방충	3차 작업 방충	
바인더레진	77.5%	78.5%	78.5%	78.5 %	UL814 Honam
방충분말	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	원액
PE-wax	1.0%	0.5%	0.5%	0.5%	
활제	1.5%	1.0%	1.0%	1.0%	Ca-ST
nano CaCO ₃	10.0%	20.0%	15.0%	10.0%	입경 80nm
합 계	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	

- M/B의 표면 관찰 : Micro Scope(DBS-100A, 한국)을 사용하여 제조된 방충 Master-batch의 표면 형상을 비교 관찰하였으며, 렌즈의 배율은 100배로 방충 펠릿 3종의 표면을 관찰하였다.

그림 1. Master batch(방충)

			
			
13.01.23 실험	13.03.15 실험	13.05.09 실험	25kg Bag

○ 다층필름 베이스 수지 물성표-UN324

					
UN324			LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE		
제품 정보					
<ul style="list-style-type: none"> 상세 설명 LLDPE UN324는 Unipol 공법에서 생산되어 산업용, 중포 필름 용도로 사용되는 에틸렌과 1-부텐의 공중합 제품입니다. UN324는 기계적 강도 및 가공성이 우수한 제품입니다. 첨가제 <ul style="list-style-type: none"> 블로킹 방지제 주요 용도 <ul style="list-style-type: none"> 블로운 필름(산업용 필름, 중포백) 					
물성 항목 ¹					
기본 물성	측정 방법	대표치			
용융지수	ASTM D1238	1.1	g/10min		
밀도	ASTM D1505	0.923	g/cm ³		
블로운 필름 특성(40μm)					
파단점 인장강도	ASTM D882	MD	440	kgf/cm ²	43.1
TD		400	39.2		
파단점 신율	ASTM D882	MD	730	%	
TD		750			
엘멘도르프 인열강도	ASTM D1922	MD	5.0	g/μm	200
TD		10.0	400		
낙하 충격강도	ASTM D1709	150 g			
흐림도(Haze)	ASTM D1003	13 %			
광택도(Gloss, 45°)	ASTM D2457	70 %			
* 가공조건 : Φ50mm LLDPE 블로운 필름 압출기 온도 : 180°C, 다이 갭 : 2.2mm, 팽창비 : 2.1, 결빙선 높이 : 32cm					
Note					
ISO 9801, 14001, ITS 16949					
¹ 물성 항목 : 물성 DATA는 참고 자료일 뿐 제품 규격은 아닙니다.					
www.lottechem.com					

4) 결과 및 고찰

- 본 사업의 2차년도 수행은 당사에서 보유하고 있는 다층 공압출 필름기를 사용하여 성형조건의 개선을 통하여 다층필름을 제작하였으며, 필름 성형 시 문제가 될 수 있는 버블의 안정성 및 열적 물리적 안정성 분산성에 대하여 연구개발을 진행하였다.
- 특히 상용화 대량 작업 시 야기 될 수 있는 문제를 시제품 생산을 통하여 사전검토 하여 과제 종료 후 실용화 시간을 단축 할 수 있도록 사업을 수행하였으며, 다만 방충분말의 입경제어에서 박막의 필름층에 분산되는 정도에 따라 투명도가 달라짐에 따라 방충분말의 분체 시 초미립자 상태의 입경제어 연구가 추가적으로 필요함
- 본 연구에서 상업적으로 제조되는 방충기능의 다층 필름은 기능적, 물리적, 경제적 가치성을 확보하였으며, 다층필름 포장자재 및 관련 산업, 인테리어 내장용 합지 필름으로 활용 용도를 확대 적용 시켜 상용화 방향을 모색하고 있음
- 본 연구의 본래 개발 목표인 방충용 식품 포장 다층포장지, 알루미늄호일 및 증착 필름 등을 활용하여 향후 배리어성이 향상된 파우치, 스탠딩 파우치, 양면 밀지 부착의 M형 파우치, T형 파우치 등의 포장용 파우치에 적합하도록 기술개발을 수행 할 계획임

12. ㈜에이유 (제 3협동) - 3차년도

가. 단일공정을 이용한 다층 필름의 최적 생산 조건 연구

- 3차년도 연구에서는 본래 개발 목표인 방충용 식품 다층포장지, 알루미늄호일 및 증착 필름 등을 활용하여 향후 배리어성이 향상된 파우치, 스탠딩 파우치, 양면 밀지 부착의 M형 파우치, T 형 파우치 등의 포장용 파우치에 적합하도록 기술개발을 수행하며, 시제품을 제작하였음

(1) IPP 공압출 방식의 단일 공정의 다층 방충·항균 필름의 제조

- IPP(Inflation방식으로 생산)공압출 필름은 2가지 이상의 원료를 동시에 압출하여 하나의 다이를 빠져 나오도록 성형 가공하는 모든 필름을 총칭함
- 당사에서 보유한 압출기를 이용하여 압출 성형 공정을 통해 방충기능을 가진 필름을 제작하며, 이때 압출 성형 공정은 원료를 압출 성형기에 공급하고 실린더에서 가열 가압하여 밀어내어 다이를 통과하여 일정한 크기의 버블로 성형하는 공압출 방법으로 제작하였다. 기존 사용 중인 공압출 성형기는 스크류 실린더 수량에 따라 여러 층의 다층구조를 가질 수 있는데 3차년도 연구에서는 다층의 구조를 가지는 다층설비를 사용하여 2급지 기준으로 외층에 방충물질이, 내층에는 항균물질이 도입된 필름을 성형 제작 하였음
- 3차년도에서는 식품 포장재를 형성하는 필름을 일정 비율로 층을 형성 하여 방충 조성물을 2급지, M/B 기준 외층에 3~30%까지 처방하고, 항균 조성물을 내층에 5~15%까지 처방, 특히 3차년도에는 방충·항균 조성물을 한 층에 처방하여 다층 일체의 인코퍼레이션 방식으로 실험군을 제작하여 고가의 방충물질의 사용량을 줄여 제작하였음
- 특히 방충 기능 발현을 분석하고 적정한 포물레이션을 정하여 경제적 효과를 얻는 동시에 물리적 안정성인 강도와 파단성을 동시에 향상 시킬 수 있는 방충 및 항균용 필름을 생산할 수 있도록 다층필름을 제조하였음



다층설비



헤더-아답터-다이스-에어
링

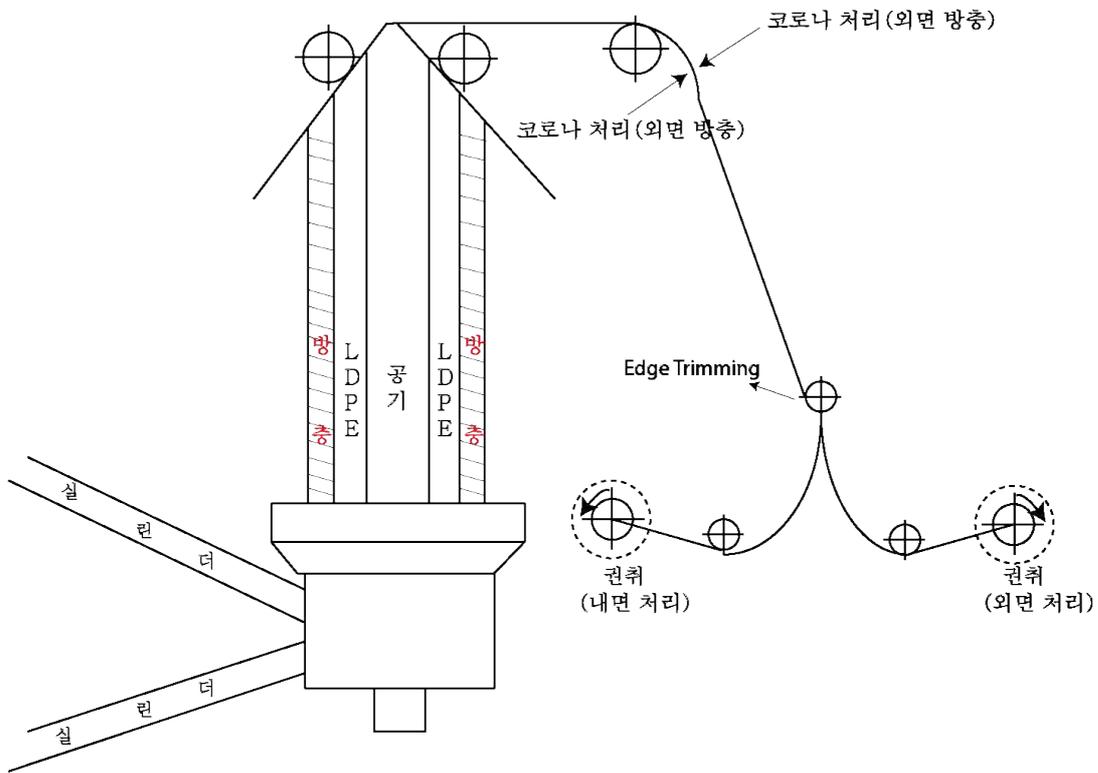


코로나 처리

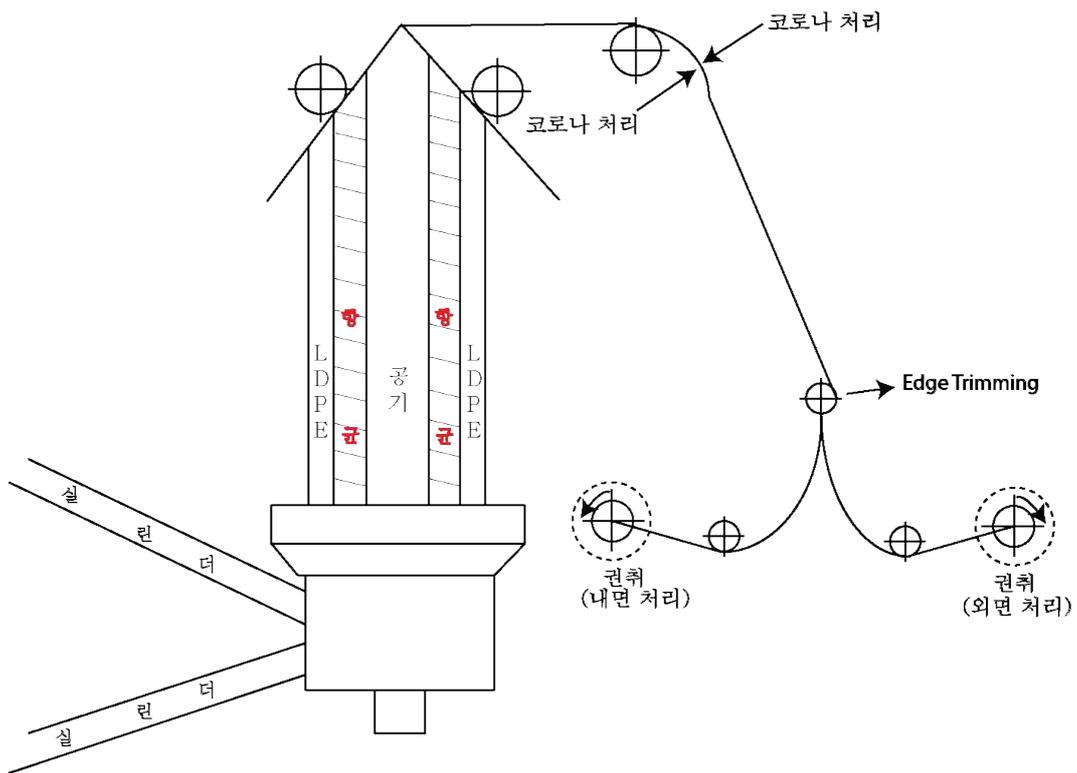


권취-스페이스와인더

- 본 연구에서 제시하는 IPP 공압출 방식의 단일공정을 통하여 방충물질의 분산력 확보와 다층구조의 필름을 개발하여 물리적 강도, 상대적으로 비싼 고가의 기능성 물질의 사용량을 감소시켜 경제성을 확보하고 또한 최종목표인 상용화를 위하여 대량생산의 기본적 요건을 아래와 같은 실험을 통하여 검토하였고, 2급지를 이용한 과자봉지 및 1급지까지 합지하여 시제품 6종을 만들었음



방층 2급지 합지



항균 2급지 합지

- 필름 규격 : 50 μm * 60 * 6,000m (실란트(내층)/외층)

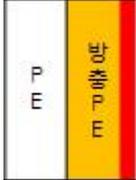
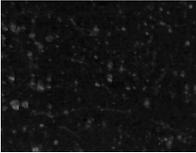
- 대조구 및 실험용 필름의 제작 방법 (1차)

구분	대조구	방층3%	방층5%	항균5%	항균10%	비고
방층M/B 함량	0%	3%	5%	-	-	
항균M/B 함량	0%	-	-	5%	10%	
처방층		외층	외층	내층	내층	외층/내층(2급지기준)
코로나처리		외층	외층	내층	내층	합지면
층간두께 (μm)	20/30(항균), 30/20(방층) (내층/외층)					2층구조
총 두께(μm)	50	50	50	50	50	
베이스 수지	롯데 케미칼 - LLDPE: UF914					물성표 첨부

- 필름성형 온도 조건

구분	실린더 1	실린더 2	실린더 3	실린더 4	실린더 5	다이스 1	다이스 2	다이스 3	다이스 4
외면 (스킨)	155	162	163	160	160	162	175	186	170
내면 (실란트)	155	162	163	160	150				

- 시제품 압출한 다층 방충필름의 구조 및 유관시험(1차)

구분	대조구	방충3%	방충5%	항균5%	항균10%
구조도	 50μm  : 코로나처리	 30μm, 20μm	 30μm, 20μm	 20μm, 30μm	 20μm, 30μm
성분	LLDPE(롯데) UF914	방충성분0.003 %	방충성분0.005 %	항균성분0.005 %	항균성분0.01%
필름 사진 (롤)					
단면 사진					
1차년도 단층 방충필름 비교					
2차년도 단층 방충필름 비교					

문제점 : 방충펠렛(생기원 방충분말 이용)으로 압출한 필름이 방충효과가 거의 없음.

해결책 : 방충분말의 파우더 작업 재작업 필요, 필름상의 문제점 발생

- 필름 규격 : 50 μm * 60 * 6,000m (실란트(내층)/외층)

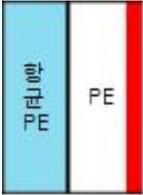
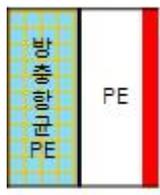
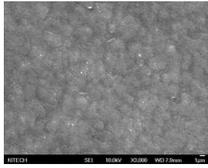
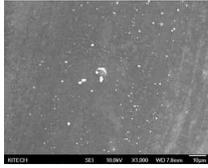
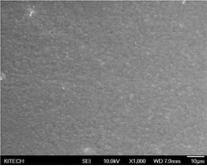
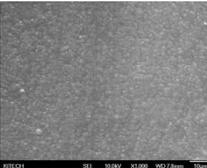
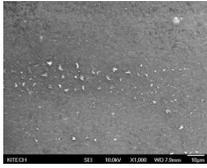
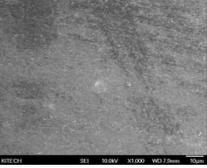
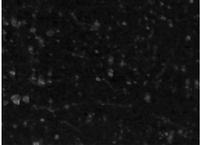
- 대조구 및 실험용 필름의 제작 방법 (2차)

구분	대조구	항균15%	항균15% 방충15%	항균15% 방충30%	항균15% +방충15% %	비고
방충M/B 함량	0%	-	15%	30%	15%	
항균M/B 함량	0%	15%	15%	15%	15%	
처방층		내층	내·외층	내·외층	내층	외층/내층(2급지기준)
코로나처리		외층	외층	내층	내층	합지면
층간두께 (μm)	20/30 (내층/외층)					2층구조
총 두께(μm)	50	50	50	50	50	
베이스 수지	롯데 케미칼 - LLDPE: UF914					물성표 첨부

- 필름성형 온도 조건 (2차)

구분	실린더 1	실린더 2	실린더 3	실린더 4	실린더 5	다이스 1	다이스 2	다이스 3	다이스 4
외면 (스킨)	178	140	150	164	165	160	174	180	160
내면 (실란트)	165	142	153	160	160				

- 시제품 압출한 다층 방충필름의 구조 및 유관시험(2차)

구분	대조구	항균 15%	항균15%/방충15%	항균15%/방충30%	항균15+방충15%
구조도	 <p>PE</p> <p>■: 코로나처리 50μm</p>	 <p>항균 PE PE</p> <p>25μm, 25μm</p>	 <p>항균 PE 방충 PE</p> <p>25μm, 25μm</p>	 <p>항균 PE 방충 PE</p> <p>25μm, 25μm</p>	 <p>항균 방충 항균 PE PE</p> <p>25μm, 25μm</p>
성분	LLDPE 3224	내면 항균 0.015%	내면 항균 0.015%, 외면 방충 0.015%	내면 항균 0.015%, 외면 방충 0.030%	내면 항균 0.015%, 내면 방충 0.015%
필름 사진 (롤)					
단면 사진					
SEM (내부)	-				
SEM (외부)	-				
1차년도 단층 방충필름 비교					
2차년도 단층 방충필름 비교					

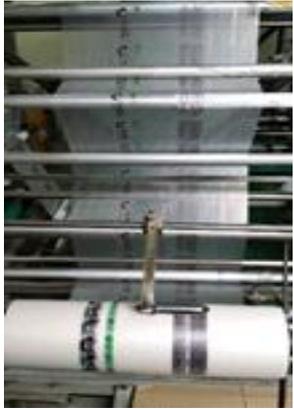
(2) 다층 방충·항균 필름의 식품 포장지 적용화

○ 2급지 인쇄·가공하여 식품포장지 적용화

- 일반적으로 식품포장 외층에 OPP, PET, NY등의 필름을 합지하기 이전에 방충 및 항균 식품포장재료의 가능성을 알아보기 위해 인쇄·가공을 통한 과자봉지를 만들었다.
- 여기에서 사용한 2급지는 2차로 가공한 필름을 이용하였으며, 가공은 14*27으로 하였으며 인쇄는 2도, 잉크에는 방충용액 5% 첨가하여 인쇄를 진행하였다.
- 인쇄과정

			
원단 고정	1도 인쇄	2도 인쇄	건조 및 와인딩
			
인쇄기 전경	인쇄 시안 (2도)		

- 가공과정

			
<p>원단 고정</p>	<p>반접이</p>	<p>M접이(3cm)</p>	<p>사이드실링, 커팅</p>
			
<p>가공기 전경</p>		<p>가공 후 과자봉지 모습</p>	

- 최종제품

1	2	3	4

○ 1급지 합지 공정 최적화

- 일반적으로 식품포장에 사용되는 다층필름 포장재는 외층을 구성하는 OPP, PET, NY 등 의 이축연신 필름을 포장재의 외층으로 사용하고 이런 종류의 필름을 1급지라 칭하며 내층은 일축연신 필름인 IPP, CPP, LLDPE 필름을 사용하는데 이것을 2급지라고 업계에서는 구분 하여 사용하고 있다. 위 필름 1급지와 2급지를 합지하는 방법으로는 접착제를 사용하는 무 용제 드라이를 이용하여 라미네이션 합지 방식과, 용제를 사용하는 솔벤트드라이 합지 방 식으로 나뉘지며 또 다른 방법으로 접착성 수지를 압출기로 녹여 1급지와 2급지 사이에 20 μ m 정도로 층을 형성하는 T-DIES합지 방법이 있다.
- 본 개발에서는 1급지인 OPP 필름 20 μ m 두께의 필름을 사용하였고 2급지는 아래 그림처 럼 당사의 공압출 필름설비로 제작한 3 Layer 다층 필름 구조인 LLDPE 베이스 필름을 무용제 드라이 방법을 사용하여 합지를 하였다.



[무용제 드라이라미네이션 설비]



[접착층 필름공급]



[접착제 코팅공정]



[다층방충 필름공급공정]



[합지 후 권취 공정]

- 방충 다층 필름 합지 사양 (1급지필름 : 이축연신 방충 OPP, 2급지 : 무연신 다층 방충 기능성 필름)

구 분	단 위	1급지	2급지				
		방충OPP	대조구	항균 15%	항균15%/방충15%	항균15%/방충30%	항균15+방충15%
재 질	-	방충 OPP	LLDPE	LLDPE 내충항균15% 항균15%	LLDPE 내충항균15% 실란트층 방충15%	LLDPE 내충항균15% 실란트층 방충30%	LLDPE 내충 항균·방충15%
구조							
두께	μm	20	50	50	50	50	50
폭	mm	620	600	600	600	600	600
최종합지두께	μm		70	70	70	70	70

- 드라이라미네이션 작업 조건

구 분	단 위	조 건	비 고
챔버 건조 온도	도	60~70	
합지 롤러 온도	도	45~50	
냉각 롤러 온도	도	20~25	
라인스피드	m/min	100	
평균 도포량	g/m	3	
숙성시간	도/24hour	40/24시간	

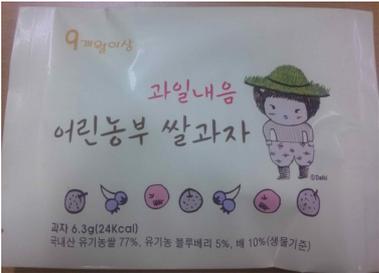
- 라미네이션용 접착제 배합 조건

구 분	단 위	배 합 량	비 고
접착제	Kg	100	
경화제	Kg	15	
용 제	Kg	150	메탄올 희석용제
고형분	%	25	

* 합지 접착제 사양 정보 SPB-300 경화제 CL-33

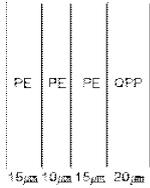
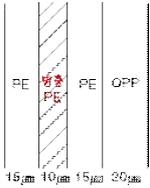
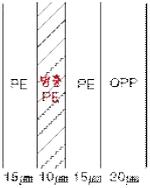
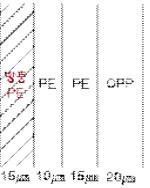
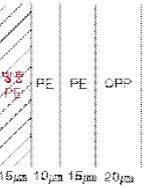
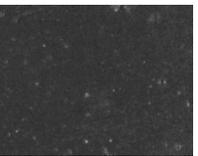
* Polyether Type의 우레탄 2액형 접착제(Alcohol Soluble Type), 상용화 수지는 에폭시 수지 사용

(3) 식품 포장지 적용 시제품

		
스타벅스 라이스칩	블루베리 팝스낵	빅스마일 라이스칩
		
어린농부 쌀과자	어린농부 쌀과자	엄마가 빛은 쌀과자

○ 합지 다층 필름의 표면 관찰

- Micro Scope(DBS-100A, 한국)을 사용하여 제조된 방충필름의 표면 형상을 비교
- 렌즈의 배율은 유관 관찰 및 400배로 하였으며, 대조구 및 4종의 방충필름에 OPP합지 필름의 표면을 관찰

구분	대조구	b-1	b-2	c-1	c-2
구조도					
	60µm	CORE 방충3%	CORE 방충5%	외면 방충3%	외면 방충5%
필름 사진 (롤)					
단면 사진					
광학 현미경 사진					

○ 방충 다층 시트 제작

구 분	규 격	원 료	합 량	비 고
메인층	0.375T X 600(메인)	EGM	32%	*EGM: 전분바이오매스
		B310(PP)	30%	*B310: 롯데케미칼 시트용MI 0.5
		PP N/R	30%	*PP: 내추럴 랜덤(물성보완수지)
		소맥 M/B	8%	*소맥: 바이오매스 천연물
계			100%	
방충기능성 층	0.025T X 600(서브)	B310(PP)	95%	
		방충	5%	*방충: 필름에 사용한것과 동일
계			100%	
방충 바이오 다층시트 완제품 규격			0.4T X 600mm X 500m	
				
방충 바이오 다층시트			진공성형 제품	

나. IPP 공압출 방식의 단일 공정의 다층 방충·항균 필름의 제조

○ 다층 방충 필름의 제조

- 당사에서 보유한 압출기를 이용하여 압출 성형 공정을 통해 방충기능을 가진 필름을 제작하며, 이때 압출 성형 공정은 원료를 압출 성형기에 공급하고 실린더에서 가열 가압하여 밀어내어 다이스를 통과하여 일정한 크기의 버블로 성형하는 공압출 방법으로 제작하였다. 기존 사용 중인 공압출 성형기는 스크류실린더 수량에 따라 여러층의 다층구조를 가질 수 있는데 금번 연구개발에는 다층 구조를 가지는 Multi-Layer 설비를 사용하여 중층과 실란트층에 방충 및 항균물질이 도입된 필름을 성형 제작 하였다.

- 본 연구는 식품 포장재를 형성하는 필름을 일정 비율로 층을 형성 하여 M/B 기준으로 방충 조성물을 외층에 3~30%까지 처방하고, 항균 조성물을 내층에 5~15%까지 처방, 다층 일체의 인코퍼레이션 방식으로 실험군을 제작하여 고가의 방충물질의 사용량을 줄여 제작하였다.
- 특히 방충 및 항균 기능 발현을 분석하고 방충 함량을 M/B 기준으로 30%까지, 항균 함량을 M/B 기준으로 15%까지 포블레이션을 정하여 경제적 효과를 얻는 동시에 물리적 안정성인 강도와 파단성을 동시에 향상 시킬 수 있는 방충 및 항균 2급지 필름을 생산하였다. 방충과 항균이 다층압출 시에는 층간의 마이그레이션의 문제가 보였다. 3차년도에는 1급지인 OPP에도 방충성분을 함유한 방충 OPP를 외면에 합지하여 실링성 및 식품포장재로 널리 사용되는 삼방 실링용 다층필름을 제조하여 시제품을 제조하였다.

3) 포장재 안정성 및 특성 분석

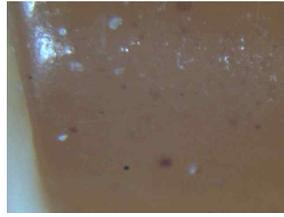
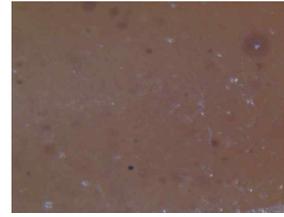
- 선행 개발되었던 방충 M/B를 분산성 향상을 위해 필러의 함량을 변경하여 생산한 후 고배율 현미경으로 표면 관찰을 하였다.

표 1. 방충 기능 Master batch의 생산 배합비

구 분	기본처방	13.01.23	13.03.15	13.05.09	비 고
		1차 작업 방충	2차 작업 방충	3차 작업 방충	
바인더레진	77.5%	78.5%	78.5%	78.5 %	UL814 Honam
방충분말	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	원액
PE-wax	1.0%	0.5%	0.5%	0.5%	
활제	1.5%	1.0%	1.0%	1.0%	Ca-ST
nano CaCO ₃	10.0%	20.0%	15.0%	10.0%	입경 80nm
합 계	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	

- M/B의 표면 관찰 : Micro Scope(DBS-100A, 한국)을 사용하여 제조된 방충 Master-batch의 표면 형상을 비교 관찰하였으며, 렌즈의 배율은 100배로 방충 펠릿 3종의 표면을 관찰하였다.

그림 1. Master batch(방충)

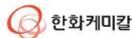
			
			
13.01.23 실험	13.03.15 실험	13.05.09 실험	25kg Bag

○ 다층필름 베이스 수지 물성표- 한화 LLDPE 3224

한화		3224																																																													
선형저밀도 폴리에틸렌																																																															
블로운 필름용 제품	용융지수	2.0																																																													
	밀도	0.920																																																													
<p>한화 LLDPE 3224는 주유드는 일반 포장용 필름이며 가공성, 기계적 물성이 우수한 제품입니다. 한화 LLDPE 3224는 미국 FDA의 21 CFR 177.1520 (c) 3.1.a. 규정에 적합한 제품입니다.</p>																																																															
<p>■ 제품 특징</p> <ul style="list-style-type: none"> 가공성 기계적 물성 	<p>■ 적정 가공 조건</p> <ul style="list-style-type: none"> 가공 온도 : 150 ~ 190℃ 팽창비 : 2 ~ 3 두께 : 30 ~ 100 μm 																																																														
<p>■ 첨가제</p> <p>산화방지제, 슬립제, 블로킹방지제</p>																																																															
<p>■ 제품 물성</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>수지 물성</th> <th>단위</th> <th>시험 방법</th> <th>대표값</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>용융지수</td> <td>g/10 분</td> <td>ASTM D1238</td> <td>2.0</td> </tr> <tr> <td>밀도</td> <td>g/cc</td> <td>ASTM D1505</td> <td>0.920</td> </tr> <tr> <td>Vicat 연화점</td> <td>℃</td> <td>ASTM D1525</td> <td>101</td> </tr> <tr> <td>용융점</td> <td>℃</td> <td>ASTM D2117</td> <td>122</td> </tr> <tr> <td>인장강도(파단점)</td> <td>kg/cm²</td> <td>ASTM D638</td> <td>185</td> </tr> <tr> <td>연신율(파단점)</td> <td>%</td> <td>ASTM D638</td> <td>940</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th>필름 물성</th> <th>단위</th> <th>시험방법</th> <th>대표값</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>두께</td> <td>mm</td> <td>HCC 방법</td> <td>0.03</td> </tr> <tr> <td>인장강도(파단점), 세로/가로</td> <td>kg/cm²</td> <td>ASTM D882</td> <td>380/360</td> </tr> <tr> <td>인장인열강도, 세로/가로</td> <td>kg/cm</td> <td>ASTM D1004</td> <td>115/120</td> </tr> <tr> <td>연신율(파단점), 세로/가로</td> <td>%</td> <td>ASTM D882</td> <td>550/750</td> </tr> <tr> <td>낙하충격강도</td> <td>g</td> <td>ASTM D1709</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>흐림도</td> <td>%</td> <td>ASTM D1009</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>45° 광학도</td> <td>%</td> <td>ASTM D2457</td> <td>55</td> </tr> </tbody> </table>				수지 물성	단위	시험 방법	대표값	용융지수	g/10 분	ASTM D1238	2.0	밀도	g/cc	ASTM D1505	0.920	Vicat 연화점	℃	ASTM D1525	101	용융점	℃	ASTM D2117	122	인장강도(파단점)	kg/cm ²	ASTM D638	185	연신율(파단점)	%	ASTM D638	940	필름 물성	단위	시험방법	대표값	두께	mm	HCC 방법	0.03	인장강도(파단점), 세로/가로	kg/cm ²	ASTM D882	380/360	인장인열강도, 세로/가로	kg/cm	ASTM D1004	115/120	연신율(파단점), 세로/가로	%	ASTM D882	550/750	낙하충격강도	g	ASTM D1709	90	흐림도	%	ASTM D1009	12	45° 광학도	%	ASTM D2457	55
수지 물성	단위	시험 방법	대표값																																																												
용융지수	g/10 분	ASTM D1238	2.0																																																												
밀도	g/cc	ASTM D1505	0.920																																																												
Vicat 연화점	℃	ASTM D1525	101																																																												
용융점	℃	ASTM D2117	122																																																												
인장강도(파단점)	kg/cm ²	ASTM D638	185																																																												
연신율(파단점)	%	ASTM D638	940																																																												
필름 물성	단위	시험방법	대표값																																																												
두께	mm	HCC 방법	0.03																																																												
인장강도(파단점), 세로/가로	kg/cm ²	ASTM D882	380/360																																																												
인장인열강도, 세로/가로	kg/cm	ASTM D1004	115/120																																																												
연신율(파단점), 세로/가로	%	ASTM D882	550/750																																																												
낙하충격강도	g	ASTM D1709	90																																																												
흐림도	%	ASTM D1009	12																																																												
45° 광학도	%	ASTM D2457	55																																																												

* 필름 압출기 사양 및 가공 조건:
 - 40mm LLD/LD 경형 스크류, 75mmφ 다이, 2mm 다이갭, 듀얼필 에어링
 - 가공온도(호퍼부~다이부) 170 ~ 190℃, 팽창비 2

1. 상기의 제품 특성치는 안내 자료일 뿐 제품의 규격이 아닙니다.
 2. 상기 특성치는 기기특성이나 가공 조건에 따라 달라질 수 있습니다.



서울특별시 용구 광교동 1번지 한화화학 Tel : 02-2-729-5345 Fax : 02-2-729-3000

4) 결론

○ 본 사업의 2차년도 수행은 당사에서 보유하고 있는 다층 공압출 필름기를 사용하여 성형조건의 개선을 통하여 다층필름을 제작하였으며, 필름 성형 시 문제가 될 수 있는 버블의 안정성 및 열적 물리적 안정성 분산성에 대하여 연구개발을 진행하였다.

- 특히 상용화 대량 작업 시 야기 될 수 있는 문제를 시제품 생산을 통하여 사전검토 하여 과제 종료 후 실용화 시간을 단축 할 수 있도록 사업을 수행하였으며, 다만 방충분말의 입경제어에서 박막의 필름층에 분산되는 정도에 따라 투명도가 달라짐에 따라 방충분말의 분체 시 초미립자 상태의 입경제어 연구가 추가적으로 필요함
- 본 연구에서 상업적으로 제조되는 방충기능의 다층 필름은 기능적, 물리적, 경제적 가치성을 확보하였으며, 다층필름 포장자재 및 관련 산업, 인테리어 내장용 합지 필름으로 활용 용도를 확대 적용 시켜 상용화 방향을 모색하고 있음
- 본 연구의 본래 개발 목표인 방충·항균용 식품 포장 다층포장지를 만들기 위하여 2급지 수준에서 인쇄 및 가공을 통하여 과자봉지를 만들었음. 이과정에서 방충 및 항균 성분이 증가함에 따라 2급지 수준에서 주름 과 켤현상이 보여 2차 가공시 인쇄 핀맛춤에 어려움이 보임. 주름은 당김이나 늘어짐으로 인하여 발생하며, 주로 두께의 차이, 즉 성막조건에 원인이 있음. 이와 같은 경우에는 두께의 차이를 없게 하고, 성막시의 부분적인 장력과 온습도 변화에 주의해야 함.
- 2급지와 방충OPP를 합지 및 알루미늄호일, 증착 필름 등을 활용하여 베리어성이 향상된 포장용 파우치 시제품을 마련하였음.

13. 사업의 최종 결론

- 식품 공전상에 등재된 식물 및 한약재 중 저장해충에 살충효과와 기피효과를 보이는 한약재를 스크리닝 후 선발하여 유효성분을 추출, 농축하였다. 최종적으로 본 실험에 선발된 기피물질은 저장해충 개체군에 매우 효과적인 기피효과를 나타내는 계피성분을 토대로 하여 여기에 회향 등 저장해충에 기피효과를 보이는 몇몇 종류의 한약재를 선발하여 가장 큰 기피효과를 보이는 비율로 서로 혼합하여 후보 기피물질을 선발하였다.
- 위의 물질을 활용하여 기공의 크기가 4~100nm에 이르는 물질인 AEROSIL@200을 등은 질소 흡탈착 및 TEM, SEM분석을 이용하여 메조기공 물질이 고비표면적과 고 기공 부피를 가지고 있음을 확인하였다. 이러한 담체물질은 약물전달체, 수소저장용기 및 촉매의 담체로서 적용이 가능하며 여기에서는 방충 기피제의 담체로 사용하여 고기능성 방충소재 분말을 성공적으로 제조하였다.
- 적은 용량으로도 우수한 항균성을 보인 은글라스타입을 선정하여 항균 마스터배치를 다양한 고분자 수지(ABS, PP, LLDPE, HDPE)와 혼합하여 시편 제작 후 항균성을 확인한 결과 ABS를 제외한 모든 수지에서 매우 우수한 항균성을 보였으며, ABS의 경우도 함량을 소량 추가하면 다른 수지와 동등한 항균성을 나타낼 수 있을 것으로 판단된다. 최종으로 제작한 항균마스터배치에 적용한 항균제 IM10D-L의 유해물질 검토와 항균마스터배치 적용 시편의 항균성을 공인기관을 통해 검증하였다. 또한 최종 제작한 항균 및 방충 마스터배치의 유해물질 안전성 평가인 RoHS 분석을 위해 국가공인기관인 INTERTEK Testing Service Korea에 의뢰하여 확인하였다. 확인 결과 두 종류의 마스터배치에 유해 6대물질인 카드뮴, 납, 수은, 6가 크롬, 폴리브롬화비페닐, 폴리브롬화디페닐에테르 성분이 검출되지 않았다. 이상과 같이 방충 성능과 더불어 항균 성능을 구현하기 위한 항균 마스터배치 제작과 이를 이용한 항균 필름 제작이 문제없이 이루어졌으며, 그 성능 또한 국가공인기관을 통해 매우 우수한 것으로 확인 되었다
- 방충소재 분말의 방충 기피제 함량 및 방출거동에 대한 성능은 실시간으로 심 물질인 방충 기피제의 감소 무게를 TGA분석을 이용하여 확인하였으며 50wt%까지도 문제없이 함침이 됨과 동시에 방출거동에 있어서 고온의 조건에서도 장기간 기능을 유지함을 확인하였다. 기존과 달리 방충포장재의 개발을 위해서는 고체형태의 방충소재 분말의 제조가 요구되며 이에 따른 고분자 물질의 유무기 복합체를 제조할 수 있다. 이를 위해 LLDPE 및 PP를 고분자로 사용하여 방충소재 분말과 Melt Blending을 진행하였다. 그 결과 방충소재 분말이 10% 함유된 유무기 LLDPE 및 PP 유무기 복합체를 제조하였으며 이물질을 이용하여 단층 필름을 성공적으로 제조하였다.
- 본 연구의 본래 개발 목표인 방충·항균용 식품 포장 다층포장지를 만들기 위하여 2급지 수준에서 인쇄 및 가공을 통하여 과자봉지를 제조하였다. 이 과정에서 방충 및 항균 성분이 증가함에 따라 2급지 수준에서 주름 과 켈현상이 보여 2차 가공시 인쇄 핀맛춤에 어려움이 있었으나, 주름은 당김이나 늘어짐으로 인하여 발생하며, 주로 두께의 차이, 즉 성막조건에 원인이 있음을 판단하여 두께의 차이를 없게 하고, 성막시의 부분적인 장력과 온습도 변화

에 주의하여 다층필름을 완전하게 제조하였다. 이러한 방충다층필름에 대한 GC/MS의 분석 결과로 retention time을 통해 성분검출과 각각의 샘플에 대한 비교를 진행하였다. 방충기피제에서 확인 가능한 13분은 cinnamaldehyde로 판단되며, 초기에 급격하게 증가하는 방출량을 확인할 수 있었다. 24 시간 이후부터는 방출량이 일정하게 유지되어지는 것을 확인할 수 있었으며, 52시간 이후에는 도입된 기피제 중 약 70%가 방출되었음을 알 수 있다. 또한 무처리 된 면에서는 방충나노분말을 확인할 수 없었으며, 그 이외에 향균 및 방충나노분말이 처리된 면에서는 향균제 및 방충나노분말의 모습을 확인할 수 있었다. 또한 향균제와 방충나노분말의 함량이 많아질수록 SEM 이미지에 발견되는 입자또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이로 인해 방충다층필름에 대해 방충나노분말과 향균제가 분산이 잘되어있음을 확인할 수 있었다. 다층필름에 대한 용출테스트 결과, 유해 6대 물질인 Pb, Cd, Cr6+, PBB/PBDE의 함량 측정 결과 모두 검출이 되지 않아 유해물질이 포함되지 않은 것으로 판단된다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 연구개발목표 달성도 및 관련분야 기여도

- 나노구조 제어 및 신공정 복합기술에 의한 방충기능 다층필름 개발을 최종목표로 3차년에 걸쳐 추진한 연구과제는 아래와 같이 정리된 연도별 연구개발목표에 근거하여 진행하였으며 이를 성공적으로 수행할 수 있었다.

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
1차 년도 (2012)	주관: 나노구조 제어 및 신공정 복합기술에 의한 방충기능 다층필름 개발	○ 방충기능 포장소재에 대한 자료조사 및 분석	100	○ 국내외 포장소재 및 재료에 대한 조사 분석
		○ 해충 기피제 및 항균제의 담지체로 미세기공 구조체 개발	100	○ 고비표면적, 고기공부피를 갖는 메조기공 실리카 담체 개발 완료
		○ Nano fabrication에 대한 성능 및 정밀 평가와 심물질의 거동분석	100	○ Nano fabrication의 기피제에 대한 정량적 평가와 방출거동 분석
		○ 협동기관과 연계로 마스터배치 및 포장 필름의 시제품 제작	100	○ PP, PE 등 원료 수지와 흡착소재의 컴파운딩 기술 개발 ○ 원료 수지 매트릭스 내로의 Nano fabrication 고분산 기술 개발
	제1협동: 방충 원료소재와 개발된 식품 포장재의 방충효과 평가 및 분석에 대한 연구	○ 주요 식품피해 해충 종 선정 및 생태, 행동학적 특성 연구	100	○ 주요 식품 침입 대상 해충 종 선정 및 대량사육 및 연령구조 조절 ○ 대상 해충(화랑곡나방) 종의 발육단계별 포장지 가해 양상 및 침입 경로 분석
		○ 대상 해충에 효과적인 기피물질 스크리닝 및 선발	100	○ 천공테스트, 기피-분산 분포 테스트 등을 통한 기피물질 후보군 탐색, 선발 및 조합 및 포장재 적용 후보군 선발 ○ 화랑곡나방 유충과 어리쌀바구미 성충에 대한 한약재 추출물의 기피활성 효과 검증
		○ 해충 발육단계(유충, 100	100	○ 선발된 기피물질 후보군의 1차 적용

		성충)에 대한 방충 기피효과 검증		소재에 대한 기피효과 검증 ○ 기피물질 적용농도, 적용방법, 적용위치, 포장재 종류에 대한 대상 해충의 천공, 기피효과 평가
제2협동: 방충 기피제 및 항균제를 단독으로 포함하는 원료수지 마스터 배치 개발		○ 주관기관에서 선정한 방충 기피제와 항균제의 상용성 최적화 연구	100	○ 항균제 지속성과 생체 안정성 및 내열 안정성을 고려하여 은계 무기항균제 선정
		○ 방충 기피제 및 항균제와 고분자수지의 마스터 배치 연구	100	○ 주관기관으로부터 받은 방충기피제 타입에 따라 마스터배치 제작 및 선정한 은계 무기항균제와의 혼합 마스터배치 제작
		○ 방충기피제 및 항균제를 사용한 마스터배치의 분산안정성, 내구성, 항균성 등 평가	100	○ 방충기피제의 혼입률, 내열안정성, 균질성은 외부기관과 주관기관에 의뢰하여 목표치를 달성하였으며, 항균력과 항균지속성 평가는 자체평가로 확인 ○ 유해물질 안전성 평가는 외부기관에 의뢰하여 진행하였음
제3협동: 방충 및 항균 기능의 식품 포장 다층필름 개발		○ 포장재 원료수지 측면의 방충기능 자료 조사 분석	100	○ 원료수지, 바이오매스, 방충소재 상용성, 적용성, 생산성 자료조사 분석
		○ 포장재 개발 최적화를 위한 원료 및 가공 조건 설정	100	○ 원료소재 및 방충, 항균물질 적용성 평가 : 최적 가공조건, 온도, 압력 등 생산 조건
		○ 원료 종류별 포장재 최적 생산조건 및 시제품 생산	100	○ 방충성분, 바이오매스 함량별 포장재 시험생산 완료

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
2차 년도 (2013)	주관: 나노구조 제어 및 신공정 복합기술에 의한 방충기능 다층필름 개발	○ 방충 기피제 및 항균제의 담지체로서 미세기공 구조체 제조(방출) 기술 최적화	100	○ 메조기공 구조체의 표면 개질을 통한 방충 기피제 도입량 제어 연구 ○ 가혹조건에서 방충분말 소재로부터 방충기피제의 방출 거동 분석 연구 ○ 제조공정 변수의 제어에 의한 방충분말 소재의 물성 조절 연구
		○ 협동기관과 연계하여 마스터배치 및 포장필름의 시제품 제작	100	○ 이축압출기 또는 미니배치믹서를 활용한 마스터배치 시제품 제작

				○ 파일럿 수준의 블로운 압출 필름 제조 기를 활용한 포장 필름 시제품 제작
		○ 협동기관으로부터 확보된 다기능성 다층 필름을 활용한 식품 포장 시스템 개발	100	○ 최종 식품 포장재의 투과성 및 기계적 물성 분석 평가 ○ 최종 식품 포장재에서 방충 기피제 및 향균제의 이취 평가
제1협동: 방충 원료소재와 개발된 식품포장재의 방충효과 평가 및 분석에 대한 연구		○ 대상 해충 중의 생태, 행동학적 특성 연구	100	○ 대상해충인 화랑곡나방 대량사육 및 연령구조 조절 ○ 대상 해충(화랑곡나방) 중의 발육단계별 포장지 가해 양상 및 침입 경로 분석
		○ 대상 해충에 효과적인 기피물질 스크리닝 및 선발	100	○ 천공테스트, 기피-분산 분포 테스트 등을 통한 기피물질 후보군 탐색, 선발 및 조합 및 포장재 적용 후보군 선발 ○ 화랑곡나방 유충과 어리쌀바구미 성충에 대한 한약재 추출물의 기피활성 및 조합 추출물의 기피 효과 검증
		○ 대상 해충의 전반적인 발육단계(유충, 성충)에 대한 방충 기피효과 검증	100	○ 선발된 기피물질 후보군의 1차 적용 소재에 대한 기피효과 검증 ○ 기피물질 적용농도, 적용방법, 적용위치, 포장재 종류에 대한 대상 해충의 천공, 기피효과 평가
		○ 방충 포장재의 효과 극대화를 위한 외부 환경인자 탐색	100	○ 해충 발생 환경 변화 조사 및 해충의 식품에 미치는 영향 조사
제2협동: 방충 기피제 및 향균제를 단독으로 포함하는 원료 수지 마스터배치 개발	○ 방충 기피제 및 향균제의 담체로서 다공성 구조체를 포함하는 고분자 수지 마스터배치 연구 개발	100	○ 고분자 수지 컴파운딩 기술에 의한 다공성 구조체를 포함하는 고분자 수지 (PP, LDPE)의 마스터배치 개발 및 물성 연구 ○ 마스터배치 컴파운딩 온도 및 믹싱토크 등 공정변수 최적화 연구 ○ 최적의 기피제 및 향균제의 농도 결정	

				과 마스터 배치의 내구성 확인 연구
		○다공성 구조체를 접목한 마스터배치의 분산 안정성, 내구성, 항균성 등 평가	100	○항균력 평가: 참여기관 및 외부공인기관을 통해 JIS, ISO, AATCC 등의 방법으로 관련분야에 해당하는 항목으로 검증 ○내구성 평가: Weatherometer 등을 사용하여 공인기관에서 테스트를 진행
	제3협동: 방충 및 항균 기능의 식품 포장 다층필름 개발	○단일공정을 이용한 3층 필름의 최적 생산 조건 연구	100	○방충 나노분말을 외층, 중층에 적용시킨 다층필름 제조
		○공정을 단순화 시킨 IPP 공압출 방식의 다층필름 개발	100	○기존 다층필름 생산 합지 공정의 복잡한 방식을 개선
	○포장재 안전성 및 특성 분석	100	○포장재에서 용출될 수 있는 유해 물질의 식품 전이 방지를 위한 사전 분석 ○포장재와 관련한 유해 물질 분석 조건을 설정, 용출량 분석	

구분 (연도)	세부과제명	세부연구내용	달성도 (%)	연구범위
3차 년도 (2013)	주관: 나노구조 제어 및 신공정 복합 기술에 의한 방충기능 다층필름 개발	○기능성 구조체의 특성 최적화 연구 ○마스터배치 및 포장 필름의 시제품 제작 ○식품 포장 시스템 개발	100	○다기능 미세기공 구조체 및 방충 나노분말의 특성 최적화 연구 ○협동기관과 연계하여 마스터배치 및 포장 필름의 시제품 제작 ○개발된 다기능성 다층 필름을 활용한 식품 포장 시스템 개발
	제1협동: 방충 원료소재와 개발된 식품 포장재의 방충효과 평가 및 분석에 대한 연구	○대상 해충의 전반적인 생육단계(유충, 성충)에 대한 방충 기피효과 검증 ○기피물질 후보군을 이용하여 제작된 시제품에 대한 해충 기피효과 분석 ○기피물질 후보군을 이	100	○기피물질 적용방법에 따른 기피효과 분석 :기피물질 적용농도, 적용방법, 적용위치, 포장재 종류에 대한 대상 해충의 친공 및 기피효과 평가를 통한 적용 포장재 선발 ○미세캡슐과 마스터배치를 이용한 포장필름 시제품의 해충 기피효과 분석 및기피물질 적용방법에 따른 기피효과 분석 및 효과 극대화 적

		<p>용하여 최적 방충 조성물 개발</p> <p>○ 개발된 다기능성 다층 필름을 이용한 식품 포장 시스템 개발</p>		<p>용방법 도출</p> <p>○ 식품 공전상에 명시되어있는 한약재를 사용, 인체에 무해하며 포장소재화로 제작 시 마이크로캡슐 및 다공성 구조체에 흡착되어 유효성분이 유지되며 포장지 제작 후 포장지 용출 시험을 통한 안전성 확보 후 상업화</p> <p>○ 선발된 기피물질의 적용방안 최적화 연구 (처리장소, 처리농도, 효과지속기간 등) 및 최종 포장재 시제품 및 이를 적용한 제품에 대한 유통 환경 하에서 해충 기피효과 분석</p>
제2협동: 방충 기피제 및 향균제를 복합화하는 원료 수지 마스터 배치 개발	100	<p>○ 방충 나노분말을 포함하는 고분자 수지 마스터 배치 개발</p> <p>○ 마스터배치의 방충제 및 향균제의 분산안정성, 내구성, 향균성 등 평가</p> <p>○ 방충 기피제 및 향균제의 방출 거동 분석</p>	100	<p>○ 방충기피제와 향균제를 포함하는 다기능 고분자 수지(PP, LDPE)의 마스터배치 개발</p> <p>○ 다기능성 마스터배치의 분산안정성, 내구성, 향균성 등 평가</p> <p>○ 방충 기피제 및 향균제의 최적 농도 조성 및 방출 거동 분석</p>
제3협동: 방충 기능이 부여된 포장재의 대량생산 설비 시스템 구축 및 마켓 테스트	100	<p>○ 방충 포장재의 식품 품질 유지 분석 및 저장성 향상 연구</p> <p>○ 방충 기능 포장재의 산업화</p> <p>○ 개발 포장재의 양산 체제 구축</p>	100	<p>○ 개발된 포장재의 최적화된 다층 포장 필름의 설계</p> <p>○ 최종 포장재의 형태, 종류 등 디자인 개발 및 제품 품질규격 및 인체무해성 평가</p> <p>○ 제품화된 포장재의 적용식품 생산라인과의 적합성 분석</p> <p>○ 최종제품의 유통실험 및 마켓 테스트 진행</p> <p>○ 포장재의 양산화 체제 구축 및 응용분야 확대</p>

제 2 절 평가의 착안점

구분	세부연구목표	가중치	평가의 착안점 및 기준
1차년도 (2011.09 ~ 2012.08)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 자료 조사 및 분석 ○ 미세기공 구조체 개발 ○ 외부 환경 인자 탐색 및 식품 포장 시스템 개발 ○ 마스터배치 및 포장 필름의 시제품 제작 	35%	<ul style="list-style-type: none"> ○ 기초자료 및 외부 환경 인자 탐색에 대한 정보 습득 ○ 미세기공 구조체의 특성 평가(기공 및 입자 크기 등) ○ 주요 식품 침입 대상 해충 정보 및 발육 단계별 포장지 가해, 침입 경로 분석
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 유충과 성충에 대한 방충 효과 확인 	25%	<ul style="list-style-type: none"> ○ 유충과 성충에 대한 방충 기피제의 기피 효과 분석
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 방충 기피제 및 항균제를 단독으로 포함하는 원료 수지 마스터배치 개발 ○ 최종 식품 포장재의 방충 기피제 및 항균제의 이취 평가 	20%	<ul style="list-style-type: none"> ○ 기계적 물성 측정 시험 : ASTM D882 ○ 용출물시험, 용해도시험, 열안정성시험 ○ 염료투과 시험, 방충 기피제 투과 시험, Seal strength 시험 등
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 포장재 원료수지 측면의 방충기능 자료 조사 분석 ○ 포장재 개발 최적화를 위한 원료 및 가공 조건 설정 ○ 원료 종류별 포장재 최적 생산조건 및 시제품 생산 	20%	<ul style="list-style-type: none"> ○ 원료소재 및 방충, 항균물질 적용성 평가 - 최적 가공 및 생산 조건 ○ 물성 평가 : 인장강도, 신장률, 재료간 상용성, 연화점, 유효성분 활성화
2차년도 (2012.09 ~ 2013.08)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 마이크로 캡슐 개발 ○ 마스터배치와 포장 필름의 시제품 제작 및 식품 포장 시스템 개발 	30%	<ul style="list-style-type: none"> ○ 미세기공 구조체의 특성 평가(기공 및 입자 크기 등) ○ 최종 식품 포장재의 투과성 및 기계적 물성 분석 평가 ○ 실제 생태계의 환경조건하에서 실험을 통한 최종 포장재의 방충 및 항균 성능 평가
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 시제품의 해충 기피효과 분석 	20%	<ul style="list-style-type: none"> ○ 최종 식품 포장에 대한 저장해충의 침입 유형별 방충 및 항균 성능 평가
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 다공성 구조체를 포함하는 원료 수지 마스터배치 개발 ○ 최종 식품 포장재의 방충 기피제 및 항균제의 이취 평가 	25%	<ul style="list-style-type: none"> ○ 기계적 물성 측정 시험 : ASTM D882 ○ 용출물시험, 용해도시험, 열안정성시험 ○ 염료투과 시험, 방충 기피제 투과 시험, Seal strength 시험 등
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 3층 필름의 최적 생산조건 연구 ○ 공정을 단순화 시킨 IPP 공압출 방식의 다층필름 개발 ○ 포장재 안전성 및 특성 분석 	25%	<ul style="list-style-type: none"> ○ 개발 포장재의 기계적특성 및 방충, 항균 활성화 ○ 식품과 포장재의 상관관계 및 저장성 ○ 납, 비소, 카드뮴, 포름알데히드, 과망간산칼륨 함량 등에 따른 안전성 평가
3차년도 (2013.09 ~ 2014.08)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 기능성 구조체의 특성 최적화 연구 ○ 마스터배치와 포장 필름의 시제품 제작 및 식품 포장 시스템 개발 	30%	<ul style="list-style-type: none"> ○ 미세기공 구조체의 특성 평가(기공 및 입자 크기 등) ○ 최종 다층필름 식품 포장재의 요구물성 평가 분석

			<ul style="list-style-type: none"> ○ 실제 생태계의 환경조건하에서 실험을 통한 최종 포장재의 방충 및 항균 성능 평가
	○ 시제품의 해충 기피효과 분석	20%	<ul style="list-style-type: none"> ○ 최종 식품 포장에 대한 저장해충의 침입 유형별 방충 및 항균 성능 평가
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 마이크로 캡슐을 포함하는 원료 수지 마스터배치 개발 ○ 최종 식품 포장재의 방충 기피제 및 항균제의 이취 평가 ○ 방충 기피제 및 항균제의 방출 거동 분석 	25%	<ul style="list-style-type: none"> ○ 기계적 물성 측정 시험 : ASTM D882 ○ 용출물시험, 용해도시험, 열안정성시험 ○ 염료투과 시험, 방충 기피제 투과 시험, Seal strength 시험 등
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 방충 포장재의 식품 품질유지 분석 및 저장성 향상 연구 ○ 방충 기능포장재의 산업화 ○ 개발 포장재의 양산 체제 구축 	25%	<ul style="list-style-type: none"> ○ 개발 제품의 시장성 평가 ○ 개발 제품의 상품성 평가 ○ 개발 제품의 식품 저장성 평가
최종평가	○ 방충 기능 포장재 개발 및 산업화 적용	100%	<ul style="list-style-type: none"> ○ 최종 상용화 포장재의 상품성 및 시장성 ○ 개발기술의 실용성 ○ 연구개발 목표의 달성

제 3 절 정량적 개발 목표치 및 평가 항목

○ 각 기관별 정량적 개발 목표치 및 평가 항목 및 당초연구목표 대비 연구결과

<주관기관-한국생산기술연구원>

평가항목 (주요성능)	단위	전체항목 에서 차지하는 비중(%)	세계최고 수준	연구개발전 국내수준	개발목표치				평가방법
			성능수준	성능수준	1차 년도	2차 년도	3차 년도	자체 평가	
미세구조체의 나노기공 크기	nm	3	5 ~ 100	10 ~ 200	100	50	10	적합	BET, Porosimeter 측정
미세구조체의 기공도	%	3	75 이상	~ 60	60	65	75	적합	Porosimeter 측정
마이크로캡슐 크기 제어	μm	3	2-100	10-200	10-100	10-50	5-100	적합	SEM분석
미세구조체 및 마이크로캡슐 담지 효율	%	5	-	-	40	45	50	적합	열분석 TGA
캡슐막 가교도	%	5	10	3	5	7	10	해당 안됨	DSC 및 적정법
방충지속성(속도)	개월	5	-	-	6개월	9개월	1년	적합	표면농도 테스트
방충안전성	식약청 규격	6	-	-	합격	합격	합격	적합	포장지 용출시험 규격
인장강도	MPa	3	15	-	15	18	20	적합	ASTM D882
신장율	%	3	33	-	50	80	100	적합	ASTM D882
산소투과도	cc/m·d ay·atm	5	-	-	>40	>40	>40	적합	KSM ISO 2556
수분투과도	cm ³ /(m ² · day·atm	5	-	-	>500	>500	>500	적합	KSM ISO 2556
카드뮴(Cd)	ppm	2	100<	100<	100<	50<	30<	미검 출	ISO 6101-2
납(Pb)	ppm	2	1,000<	1,000<	1,000<	500<	100<	미검 출	ISO 6101-2
수은(Hg)	ppm	2	1,000<	1,000<	1,000<	500<	100<	미검 출	KSM 3719
6가크롬(Cr6+)	ppm	2	1,000<	1,000<	1,000<	500<	100<	미검 출	ISO 6101-2
용출시험 중금속	mg/L	4	1.0<	1.0<	1.0<	1.0<	1.0<	미검 출	
용출시험 증발잔류물	mg/L	4	-	-	30<	30<	30<	미검 출	

○ 해충 기피제 및 항균제의 담지체로 미세기공 구조체 개발

- 고비표면적, 고기공부피를 갖는 메조기공 실리카 담체 개발

- Nano fabrication에 대한 성능 및 정밀 평가와 심물질의 거동분석
 - Nano fabrication의 기피제에 대한 정량적 평가와 방출거동 분석
- 방충 기피제 및 항균제의 담지체로서 미세기공 구조체 제조(방출) 기술 최적화
 - 메조기공 구조체의 표면 개질을 통한 방충 기피제 도입량 제어 연구
 - 가혹조건에서 방충분말 소재로부터 방충기피제의 방출 거동 분석 연구
 - 제조공정 변수의 제어에 의한 방충분말 소재의 물성 조절 연구
- 방충 기피제 및 항균제의 방출 거동 분석
 - 방충 기피제 및 항균제의 최적 농도 조성 및 방출 거동 분석
- 방충 포장재의 식품 품질 유지 분석 및 저장성 향상 연구
 - 개발된 포장재의 최적화된 다층 포장 필름의 설계
- 방충 기능 포장재의 산업화
 - 최종 포장재의 형태, 종류 등 디자인 개발 및 제품 품질규격 및 인체무해성 평가

<제 1협동기관-고려대학교>

평가항목 (주요성능)	단위	전체항목 에서 차지하는 비중(%)	세계최고 수준	연구개발전 국내수준	개발목표치				평가방법
			성능수준	성능수준	1차 년도	2차 년도	3차 년도	자체 평가	
방충효과 (기피율)	%	5	-	-	50	70	80	적합	곤충 테스트
방충지속성(속도)	개월	5	-	-	6개 월	9개 월	1년	적합	표면농도 테스트
방충안전성	식약청 규격	6	-	-	합격	합격	합격	적합	포장지 용출시험 규격

- 주요 식품피해 해충 종 선정 및 생태, 행동학적 특성 연구
 - 주요 식품 침입 대상 해충 종 선정 및 대량사육 및 연령구조 조절
 - 대상 해충(화랑곡나방) 종의 발육단계별 포장지 가해 양상 및 침입 경로 분석
- 대상 해충에 효과적인 기피물질 스크리닝 및 선발
 - 천공테스트, 기피-분산 분포 테스트 등을 통한 기피물질 후보군 탐색, 선발 및 조합 및 포장재 적용 후보군 선발

- 화랑곡나방 유충과 어리쌀바구미 성충에 대한 한약재 추출물의 기피활성 효과 검증

○ 해충 발육단계(유충, 성충)에 대한 방충 기피효과 검증

- 선발된 기피물질 후보군의 1차 적용 소재에 대한 기피효과 검증
- 기피물질 적용농도, 적용방법, 적용위치, 포장재 종류에 대한 대상 해충의 천공, 기피효과 평가

○ 대상 해충의 전반적인 발육단계(유충, 성충)에 대한 방충 기피효과 검증

- 선발된 기피물질 후보군의 1차 적용 소재에 대한 기피효과 검증
- 기피물질 적용농도, 적용방법, 적용위치, 포장재 종류에 대한 대상 해충의 천공, 기피효과 평가

○ 기피물질 후보군을 이용하여 제작된 시제품에 대한 해충 기피효과 분석

- 미세캡슐과 마스터배치를 이용한 포장필름 시제품의 해충 기피효과 분석 및 기피물질 적용방법에 따른 기피효과 분석 및 효과 극대화 적용방법 도출

○ 기피물질 후보군을 이용하여 최적 방충 조성물 개발

- 식품 공전상에 명시되어있는 한약재를 사용, 인체에 무해하며 포장 소재화로 제작 시 마이크로캡슐 및 다공성 구조체에 흡착되어 유효성분이 유지되며 포장지 제작 후 포장지 용출 시험을 통한 안전성 확보 후 상업화

<제 2협동기관-(주)에코웰>

평가항목 (주요성능)	단위	전체항목 에서 차지하는 비중(%)	세계최고 수준	연구개발진 국내수준	개발목표치				평가방법
			성능수준	성능수준	1차 년도	2차 년도	3차 년도	자체 평가	
M.B 방충기피제 혼입률	%	7	10	-	5	7	10	적합	열분석 TGA
M.B 내열안정성	℃	7	-	125	150	175	200	적합	ASTM D1525
M.B 방충 기피제 균질성	-	5	-	-	균일	균일	균일	적합	SEM 분석
M.B 유해물질 안전성	적합	5	유해물질 기준 적합	-	기준 적합	기준 적합	기준 적합	적합	RoHS
M.B 향균력	%	4	99.9	-	99	99.9	99.9	적합	JIS Z2801
M.B 향균지속성	개월	5	99.9	-	6	9	12	적합	JIS Z2801
인장강도	MPa	3	15	-	15	18	20	적합	ASTM D882
신장율	%	3	33	-	50	80	100	적합	ASTM D882

산소투과도	cc/m·d ay·atm	5	-	-	>40	>40	>40	적합	KSM ISO 2556
수분투과도	cm ³ /(m ² ·day·atm)	5	-	-	>500	>500	>500	적합	KSM ISO 2556
카드뮴(Cd)	ppm	2	100<	100<	100<	50<	30<	미검출	ISO 6101-2
납(Pb)	ppm	2	1,000<	1,000<	1,000<	500<	100<	미검출	ISO 6101-2
수은(Hg)	ppm	2	1,000<	1,000<	1,000<	500<	100<	미검출	KSM 3719
6가크롬(Cr6+)	ppm	2	1,000<	1,000<	1,000<	500<	100<	미검출	ISO 6101-2
용출시험 중금속	mg/L	4	1.0<	1.0<	1.0<	1.0<	1.0<	미검출	
용출시험 증발잔류물	mg/L	4	-	-	30<	30<	30<	미검출	

- 협동기관과 연계로 마스터배치 및 포장 필름의 시제품 제작
 - PP, PE 등 원료 수지와 흡착소재의 컴파운딩 기술 개발
 - 원료 수지 매트릭스 내로의 Nano fabrication 고분산 기술 개발
- 주관기관에서 선정한 방충 기피제와 항균제의 상용성 최적화 연구
 - 항균제 지속성과 생체 안정성 및 내열 안정성을 고려하여 은계 무기항균제 선정
- 방충 기피제 및 항균제와 고분자수지의 마스터 배치 연구
 - 주관기관으로부터 받은 방충기피제 타입에 따라 마스터배치 제작 및 선정한 은계 무기항균제와의 혼합 마스터배치 제작
- 방충기피제 및 항균제를 사용한 마스터배치의 분산안정성, 내구성, 항균성 등 평가
 - 방충기피제의 혼입률, 내열안정성, 균질성은 외부기관과 주관기관에 의뢰하여 목표치를 달성하였으며, 항균력과 항균지속성 평가는 자체평가로 확인
 - 유해물질 안전성 평가는 외부기관에 의뢰하여 진행중
- 방충 기피제 및 항균제의 담지체로서 미세기공 구조체 제조(방출) 기술 최적화
 - 메조기공 구조체의 표면 개질을 통한 방충 기피제 도입량 제어 연구
 - 가혹조건에서 방충분말 소재로부터 방충기피제의 방출 거동 분석 연구
 - 제조공정 변수의 제어에 의한 방충분말 소재의 물성 조절 연구
- 협동기관과 연계하여 마스터배치 및 포장 필름의 시제품 제작

- 이축압출기 또는 미니배치믹서를 활용한 마스터배치 시제품 제작
 - 파일럿 수준의 블로운 압출 필름 제조기를 활용한 포장 필름 시제품 제작
- 방충 기피제 및 향균제의 담체로서 다공성 구조체를 포함하는 고분자 수지 마스터배치 연구 개발
- 고분자 수지 컴파운딩 기술에 의한 다공성 구조체를 포함하는 고분자 수지(PP, LDPE)의 마스터배치 개발 및 물성 연구
 - 마스터배치 컴파운딩 온도 및 믹싱토크 등 공정변수 최적화 연구
 - 최적의 기피제 및 향균제의 농도 결정과 마스터 배치의 내구성 확인 연구
- 다공성 구조체를 접목한 마스터배치의 분산안정성, 내구성, 향균성 등 평가
- 향균력 평가: 참여기관 및 외부공인기관을 통해 JIS, ISO, AATCC 등의 방법으로 관련 분야에 해당하는 항목으로 검증
 - 내구성 평가: Weatherometer 등을 사용하여 공인기관에서 테스트를 진행
- 방충 나노분말을 포함하는 고분자 수지 마스터배치 개발
- 방충기피제와 향균제를 포함하는 다기능 고분자 수지(PP, LDPE)의 마스터배치 개발
- 마스터배치의 방충제 및 향균제의 분산안정성, 내구성, 향균성 등 평가
- 다기능성 마스터배치의 분산안정성, 내구성, 향균성 등 평가

<제 3협동기관-(주)에이유>

평가항목 (주요성능)	단위	전체항목 에서 차지하는 비중(%)	세계최고 수준	연구개발전 국내수준	개발목표치				평가방법
			성능수준	성능수준	1차 년도	2차 년도	3차 년도	자체 평가	
방충안전성	식약청 규격	6	-	-	합격	합격	합격	적합	포장지 용출시험 규격
M.B 방충기피제 혼입률	%	7	10	-	5	7	10	적합	열분석 TGA
M.B 내열안정성	℃	7	-	125	150	175	200	적합	ASTM D1525
M.B 방충 기피제 균질성	-	5	-	-	균일	균일	균일	적합	SEM 분석
M.B 유해물질 안전성	적합	5	유해물질 기준 적합	-	기준 적합	기준 적합	기준 적합	적합	RoHS
카드뮴(Cd)	ppm	2	100<	100<	100 <	50<	30<	미검출	ISO 6101-2
납(Pb)	ppm	2	1,000<	1,000<	1,000 <	500 <	100 <	미검출	ISO 6101-2

수은(Hg)	ppm	2	1,000<	1,000<	1,000<	500<	100<	미검출	KSM 3719
6가크롬(Cr6+)	ppm	2	1,000<	1,000<	1,000<	500<	100<	미검출	ISO 6101-2
용출시험 중금속	mg/L	4	1.0<	1.0<	1.0<	1.0<	1.0<	미검출	
용출시험 증발잔류물	mg/L	4	-	-	30<	30<	30<	미검출	

- 방충기능 포장소재에 대한 자료조사 및 분석
 - 국내외 포장소재 및 재료에 대한 조사분석
- 협동기관과 연계로 마스터배치 및 포장 필름의 시제품 제작
 - PP, PE 등 원료 수지와 흡착소재의 컴파운딩 기술 개발
 - 원료 수지 매트릭스 내로의 Nano fabrication 고분산 기술 개발
- 포장재 원료수지 측면의 방충기능 자료 조사 분석
 - 원료수지, 바이오매스, 방충소재 상용성, 적용성, 생산성 자료조사 분석
- 포장재 개발 최적화를 위한 원료 및 가공 조건 설정
 - 원료소재 및 방충, 향균물질 적용성 평가 : 최적 가공조건, 온도, 압력 등 생산 조건
- 협동기관과 연계하여 마스터배치 및 포장 필름의 시제품 제작
 - 이축압출기 또는 미니배치믹서를 활용한 마스터배치 시제품 제작
 - 파일럿 수준의 블로운 압출 필름 제조기를 활용한 포장 필름 시제품 제작
- 협동기관으로부터 확보된 다기능성 다층 필름을 활용한 식품 포장 시스템 개발
 - 최종 식품 포장재의 투과성 및 기계적 물성 분석 평가
 - 최종 식품 포장재에서 방충 기피제 및 향균제의 이취 평가
- 방충 포장재의 효과 극대화를 위한 외부 환경인자 탐색
 - 해충 발생 환경 변화 조사 및 해충의 식품에 미치는 영향 조사
- 단일공정을 이용한 3층 필름의 최적 생산 조건 연구
 - 방충 나노분말을 외층, 중층에 적용시킨 다층필름 제조
- 공정을 단순화 시킨 IPP 공압출 방식의 다층필름 개발

- 기존 다층필름 생산 합지 공정의 복잡한 방식을 개선
- 개발된 다기능성 다층 필름을 이용한 식품 포장 시스템 개발
 - 선발된 기피물질의 적용방안 최적화 연구 (처리장소, 처리농도, 효과지속기간 등) 및 최종 포장재 시제품 및 이를 적용한 제품에 대한 유통 환경 하에서 해충 기피효과 분석
- 방충 포장재의 식품 품질 유지 분석 및 저장성 향상 연구
 - 개발된 포장재의 최적화된 다층 포장 필름의 설계
- 방충 기능 포장재의 산업화
 - 최종 포장재의 형태, 종류 등 디자인 개발 및 제품 품질규격 및 인체무해성 평가
- 개발 포장재의 양산 체제 구축
 - 제품화된 포장재의 적용식품 생산라인과의 적합성 분석
 - 최종제품의 유통실험 및 마켓 테스트 진행
 - 포장재의 양산화 체제 구축 및 응용분야 확대

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

제 1 절 연구개발 성과

구분	특허		신품종				유전자원 등록	논문		기타 (학술발표)
	출원	등록	품종명 명칭등록	품종수 생입 판매 신고	품종보호			SCI	비SCI	
					출원	등록				
1차년도	목표	1						0	1	2
	달성	2						2	1	4
2차년도	목표	2						1	1	2
	달성	2	1					1	1	5
3차년도	목표	3	1					1	1	3
	달성	3	1					1	1	7
계	목표	6	1					2	3	7
	달성	7	2					4	3	16

[특허 실적]

출원된 특허의 경우					등록된 특허의 경우				
출원 연도	특허명	출원인	출원국	출원번호	등록 연도	특허명	등록인	등록국	등록번호
2014.8.5.	분무 건조에 의한 방충 입자의 제조방법, 상기 방법으로 제조된 방충 입자, 상기 방충 입자를 포함하는 방충 필름	이준영 외 3명	대한민국	10-2014-0100706	2014.1. 3	함침법에 의한 방충 소재 분말의 제조방법	이준영 외 2명	대한민국	등록 1349909
2014.6.13	고분자 부가에 의해 열적 안정성이 증대된 방충용 조성물의	이준영 외 2명	대한민국	10-2014-0072316	2014.4.18	이산화 탄소 흡착기능이 부여된 마스터 배치 및 이를 사출성형하여 제조된 포	이준영 외 4명	대한민국	등록 1388992

	제조방법				장용기				
2014.4.9	A method for preparation of insect-repellent particles by surface modification of silica	이준영 외 2명	대한민국	PCT/KR2014/003075					
2013.1.23	식품포장용 친환경 저탄소 바이오매스 소재를 활용한 서방성 다층방충필름	(주)에이유 외 2명	대한민국	10-2013-0007451					
2012. 08	방충 기능을 부여한 바이오 필름 및 그 제조방법	유영선 외 2명	대한민국	출원 예정					

[논문 실적]

게재연도	논문명	저자			학술지명	Vol.(No.)	국내외 구분	SCI구분
		주저자	교신저자	공동저자				
2014	Effect of Catalyst Concentration and Reaction Time on One-Step Synthesized Hypercrosslinked Polyxylene	Seung Mo Lee	Jung-Hyun Kim, Jun-Young Lee	Won Jun Choi, Kiseob Hwang	Macromolecular Reserach	2014, 22, 481-486.	국외	SCI
2013	Formulation of Emulsion Adhesives with Removal Properties by Using Alkali Soluble Resins	Kwang-Sun Ko	Jun-Young Lee,	Ji Young Lee, Jin Kie Shim	Journal of Nanoscience and Nanotechnology	13, 1 - 5, 2013	국외	SCI
2012	Fabrication of porous poly(acrylamide) beads with Macro- and Micropores	Sung-Wook Choi	Jun-Young Lee,	Hi-Yoon Yeom, Tae-Joon Park, Jung-Hyun Kim	Polymer Engineering and Science	52, 358-389	국외	SCI
2012	Fabrication of Porous Emulsion-Templated Conducting	Sung-Wook Choi	Jun-Young Lee,	Tae-Joon Park, Hyun-Jong Kim, and Jung	Macromolecular Research	20, 433-436	국외	SCI

	Composite Beads by Vapor Phase Polymerization			Hyun Kim				
--	---	--	--	----------	--	--	--	--

[국외 학술발표 실적]

- 1) Jae Jung Park, KiSeob Hwang, Jun-Young Lee, “Preparation of Silica Nano-sol and Controlled Release Behavior of Impregnated Insect Repellent”, IAC 2014, August 28 - September 2, 2014
- 2) Jae Jung Park, KiSeob Hwang, Jun-Young Lee, “Controlled Release Behavior for Anti Insect Nano Powders with Repellent”, UKC 2014, August 6-9, 2014
- 3) KiSeob Hwang, KwangSun Ko, Hee Young Park, Jun-Young Lee, “ Effects of water-bone acrylic pressure sensitive adhesive using the alkali soluble resin with different molecular weight”, ICOMF 15, July 9-11, 2014
- 4) Jae Jung Park, KiSeob Hwang, Jun-Young Lee, “Release Cinnamaldehyde Behavior and Mechanical Property of PP Film with Insect Repellent powder”, ICOMF 15, July 9-1, 2014
- 5) KiSeob Hwang, Jae Jung Park, Jun-Young Lee, “ The Characteristic of PP composite with insect Repellent/Silica powder”, IUPAC, July 6-11, 2014
- 6) Jae Jung Park, Ki Seob Hwang, Hee Young Park, Jun-Young Lee, “ Mesoporous silica nanoparticles in the insect repellent essential oil-polymer impregnated with controlled release behavior” NANO KOREA 2014, July 2-4, 2014
- 7) Hee Young Park, Ki Seob Hwang, Jae Jung Park, Jun-Young Lee, “ The Release Behavior of Grafted Cinnamon Bark Oil on Fumed Silica Surface” NANO KOREA 2014, July 2-4, 2014
- 8) Ji Young Lee, Seung-Ran Yoo, Sang Il Lee, Jun-Young Lee, “Surface Modified Fumed Silica using Trimethoxysilane as CO₂ Sorbents”, WCCE9, August 18-23, 2013
- 9) Jae-Joong Park, Won-Jun Choi, Ji Young Lee, Jun-Young Lee, “ Effect of the Amount of Aromatic Silica Powder and Silane Coupling Agent on Physical Properties of Resin Nanocomposites”, WCCE9, August 18-23, 2013
- 10) Won-Jun Choi, Jae-Joong Park, Jung-Hyun Kim, Jun-Young Lee, “Hyper Core-shell Structured Nanoparticles with High Surface Area”, WCCE9, August 18-23, 2013
- 11) Ji Young Lee, Ki-Seob Hwang, Seung-Ran Yoo, Sang Il Lee, Jun-Young Lee, “CO₂ sorbents using polyethylenimine based silica modified with silane coupling agent”, NANO KOREA 2013, COEX, July 10-12, 2013
- 12) Jae-Jung Park, Ki-Seob Hwang, Jung Ho An, Jun-Young Lee, “Surface modification of mesoporous silica nanoparticles controls loading and release behavior of cinnamaldehyde”, NANO KOREA 2013, COEX, July 10-12, 2013

- 13) Won-Jun Choi, Ko-Seob Hwang, Jung-Hyun Kim, Jun-Young Lee, "Influences of surfactant type on the Friedel-crafts reaction for synthesizing hypercrosslinked polymers, NANO KOREA 2013, COEX, July 10-12, 2013
- 14) Won-Jun Choi, Jung-Hyun Kim, Jun-Young Lee "Effect of Catalyst Ratio on Friedel-crafts Reaction for Synthesizing Hypercrosslinked Polymer via the One-step Process", The International Symposia on Advancing the Chemical Sciences (ISACS), Singapore, Jun. 18-21, 2013
- 15) Kwang Seon Ko, Jin Kie Shim, Jun-Young Lee, "Highly porous poly(acrylamide) beads with dual sized porosity", The 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress(APCChE), Singapore, February. 21-24, 2012
- 16) Kwang Seon Ko, Jin Kie Shim, Jun-Young Lee, "Highly porous poly(acrylamide) beads with dual sized porosity", The 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress(APCChE), Singapore, February. 21-24, 2012

[국내 학술발표 실적]

- 1) Ji Young Lee, KiSeob Hwang, Jun-Young Lee, Jung-Ho Ahn, "Preparation of polyethylenimine Based Core-Shell Nanoparticles for CO₂ Adsorption", 고분자학회, 4월 10~11일, 2014
- 2) Kiseob Hwang, KiRyong Ha, Jun-Young Lee, "Studies on optical-fiber sensor to monitor temperature using reversible thermochromic gel type cobalt(II) chloride/polyvinyl butyral", 한국공업화학회, 4월 30일 ~ 5월 2일, 2014
- 3) Hee Young Park, Jae Jung Park, Ki seob Hwang, Jun-Young Lee, "The Release Behavior of Grafted Cinnamon Bark Oil on Fumed Silica Surface", 한국화학공학회, 4월 23~25일, 2014
- 4) Jae Jung Park, Ki seob Hwang, Hee Young Park, Jun-Young Lee, "Controlled Release Behavior of Impregnated Insect Repellent Essential Oil-Polymer in Mesoporous Silica Nano Particle", 한국화학공학회, 4월 23일~25일, 2014
- 5) Ji-Young Lee, Ha Soo Hwang, In Park, Sang Il Lee, Jun-Young Lee, "Polyethylenimine Nanoparticle Using Coupling Agents for CO₂ Sorbents", 한국공업화학회, 10월30일~11월 1일, 2013
- 6) Jae-Joong Park, Ki-Sub Hwang, Jun-Young Lee, "Modified Silica Nano powder as Controlled Release Behavior and Essential oil", 한국공업화학회, 10월30일~11월 1일, 2013
- 7) Ji-Young Lee, Ha Soo Hwang, In Park, Sang Il Lee, Jun-Young Lee, "Studies to compare the capacities of polymeric carbon dioxide sorbents by crosslinking reaction of Polyethyleneimine", 한국화학공학회, 4월 24일~26일, 2013

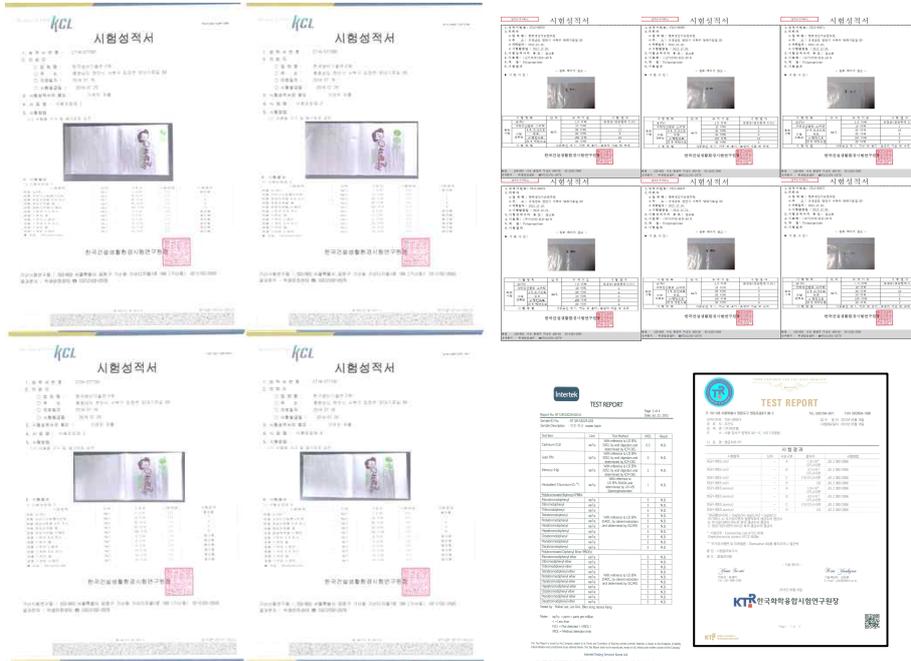
- 8) Jae-jung Park, Won-Jun Choi, Jun-Young Lee, "Spectroscopic Analysis of Mesoporous Silica Powders Modified with Silane Coupling Agent and Aromatic Materials", 한국고분자학회, 4월 11~12일, 2013
- 9) Jae-jung Park, Ki-Seob Hwang, Jun-Young Lee, "Surface Modification of Mesoporous Silica Nanoparticles Controls Loading and Release Behavior of Cinnamaldehyde", Nano Korea, 7월 10~12일, 2013
- 10) Jae-jung Park, Ki-Seob Hwang, Jun-Young Lee, "Effect of the amount of Aromatic Silica Powder and silane coupling agent on physical properties of resin nanocomposites", 9th World Congress of Chemical Engineering (WCCE9), 8월 19~22일, 2013
- 11) 천용식, 나자현 외, "해충 기피물질 처리 식품 포장소재에 대한 화랑곡나방(*Plodia interpunctella* H.)의 천공 능력 평가", 한국응용곤충학회, 2012.10.11~12
- 12) 천용식, 나자현 외, "식물 추출 2차대사 물질적용 포장소재에서의 화랑곡나방(*Plodia interpunctella* H.) 기피 효과", 한국응용곤충학회, 2013.4.24.~26
- 13) Jae-joong Park, Won-Jun Choi, Jun-Young Lee, "Fabrication of Mesoporous Silica Particles with Insect Repellent", 한국공업화학회, 5월 10~11일, 2012
- 14) 나자현 외, "화랑곡나방(*Plodia interpunctella*)과 어리쌀바구미(*Sitophilus zeamais*)에 대한 한약재 추출물의 기피효과", 한국응용곤충학회, 2011.5.17~18

(단위 : 건수)

구분		기술실시(이전)	상품화	정책자료	교육지도	언론홍보	기타
활용건수	목표	2	6		4	2	
	달성	1(달성)2(예정)	7		16	2	2(전시회)

[최종 식품 포장재의 안전성 분석 평가 및 성능평가서]

- 본 과제에서 제조된 방충 나노분말을 사용하여 제조된 최종 다층필름에 대한 안정성 테스트를 실시하였다. 이는 외부 측정 기관인 KCL 생활환경 안전 시험 연구원에 의뢰하여 용출테스트를 실시, 유해 6대 물질인 Pb, Cd, Cr6+, PBB/PBDE의 함량 측정 결과 모두 검출이 되지 않아 유해물질이 포함되지 않은 것으로 판단된다. 또한 방충 향균마스터배치를 4% 적용한 향균 PP시편을 국가공인기관인 한국화학융합시험연구원(KTR)에 향균시험을 의뢰하여 향균도 3.6으로 우수한 향균력을 확인할 수 있었다.



<제조된 마스터 배치와 필름의 안정성평가서 및 성능평가서>

[최종 개발품목인 식품 포장재 6종 및 용기]

과제명	나노구조 제어 및 신공정 복합기술에 의한 방충기능 다층필름 개발				
개발기간	2011.09.29. - 2014.09.28.(3년)				
주관기관	한국생산기술연구원	수요처	CJ제일제당(주)		
참여기관	(주)에이유		한성		
수요처와 거래내역					
구분	제품명	제품사진	제품 납품처	제품 납품일	매출액(원)
1	CJ 비비고 테이크아웃 용기 및 필름 6종		CJ푸드빌 (주)	2014.01.31	1,614,140
				2014.02.28	4,452,800
				2014.03.31	2,226,400
				2014.04.30	2,226,400
				2014.05.31	4,564,120
				2014.06.30	2,504,700
				2014.07.31	2,226,400
				계	19,814,960
2	쌀국수 용기		(주)한성	2014.03.25	1,300,000
				계	1,300,000
합 계					21,114,960

[교육지도 실적]

- 1) 나자현, “전북이전 농업전문연구기관을 위한 보조인력 양성-농산물 수확 후 관리 이론, 실습”, 지역미래산업진흥원, 전북대학교, 2014.8.20
- 2) 나자현, “방역소독전문가 교육(저곡해충 관리)”, (사)한국방역협회, 고려대학교 보건과학대학, 2014. 7. 24
- 3) 이준영, “나노구조 제어 및 신 공정 복합기술에 의한 방충기능 다층필름 개발”, (사)한국바이오소재패키징협회 심포지움, 일산 KINTEX, 2013.05.29
- 4) 나자현, “식품산업의 유기적 해충관리 전략”, (사)한국바이오소재패키징협회 심포지움, 일산 KINTEX,

2013.5.29.

- 5) 이준영, “제 2차 SEM/TEM 분석 기법 강연”, 중소기업연수원, 2013.04.23.
- 6) 이준영 “제 1차 SEM/TEM 분석 기법 강연”, 중소기업연수원, 2012.11.07.
- 7) 유영선, “바이오 플라스틱 현황과 전망 : 바이오 플라스틱 1,3-Propane Diol”, 대덕특구 바이오기술연구회, 2012. 7. 18
- 8) 나자현, “식품안전관리전문가 과정 프로그램(해충 관리 및 식품 이물)”, 롯데그룹, 롯데 인재교육원, 2012.7.12
- 9) 나자현, “제6기 방역소독전문가 교육(저곡해충 관리)“, (사)한국방역협회, 고려대학교 보건과학대학, 2012.6.14
- 10) 유영선, “식품 포장재의 특성과 이용”, (사)한국장류기술연구회, 2012. 06. 12
- 11) 유영선, “패키징 산업혁신클러스터협의회 기술교류 - 바이오 플라스틱 현황과 전망”, 한국생산기술연구원, 2012. 05. 25
- 12) 유영선, “그린 심포지움, 바이오 베이스 플라스틱 전반”, 한국바이오소재패키징협회, 2012. 05. 24
- 13) 유영선, “바이오 플라스틱 현황 및 전망 - 기술, 제품, 인증제도”, 한국화학연구원, 2012. 04. 12
- 14) 나자현, “식품이물담당자전문화교육과정(이물 동정 방법 및 사례)“, 한국보건복지인력개발원, 식약청 본청 (오송), 2012.3.22
- 15) 나자현, “축산식품의 이물중 해충 관련 외부 전문가 초청 세미나(축산식품의 해충관리 방안)”, 농림수산검역 검사본부, 농림수산검역검사본부 대강당 1층 세미나실, 2012.2.24
- 16) 나자현, “제5기 방역소독전문가 교육(저곡해충 관리)“, (사)한국방역협회, 고려대학교 보건과학대학, 2011.11.24

[언론홍보]

- 1) 나자현, “불만제로-MBC”, 2014.4.2
- 2) 나자현, “먹거리X파일-채널A”, 2014.7.4.

[전시회 부스홍보 실적]



[KOREA PACK 2013 일산 킨텍스 : 2013. 05. 28 ~ 05. 31]

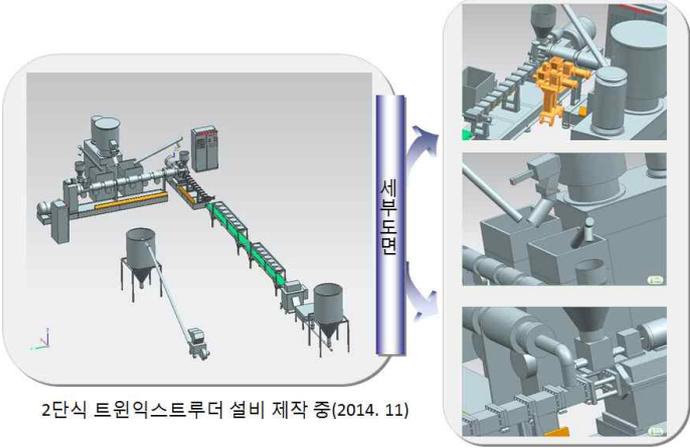


[일산 킨텍스 코리아팩 : 2012 05 22 ~ 05 24]

[친환경 테마관 : (주)에이유]

제 2 절 성과활용 계획

기술이전 계획서

이전기술명	사이드피더에 방충 M/B, 분말 추가로 인한 방충성분 고농축화 기술			
이전기업명	(주)에이유			
계약체결일	2014. 11. 02.			
기술료	선금금	미정	러닝로열티	없음
기술이전기간	2014. 11. 02 ~ 2015. 11. 01.			
기술이전 내용 및 범위	<ul style="list-style-type: none"> - 트윈익스트루더 1단식 장비를 싱글스크류, 트윈익스트루더가 혼합장치된 2단식 트윈익스트루더 장비로 교체 → 싱글스크류에서 한번, 트윈익스트루더에서 재분산되며 방충성분의 고분산화 가능 - 2단식 장비에 사이드피더 연결 → 사이드피더에 방충M/B, 분말 추가함으로 방충성분의 고농축화 가능 			
제공 자료	<div style="text-align: center;">  <p>2단식 트윈익스트루더 설비 제작 중(2014. 11)</p> </div> <ul style="list-style-type: none"> - 제조된 마스터배치에 대한 물성 및 특성 결과 자료 - 방충소재 마스터 배치의 기피제 방출에 대한 연구 자료 - 방충소재 마스터 배치의 기피성능 유지력 물성 자료 제공 			
기술이전 완료에 대한 자체평가	<ul style="list-style-type: none"> ○ 우수(O), 보통(), 미흡() * '미흡'시 보완조치 완료 후 보고서 작성 			

위와 같이 기술이전을 완료하였음을 보고합니다.

2014. 11. 02.

기술이전책임자 이 준 영 (인)

기술이전 계획서

이전기술명	나노분말을 포함한 다기능성 항균 마스터 배치 제조기법 및 방충기피제 특성분석 기술			
이전기업명	(주)에코웰			
계약체결일	2014. 11. 02.			
기술료	선급금	미정	러닝로열티	없음
기술이전기간	2014. 11. 02 ~ 2015. 11. 01.			
기술이전 내용 및 범위	<ul style="list-style-type: none"> - 은글라스 타입의 항균 마스터배치를 다양한 고분자 수지(ABS, PP, LLDPE, HDPE)와 혼합하여 항균성 및 방충기피성능 지속가능케 하는 방법 - 모든 수지에서 동등한 항균성 및 방충성을 나타낼 수 있도록하는 제품의 균일성 - 시간의 흐름에 따라 GC를 활용하여 마스터배치에서 방충 기피제 방출에 대한 계산방식 - 기피제 방출에 대한 방출 성능 지속시간 예측 			
제공 자료	<ul style="list-style-type: none"> - 항균물질과 고분자수지의 특성 자료 제공 - 방충소재에서의 방충 기피제 거동 연구 자료 등 - 소재 또는 방충 기피제의 시간 흐름에 따른 기피 성능 측정 및 계산을 통한 최적의 계산방식 제공 - 기피제에 대한 물성 및 특성 결과 자료 - 소재별 기피제 방출에 대한 연구 자료 - 방충 소재로 부터의 유지력 물성 자료 제공 - 열적, 화학적 분석 연구 자료 등 			
기술이전 완료에 대한 자체평가	<p>○ 우수(O), 보통(), 미흡()</p> <p>* '미흡'시 보완조치 완료 후 보고서 작성</p>			

위와 같이 기술이전을 완료하였음을 보고합니다.

2014. 11. 02.

기술이전책임자 이 준 영 (인)

기술이전 계획서

이전기술명	천연 추출 방충기피제가 함유된 다층필름 제조방법과 방충기피제 특성분석 기술			
이전기업명	(주)에이유			
계약체결일	2014. 11. 02.			
기술료	선급금	미정	러닝로열티	없음
기술이전기간	2014. 11. 02 ~ 2015. 11. 01.			
기술이전 내용 및 범위	<ul style="list-style-type: none"> - 압출기를 이용하여 압출 성형 공정을 통해 방충기능을 가진 필름을 제조하는 제조기술 - 제조시 발생하는 다층구조문제를 해결할 수 있는 방법 및 Multi-Layer 설비를 사용하여 중층과 실란트층에 방충 및 향균물질이 도입된 필름을 성형 제작하는 기술 			
제공 자료	<ul style="list-style-type: none"> - 향균물질과 고분자수지의 특성 자료 제공 - 방충소재에서의 방충 기피제 거동 연구 자료 등 - 소재 또는 방충 기피제의 시간 흐름에 따른 기피 성능 측정 및 계산을 통한 최적의 계산방식 제공 - 기피제에 대한 물성 및 특성 결과 자료 - 소재별 기피제 방출에 대한 연구 자료 - 방충 소재로 부터의 유지력 물성 자료 제공 - 열적, 화학적 분석 연구 자료 등 			
기술이전 완료에 대한 자체평가	<p>○ 우수(O), 보통(), 미흡()</p> <p>* '미흡'시 보완조치 완료 후 보고서 작성</p>			

위와 같이 기술이전을 완료하였음을 보고합니다.

2014. 11. 02.

기술이전책임자 이 준 영 (인)

- 기술료 징수 현황 : 해당사항 없음
- 사업화 현황 : 해당사항 없음
- 인력활용/양성 성과 : 해당사항 없음
- 경제사회 파급효과

산업지원 성과 (단위 : 건)				고용창출 성과 (단위 : 명)		
기술지도	기술이전	기술평가	합계	창업	사업체 확장	합계
1	2(예정)				2	2

* (주)에이유 : 고용창출성과(사업체확장) : 컴파운드 물성 관리연구원 1명, 기술영업 관리 1명

* (주)에이유 : 기술지도 실적 : 대상 업체 - (주)비엠씨, 방충 필름 제조 생산성이 향상된 방충 펠릿 제조 관련 기술지도

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

- 농산물 원료 및 가공식품에서의 생물학적 위해요소(미생물, 곤충)의 피해는 과거의 양적, 질적인 손실로 인한 피해를 넘어 현재에는 제조 기업의 이미지 훼손에 이은 매출급감에 이르기 까지 과거의 직접적인 손해이상으로 간접적인 피해가 증가하였다.
- 식품제조, 가공기업은 생물적 위해요소에 의한 직, 간접적인 손실인 전체 생산량의 10~20%를 차지하는 피해를 줄이기 위해 경작지, 저장시설, 생산시설에 초점을 맞추어 방제 전략을 사용하였으나, 현재에는 이러한 농산물 원료나 이를 이용한 식품을 직접적으로 소비하는 소비자의 식품에 대한 안전성 요구가 증가됨에 따라 제품에서 생물학적 위해요소가 발견되었을 때 이에 대한 강력한 보상(금전적 보상)을 요구하고 여론 조성이 용이한 점(인터넷, 스마트폰기기, SNS 등)을 이용하여 기업이미지 훼손, 신뢰도 저하, 해당 기업의 타 제품까지 매출저하를 유발할 수 있다 점을 확인하였으며 또한 정부기관의 식품 안전성 확보를 위한 법령 확대 등으로 소비자 식품이물을 차단할 수 있는 근본적인 대책을 강구하는 품질경영에 초점을 두고 있다.
- 식약청 발표에 의하면 2012년 식품이물 소비자 클레임 신고는 전체 4,733건으로 이 중 2,343건이 벌레에 대한 신고로 전체 이물신고의 50% 정도가 생물학 위해요소(벌레)에 기인하였으며 이 중 대략 60~70%가 유통, 보관, 소비자 보관 사용 시 오염이 일어난 것으로 추정되고 있다. 원료, 제조단계에서 발생하는 생물학적 위해요소의 오염보다 유통, 보관단계에서 발생하는 생물학적 위해요소의 오염이 훨씬 커짐에 따라 농산물, 식품관련기업은 유통, 보관 단계에서 생물학적 위해요소의 침입, 오염을 막기 위해 질긴 포장재질 개발, 포장지 두께 증가 등 신포장 개발을 진행하고 있으나 온난화로 인하여 천공성(포장지를 뚫을 수 있는) 해충의 계절적 특성 소멸(개체수 증가, 연중 지속적 발생), 이산화탄소 배출제한 등으로 포장지 재질(고밀도)개발, 두께증가 관점의 신포장 개발이 한계에 부딪히게 되었다. 이러한 현 상황에서 곤충과의 공진화 관계를 통해 생산된 식물(한약재 등 식용식물)의 2차 대사물질을 추출, 이를 이용한 포장 개발은 많은 부가적인 문제를 해결하며 생물적 위해요소를 효과적으로 차단할 수 있는 방법으로 현재 농산물 원료, 제조식품, 포장관련 기업의 관심과 수요가 크게 늘어났다.
- 미국, 일본, 캐나다 등 선진국에서 방충용 식품 포장재에 관한 연구가 일부 진행되어지고 있으나 아직은 눈에 띄는 결과를 얻고 있지 못한 실정이며, 연구분야도 식품에 피해를 입히는 해충의 생태학적 연구 및 해충에 대한 기초적인 메카니즘을 분석하는 연구가 주로 진행되고 있는 상황이다. 대부분의 연구가 포장재 외적인 측면에서 해충 생태학적 측면과 이를 방제하고자 하는 해충 기피제에 대한 연구만이 소수 이루어지고 있으며, 식품에 대한 이물문제는 식품기업이미지 및 매출과 직결되는 문제이므로 자체적 노력을 통한 식품 내 이물 유입 방지 노력이 이루어지고 있으나, 현재까지도 포장재 개발을 통한 해충방지 기술은 미약한 실정이다.

※ 해외 방충포장 관련 연구 현황(출처, 식약청 연구보고서, 2009년)

제 7 장 연구시설·장비 현황 : 해당사항 없음

제 8 장 참고문헌

- [1] Sedlakova, J., Kocourkova, B., Lojkova, I., Kuban, V., 2003, Determination of essential oil content in caraway (*Carum carvi* L.) species by means of supercritical fluid extraction, *Plant Soil and Environment*, 49(6): 277-282
- [2] Kligler, B., Chaudhary, S., 2007. Peppermint oil, *American Family Physician*, 75(7): 2027-1030
- [3] Yoon, C. M., Kang, S. H., Jang, S. A., Kim, Y. J., Kim, G. H., Repellent Efficacy of Caraway and Grapefruit Oils for *Sitophilus oryzae* (Coleoptera: Curculionidae)
- [4] Changju, Y., Mitrofanov, V. G., Zhihui, Y., Wangxi, D., Hongyu, Z., 1997. Genetic analysis of new mutants in *Plodia interpunctella* Hübner, *Genetika*, 33(12): 1722-1723
- [5] McVean, R. I. K., Sait. S. M., Thompson, D. J., Begon. M., 2002. Effects of resource quality on the population dynamics of the Indian meal moth *Plodia interpunctella* and its granulovirus, *Oecologia*, 131(1): 71-78
- [6] Mullen, M. A., R. T. Arbogast., 1977, Influence of substrate on oviposition by two species of stored-product moth, *Environ entomol.* 6: 641-642
- [7] Huang. F. N., Subramanyam, B., 2004, Behavior and reproductive effects of ultrasound on the Indian meal moth, *Plodia interpunctella*, *Entomologia Experimentalis Et Applicata.* 113(3): 157-164
- [8] Mullen, M. A., Wileyto, F., P., Arthur, F. H., 1998, Influence of trap design and location on the capture of *Plodia iterpunctella*(indian meal moth) (Lepidoptera: Pyralidae) in a release-recapture study, *Journal of Stored Products Reserch*, 34(1): 33-36
- [9] Locatelli, D. P., Garavaglia. E., 1995, Susceptibility of products of chocolate industry to the attack of *Ephestia cautella*(Walker) and *Plodia interpunctella*(Hübner) (Pyralidae: Phycitinae). *Industrie Alimentari.* 34(341): 988-991
- [10] Kikukawa, S., Kubota, H., Ohkouchi, H., Tateiwa, K., 1998, The effect of temperature and light pulses on the induction of diapause in the Toyama strain of the Indian meal moth, *Plodia iterpunctella*, *Physiological Entomology*, 23(3): 24-254

- [11] Rejendran, S., 1999, Detection of insect infestation in stored food commodities, Journal of Food Science and Technology-Mysore, 36(4): 283-300
- [12] Kitto. G. B., Tomas, P. W., Lemberg, J., Brader, B., Burkholder, W., 1996, Immunoassays for Residue Analysis, 621: 281-291
- [13] Rejendran, S., 1999, Detection of insect infestation in stored food commodities, Journal of Food Science and Technology-Mysore, 36(4): 283-300
- [14] Allotey, J., Goswami, L., 1994, Damage caused to maize and groundnuts by the moths *Plodia interpunctella* and *Ephestia cautella*(Wlk) and control using local plant materials, Insect Science and Its Application, 15(3): 323-329
- [15] Hou, X. W., Fields, P., Taylor W., 2004, The effect of repellent on penetration into packaging by stored-product insects, Journal of Stored Products Reserch. 40(1): 47-54
- [16] 손진, 류문일, 2000, 건조식품저장에서의 해충문제, 자연자원연구, 8: 193-212
- [17] Csuk, R., Niesen, A., 2004, Synthesis and biological evaluation of a “natural” insect repellent, Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemica Sciences, 59(8): 934-942
- [18] 배영수, 2001, 수목 추출성분을 이용한 식품포장용 골판지 천연 방충처리제 개발, 임산에 너지, 20(2): 9-19
- [18] Jun-Kyu Park, Dong-gon Kim, Changyong Choi, Mi-Kyeong Jang[†], and Jae-Woon Nah Preparation and Characterization of the Histidine-graft-Low Molecular Weight Water-Soluble Chitosan as a Gene Carrier
- [19] Bruno Kolb and Lelie S. Ettre, “Static Headspase-Gas Chromatography”, Theory and Practice
- [20] Restek, “Technical Guide”
- [21] G. Allodi. et al., Phys. Rev. B 56, 6036 (1997); Phys. Rev. B 57, 1024(198); Phys. Rec. Lett. 81, 4736 (1998)
- [22] M. K. Gubkin et al., TETP lett. 60, 56 (1994); J. Mag. Magn. Mater. 154, 351 (1996)
- [23] Pedroso, A. G., Rosa, D. S., 2005, Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends, Carbohydrate Polymers, 59, 1-9
- [24] Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., Billiaderis, C. G., Ogawa, H., Kawasaki, N., 1997, Carbohydrate Polymers, 33, 227-242
- [25] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., Rosa, M. D., 2008, Biodegradable polymers for food packaging: a review, Trends in Food Science & Technology, 19, 634-643