

RS-2021  
-IP321047

보안 과제( ), 일반 과제( O ) / 공개( O ), 비공개( ) 발간등록번호( O )  
고부가가치식품기술개발사업 2023년도 최종보고서

발간등록번호

11-1543000-004627-01

김치의  
수출  
경쟁력  
강화를  
위한 탈취  
포장소재  
및  
응용제품  
개발

2024

농림식품기술기획평가원  
농림축산식품부

# 김치의 수출 경쟁력 강화를 위한 탈취 포장소재 및 응용제품 개발

2024.05.30.

주관연구기관 / 세계김치연구소  
공동연구기관 / (주)네고팩  
공동연구기관 / 서울여자대학교

농림축산식품부  
(전문기관)농림식품기술기획평가원

제출문

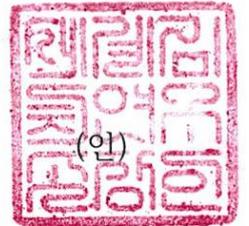
## 제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “김치의 수출 경쟁력 강화를 위한 탈취 포장소재 및 응용제품 개발”(개발기간 : 2021.04.01 ~ 2023.12.31)과제의 최종보고서로 제출합니다.

납본일자 '24.05.30.

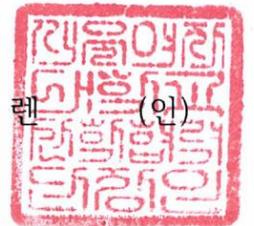
주관연구기관명 : 한국식품연구원부설 세계김치연구소 (대표자) 장 해 춘 (인)



공동연구기관명 : (주)네고팩 (대표자) 이 보 영 (인)



공동연구기관명 : 서울여자대학교 산학협력단 (대표자) 홍 헬 련 (인)



주관연구책임자 : 유 승 란

공동연구책임자 : 이 보 영

공동연구책임자 : 민 세 철

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 열람에 동의 합니다.

최종보고서										보안등급	
										일반[√], 보안[ ]	
중앙행정기관명		농림축산식품부			사업명		사업명			고부가가치식품 기술개발사업	
전문기관명		농림식품기술기획평가원			내역사업명		내역사업명			식품 품질·안전 기술개발	
공고번호		농축2021-19호			총괄연구개발 식별번호		321044-3			연구개발과제번호	
					연구개발과제번호		RS-2021-IP321047				
기술 분류	국가과학기술 표준분류	LB1705	60%	LB1703		30%	LB1708		10%		
	농림식품과학기술분류	RC0404	60%	PA0104		30%	PA0303		10%		
총괄연구개발명		국문	식품포장 재활용 용이성 향상을 위한 유니소재 및 종이기반 식품 용 포장소재 개발 및 제품화								
		영문	-								
연구개발과제명		국문	김치의 수출 경쟁력 강화를 위한 탈취 포장소재 및 응용제품 개발								
		영문	Development of deodorizing packaging materials and applied products to strengthen the export competitiveness of kimchi								
주관연구개발기관		기관명		세계김치연구소		사업자등록번호		129-82-10881			
		주소		(우61755)광주광역시 남구 김치로 86(임암동)		법인등록번호		130122-0001269			
연구책임자		성명	유승란		직위	-					
		연락처	직장전화	-		휴대전화	-				
			전자우편	-		국가연구자번호	-				
연구개발기간		전체		2021. 04. 01 - 2023. 12. 31(33개월)							
		단계	1단계	2021. 04. 01 - 2022. 12. 31(21개월)							
			2단계	2023. 01. 01 - 2023. 12. 31(12개월)							
연구개발비 (단위: 천원)		정부지원 연구개발비		기관부담 연구개발비		그 외 기관 등의 지원금		합계			연구개 발비 외 지원금
		현금	현금	현물	현금	현물	현금	현물	현금	현물	합계
총계		807,000	4,300	115,100	-	-	-	-	811,300	115,100	926,400
1단계		1년차	220,000	-	35,000	-	-	-	220,000	35,000	255,000
		2년차	293,500	-	42,200	-	-	-	293,500	42,200	335,700
2단계		1년차	293,500	4,300	37,900	-	-	-	297,800	37,900	335,700
공동연구개발기관 등		기관명	책임자	직위	휴대전 화	전자우편	비고				
							역할	기관유형			
공동연구개발기관		(주)네고팩	이보영	-	-	-	수요	중소기업			
		서울여자대 학교 산학협력단	민세철	-	-	-	공동	대학			
연구개발담당자 실무담당자		성명	이현규		직위	-					
		연락처	직장전화	-		휴대전화	-				
			전자우편	-		국가연구자번호	-				

이 최종보고서에 기재된 내용이 사실임을 확인하며, 만약 사실이 아닌 경우 관련 법령 및 규정에 따라 제재처분 등의 불이익도 감수하겠습니다.

2024년 05월 30일

---

연구책임자: 유 승 란



주관연구개발기관의 장: 한국식품연구원부설 세계김치연구소 장 해 춘



공동연구개발기관의 장: (주)네고팩

이 보 영



공동연구개발기관의 장: 서울여자대학교 산학협력단 홍 헬 렌



농림축산식품부장관·농림식품기술기획평가원장 귀하

---

## 〈 목 차 〉

1. 연구개발과제의 개요 .....	5
2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행내용 .....	17
3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도 .....	56
4. 목표 미달 시 원인분석 .....	145
5. 연구개발성과 및 관련 분야에 대한 기여 정도 .....	148
6. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획 .....	149

# 1. 연구개발과제의 개요

## 1) 연구개발의 개요

### ○ 김치 수출의 성장세

- KATI 농식품수출정보에 제시된 자료에 의하면 김치의 수출 규모는 2016년 78,900천 불에서 2020년 144,512천 불까지 최근 5년간 꾸준히 증가하는 추세이며, 특히 2019년 104,992천 불 대비 2020년은 144,512천 불로 137%이상의 수출 증가를 나타내었음
- 이는 한류 문화의 확산 및 김치의 우수한 건강기능성 그리고 COVID-19의 영향으로 김치 수출 무역수지의 상승이 발생하고 있음
- 이에 발맞추어 김치 수출 시 김치포장의 상품성 유지를 위한 기능성 포장 기술의 수요가 증가하고 있음



그림. 김치 수출 현황

\* 농식품수출정보(<https://www.kati.net/product/basisInfo.do?lcdCode=MD161>)

### ○ 김치 수출 시 애로사항

- 포장팽창 발생
  - 김치는 살균과정을 거치지 않고 저장 및 유통되기 때문에 미생물에 의한 발효과정이 진행되어 발효 대사 가스가 생성됨
  - 김치의 발효과정에서 생성되는 가스는 포장 내에서 축적되어 압력발생이나 부피 팽창으로 인해 미관의 저하를 가져오고 심한 경우 용기의 누설이나 파손을 초래함
- 김치냄새 누출 발생
  - 김치의 냄새는 allium species에서 유래하는 황을 함유하고, 자극적인 향을 포함하고 있음
  - 김치의 유통 중 김치 냄새 성분이 포장재에 배거나, 포장 외부로 유출되어 소비자들의 기호도 저하를 유발함
  - 특히, 김치냄새는 특유의 강한 향이 있어 향이 익숙하지 않은 외국인에게는 거부감을 일으킬 수 있고 판매 진열대의 진열, 구매 접근성을 방해하는 요소로 작용함

○ 애로사항 해결을 위한 포장 기술 현황

- 포장 팽창 방지 기술
- 포장 팽창 문제를 해결하기 위해 이산화탄소 흡착/배출 기능을 가진 포장 기술은 상품화된 제품에서 많이 사용되고 있으며, 주로 가스흡수제와 가스밸브, 멤브레인 필터 및 핀홀을 이용한 기술을 적용하고 있음
- 하지만 가스제어 기술들을 김치 포장에 적용함에도 불구하고 김치 수출 시 김치의 발효로 인해 발생하는 가스가 축적되어 포장의 팽창 및 파손, 김치 냄새 배출 등의 문제가 아직도 빈번히 발생하면서 경제적 손실이 발생하고 있음
- 가스 흡수제를 적용한 김치포장은 유통 초기 팽창 방지에는 효과적이거나 지속적인 가스 발생으로 흡수제의 능력을 초과할 경우 쉽게 팽창 또는 파손이 발생할 수 있음
- 가스밸브, 멤브레인 필터, 핀홀의 기술을 적용한 제품의 경우 냄새가 밖으로 누출되어 소비자들에게 기호도 저하를 가져오며, 특히 외국인 소비자는 김치의 향에 민감하게 반응하여 수출 시 문제가 되고 있음



그림. 상업화된 팽창 방지 형태

- 김치냄새 탈취 기술
- 냄새 제거용으로 사용되는 탈취제는 안전성, 제조공정, 비용 등의 문제점이 있음
- 특히, 활성탄 소재를 사용한 sachet 형태의 포장을 사용해 이취를 저감하는 경우에는 김치 포장의 가격 상승은 물론 김치의 포장 공정에 sachet을 부착할 새로운 장치나 인원 투입 등의 경제성 문제가 있음
- 현재 상업화된 김치 제품 중에 냄새의 탈취 기능이 부착된 포장은 없으며, 유통 중인 대부분의 김치 포장은 판매 진열대에서 김치 냄새 누출이 있어 소비자뿐만 아니라 제조/유통업에 김치 인식개선을 막고, 판촉에 어려움을 주는 요소로 작용하기 때문에 이를 해결하기 위한 탈취 포장 기술 개발이 필요함

○ 가스팽창 방지 및 탈취 기능성 복합 포장 기술의 필요성

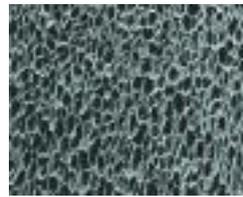
- 김치의 저장 및 유통 과정에서 발생한 가스로 인한 포장의 팽창 및 파손을 방지하기 위하여 적용되는 가스 제어 기술의 경우 포장 팽창 문제를 해결할 수 있는 장점이 있지만 그 과정에서 냄새 성분도 같이 외부로 배출되어 소비자의 기호도를 저하시키는 문제가 있음
- 따라서, 이러한 문제를 완벽하게 해결하기 위해서는 각각의 기술을 따로 적용하는 것이 아니라 기술의 융합을 통한 다기능성 김치 포장 기술 개발 및 적용이 필수적임
- 다양한 기능을 동시에 포장 소재에 부여하기 위해서는 별도의 공정 및 설비가 요구되므로 포장 공정에 필요한 비용이 높고, 또한, 각 기술을 융합하는 과정에서 기능이 소실되거나 저하되는 문제가 발생할 수 있음
- 본 과제에서는 포장 공정의 비용을 낮추고 김치 수출시 발생하는 애로사항인 포장팽창과 김치냄새 누출을 동시에 해결하는 복합 기능성 포장 기술을 개발하고자 함

○ 본 과제 개발의 필요성

- 기존에 사용하고 있는 PE foam liner는 단순히 폴리에틸렌에 azo계 화학발포제 또는 부탄가스 등을 사용하여 물리적으로 발포시킨 발포시트를 적당한 크기로 재단하여 단순히 피착물 사이의 쿠션성, 완충성, 차단성 등을 제공하는 기능을 가지고 있는데, PET 용기와 뚜껑 부위를 폼이 가지고 있는 탄성률을 이용하여 캡을 닫았을 때 폼 liner가 용기입구를 밀착시키는 단순 기능만을 가지고 있어 김치 발효 시 발생하는 이취를 제거하는 기능이 미흡함
- 또한, 발효식품의 저장 용기에서 기존의 PE 발포 liner의 경우 발효가스의 양이 과다할 때 발포 liner의 기공 셀 사이로 김치냄새가 외부로 유출되거나 김치액의 누액이 발생함
- 따라서 김치포장용기의 뚜껑에 사용되고 있는 발포 폼 liner의 구조와 향균, 이취흡착기능을 가진 다층구조의 liner, 복합 다층구조의 PE film을 개발하여 이취 제거 및 흡착기능을 가진 김치포장용기의 lid와 필름과 이를 PET 또는 Nylon 필름과 합지한 스탠딩 파우치타입의 포장재를 개발하여 포장의 고급화를 통한 김치제품의 경쟁력 향상이 필요함



PE 발포 폼 liner



PE 발포 폼 SEM 이미지



PE 발포 폼 liner 포장용기

○ 본 과제 개발 기술의 경제성

- 김치 수출 급증과 한류 문화 확산에 따른 현지인들의 김치 선호 증가 등으로 인해 김치 수출 및 수출용 김치포장의 수요가 꾸준히 증가하고 있지만 김치 수출 시 포장의 팽창과 김치 냄새 누출로 인한 문제는 김치의 상품성 저하에 영향을 미치고 있어, 김치 수출의 위협적인 요인으로 작용하고 있음
- 또한, 김치 포장의 팽창으로 인해 발생하는 외형적인 변화는 상품성 저하 및 폐기 또는 반품 등으로 유통 및 제조업 종사자들에게 경제적 손실을 미치고 있음
- 이에 팽창 방지를 위해 김치포장 용기나 파우치에 핀홀 밸브를 부착하는 등의 방법들이 제시되고 있지만, 이러한 방식들은 제조원가의 상승과 포장 효율의 저하를 초래하고 있음
- 또한, 팽창 방지 및 탈취 기능성 부여를 통한 시장경쟁력 강화 방안으로 별도의 탈산소제거제 파우치를 부착하는 등의 방법은 부가적인 생산 공정 추가와 인력 투입으로 인한 생산원가 상승을 초래하고 있음
- 따라서 발포 폼 liner, 향균, 이취흡착기능을 가진 다층구조의 liner, 이취제거 및 흡착기능을 가진 lid와 스탠딩 파우치타입의 포장재를 개발하여 생산원가 절감 및 매출 향상이 필요함

○ 김치산업육성 정책과 본 과제의 부합성

- 2018년 11월에 수입김치 확대에 대응하고 국산김치 경쟁력 제고를 위한 “김치산업육성 방안” 마련을 목적으로 소비자, 생산자, 유관기관들이 모여 간담회를 진행하였음
- 간담회의 의견을 모아서 김치산업육성 방안을 마련하였고 수입김치에 대응하는 국산김치의 품질경쟁력을 높이기 위한 방안을 마련, 추진하기로 하였으며, 본 연구 과제가 이에 부합하여 수입김치에 대응하고 국내김치의 품질경쟁력을 높여 수출 확대에 기여할 것으로 기대함
- 본 과제는 김치 수출시 포장 팽창과 김치 냄새 누출로 인해 김치 상품성 저하 및 폐기, 반품으로 인한 경제적 손실 발생을 미연에 방지하고자 고부가가치식품기술개발사업의 지정응모과제로 실시함
- 수출 시 김치 포장 내 가스의 적정 농도를 조절하여 유통 품질 개선 가능한 포장 기술이 적용된다면, 현재 수출대상국 맞춤형 상품개발 혹은 수출다변화를 할 수 있는 기회가 증가할 것으로 보이며 김치 포장에 탈취 기능을 부여함으로써 판매국의 소비자들로부터 부정적으로 인식되어 왔던 김치 냄새의 문제로부터 벗어나 홍보 기회와 판촉행사 등을 통한 접근성을 높일 수 있음

- 또한 수출용 김치 포장에 대한 기술 개발은 중소기업제조업 등에 성장 기회를 제공할 수 있으며, 원천기술 확보를 함으로써 기능성 식품 포장 기술의 자립과 포장산업의 동반 성장을 가져갈 수 있음

## 2) 연구개발 대상의 국내외 현황

### ○ 유통시장에서 사용 중인 김치포장 현황

- 김치 제품의 포장 형태는 일본은 진공 비닐 포장, 미국은 통조림, 홍콩과 태국은 진공 비닐 포장과 플라스틱 용기 형태로 많이 판매되고 있음
  - \* 한국농수산식품유통공사, 김치 수출 호조세에 따른 주요국 김치 소비 현황 분석, 2020
- 프랑스의 경우 소비자가 가장 선호하는 김치 제품 포장 방식은 쉽게 여닫을 수 있고 가벼운 플라스틱 용기나 알루미늄 지퍼백 포장 제품을 선호함
- 현재 유통 중인 김치 포장 소재 종류를 살펴보면 유리병 및 도자기, 플라스틱 용기, 합성수지 필름 등을 이용한 다양한 소재들이 활용되고 있음
- 유리병 및 도자기는 포장재 특성상 가스 차단능이 뛰어나 김치의 향과 맛을 잘 보존하며 고급스러운 소재이기 때문에 포장된 상품의 가치를 높일 수 있지만, 다른 소재에 비해 유통 중 파손될 우려가 커서 취급이 번거롭고 단가가 높아 경제성이 떨어지는 단점이 있음
- 플라스틱 용기는 다른 포장 소재에 비해 단가가 저렴하여 우수한 경제성을 가지고, 소재가 가볍고 쉽게 파손되지 않아 유통이 용이하여 김치 포장에 많이 사용되는 소재 중의 하나임. 하지만 김치 발효 중 생성되는 가스에 의한 김치 냄새 누출 등이 문제가 되어 탈취 포장 기술 연구가 지속적으로 요구되고 있음
- 합성수지 필름은 다양한 식품에 적용할 수 있도록 크거나 모양 등의 성형이 쉽고 식품 특성에 따라 다층필름(예: Ny/LDPE, PE/AL/PA 등)에 적용할 수 있는 소재의 다양성이 있어서 김치 포장재(특히 파우치 형태)로 많이 사용되고 있음. 그러나 김치의 발효대사 가스가 축적됨으로 인해 포장이 팽창하고 파손되기 쉬운 단점이 있음

표. 김치 포장의 종류(소재 및 제형 포함)

종류	재질	특징	제품 사진
연성포장	PET+PP PET+PE	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2kg 이상 대용량 김치 포장으로 사용</li> </ul>	
	PET+Al+PE(PP) PET+Ny+Al+PE PET+Ny+Al+PP PET+VMPET+PE	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1kg 이하의 김치 포장으로 사용</li> <li>• 흡수제를 사용</li> <li>• 일부 one-way밸브를 사용</li> </ul>	
강성포장	PET(Body)+PE PET(Body)+PP PP(Body)+PE	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 대용량 김치포장용기로 사용</li> </ul>	
	PET+Al	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 소용량 김치포장 용기로 많이 이용됨</li> <li>• 플라스틱과 금속의 조합형태</li> <li>• 밸브가 달려있음</li> </ul>	
	PET+PE PET+PP PP+PE	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 소용량 김치포장 용기로 많이 이용됨</li> <li>• 업체별로 기능성을 부여하는 방식이 다름</li> </ul>	
	Glass+metal	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 소용량 김치포장 용기로 많이 이용됨</li> </ul>	

\* 현지방문조사(Vons, Whole Foods, Sprouts Farmers Market 2017.11)

○ 지식재산권현황

- 기능성 포장의 특허 현황을 다음과 같은 용도별 키워드로 살펴보았음. 검색 내역은 2021년 1월을 기준으로 작성되었음
  - ① [용도 1 = 포장, 패키징, 패키지, 용기, pack, pouch]
  - ② [용도 2 = 흡수제, 선도유지제, 산소, 이산화탄소, 탈취, 밀폐, 배출]
- 기능성 포장(팽창 및 탈취)의 특허출원 건 수를 확인한 결과 국내 6,739건의 출원이 검색되었으며, 국외에는 26,794건의 특허 출원이 있었음
  - \* 특허정보넷, 키프리스
- 국내 기능성 포장 특허는 기능성 포장의 전체 비중의 약 25% 를 차지하고 있으며, 김치의 기능성 포장의 경우, 한국이 전체의 약 45%를 차지하고 있음

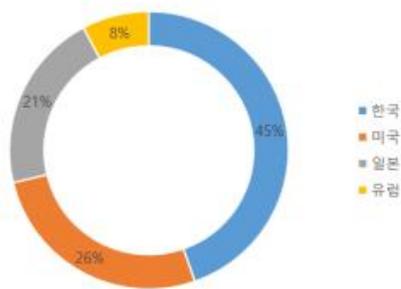


그림. 기능성 김치 포장의 나라별 특허 비율

- 연도별로 출원 건수를 살펴보면, 1998년부터 검색한 결과로 2018년까지는 지속적으로 출원이 증가하는 추세를 확인할 수 있음
- 이는 기능성 포장 시장의 성장과 연관이 있을 것으로 보이며, 기능성 포장 시장은 2020년에 175억 달러였으며, 2026년까지 251.6억 달러에 이를 것으로 예상되며 2021-2026년 예측 기간 동안 CAGR 6.78%의 성장을 보일 것으로 전망되고 있음
- 김치 포장의 팽창 및 탈취 기술은 Active packaging에 포함되며, 이 분야의 비중 확대를 보아 향후 포장산업에서 중요한 역할을 할 것으로 보임

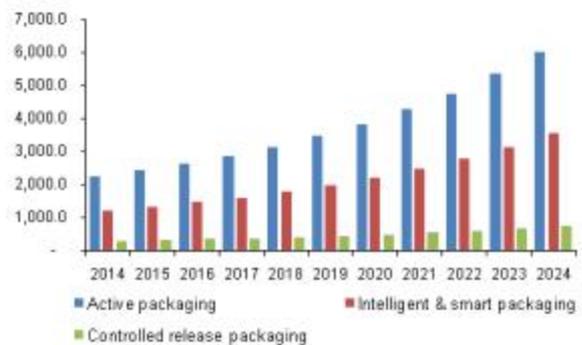
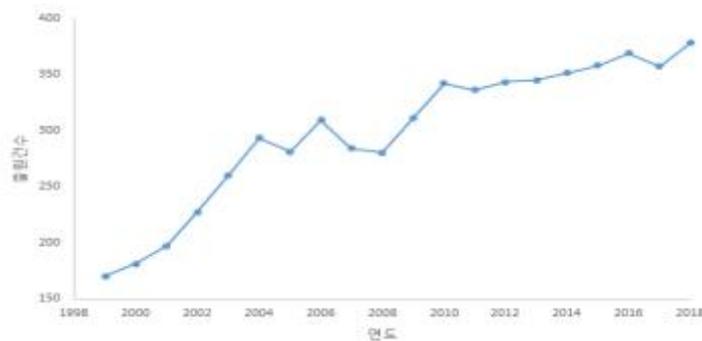


그림. 기능성 포장의 현황 및 출원 건 수

\* Moder intelligence, ACTIVE AND INTELLIGENT PACKAGING MARKET - GROWTH, TRENDS, COVID-19 IMPACT, AND FORECASTS (2021 - 2026)  
 \* Nano-enabled Packaging Market Analysis By Technology By Application And Segment Forecasts To 2024

○ 팽창방지 및 탈취 기능성 포장의 연구 동향

- 포장팽창 방지 연구 동향
  - 현재 유통 중인 김치 포장 대부분이 김치의 유통 및 저장 중 안전성 및 상품성 유지를 위해 가스흡착제를 포장용기 내에 부착하거나, 과잉으로 생성된 가스를 방출하여 김치포장의 파손의 문제점을 해결하고 상품성을 유지하고 있음
  - 잔존가스 흡수/배출을 위한 연구는 활발히 진행 중이나 김치 포장에 대한 활용 및 응용에 관해서는 현재 유통 중인 김치 포장에 일부 적용되고 있는 실정임
  - 김치의 가스 제어를 위한 대표적인 포장 방법은 가스 흡수제, gas-valve 적용, 천공/비천공 등이 연구되었으며, 가스 흡수의 경우 물리/화학적 방법 등으로 구분되어있음
  - 가스 배출을 위한 방법으로 Yu 등 (2014)은 링 타입 고무막을 적용하여 중앙 개폐형 가스배출 밸브를 개발하였으며, Jeong 등 (2019) one-way 가스 밸브를 활용한 가스 제어 연구를 수행하였음
  - 또 다른 가스 배출 방법으로 필름의 투과성을 이용한 방법으로 Larsen 등 (2013), Golestan 등 (2015)의 핀홀, 천공, 비천공 Lee 등 (2017)을 통한 연구가 수행되었음
  - 가스 흡수 방법으로 물리적 흡착제(제올라이트, 활성탄 등) Jaisan (2018)등, 화학적 흡착제 Lee 등 (2020) 이용하여 포장재 내 가스 조절 연구가 수행되었음
- 탈취 연구 동향
  - 상용화된 김치 포장의 경우 팽창을 방지하기 위한 가스배출 과정에서 김치 냄새도 외부로 동시에 배출되는 문제가 있음
  - 공기 중에 부유하거나 섬유 물질 등에 흡착되어 있는 형태의 냄새 물질을 제거하기 위해 주로 물리적 흡착 방법을 이용하거나 향이 강한 물질을 분사·첨가하여 원인 냄새 물질을 차폐하는 masking 방법이 탈취 기술에 주를 이루고 있음
  - 식품의 냄새가 포장 외부로 배출되는 것을 방지하기 위한 목적으로 개발된 포장 제품으로는 다층접합필름을 사용하여 기체 투과도를 낮추거나, 용기 뚜껑 부분에 실리콘 패킹을 삽입하여 용기의 밀폐력을 높인 형태에 그치고 있음
  - 특히, 탈취 물질을 플라스틱 수지와 혼합하여 마스터배치, 필름, 용기 등으로 압출 가공해낸 제품은 희박한 실정이며 특히 김치 포장에 적용된 경우는 미비한 실정임
  - 김치 냄새를 저감하기 위한 연구를 살펴보면 Ham 등 (2015)은 천연소재에서 유래한 폴리페놀 화합물을 적용하였음
  - 유통 중 김치 포장에서 누출되는 김치 냄새 문제를 해결하기 위해 국내에서는 기능성 포장 기술 연구를 활성화하고 있으나, 상업적으로 활용하기에는 경제적으로 활용성이 떨어지는 문제가 있음
  - 이러한 문제를 해결할 수 있는 김치 냄새 탈취 기능성 포장 용기가 필요함에도 불구하고 현재 상용화된 기술은 없는 실정임
  - 기존 [농림축산식품부 지원 가스투과제어 및 탈취기능이 복합화된 김치포장용 친환경 비천공필름 개발] 과제는 비천공필름에 탈취기능 복합화를 위하여 김치의 냄새 성분을 특정 짓지 않고 베이킹소다, 숯, 녹차, 커피 등을 이용한 탈취 효과를 연구하였던 것과 달리 본 연구과제에서는 개별 김치 냄새 성분들이 갖는 냄새 강도 및 전체 김치 냄새 중 차지하는 비율에 따라 주요 냄새 성분을 선정하고 타겟 물질을 물리적·화학적으로 제거할 수 있는 탈취 물질을 사용하여 김치 냄새 탈취 성능을 극대화하고자 함
- 나노기술을 활용한 가스제어 및 탈취 기술
  - 전 세계 나노 물질 적용 패키징 시장의 규모는 2015년 237억 달러에서, 2024년에는 663억 달러에 이를 것으로 예상되고 있음
    - \* Grand View Research, 2016
  - 이는 나노 사이즈의 입자 크기로 인해 상대적으로 높은 비표면적과 고유의 물리적, 광학적 및 화학적 특성을 나타내는 나노 물질이 그 종류에 따라 포장 소재의 유연성, 내구성, 내열성 및

차단성 등 기본적인 특성을 개선할 수 있어서 복합 소재(composite) 형태로의 응용 가능성이 크기 때문에 적용 가능성이 뛰어남

- 나노 소재의 부정적인 방향으로서는 신체에 문제를 일으킬 수 있는 요소 존재하는데, 이는 호흡이나 피부를 통해 쉽게 인체로 들어올 수 있고 세포막까지 자유롭게 투과하여 체내에 들어갔을 때 분해되지 않아 축적될 가능성이 있음
- 아직 건강에 어떤 방향으로 영향을 미칠지 밝혀지지 않은 경우도 많으므로 체내에 언제 어떠한 경로로 침투될지 모르기 때문에 식품 포장재 제조에 적합하도록 식품 첨가물로 허가된 물질이어야 함
- 나노 소재를 접목한다면 접촉 면적을 높여 효과적인 김치 이취 제거 혹은 가스 제어 효율 등을 높일 수 있음
- 최근 각광받고 있는 무기소재 중 하나인 산화아연(zinc oxide, ZnO)은 무독하고 항균 및 탈취 기능을 가지고 있으며 이산화 타이타늄(titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>)에 비해 가격이 저렴하여 탈취 소재로 활용 가능함
- 나노 물질을 혼입한 복합필름 소재 연구사례로 나노 크기 ZnO 첨가에 따른 LDPE 소재의 특성(열적 특성, 산소·수분 차단능, 광학적 특성) 변화를 평가하였고, 나노 크기 ZnO 첨가에 따른 LDPE의 주요 물성 변화는 관찰되지 않아 가공성과 포장 성능은 유지하면서 항균능을 부여할 수 있는 복합필름으로서의 가능성을 확인한 연구 사례가 있음(연세대학교)
- 기존의 포장 형태 및 소재 등에 나노기술을 접목함으로써 김치 가스 제어 및 탈취를 위한 기술 개발이 필요함
- 결론적으로, 김치 수출시 포장 팽창과 김치 냄새 누출을 방지하기 위한 연구는 있으나, 상업적으로 적용된 경우가 미비한 실정이므로, 수출용 김치 포장용기 개발을 함으로서 김치 수출시 발생하고 있는 김치의 상품성 저하 및 경제적인 손실과 같은 문제를 해결하고자 함

### 3) 선행연구의 내용 및 결과

#### (1) 주관기관: 세계김치연구소

##### 가. 과제 수행을 위한 제반 타당성

- 세계김치연구소는 김치 관련 분야의 연구개발을 종합적으로 수행하는 정부 출연 연구기관으로 김치의 고유 특성 및 저장 중 특성 변화를 분석 할 수 있는 장비와 시설, 그리고 분석법을 보유하고 있음
- 또한, 본 과제를 수행할 세계김치연구소의 포장 개발 연구팀은 다양한 기능성 김치 포장 개발 연구를 수행해왔으며, 포장 소재 개발 및 특성 분석을 위한 관련 장비 및 시설을 보유하고 있음

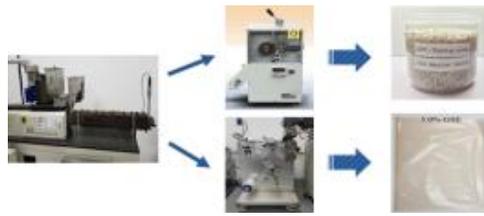


그림. 기능성 마스터배치(상) 및 필름(하) 제조를 위한 Twin Screw Extruder



그림. 기능성 포장 소재 특성 분석을 위한 대표 연구 장비

##### 나. 김치 포장 관련 선행연구의 내용 및 결과

- 본 연구팀에서는 포장 내 이산화탄소 제어를 위하여 비천공 파우치, one-way 가스 밸브, 이산화탄소 흡착 기능성 물질이 함유된 마스터배치 및 필름을 개발하였음. 또한 산소로 인한 김치의 품질저하를 방지하기 위하여 비금속류 산소 제거 물질을 사용한 기능성 사쇄, 고농도 마스터배치(50wt%) 및 필름 7조성(5~40wt%)을 개발하였음
- 또한, 항균, 항산화 효과를 위해 기존 사용되고 있는 합성 화학물질을 대체하는 식품첨가물로 구성된 기능성 마스터배치 및 필름을 개발하였음

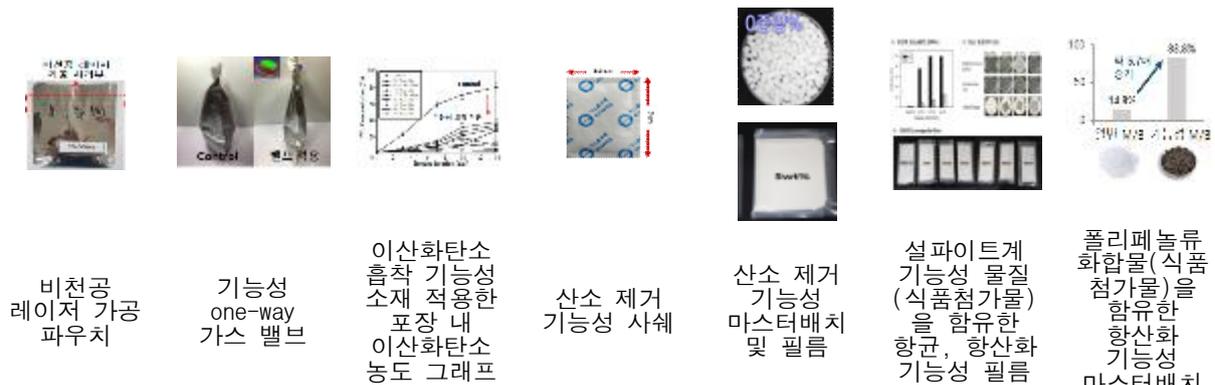


그림. 이산화탄소 제어, 산소 제거, 항균, 항산화 기능성 포장 연구 결과물

- 다양한 기능성 포장기술 및 소재를 개발하여 김치 포장 용기에 적용하는 연구를 수행하였음



광주김치 수출용 소포장 용기



기능성 밸브 일체형 발효 용기



탈취 기능성 포장 용기



가정간편 (HMR) 냉동제품 포장용기

그림. 기능성 포장 용기

다. 본 과제 관련 선행연구의 내용 및 결과

○ 파우치 내 적정 가스농도 설정

- 이산화탄소 발생량을 예측하기 위해서 김치의 품질 지표라고 알려져 있는 산도와의 양의 상관 관계를 구명하였으며, 김치가 가장 잘 익었을 때를 나타내는 산도 수치(0.6~0.8)를 기준으로 파우치 포장 내 김치 용량 30%일 때, 적정 이산화탄소 농도 56%를 설정하였음
- 이산화탄소는 김치의 발효 부산물이므로 김치의 용량에 따라 생성량, 생성 속도가 다름. 김치 포장재는 재질(파우치, 용기)에 따라 김치를 포장하는 용량이 서로 다름. 선행연구에서는 한가지 김치 용량의 파우치만으로 이산화탄소 적정 농도를 설정하였으므로 추가적인 연구가 필요함

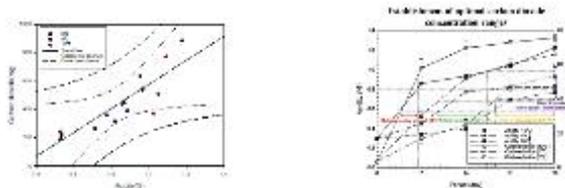


그림. 산도와 이산화탄소 발생량의 상관관계 그래프(좌)와 적정 농도 설정 그래프(우)

○ 김치 냄새 성분 구명

- 본 연구팀은 김치의 GC-MS 분석을 통해 냄새 성분 중 sulfur 물질(allyl methyl disulfide, dimethyl disulfide, diallyl disulfide)을 주요 자극적인 냄새 성분으로 선정하였음. Sulfur 물질은 김치의 부재료인 마늘, 양파, 파에서 유래한 것으로 알려져 있음
- 또한, 김치의 숙성과정에서 신맛과 자극적인 냄새를 내는 acetic acid가 지속적으로 생성됨을 HPLC 분석으로 밝혀내었음



그림. 김치의 냄새 성분 구명을 위한 분석 결과 (좌: GC-MS 분석 그래프, 우: HPLC 분석 결과)

○ 탈취 기능성 포장 소재 개발 및 성능 검증

- 김치의 냄새 성분인 sulfur 물질을 제거하기 위해 포도씨추출물, 녹차추출물, 홍차추출물을 사용하였으며, acetic acid를 제거하기 위해서는 베이킹소다, 수산화칼슘을 사용하였음
- 선정된 탈취 기능성 물질들을 포장재에 적용하기 위해 포장 소재화 연구를 진행하였으며, 김치의 단일 냄새 성분에 대한 탈취 기능성 포장 소재(마스터배치, 필름)를 개발하였음



그림. 탈취 기능성 포장 소재  
(포도씨추출물, 녹차추출물, 홍차추출물, 베이킹소다, 수산화칼슘)

- 세계김치연구소는 탈취 성능 분석을 위한 장비와 시설, 그리고 분석법을 보유하고 있으며, 개발된 탈취 기능성 포장 소재의 김치 냄새 제거 성능 분석을 위해 GC/MS 분석, 전자코 분석, 가스검지관법 분석, 냄새측정기 분석, 관능평가를 진행하였음
- 포도씨추출물, 녹차추출물, 홍차추출물은 sulfur 물질의 제거에 효과적이었으며, 베이킹소다, 수산화칼슘은 acetic acid에 우수한 제거력이 있었음

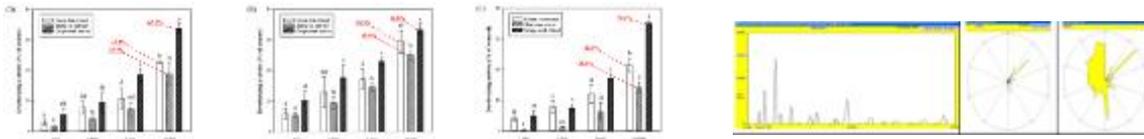


그림. 추출물 3종의 GC/MS 분석과 베이킹소다의 전자코 분석 결과

○ 개발 기능성 김치 포장의 수출 현장 검증 실험

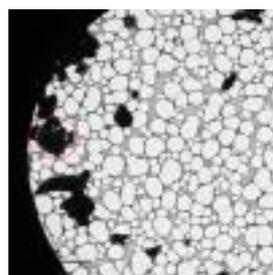
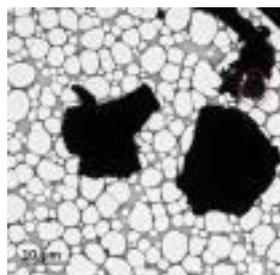
- 김치의 수출 판매에서 고객 클레임의 주요 원인은 김치포장 내 이산화탄소 발생에 의한 포장 팽창 및 파손임
- 이에 세계김치연구소는 포장 팽창 방지 포장재를 개발하여 (주)한성식품의 수출 유통망(말레이시아)에 현장 실증 실험을 실시하였으며, 김치포장(파우치)의 팽창 억제를 검증하였음



그림. 김치포장의 말레이시아 현장 실증 실험 사진  
(좌: 포장 팽창 방지 기술 적용 포장, 우: 기술 미적용 포장)

■ 제1협동기관 : (주)네고팩

- (주)네고팩은 폼 liner의 필러로 처방되는 무기물 복합체를 만들 수 있음을 확인하였음. 즉, 사용되는 무기 탈취제로는 수열합성법에 의하여  $Zn(OH)_2$  슬러지를 만들 때 다공성 무기물 파우더(예, celite, zeolite, diatomite)와 함께 반응을 시킴으로써 다공성 물질의 공극에 나노 크기 ZnO 입자가 혼입됨으로써 micro-core cell 구조의 무기물 복합체를 만들 수 있음을 확인하였음



Celite-ZnO micro-core cell TEM 이미지

- 만들어진 Celite-Zn(OH)<sub>2</sub> 슬러지를 약 700℃ 전기로에서 소성시키면서 탈수 및 무수화물로 전환시키면서 산화반응을 유도하여 나노 크기의 ZnO입자로 변환시킴
- Celite-ZnO 클러스터 파우더를 분체기에서 수 마이크론급 미세파우더로 분쇄를 한 후 이를 10-20% 농도의 PE 마스터배치로 컴파운딩하여 필름압출을 하여 탈취기능을 가진 필름의 기재로 사용하였음

■ 제2협동기관 : 서울여자대학교

○ 나노 복합필름 제조

- 나노 소재로 ZnO와 TiO<sub>2</sub>를 사용하고 다공성 소재로 무기다공체인 celite를 사용하여 필름을 제작하였음
- 나노 크기의 ZnO는 수열합성법으로 제작하였음. 한 번에 미세 나노 크기로 분쇄할 경우 폭발의 위험이 있으므로 원심분리기를 통해 1차 분쇄하고 고온으로 소성한 후 조분쇄한 뒤 재차 소성 과정을 거쳐 수 마이크론 크기 ZnO를 제작함

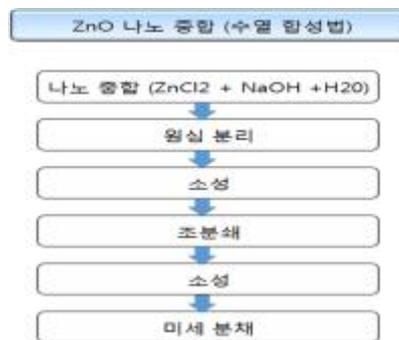


그림. 나노 크기의 ZnO 수열합성 과정

- 발포 polyethylene (PE) 내 발포 cell과 다공성 구조인 celite가 김치 이취를 흡착하고, 첨가된 수 마이크론 크기 ZnO 활성화되어 sulfate계 입자를 분해하여 이취 성분을 감소시킴



그림. 발포 PE (대조군)와 ZnO/TiO<sub>2</sub> + celite 복합필름

- ZnO와 TiO<sub>2</sub>가 12.5% 첨가된 celite 복합필름은 발포 면이 불량하고 가장자리가 거칠었으나 첨가량이 25%로 증가했을 때는 발포 면이 고르게 형성되었음(이취 성분이 발포 cell에 도달하기 더욱 적합할 것으로 생각되었음)

○ 복합필름의 김치 포장 성능 평가(향기 성분 분석)

- 김치 냄새 성분 중 sulfide 계열의 (1) allyl methyl sulfide, (2) allyl methyl disulfide, (3) dimethyl disulfide, (4) dimethyl trisulfide, 그리고 (5) diallyl disulfide의 김치 숙성 기간이 지남에 따른 발생량을 분석함
- 개발된 ZnO/TiO<sub>2</sub> + celite 복합필름을 유리병 liner로 적용하였을 때 기존 liner 대비 약 44% 저감 효과를 검증하였음

○ 포장재 내 향기 성분 분석

- High impact polystyrene (HIPS), polyvinylidene chloride (PVDC), 그리고 low density polyethylene (LDPE)로 구성된 1.5mm 두께의 다층필름을 사용하여 주스의 주요 휘발성 향미 물질인 d-limonene의 흡착 파라미터를 결정하였음. 다층필름의 d-limonene의 확산 계수와 분배 계수는 각각  $1-2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 와 0.03이었음 (Lee 등, 2010, Food Engineering Progress)
  
- 오렌지 주스의 향미 성분인 d-limonene,  $\alpha$ -pinene, ethyl butyrate, 그리고 octanal의 low-density polyethylene (LDPE), polyethylene terephthalate (PET), polyvinylidene chloride (PVDC), 그리고 ethylene-vinyl alcohol copolymers (EVOH)가 포함된 다층필름으로의 흡착을 연구하기 위한 dynamic headspace gas chromatography (DH-GC) 분석법을 개발하였음. DH-GC 분석 결과, 오렌지 주스의 향미 성분인 ethyl butyrate와 octanal은 포장재(LDPE, PET, PVDC, EVOH) 간의 흡착 정도에 차이가 없었으나 d-limonene과  $\alpha$ -pinene은 PET 또는 EVOH을 포함한 다층필름에서 흡착이 감소함을 알 수 있었음(Sheung 등, 2004, Joarnal of Food Science)

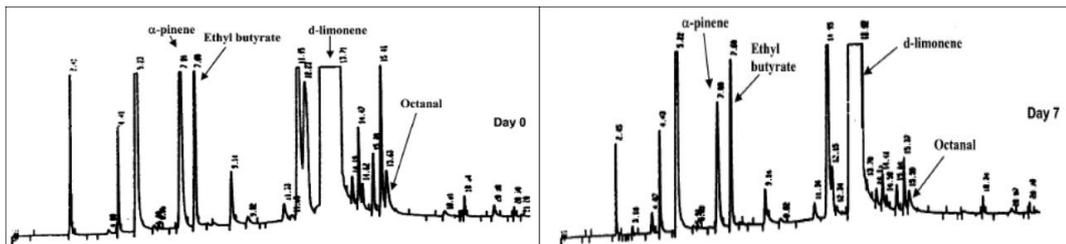


그림. 오렌지 주스에서 분석된 gas chromatogram

## 2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행 내용

### [1단계] 연구개발 목표

김치의 장거리(수출) 유통을 위하여 가스 제어 및 탈취 기능을 지닌 복합 멤브레인 구조의 liner와 lid 제작용 무기다공성 복합필름 개발

#### ■ [주관기관: 세계김치연구소]

##### ▪ 1차년도 연구개발 목표

##### ☞ 포장 팽창 방지 및 김치 냄새 탈취 기능성 liner 개발

#### 가. 포장 팽창 방지 기능성 liner 개발

##### ▫ 포장 내 적정 이산화탄소 농도 설정

- 본 연구팀에서는 기존 선행연구를 바탕으로, 본 과제에 맞는 장거리(수출)용 김치 포장을 대상으로 한 적정 이산화탄소 농도를 설정하였음
  - : 포장 종류(강성용기 및 파우치)에 따른 최적 김치 용량 선정
  - : 이산화탄소 발생량에 의한 포장재 내부 압력 변화 분석
  - : 김치 숙성 지표(pH, 산도), 이산화탄소 농도, 포장 압력 간의 상관성 분석
  - : 김치 용량, 김치 숙성도, 이산화탄소 농도, 압력을 고려하여 장거리(수출) 김치 유통을 위한 포장 내 적정 이산화탄소 농도 설정
- 실험은 적정산도, headspace CO<sub>2</sub>, headspace pressure가 진행되었으며, 적정산도는 산도계(TitroLine easy, pH Electrode blue line 12, SCHOTT instrument, Germany)를 이용하여 측정되었음
- Headspace CO<sub>2</sub> 분석은 GS3 Micro headspace 분석기(systech Illinois, US)를 사용하여 측정되었으며, headspace pressure은 가스압력계(UTK-P5000, Ultra-Tec Korea, Republic of Korea)를 사용하여 측정되었음

##### 1) 강성 용기 내 적정 이산화탄소 농도 설정

- 김치의 이산화탄소 발생량 분석 및 용기 내 적정 농도 기준 설정 실험을 위하여 시중 판매되고 있는 포장 김치의 김치 용량을 측정한 기존 선행연구를 바탕으로 500ml 강성용기 부피 80% 용량의 김치를 넣어 분석하였음

##### 2) 파우치 포장 내 적정 이산화탄소 농도 설정

- 500ml 알루미늄 파우치에 김치 150g 김치를 넣어 분석하였으며, 밀봉된 파우치는 10, 4, 0℃에서 보관하면서 실험에 사용되었음

##### ▫ 가스제어 소재를 적용한 기능성 liner 개발

- 발효식품의 저장 용기에서 기존의 PE 발포 liner의 경우 발효가스의 양이 과다할 때 발포 liner의 기공 셀 사이로 김치냄새가 외부로 유출되거나 김치액의 누액이 발생함
- 따라서, 발포 liner 자체에 이산화탄소 제어 기능을 부여하여 포장 내 적정 이산화탄소 농도를 유지할 수 있도록 이산화탄소 흡착성능을 지닌 물질을 사용하여 liner 소재 개발하였음

## 나. 김치 냄새 탈취 기능성 liner 개발

### ▣ 김치 주요 냄새 성분(탈취 대상 냄새 성분) 선정

- 탈취 기능성 liner 개발을 위하여 김치의 주요 냄새 성분(탈취 대상 냄새 성분)을 선정하고자 전체 김치 냄새에서 각 냄새 성분이 차지하는 비중, 냄새 강도, 지속력 등을 고려하여 탈취 대상 냄새 성분을 선정하였음

### ▣ 김치 주요 냄새 탈취 기능성 물질 선정

#### 1) 황 함유 휘발성 화합물 탈취 기능성 물질 선정

- 식물의 2차 대사산물인 폴리페놀 화합물은 sulfur-capturing 작용을 통해 황을 함유하는 악취 성분을 탈취하는 활성이 있다고 알려져 있음

- sulfur-capturing 작용에 의한 탈취 활성은 플라보노이드 화합물의 함량과 양의 상관관계를 나타냄

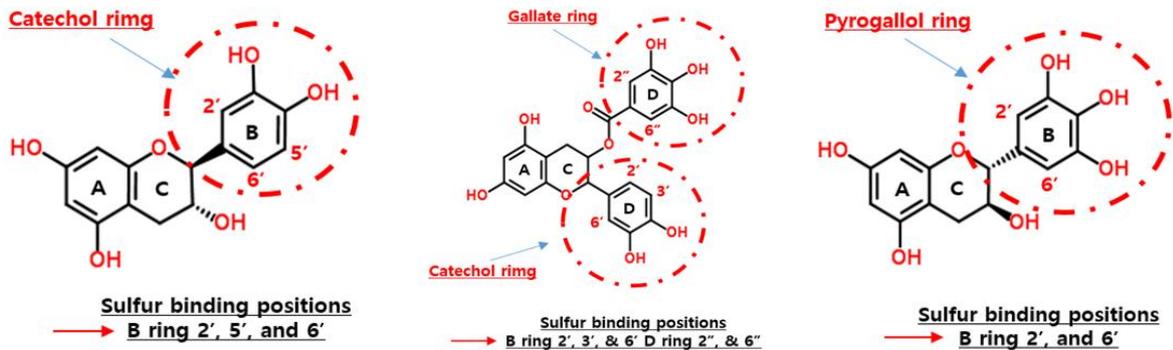


그림. 폴리페놀 화합물의 sulfur-capturing 작용 부위

- 다양한 식물 추출물의 총 플라보노이드 함량, 총 폴리페놀 함량, 황 함유 휘발성 화합물에 대한 탈취 성능을 선행연구를 통해 분석한 결과를 토대로, 경제성 및 대량생산 공정 적용을 고려하여 최적 탈취 물질을 선정하였음

#### 2) Acetic acid 탈취 기능성 물질 선정

- acetic acid 제거 성능을 갖는 탈취 물질의 성능을 비교 분석한 선행연구 결과를 토대로 물질의 열안정성, 용융 및 압출 공정 적용 가능성 등을 고려하여 최적 물질을 선정하였음

### ▣ 탈취 기능성 물질의 포장 소재화

#### 1) liner용 발포 소재 개발을 위한 최적 발포제 선정

- 개발한 기능성 탈취 소재의 최종 적용 형태는 PET용기 발포 PE foam liner 형태로, 물리적으로 발포시킨 발포시트를 적당한 크기로 재단하여 피착물 사이의 쿠션성, 완충성, 차단성 등을 제공하는 기능을 가질 뿐만 아니라, 기능성 물질을 첨가하여 탈취 성능이 부여된 형태임

- 발포제 선정을 위하여 기존 압출기 설비의 변경을 최소화하면서 협동기관1의 사용수지 및 공정 조건을 고려하여 LLDPE 수지의 공정 온도에서 사용가능한 발포 공정을 설정하였음

- 또한, 개발한 소재의 안전성 확보를 위하여 유해물질이 발생하지 않는 물질로 선정하였음

#### 2) liner용 복합 소재 제조

- liner용 발포 소재 개발을 위하여 협동기관1의 설비, 사용수지 및 공정 조건을 고려하여 제조 공정을 설정하였음

- 김치포장용 PET 병마개 부위의 PE 발포 liner개발을 위해 LLDPE 소재에 적용하였으며, 190℃의 온도에서 길이/직경 비율이 40:19인 twin screw extruder (BA-19, BauTek Co., Pocheon, South Korea) 필름 제조시스템을 통해 190℃의 온도에서 용융 및 압출 과정을 거쳐 제조하였음
- 기능성 복합물의 소재 적용 및 개발 소재의 상용화를 위해서는 공정을 단순화하여 비용 및 시간을 절감할 필요가 있음. 따라서, 공정 단순화가 가능한지 우선 검토하고자 별도의 합성 작업 없이 물질을 혼합하여 사용하였음



그림. 필름 제조 시스템

### 3) liner용 복합 소재 성능 분석

- 기능성 물질간 화학결합 여부를 확인하기 위하여 기능성 liner 소재의 화학적 구조를 분석하기 위해 NICOLET iS50 FT-IR 장비 (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA)를 사용하여 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 측정하였음
- 기능성 포장 소재의 이산화탄소 제거 성능 분석은 GS3 Micro headspace 분석기(systech Illinois, US)를 사용하여 포장 내 Headspace  $\text{CO}_2$ 를 측정하였음

## ▪ 2차년도 연구개발 목표

### ☞ 탈취 기능성 liner의 성능 분석과 개선보완 및 수출 유통조건 시험법 설정

#### 가. 개발 제품의 개선사항 도출 및 보완

##### ▫ 화학적 제거를 통한 탈취 성능 향상 연구

#### 1) 향 화합물 제거 기능성 물질을 첨가한 기능성 liner 소재 개발

- 팽창방지 및 김치 냄새 탈취 기능성 liner의 탈취 성능을 개선하기 위하여 김치 주요 냄새 성분(황 함유 휘발성 화합물)의 화학적 제거가 가능한 기능성 물질 3종( $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ )을 사용하여 필름 5종을 제조하였음
  - Calcium hydroxide :  $\text{CO}_2$  제거 및 acetic acid 제거
  - Sodium bicarbonate : 발포효과 및 acetic acid 제거
  - $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  : 황 함유 휘발성 화합물 제거

표. 팽창방지 및 탈취 기능성 필름 조성비

Sample code		LLDPE (wt%)	SB (wt%)	CH (wt%)	황 제거 기능성 물질 (wt%)
A	SB10	90	10	0	0
B	SB10_CH10	80	10	10	0
C	SB10_CH10_ZnO10	70	10	10	10
D	SB10_CH10_MnO <sub>2</sub> 10	70	10	10	10
E	SB10_CH10_CaCO <sub>3</sub> 10	70	10	10	10

\*SB: sodium bicarbonate, CH: calcium hydroxide

2) 팽창방지 및 김치 냄새 탈취 기능성 liner 소재 성능 분석

- 기능성 포장 소재의 이산화탄소 제거 성능 분석은 GS3 Micro headspace 분석기(systech Illinois, US)를 사용하여 포장 내 Headspace CO<sub>2</sub>를 측정하였음. 기능성 소재 10g과 증류수 50mL를 195×140×50mm 용기에 넣고 CO<sub>2</sub> 치환포장 후 10℃ 저장하면서 측정하였음
- 탈취 대상 물질인 황 함유 휘발성 냄새 성분 dimethyl disulfide(DMDS)는 메탄올을 이용하여 최종농도 10mM, 0.1mL를 준비하였으며, 필름은 500mg을 사용하였음. Headspace 상의 황 함유 휘발성 냄새 성분의 양을 측정하기 위해 GC/MS (Thermo Trace 1310/TriPlus RSH, Thermo)를 사용하였으며, 분석 조건은 아래 표에 나타내었음

표. GC/MS 분석 조건

Instrument	Trace1310/TriPlus RSH, Thermo
Detector	ISQ LT, Thermo
Column	Agilent DB-5MS UI, 0.25 Micron, 30m*0.25mm
SPME fiber	Carbon WR/PDMS, 95um, 10mm, Thermo
Mass condition	Mass range : 30-330, Dwell time : 0.2
	MS transter line temp : 300 °C
	Ion source temp : 300
	Ionization mode : EI
Column condition	2 min hold at 40°C, increase temp 40°C/min to 220°C, 4 min hold
Auto sampler condition	Inlet temp : 200 °C
	Split flow : 75 ml/min
	Split ratio : 50
	Extract time : 5 min
	Desorb time : 1 min
	Agitator temp : 37 °C
	Agitator incubation time : 3 min

▣ 물리적 흡착을 통한 탈취 성능 향상 연구

1) 김치 냄새 탈취 기능성 다공성 물질 선정

- 화학 물질간 반응으로 인한 성능 저하를 방지하기 위해 냄새 성분의 물리적 흡착이 가능한 다공성 물질을 문헌 조사를 통해 선정하였음
- 기능성 다공성 물질의 김치 냄새 탈취 분석을 위해 탈취 대상 물질인 아세트산, 황 화합물 4종(allyl methyl sulfide(AMS), dimethyl disulfide(DMDS), allyl methyl disulfide(AMDS), diallyl disulfide(DADS))의 표준시약은 메탄올을 이용하여 최종농도 300mM, 0.9mL를 준비하였으며, 다공성 물질은 0.1g을 사용하였음. 다공성 물질의 김치냄새 성분 탈취 분석을 위해 GC/MS를 이용하였고, 다공성 물질과 냄새성분의 반응 시간은 대한민국 탈취제 환경표지 인증기준의 시험법(EL608:2022)에 따라 6시간 반응 후 GC/MS 분석되었음. GC/MS 분석을 위한 조건은 아래 표에 나타내었음

표. GC/MS 분석 조건

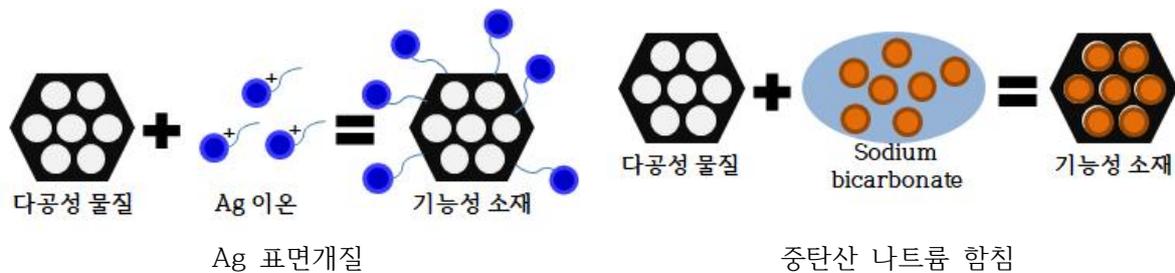
GC	Equipment	Agilent 7890A gas chromatograph
	Column	HP-5MS column, 30m length×0.25mm diameter × 0.25µm thickness, Agilent Co.
	Carrier gas	He
	Gas flow rate	1.0 mL/min
	Inlet temp.	200°C
	Split	50
	Oven temp.	Initial temp.: 40°C for 2 min 220°C by 40°C/min
MS	Equipment	5975C mass selective detector system
	Ionization	electron impact (EI)
	Electron energy	70eV Scanning mass range: m/z 33.0-330.0
	Ion source temp.	230°C
SPME	Fiber	divinyl-benzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS, 50µm/30µm)
Setting	Agitator incubation time	3 min
	Agitator incubation rate	300 rpm
	Agitator temp.	37°C
	Extract time	5 min
	Desorb time	1 min

## 2) 표면개질을 통한 다공성 물질의 탈취 성능 개선 연구

- 문헌에 따르면 금속 양이온 6종 ( Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Nb<sup>5+</sup>) 중에서 Ag<sup>+</sup> 이온의 황 제거율이 가장 우수하다고 하였음
- 이에 본 연구에서 무기 다공성 물질의 표면에 Ag이온을 부착시킴으로써 김치 냄새 탈취 기능을 향상시키고자 함(Ag이온의 경우 수출시 사용이 어려울 수 있지만, 국내 유통에는 가능하여 기술의 발전을 목적으로 개발함)
- 다공성 물질 200g에 1N 질산은 용액 8wt%을 넣고 혼합한 후 10% 묽은 질산 150mL를 넣고 반죽을 실시하였음. 반죽은 작은 크기로 떼어내어 120°C 드라이오븐에서 20시간 건조되었음. 건조 후 150°C에서 2시간 추가 가열하고 분쇄기를 이용하여 분쇄하였음

## 3) 중탄산나트륨 함침을 통한 다공성 물질의 탈취성능 개선 연구

- 중탄산나트륨 100g을 500mL 증류수에 넣고 현탁액을 만들었음. 중탄산나트륨 액에 200g의 다공성물질을 첨가하고 50°C 핫플레이트 위에서 300rpm의 속도로 40분간 교반시켰음. 교반액은 110°C 건조기에서 20시간 건조하고 1차 조분쇄를 실시하였음. 이후 450°C에서 2시간 가열시킨 후 분쇄기를 이용하여 2차 분쇄를 실시하였음
- 중탄산나트륨(Sodium bicarbonate)의 특징
  - : 발포제의 원료로 사용됨
  - : 황 화합물과 acetic acid 제거 가능
  - : 열 분해시 탈취력이 향상됨



▫ **표면개질 및 함침한 다공성 물질의 성능 및 특성 분석**

1) 화학적 구조 분석

- 기능성 물질의 FT-IR spectrum 분석은 Nicolet iS50 FT-IR 장비(Thermo Fisher Scientific Inc., USA)를 사용하여 실시되었음. 스펙트럼은  $4\text{cm}^{-1}$  분해능으로  $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ 의 파수 범위에서 측정되었음

2) 열중량분석

- 기능성 물질의 열중량 분석은 TGA/DSC1(Mettler Toledo, USA)을 사용하여 실시되었음. 기능성 물질 8mg을 알루미늄 도가니팬에 담은 후 질소 하에서  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도로  $600^\circ\text{C}$ 까지 수행되었음

3) 주사전자현미경 및 양이온 원소 구성 분석

- 기능성 물질의 주사전자현미경과 양이온 원소 구성 분석은 scanning electron microscopy (SEM, SU5000, Hitachi Ltd., Japan)과 energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX, Xplore 30, Oxford Instruments plc, UK)를 사용하여 실시되었음. SEM 분석을 위한 시료는 Pt이온으로 6mA에 400초 동안 코팅하여 30 beam intensity, 10kV accelerating voltage의 조건으로 20,000배율로 관찰하였으며, EDX 분석은 Pt이온으로 6mA에 400초 동안 코팅후 50 beam intensity, 15kV accelerating voltage의 조건으로 측정되었음

4) 비표면적 및 기공크기 분석

- 기능성 물질의 비표면적 분석은 BET 장비(ASAP2020, micromeritics Instrument Co., USA)를 사용하여 분석되었음. 시료의 전처리는  $200^\circ\text{C}$ 에서 실시되었으며, 분석가스는  $\text{N}_2$ 를 사용하여  $-196.15^\circ\text{C}$ 에서 분석되었음

5) 이산화탄소 제거 성능 분석

- 기능성 물질의 이산화탄소 제거 성능 분석은 GS3 Micro headspace 분석기(systech Illinois, US)를 사용하여 포장 내 headspace  $\text{CO}_2$ 를 측정하였음. 기능성 물질(다공성물질 1g, 수산화칼슘 1g)과 증류수 50mL를  $195 \times 140 \times 50\text{mm}$  용기에 넣고  $\text{CO}_2$  치환포장 후  $10^\circ\text{C}$  저장하면서 측정하였음

**나. 개발한 기능성 복합 liner 소재의 탈취 성능, 포장 특성 및 김치 맛 영향 분석**

▫ **기능성 복합 시트의 제조 방법**

1) 팽창방지 및 김치 냄새 탈취 기능성 발포시트 제조

- 팽창방지 및 김치 냄새 탈취 기능성 발포 liner 소재 개발을 위하여 다공성 물질 4종(활성탄, 산성백토, 규조토, 제올라이트)에 Ag 표면개질 및 중탄산나트륨 함침을 한 다공성 물질을 사용해 다음과 같이 발포시트 14종을 제조하였음

- 기능성 시트는 T-die head가 연결된 twin screw extruder를 이용하여 제조하였으며, extruder의 온도는 T-die, head, zone 1:  $190^\circ\text{C}$ , zone 2, 3:  $180^\circ\text{C}$ , zone 4, 5, 6:  $160^\circ\text{C}$ ,

zone 7: 110℃으로 설정함. 시트의 구성은 LLDPE 80wt%, 다공성물질 기반의 기능성 분말 10wt%, 수산화칼슘 10wt%로 이루어지며, 시트의 발포를 위해 발포제((주)동진씨미켄, Unicell C#850) 1phr를 첨가하였음

표, 기능성 발포 시트 조성비

NO	SAMPLE	LLDPE	CH	탈취물질	TOTAL	발포제
1	LLDPE-S	100	0	0	100	1phr
2	CH-S	90	10	0	100	1phr
3	AC-S	80	10	10	100	1phr
4	AC+SB-S	80	10	10	100	1phr
5	AC+Ag-S	80	10	10	100	1phr
6	CA-S	80	10	10	100	1phr
7	CA+SB-S	80	10	10	100	1phr
8	CA+Ag-S	80	10	10	100	1phr
9	D-S-S	80	10	10	100	1phr
10	D+SB-S	80	10	10	100	1phr
11	D+Ag-S	80	10	10	100	1phr
12	Z-S	80	10	10	100	1phr
13	Z+SB-S	80	10	10	100	1phr
14	Z+Ag-S	80	10	10	100	1phr

※ CH: calcium hydroxide, 수산화칼슘, AC: activated carbon, 활성탄, CA: clay acid, 산성백토, D: diatomite, 규조토, Z: zeolite, 제올라이트, SB: sodium bicarbonate, 중탄산나트륨, Ag: Ag+, 은이온

## 2) 포도씨추출물, 녹차추출물 필름 제조 및 기능성 시트와 적층 방법

- 포도씨추출물, 녹차추출물 필름은 T-die head가 연결된 twin screw extruder를 이용하여 제조하였음. 앞선 실험에서 190℃의 제조온도에서 탄화되는 점을 고려하여 extruder의 제조온도를 T-die, header, zone 1, 2, 3, 4: 160℃, zone 5: 140℃, zone 6: 120℃, zone 7: 80℃로 설정하였음. 추출물 필름은 85wt%의 LLDPE와 15wt%의 포도씨추출물 혹은 녹차추출물로 구성되었음. T-die를 통해 나오는 조성물은 필름 권취 공정을 거쳐 100 $\mu$ m로 제조되었음. 제조된 추출물 필름은 한 면에 접착제를 바르고 기능성 시트와 접착하여 적층하였음

## 3) 균주 배양 및 기능성 시트에 균주 함침 방법

- *Lactiplantibacillus plantarum*은 MRS broth에서, *Saccharomyces cerevisiae*는 YM broth에서 30℃, 48시간 배양한 후 원심분리(20℃, 7000rpm, 5분)하여 상층액을 버렸음. 남은 각각의 고형분에 멸균된 생리식염수를 넣고 두 균주를 혼합하였음. 균주가 포함된 생리식염수에 기능성 시트를 30분간 침지하고 꺼낸 후 30℃ 항온기에서 건조 및 배양하였음

### ▣ 기능성 복합 시트의 탈취, 가스제어 성능 및 포장 특성 분석

#### 1) 색차

- 발포시트의 색변화는 CR 400 색차계 (Konica Minolta, Osaka, Japan)를 사용하여 10회 반복 측정 후 평균값을 이용하였음

#### 2) SEM

- 발포시트의 표면과 단면은 scanning electron microscopy (SEM, Hitachi SU5000)을 사용하여 관찰되었으며, SEM 측정을 위해서 이온코팅으로 6mA에 400초 동안 코팅하여 측정하였음

#### 3) 발포율

- 발포시트의 밀도를 satorious 저울로 측정하여 발포율을 계산하였으며, 발포율은 (재료의 밀도- 발포체의 밀도)/발포체의 밀도\*100(%)으로 계산함

4) FT-IR

- 발포시트의 화학적 구조를 분석하기 위해 NICOLET iS50 FT-IR 장비 (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA)를 사용하여 분석되었음. 스펙트럼 측정은 400 ~ 4000 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 측정되었음

5) 이산화탄소 제거 성능 분석

- 기능성 복합 시트의 이산화탄소 제거 성능 분석은 GS3 Micro headspace 분석기(systech Illinois, US)를 사용하여 포장 내 headspace CO<sub>2</sub>를 측정하였음. 기능성 복합 시트 10g과 증류수 50mL를 195×140×50mm 용기에 넣고 CO<sub>2</sub> 치환포장 후 10℃ 저장하면서 측정하였음

6) 기능성 복합 시트의 김치냄새 성분(아세트산, 황화합물) 제거 분석

- 기능성 복합 시트의 김치 냄새 성분 제거 분석을 위해 탈취 대상 물질인 아세트산, 황 화합물 4종(allyl methyl sulfide(AMS), dimethyl disulfide(DMDS), allyl methyl disulfide(AMDS), diallyl disulfide(DADS))의 표준시약은 메탄올을 이용하여 최종농도 300mM, 0.9mL를 준비하였으며, 기능성 복합 시트는 1g을 사용하였음. 기능성 복합 시트의 김치냄새 성분 제거 분석을 위해 GC/MS를 이용하였고, 기능성 복합 시트와 냄새성분의 반응 시간은 대한민국 탈취제 환경표지 인증기준의 시험법(EL608:2022)에 따라 6시간 반응 후 GC/MS 분석되었음. GC/MS 분석을 위한 조건은 아래 표에 나타내었음

표. GC/MS 분석 조건

GC	Equipment	Agilent 7890A gas chromatograph
	Column	HP-5MS column, 30m length×0.25mm diameter × 0.25µm thickness, Agilent Co.
	Carrier gas	He
	Gas flow rate	1.0 mL/min
	Inlet temp.	200°C
	Split	50
	Oven temp.	Initial temp.: 40°C for 2 min 220°C by 40°C/min
MS	Equipment	5975C mass selective detector system
	Ionization	electron impact (EI)
	Electron energy	70eV Scanning mass range: m/z 33.0-330.0
	Ion source temp.	230°C
SPME	Fiber	divinyl-benzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS, 50µm/30µm)
Setting	Agitator incubation time	3 min
	Agitator incubation rate	300 rpm
	Agitator temp.	37°C
	Extract time	5 min
	Desorb time	1 min

7) 인장강도

- 개발 탈취 기능성 필름의 파단신율(%), 및 인장강도(MPa)는 ISO 527-3 측정법을 따라 Instron 3366 (Norwood, MA, USA)를 사용하여 측정함. 50 kgf 로드셀을 사용하여 100 mm/min 속도로 측정하였음. Type 5A 시험편을 사용하였으며, 모든 시료는 10반복 측정함

## 8) 안전성 평가

- 기능성 복합 시트의 안전성 평가는 시트에서 식품으로의 이행량 분석(용출분석)으로 실시하였음. 용출분석은 식품용 기구 및 용기포장 공전의 방법으로 진행하였음. 김치에 대응하는 침출용액 4%초산, 물, n-헵탄을 사용하여 납, 과망간산칼륨소비량, 총용출량, 1-헥센, 1-옥텐을 분석하였음

### ▣ 기능성 복합 시트의 김치 포장 적용 연구

#### 1) 시료 준비

- 제조한 탈취 기능성 발포 liner 소재를 김치포장에 적용하였을 때 포장 팽창 억제 성능 및 김치 맛(품질)에 미치는 영향을 확인하고자 함
- 당일 제조된 김치 150g을 알루미늄 파우치(500ml)에 담아 밀봉한 후 0℃ 항온기에 저장하면서 분석하였으며, 기능성 포장 소재(발포시트)는 10g 사용하였음

#### 2) 김치의 pH 변화 분석

- 포장된 김치를 모두 blender로 마쇄한 후, 4겹의 거즈로 짠 시료액을 pH meter를 사용하여 3회 반복하여 측정하였음

#### 3) 김치의 산도 변화 분석

- 포장된 김치를 모두 blender(HR1673, Royal Philips Electronics N.V., Amsterdam, Netherlands)로 마쇄한 후, 4겹의 거즈로 마쇄한 김치를 짰 여과액을 분석 시료로 사용하였음
- 여과된 시료액 10mL를 취하여 0.1N NaOH 용액으로 pH가 8.3이 될 때까지 적정하였으며, 이때 소비된 0.1N NaOH 용액의 소비량을 구한 후 다음의 식으로 적정산도를 계산하였으며, 계산식은 아래에 나타내었음
- 산도 측정은 3회 실시하였음

$$\text{산도}(\%) = \frac{\text{소비된 } 0.1N \text{ NaOH}(mL) \times 0.009 \times NaOH \text{ factor}}{\text{적정에 사용된 시료액의 양}(mL)} \times 100$$

#### 4) 김치포장 내 headspace 이산화탄소 변화량 분석

- 김치 포장 내 이산화탄소 농도 변화 측정을 위해 headspace gas analyser(GS3 micro, Systech Illinois, Johnsborg, Ill., USA)를 이용하여 포장 내 headspace gas를 측정하였으며, 이 때 대기의 조성은 산소 20.9%, 이산화탄소 0.3%, 질소 78.8% 기준으로 측정되었음

#### 5) 김치냄새 탈취 성능 분석

- 김치에서 생성되는 황 함유 휘발성 냄새 성분에 대한 탈취 활성을 측정하기 위해 20 mL glass vial에 0℃에서 28일동안 보관한 김치 3g을 마쇄하여 실험에 사용하였으며, 각 기능성 발포시트는 900 mg으로 시편을 제조하여 vial 상단에 넣어 분석하였음
- Headspace 상의 황 함유 휘발성 냄새 성분의 양을 측정하기 위해 GC/MS (Agilent 7890A Gas chromatograph/5975C Mass Selective Detector System, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였으며, 분석 조건은 아래 표와 같음

표. GC/MS 분석 조건

Column	HP-5MS column, 30 m length × 0.25 mm diameter × 0.25 um thickness, Agilent Co.
Carrier gas, flow rate	Helium, 1.0 mL/min
Temperature	Initial temp.: 40°C for 2min 220°C by 40°C/min
Injector/detector temp.	200°C/230°C
Ionisation energy of detector	70 eV Scanning mass range: m/z 33.0-330.0
SPME fiber	Divinyl-benzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS, 50 um/30 um)

#### 다. 개발 제품의 유통조건 시험을 위한 수출 유통 유사 환경 설정

##### ▣ 수출용 김치의 유통 구조 분석

- 수출용 김치의 유통 구조 분석을 위하여 농식품수출정보(KaTi)를 통하여 주요 수출대상 국가의 2018년부터 2021년까지의 김치 수출 현황을 조사하였음. 또한, 문헌 조사 및 전문가 조언을 통해 김치 업체의 현장 유통 구조를 조사하였음

##### ▣ 실험실 환경에서 구현할 수 있는 최적 수출 유사 환경 설정

- 수출 대상 국가에 대한 유통 구조 조사 결과 및 전문가 조언을 바탕으로 운송 기간, 판매기간에 따른 최대 저장기간을 설정하고 각 유통 단계에서 설정된 유통 온도로 맞춰진 향온기를 사용하여 수출 유사 환경을 설정하였음  
: 세계김치연구소에서 보유하고 있는 향온기와 냉동·냉장 저장창고(-20~10°C)를 활용하였음
- 수출 TOP 5 국가 중 가장 많은 수출실적을 차지하고 있는 일본, 미국을 주요 수출 대상 국가로 선정하였음. 특히, 수출 현지 운송 중 발생하는 변수 및 오차 범위에 따른 가혹한 환경 조건을 설정하기 위하여 소요 유통일이 길고 장거리 운송을 하는 미국을 대상으로 하였음

## ■ [협동기관1: (주)네고팩]

### ▪ 1차년도 연구개발 목표

#### ☞ 탈취 기능을 가진 발포 liner 복합 멤브레인 개발

- 무기 탈취제로 사용 가능한 수 마이크론급 산화아연(ZnO)을 미세다공성 물질인 셀라이트(Celite, Imerys ; diatomite, 규조토) 또는 다양한 무기산화물들과의 흡착 또는 공극사이에 침투되어진 micro-core cell 구조형태로 합성하였음
- 즉, 수열합성법에 의하여 Zn(OH)<sub>2</sub> 슬러지를 만들 때 다공성 무기물 파우더인 celite, zeolite, diatomite)와 함께 반응을 시킴으로써 다공성 물질의 공극에 나노크기 ZnO 입자가 혼입됨으로써 micro-core cell 구조의 무기물 복합체를 만들 수 있음을 확인할 수 있었으며, 이를 L/LDPE (grade UL913A, 롯데케미칼)와 컴파운딩하여 각각 마스터배치를 제조한 후 처방 농도별로 필름을 제작하여 공동연구기관인 서울여자 대학교 연구진과 공유하였음
- 1차년도에서는 수열합성법에 의한 탈취기능을 가지는 무기탈취제 ZnO micro-core cell 구조체를 합성한 후 이를 수 마이크론급 정도로 분체를 할 수 있는 분체기의 pin-mill 구조를 개선하여 고기능화 시켰음
- 수 마이크론급으로 분체된 ZnO cluster 파우더 (ZnO/Celite)를 사용하여 PP(75%)와 각각 25% 함량으로 마스터배치 컴파운딩 작업을 하였다. 이와 병행하여 분체기에서 미분화된 소성 제올라이트 (zeolite)와 산화칼슘 (CaO) 역시 25% 함량으로 마스터배치를 각각 제조하였음
- 이때 작업성을 좋게하기 위하여 활제 Zinc Stearate 0.5phr와 PE wax 0.5phr을 처방하여 Henschel mixer에서 약 300rpm, 15분간 충분히 교반시킨 후 이축압출기 (twin screw extruder)를 사용하여 마스터배치를 제조하였음
- 제조된 마스터배치 (함량 25%)를 사용하여 각각 6, 9, 12% 함량으로 조절하여 각 함량별 필름을 상향식 단층필름을 압출하여 각각의 산소투과도 및 인장강도를 참고하여 차년도 발포 liner 복합멤브레인 가공에 대한 기초자료로 활용하고자 함

### 가. 수 마이크로급 ZnO/Celite 소재 및 공정 개발

#### ▫ 수열합성법에 의한 항균기능을 가지고 있는 무기탈취제 ZnO (수 마이크론급) 개발

- Celite (diatomite), zeolite와 같은 다공성 담체기질에 나노급 ZnO 입자를 흡착시킨 micro-core cell 구조의 무기 탈취제 합성공정의 최적화하였음
  - : SUS재질의 2.4m<sup>3</sup> 용량의 반응조에 물 200L 정도를 담은 후 염화아연 (ZnCl<sub>2</sub>) 50kg을 천천히 투입하면서 교반을 시키면서, 별도의 FRP 용기 (용량 1m<sup>3</sup>)에 물 약 800L를 채운 후 수산화나트륨 (NaOH)25kg을 서서히 녹혀 알칼리 용액을 만들
  - 충분히 녹은 염화아연 반응조에 수산화나트륨 용액을 첨가하면서 별도의 물 공급을 하여 반응열 발생을 최대한 억제하면서 약 3-4시간에 걸쳐 수화열반응을 진행함
  - 반응조의 용액부피는 약 2,200L 정도가 되었으며, 이때 수화열반응에 의한 Zn(OH)<sub>2</sub> 생성물을 다공성 담체 기공에 충분한 함침이 될 수 있도록 Celite X kg 정도를 분첨하면서 약 5시간동안 충분히 교반을 시켜 균질한 Zn(OH)<sub>2</sub>/Celite sludge가 형성될 수 있도록 함

- 충분히 교반된 반응조 내용물(현탁액)을 탈수기쪽으로 이송시켜서 원심분리에 의한 탈수과정을 거쳐 슬러지 상태의  $Zn(OH)_2/Celite$  반죽을 700°C 소성로에서 약 3~4시간 소성시켜서  $ZnO/Celite$  cake로 만든 후 1차 조분쇄를 하였음



그림. NaOH 반응조 (1m<sup>3</sup>)



그림. ZnCl<sub>2</sub> 반응조 (2.4m<sup>3</sup>)



그림. 원심분리 탈수기



그림. 소성 전 슬러지상태



그림. 소성 후 케이크상태



그림. 1차 조분쇄 후

- 조분쇄된 파우더를 다시 미세분체기에 투입하여 수 마이크론급 미세파우더로 분쇄를 하여 이들의 입자크기를 Shimadzu SALD-2300 입도분석기를 통해 측정하였음
- 본 과제수행기간에 pin-mill 회전칼날 구조 개선작업을 하였던 신형 분쇄기의 경우는 기존 보유하고 있었던 분쇄기에 비하여 입자크기 및 분포도가 향상되었음을 확인할 수 있었음



그림. 조분쇄기



그림. 신형 분체기 (3단 트랩)



그림. 구형 분체기 (2단 트랩)

- Nano급 분쇄/분체기능을 가진 milling 분쇄기 고기능화
- 현재 (주)네고팩에 보유 중인 무기물 분쇄기의 milling 성능 고도화를 통한 필름용도에 적합한 수 마이크론급 무기물 파우더를 분쇄할 수 있는 분쇄기의 고기능화 개선작업 요구되어 분쇄기의 핵심부품인 회전칼날과 회전칼날하우징(겉집)의 구조개선 작업을 시도하였음

- 소성된 Micro-core cell 구조의 ZnO/Celite 담체를 1차 조분쇄를 거쳐 2차 미세분체를 한 걸과 만족스런 수 마이크론급 (2~20 $\mu$ m) 무기항균 담체를 얻을 수 있어 미세분체기의 분체능력을 확인할 수 있었음



그림. 회전칼날 가공



그림. 회전칼날 걸집 가공

#### 나. 무기 탈취/항균제 ZnO/Celite 마스터배치 제조

- 수 마이크론급으로 분체된 ZnO/Celite 담체를 사용하여 블로운필름을 제조하기에 적당한 수지와 컴파운딩을 하기 위하여 (주)네고팩에서 보유하고 있는 이축압출기 (twin screw extruder, 진우기계 JWT-70 ;  $\phi$  70, L/D=42:1)를 사용하여 압출하였고, 이때 수분과의 접촉을 방지하기 위하여 공랭식 컨베이어 (air-cooling belt conveyor)를 사용하였음
- 소성된 담체를 1차 조분쇄, 2차 미분쇄를 통해 얻어진 파우더 (입경 D50 6 $\mu$ m 전후)와 롯데케미칼 PP 553 grade, 그리고 작업성을 향상시켜주는 활제 Zn/St를 Henschel Mixer에서 300rpm, 15분동안 충분히 교반시킨후 압출하였음
- 압출 공정온도는 마스터배치의 베이스레진인 PP 조건을 감안하여 120 (hopper)/140 (C1)/160(C2)/170(C3)/170(C4)/170(C5)/190(adaptor)/185(dies)로 설정하여 작업하였음
- 그리고 압출기 운전조건은 hopper silo feeding 36rpm, main screw 152rpm으로 설정하여 작업하였을 때 바렐 내부의 용융온도는 약 180 $^{\circ}$ C 정도로 확인되었음
- 다이스를 통해 토출되는 strand는 air-cooling conveyor (길이 5m)를 통해 충분히 냉각된후 pelletizer에서 절단되어 약 3mm 전후의 pellet 형태의 마스터배치를 제조할 수 있음



그림. 이축압출기



그림. 공랭식 컨베이어 / 커팅기



그림. 온도제어 패널



그림. 운전 콘트롤 패널

- 제조된 각 마스터배치의 조성비는 다음과 같으며, 무기물 함량은 25% 농도로 조절하였음

	ZnO/Celite MB	Zeolite M/B	CaO M/B
PP-553	37.5	37.5	37.5
소성, 미분 ZnO/Celite	12.5	-	-
소성, 미분 Zeolite	-	12.5	-
소성, 미분 CaO	-	-	12.5
Zn/St	0.5	0.5	0.5

- 이때 사용된 Zeolite (4A, 제올빌더)와 CaO는 구입 당시에 결합수 등이 포함되어 있을 수 있어 약 600℃, 3시간 소성을 시킨 후 미세분체기에서 재차 분쇄작업을 한 후 사용하였음

#### 다. Linear 복합필름 압출

- 컴파운딩된 마스터배치를 사용하여 다음과 같은 조성비로 혼합하여 단층 L/LDPE 필름을 압출하였음

표. 필름압출 작업조성비

	Control	#1	#2	#3	#4	#5	#6
L/LDPE 913A	25	25	25	25	25	25	25
ZnO/Celite M/B	-	1.70	2.75	3.4	1.70	2.75	3.4
Zeolite M/B (소성, 미분)	-	1.70	2.75	3.4	-	-	-
CaO M/B (소성, 미분)	-	-	-	-	1.70	2.75	3.4
ZnO/Celite 농도 (%)	-	1.5	2.2	2.6	1.5	2.2	2.6

- 일반적으로 블로운필름 (blown inflation film)은 냉각방식에 따라 수냉식 (water-cooling)과 공냉식 (air-cooling)으로 대별되며, 압출된 필름의 냉각속도에 따라 필름의 morphology가 변하는 특성을 가지고 있으므로 주로 PE 필름을 성형하는 상향식 공냉필름에 비하여 PP 필름을 성형하는 하향식 수냉방식에서는 냉각수 접촉에 의한 결정화가 빨리 일어나서 투명도가 우수한 특징을 가지고 있음

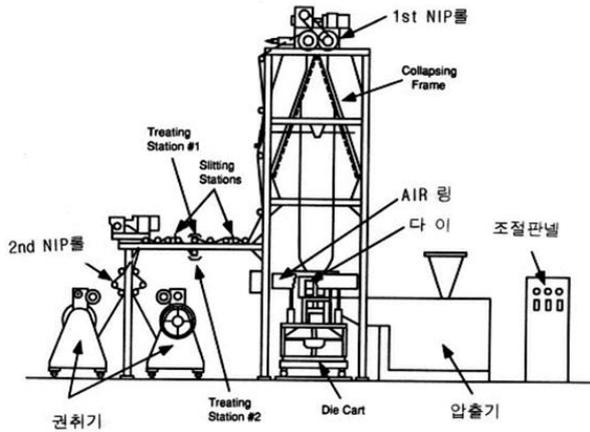


그림. 상향식 공냉블로운압출기 모식도



그림. 하향식 수냉블로운압출기

- 본 과제에서는 L/LDPE 수지를 베이스레진으로 사용하는 PE필름을 작업하는 관계로 상향식 블로운 압출기 ( $\phi 70$ , L/D= 32:1)와 회전 ring dies  $\phi 400$ 를 이용하여 필름폭 450mm, 필름두께  $60\mu\text{m}$ 의 단층필름을 제작하였음
- 압출기 바렐온도는 각각 140 (hopper)/150/160/165/165/160 $^{\circ}\text{C}$  (adaptor)로 설정하여 작업하였음



그림. 호퍼 부분  
(수지/마스타배치 배합물)



그림. 압출기 부분



그림. 압출기 판넬

- 이때의 BUR (Blow Up Ratio) 값은 약 1.1 정도로 압출된 필름 TD방향으로 최대한 연신을 억제하여 MD/TD 간의 연신비율을 최소화할 수 있도록 압출조건을 조정하였으며, ring dies 온도는 140/160/165 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하여 작업하였음



그림. 링다이스 부분



그림. 에어냉각 부분



그림. nip-roll 및 권취부분



그림 압출된 필름

- 각각의 압출필름은 공동연구기관인 서울여자대학교 연구진과 공유하여 평가를 실시하고, 얻어진 산소투과도 (OTR)과 인장강도, 신장율을 측정하여 2차년도 개발방향을 설정하는데 참고하고자 하였음

▪ 2차년도 연구개발 목표

☞ 김치포장용 파우치 및 lid로 사용가능한 무기다공성 다층필름 개발

가. 수 마이크론급 무기소재 적용 다공성 복합필름의 M/B 제조공정 확립 및 복합 다층필름 제조

▫ 고농도 M/B 제조공정 확립 (1차년도 개발과정에서 기본 제조공정은 확보됨)

- 무기물담체 zeolite의 경우는 기존 제오빌더 4A grade와 ZS-13x grade를 각각 사용하여 컴파운드 작업을 수행한 결과 zeolite 4A grade에 비하여 제조공정에서 열분해공정과 표면처리과정을 거친 제품으로 수분흡수능이 월등하여 MB제조공정에서 흡습되어 압출가공시 발포현상이 발생되어 정상적인 pelletizing 공정을 진행할 수 없었음
- 따라서 zeolite ZS-13X를 적용한 필름 압출공정을 배제시키고, zeolite 4A grade를 적용하여 다공성 복합필름용 M/B (25%)를 제작하였음

▫ 복합 다층필름 제조

1) 제조된 M/B를 이용한 다층필름 제조

- 1차년도 과정에서 확립된 Celite-ZnO M/B (25%)와 zeolite 4A M/B (25%)를 사용하여 3층구조의 다층필름을 압출하였음
  - : Celite-ZnO M/B의 경우는 LLDPE 913A (75%) / Celite-ZnO powder 25% / Zn-St 0.5phr 농도비로 Henschel mixer에서 약 15분간 교반시킨후 이축압출기를 사용하여 25% 농도의 M/B를 제작하였음
  - : zeolite M/B의 경우는 LLDPE 913A (75%) / zeolite 4A powder 25% / Zn-St 0.5phr 농도비로 Henschel mixer에서 약 15분간 교반시킨후 이축압출기를 사용하여 25% 농도의 M/B를 제작하였음
- 각각 제조된 M/B를 사용하여 상향식 블로운압출기(up-ward blown extruder)를 사용하여 3층구조의 다층필름을 제작하였고, 이때의 각 층간구성은 다음과 같음

sample	대조구	A	B	C
층간구성				
skin (30 $\mu$ m)	913A 단독	913A 단독	913A 단독	913A 단독
core (30 $\mu$ m)	913A 단독	CaO 5%	CaO 5%	CaO 5%
seal (20 $\mu$ m)	913A 단독	ZnO MB 12.5% <b>zeolite MB 12.5%</b>	ZnO MB 12.5% <b>zeolite MB 25%</b>	ZnO MB 12.5% <b>zeolite MB 30%</b>
thickness ( $\mu$ m)	80			

- 이때 각각의 압출기 온도조건은 140/150/155/165 $^{\circ}$ C로 설정하였으며, 블로운 튜브 필름을 형성하는 회전 ring dies 온도조건은 165/160/150 $^{\circ}$ C로 설정하였으며, 후속되는 합지작업 (Al lamination)의 작업성 개선을 위하여 필름 표면에 코로나 처리를 실시하였음

> 복합 다층 필름 제품 설계(PE 다층 3Layer구조, 필름 두께 80 $\mu$ m기준)

		PET또는 NY(16 $\mu$ m) 합지 처리 Dry lamination
PE1	Layer1 SKIN (30 $\mu$ m)	→Corona처리
PE2	Layer2 CORE(30 $\mu$ m)	→무기물 CaO이취흡착
PE3	Layer3 SEAL(20 $\mu$ m)	→항균제 처리 이취제거/ 분해

그림. 복합 다층필름 제품 설계

2) 3층 구조의 복합 PE 필름을 이용한 lid 제작 공정 개발

- PET 또는 Nylon 합지 공정

16 $\mu$ m	PET	표면인쇄, 가공성
200 $\mu$ m	PE발포	완충작용
6 $\mu$ m	AL	초음파 접착용
30 $\mu$ m	PE	표면처리
30 $\mu$ m	PE/ZnO 12.5%, Zeol 25	항균, 소취
20 $\mu$ m	PEP	PET 이지필

- 공압출 필름 제작
  - AL호일/공압출 필름과 드라이 합지
  - PET/발포PE 드라이 합지
  - 합지필름 두가지를 드라이 합지
  - 용기 규격 금형 제작후 프레스 가공하여 시작품 제작

**나. 복합 다층필름을 이용한 PET 용기의 lid 제작용 실링필름 시작품 제작**

- PET용기의 lid 제작용 실링필름 개발
  - 1차년도의 liner 복합구조에서 PE발포시트가 배제되어 있는 복합 다층필름을 이용하여 PET용기의 주입구 부분을 직접 막을 수 있으면서 김치의 이취제거 또는 흡착기능을 가진 lid 제작용 실링필름 개발
  - 포장물 개봉 시 손쉽게 lid가 개봉될 수 있는 편리성을 추구하기 위하여 lid의 seal층에 easy-peel 기능 부여
  - 스킨층에는 코로나 처리를 하여 PET 또는 Nylon 필름을 합지하여 기체차단성을 부여하여 lid로 사용 하거나 또는 스킨층의 PE 대신에 nylon을 사용한 공압출 복합 다층필름을 제작

**다. 파우치 시작품 개발**

- 복합 다층필름을 이용한 파우치 시작품 제작
  - 다층구조의 복합 PE 필름과 알미늄 호일을 합지한 스탠딩 파우치 제작
  - 개발 제품의 개선사항 도출 및 보완
    - 주관기관과 협동기관2의 협업을 통해 개발된 복합 PE 발포시트 liner와 lid를 이용하여 김치생산공정에서의 적용 실험 실시
      - : 복합 PE발포 liner 타입과 lid 타입을 적용한 김치포장재 (PET병)에서의 탈취 효율 검증
    - 각 포장소재들의 이취제거 효능에 대한 탈취 효능 검증작업 및 개선사항에 대한 요소분석 실시
  - 식품 포장소재로서의 적합성 검증
    - 김치 또는 기타 식품의 포장소재로서의 적합성을 확인하기 위하여 용출시험 등의 식품 포장재 위생 안전성에 대한 공인기관 시험결과 협동2(서울여대)를 통해 검증

## ■ [협동기관2: 서울여자대학교]

### ▪ 1차년도 연구개발 목표

#### ☞ 수 마이크론급 무기소재 적용 다공성 복합필름 개발

### 가. 이취 및 흡착 성능을 가진 나노/다공성 무기소재 연구

- 1) 이취 분해 성능 나노 소재 선정
  - 화학적 탈취 성능을 가진 나노 소재 중 경제성을 가진 소재를 중심으로 관련 논문 조사
- 2) 흡착 성능을 가진 다공성 무기 소재 선정
  - Celite 대비 흡착효율이 2배 이상인 무기 다공성 소재를 중심으로 관련 논문 조사
- 3) 이취 분해 소재의 aggregation을 방지하며 탈취 성능을 향상시키기 위한 소재 나노화 기술 확립
- 4) 필름 내 복합화를 위한 기술 확보

### 나. 다공성 복합필름 개발 및 탈취 효과 검증

#### ▪ 나노/무기소재 적용 다공성 복합필름 개발

- 협동기관 1((주)네고팩)을 통해 실험용 복합필름 생산

#### ▪ 탈취 효과 검증

- 1) 검출 target 향기 성분 선정
  - 김치 향기 성분 분석에 이용되는 target 향기 성분으로 많이 이용되는 성분을 중심으로 관련 논문 조사
- 2) 탈취 효과 분석 장비
  - GC-MS: Agilent 7820A Gas Chromatography - 5977E Mass Selective Detector System
  - SPME manual holder: 57330-U (Supelco)
  - SPME fiber: 50/30  $\mu$ m DVB/CAR/PDMS fiber (Supelco)
- 3) 정량 분석 방법 결정
  - 김치 용기 headspace 내 target 향기 성분 분석
  - 김치 용기를 담은 포집기의 headspace 내 target 향기 성분 분석
  - 복합필름을 조각 형태로 담은 vial의 headspace 내 target 향기 성분 분석
- 4) 정량 분석 조건 개발
  - 김치 용기 headspace 내 target 향기 성분 분석
    - ① Headspace 내 김치 향기 성분의 농도 평형을 이루기 위한 온도 : 25, 30, 35  $^{\circ}$ C
    - ② Headspace 내 김치 향기 성분의 농도 평형을 이루기 위한 시간 : 15, 30, 60분
    - ③ SPME fiber 흡착 시간: 15, 30, 60분
  - 김치 용기를 담은 포집기의 headspace 내 target 향기 성분 분석
    - ① Headspace 내 김치 향기 성분의 농도 평형을 이루기 위한 온도

: 25, 30, 35 °C

- ② Headspace 내 김치 향기 성분의 농도 평형을 이루기 위한 시간  
: 15, 30, 60분
- ③ SPME fiber 흡착 시간: 15, 30, 60분

- 복합필름을 조각 형태로 담은 vial의 headspace 내 target 향기 성분 분석

- ① Headspace 내 김치 향기 성분의 농도 평형을 이루기 위한 온도  
: 50, 70, 80 °C
- ② Headspace 내 김치 향기 성분의 농도 평형을 이루기 위한 시간  
: 20, 30, 40분
- ③ SPME fiber 흡착 시간: 20, 30, 40분

- 5) 다공성 무기소재(zeolite) 내 이취 분해 성분(ZnO)의 농도와 탈취 효과와의 관계 구명  
- Zeolite 내 ZnO 농도별 복합필름의 탈취 효과 비교

#### 다. 복합필름 분석(물리, 화학적 특성)

1) Zeolite 내 ZnO 농도별 복합필름 분석

- ① 주사전자현미경(SEM)  
: 주사전자현미경 (Scanning electron microscope, SEM, Hitachi SU8220, Japan)을 사용함
- ② FT-IR  
: FT-IR spectrometer (Fourier-transform infrared spectroscopy, Nicolet iS10, Thermo fisher Scientific, USA)를 사용해 분석함. 감쇄 전반사(Attenuated total reflectance, ATR)법이 사용됨
- ③ TGA  
: Thermogravimetric Analyzer (TGA, TGA Q500, USA)를 사용해 분석함
- ④ 인장특성측정기  
: 인장강도(Tensile strength, TS)와 신장률(Elongation at break, EAB)은 인장특성측정기(Withlak Co., Anyang, ROK)를 사용하였고, American Society of Testing and Materials (ASTM) 표준 방법 D882-01에 따라 측정하였음
- ⑤ 산소투과도 측정기  
: OX-TRAN 2/21 ML modular system (MOCON, Minneapolis, Minn, USA)를 이용해 측정함
- ⑥ 색차계  
: 색차계(Minolta Meter CR-400, Minolta Camera Co., Osaka, Japan)를 이용함. Illuminate D65, 2° standard observer, 그리고 CIE  $L^*$  (lightness),  $a^*$  (redness),  $b^*$  (yellowness) 좌표를 이용해 복합필름 표면의 색을 측정함

#### ▪ 2차년도 연구개발 목표

- ☞ 수 마이크론급 무기소재 적용 다공성 복합필름을 사용한 다층필름과 이를 이용한 lid 및 파우치 개발 및 탈취 효과 구명

#### 가. 다층필름 및 이를 이용한 lid 및 파우치 개발

- 1. 포장소재 개선사항 도출 및 수 마이크론급 무기다공체 소재(배합비) 개량 연구
  - 탈취 성능 대비 lid 및 파우치 제작 최적화
    - 다공성 무기소재(zeolite) 내 celite와 합성된 ZnO (ZnO/celite)의 농도별 다층필름의

황 함유 향기 성분 흡착 능력을 평가하여 zeolite 내 ZnO/celite의 농도 결정

2. ZnO와 zeolite (ZnO/zeolite)를 함유한 발포시트로 제작된 lid (ZnO/zeolite 발포시트) 개발
  - Lid용 발포시트 제작 공정 결정
  - ZnO 합성에 사용할 다공성 소재 결정
    - Celite 또는 zeolite와 합성된 ZnO가 사용되어 제작된 발포시트를 황 함유 향기 성분 흡착 능력으로 평가하여 ZnO 합성에 사용할 다공성 소재 결정
  - 협동기관 1((주) 네고팩)을 통한 실험용 발포시트 생산
3. ZnO/celite-zeolite 층을 포함한 다층필름으로 제작된 lid 및 파우치 개발
  - Lid 및 파우치 제작에 사용될 다층필름의 구조 및 소재 결정
  - 전자현미경(TEM)을 통한 다공성 소재인 celite와 합성된 ZnO (ZnO/celite)의 ZnO 혼입 및 미세구조 확인
  - 협동기관 1((주) 네고팩)을 통한 실험용 다층필름 생산
4. Lid와 파우치 시작품 현장기술 지원
  - 다층필름 제조 시 층간 균일화 등을 개선하기 위한 최적 생산 기술 탐색 및 적용
  - 협동기관1((주) 네고팩)을 통한 다층필름, 파우치, 그리고 lid 생산 입회

## 나. 다층필름으로 제작된 lid의 탈취 효과, 특성 분석 및 안전성 검증

1. ZnO/zeolite 발포시트로 제작된 lid에 대한 분석
  - 1) 발포시트로 제작된 lid의 탈취 효과 분석
    - 검출 target 향기 성분 선정
      - 1차년도에 결정한 김치의 황 함유 향기 성분(allyl methyl sulfide (AMS), allyl methyl disulfide (AMDS), 그리고 diallyl disulfide (DADS))으로 선정함.
    - 탈취 효과 분석 장비
      - GC-MS: Agilent 6890N Gas Chromatography-5973 Mass Selective Detector System
      - SPME manual holder: 57330-U (Supelco)
      - SPME fiber: 50/30  $\mu$ m DVB/CAR/PDMS fiber (Supelco)
    - 분석 방법 결정
      - 김치 용기를 담은 포집기의 headspace 내 sulfur 향기 성분 분석
        - : 35° C의 오븐에 60분 동안 보관하여 headspace 내 향기 성분의 농도 평형을 이룬 뒤 35° C의 오븐에 15분 동안 포집기 headspace에 SPME fiber를 노출시켜 향기 성분을 흡착한 뒤 GC-MS 분석함.
      - 발포시트에 흡착된 sulfur 향기 성분 분석
        - : 발포시트를 조각 형태로 잘라 바이알에 담은 뒤 80° C의 오븐에 30분 동안 보관하여 headspace 내 향기 성분의 농도 평형을 이룬 뒤 80° C의 오븐에 20분 동안 바이알 headspace에 SPME fiber를 노출시켜 향기 성분을 흡착한 뒤 GC-MS 분석함.
      - 김치 용기 headspace 내 sulfur 향기 성분 분석
        - : 35° C의 오븐에 60분 동안 보관하여 headspace 내 향기 성분의 농도 평형을 이룬 뒤 35° C의 오븐에 15분 동안 용기 headspace에 SPME fiber를 노출시켜 향기 성분을 흡착한 뒤 GC-MS 분석함.
  - 2) 발포시트 lid의 물리, 화학적 특성 분석
    - 주사전자현미경 (SEM)
      - 주사전자현미경 (Scanning electron microscope, SEM): Nova Nano SEM 200 (FEI ,

- USA)을 사용함.
- 표면 분자 구조 분석
  - Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR): FT-IR spectrometer (Fourier-transform infrared spectroscopy, Nicolet iS10, Thermo fisher Scientific, USA)을 사용하였고 감쇄 전반사(Attenuated total reflectance, ATR)법으로 분석함.
- 열적 특성
  - Thermogravimetric Analyzer (TGA, TGA Q500, USA)를 사용해 분석함.
- 인장특성
  - 인장강도와 신장률은 인장특성측정기(Withlab Co., Anyang, ROK)를 사용하여 분석함.
- 색도
  - 색차계(Minolta Meter CR-400, Minolta Camera Co., Osaka, Japan)를 이용함. Illuminate D65, 2° standard observer, 그리고 CIE  $L^*$  (lightness),  $a^*$  (redness),  $b^*$  (yellowness) 좌표를 이용해 발포시트 표면의 색을 측정함.

## 2. ZnO/celite-zeolite 층을 포함한 다층필름으로 제작된 lid 분석

### 1) ZnO/celite-zeolite 층을 포함한 다층필름으로 제작된 lid (ZnO-zeolite lid)에 대한 분석

#### ① ZnO-zeolite lid의 탈취 효과 분석

- 검출 target 향기 성분 선정
  - 1차년도에 결정한 김치의 황 함유 향기 성분(allyl methyl sulfide (AMS), allyl methyl disulfide (AMDS), 그리고 diallyl disulfide (DADS))으로 선정함.
- 탈취 효과 분석 장비
  - GC-MS: Agilent 6890N Gas Chromatography - 5973 Mass Selective Detector System
  - Gas tight syringe: 1750 LTN (Hamilton)
- 분석 방법 결정
  - Lid에 흡착된 sulfur 향기 성분 분석  
: 다층필름을 조각 형태로 잘라 바이알에 담은 뒤 80° C의 오븐에 30분 동안 보관하여 headspace 내 향기 성분의 농도 평형을 이룬 뒤 gas tight syringe를 이용하여 GC-MS 분석함.

#### ② ZnO-zeolite lid의 물리, 화학적 특성 분석

- 주사전자현미경 (SEM)
  - 주사전자현미경 (Scanning electron microscope, SEM): Nova Nano SEM 200 (FEI, USA)을 사용함.
- 비표면적분석(BET)
  - 비표면적분석장비 (Brunauer-Emmett-Teller, BET): BELSORP-mini II (MicrotracBEL Co., Japan)을 사용하여 분석함.
- 표면 분자 구조 분석
  - Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR): FT-IR spectrometer (Fourier-transform infrared spectroscopy, Nicolet iS10, Thermo fisher Scientific, USA)을 사용하였고 감쇄 전반사(Attenuated total reflectance, ATR)법으로 분석함.
- 열적 특성
  - Thermogravimetric Analyzer (TGA, TGA Q500, USA)를 사용해 분석함.
- 인장특성
  - 인장강도와 신장률은 인장특성측정기(Withlab Co., Anyang, ROK)를 사용하여 분석함.

- 산소투과도
    - OX-TRAN 702 (MOCON, Minneapolis, MN, USA)를 이용해 분석함.
  - 색도
    - 색차계(Minolta Meter CR-400, Minolta Camera Co., Osaka, Japan)를 이용함. Illuminate D65, 2° standard observer, 그리고 CIE  $L^*$  (lightness),  $a^*$  (redness),  $b^*$  (yellowness) 좌표를 이용해 다층필름 표면의 색을 측정함.
- ③ ZnO-zeolite lid의 포장재 안전성 검증
- 포장재 안전성 검증
    - 포장재 안전성 평가는 식품용 기구 및 용기 포장 공전의 방법으로 분석함. 납, 6가 크롬, 과망간산칼륨소비량, 그리고 총용출량은 용출 분석으로 확인하였고, 용출 용매는 대상 식품인 김치에 대응하는 4% 초산, 0.5% 구연산, 물을 사용하였음. 카드뮴과 수은은 잔류 분석을 통해 확인함.

## [2단계] 연구개발 목표

### 개발한 수출용 탈취 기능성 김치 포장의 현장실증 시험 및 사업화

#### ■ [주관기관: 세계김치연구소]

##### ▪ 3차년도 연구개발 목표

- ☞ 기능성 김치포장의 수출 유통 유사 환경에서의 성능 평가 및 수출 현장 분석시험 실시를 위한 시험법 마련

#### 가. 김치포장의 이산화탄소 제거 및 탈취 기능성 liner 제조 최적화

##### ▫ 탈취 기능성 물질의 성능 극대화를 위한 합성 비율 최적화

##### 1) 다공성물질과 중탄산나트륨의 조합 비율에 따른 물질 합성(함침)

- 물리적 흡착 원리를 통해 탈취 작용을 나타내는 다공성물질(활성탄)과 화학적 반응 원리를 이용한 탈취 성능을 나타내는 중탄산나트륨을 여러 합성 비율에 따라 함침하여 가장 우수한 탈취 성능을 나타내는 비율 조합을 선택하고자 함
- 중탄산나트륨을 증류수에 용해시켜 현탁액을 제조하였음. 중탄산나트륨 현탁액에 다공성물질(활성탄)을 첨가하고 50℃ 핫플레이트 위에서 60분 동안 300 rpm의 속도로 교반시켰음. 이후 110℃ 건조기에서 20시간 이상 건조시킨 다음 1차 조분쇄를 하였음. 조분쇄된 기능성 분말은 450℃에서 2시간 가열시킨 후 분쇄기를 이용하여 2차 분쇄를 실시하였음

표. 다공성물질과 중탄산나트륨의 물질 합성(함침) 조합비

No.	Sample	함침 비율	
		다공성물질(활성탄, AC)	중탄산나트륨(SB)
1	AC1	1	0
2	AC1+SB0.25	1	0.25
3	AC1+SB0.5	1	0.5
4	AC1+SB0.75	1	0.75
5	AC1+SB1	1	1
6	AC0.75+SB1	0.75	1
7	AC0.5+SB1	0.5	1
8	AC0.25+SB1	0.25	1
9	SB1	0	1

##### 2) 탈취 기능성 분말의 입도 분석

- 기능성 분말의 입도 분포 분석은 입도분석기(LS 13 320 multi-wavelength laser diffraction particle size analyzer, Beckman Coulter, USA)를 이용하여 분석하였음. 분석의 레이저 회절 측정은 건조 모드에서 수행되었음

3) 탈취 기능성 분말의 주사전자현미경(SEM) 및 양이온 원소 구성 분석(EDX)

- 기능성 물질의 주사전자현미경과 양이온 원소 구성 분석은 scanning electron microscopy (SEM, SU5000, Hitachi Ltd., Japan)과 energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX, Xplore 30, Oxford Instruments plc, UK)를 사용하여 실시되었음. SEM 분석을 위한 시료는 Pt이온으로 6mA에 400초 동안 코팅하여 30 beam intensity, 10kV accelerating voltage의 조건으로 2,000와 20,000배율로 관찰하였으며, EDX 분석은 Pt이온으로 6mA에 400초 동안 코팅후 50 beam intensity, 15kV accelerating voltage의 조건으로 측정되었음

4) 탈취 기능성 분말의 비표면적 및 기공 크기 분석

- 기능성 분말의 비표면적 및 기공 크기 분석은 BET 장비(Tristar II 3020, micromeritics Instrument Co., USA)를 사용하여 분석되었음. 시료의 전처리는 진공상태의 200°C에서 2시간 동안 실시되었으며, -195.8°C에서 질소 가스의 흡착 탈착 방법을 통해 분석되었음

5) 탈취 기능성 분말의 화학적 구조 분석

- 기능성 분말의 화학적 구조 분석은 Nicolet iS50 FT-IR 장비(Thermo Fisher Scientific Inc., USA)를 사용하여 FT-IR spectrum 분석을 통해 실시되었음. 스펙트럼은 4cm<sup>-1</sup> 분해능으로 400-4000cm<sup>-1</sup>의 파수 범위에서 ATR방식으로 측정되었음

6) 기능성 분말의 이산화탄소 제거성능 분석

- 기능성 분말의 이산화탄소 제거성능 분석은 분말의 무게(g) 대비 기능성 분말의 포장 내 CO<sub>2</sub> 제거 부피를 계산하여 나타내었음. 포장 내 이산화탄소 농도는 GS3 Micro headspace 분석기(systech Illinois, US)를 사용하여 headspace CO<sub>2</sub>의 농도(%)를 측정하였고, 포장 부피를 측정하여 아래 계산식을 통해 탈취 기능성 분말의 이산화탄소 제거성능 값을 도출하였음. 분석을 위해 기능성 분말 3g과 수산화칼슘 3g, 증류수 10mL를 195×140×50mm 용기에 넣고 CO<sub>2</sub> 치환포장 후 10°C에 7일 저장한 후 분석에 이용하였음

$$CO_2\text{제거 성능}(cc/g) = \left\{ \text{초기 포장부피} - \frac{(CO_2\text{측정값} \times \text{포장부피측정값})}{100} \right\} \div \text{시료양}(g)$$

7) 탈취 기능성 분말의 김치냄새 성분에 대한 탈취 성능 분석

- 탈취 기능성 분말의 김치 냄새 탈취 분석을 위해 탈취 대상 물질인 아세트산, 황 화합물 4종(allyl methyl sulfide(AMS), dimethyl disulfide(DMDS), allyl methyl disulfide(AMDS), diallyl disulfide(DADS))의 표준시약은 메탄올을 이용하여 최종농도 300mM, 0.9mL를 준비하였으며, 기능성 분말은 0.1g을 사용하였음. 기능성 분말의 김치냄새 성분 탈취 분석을 위해 GC/MS를 이용하였고, 기능성 분말과 냄새성분의 반응 시간은 대한민국 탈취제 환경표지 인증기준의 시험법(EL608:2022)에 따라 6시간 반응 후 GC/MS 분석되었음. GC/MS 분석을 위한 조건은 아래 표에 나타내었음. 측정된 값은 탈취율(%)로 나타내었으며, 아래의 식을 사용하여 계산하였음

$$\text{탈취율}(\%) = \frac{(\text{표준시약 측정값} - \text{시료 측정값})}{\text{표준시약 측정값}} \times 100$$

표. GC/MS 분석 조건

GC	Equipment	Agilent 7890A gas chromatograph
	Column	HP-5MS column, 30m length×0.25mm diameter × 0.25µm thickness, Agilent Co.
	Carrier gas	He
	Gas flow rate	1.0 mL/min
	Inlet temp.	200°C

	Split	50
	Oven temp.	Initial temp.: 40°C for 2 min 220°C by 40°C/min
MSD	Equipment	5975C mass selective detector system
	Ionization	electron impact (EI)
	Electron energy	70eV Scanning mass range: m/z 33.0-330.0
	Ion source temp.	230°C
SPME	Fiber	divinyl-benzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS, 50µm/30µm)
Setting	Agitator incubation time	3 min
	Agitator incubation rate	300 rpm
	Agitator temp.	37°C
	Extract time	5 min
	Desorb time	1 min

▫ 팽창 방지 및 김치 냄새 탈취 기능성 liner의 성능 극대화를 위한 발포 비율 최적화

1) 발포제 함량 비율에 따른 기능성 발포 liner 제조

- 기능성 발포 liner는 앞서 진행된 다공성물질(활성탄)과 중탄산나트륨 비율 최적화된 기능성 분말(AC0.5+SB1)을 바탕으로(15wt%) 수산화칼슘(15wt%), LLDPE(70wt%)을 추가하여 제조되었음. 또한, 기능성 성능 확대를 위하여 발포를 하였으며, 발포제((주)동진씨미켄, Unicell C#850) 0, 3, 5, 10, 15 phr를 첨가하여 발포제 양에 따른 특성 및 성능 분석을 실시하여 최적 조건을 찾고자 하였음

표. 기능성 발포 liner의 시트 조성비

NO	SAMPLE	LLDPE (wt%)	CH (wt%)	기능성분말 (wt%)	TOTAL (wt%)	발포제 (phr)
1	BA0	70	15	15	100	0
2	BA3	70	15	15	100	3
3	BA5	70	15	15	100	5
4	BA10	70	15	15	100	10
5	BA15	70	15	15	100	15

\*BA: blowing agent

- 기능성 시트는 T-die head가 연결된 twin screw extruder를 이용하여 제조하였으며, extruder의 온도는 T-die, head, zone 1: 190°C, zone 2, 3: 180°C, zone 4, 5, 6: 160°C, zone 7: 110°C으로 설정하였음

2) 기능성 발포 liner의 발포율 분석

- 발포시트의 밀도를 satorious 저울을 사용하여 측정하였고, 이를 계산식을 사용하여 발포율을 도출하였음

$$\text{발포율}(\%) = \frac{(\text{재료의 밀도} - \text{발포체의 밀도})}{\text{발포체의 밀도}} \times 100$$

3) 기능성 발포 liner의 SEM을 이용한 표면, 단면 분석

- 기능성 발포 liner의 표면, 단면 분석은 scanning electron microscopy (SEM, SU5000, Hitachi Ltd., Japan)을 사용하여 실시되었음. SEM 분석을 위한 시료는 Pt이온으로 6mA에 200초 동안 코팅하여 30 beam intensity, 10kV accelerating voltage의 조건으로 표면 200배율, 단면 100배율로 관찰하였음

#### 4) 발포시트의 FT-IR 분석

- 발포시트의 화학적 구조를 분석하기 위해 NICOLET iS50 FT-IR 장비 (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA)를 사용하여 분석되었음. 스펙트럼 측정은 400 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 측정되었으며,  $4\text{cm}^{-1}$  분해능으로 ATR방식으로 측정되었음

#### 5) 발포시트의 기계적 특성(인장강도, 신율) 분석

- 발포 기능성 liner 시트의 파단시 인장강도(MPa) 및 신율(%) 분석은 ISO 527-3 측정법을 따라 Instron 3366 (Norwood, MA, USA)를 사용하여 실시되었음. 50 kgf 로드셀을 사용하여 100 mm/min 속도로 측정되었고, Type 5A 시험편을 사용하였으며, 모든 시료는 13반복 실시되었음

#### 6) 발포 liner 시트의 이산화탄소 제거성능 분석

- 발포 liner 시트의 이산화탄소 제거성능 분석은 시트의 무게(g) 대비 포장 내의  $\text{CO}_2$  제거 부피를 계산하여 나타내었음. 포장 내 이산화탄소 농도는 GS3 Micro headspace 분석기(systech Illinois, US)를 사용하여 headspace  $\text{CO}_2$ 의 농도(%)를 측정하였고, 포장 부피를 측정하여 아래 계산식을 통해 발포 기능성 liner 시트의 이산화탄소 제거성능 값을 도출하였음. 분석을 위해 기능성 발포시트 20g과 증류수 10mL를  $195 \times 140 \times 50\text{mm}$  용기에 넣고  $\text{CO}_2$  치환포장 후  $10^\circ\text{C}$ 에 7일 저장한 후 분석에 이용하였음

$$\text{CO}_2\text{제거 성능}(cc/g) = \left\{ \text{초기 포장부피} - \frac{(\text{CO}_2\text{측정값} \times \text{포장부피 측정값})}{100} \right\} \div \text{시료양}(g)$$

#### 7) 기능성 liner의 주요 김치냄새인자 탈취 성능 분석(표준용액 대상)

- 기능성 liner의 주요 김치냄새 인자 탈취 성능 분석을 위해 주요 김치냄새 인자인 아세트산, 황 화합물 4종(allyl methyl sulfide(AMS), dimethyl disulfide(DMDS), allyl methyl disulfide(AMDS), diallyl disulfide(DADS))의 표준시약은 메탄올을 이용하여 최종농도 300mM, 0.9mL를 준비하였으며, 기능성 liner는 1g을 사용하였음. 기능성 liner의 김치냄새 성분 제거 분석을 위해 GC/MS를 이용하였고, 기능성 liner와 냄새성분의 반응 시간은 대한민국 탈취제 환경표지 인증기준의 시험법(EL608:2022)에 따라 6시간 반응 후 GC/MS 분석되었음. GC/MS 분석을 위한 조건은 앞서 기능성 분말의 탈취 시험에 사용된 것과 동일함. 측정된 값은 탈취율(%)로 나타내었음

#### 8) 안전성 평가(용출분석)

- 기능성 liner의 안전성 평가는 시트에서 식품으로의 이행량 분석(용출분석)으로 실시하였음. 평가는 한국건설생활환경시험연구원(KCL)을 통해 실시되었음. 용출분석은 식품용 기구 및 용기포장 공전의 방법으로 진행하였음. 김치에 대응하는 침출용액 4%초산, 물, n-헵탄을 사용하여 납, 과망간산칼륨소비량, 총용출량, 1-헥센, 1-옥텐을 분석하였음

### 나. 개발한 탈취 기능성 liner 적용 제품의 수출 유통 유사 환경에서의 성능 검증

- 개발한 탈취 기능성 liner 적용 제품의 수출 유통 유사 환경에서의 성능 분석을 위하여 400g의 김치 용기 뚜껑에 개발한 기능성 liner를 적용하고, 용기에 김치 400g을 담은 후 저장 및 보관하며 실험하였음

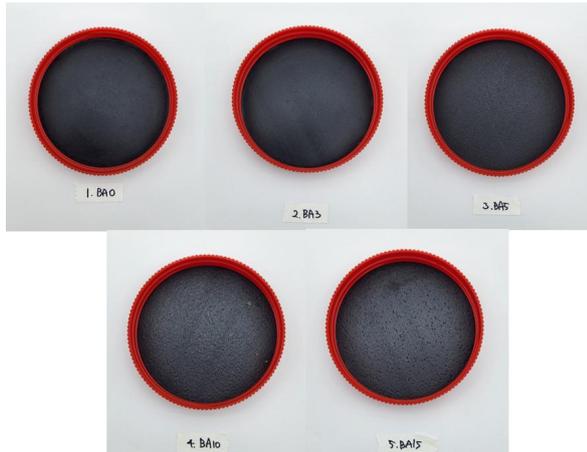


그림. 기능성 발포 liner의 김치용기 뚜껑 적용 사진



그림. 400g 김치포장 용기

- 실험실 환경에서 구현할 수 있는 최적 수출 유사 유통 환경 설정을 위하여 2년차에 유통 구조 조사 및 설정한 것에 의하면 0℃의 유통 온도 및 28일의 소요기간이 필요하였음. 이에 앞서 서술한 400g의 김치포장을 0℃, 28일간 저장하며 제품의 성능을 검증하였음. 또한, 제품 진열대의 온도인 10℃를 추가하여 28일간 저장하면서 검증하였음

#### ▣ 발포 기능성 liner 시트의 이산화탄소 제거성능 검증

- 1) 수출 유통 조건과 유사한 lab-scale 실험 환경에서 headspace 가스 측정기를 이용한 김치포장 내 이산화탄소 농도 분석
  - 김치포장 용기 내 headspace의 가스 측정을 위하여 용기 뚜껑에 작은 구멍을 뚫고 septa 부착 및 실리콘 처리를 하여 가스의 유출을 방지하였음. Headspace CO<sub>2</sub>의 농도(%) 측정은 GS3 Micro headspace 분석기(systech Illinois, US)를 사용하여 측정하였음
- 2) 김치포장의 김치액 누액, 용기 파손 여부 확인
  - 0, 10℃에 저장하면서 김치포장 용기의 김치액 누액 및 용기 파손을 육안으로 관찰하였으며, 김치액 누액 및 용기 파손 발생 시 숫자를 세어 전체 용기 갯수 대비 누액 및 파손 개수를 측정하고자 하였음

#### ▣ 발포 기능성 liner 시트의 김치냄새 탈취 성능 검증

- 1) 기능성 발포시트의 수출 유통 유사 환경에서 저장한 김치의 주요 냄새 인자 탈취 성능 분석
  - 기능성 발포시트의 수출 유통 유사 환경에서 저장한 김치의 주요 냄새 인자 탈취 성능을 측정하기 위해 20mL glass vial에 0, 10℃에서 저장한 김치 3g을 마쇄하여 실험에 사용하였으며, 기능성 발포시트는 1g으로 시편을 제조하여 vial 상단에 넣어 분석하였음. 분석은 28일동안 7일 간격으로 실시되었음
  - Headspace 상의 아세트산 및 황 함유 휘발성 냄새 성분의 양을 측정하기 위해 GC/MS (Agilent 7890A Gas chromatograph/5975C Mass Selective Detector System, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였으며, 분석 조건은 앞서 기능성 분말의 탈취 시험에 사용된 것과 동일함. 측정된 값은 탈취율(%)로 나타내었음
- 2) 기능성 liner의 탈취 성능 교차 검증
  - 기능성 liner의 성능 교차 검증을 위하여 성균관대학교 공동기기원에 분석의뢰를 하였음. 분석은 본 연구소에서 실시한 것과 유사한 조건으로 실시되었음. 0℃에서 4주간 저장한

김치를 마쇄하여 20mL glass vial에 3g을 넣고, 기능성 발포시트 1g을 시편으로 제조하여 vial 상단에 넣어 분석하였음. Headspace 상의 아세트산 및 황 함유 휘발성 냄새 성분의 양을 측정하기 위해 GC/MS (Agilent 8890 gas chromatograph/5977B mass selective detector system, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였으며, 측정된 값은 탈취율(%)로 나타내었음. 분석기기의 조건은 아래에 나타내었음

표. GC/MS 분석 조건(성균관대학교 공동기기원)

Headspace	Heating	110°C, 10 min
	Injection volume	1mL
GC	Column	HP-5MS UI, 30 m × 250 um × 0.25 um
	Inlet temp.	200°C
	Injection mode	split, 50:1
	Carrier gas	He, 1mL/min
	Oven temp.	40°C (2min hold) → heating rate 40°C/min → 220°C
	Aux heater temp.	250°C
MS	Ionization mode	EI (Electron Ionization)
	Detection temp.	230°C
	Quadrupole temp.	150°C
	Detection mode	Scan, m/z: 33-330

#### 다. 개발 제품에 포장된 김치의 품질 평가

- 개발 제품에 포장된 김치의 품질 평가(이화학적, 미생물학적 품질평가)는 앞서 서술된 개발한 탈취 기능성 liner 적용 제품의 수출 유통 유사 환경에서의 성능 검증을 위해 준비한 시료와 동일한 것을 사용하였음

##### ▣ 김치의 이화학적 품질 분석

- 김치의 이화학적 품질 분석은 김치 숙성도의 주요지표인 pH와 산도 분석으로 실시되었음. pH 측정은 포장된 김치를 모두 blender로 마쇄한 후, 4겹의 거즈로 짠 시료액을 pH meter를 사용하여 3회 반복하여 측정하였으며, 산도 측정은 시료액 10mL를 취하여 0.1N NaOH 용액으로 pH가 8.30이 될 때까지 적정하여 소비된 0.1N NaOH 용액의 소비량을 계산하여 나타내었음. 계산식은 아래와 같음

$$\text{산도}(\%) = \frac{\text{소비된 } 0.1N \text{ NaOH}(mL) \times 0.009 \times NaOH \text{ factor}}{\text{적정에 사용된 시료액의 양}(mL)} \times 100$$

##### ▣ 김치의 미생물학적 품질 분석

- 포장된 김치 모두를 blender로 간 반죽상태의 시료 10g을 멸균생리식염수를 사용하여 10배 희석하여 균질한 후 균질액 1mL 씩 취하여 9mL의 멸균생리식염수에 단계 희석하여 시료액을 제조하였음. 시료액은 0.1mL 취하여 일반세균수 분석을 위해 PCA agar plate에 분주하였고, 젖산균수 분석을 위해 MRS agar plate에 분주하였음. 분주된 plate는 도말하여 30°C에서 48~72시간 동안 배양하였음. 배양된 배지는 콜로니를 계수하여 log CFU/mL로 나타내었음

#### 라. 김치포장의 물류 안전성 평가

##### ▣ 김치포장의 압축하중시험평가

- 개발한 탈취 기능성 liner가 적용된 김치포장 용기의 외부 압력에 대한 내구성 및 적재 시

압축하중을 평가하고자 압축하중시험을 실시하였음. 실험에 사용한 용기는 앞서 유통환경에서의 liner 적용 제품 평가와 동일하게 시료를 준비하였음 (포장용기: 400g 강성 용기, 적용 형태: 뚜껑에 liner 적용, 포장: 김치 400g 포장 후 저장). 포장 뚜껑의 liner 적용 유무, 기존 liner 및 개발한 5종의 발포 liner의 성능 평가를 위하여 총 7종의 시료를 각 3회씩 반복하여 항복 하중까지 용기를 압축하여 실험하였음. 또한, 공신력을 확보하기 위하여 한국식품산업클러스터진흥원 시험분석 의뢰로 진행하였음

▫ 김치포장의 정밀낙하시험평가

- 개발한 탈취 기능성 liner가 적용된 김치포장 용기의 수송, 취급, 하역 등 유통상의 부주의로 인해 낙하되었을 경우 낙하로 인한 용기의 파손 여부를 확인하기 위하여 자유낙하실험 (Drop test)를 실시하였음. 낙하시험은 낙하시험 시료 역시 위와 동일하게 7종의 시료를 준비하였으며, 한국식품산업클러스터진흥원 시험분석 의뢰로 진행하였음. ISO 2248 시험법에 의거하여 10kg 미만의 포장 무게에 대한 수직낙하 시험 기준에 맞춰 낙하 높이 760mm에서 제품의 내구성을 정밀낙하시험기 (Drop impact tester, 장비명 추가)를 사용하여 분석함. 시료당 25회의 반복적인 실험을 통해 field에서 발생하는 낙하 현상과 동일한 불량률을 재현함. 또한, 25회의 drop test 후 수조 침지 1시간 후 육안 및 흡습지를 사용해 용기의 파손 여부 및 누액을 확인하였음

마. 수출 현장 시험을 위한 탈취 시험법 마련

▫ 현장에서 휘발성 냄새 측정을 위한 샘플링 및 측정 방법에 대한 문헌조사

1) 포집매체를 이용한 시료 채취 및 분석 방법

1-1) 수동식 시료채취기를 이용한 시료 채취 및 분석 방법

- 수동식 시료채취기는 옷이나 기타 장소에 클립으로 매달아놓고 작업시간동안 작업공간의 공기를 채취하는 방법임. 수동식 시료채취기 안에는 샘플을 흡착하는 고체 흡착제가 들어있으며, 채취하고자 하는 대상에 따라 종류와 양이 다양하게 들어있음. 샘플링이 끝난 수동식 시료채취기는 고체 흡착제를 꺼내어 추출액 1mL를 사용하여 탈착 과정을 거친 후 GC 분석을 실시하여 분석함. 수동식 시료채취기는 간편하고 부담감 없이 사용할 수 있는 장점이 있지만 별도의 흡입펌프를 사용하지 않으므로 유량이 적은 공간에서는 시료 채취가 원활히 이뤄지지 않을 수 있음



그림. 수동식 시료채취기

1-2) 고체흡착관을 이용한 시료 채취 및 분석 방법

- 고체흡착관은 다공성의 고분자 흡착제로 충전된 관을 말하며, 채취 기체 특성에 따라 다양한 고체 흡착제가 충전되어 있음. 주로 활성탄 또는 실리카겔로 충전되어 있음. 시료 샘플링을 위해 고체흡착관 한쪽에 유량펌프를 연결하여 일정한 유량으로 일정한 시간으로 대기 중의 공기를 고체흡착관으로 유입시켜 샘플링을 함. 샘플링 장치들은 작업자들의 복장에 착용시켜 실시하기도 하며, 특정 장소에 비치해두어 시료 채취를 함. 샘플링이 끝난 고체흡착관은

내부의 활성탄 또는 실리카겔의 충전재를 꺼내어 추출액 1mL를 사용하여 탈착 과정을 거친 후 GC 분석을 실시하여 분석함

- 고체흡착관은 Tenax TA라는 흡착제가 충전된 것을 많이 이용하기도 함. Tenax TA 흡착제는 C6~C30까지 폭넓은 흡착 범위를 지니고 있지만 측정 대상 기체의 탈착을 위해 열 탈착기가 별도로 필요함. 샘플링 방법은 활성탄관 또는 실리카겔관과 동일하며, 샘플링이 끝난 Tenax 고체흡착관은 특정한 열 탈착 장비를 고체흡착관에 연결하여 열 탈착하고 탈착된 가스 시료는 바로 연결된 GC로 이동하여 분석이 됨



그림. 고체흡착관 (좌: 활성탄관, 우: Tenax TA 관)

### 1-3) 흡수액을 이용한 시료 채취 및 분석 방법

- 측정 대상 기체와 선택적으로 흡수 또는 반응하는 용매에 대상 기체를 일정 유량으로 통과시켜 채취하는 방법으로 채취관 - 여과재 - 채취부 - 흡입펌프 - 유량계로 구성이 됨. 흡수액은 주로 유기 용매로 된 것을 사용하는데, 시료의 증발손실이 크고 취급이 쉽지 않아 사용이 제한됨

### 2) 저장용기를 이용한 시료 채취 및 분석 방법

#### 2-1) 캐니스터, 실린더를 이용한 샘플링 및 분석 방법

- 스테인레스스틸 캐니스터가 가스 포집에 가장 안정한 용기로 알려져 있으며, 포집 대상물과 반응을 최소화하기 위해 내벽에 특수처리가 되어 있음. 시료 채취 방법으로 단순채집법과 장비를 이용한 채집법이 있음. 단순채집법은 미리 진공펌프를 사용하여 저장용기를 감압시켜둔 후 시료 채취 장소에서 용기 마개를 열면 용기의 부피만큼 시료 공기가 대기압으로 채워지게 되는 방법임. 장비를 이용한 채집법은 장시간동안 공기를 채집하는 경우 압력 밸브 및 유량 조절기, 공기펌프를 달아서 일정한 유량으로 원하는 시간만큼 시료를 채집하는 방법으로 시료를 대기압보다 더 높은 압력으로 용기에 채집 가능함. 샘플링이 끝난 캐니스터는 저온농축장치로 시료 농축 후 GC 분석이 이루어짐. 이때, 수분으로 인해 시료 손실이 발생할 수 있으므로 수분이 포함되지 않도록 주의하여야 함. 캐니스터의 단점으로는 극성 가스에는 적합하지 않고 비극성 가스 채취에 유용하고, 오염되기 쉬운 것이 있음

#### 2-2) 폴리머 백(Tedlar bag)을 이용한 샘플링 및 분석 방법

- 밸브가 달린 폴리머 백을 말하며, 캐니스터와 유사한 방법으로 샘플링이 진행됨. 샘플링이 끝나면 분석을 바로 실시하여야 하며, 저온농축장치나 고체흡착관을 통해 시료를 농축한 뒤 GC 분석을 진행함

### 3) 현장에서 즉시 분석하는 방법

#### 3-1) 이동식 GC를 이용한 현장 대기 가스 분석

- 실험실에 비치하는 GC를 휴대형으로 제작된 것으로 빠르게 분석을 실시할 수 있는 장점이 있음. 하지만 측정 감도를 높이기 위한 시료 농축장치가 필요하며, 액체 냉매 등을 현장에 구비해야하기 때문에 광범위하게 적용하기 어렵고 분석 장비의 가격이 비싼 단점이 있음

#### 3-2) PID 광학센서를 이용한 현장 대기 가스 분석

- 흡입펌프와 PID 광학센서가 장착된 측정 장비를 사용하여 수초 이내에 현장 대기 가스 분석이 가능한 장비임. 장비 가격도 저렴하고 작고 가벼워 휴대하기가 용이한 장점이 있음

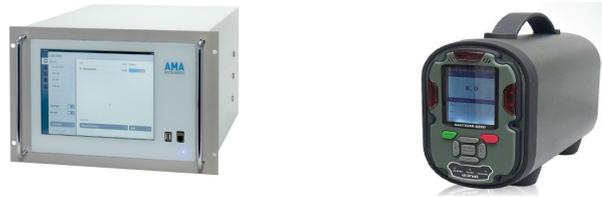


그림. 현장에서 대기 가스 분석 장비  
(좌: 휴대용 GC, 우: PID 센서 장착 장비)

▫ portable 장비와 GC 장비 사용을 통한 탈취분석의 상관관계 도출

- 현장에서 휘발성 냄새 측정을 위한 샘플링 및 분석 방법에 대한 문헌조사를 토대로 사용하기 편리한 PID 센서가 장착된 VOC 측정기와 활성탄관을 사용하여 김치의 자극적인 주요 냄새 성분인 dimethyl disulfide에 대한 분석 및 비교를 실시하였음
- 600×600×1150 mm의 밀폐된 사각 아크릴 챔버 안에 VOC 측정기 또는 유량 펌프가 연결된 활성탄관을 두었고, dimethyl disulfide의 원액(99%) 0.1mL를 10mL 비커에 넣고 밀폐 챔버 안에 함께 두었음. VOC 측정기의 흡입펌프 유량은 0.6L/min이고, 활성탄관의 유량 펌프는 0.2L/min임. 공기 채취용량은 유량×채취시간으로 계산되므로, 동일한 공기 채취용량을 획득하기 위하여 VOC 측정기는 활성탄관 채취 시간보다 3배 적게 사용하였음(VOC 측정기: 20분, 활성탄관: 60분)
- VOC 측정기는 챔버 내에서 즉시 측정값이 디스플레이를 통해 나타났으며, 활성탄관은 관 내 활성탄을 분리하여 메탄올 1mL를 사용하여 30분간 탈착하였으며, 탈착된 메탄올 용매는 GC-MSD를 사용하여 분석되었음. 분석 조건은 아래와 같음

표. GC/MS 분석 조건

GC	Equipment	Agilent 7890A gas chromatograph
	Column	HP-5MS column, 30m length×0.25mm diameter × 0.25µm thickness, Agilent Co.
	Carrier gas	He
	Gas flow rate	1.0 mL/min
	Inlet temp.	200°C
	Split	50
	Oven temp.	Initial temp.: 40°C for 2 min 220°C by 40°C/min
MSD	Equipment	5975C mass selective detector system
	Ionization	electron impact (EI)
	Electron energy	70eV Scanning mass range: m/z 33.0-330.0
	Ion source temp.	230°C
Needle	Injection volume	1µl
Setting	Agitator incubation time	3 min
	Agitator incubation rate	300 rpm
	Agitator temp.	37°C
	Extract time	5 min
	Desorb time	1 min

▫ 전체 김치냄새에서 탈취 타겟 물질이 차지하는 영향 분석 및 개발제품이 전체 김치냄새에 작용하는 탈취효과 분석

1) 전체 김치냄새에서 탈취 타겟 물질이 차지하는 영향 분석

- 전체 김치냄새에서 탈취 타겟 물질이 차지하는 영향 분석은 기존 문헌조사와 김치의 GC-MSD 분석을 통해 진행되었음. GC-MSD를 사용한 김치의 전체적인 냄새 강도 변화 분석은 앞서 서술한 기능성 발포시트의 김치 주요 냄새 인자 탈취 성능 분석을 위해 실시한 GC/MSD 실험에서 도출된 피크를 library 정보를 토대로 조사하여 peak 10,000 area 이상의 김치냄새 성분을 정성하였으며, 저장시간에 따른 냄새 성분 변화를 분석하였음. 실험 및 냄새 성분 분석은 0, 10℃에서 저장한 김치를 사용하였으며, 28일동안 7일 간격으로 실시되었음

2) 개발제품이 전체 김치냄새에 작용하는 탈취효과 분석

- 김치포장으로부터 유출되는 전체적인 김치냄새를 분석하기 위해 3L 원통형 밀폐 챔버에 400g 김치포장 용기를 넣고 30분간 김치포장 용기로부터 빠져나오는 김치냄새를 포집하였음. 포집된 김치냄새는 PID센서 기반의 VOC 측정기를 챔버에 연결하여 500초간 측정되었음. 분석은 10℃에 저장된 김치포장 용기를 14일차에 측정하였음. 대조구는 용기 뚜껑에 기능성 발포 liner를 삽입하지 않은 김치포장 용기를 사용하였음
- 개발된 기능성 liner가 김치포장으로부터 유출되는 전체적인 김치냄새의 양에 미치는 영향을 조사하기 위하여 용기의 뚜껑에 개발된 기능성 liner를 적용한 후 저장하며 실험에 사용하였음

바. potable 장비를 활용한 이산화탄소 농도, 김치냄새 탈취 분석

▫ potable 장비와 실험실 장비를 사용한 분석법 비교 및 현장 측정 조건 제시

- 휘발성 냄새 성분을 분석하기 위한 일반적인 potable 장비와 실험실 장비(GC)의 분석 원리, 과정, 시간, 장단점을 비교하여 현장 분석에 적합한 분석 조건을 결과에 제시하였음

## ■ [협동기관1: (주)네고팩]

### ▪ 3차년도 연구개발 목표

#### ☞ 개발제품의 현장실증 시험 및 사업화

#### 가. 무기 탈취제 분말 개발

- 무기 탈취제로 사용 가능한 수 마이크론급 산화아연(ZnO)을 미세다공성 물질인 셀라이트(Celite, Imerys ; diatomite, 규조토) 또는 다양한 무기산화물들과의 흡착 또는 공극사이에 침투되어진 micro-core cell구조형태로 합성하였음
- 포장재의 탈취 및 항균성능 구현을 위한 무기항균제 개발은 네고팩등 포장소재분야의 오랜 과제임. 본 연구에서는 십여년 전부터 네고팩이 자체개발한 수열합성장비를 활용하여, 네고팩의 기능성 소재 기반기술을 바탕으로, 김치포장재의 탈취성능에 맞는 산화아연의 성분비와 공극률, 무기산화물의 입자크기 등을 최적화 하고자 수십차례 공정조건을 변화시켜가며 수산화아연 등을 공침 석출하여, 이를 고온에서 산화시킨후 기존 네고팩이 자체개발한 미립분쇄장치를 이용하여 미분화하였음

#### 나. 무기 탈취/항균제 ZnO/Celite 마스터배치 제조

- 수 마이크론급으로 분체된 ZnO/Celite 담체를 사용하여 블로운필름을 제조하기에 적당한 수지와 컴파운딩을 하기 위하여 (주)네고팩에서 보유하고 있는 이축압출기 (twin screw extruder, 진우기계 JWT-70 ;  $\phi$  70, L/D=42:1)를 사용하여 압출하였고, 이때 수분과의 접촉을 방지하기 위하여 공랭식 컨베이어 (air-cooling belt conveyor)를 사용하였음
- 소성된 담체를 1차 조분쇄, 2차 미분쇄를 통해 얻어진 파우더 (입경 D50  $6\mu\text{m}$  전후)와 롯데케미칼 PP 553 grade, 그리고 작업성을 향상시켜주는 활제 Zn/St를 Henshel Mixer에서 300rpm, 15분동안 충분히 교반시킨후 압출하였음
- 압출 공정온도는 마스터배치의 베이스레진인 PP 조건을 감안하여 120 (hopper)/140 (C1)/160(C2)/170(C3)/170(C4)/170(C5)/190(adaptor)/185(dies)로 설정하여 작업하였음
- 그리고 압출기 운전조건은 hopper silo feeding 36rpm, main screw 152rpm으로 설정하여 작업하였을 때 바렐 내부의 용융온도는 약  $180^{\circ}\text{C}$  정도로 확인되었음
- 다이스를 통해 토출되는 strand는 air-cooling conveyor (길이 5m)를 통해 충분히 냉각된후 pelletizer에서 절단되어 약 3mm 전후의 pellet 형태의 마스터배치를 제조할 수 있음



그림. 이축압출기



그림. 공랭식 컨베이어 / 커팅기



그림. 온도제어 판넬



그림. 운전 콘트롤 판넬

- 이때 사용된 Zeolite (4A, 제올빌더)와 CaO는 구입 당시에 결합수 등이 포함되어 있을 수 있어 약 600°C, 3시간 소성을 시킨 후 미세분체기에서 재차 분쇄작업을 한 후 사용하였음

#### 다. 상향식 블로우압출기(up-ward blown extruder)

- 일반적으로 블로우필름 (blown inflation film)은 냉각방식에 따라 수냉식 (water-cooling)과 공냉식 (air-cooling)으로 대별되며, 압출된 필름의 냉각속도에 따라 필름의 morphology가 변하는 특성을 가지고 있으므로 주로 PE 필름을 성형하는 상향식 공냉필름에 비하여 PP 필름을 성형하는 하향식 수냉방식에서는 냉각수 접촉에 의한 결정화가 빨리 일어나서 투명도가 우수한 특징을 가지고 있음

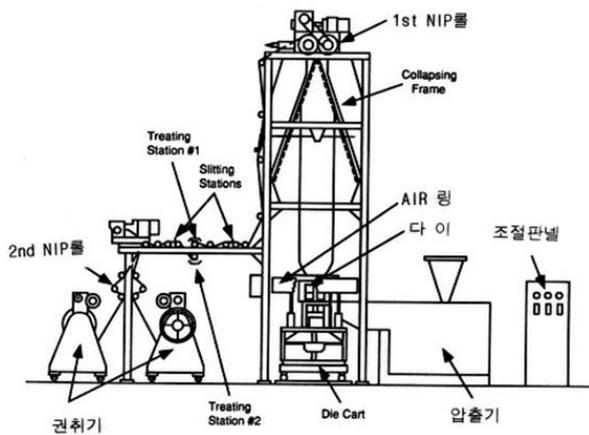


그림. 상향식 공냉블로우압출기 모식도



그림. 하향식 수냉블로우압출기

- 본 과제에서는 LLDPE 수지를 베이스레진으로 사용하는 PE필름을 작업하는 관계로 상향식 블로우 압출기( $\phi 70$ , L/D= 32:1)와 회전 ring dies  $\phi 400$ 를 이용하여 필름을 제작하였음
- 압출기 바렐온도는 각각 140 (hopper)/150/160/165/165/160°C (adaptor)로 설정하여 작업하였음



그림. 호퍼 부분  
(수지/마스타배치 배합물)



그림. 압출기 부분



그림. 압출기 판넬

- 이때의 BUR (Blow Up Ratio) 값은 약 1.1 정도로 압출된 필름 TD방향으로 최대한 연신을 억제하여 MD/TD 간의 연신비율을 최소화할 수 있도록 압출조건을 조정하였으며, ring dies 온도는 140/160/165℃로 설정하여 작업하였음



그림. 링다이스 부분



그림. 에어냉각 부분



그림. nip-roll 및 권취부분



그림 압출된 필름

- 각각의 압출필름은 공동연구기관인 서울여자대학교 연구진과 공유하여 평가를 실시하고, 얻어진 산소투과도 (OTR)과 인장강도, 신장율을 측정

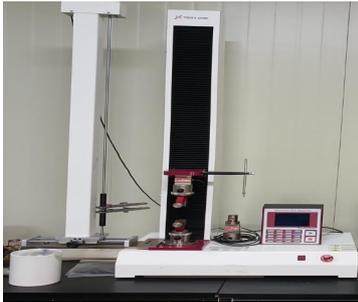
## 라. 개발 제품의 기계적 강도 및 투과도 측정

### ▫ 인장특성 측정기

: 인장강도(Tensile strength, TS)와 신장률(Elongation at break, EAB)은 인장특성 측정기(Testone. Co., Model.T0-100-1C)를 사용하였고, ASTM 표준 방법 D882-01에 따라 측정하였음

### ▫ 산소투과도 측정기

: OX-TRAN 3/33 ML modular system (MOCON, Minneapolis, Minn, USA)를 이용해 측정함



인장특성 측정기



산소투과도 측정기



두께 측정기

## 마. 개발 제품 유통 실험 방법

- 상온 20°C 1kg, 2kg, 3kg, 4kg, 5kg, 10kg 25일 실험
- 냉장 1kg, 2kg, 3kg, 4kg, 5kg, 10kg 6개월 실험

## ■ [협동기관2: 서울여자대학교]

### ▪ 3차년도 연구개발 목표

☞ 내장 일체형 탈취 lid 또는 파우치 적용 제품의 수출 현장 실증 시험

### 가. 탈탄소재 일체형 lid 및 파우치 개발 협업

1. 협동기관 1의 탈탄소재 일체형 파우치 및 lid 완성품 제작 공정 참여(설계품과의 차이점 파악)
  - 파우치 및 lid를 제작할 때 사용할 수 있는 다층 필름 소재 개발에 있어 구조와 라미네이션 조건 결정
2. 탈취제 분산성 극대화 방법 개발 참여 및 전자 현미경을 이용한 탈취제 분산성 확인
  - 전자 현미경을 이용한 탈취제 분산성 확인

### 나. 포장 소재의 위생 안전성 평가

1. 개발된 포장 소재의 미생물 오염도(식중독균 포함) 평가
  - 감염 수준 분석:
    - 포장재 시료를 nutrient broth에서 배양시킨 후 xylose lysine tergitol 4 agar (XLT4), MacConkey II/Sorbitol Agar (MCS), 그리고 Listeria selective agar (LSA)에 도말하였고, 도말 후 XLT4와 MCS는 37 °C에서 24시간 동안, 그리고 LSA를 37 °C에서 48시간 동안 배양하여 포장재에 오염된 *Salmonella*, *Escherichia coli* 0157:H7, 그리고 *Listeria monocytogenes*의 수를 확인하였음
2. 호기성 중온 세균과 진균류 오염도 및 선택배지를 이용한 식중독균(*Salmonella*, *E. coli* 0157:H7, 그리고 *L. monocytogenes*) 오염도 평가

### 다. 현장 실증 실험을 위한 시범 수출 적용 및 개발 제품 검증 시험

1. 개발한 파우치 또는 lid 적용 포장의 김치 포장 공정 적합성 확인
2. 외부시험기관 시험 평가를 통한 탈취 성능 효과 검증
3. 개발한 lid 적용 포장의 수출 유통 유사 환경에서의 성능 검증
  - 1) ZnO와 zeolite (ZnO/zeolite)를 함유한 발포시트로 제작된 lid (ZnO/zeolite 발포시트)의 포장 팽창 방지 성능 분석
    - Lid가 적용된 김치 용기의 뚜껑에 가스 분석기(CheckPoint II, PBI Dansensor, Ringstd, Denmark)의 바늘을 꽂아 김치 용기의 headspace 내 이산화탄소 농도를 측정함
  - 2) ZnO/celite-zeolite 층을 포함한 다층필름으로 제작된 lid (ZnO-zeolite lid)의 포장 팽창 방지 성능 분석
    - Lid가 적용된 김치 용기의 뚜껑에 가스 분석기(CheckPoint II, PBI Dansensor, Ringstd, Denmark)의 바늘을 꽂아 김치 용기의 headspace 내 이산화탄소 농도를 측정함
4. 개발한 파우치 적용 포장의 수출 유통 유사 환경에서의 성능 검증
  - (a) ZnO/celite-zeolite 층을 포함한 다층필름으로 제작된 파우치(ZnO-zeolite 파우치)의

## 탈취 성능 평가

### ① 파우치의 김치 향기 성분 흡착 효과

- 검출 target 향기 성분 선정
  - 1차년도에 결정한 김치의 황 함유 향기 성분(allyl methyl sulfide (AMS), allyl methyl disulfide (AMDS), 그리고 diallyl disulfide (DADS))으로 선정함.
- 탈취 효과 분석 장비
  - GC-MS: Agilent 6890N Gas Chromatography - 5973 Mass Selective Detector System
  - Gas tight syringe: 1750 LTN (Hamilton)
- 분석 방법 결정
  - 파우치에 흡착된 sulfur 향기 성분 분석
    - : 파우치를 조각 형태로 잘라 바이알에 담은 뒤 80° C의 오븐에 30분 동안 보관하여 headspace 내 향기 성분의 농도 평형을 이룬 뒤 gas tight syringe를 이용하여 GC-MS 분석함

### ② 파우치에 포장된 김치에 대한 관능 평가

- 파우치에 저장된 김치의 향에 대해 이점 비교 검사를 실시하여 ZnO-zeolite 파우치의 김치 향에 대한 탈취 효과를 확인함

#### (a) ZnO-zeolite 파우치에 포장된 김치 품질 평가

- 관능적 특성 평가 방법
  - 파우치에 포장된 김치의 색, 향, 외관, 그리고 전반적 기호도에 대해 9점 기호 척도법을 실시함

## 5. 기술 수요업체(김치업체)의 실제 수출 라인을 대상으로 현장 실증 시험 진행 -

- 제품의 pH, CO<sub>2</sub>, 그리고 H<sub>2</sub>S 농도 등을 portable 측정기를 사용한 측정

### 3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도

#### 1) 연구수행 결과

##### (1) 정성적 연구개발성과

#### [1단계] 연구개발 목표

김치의 장거리(수출) 유통을 위하여 가스 제어 및 탈취 가능성을 지닌 복합 멤브레인 구조의 liner와 lid 제작용 무기다공성 복합필름 개발

#### ■ [주관기관: 세계김치연구소]

##### ▪ 1차년도 연구개발 목표

☞ 포장 팽창 방지 및 김치 냄새 탈취 기능성 liner 개발

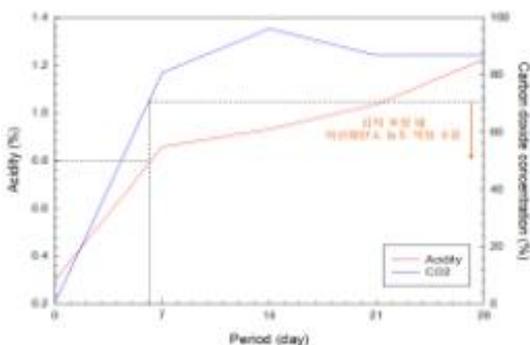
#### 가. 포장 팽창 방지 기능성 liner 개발

##### ▫ 포장 내 적정 이산화탄소 농도 설정

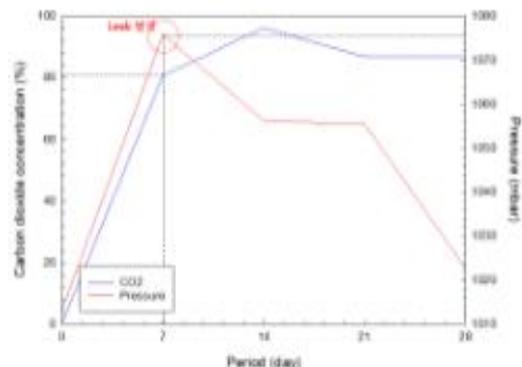
- 김치포장 내 적정 이산화탄소 농도 설정은 김치가 가장 맛있고 잘 숙성이 된 시기와 포장의 팽창 및 파손 문제가 발생하지 않는 시기를 고려하여 설정하였음
  - : 포장 종류(강성용기 및 파우치)에 따른 최적 김치 용량 선정
  - : 이산화탄소 발생량에 의한 포장재 내부 압력 변화 분석
  - : 김치 숙성 지표(pH, 산도), 이산화탄소 농도, 포장 압력 간의 상관성 분석
  - : 김치 용량, 김치 숙성도, 이산화탄소 농도, 압력을 고려하여 장거리(수출) 김치 유통을 위한 포장 내 적정 이산화탄소 농도 설정

##### 1) 강성 용기 내 적정 이산화탄소 농도 설정

- 이산화탄소는 김치의 탄산미를 부여하여 맛을 좋게 하는 긍정적인 역할을 하지만 강성 용기 내 80% 이상의 이산화탄소 농도일 때 압력으로 인한 김치액 누액을 유발함
- 이에 누액을 방지하고 김치가 가장 잘 익은 시점(산도 0.8)의 이산화탄소 농도를 기준으로 70% 미만으로 적정 농도를 설정하였음



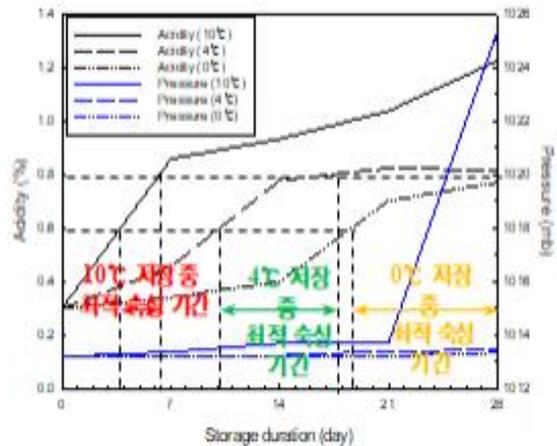
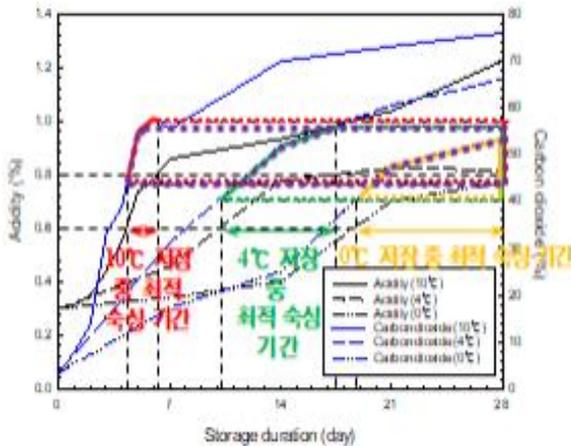
김치포장 내부에서 저장 중 산도, 이산화탄소 발생량 변화 그래프



김치포장 내부에서 저장 중 압력, 이산화탄소 발생량 변화 그래프

2) 파우치 포장 내 적정 이산화탄소 농도 설정

- 기존 연구를 통해, 서로 다른 온도에서 저장하면서 분석한 포장 김치의 이산화탄소 농도 분석 결과를 바탕으로 최적 숙성 기간 동안의 이산화탄소 농도는 40~56%로 나타났으며, 김치포장 내 적정 이산화탄소 농도는 56% 수준으로 설정하였음



김치포장 내 산도, 이산화탄소 발생량 변화 곡선      김치포장 내 산도, 압력 변화 곡선  
 그림. 김치포장 내 적정 이산화탄소 농도 설정을 위한 0, 4, 10°C에서의 산도, 이산화탄소, 압력 변화 곡선

나. 김치 냄새 탈취 기능성 liner 개발

- 김치 주요 냄새 성분(탈취 대상 냄새 성분) 선정
- 김치는 배추나 무를 주원료로 하고 소금, 고춧가루, 파, 마늘, 생강, 젓갈, 양파 등 여러 가지 부재료와 조미 향신료를 첨가하여 만드는 우리나라 고유의 발효식품임
- 김치의 독특한 맛과 향은 여러 가지 재료로부터 유래하며, 발효 및 숙성과정 중 생성됨
- 김치의 휘발성 화합물에는 sulfur-containing compounds, alcohols, aldehydes 등이 있음
- 김치는 재료의 종류 및 함량에 따라 생성되는 냄새 성분의 종류와 강도가 다르기 때문에, 다양한 문헌을 토대로 김치 냄새 성분의 함량을 설정하였음
- Odor threshold값이 나와있지 않은 물질의 경우 유사 물질의 Odor threshold값을 참고하였으며, 아래 식을 사용하여 OAC를 계산하였음
- \*  $Odor\ activity\ value(OAC, \text{악취 기여도}) = \text{냄새 성분 함량} / Odor\ threshold$
- 본 연구에서는 김치의 향에 큰 영향을 주는 것으로 판단되는 ① 황 함유 휘발성 화합물을 주요 탈취 대상 물질로 선정하였음
- ※ 김치 냄새 성분 황 함유 휘발성 화합물 대표 물질: allylmethylsulfide(AMS), dimethyl disulfide(DMDS), allylmethyldisulfide(AMDS), diallyldisulfide(DADS)
- 특히, 개별성분들의 악취기여도에 대한 기여 비율을 퍼센트(%)값으로 환산하였을 때, allylmethyl disulfide (AMDS), diallyl disulfide (DADS)가 전체 기여도의 약 85~95%를 차지하였음

표. 김치의 휘발성 냄새 성분 종류 및 특징

No	종류	특징	대표물질	냄새 최소감지값 (odor thresholds, ppb)	냄새 기여도 (%)
1	황 함유 휘발성 화합물	<ul style="list-style-type: none"> <li>김치 냄새 성분 중 높은 함량(약 10~55%)을 차지</li> <li>낮은 최소감지농도(threshold)</li> <li>특유의 특 쓰는 강한 냄새</li> <li>전체 김치 냄새를 결정하는 가장 중요한 화합물로 알려져 있음</li> </ul>	allylmethylsulfide (AMS)	0.14	2.7~7.7
			dimethyl disulfide (DMDS)	2.2	0.9~2.8
			allylmethyl disulfide (AMDS)	0.22*	28.8~43.8
			diallyldisulfide (DADS)	0.22	49.9~60.3
2	유기산	<ul style="list-style-type: none"> <li>김치의 숙성과정을 통해 생성되는 유기산은 김치의 신맛과 특유의 냄새에 큰 영향을 미침</li> <li>특히, 휘발성 성분인 acetic acid의 영향으로 보고됨</li> </ul>	Acetic acid	6-1,000	0.0~1.1
3	알코올	<ul style="list-style-type: none"> <li>김치 냄새 성분 중 높은 함량(약 15~71%)을 차지하지만, 최소감지농도가 높아 김치의 전반적인 기호도 및 향과 거의 상관관계가 없음</li> </ul>	Ethanol	520-10,000	0.0~0.3
4	이소시아네이트	<ul style="list-style-type: none"> <li>낮은 함량 및 김치의 숙성과정을 거쳐 감소하는 성분</li> </ul>	2-phenylethyl isothiocyanate (무, 배추, 양배추 등의 향기성분)	5-200*	0.0~0.8
5	테르펜	<ul style="list-style-type: none"> <li>낮은 함량 및 높은 최소감지농도로 김치의 향미 특성에는 큰 영향을 주지 못하는 것으로 여겨짐</li> </ul>	Camphene (과, 양파 등 향기성분)	1,860	0.0
6	기타	<ul style="list-style-type: none"> <li>차지하는 함량이 상대적으로 적어 김치의 전체적인 냄새에는 큰 영향을 미치지 못할 것으로 판단됨</li> </ul>	-	-	-

▣ 김치 주요 냄새 탈취 기능성 물질 선정

1) 황 함유 휘발성 화합물 탈취 기능성 물질 선정

- 선행연구를 통해 폴리페놀 화합물인 녹차 추출물, 홍차 추출물, 포도씨 추출물이 황 화합물 제거 효과가 있는 것을 확인하였으며, 그 중 탈취 성능, 경제성 및 대량생산 공정 적용을 고려하여 녹차 추출물을 선정하였음

: 녹차(추출물)에 함유된 폴리페놀 화합물이 sulfur 물질을 capturing함으로써 sulfur 물질을 제거

2) Acetic acid 탈취 기능성 물질 선정

- 이산화탄소 제거 성능과 동시에 김치 냄새(Acetic acid) 탈취가 가능한 기능성 물질인 calcium hydroxide를 우선 적용하고자 함

: Calcium hydroxide는 acetic acid와 산-염기 반응이 진행되며, 이로 인해 acetic acid를 제거하게 됨

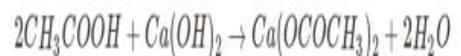
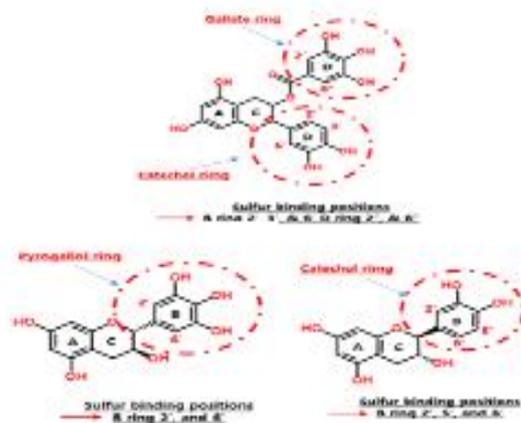


그림. Calcium hydroxide와 acetic acid의 반응식

그림. 녹차(추출물) 내 폴리페놀 화합물의 sulfur-capturing 작용 부위

▫ **탈취 기능성 물질의 포장 소재화**

1) liner용 발포 소재 개발을 위한 최적 발포제 선정

- 발포기술은 크게 물리적 발포 방식과 화학 발포제 사용 방식으로 나뉘며, 물리적 발포 기술의 경우 가스를 실린더 내에 주입하기 위해 고가의 추가 설비가 필요하다는 단점이 있어 본 연구에서는 화학적 발포 방식을 사용하였음
- 화학적 발포제는 다양한 온도 범위에서 사용할 수 있으며, 그들의 분해 생성물은 열분해를 통해 발생하는 다양한 가스임. 따라서, 매트릭스 폴리머의 가공 온도와 일치하도록 발포제의 분해 온도 범위를 선택하는 것이 중요함
- 화학적 발포제는 다음과 같이 크게 두 종류로 분류되며, 이 중 흡열 화학 발포제인 sodium bicarbonate를 최적 발포제로 선정하였음

① **흡열 화학 발포제 (Endothermic blowing agent)**

- : 중조-구연산계 발포제(Sodium bicarbonate와 citric acid의 혼합물)가 가장 일반적으로 두 물질의 혼합 비율에 따라 발포 온도가 달라짐 (Sodium bicarbonate 열분해 온도 160℃, Citric acid 열분해 온도 210℃)
- : 특히, sodium bicarbonate의 경우 기존 선행연구를 통해 acetic acid 제거 효과를 확인한 물질임
- : 따라서, 기능성 소재의 발포효과 및 acetic acid 제거 효과를 동시에 부여할 뿐만 아니라 소재의 안전성 확보를 위하여 최적 발포 물질로 sodium bicarbonate를 선정함

② **발열 화학 발포제 (Exothermic blowing agent)**

- : 아조계 발포제(Azodicarbonamide, ADCA)가 가장 일반적으로 사용됨. 약 230℃에서 열분해 되면서 발포되며, 열분해 시 다음과 같은 가스가 발생함
- \*Nitrogen(N<sub>2</sub>) 65%, carbon monoxide(CO) 24%, carbon dioxide(CO<sub>2</sub>) 5%, ammonia(NH<sub>3</sub>) 5%
- : 활성화제인 zinc stearate, zinc oxide, naphthenate, urea, benozate 등을 사용하여 초기 발포 온도를 낮출 수 있으나, 아조계 발포제(Exothermic)의 경우 발포 과정에서 유해물질인 포름아마이드가 발생하여 식품 포장 적용에 적합하지 않다고 판단함

2) liner용 복합 소재 제조

가) 1차 샘플 제조

- 앞서 선정한 탈취 물질인 Calcium hydroxide(이산화탄소 및 acetic acid 제거 효과), 녹차추출물(황 화합물 제거효과) 및 중조계 발포제(발포효과 및 acetic acid 제거 효과)를 사용하여 다음과 같은 비율로 기능성 발포 시트를 제조하였음

LLDPE (wt%)	Calcium hydroxide (wt%)	Green tea extract (wt%)	Blowing agent (wt%)	Total (wt%)
67	10	20	3	100

- 기능성 복합물의 소재 적용 및 개발 소재의 상용화를 위해서는 공정을 단순화하여 비용 및 시간을 절감할 필요가 있음. 따라서, 공정 단순화가 가능한지 우선 검토하고자 별도의 합성 작업 없이 물질을 혼합하여 사용하였음
- 발포제의 경우 중조계 발포제 중 낮은 온도 범위에서도 발포가 가능한 금양 KYCEROL-90을 사용하였으며, 업체 권장 비율인 3%를 사용하였음
- 김치포장용 PET 병마개 부위의 PE 발포 liner 개발을 위해 LLDPE 소재에 적용하였으며, 190℃의 온도에서 제조하였음

- 필름 제조 결과, 고온의 압출 공정에서 탄화되어 제조한 시트에서 이취가 발생하였음

- calcium hydroxide와 중조계 발포제의 경우 고온 공정 적용이 가능한 물질로 열안정성이 낮은 녹차추출물이 탄화된 것으로 판단됨. 따라서, 이후 시트 및 필름 제조 시 열안정성이 높은 탈취 물질을 사용하여 시트를 제조하고자 함



그림. 제조한 1차 샘플 형태

나) 2차 샘플 제조

- 열안정성이 낮은 녹차추출물을 제외하고 calcium hydroxide와 중조계 발포제를 사용했을 때 발포 시트 제조 가능성을 확인하기 위하여 190°C의 온도에서 다음과 같은 비율로 시트를 제조하였음

LLDPE (wt%)	Calcium hydroxide (wt%)	Blowing agent (wt%)	Total (wt%)
70 ~ 87	10	3 ~ 20	100

- 업체 권장 발포제 사용 비율인 3%에서 순차적으로 20%까지 높이며 시트 및 필름 제조를 시도한 결과, 발포제 비율 10%까지는 시트 제조가 가능하였으나 발포 형태로는 제조가 되지 않고 단순 시트 형태를 지님

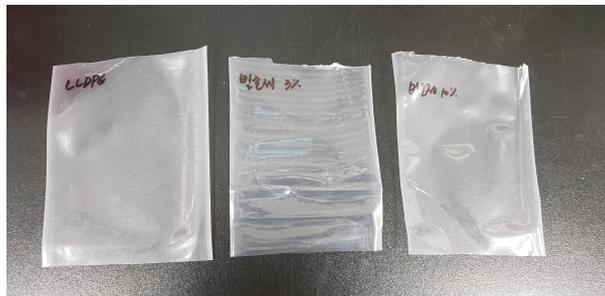


그림. 제조한 2차 샘플 형태

- 발포제 사용 비율 10% 이상부터 피더 및 벤트 부분으로 가스가 빠져나가는 현상이 발생하였으며, 특히 발포제 비율 20% 사용 시 압출기 피더 및 벤트 부분으로 가스가 폭발적으로 발생하여 폴리머 및 기능성 물질 파우더가 같이 분출되어 시트제조가 불가능하였음

- 이를 통해, 압출기 내부에서 발포제의 열분해가 일어나서 가스가 발생하는 것은 확인되었으나, 피더와 벤트 부분으로 가스가 새어나가 헤더 쪽으로 가는 가스량이 적어져서 발포가 되지 않았다고 판단하여 압출기 설비를 다음과 같이 변경하였음

- 기존 설비의 경우 발포제가 열분해 되면서 발생하는 가스가 feeder와 vent 부분으로 먼저 빠져나가는 현상이 발생했음

- 따라서, 벤트홀을 사용하고 스크류에 리버스존을 추가하여 가스가 빠져나가지 못하게 하여 헤더에서 발포가 일어날 수 있도록 압출기 설비를 변경하였음

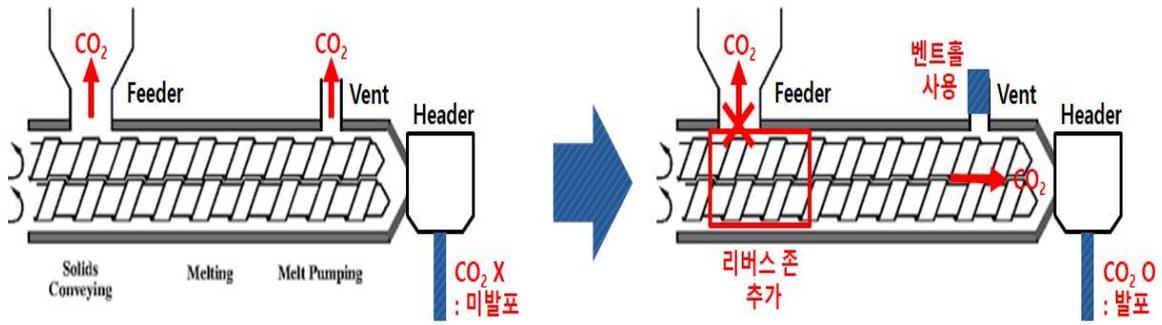


그림. 압출기 설비 최적화

다) 3차 샘플 제조

- 압출기 설비를 변경한 뒤 발포 시트 제조 가능성을 확인하고 공정을 최적화하고자 다음과 같이 샘플을 제조하였음
- 중조계 발포제(sodium bicarbonate)의 비율은 10%로 투입량은 Feeder velocity 3.28로 고정하고 스크류 속도를 50에서 300rpm으로 변화시키면서 시트를 제조하였으며 발포제 비율 및 압출 속도의 변화에 따라 발포 형태가 달라지는 것을 확인하였음
- : 스크류 속도가 너무 빠르면 내부에서 발포제가 열 분해되어 가스가 발생하기 전에 압출되어 제대로 발포가 되지 않고, 반대로 속도가 너무 느릴 경우 생산량이 적어져서 공정이 확보되지 않아 적당한 속도를 유지하는 것이 중요함

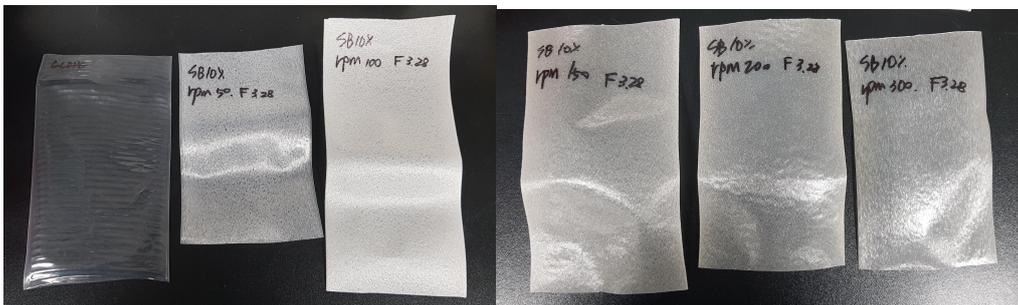


그림. 중조계 발포제 10% 사용 시 필름 형태

- 중조계 발포제 20% 사용 시에도 압출 속도가 발포 형태에 영향을 미치는 것을 확인함
- : 높은 스크류 속도(370rpm)에서는 발포가 되지 않았으며, 적당한 속도(100rpm)에서는 발포 시트 제조가 가능하였음

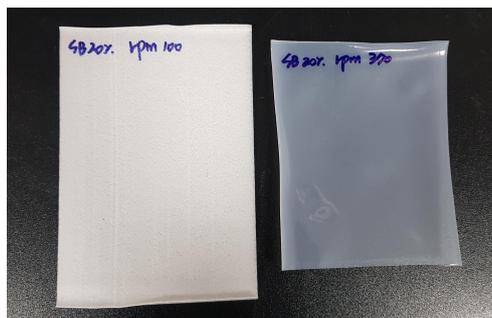


그림. 중조계 발포제 20% 사용 시 필름 형태

라) 4차 샘플 제조

- 이산화탄소 제어 및 김치 냄새 탈취 성능을 동시에 지닌 발포 시트를 개발하기 위해 두 가지 기능성 물질을 혼합하여 사용하였음
- Calcium hydroxide : CO<sub>2</sub> 제어 및 acetic acid 제거
- Sodium bicarbonate : 발포효과 및 acetic acid 제거

No.	Code	LLDPE	Calcium hydroxide	Sodium bicarbonate	Total
1	LLDPE	100	0	0	100
2	CH10	90	10	0	100
5	SB20	80	0	20	100
6	CH10+SB20	70	10	20	100

\*CH: calcium hydroxide, SB: sodium bicarbonate

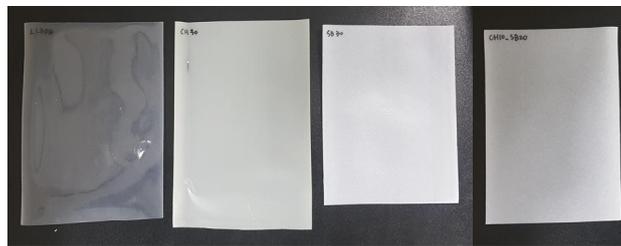


그림. 제조한 기능성 시트 형태

3) 팽창방지 및 탈취 기능성 liner 성능 분석

① 화학적 구조분석(FT-IR)

- 화학물질의 경우 물질간 화학 반응으로 인한 성능 저하가 발생할 수 있음
- CH, SB가 혼합된 기능성 liner 소재의 FT-IR 분석결과, CH와 SB사이의 화학결합은 보이지 않음

② 이산화탄소 제어 성능 분석

- 제조한 3가지 기능성 liner 소재 모두 CO<sub>2</sub> 제어 성능을 보임
- 특히, Calcium hydroxide(CH) 와 Sodium bicarbonate(SB)가 혼합된 필름의 CO<sub>2</sub> 제어 성능이 가장 우수함
- 따라서, 발포제 역할을 하는 SB와 이산화탄소 제거를 위해 사용한 CH 사이에는 화학 결합이 발생하지 않아 이산화탄소 제거 성능을 확보할 수 있었음

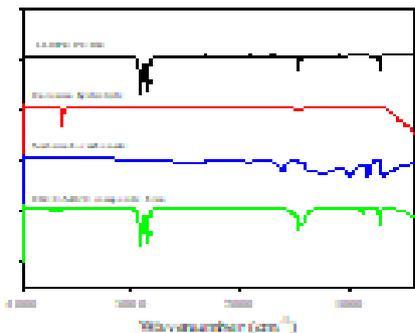


그림. 기능성 소재의 화학적 구조 분석 결과

표. 기능성 소재의 CO<sub>2</sub> 제어 성능 분석 결과

<6일차, 25°C>	CO <sub>2</sub> 농도 (%)	포장 부피 (cc)	CO <sub>2</sub> 부피 (cc)	CO <sub>2</sub> 제거율 (%)
LLDPE	88.4	742.5	656.8	21.0
CH10	65.9	632.5	396.2	52.4
SB20	90.8	612.5	556.6	33.2
CH10+SB20	1.0	120.0	1.2	99.9

▪ 2차년도 연구개발 목표

☞ 탈취 기능성 liner의 성능 분석과 개선보완 및 수출유통조건 시험법 설정

가. 팽창방지 및 김치 냄새 탈취 기능성 liner의 개선사항 도출 및 보완

▫ 화학적 제거를 통한 탈취성능 향상 연구

1) 황 화합물 제거 기능성 물질을 첨가한 기능성 liner 소재 성능 분석 결과

- 기능성 liner의 탈취 성능을 개선하기 위하여 김치 주요 냄새 성분(황 함유 휘발성 화합물)의 화학적 제거가 가능한 기능성 물질 3종(ZnO, MnO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>)을 사용하여 필름 5종을 제조하였음

- Calcium hydroxide : CO<sub>2</sub> 제거 및 acetic acid 제거
- Sodium bicarbonate : 발포효과 및 acetic acid 제거
- ZnO, MnO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>: 황 함유 휘발성 화합물 제거

가) 황 화합물 제거 성능 분석 결과

- 제조한 5종의 필름 모두 김치 주요 냄새 성분인 황 함유 휘발성 화합물(DMDS)를 제거하여, 이를 통해 Sodium bicarbonate가 함유된 필름의 황 화합물 제거 성능을 확인할 수 있었음

- 그러나, 황 제거 기능성 물질이 추가적으로 사용되었음에도 불구하고, 화학반응으로 인해 오히려 탈취 성능이 저하되는 현상이 발생하였음

나) CO<sub>2</sub> 제거 성능 분석 결과

- calcium hydroxide가 혼입됨에 따라 sodium bicarbonate만 들어있는 필름 A(SB10)보다 필름 B(SB10\_CH10)의 이산화탄소 제거 성능이 향상되었음

- 황 제거 기능성 물질 3종 중 ZnO의 경우 SB(발포제), CH(CO<sub>2</sub> 제거 기능성 물질)와의 화학반응으로 CO<sub>2</sub> 제거 성능이 저하되는 것을 확인하였음

표. CO<sub>2</sub>제거 성능 분석 결과

<7일차, 25°C>	CO <sub>2</sub> 농도 (%)	CO <sub>2</sub> 제거율 (%)
A (SB10)	76.5	23.7
B (SB10+CH10)	64.8	36.3
C (SB10+CH10+ZnO10)	72.5	27.2
D (SB10+CH10+MnO <sub>2</sub> 10)	68.8	31.0
E (SB10+CH10+CaCO <sub>3</sub> 10)	65.4	34.3

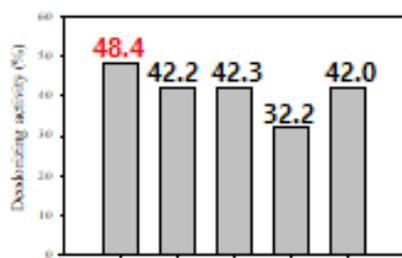


그림. 황 화합물(DMDS)제거 성능 분석 결과

▫ 물리적 흡착을 통한 탈취성능 향상 연구

1) 최적 다공성 물질 선정

- 화학 물질간 반응으로 인한 성능 저하를 방지하기 위해 냄새 성분의 물리적 흡착이 가능한 다공성 물질 4종을 문헌 조사를 통해 선정하였으며, 앞서 선정한 김치 주요 냄새 성분인 황 함유 휘발성 화합물 4종(AMS, DMDS, AMDS, DADS)에 대한 흡착 성능을 확인하였음

표. 김치 냄새 탈취 기능성 소재 성능 개선을 위해 사용한 다공성 물질의 종류 및 특징

NO	종류	특징
1	활성탄 (Activated carbon)	- 주 성분이 탄소이며 표면적이 넓어 흡착성이 강함 - 수처리시설,탈취제등의 용도로 사용됨 - 비표면적 700-1500 m <sup>2</sup> /g
2	제올라이트 (Zeolite)	- 3차원 다공성 구조를 지닌 결정성 알루미늄 규산염 광물임 - 주로 알칼리 금속 또는 알칼리토류금속을 함유하고 있음 - 비표면적 603m <sup>2</sup> /g
3	산성백토 (Clay acid)	- 몬모릴로나이트를주 구성 광물로 하는 광석 - 규산 60~70%, 알루미늄10~20%이 주성분임 - 식용유의정제 및 탈취, 탈수 등의 용도로 사용됨 - 비표면적 150-300 m <sup>2</sup> /g
4	규조토 (Diatomite)	- 조류의 일종인 규조의껍질 화석으로 이루어진 퇴적물임 - 이산화규소가 주성분임 - 비표면적 5.64m <sup>2</sup> /g

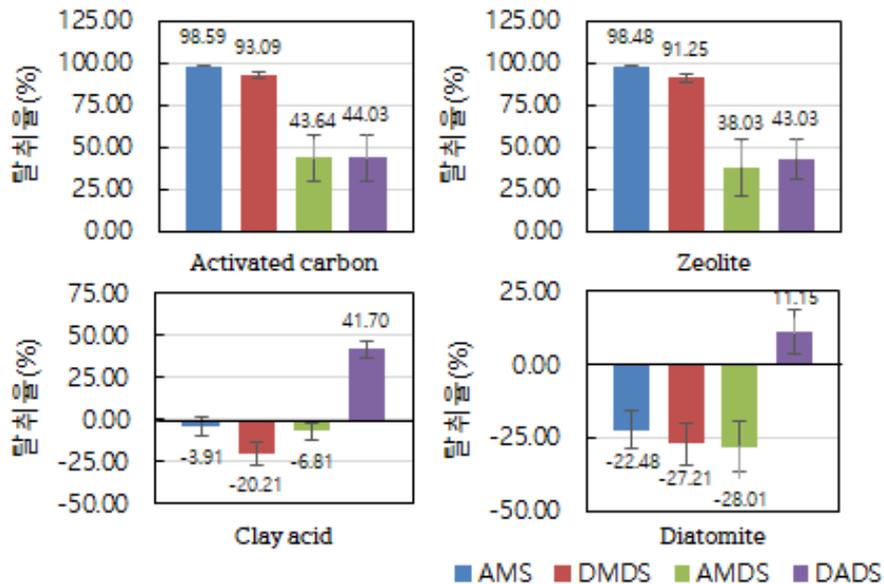


그림. 다공성 물질의 황 화합물 탈취 성능 분석 결과

※결과에 표기된 시료명은 약어를 사용하였으며 약어는 다음과 같음

AC: activated carbon, CA: clay acid, D: diatomite, Z: zeolite, SB: sodium bicarbonate, Ag: silver ion, GSE: grape seed extract, GTE: green tea extract, M: microorganism (*L. plantarum* + *S. cerevisiae*)

## 2) Ag 표면개질 및 중탄산나트륨 함침한 다공성 물질의 성능 분석

### 가) 화학적 구조 분석(FT-IR)

- Ag 표면개질 및 중탄산나트륨 함침한 다공성 물질의 합성을 확인하고자 FT-IR 분석을 실시하였음
- Ag 표면개질에 의한 다공성 물질의 spectrum 변화는 대체로 없었으며, 중탄산나트륨 함침에 의해 1413cm<sup>-1</sup> 부근에서 탄산나트륨 피크가 생성되었음

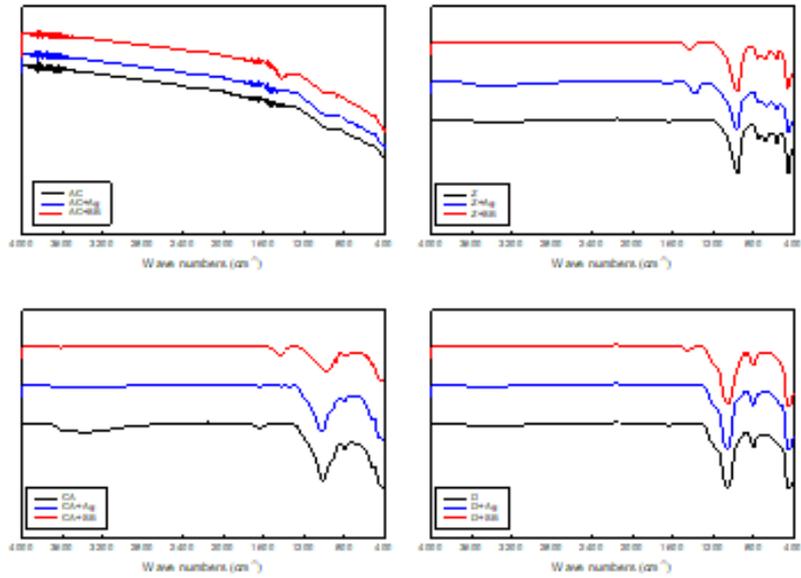


그림. 다공성 물질의 FTIR spectrum curve

나) 열 특성 분석(TGA)

- Ag 표면개질 및 중탄산나트륨 함침한 다공성 물질의 열안정성을 평가하기 위하여 TGA 분석을 실시하였음
- 100~200℃ 범위의 중량 감소는 기공에 내재된 수분에 의한 감소로 판단되며, 온도가 높아질수록 은이온의 손실이 보여졌음

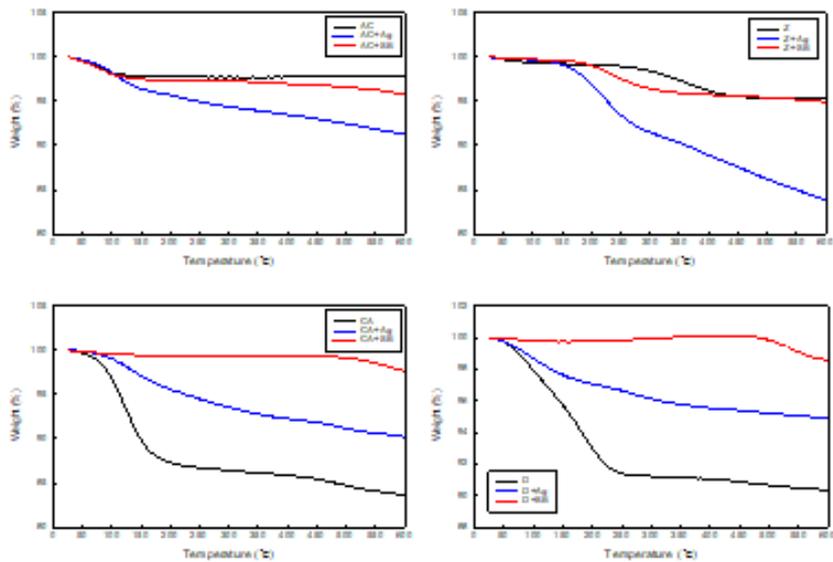


그림. 다공성 물질의 TGA 열 분해 곡선

다) 기능성 분말의 원소 조성 분석

- 중탄산나트륨 함침으로 인해 기존 다공성물질에서 존재하지 않았던 Na 원소 (중탄산나트륨의 주요 원소)가 생성되거나 증가함을 확인하였음. 이를 통해 중탄산나트륨이 다공성물질에 잘 함침되었음을 간접적으로 알 수 있었음
- 은이온 표면개질된 시료에는 기존 다공성물질에서 없었던 Ag 원소가 생성되었음을 확인할 수 있었음

표. EDX를 이용한 기능성 분말의 원소 조성 분석 결과

Sample	Elemental composition (wt%)
AC	C: 90.9±2.7, O: 7.8±3.5, Si: 0.8±1.0, S: 0.5±0.1
AC+SB	C: 73.7±3.7, O: 18.1±2.0, Na: 6.1±1.7, Al: 0.3±0.6, Si: 0.7±0.2, S: 1.1±0.4
AC+Ag	C: 81.1±10.8, O: 14.3±7.3, Mg: 0.1±0.1, Al: 0.3±0.3, Si: 1.5±2.1, P: 0.1±0.2, S: 0.9±0.2, Ca: 0.5±0.4, Fe: 1.1±0.6, Ag: 0.2±0.2
CA	C: 14.0±2.7, O: 46.9±3.2, Mg: 1.0±0.1, Al: 5.9±0.6, Si: 27.1±0.1, S: 0.4±0.1, K: 0.4±0.1, Ca: 0.5±0.2, Ti: 0.7±0.2, Fe: 3.1±0.6
CA+SB	C: 16.9±3.5, O: 42.3±6.8, Na: 15.0±16.3, Mg: 0.5±0.5, Al: 3.1±2.3, Si: 17.4±13.5, S: 0.6±1.0, K: 0.3±0.3, Ca: 0.8±1.2, Ti: 0.5±0.6, Fe: 2.6±2.7
CA+Ag	C: 10.2±9.1, O: 47.6±2.4, Na: 0.3±0.6, Mg: 0.8±0.3, Al: 5.8±1.3, Si: 29.1±5.4, S: 0.2±0.2, K: 0.8±0.4, Ca: 0.7±0.5, Ti: 0.6±0.2, Fe: 3.2±0.9, Ag: 0.6±0.6
D	C: 11.9±2.5, O: 52.5±0.8, Al: 0.8±0.1, Si: 34.4±2.2, Fe: 0.6±0.1
D+SB	C: 16.6±1.2, O: 42.9±4.1, Na: 1.0±0.3, Mg: 0.1±0.1, Al: 1.4±0.5, Si: 37.0±3.2, K: 0.2±0.2, Ca: 0.2±0.3, Fe: 0.6±0.3
D+Ag	C: 11.9±4.2, O: 47.1±7.7, Mg: 0.6±0.3, Al: 4.0±1.9, Si: 30.7±5.5, K: 0.6±0.4, Ca: 0.4±0.2, Ti: 0.3±0.3, Fe: 2.0±1.2, Ag: 2.6±1.8
Z	C: 14.2±1.6, O: 42.4±0.6, Na: 11.3±0.1, Al: 14.3±0.7, Si: 17.7±1.2, Cl: 0.1±0.1
Z+SB	C: 13.5±1.1, O: 45.0±0.2, Na: 13.8±0.5, Al: 12.5±0.3, Si: 15.2±0.3, Cl: 0.1±0.1
Z+Ag	C: 12.7±3.1, O: 42.6±5.6, Na: 10.5±2.4, Al: 12.6±0.4, Si: 15.2±0.8, Cl: 0.1±0.1, Ag: 6.3±10.0

라) 기능성 분말의 SEM 분석

- 기존 다공성물질은 표면이 매끈하고 기공이 잘 보이는 형태를 나타내었음
- 중탄산나트륨 혹은 은이온 표면처리를 통해 매끈했던 표면 혹은 기공에 작은 알갱이들이 박혀있는 것이 관찰되었음. 이를 통해 다공성물질에 함침 혹은 표면개질이 잘 이루어졌음을 알 수 있었음

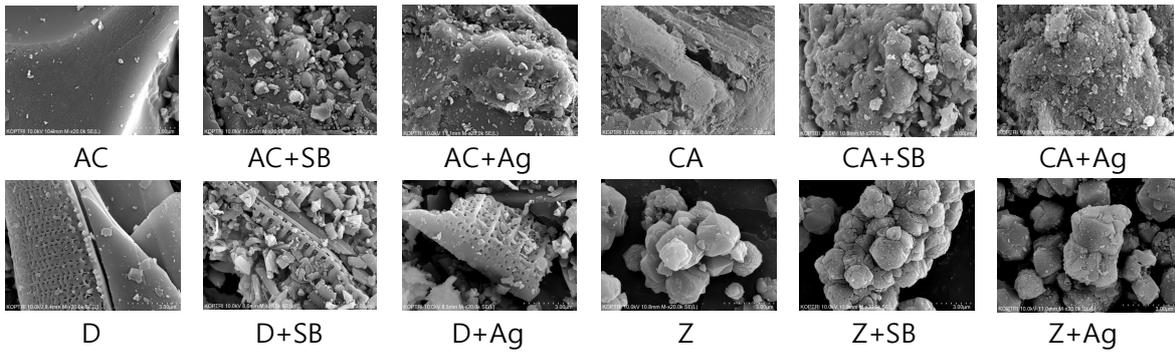


그림. 기능성 분말의 SEM 분석 결과

마) 기능성 분말의 비표면적 및 기공크기 분석

- 다공성물질의 비표면적은 activated carbon, zeolite, clay acid, diatomite의 순서대로 크게 분석되었음
- 비표면적은 표면개질과 함침에 의해 감소하게 됨. 은이온이 다공성물질 표면에 부착됨으로써 비표면적이 감소하고, 중탄산나트륨이 기공에 함침됨으로써 기공을 막아 비표면적을 크게 감소시킴
- 다공성물질의 기공크기는 비표면적 감소와 상관성있게 증가하였음. 이 역시 표면개질 및 함침에 의해 기공크기가 증가하였음. 은이온과 중탄산나트륨이 다공성물질의 기공을 막음으로써 큰 기공만 남게되어 기공크기가 커지는 것으로 사료되었음

표. 기능성 분말의 비표면적 및 기공크기 분석 결과

Sample	BET Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore diameter (4V/A by BET)
AC	805.1±26.4	2.08±0.01
AC+SB	639.5±31.2	2.05±0.02
AC+Ag	667.8±32.3	2.05±0.03
CA	290.1±11.1	5.35±0.03
CA+SB	3.8±1.4	17.30±3.51
CA+Ag	237.5±5.4	5.92±0.07
D	35.2±1.1	7.71±0.33
D+SB	7.6±1.0	16.13±4.28
D+Ag	25.7±0.7	8.53±1.01
Z	834.9±25.8	1.60±0.03
Z+SB	27.5±1.5	6.43±0.61
Z+Ag	101.3±1.5	4.10±0.09

바) 탈취 성능 분석

- ① Activated carbon
  - 중탄산나트륨 함침 및 은이온 표면개질 처리가 activated carbon의 황화합물 제거 성능을 개선시키지 못하지만 activated carbon, 중탄산나트륨 함침된 activated carbon, 은이온 표면개질된 activated carbon 모두 황화합물 4종에 대해 강한 탈취력을 보였음

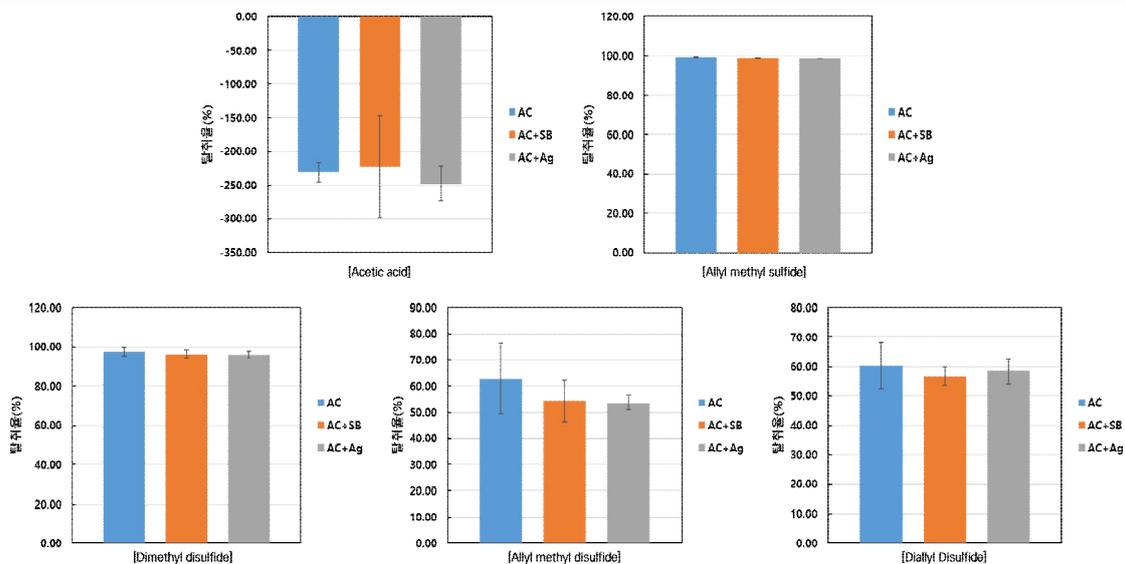


그림. Activated carbon의 황 화합물 탈취율분석 (기준: 표준물질 300 mM)

② Zeolite

- Ag이온의 표면 개질로 인해 아세트산과 AMDS와 DADS의 탈취력이 향상되었으나 AMS, DMDS의 탈취력이 약화되었고, 중탄산나트륨 함침으로 인해 아세트산의 제거력은 향상되었으나 황화합물의 제거력은 감소하였음

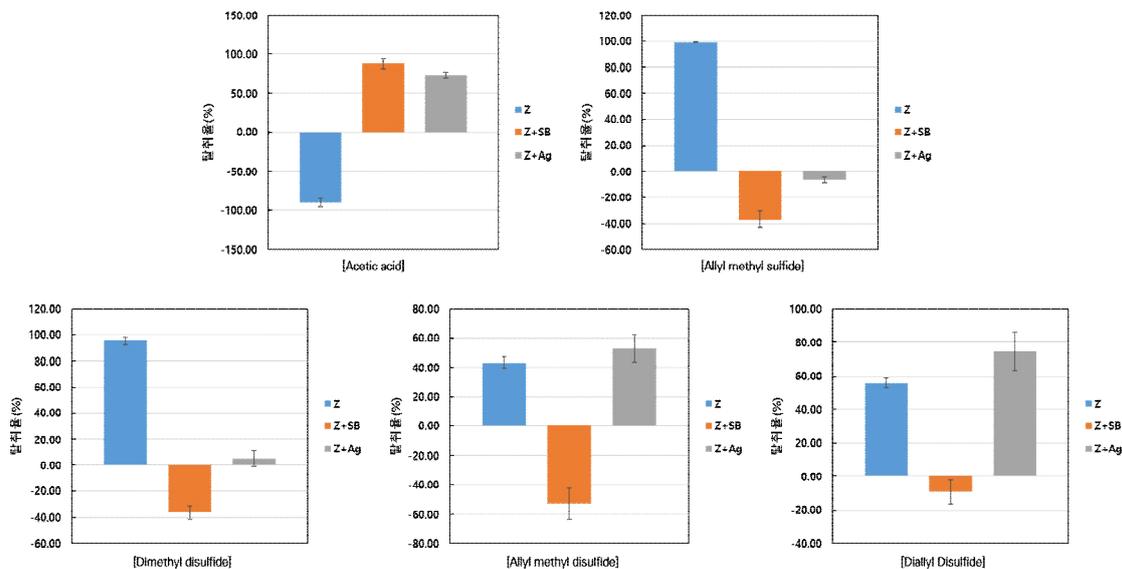


그림. Zeolite의 황 화합물 탈취율분석 (기준: 표준물질 300 mM)

③ Clay acid

- Ag 이온의 표면 개질은 clay acid의 황화합물 4종에 대한 제거력을 크게 향상시켜주지만, 아세트산의 제거력은 감소하였음

- 중탄산나트륨 함침으로 탈취력이 향상되지만 약한 수준임

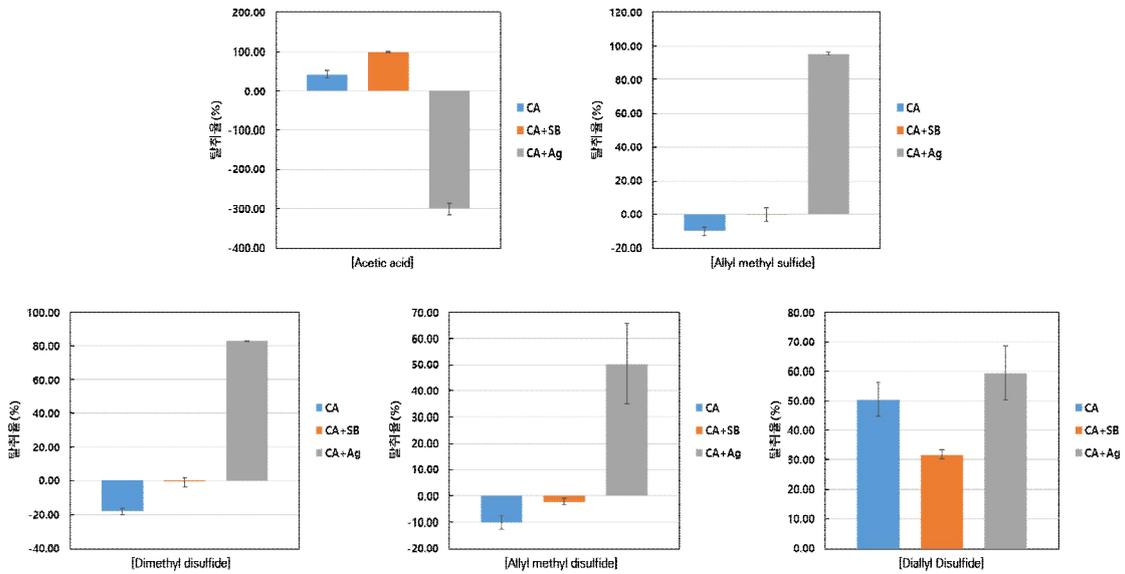


그림. Clay acid의 향 화합물 탈취율분석 (기준: 표준물질 300 mM)

④ Diatomite

- Ag 이온의 표면 개질로 황화합물의 탈취력이 크게 향상됨
- 중탄산나트륨 함침으로 아세트산 및 황화합물 4종에 대한 탈취력이 향상되지만 제거력이 약한 수준임

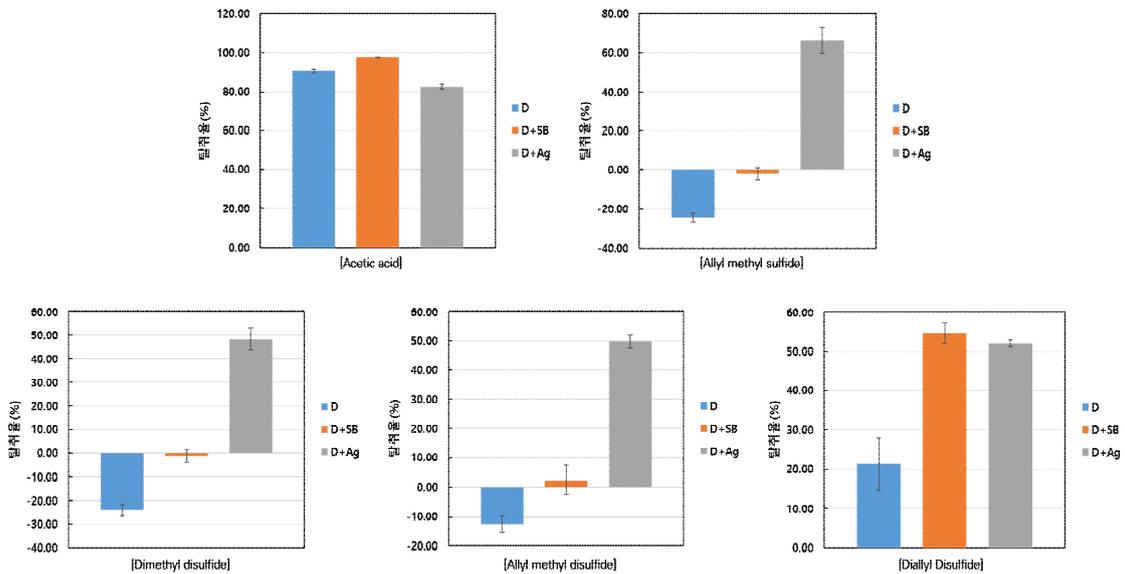


그림. Diatomite의 향 화합물 탈취율분석 (기준: 표준물질 300 mM)

사) 이산화탄소 제거 성능 분석

- 기능성 분말의 이산화탄소 제거력 분석 결과는 아래 그림과 같음
- 다공성물질 자체의 기공을 통해 이산화탄소가 흡착되지만 그 효과는 작았음. 반면, 다공성물질에 중탄산나트륨을 함침하였을 때, 이산화탄소 제거 효과가 상승하였음을 알 수 있었음
- 또한, 수산화칼슘과 혼합하였을 때, 이산화탄소 제거 효과가 더 증가하였고, 수산화칼슘

단독 사용보다 다공성물질 혹은 중탄산나트륨이 함침된 다공성물질, 은이온 표면개질된 다공성물질과 함께 혼합될 때 시너지 효과를 내어 이산화탄소 제거력이 상승하였음

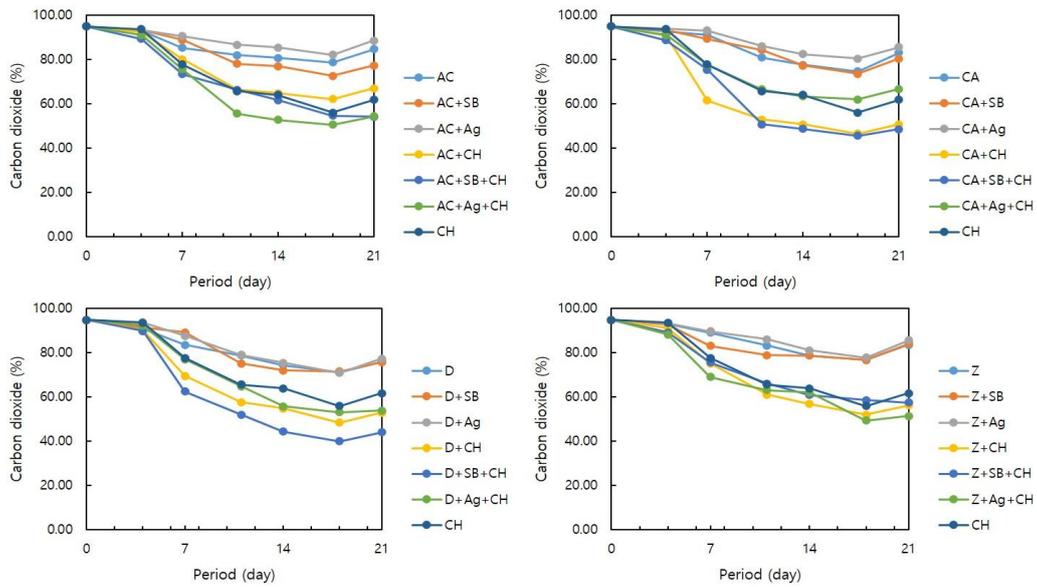


그림. 이산화탄소 치환 포장 내 기능성 분말에 의한 가스 조성 변화 분석 결과

#### 나. 개발한 기능성 복합 liner의 탈취 성능, 포장 특성 및 김치 맛 영향 분석

##### ▫ 개발 liner의 탈취, 가스제어 성능 및 포장 특성 평가

##### 1) 외관

- 제조한 14종의 기능성 시트 외관은 다음과 같으며, 기능성 시트에는 시료명에 나타난 다공성물질 이외에 수산화칼슘(10wt%)과 발포제(1phr)이 함께 포함되어 있음. 또한, '-S'의 약자는 분말 시료명과 구분하기 위한 것으로서 sheet의 S를 의미한 단어를 시료명에 붙였음

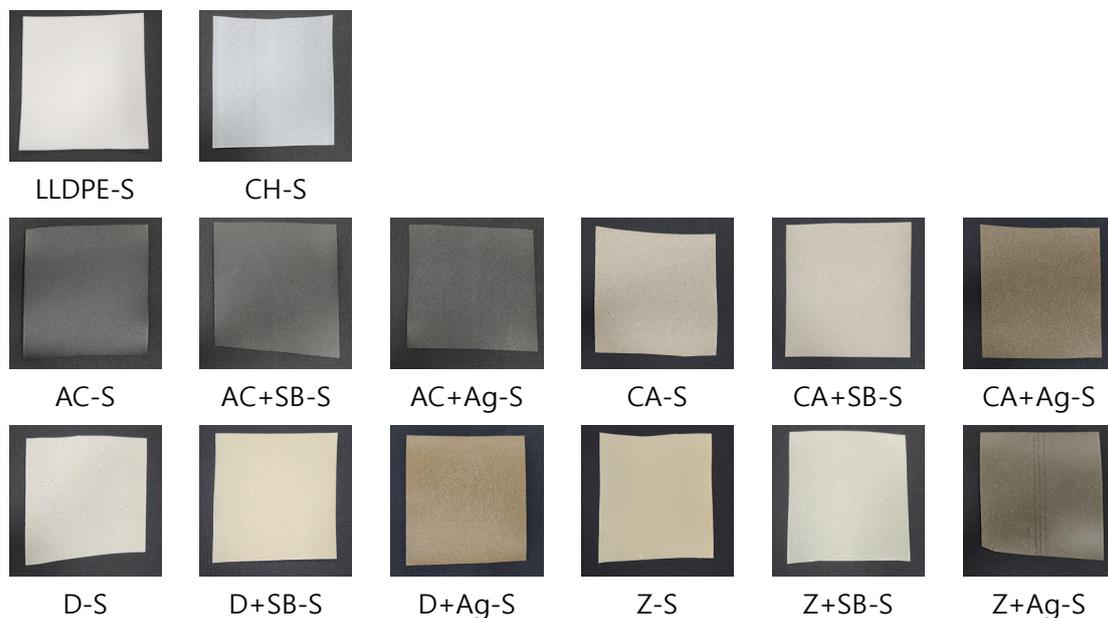


그림 4 기능성 시트의 외관 사진

2) 색차

- 기능성 시트의 색 분석 결과는 표에 나타내었으며, 각 기능성 시트는 함유된 분말 종류에 따라 색이 다양하게 나타났음

표. 기능성 시트의 색차 분석 결과

NO	SAMPLE	L*	a*	b*	Color
1	LLDPE-S	91.00±0.21	0.79±0.05	-1.73±0.21	
2	CH-S	82.79±0.28	0.77±0.10	-3.32±0.06	
3	AC-S	32.03±0.06	-0.25±0.01	-1.60±0.02	
4	AC+SB-S	31.58±0.06	-0.29±0.03	-1.66±0.02	
5	AC+Ag-S	31.77±0.22	-0.32±0.01	-1.58±0.03	
6	CA-S	68.40±0.77	2.88±0.08	15.92±0.22	
7	CA+SB-S	63.17±0.35	1.77±0.02	12.22±0.14	
8	CA+Ag-S	39.53±0.31	1.62±0.30	6.86±0.12	
9	D-S	81.20±0.21	-0.21±0.01	11.79±0.26	
10	D+SB-S	72.62±0.35	2.05±0.09	21.90±0.14	
11	D+Ag-S	44.95±0.34	3.47±0.17	12.04±0.32	
12	Z-S	78.98±0.55	0.64±0.05	23.06±0.24	
13	Z+SB-S	82.32±0.17	1.77±0.02	12.22±0.14	
14	Z+Ag-S	39.35±0.08	0.49±0.06	4.14±0.15	

3) SEM

- 기능성 발포시트의 표면 및 단면 분석 결과 다공성 물질이 함유되면서 기공의 크기가 변화하는 것을 확인할 수 있었으며, 다공성 물질의 처리 방법(SB 함침 및 Ag 표면처리)에 따라 형태가 달라지는 것을 확인하였음

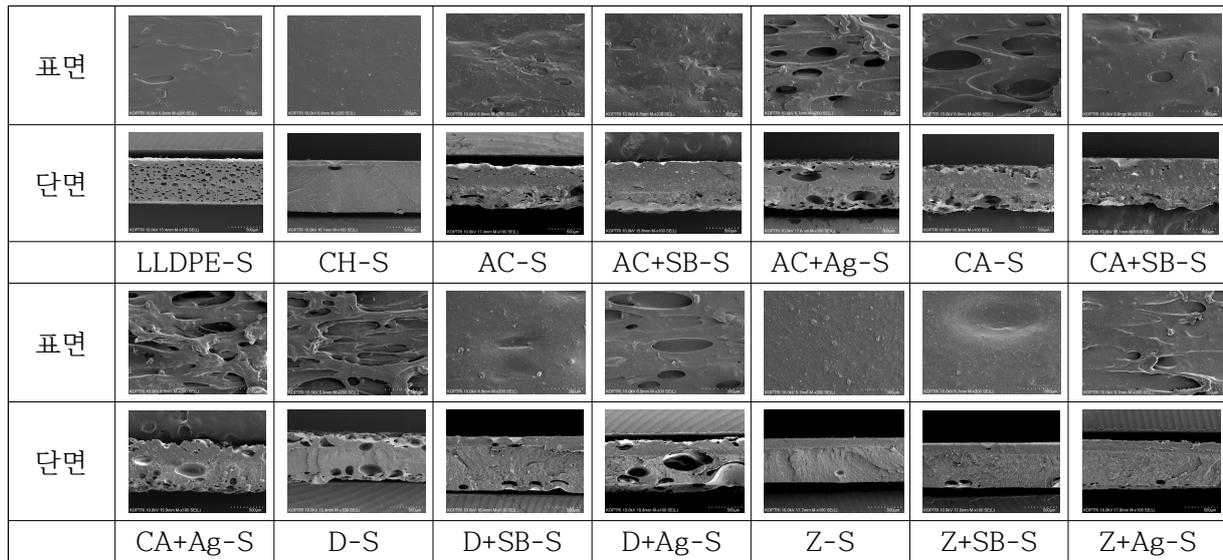


그림. 기능성 시트의 SEM 분석 결과

4) 발포율

- 시트의 발포율은 기능성 물질이 함유됨에 따라 감소하였으며, SEM 분석결과와 일치하는 결과를 보임

표. 기능성 시트의 발포율 분석 결과

NO	SAMPLE	밀도(g/cm <sup>3</sup> )		발포율(%)
		미발포	발포	
1	LLDPE-S	0.90±0.01	0.69±0.01	23.70
2	CH-S	0.82±0.03	0.81±0.01	2.02
3	AC-S	1.03±0.00	0.94±0.01	8.41
4	AC+SB-S	1.04±0.00	1.02±0.01	2.24
5	AC+Ag-S	0.82±0.02	0.79±0.00	4.05
6	CA-S	0.83±0.01	0.83±0.01	0.00
7	CA+SB-S	1.03±0.01	0.96±0.00	7.10
8	CA+Ag-S	1.03±0.01	0.81±0.00	21.61
9	D-S	0.80±0.02	0.76±0.01	5.81
10	D+SB-S	1.03±0.00	0.90±0.00	2.57
11	D+Ag-S	1.04±0.01	1.01±0.01	12.62
12	Z-S	1.04±0.01	1.04±0.03	-0.32
13	Z+SB-S	1.04±0.01	0.98±0.01	5.79
14	Z+Ag-S	1.02±0.01	1.02±0.01	0.33

#### 5) FT-IR

- 기능성 시트의 FT-IR spectrum은 아래 그림에 나타내었음. 모든 시트의 spectrum에서 LLDPE 피크 모양이 나타났음. 수산화칼슘이 들어간 시트의 spectrum 중 3642 cm<sup>-1</sup> 부근에서 수산화칼슘의 OH peak가 확인되며, 산성백토, 규조토, 제올라이트가 함유된 시트의 spectrum 중 974 cm<sup>-1</sup> 부근에서 SiO peak가 확인되었으며, 이는 기능성 분말이 시트 내 물리적으로 함유되었고 고유 화학결합을 잘 유지하고 있음을 보여줌

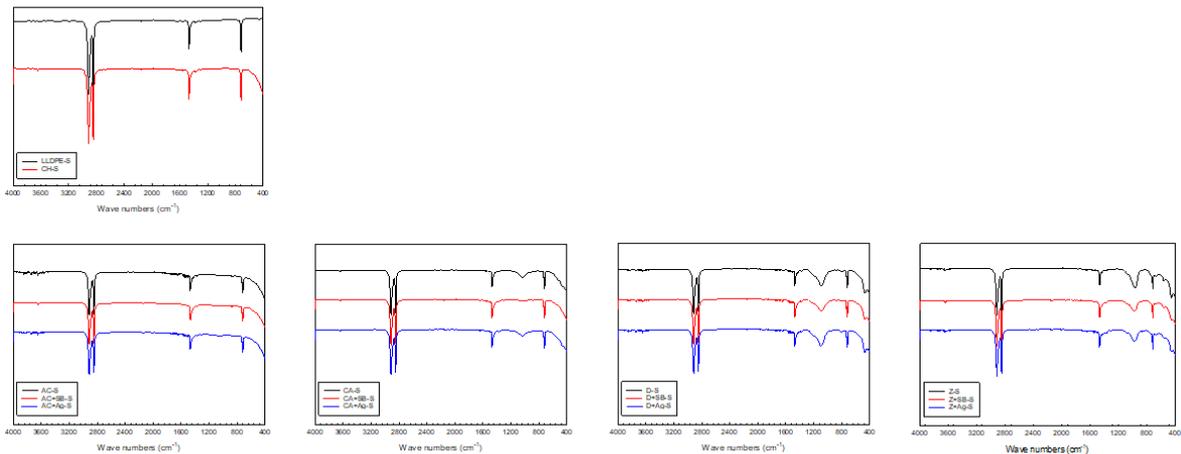


그림. 기능성 시트의 FT-IR spectrum

#### 4) 이산화탄소 제거 성능 분석

- 이산화탄소 치환 포장 내 기능성 복합 시트의 CO<sub>2</sub> 제거 성능 분석 결과, 기능성 복합 시트의 이산화탄소 제거 성능이 있음을 확인하였음
- 이산화탄소 제거력은 중탄산나트륨이 함유된 시료에서 가장 강하게 나타나는 경향을 보였음. 이산화탄소 제거력은 수산화칼슘의 화학적 제거를 기반으로 다공성물질과 중탄산나트륨, 은이온이 더해져 성능이 향상되었음을 확인하였음

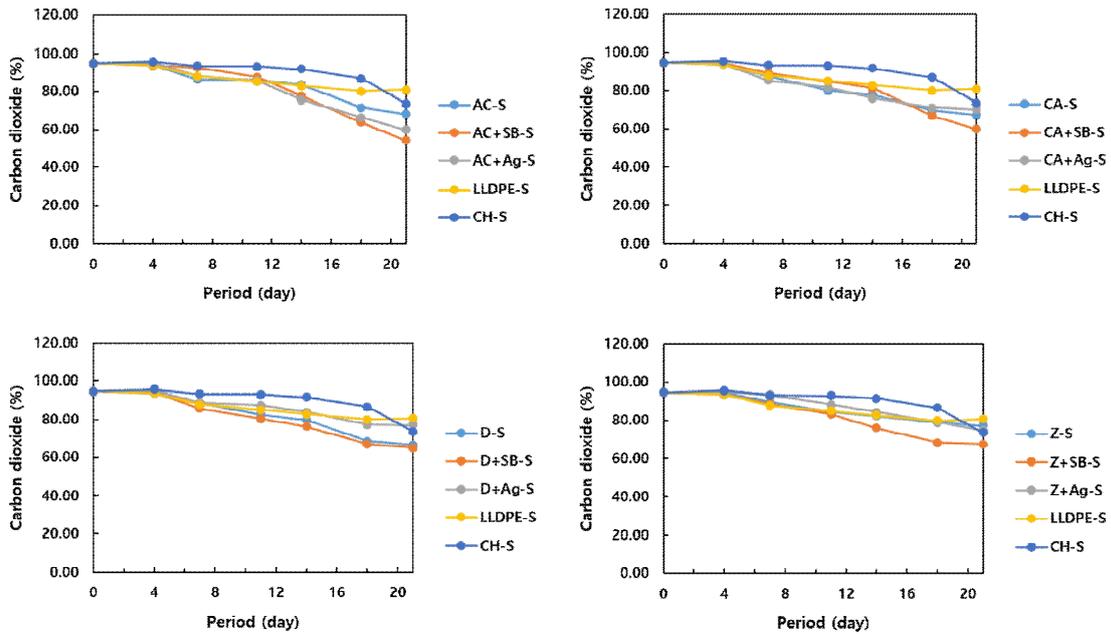


그림. 이산화탄소 치환 포장 내 기능성 시트에 의한 CO2 조성 변화 분석 결과

5) 기능성 복합 시트의 탈취 성능 분석

- 기능성 복합 시트는 모두 아세트산과 황화합물 4종에 대한 제거력이 강하게 있음을 확인 할 수 있었음
- 기능성 복합 시트는 아세트산과 AMDS, DADS에 대한 탈취력이 강하게 나타나는데, AMDS와 DADS는 김치냄새 성분 중 냄새기여도가 AMDS 30%, DADS 60%로 냄새 영향력이 높은 물질임
- 포도씨추출물, 녹차추출물 적층 및 균주 함침된 기능성 복합 시트는 아세트산과 황화합물 4종에 대한 제거력이 있었음. 특히 균주의 경우 장기적으로 미생물에 의한 탈취 작용이 지속될 것으로 예상됨

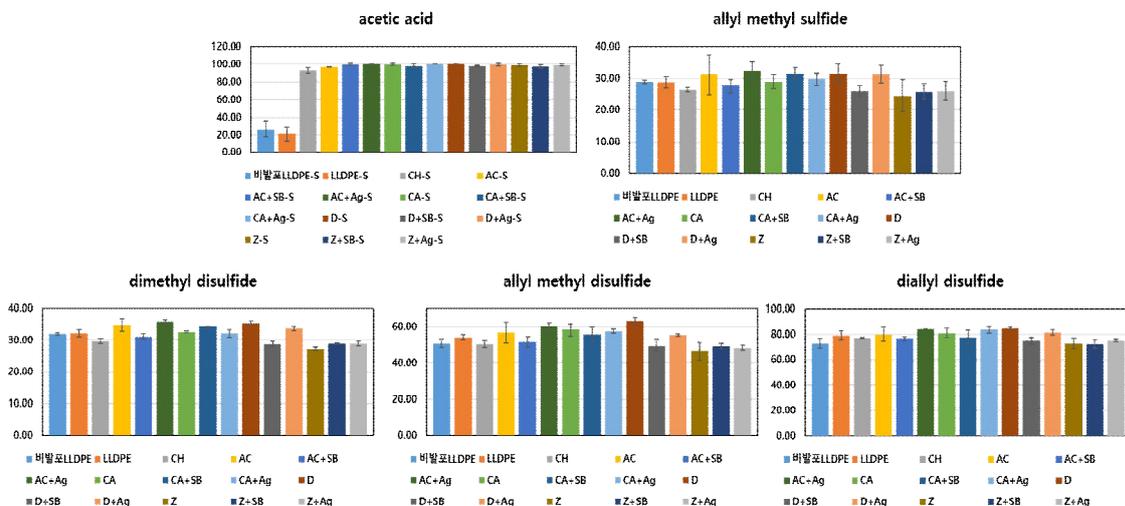


그림. 기능성 복합 시트의 김치냄새 탈취율 분석 결과

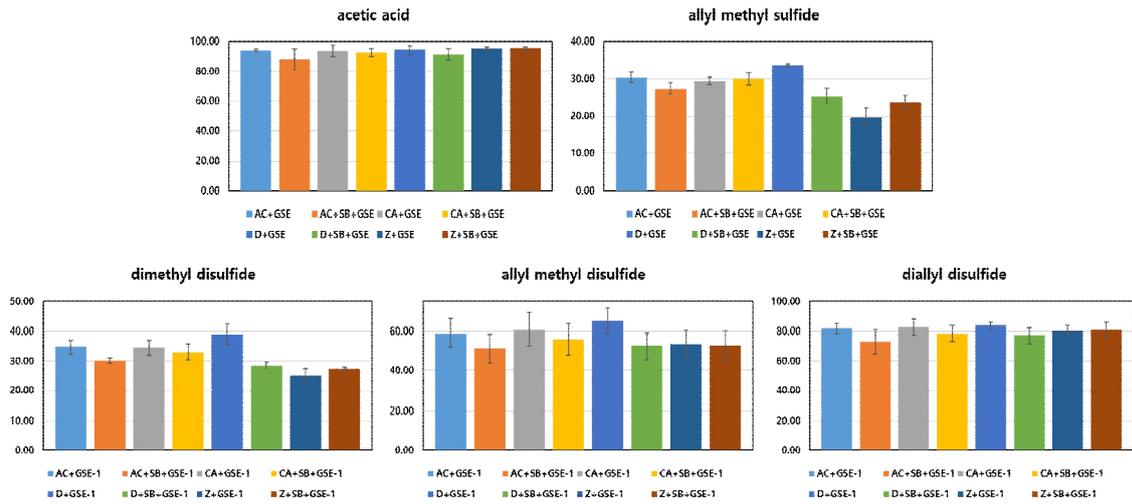


그림. 기능성 복합 시트의 김치냄새 탈취율 분석 결과 (포도씨추출물 필름 적층)

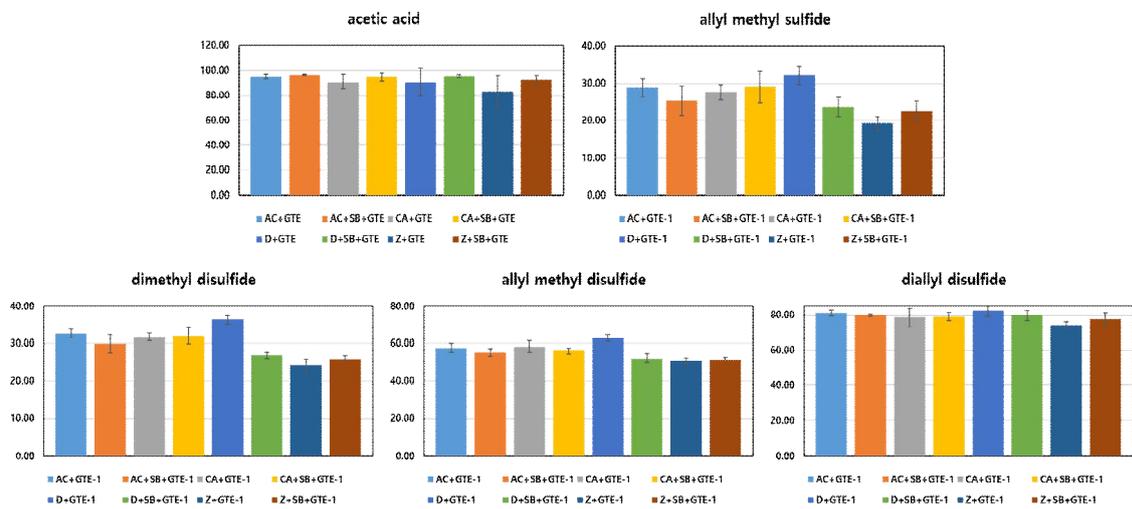


그림. 기능성 복합 시트의 김치냄새 탈취율 분석 결과 (녹차추출물 필름 적층)

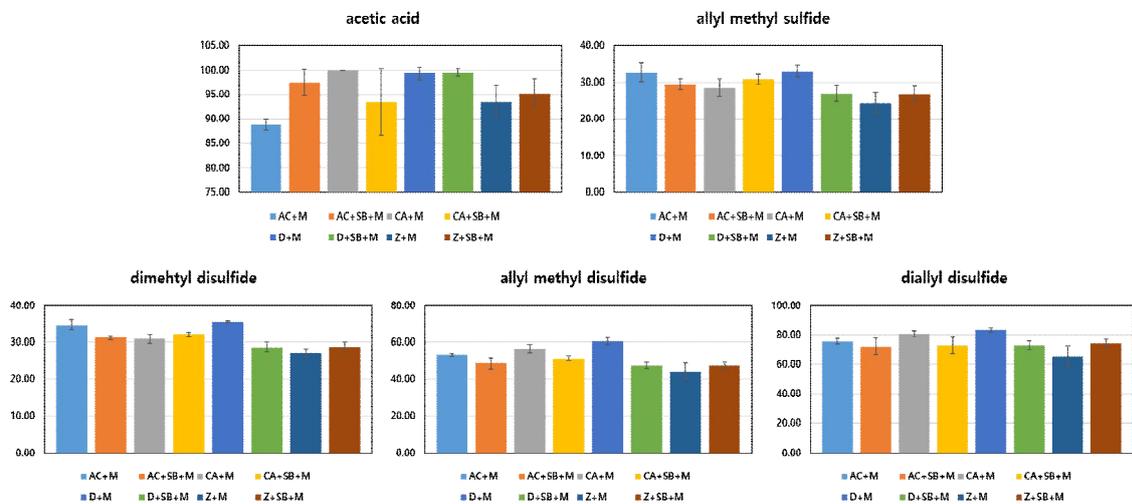


그림. 기능성 복합 시트의 김치냄새 탈취율 분석 결과 (균주 함침)

6) 인장강도

- 기능성 물질이 혼입됨에 따라 발포시트의 인장강도가 변화하였으며, 기공이 거의 존재하지 않았던 CH-S, Z-S 시트를 제외한 발포시트의 인장강도는 물질 함유에 따라 감소하였음. 이는 발포제 및 기능성 물질이 혼입되면서 시트 내 불규칙한 기공이 형성되었기 때문으로 판단됨

표. 기능성 시트의 인장강도 분석결과

NO	SAMPLE	Elongation at break (%)	Tensile strength at break (MPa)	Young's modulus (MPa)
1	LLDPE-S	734.98±19.54	12.79±1.55	308.41±160.53
2	CH-S	683.36±20.46	15.12±0.63	3905.75±3103.35
3	AC-S	123.48±72.01	5.02±0.92	4216.83±1130.68
4	AC+SB-S	447.00±11.29	7.69±0.64	3656.74±1351.97
5	AC+Ag-S	158.32±25.44	3.54±0.52	3652.39±1309.24
6	CA-S	185.45±66.26	3.58±0.68	5008.91±1744.09
7	CA+SB-S	438.18±26.98	5.95±0.76	3511.11±1506.19
8	CA+Ag-S	118.73±61.29	3.00±0.52	4280.00±1503.36
9	D-S	131.60±43.24	2.87±0.45	3158.33±1971.36
10	D+SB-S	557.78±46.71	9.70±0.98	4905.36±2102.82
11	D+Ag-S	239.00±83.78	4.13±0.49	5103.26±1567.33
12	Z-S	753.50±14.66	16.51±1.14	4680.50±1791.71
13	Z+SB-S	487.37±42.37	8.31±1.23	5942.09±2820.16
14	Z+Ag-S	549.97±63.67	9.04±1.51	4886.98±2587.67

7) 안전성 평가(용출분석)

- 제조한 기능성 복합 시트의 납, 과망간산칼륨소비량, 1-헥센, 1-옥텐에 대한 용출량 및 총용출량 분석 결과, 대부분의 기능성 시트가 식품공전 기준치를 만족하는 것을 확인하였음

표. 기능성 복합 시트의 용출 분석 결과

(단위: mg/L)

시료명	납 (기준치: 1이하)	과망간산 칼륨 소비량 (기준치: 10이하)	총용출량		1-헥센		1-옥텐	
			물 (기준치: 30이하)	n-헵탄 (기준치: 150이하)	물 (기준치: 3이하)	n-헵탄 (기준치: 3이하)	물 (기준치: 15이하)	n-헵탄 (기준치: 15이하)
LLDPE	불검출	1	5	11	불검출	불검출	불검출	불검출
CH-S	불검출	1	10	12	불검출	불검출	불검출	불검출
AC-S	불검출	1	12	14	불검출	불검출	불검출	불검출
AC+SB-S	불검출	1	41	10	불검출	불검출	불검출	불검출
AC+Ag-S	불검출	1	18	22	불검출	불검출	불검출	불검출
CA-S	불검출	1	10	12	불검출	불검출	불검출	불검출

CA+SB-S	불검출	1	18	14	불검출	불검출	불검출	불검출
CA+Ag-S	불검출	1	4	12	불검출	불검출	불검출	불검출
D-S	불검출	1	14	10	불검출	불검출	불검출	불검출
D+SB-S	불검출	1	25	10	불검출	불검출	불검출	불검출
D+Ag-S	불검출	1	6	12	불검출	불검출	불검출	불검출
Z-S	불검출	2	25	14	불검출	불검출	불검출	불검출
Z+SB-S	불검출	1	29	14	불검출	불검출	불검출	불검출
Z+Ag-S	불검출	1	26	10	불검출	불검출	불검출	불검출

▫ 개발 liner의 김치 맛(품질) 영향 평가

1) 이산화탄소 제어 성능 분석

- 기능성 복합 시트의 김치 포장 적용 시 이산화탄소 제어 성능을 확인하고자 수출 유사 환경(0℃, 28일)에서 저장하며 성능을 분석하였으며, 제조한 기능성 복합 시트가 포장 내 이산화탄소 농도를 저감시키는 것을 확인하였음

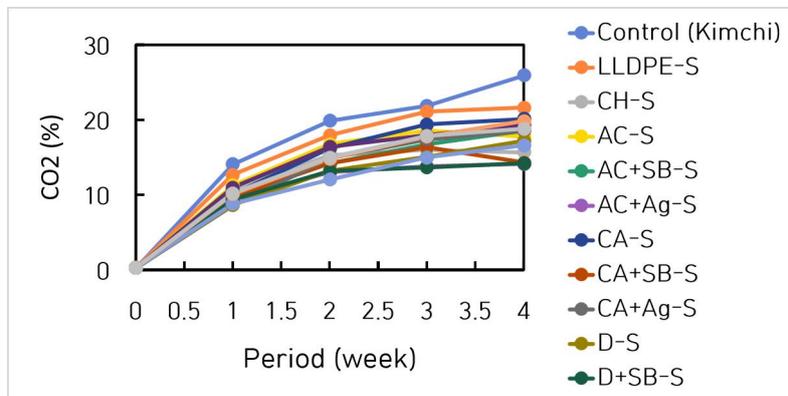


그림. 기능성 복합 시트의 김치 포장 내 이산화탄소 제어 성능 평가

2) pH, 산도

- 제조한 기능성 복합 시트의 김치 포장 적용 시 김치 맛(품질)에 미치는 영향을 확인하고자 수출 유사 환경에서 저장하면서 pH 및 산도 분석을 실시하였으며, 기능성 시트가 김치 맛에 영향을 주지 않는 것을 확인하였음

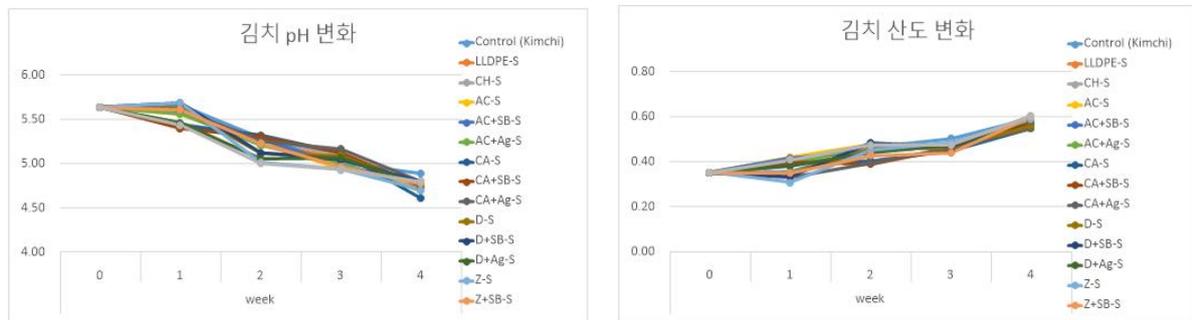


그림. 기능성 복합 시트의 김치 pH 및 산도 영향 분석 결과

3) 탈취 성능 분석

- 제조한 기능성 복합 시트의 수출 유사 환경에서 김치 냄새 저감 성능을 확인하고자 김치 주요 냄새 성분의 변화를 GC/MS 분석을 통해 확인하였으며, 분석 결과 acetic acid, AMS, DMDS, AMDS, DADS 저감 성능이 있는 것을 확인할 수 있었음. 특히, acetic acid 및 냄새 기여도가 높은 황 화합물인 AMDS, DADS에 높은 탈취 성능을 보이는 것을 확인함

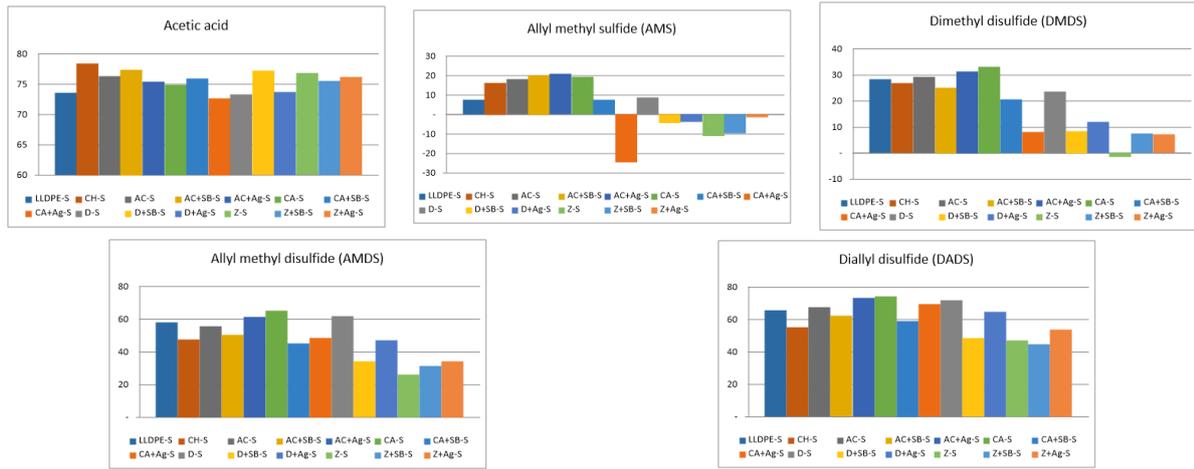


그림. 기능성 복합 시트의 김치냄새 탈취 성능 분석 결과

#### 다. 개발 제품의 유통조건 시험을 위한 수출 유통 유사 환경 설정

##### ▣ 수요처(김치업체) 선정

- 주관 연구기관인 세계김치연구소는 김치협회 및 135개 이상의 김치업체와 네트워크가 형성되어 있으며, 특히 이 중 7개 업체(아리울현푸드, 영주식품, 이씨네식품, 일품김치, 제석근로사업장, 하늘농산, 심플F&B)와는 패밀리기업으로 긴밀한 협력관계를 구축하고 있음
- 김치를 직접 생산하고 수출을 할 수 있는 역량이 있는 수요처 접촉 및 선정을 위하여 다양한 김치 제조업체와 접촉 중이며, 추후 개발한 기술의 기술이전 완료 후 김치 포장 팽창 방지 및 탈취 기능성 포장의 실제 수요가 있는 업체를 선정하고자 함

##### ▣ 수출용 김치의 유통 구조 분석

###### 1) 수출 대상 국가 조사

- 농식품수출정보(KaTi)에 따르면, `21년 김치수출 실적은 전년 대비 10.6% 증가한 159.9백만불로 `19년에 2013년 이후 6년 만에 1억 불 수출 재달성하였고 `20년에 이어 역대 최대 실적을 경신하여 12년 만에 김치 무역 수지는 흑자를 달성하였음
- 이는 코로나19 이후 발효식품 및 식품 안전성에 대한 관심 증가 등으로 일본, 미국과 더불어 인지도가 높아진 유럽에서 김치 수출 증가세가 지속되었고, 한국산 김치의 효능, 위생 안전 홍보 및 미국 캘리포니아주 김치의 날 제정 등 영향으로 보여짐
- 2020년 기준 수출 TOP 5 국가로는 일본, 미국, 홍콩, 대만, 호주가 있었으나, 2021년 코로나 봉쇄로 인해 호주의 수출실적이 감소하면서 2021년 기준 일본, 미국, 홍콩, 대만, 영국으로 변경됨
  - 일본: 면역력 확보에 대한 관심이 높은 소비자들의 수요 증가 및 재택 근무의 확대로 김치 수출실적은 전년 대비 12.7% 증가한 80백만불을 달성하였음
  - 미국: 공격적 마케팅에 따른 주류마켓(코스트코, 아마존, 월마트) 입점 확대로 증가세가 가속화되고 코로나 상황, 비건 인구 증가, 한류열풍과 더불어 캘리포니아주 김치의 날 제정을 통한 김치 종주국으로서의 인지도 제고 등 영향으로 수출실적은 22.5% 상승한 증가세가 지속되고 있음
  - 홍콩, 대만 등 중화권: 제로코로나 정책으로 식당 영업 제한 완화 등의 영향으로 홍콩은 전년 대비 감소(△0.5%)하였음. 대만은 한류 및 한국산 김치에 대한 젊은 층의 선호도가 높는데다 편의점 입점 확대 등 김치가 대중화된 시장으로 주류 유통매장 중심으로

한국산 김치 소비가 활발하고 가정식 및 수입식품 수요가 지속되면서 전년 대비 17.8% 증가하였음

- 호주: 한국식 BBQ와 김치를 함께 먹는 식문화가 인기를 끌면서 한국 교민, 아시아계 소비자들뿐만 아니라 백인계 소비자들까지 한국식당을 찾기 시작하고 있으며, 호주 언론은 대표적인 유산균 함유 음식으로 한국 김치를 선정 및 소개하여 인지도가 높아지고 있으나 작년 코로나 봉쇄로 인해 실적이 감소하였음
- 유럽: 건강트렌드 확산으로 발효 식품에 대한 관심 증가 및 김치 인지도 상승으로 수출이 증가함. EU 복합식품 규정에 따라 액젓 등 동물 유래 재료를 뺀 비건용 김치 출시업체가 많아지고 있음

표. 김치 수출 현황

(단위: 돈, 천\$)

구분	2018년	2019년	2020년	2021년	증감률	
					물량	금액
전체	97,456	104,992	144,512	159,915	7.0	10.7
일본	56,104	55,184	71,099	80,124	6.3	12.7
미국	8,969	14,802	23,059	28,258	28.4	22.5
홍콩	4,489	4,953	7,756	7,718	△2.8	△0.5
대만	5,099	4,781	5,871	6,913	9.5	17.8
영국	2,784	3,322	3,802	5,501	36.9	44.7
기타	20,011	21,950	32,925	31,401	△7.7	△4.6

\*자료원:KATI(<http://www.kati.net>) (AG코드 기준)

2) 김치 업체의 현장 유통 구조 조사

- 주요 수출 대상 국가의 소요 유통일은 아래와 같음

표. 김치 수출 국가별 소요 유통일

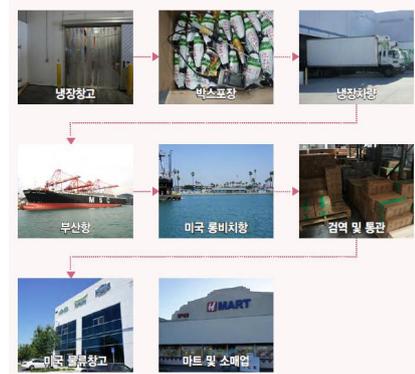
수출 대상 국가명	수출방법	냉장온도(℃)	운송기일(일)	통관기일(일)	운송·통관 총 배송일
일본	냉장컨테이너	-2	4~5	2	6~7
미국	냉장컨테이너	0	20~22	3	23~25
홍콩	냉장항공	-1	1~2	1	2~3
대만	냉장컨테이너	-2	5~6	2	7~8
호주	냉장컨테이너	-1	20~22	3	23~25

\*출처: iPET 고부가가치 식품기술개발사업 최종보고서, 유통기한 연장을 통한 수출용 김치의 상품화 연구

- 수출김치의 경우 크게 제품출하 → 선적 → 수입통관 과정을 거쳐 국외시장 소비자에게 유통되며, 세계김치연구소에서 발행한 ‘미국 수출김치 저온 유통 가이드라인’에 따르면 한국 김치의 미국 내 수출 및 유통경로는 아래와 같음

※ 한국 김치의 미국 내 수출 및 유통경로

1	김치 제조업체에서 김장 직후 포장되어 냉장창고에 저장
2	단위별 박스 포장
3	냉장차량 수송
4	차량에 탑재된 김치는 부산항으로 이동
5	해상운송을 통해 미국 이동
6	검역 및 통관
7	미국 물류창고로 이동
8	마트 및 도·소매업 납품



\*미국 수출김치 저온 유통 가이드라인(세계김치연구소)

- 세계김치연구소에서 2022년 10월에 진행한 ‘수출업체 관점에서의 북미권 김치 수출을 위한 제언’ 을 주제로 한 세미나에서, 발표자인 북미권 김치 수출업체 ‘제이에스인터내셔널’ 박준섭 대표는 미국 수출 유통 과정에 대해 다음과 같이 설명하였음

- : 현재 수출 중인 김치의 경우 비닐팩으로 포장 후 양옆에 구멍이 있는 종이박스에 담아 -2℃의 특수컨테이너(해상운송)로 이동하며, 약 3~5주(운송 2~4주, 통관 1주)가 소요됨
- \* 코로나로 인한 운송기간 지연, 기존 총 소요기간 약 3주(운송 2주, 통관 1주)
- : 아이스박스에 포장할 경우 -5℃로 유통하며, 컨테이너 내부의 자리를 많이 차지하는 관계로 종이박스를 주로 사용함
- : 유통 온도의 경우 -5~1℃에 저장해본 결과를 토대로 -2℃를 최적 온도로 설정함
- : 컨테이너 적재 시 내부 온도 유지를 위해 적재 수량을 초과하지 말아야함
- : 현지 도착 시 하역 전까지 -2℃를 유지하며, 창고 도착 후 +1℃의 온도에서 저장함
- : 컨테이너 적재에 소요되는 시간은 약 20분 이내로 상온에 노출되는 시간은 거의 없음

유통 온도	김치 상태
1℃	완전히 익어버린 상태
-1~0℃	얼지는 않지만, 애매한 상태
-2℃	살얼음이 끼고 덜 익은 김치
-3℃	김치 표면이 얼어버림
-4~5℃	얼어서 사용할 수 없음

▣ 실험실 환경에서 구현할 수 있는 최적 수출 유사 환경 설정

- 수출 대상 국가에 대한 유통 구조 조사 결과 및 전문가 조언을 바탕으로 운송 기간, 판매기간에 따른 최대 저장기간을 설정하고 각 유통 단계에서 설정된 유통 온도로 맞춰진 항온기를 사용하여 수출 유사 환경을 설정하였음
  - : 세계김치연구소에서 보유하고 있는 항온기와 냉동·냉장 저장창고(-20~10℃)를 활용하였음
- 수출 TOP 5 국가 중 가장 많은 수출실적을 차지하고 있는 일본, 미국을 주요 수출 대상 국가로 선정하였음. 특히, 수출 현지 운송 중 발생하는 변수 및 오차 범위에 따른 가혹한 환경 조건을 설정하기 위하여 소요 유통일이 길고 장거리 운송을 하는 미국을 대상으로 하였음
  - : 변수와 오차 범위를 고려하여 0℃의 유통 온도 및 28일을 소요기간으로 선정하였음

■ [협동기관1: (주)네고팩]

▪ 1차년도 연구개발 목표

☞ 탈취 기능을 가진 발포 linear 복합 멤브레인 개발

가. 수 마이크로급 ZnO/Celite 소재 및 공정 개발

- 수열합성법에 의한 ZnO/Celite 담체의 합성공정에 대한 material balance 및 작업조건, 공정조건 등을 확립하였으며, 소성된 ZnO/Celite 담체를 1차 조분쇄, 2차 미분쇄를 한 결과 수 마이크로급의 micro-core cell구조를 가진 미세 파우더를 확보할 수 있었음
- 이를 TEM으로 확인한 결과 다음과 같은 이미지를 얻을 수 있었으며, 다공성 celite 기공구조내에 nano scale의 ZnO 입자가 발생되어 있는 것으로 판단됨

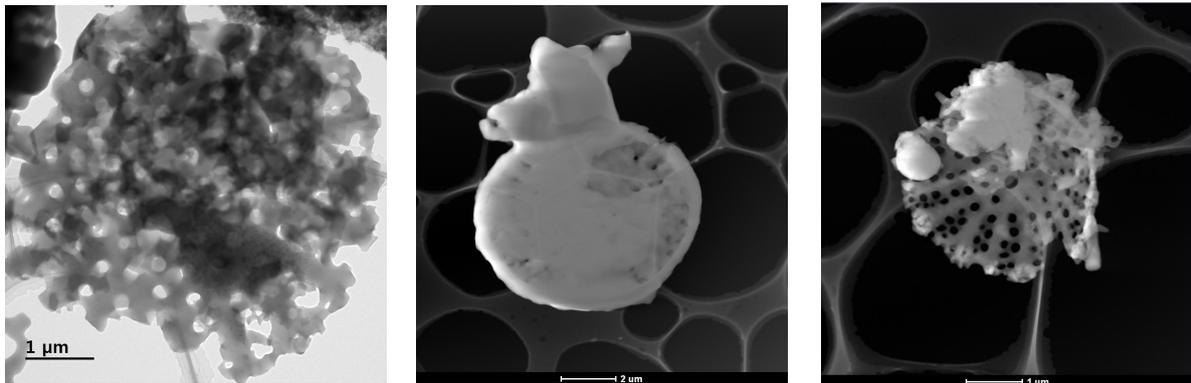


그림. ZnO/Celite micro-core cell 구조

나. Nano급 분쇄/분체기능을 가진 milling 분쇄기 고기능화

- Pin mill 구조를 변형하여 제작된 무기물 분쇄기의 milling 성능 고도화를 위하여 회전칼날 부분에 대한 구조개선을 검토하여 신규제작한 분체기를 이용하여 미세 분체를 한 결과 수 마이크로급의 미세파우더를 효율적으로 얻을 수 있었으며, 회전칼날 개선에 따른 칼날 하우징 역시 개선하였음

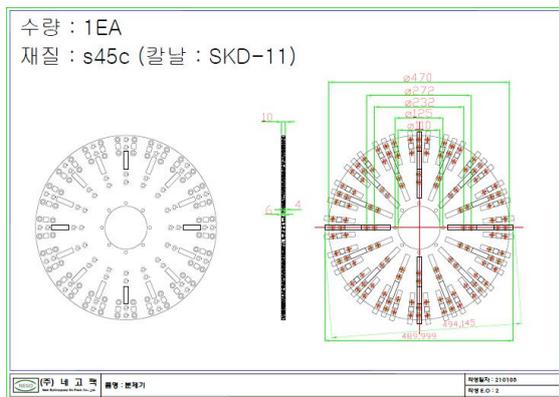


그림. 구형 회전칼날 도면

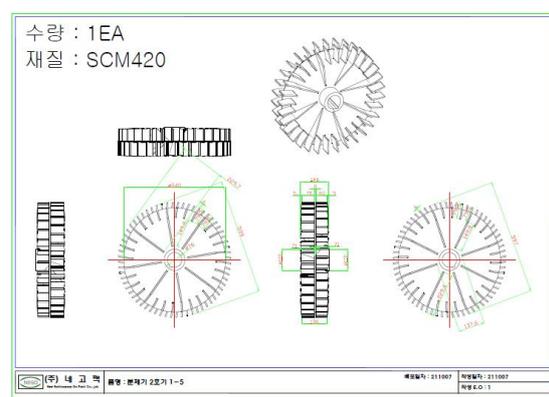


그림. 신형 회전칼날 도면

- 소성된 Micro-core cell구조의 ZnO/Celite 담체를 1차 조분쇄를 거쳐 2차 미세분체를 한 결과 만족스런 수 마이크로급 (2~20 $\mu$ m) 무기항균 담체를 얻을 수 있어 미세분체기의 분체능력을 확인할 수 있었음

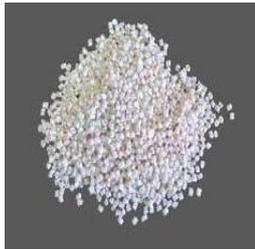
▪ 2차년도 연구개발 목표

☞ 김치포장용 파우치 및 lid로 사용가능한 무기다공성 다층필름 개발

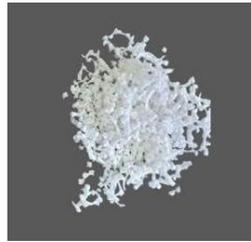
가. 수 마이크론급 무기소재 적용 다공성 복합필름 의 M/B 제조공정 확립 및 복합 다층필름 제조

▫ 고농도 M/B 제조공정 확립 (1차년도 개발과정에서 기본 제조공정은 확보됨)

- zeolite ZS-13X를 적용한 필름 압출공정을 배제시키고, zeolite 4A grade를 적용하여 다공성 복합필름용 M/B (25%)를 제작하였음



정상pellet(4A)



발포 된 pellet(13X)



발포zeolite ZS-13X

▫ 복합 다층필름 제조

1) 제조된 M/B를 이용한 다층필름 제조

- 1차년도 과정에서 확립된 Celite-ZnO M/B (25%)와 zeolite 4A M/B (25%)를 사용하여 3층구조의 다층필름을 압출하였음
- 각각 제조된 M/B를 사용하여 상향식 블로운압출기(up-ward blown extruder)를 사용하여 3층구조의 다층필름을 제작하였고, 이때의 각 층간구성은 다음과 같음

sample 층간구성	대조구	A	B	C
skin (30 $\mu$ m)	913A 단독	913A 단독	913A 단독	913A 단독
core (30 $\mu$ m)	913A 단독	CaO 5%	CaO 5%	CaO 5%
seal (20 $\mu$ m)	913A 단독	ZnO MB 12.5% <b>zeolite MB 12.5%</b>	ZnO MB 12.5% <b>zeolite MB 25%</b>	ZnO MB 12.5% <b>zeolite MB 30%</b>
thickness ( $\mu$ m)		80		

- 후속되는 합지작업 (AI lamination)의 작업성 개선을 위하여 필름 표면에 코로나 처리를 실시하였음
- Celite-ZnO 함량을 12.5%로 고정시킨 후 다공성 무기물인 zeolite의 함량변화 (12.5, 25, 30%)에 따른 이취 제거효과 양상을 파악하고자 본 과제 협동기관인 서울여자대학교 연구팀에 전달하여 추가적 분석을 시행하고자 함

> 복합 다층 필름 제품 설계(PE 다층 3Layer구조, 필름 두께 80 $\mu$ m기준)

		PET또는 NY(16 $\mu$ m) 합지 처리 Dry lamination
PE1	Layer1 SKIN (30 $\mu$ m)	→Corona처리
PE2	Layer2 CORE(30 $\mu$ m)	→무기물 CaO이취흡착
PE3	Layer3 SEAL(20 $\mu$ m)	→항균제 처리 이취제거/ 분해

그림. 복합 다층필름 제품 설계

## 나. 복합 다층필름을 이용한 PET 용기의 lid 제작용 실링필름 시작품 제작

### ▫ PET용기의 lid 제작용 실링필름 개발

- 1차년도에 liner 복합구조에서 PE발포시트가 배제되어 있는 복합 다층필름을 이용하여 PET용기의 주입구 부분을 직접 막을 수 있으면서 김치의 이취제거 또는 흡착기능을 가진 lid 제작용 실링필름 개발하였음
- 포장물 개봉 시 손쉽게 lid가 개봉될 수 있는 편리성을 추구하기 위하여 lid의 seal층에 easy-peel 기능을 부여함
- 스킨층에는 코로나 처리를 하여 PET 또는 Nylon 필름을 합지하여 기체차단성을 부여하여 lid로 사용 하거나 또는 스킨층의 PE 대신에 nylon을 사용한 공압출 복합 다층필름을 제작함



PET 이지필 필름

## 다. 파우치 시작품 개발

### ▫ 복합 다층필름을 이용한 파우치 시작품 제작

- 다층구조의 복합 PE 필름과 알루미늄 호일을 합지한 스탠딩 파우치 제작

### ▫ 개발 제품의 개선사항 도출 및 보완

- 주관기관과 협동기관2의 협업을 통해 개발된 복합 PE 발포시트 liner와 lid를 이용하여 김치생산공정에서의 적용 실험 실시  
: 복합 PE발포 liner 타입과 lid 타입을 적용한 김치포장재 (PE병)에서의 탈취 효율 검정
- 각 포장소재들의 이취제거 효능에 대한 탈취 효능 검증작업 및 개선사항에 대한 요소분석 실시

### ▫ 식품 포장소재로서의 적합성 검증

- 김치 또는 기타 식품의 포장소재로서의 적합성을 확인하기 위하여 용출시험 등의 식품 포장재 위생 안전성에 대한 공인기관 시험결과 협동2(서울여대)를 통해 검증예정



복합필름 파우치 제작: 대조구 12.5%, 25%, 30%

■ [협동기관2: 서울여자대학교]

▪ 1차년도 연구개발 목표

☞ 수 마이크론급 무기소재 적용 다공성 복합필름 개발

가. 이취 및 흡착성을 가진 나노/다공성 무기소재 연구

▫ 이취 분해 성능 나노 소재 선정

- 화학적 탈취 성능을 가진 나노 소재 후보는 관련 논문 조사를 통해 ZnO와 TiO<sub>2</sub>로 결정됨
- ZnO와 TiO<sub>2</sub>는 각각 수축매와 광촉매 반응에 의해 이취 분해가 일어나는데, 김치는 일반적으로 빛이 차단된 상태에서 저장/유통되므로 광촉매 반응에 의해 이취 분해가 일어날 수 없고 수축매에 의해 이취 분해를 일으킬 수 있는 ZnO가 더 적합한 탈취 물질로 판단됨. 또한 ZnO가 TiO<sub>2</sub> 보다 경제적이므로 이취 분해 소재로서 최종적으로 ZnO가 선정됨

▫ 흡착 성능을 가진 다공성 무기 소재 선정

- 흡착 성능을 가진 다공성 무기소재 후보는 관련 논문 조사를 통해 celite와 zeolite로 결정됨
- Celite와 함께 celite 대비 흡착효율이 2배 이상인 무기 다공성 소재로 알려져 있는 zeolite를 다공성 소재로 선정
- 김치 탈취 필름 개발에 있어 탈취 소재로서의 zeolite 사용 가능성을 확인하기 위해 Celite 안에 ZnO가 혼입된 소재에 zeolite (4A)를 혼합해 만든 마스터배치를 LDPE와 함께 복합필름으로 제작하였고 제작된 필름의 탈취 효과와 물리적 특성을 연구함

▫ 필름 내 복합화를 위한 기술 확보

- 필름 내 ZnO의 aggregation을 방지하기 위해 celite 안에 ZnO를 혼입하였고(nano 또는 submicro 크기의 혼입체 형성-협동기관 1((주)네고팩) 기술) 이를 또 다른 다공성 소재인 zeolite와 함께 마스터배치로 만든 후 만들어진 마스터배치와 LDPE를 가지고 블로운필름압출기(blow film extruder)를 이용해 복합필름을 제작함

나. 다공성 복합필름 개발 및 탈취 효과 검증

▫ 나노/무기소재 적용 다공성 복합필름

- 협동기관 1((주)네고팩)에서 제작한 celite에 ZnO가 혼입된 소재(ZnO/celite)에 zeolite와 소량의 PP를 섞어 마스터배치를 만들었고 이를 L/LDPE와 함께 블로운필름압출기를 이용하여 복합필름을 제작함
- 탈취 효과 검증에 사용한 복합필름 조성

필름	소재 (kg)		
	L/LDPE	ZnO/celite	Zeolite
L/LDPE(대조구)	25.00	0.00	0.00
복합필름#7	25.00	1.70	1.70
복합필름#11	25.00	2.75	2.75
복합필름#14	25.00	3.40	3.40

- 블로우필름압출기 공정: 상향식 블로우필름압출기( $\Phi$  70, L/D= 32:1)와 회전 ring dies  $\Phi$  400를 이용하여 필름 폭 450 mm, 필름두께 60  $\mu$ m의 단층필름을 제작함
- 압출기 바렐온도는 구간별로 140 $^{\circ}$ C(hopper 쪽)/150 $^{\circ}$ C/160 $^{\circ}$ C/165 $^{\circ}$ C/165 $^{\circ}$ C/160 $^{\circ}$ C이었고 ring dies 온도는 140/160/165 $^{\circ}$ C로 설정하였음

▣ 탈취 효과 검증

1) 검출 target 향기 성분 선정

- 김치 향기 성분 분석에 이용되는 target 향기 성분으로 많이 이용되는 성분을 중심으로 관련 논문 조사를 통해 allyl methyl sulfide, allyl methyl disulfide, 그리고 diallyl disulfide로 선정

2) 정량 분석 방법 결정

- 김치 용기 headspace 내 target 향기 성분 분석
- 김치 용기를 담은 포집기의 headspace 내 target 향기 성분 분석
- 복합필름을 조각 형태로 담은 vial의 headspace 내 target 향기 성분 분석

3) 정량 분석 조건 개발

- 김치 용기 headspace 내 target 향기 성분 분석

① Headspace 내 김치 향기 성분의 농도 평형을 이루기 위한 최적 온도는 35  $^{\circ}$ C로 결정

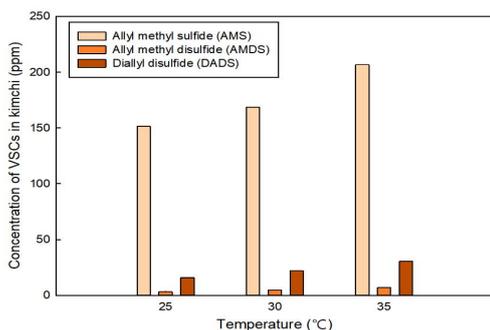


Fig. 1. Effect of kimchi incubation temperature for equilibrating volatile sulfur compounds (VSCs) in the container headspace on the quantity of the flavor compounds detected. Incubation time was 60 min.

② Headspace 내 김치 향기 성분의 농도 평형을 이루기 위한 최적 시간은 60분으로 결정

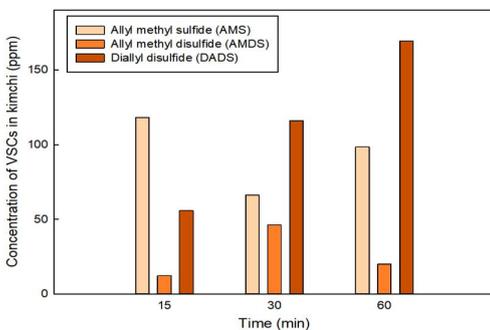


Fig. 2. Effect of kimchi incubation time for equilibrating volatile sulfur compounds (VSCs) in the container headspace on the quantity of the flavor compounds detected. Incubation temperature was 35 $^{\circ}$ C.

③ SPME fiber 최적 흡착 시간은 15분으로 결정

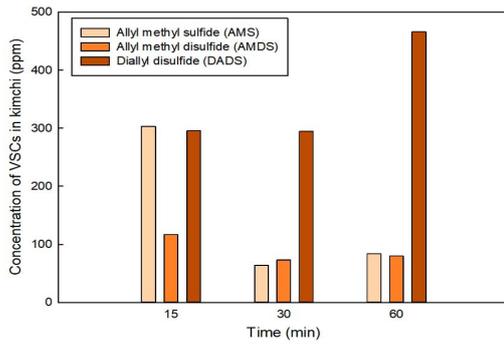


Fig. 3. Effect of the time for absorbing volatile sulfur compounds (VSCs) in the container headspace by SPME on the quantity of the flavor compounds detected. The temperature for flavor compounds absorption was 35°C.

- 김치 용기를 담은 포집기의 headspace 내 target 향기 성분 분석
  - ① Headspace 내 김치 향기 성분의 농도 평형을 이루기 위한 최적 온도는 35 °C로 결정
  - ② Headspace 내 김치 향기 성분의 농도 평형을 이루기 위한 최적 시간은 60분으로 결정
  - ③ SPME fiber 최적 흡착 시간은 15분으로 결정
- 복합필름을 조각 형태로 담은 vial의 headspace 내 target 향기 성분 분석
  - ① Headspace 내 김치 향기 성분의 농도 평형을 이루기 위한 최적 온도는 80 °C로 결정

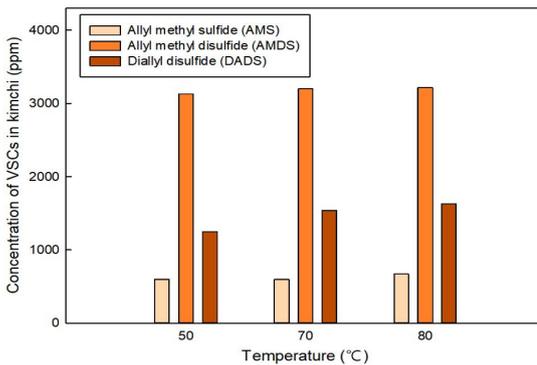


Fig. 4. Effect of incubation temperature for equilibrating volatile sulfur compounds (VSCs) in the headspace of the vial containing lid pieces on the quantity of the flavor compounds detected. Incubation time was 40 min.

- ② Headspace 내 김치 향기 성분의 농도 평형을 이루기 위한 최적 시간은 30분으로 결정

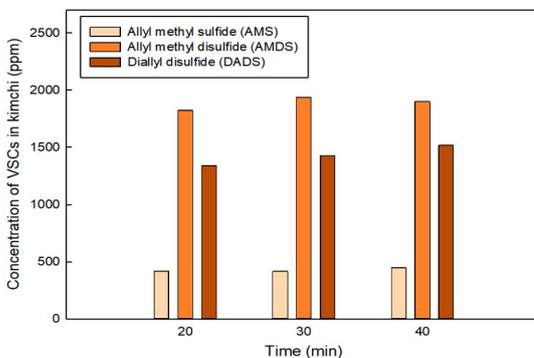


Fig. 5. Effect of incubation for equilibrating volatile sulfur compounds (VSCs) in the headspace of the vial containing lid pieces on the quantity of the flavor compounds detected. Incubation temperature was 80°C.

③ SPME fiber 최적 흡착 시간은 20분으로 결정

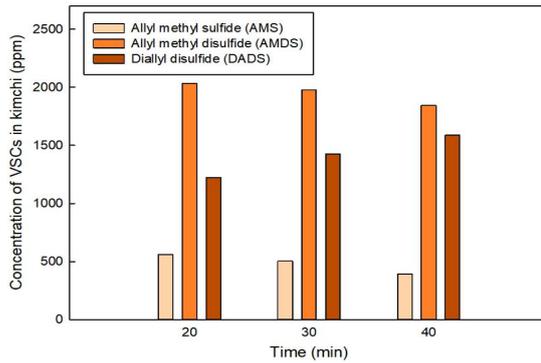


Fig. 6. Effect of the time for absorbing volatile sulfur compounds (VSCs) in the headspace of lid-containing vial by SPME on the quantity of the flavor compounds detected. The temperature for flavor compounds absorption was 80°C.

4) 탈취 효과

- 개발된 복합필름(zeolite 내 ZnO 농도: 11%)은 allyl methyl sulfide, allyl methyl disulfide, 그리고 diallyl disulfide 모두를 효과적으로 흡착함. 일반 LDPE 필름 대비 각각  $36.3 \pm 7.4\%$ ,  $7.8 \pm 0.1\%$ , 그리고  $3.7 \pm 0.4\%$  만큼 더 흡착하였음

5) 다공성 무기소재(zeolite) 내 이취 분해 성분(ZnO)의 농도와 탈취 효과와의 관계 구명

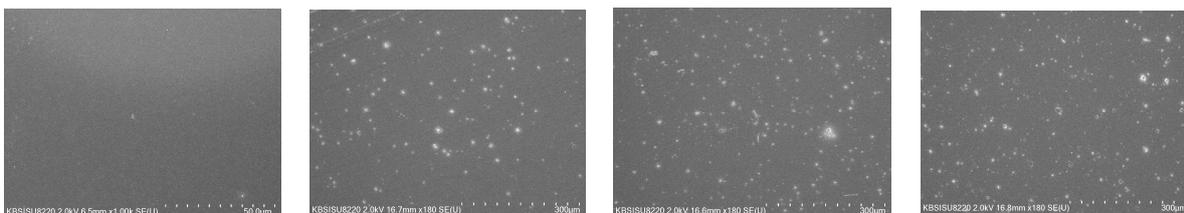
- Zeolite 내 ZnO 농도별 복합필름의 탈취 효과 비교
- : Zeolite-ZnO가 들어있지 않은 LDPE 필름(대조구) 대비 복합필름의 zeolite 내 ZnO 농도가 11%에서 14%로 증가함에 따라 복합필름에 흡착된 검출 target 향기 성분인 allyl methyl sulfide가 각각  $36.3 \pm 7.4\%$ ,  $40.7 \pm 9.6\%$ 만큼 증가하였으나 ZnO 농도가 11%와 14%일 때 allyl methyl disulfide는 각각  $7.8 \pm 0.1\%$ 만큼 더 흡착되었고,  $2.3 \pm 0.1\%$ 만큼 덜 흡착되었으며 diallyl disulfide는 각각  $3.7 \pm 0.4\%$ 만큼 더 흡착되었고,  $2.8 \pm 0.8\%$ 만큼 덜 흡착됨. 따라서 LDPE 기반의 탈취 복합필름에 사용되는 zeolite 대비 ZnO의 농도는 14%보다 11%가 더 효과적이었음

▣ 복합필름 분석(물리, 화학적 특성)

1) Zeolite 내 ZnO 농도별 복합필름 분석

① 주사전자현미경(SEM)

- 필름 표면: Zeolite-ZnO가 들어있지 않은 LDPE 필름(대조구)과 복합필름(zeolite 내 ZnO 농도가 7%, 11%, 그리고 14%)이 표면 모습에 차이가 보임(다공체 소재 혼입의 영향이 관찰됨)



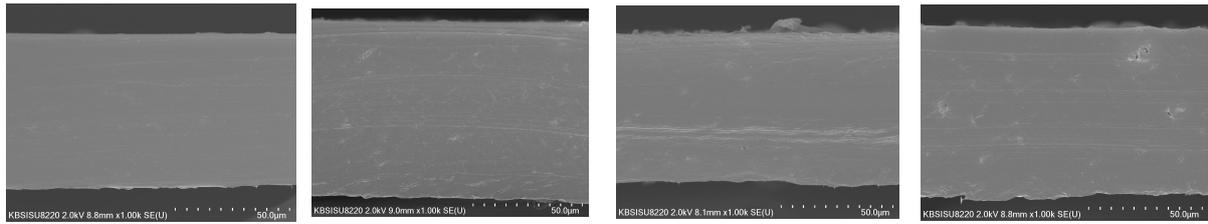
L/LDPE (대조구)

복합필름 #7

복합필름 #11

복합필름 #14

- 필름 단면: Zeolite-ZnO가 들어있지 않은 LDPE 필름(대조구)과 복합필름(zeolite 내 ZnO 농도가 7%, 11%, 그리고 14%)이 단면 모습에 차이가 보임(다공체 소재 혼입의 영향이 관찰됨)



L/LDPE (대조구)

복합필름 #7

복합필름 #11

복합필름 #14

② FT-IR

- 다공체 소재 혼입이 분자 결합에 영향을 주지 않음. 그리고 복합필름의 zeolite 내 ZnO 농도(7%, 11%, 그리고 14%)는 복합필름의 분자결합에 영향을 주지 않음

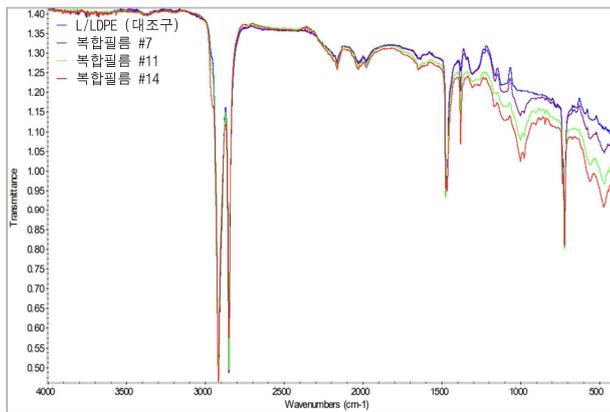


Fig. 7. Fourier transform infrared spectroscopy spectra of the LDPE composite film lid and the ZnO-zeolite composite film lid.

③ TGA

- 다공체 소재 혼입이 열적 특성에 영향을 주지 않음. 그리고 복합필름의 zeolite 내 ZnO 농도(7%, 11%, 그리고 14%)는 복합필름의 열적 특성에 영향을 주지 않음

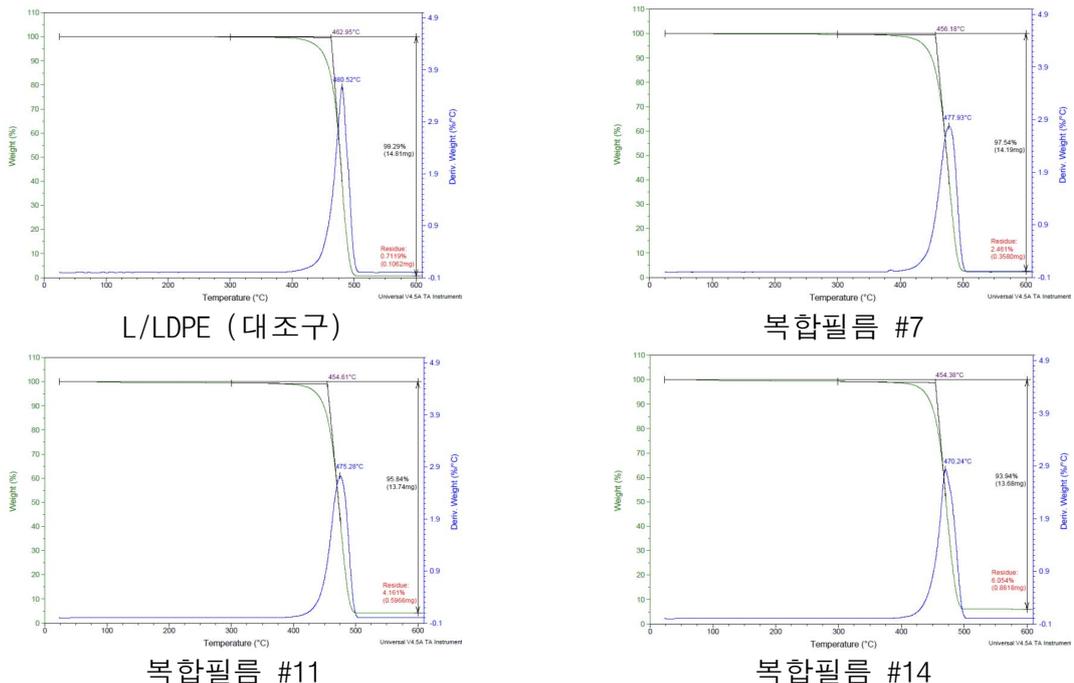


Fig. 8. Thermal gravimetric analysis of the LDPE composite film lid and the ZnO-zeolite composite film lid

④ 인장특성측정기

- 복합필름의 zeolite 내 ZnO 농도가 증가함에 따라 인장강도와 신장률은 감소함

Table 1. Tensile strength and elongation at break of LDPE composite film lid and ZnO-zeolite composite film lid

필름 종류			인장강도(TS, MPa)	신장률(EAB, %)
L/LDPE 필름			TD 180 ± 18	TD 483 ± 31
ZnO-zeolite가 혼입된 LDPE 필름	Zeolite 내 ZnO 농도 (%)	7	TD 176 ± 8	TD 475 ± 44
		11	TD 168 ± 16	TD 473 ± 32
		14	TD 162 ± 11	TD 474 ± 31

⑤ 산소투과도 측정기

- 복합필름의 zeolite 내 ZnO 농도가 증가함에 따라 산소투과도가 감소함

Table 2. Oxygen transmission rate of LDPE composite film lid and ZnO-zeolite composite film lid

필름 종류			산소투과도 (cc/m <sup>2</sup> · day)
L/LDPE 필름			2549
ZnO-zeolite가 혼입된 LDPE 필름	Zeolite 내 ZnO 농도 (%)	7	2528
		11	2293
		14	2042

⑥ 색차계

- 다공체 소재 혼입이 색도에 영향을 주지 않음. 그리고 복합필름의 zeolite 내 ZnO 농도는 복합필름의 색도에 영향을 주지 않음

Table 3. Effect of incorporation of ZnO and zeolite on color of composite film lids.

필름 종류			색도		
			L* (lightness)	a* (redness)	b*(yellowness)
L/LDPE 필름			92.9 ± 0.1	-0.7 ± 0.1	2.8 ± 0.1
ZnO-zeolite가 혼입된 LDPE 필름	Zeolite 내 ZnO 농도 (%)	7	93.2 ± 0.1	-0.7 ± 0.1	3.1 ± 0.1
		11	93.5 ± 0.1	-0.7 ± 0.1	3.3 ± 0.1
		14	93.3 ± 0.1	-0.7 ± 0.1	3.6 ± 0.1

▪ 2차년도 연구개발 목표

☞ 수 마이크론급 무기소재 적용 다공성 복합필름을 사용한 다층필름과 이를 이용한 파우치와 lid 개발 및 탈취 효과 구명

가. 다층필름 및 이를 이용한 파우치와 lid 개발

1. 포장소재 개선사항 도출 및 수 마이크론급 무기다공체 수재(배합비) 개량 연구

- Zeolite 내 ZnO 농도별 복합필름의 탈취 효과 비교
- ZnO-zeolite lid 내 ZnO/celite의 농도가 13, 25, 그리고 30%일 때 ZnO/celite와 zeolite가 함유되지 않은 다층필름(대조구)에 비해 AMS를 각각 50, 47, 그리고 57%, AMDS를 각각 46, 39, 그리고 65%, 그리고 DADS를 각각 45, 47, 54%만큼 더 흡착하였음. 다층필름에 흡착된 AMS와 DADS의 농도는 ZnO/celite의 농도에 따른 유의적 차이가 없었으나( $p > 0.05$ ), AMDS의 농도는 ZnO/celite의 농도가 30%일 때 유의적으로 높았음( $p < 0.05$ ). 따라서 ZnO-zeolite 다층필름 lid 내 ZnO/celite의 농도는 30%로 결정함

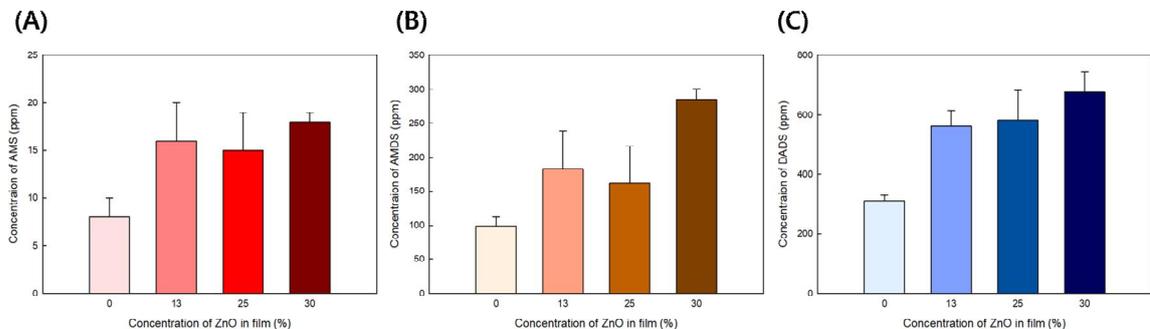


Fig. 9. Effect of the concentration of ZnO/celite in the ZnO-zeolite film lid on the concentration of allyl methyl sulfide (AMS; A), allyl methyl disulfide (AMDS; B), and diallyl disulfide (DADS; C) of kimchi, absorbed in the container lid.

2. ZnO와 zeolite(ZnO/zeolite)를 함유한 발포시트로 제작된 lid (ZnO/zeolite 발포시트) 개발

- Lid용 발포시트 제작 공정 결정
- ZnO/zeolite와 linear low-density polyethylene (L/LDPE) 혼합체 (ZnO/zeolite:L/LDPE=25:75) 마스터배치를 twin-screw extruder ( $\Phi$  70, L/D=42:1)를 사용하여 제작함. L/LDPE (67%), ZnO/zeolite master batch (10%), high-density polyethylene (HDPE; 22%), 그리고 azodicarbonamide-foaming agent (1%)를 균질화한 후 slit-die single screw extruder를 통해 발포시트를 제작함
- ZnO 합성에 사용할 다공성 소재 결정
- 다공성 소재인 천연 celite와 합성 zeolite에 합성시킨 ZnO를 사용한 발포시트의 김치의 황 함유 향기 성분 흡착 능력을 비교한 결과, 두 발포시트에 흡착된 향기 성분의 농도는 유의적 차이를 보이지 않았으나 ZnO/zeolite 발포시트에 흡착된 농도가 더 높았음. 그리고 다공성 소재로서 사용한 합성 zeolite는 천연 celite보다 기공 구조가 일정하다는 점에서 ZnO 합성에 사용할 다공성 소재를 zeolite로 결정함

발포시트 종류	황 함유 향기 성분	AMS (ppm)	AMDS (ppm)	DADS (ppm)
ZnO/celite 발포시트		50 ± 6 a	373 ± 33a	271 ± 15a
ZnO/zeolite 발포시트		47 ± 5a	392 ± 24a	303 ± 27a

- 협동기관 1((주) 네고팩)을 통한 실험용 발포시트 생산
  - 협동기관 1((주)네고팩)에서 제작한 zeolite에 ZnO가 혼입된 소재(ZnO/zeolite)에 소량의 PP를 섞어 마스터배치를 만들었고 이를 L/LDPE와 함께 발포시트를 제작함
3. ZnO/celite-zeolite 층을 포함한 다층필름으로 제작된 lid 및 파우치 개발
- Lid 및 파우치 제작에 사용될 다층필름의 구조 및 소재 결정
  - 다층필름에 사용할 3층 필름(두께 70  $\mu\text{m}$ )은 skin 층(30  $\mu\text{m}$ ), core 층(20  $\mu\text{m}$ ), 그리고 seal 층(20  $\mu\text{m}$ )의 구조로 skin 층은 LLDPE, core 층과 seal 층은 ZnO/celite와 zeolite(ZnO/celite-zeolite)를 소재로 사용하기로 결정함. 그리고 표면에 알루미늄과 polyethylene terephthalate (PET)를 합지(dry lamination)하여 다층필름의 구조를 5층 구조로 결정함
  - 다공성 소재인 celite에 합성한 ZnO를 전자현미경(TEM)으로 ZnO 혼입 및 미세구조 확인
  - 다공성 소재인 celite에 합성시킨 ZnO를 TEM을 통해 확인하였을 때, celite에 ZnO가 합성되어있는 것을 확인할 수 있었음.

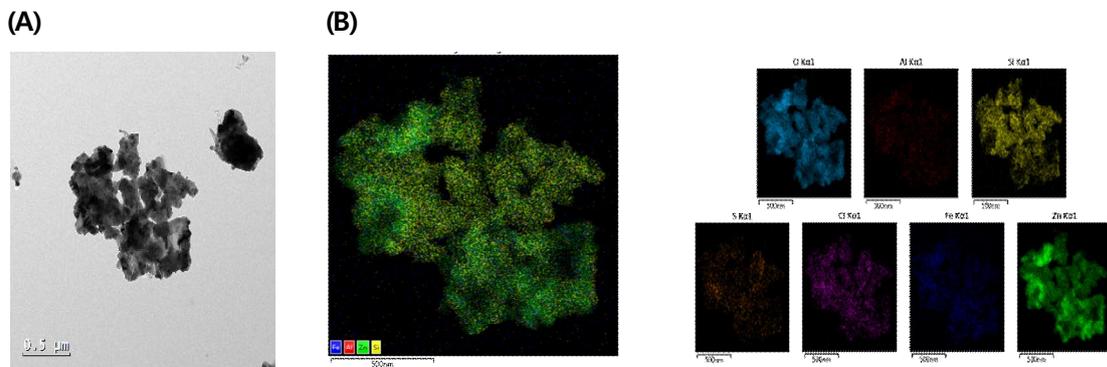


Fig. 10. ZnO와 celite가 합성된 ZnO/celite의 TEM 이미지(A)와 Zn 합성 확인 모습(B)

- 협동기관 1((주) 네고팩)을 통한 실험용 다층필름 생산
  - 협동기관 1((주) 네고팩)에서 제작한 celite에 ZnO가 혼입된 소재(ZnO/celite)에 소량의 PP를 섞어 마스터배치를 만든 후 L/LDPE와 함께 3층 구조의 필름을 제작함. 제작된 3층 구조의 필름에 알루미늄과 PET를 합지하여 ZnO/celite와 zeolite가 함유된 LDPE 필름층을 포함한 5층 구조의 다층필름으로 제작된 lid를 제작함.
4. Lid 및 파우치 시작품 현장기술 지원
- 다층필름에 사용할 ZnO/celite, zeolite, 그리고 L/LDPE로 제작한 3층 필름(skin, core, 그리고 seal 층)의 구조로 LLDPE (skin 층), ZnO/celite-zeolite (core 층), 그리고 ZnO/celite-zeolite (seal 층)와 HDPE (skin 층), ZnO/celite-zeolite (core 층), 그리고 LLDPE (seal 층) 중 최적 생산 기술 탐색 및 적용을 통해 LLDPE (skin 층), ZnO/celite-zeolite (core 층), 그리고 ZnO/celite-zeolite (seal 층)을 다층필름의 구조로 결정함
  - 협동 기관1((주)네고팩)을 통한 다층필름, lid, 그리고 파우치 생산 입회 및 생산 보조

## 나. 다층필름으로 제작된 lid의 탈취 효과, 특성 분석 및 안전성 검증

### 1. ZnO/zeolite 발포시트 lid에 대한 분석

#### 1) 발포시트의 탈취 효과 분석

- 김치 용기를 담은 포집기의 headspace 내 AMS, AMDS, 그리고 DADS 모두 ZnO-zeolite 발포시트를 사용한 경우 LDPE 발포시트보다 적게 누출되었고(Fig. 11;  $p < 0.05$ ), 발포시트에 흡착되거나 김치 용기 headspace 내 AMS, AMDS, 그리고 DADS는 ZnO-zeolite 발포시트와 LDPE 발포시트 간의 농도 차이를 보이지 않았음(Fig. 12과 Fig. 13;  $p > 0.05$ )
- 저장 중 김치 용기를 담은 포집기의 headspace 내 AMS, AMDS, 그리고 DADS의 농도는 ZnO-zeolite 발포시트의 DADS를 제외하고 유의차가 없으며(Fig. 11;  $p > 0.05$ ), 발포시트에 흡착되거나 김치 용기 headspace 내 저장 중 AMS, AMDS, 그리고 DADS의 농도는 저장 일자가 증가함에 따라 모두 감소하는 경향을 보임(Fig. 12과 Fig. 13;  $p < 0.05$ )

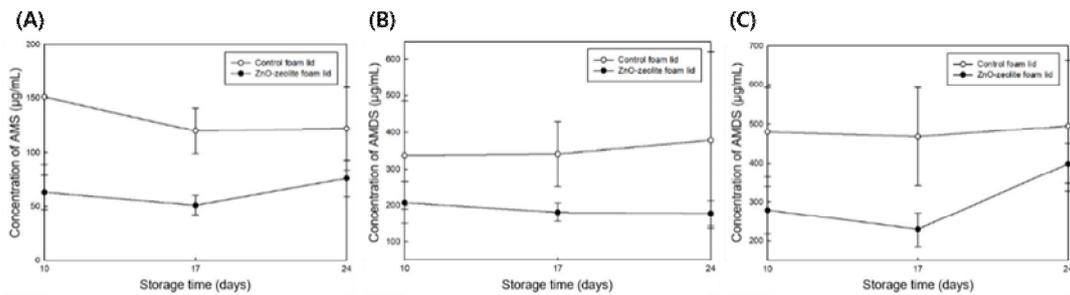


Fig. 11. Deodorizing effect of the LDPE foam lid (control) and ZnO-zeolite foam lid on the concentration of allyl methyl sulfide (AMS; A), allyl methyl disulfide (AMDS; B), and diallyl disulfide (DADS; C), released from the bottle during stored at 6 °C -○- Control; -●- ZnO-zeolite foam lid.

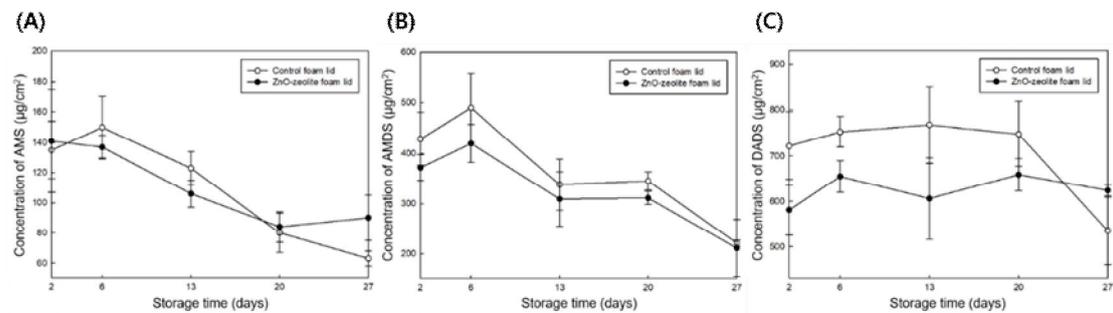


Fig.

12. Deodorizing effect of the LDPE foam lid (control) and ZnO-zeolite foam lid on the concentration of allyl methyl sulfide (AMS; A), allyl methyl disulfide (AMDS; B), and diallyl disulfide (DADS; C), absorbed in the foam lid during stored at 6 °C -○- Control; -●- ZnO-zeolite foam.

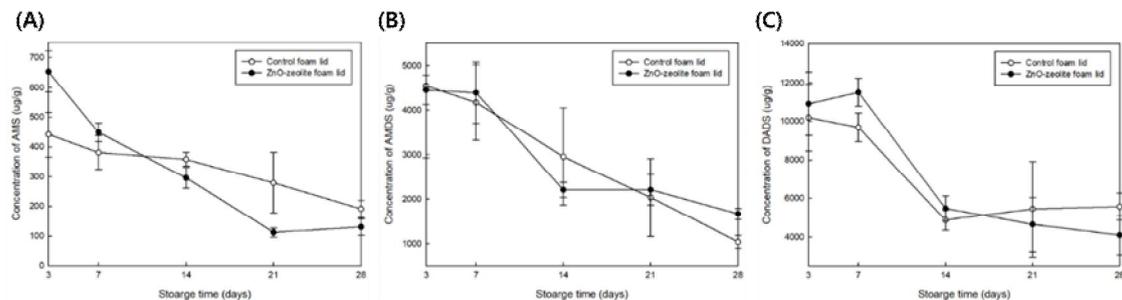


Fig. 13. Deodorizing effect of the LDPE foam lid (control) and ZnO-zeolite foam lid on the concentration of allyl methyl sulfide (AMS; A), allyl methyl disulfide (AMDS; B), and diallyl disulfide (DADS; C), present in the kimchi bottle during stored at 6 °C -○- Control; -●- ZnO-zeolite foam lid.

2) 발포시트 lid의 물리, 화학적 특성 분석

- 발포시트 표면 분석

- 발포시트 표면에 ZnO와 zeolite의 혼입이 영향을 주지 않음(Fig. 14).

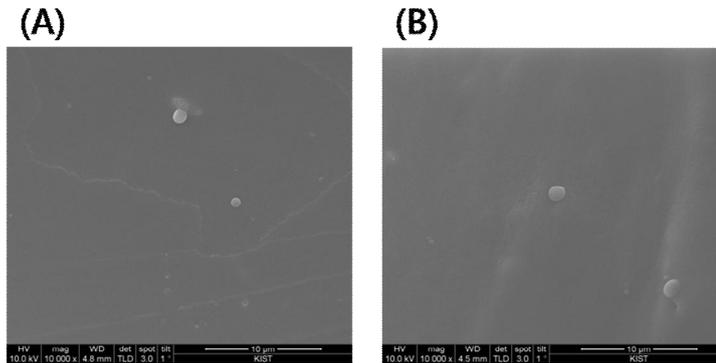


Fig. 14. SEM image of surface of a LDPE foam lid (A) and ZnO/zeolite foam lid.

- 표면 분자 구조 분석

- ZnO와 zeolite의 혼입이 발포시트 표면의 분자 결합에 영향을 주지 않음(Fig. 15)

- 열적 특성

- LDPE 발포시트와 ZnO-zeolite 발포시트 모두 400° C에서 중량이 감소되기 시작하여 500° C에서 중량 감소가 종료되는 유사한 thermal behavior를 보이므로 ZnO와 zeolite의 혼입이 발포시트의 열적 특성에 영향을 주지 않음(Fig. 16)

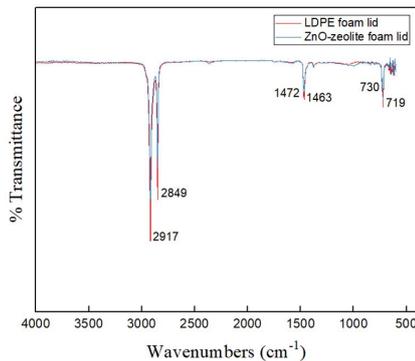


Fig. 15. Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy spectra of LDPE foam lid and ZnO/zeolite foam lid.

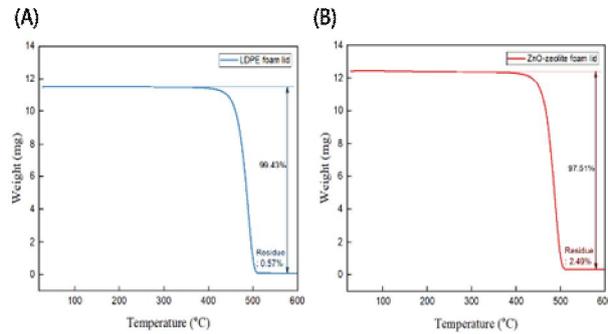


Fig. 16. Thermal gravimetric analysis of LDPE foam lid (A) and ZnO/zeolite foam lid (B).

- 인장특성

- ZnO-zeolite 발포시트와 LDPE 발포시트의 MD와 TD의 인장강도와 신장률은 유의차가 없으므로 ZnO와 zeolite의 혼입은 발포시트의 인장특성에 영향을 주지 않음(Table 4;  $p > 0.05$ )

Table 4. Tensile strength and elongation at break of LDPE foam lid and ZnO-zeolite foam lid

발포시트	인장강도 (MPa)		신장률 (%)	
	MD	TD	MD	TD
LDPE 발포시트	89.97 ± 8.61a	38.78 ± 2.59a	601.90 ± 32.25a	179.70 ± 8.16a
ZnO-zeolite 발포시트	85.21 ± 5.92a	37.95 ± 2.30a	622.89 ± 33.88a	173.13 ± 17.15a

- 색도

- ZnO-zeolite 발포시트와 LDPE 발포시트의  $L^*$ 과  $a^*$ 에는 유의차가 없지만,  $b^*$ 는 ZnO와 zeolite 혼입 후 유의적으로 증가함(Table 5)

Table 5. The color of LDPE foam lid and ZnO-zeolite foam lid

발포시트	$L^*$	$a^*$	$b^*$
LDPE 발포시트	88.33 ± 0.32b	-0.11 ± 0.01a	-0.12 ± 0.03b
ZnO-zeolite 발포시트	86.82 ± 0.52a	-0.12 ± 0.01a	0.24 ± 0.05a

## 2. ZnO/celite-zeolite 층을 포함한 다층필름으로 제작된 lid 및 파우치 개발

### 1) ZnO-zeolite lid에 대한 분석

#### ① ZnO-zeolite 다층필름 lid의 탈취 효과

- ZnO-zeolite 다층필름은 ZnO/celite와 zeolite를 함유하지 않은 LDPE 다층필름보다 AMS, AMDS, 그리고 DADS를 모두 효과적으로 흡착함. 그리고 ZnO-zeolite 다층필름과 LDPE 다층필름에 흡착된 AMS의 농도는 저장 일자에 따라 증가하는 경향을 보였지만, AMDS와 DADS의 농도는 저장 일자에 따른 차이를 보이지 않음(Fig. 17)

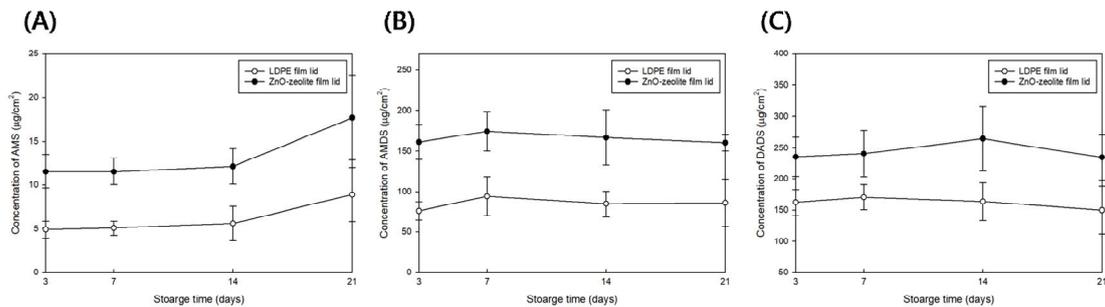


Fig. 17. Deodorizing effect of the LDPE film lid (control) and ZnO-zeolite film lid on the concentration of allyl methyl sulfide (AMS; A), allyl methyl disulfide (AMDS; B), and diallyl disulfide (DADS; C), absorbed in the film lid during stored at 6 °C -○- Control; -●- ZnO-zeolite film lid.

#### ② ZnO-zeolite lid의 물리, 화학적 특성 분석

- 다층필름 표면 분석

- 다층필름 표면에 ZnO와 zeolite의 혼입이 영향을 주는 것을 확인할 수 있음(Fig. 18)

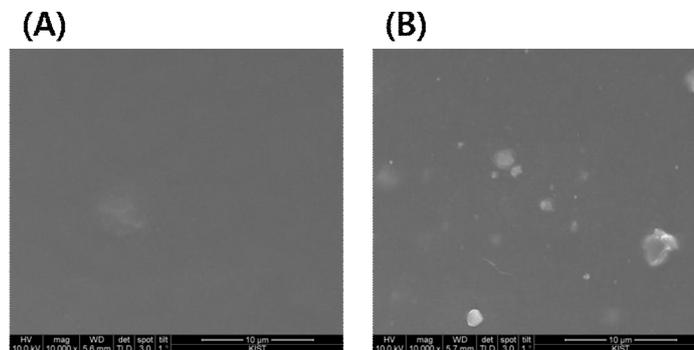


Fig. 18. SEM image of surface of a LDPE film lid (A) and ZnO-zeolite film lid (B).

- 비표면적 분석

- 다공성 물질인 celite에 ZnO 혼입 후 비표면적과 평균세공지름이 증가함을 통해 ZnO가 celite의 외부 표면 또는 내부 기공에 혼입되어있음을 확인할 수 있었음(Table 6)

Table 6. Surface characteristics of ZnO/celite-zeolite and celite-zeolite.

다공성 물질 종류	비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	평균세공지름(nm)
Celite	1.6	16.4
ZnO/celite	37.5	27.8

- 표면 분자 구조 분석

- ZnO와 zeolite의 혼입이 다층필름 표면의 분자 결합에 영향을 주지 않음(Fig. 19)

- 열적 특성

- LDPE 다층필름과 ZnO-zeolite 다층필름 모두 300° C에서 중량이 감소되기 시작하여 500° C에서 중량 감소가 종료되는 유사한 thermal behavior를 보이므로 ZnO와 zeolite의 혼입이 다층필름의 열적 특성에 영향을 주지 않음(Fig. 20)

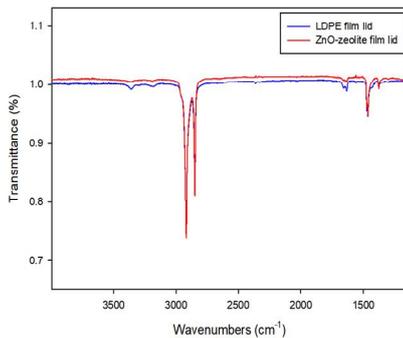


Fig. 19. Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy spectra of LDPE film lid and ZnO-zeolite film lid.

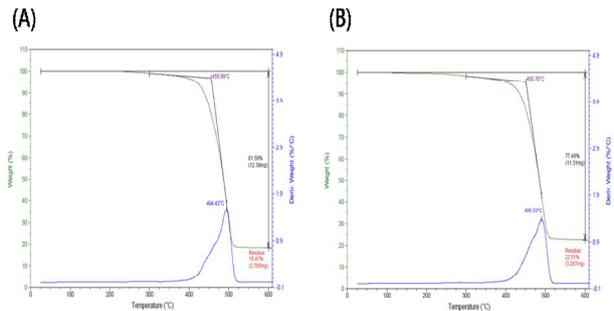


Fig. 20. Thermal gravimetric analysis of LDPE film lid (A) and ZnO-zeolite film lid (B).

- 인장특성

- ZnO-zeolite 다층필름과 LDPE 다층필름의 MD와 TD의 인장강도와 신장률은 유의차가 없으므로 ZnO/celite와 zeolite의 혼입은 다층필름의 인장강도와 신장률에 영향을 주지 않음(Table 7)

Table 7. Tensile strength and elongation at break of LDPE film lid and ZnO-zeolite film lid

필름 종류		인장강도(TS, MPa)		신장률(EAB, %)		
LDPE 다층필름		MD 349.81 ± 33.00	TD 323.94 ± 21.48	MD 61.66 ± 5.09	TD 69.15 ± 4.97	
ZnO-zeolite 다층필름	Celite 내 ZnO 농도 (%)	13	MD 393.83 ± 23.99	TD 319.54 ± 31.50	MD 69.03 ± 2.71	TD 60.36 ± 14.77
		25	MD 383.23 ± 23.81	TD 332.51 ± 16.25	MD 69.56 ± 2.42	TD 72.73 ± 1.86
		30	MD 356.44 ± 32.16	TD 354.94 ± 26.91	MD 59.12 ± 8.66	TD 78.71 ± 6.47

- 산소투과도
  - ZnO-zeolite 다층필름과 LDPE 다층필름의 산소투과도는 유의차를 보이지 않으므로 ZnO/celite와 zeolite의 혼입은 다층필름의 산소투과도에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었음(Table 8)

Table 8. Oxygen transmission rate of LDPE film lid and ZnO-zeolite film lid

필름 종류	산소투과도 (cc/m <sup>2</sup> · day)
L/LDPE 필름	0.25 ± 0.16 a
ZnO-zeolite 다층필름	0.31 ± 0.16 a

- 색도
  - ZnO-zeolite 다층필름과 LDPE 다층필름의 L\*은 유의차가 없지만, ZnO와 zeolite 혼입 후 a\*는 유의적으로 감소하고, b\*는 유의적으로 증가함(Table 9)

Table 9. Effect of incorporation of ZnO and zeolite on color of film lids.

필름 종류			색도		
			L* (lightness)	a* (redness)	b*(yellowness)
L/LDPE 필름			87.96 ± 0.18	-0.75 ± 0.02	-0.04 ± 0.01
ZnO-zeolite 다층필름	Zeolite 내 ZnO/celite 농도 (%)	13	88.94 ± 0.07	-0.81 ± 0.02	0.38 ± 0.03
		25	88.64 ± 0.05	-0.86 ± 0.01	0.55 ± 0.02
		30	88.58 ± 0.04	-0.83 ± 0.01	0.79 ± 0.01

③ ZnO-zeolite lid의 포장재 안전성 검증

- 포장재 안전성 검증
  - LDPE 다층필름과 ZnO-zeolite 다층필름에서 납, 카드뮴, 수은, 6가 크롬, 과망간산칼륨소비량, 그리고 총용출량은 모두 검출되지 않음(Table 10)

Table 10. Concentations of Pb, Cd, Hg, Cr, potassium permanganate, and overall migration values from LDPE film lid and ZnO-zeolite film lid

(단위: mg/L)

시험항목 (시험방법)	납 (용출)	카드뮴 (잔류)	수은 (잔류)	6가 크롬 (용출)		과망간산칼륨소비량 (용출)	총용출량 (용출)	
	용출 용매			물	0.5% 구연산	물	물	4% 초산
필름 종류	4% 초산	-	-	물	0.5% 구연산	물	물	4% 초산
LDPE 다층필름	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
ZnO-zeolite 다층필름	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출

[2단계] 연구개발 목표

개발한 수출용 탈취 기능성 김치 포장의 현장실증 시험 및 사업화

■ [주관기관: 세계김치연구소]

▪ 3차년도 연구개발 목표

☞ 기능성 김치포장의 수출 유통 유사 환경에서의 성능 평가 및 수출 현장 분석시험 실시를 위한 시험법 마련

가. 김치포장의 이산화탄소 흡착 및 탈취 기능성 liner 제조 최적화

▫ 탈취 기능성 물질의 성능 극대화를 위한 합성 비율 최적화

1) 탈취 기능성 분말의 입도 분석

- 입도 분석 결과, 활성탄(AC)과 중탄산나트륨(SB)의 비율에서 활성탄의 함량이 낮아지고 중탄산나트륨의 함량이 높아질수록 입도 크기가 증가하는 것을 확인하였음

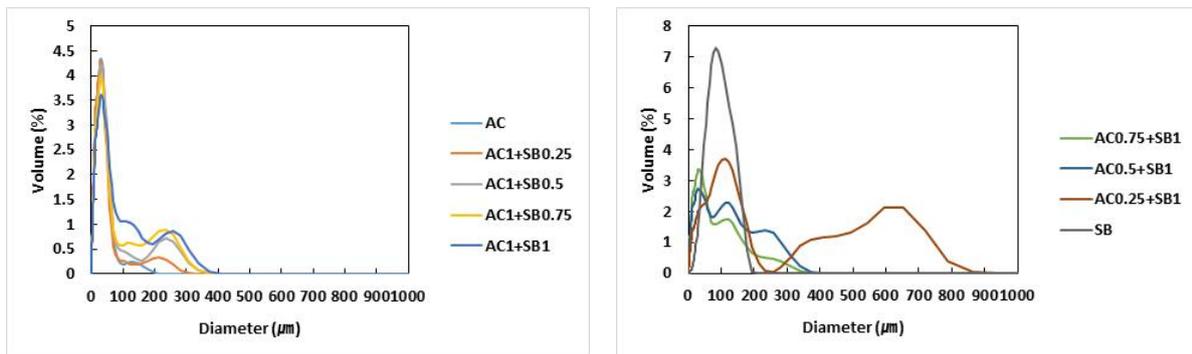


그림. 기능성 분말의 입도 분석 그래프

표. 기능성 분말의 입도 분석 결과

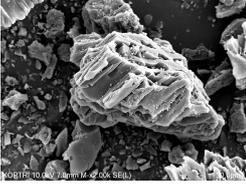
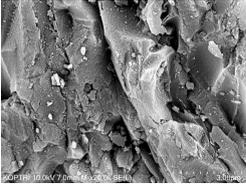
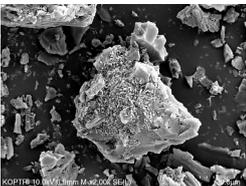
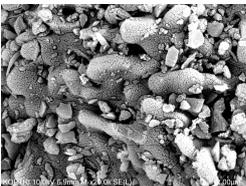
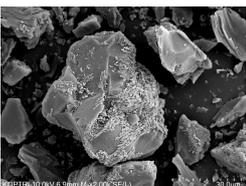
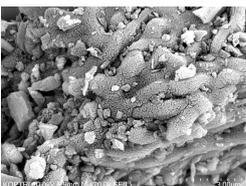
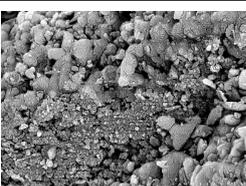
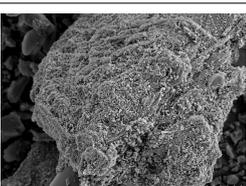
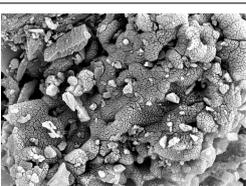
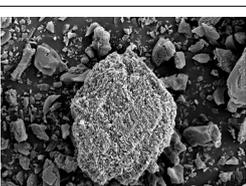
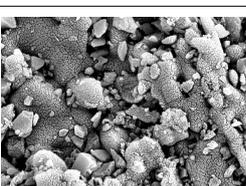
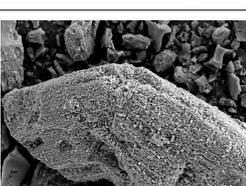
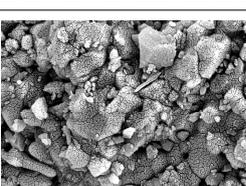
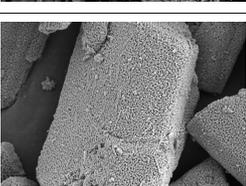
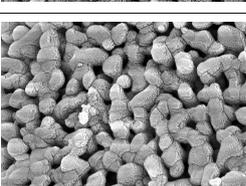
	AC*	AC1+ SB0.25	AC1+ SB0.5	AC1+ SB0.75	AC1 +SB1	AC0.75 +SB1	AC0.5+ SB1	AC0.25 +SB1	SB
<b>Mean:</b>	24.66	26.41	34.78	38.31	44.24	45.75	60.40	133.71	82.63
<b>d10:</b>	4.10	4.12	4.63	4.36	4.62	4.76	4.46	7.46	34.07
<b>d50:</b>	19.17	18.54	21.88	21.67	24.39	26.34	30.79	66.74	78.66
<b>d90:</b>	49.73	49.28	61.86	78.44	108.45	119.83	163.95	457.26	139.90

\*AC: activated carbon(활성탄), SB: sodium bicarbonate(중탄산나트륨)

2) 탈취 기능성 분말의 주사전자현미경(SEM) 및 양이온 원소 구성 분석(EDX)

- 활성탄(AC)의 기공 및 간극에 중탄산나트륨(SB)이 박혀있거나 붙어있는 것을 육안으로 확인 가능하였음. 또한, 중탄산나트륨의 Na이 함유된 분말에서 검출된 것으로 보아, 활성탄에 박혀있는 물질이 중탄산나트륨이라는 것을 알려주었음

표. 탈취 기능성 분말의 SEM image 및 EDX 분석 결과

NO	SAMPLE	SEM Image		원소 조성(wt%)
		×2000	×20000	
1	AC			<ul style="list-style-type: none"> <li>• C : 90.7 ± 4.7</li> <li>• O : 5.6 ± 1.3</li> <li>• Si : 1.1 ± 0.8</li> <li>• S : 1.2 ± 0.6</li> </ul>
2	AC1+SB0.25			<ul style="list-style-type: none"> <li>• C : 80.8 ± 10.0</li> <li>• O : 9.8 ± 4.5</li> <li>• Na : 2.2 ± 1.1</li> <li>• Si : 2.6 ± 2.3</li> <li>• S : 1.7 ± 0.6</li> </ul>
3	AC1+SB0.5			<ul style="list-style-type: none"> <li>• C : 69.7 ± 21.6</li> <li>• O : 16.5 ± 12.5</li> <li>• Na : 8.9 ± 9.3</li> <li>• Si : 1.1 ± 1.3</li> <li>• S : 0.9 ± 1.1</li> </ul>
4	AC1+SB0.75			<ul style="list-style-type: none"> <li>• C : 66.1 ± 25.0</li> <li>• O : 20.0 ± 12.9</li> <li>• Na : 11.1 ± 10.4</li> <li>• Si : 0.7 ± 0.9</li> <li>• S : 0.9 ± 0.5</li> </ul>
5	AC1+SB1			<ul style="list-style-type: none"> <li>• C : 40.1 ± 12.2</li> <li>• O : 33.5 ± 4.9</li> <li>• Na : 22.7 ± 7.8</li> <li>• Si : 0.5 ± 0.3</li> <li>• S : 0.6 ± 0.4</li> </ul>
6	AC0.75+SB1			<ul style="list-style-type: none"> <li>• C : 69.2 ± 35.4</li> <li>• O : 17.3 ± 17.9</li> <li>• Na : 11.4 ± 16.9</li> <li>• Si : 0.3 ± 0.4</li> <li>• S : 0.9 ± 0.6</li> </ul>
7	AC0.5+SB1			<ul style="list-style-type: none"> <li>• C : 66.3 ± 33.4</li> <li>• O : 18.5 ± 15.5</li> <li>• Na : 12.5 ± 18.5</li> <li>• Si : 1.1 ± 1.1</li> <li>• S : 0.7 ± 0.4</li> </ul>
8	AC0.25+SB1			<ul style="list-style-type: none"> <li>• C : 26.2 ± 1.2</li> <li>• O : 36.6 ± 0.9</li> <li>• Na : 36.1 ± 0.6</li> <li>• Si : 0.5 ± 0.1</li> </ul>
9	SB1			<ul style="list-style-type: none"> <li>• C : 20.9 ± 2.1</li> <li>• O : 38.5 ± 3.6</li> <li>• Na : 40.6 ± 1.5</li> </ul>

3) 탈취 기능성 분말의 비표면적 및 기공 크기 분석

- 활성탄(AC)과 중탄산나트륨(SB)의 함침은 surface area의 변화를 야기시키는 것을 확인하였음. 중탄산나트륨의 함침이 높아질수록 surface area의 값이 감소하는 것을 확인하였음. 이는 중탄산나트륨이 활성탄의 기공에 박히면서 생긴 결과라고 사료됨. 반면 pore size는 변화가 없었음

표. 탈취 기능성 분말의 BET 분석 결과

	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	pore size(Å)
AC	804.2±3.1	19.7±0.4
AC1+SB0.25*	627.9±10.3	19.5±0.7
AC1+SB0.5	606.2±5.1	19.2±0.8
AC1+SB0.75	518.8±24.7	19.0±0.7
AC1+SB1	496.1±1.9	19.7±0.1
AC0.75+SB1	467.4±5.3	20.0±0.1
AC0.5+SB1	295.2±22.6	19.9±0.3
AC0.25+SB1	219.7±7.6	19.5±0.2
SB	3.8±0.8	226.2±11.7

\*AC: activated carbon(활성탄), SB: sodium bicarbonate(중탄산나트륨)

4) 탈취 기능성 분말의 화학적 구조 분석

- 활성탄(AC)의 경우 특별한 피크 없이 기울어진 직선 형태를 나타내고 있음. 활성탄에 중탄산나트륨(SB)이 함침되고, 중탄산나트륨의 비율이 커질수록 약 1400cm<sup>-1</sup> 부근에서 중탄산나트륨의 주요 피크가 커지는 것을 확인할 수 있었음

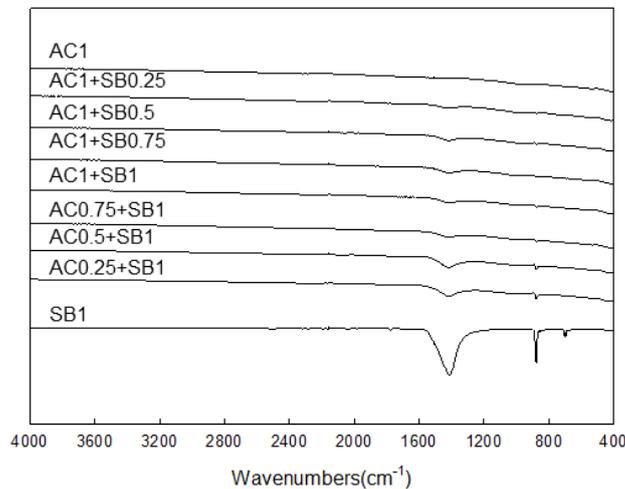


그림. 탈취 기능성 분말의 FTIR spectrum

5) 기능성 분말의 이산화탄소 제거성능 분석

- 다공성물질인 활성탄(AC)은 물리적 흡착으로 이산화탄소를 제거하고, 중탄산나트륨(SB)은 화학적 반응으로 이산화탄소 제거를 함. 그러므로 중탄산나트륨이 더 제거성능이 우수한데, 분석 결과에도 동일하게 나타남. 또한, 중탄산나트륨의 함침 비율이 커질수록 기능성 분말의 이산화탄소 제거력도 커지는 것을 확인하였음

표. 탈취 기능성 분말의 이산화탄소 제거 성능 분석 결과(cc/g, 7일차, 10°C 저장)

No.	Sample	제거성능(cc/g)	No.	Sample	제거성능(cc/g)
1	AC1*	12 ± 9	10	CH+AC1	86 ± 13
2	AC1+SB0.25	31 ± 7	11	CH+AC1+SB0.25	117 ± 20
3	AC1+SB0.5	45 ± 2	12	CH+AC1+SB0.5	134 ± 6
4	AC1+SB0.75	57 ± 18	13	CH+AC1+SB0.75	134 ± 4
5	AC1+SB1	69 ± 23	14	CH+AC1+SB1	135 ± 6
6	AC0.75+SB1	95 ± 1	15	CH+AC0.75+SB1	138 ± 0
7	AC0.5+SB1	115 ± 7	16	CH+AC0.5+SB1	138 ± 0
8	AC0.25+SB1	155 ± 10	17	CH+AC0.25+SB1	138 ± 0
9	SB1	180 ± 25	18	CH+SB1	138 ± 0

\*AC: activated carbon(활성탄), SB: sodium bicarbonate(중탄산나트륨), CH: calcium hydroxide(수산화칼슘)

6) 탈취 기능성 분말의 김치냄새 성분에 대한 탈취 성능 분석

- 활성탄(AC)은 황화합물에 대해 제거 성능이 우수하게 나타났고, 중탄산나트륨(SB)은 acetic acid에 대한 제거 성능이 우수하였음. 여러 함침 조건 중에서 황화합물 탈취율이 80% 이상이고, 우수하다고 판단되는 AC0.5+SB1을 시트 제조 물질로 선정하였음

표. 탈취 기능성 분말의 김치냄새 성분 제거 성능 분석 결과

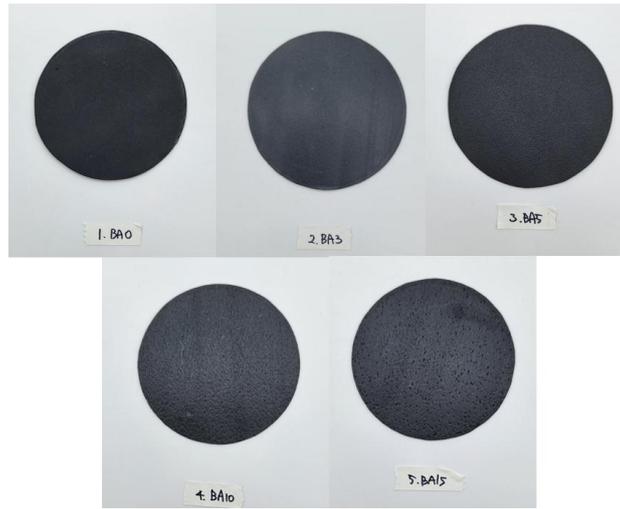
No.	Sample	acetic acid	AMS	DMDS	AMDS	DADS
1	AC1*	N.E.	99.57 ±0.09	97.93 ±1.10	64.52 ±7.92	69.59 ±13.10
2	AC1+SB0.25	N.E.	99.47 ±0.04	98.28 ±1.00	73.03 ±8.25	79.04 ±2.52
3	AC1+SB0.5	N.E.	99.66 ±0.32	98.04 ±1.30	69.09 ±9.34	75.78 ±6.06
4	AC1+SB0.75	N.E.	99.38 ±0.06	98.44 ±0.69	78.97 ±4.50	82.36 ±2.09
5	AC1+SB1	N.E.	99.16 ±0.08	97.66 ±1.26	74.41 ±7.53	78.04 ±3.71
6	AC0.75+SB1	N.E.	99.31 ±0.08	98.30 ±0.86	74.02 ±3.87	77.04 ±10.39
7	AC0.5+SB1	N.E.	97.96 ±0.01	97.09 ±0.47	83.35 ±2.20	83.13 ±4.27
8	AC0.25+SB1	7.63 ±55.57	90.11 ±5.41	89.82 ±3.22	81.98 ±2.74	85.87 ±4.33
9	SB1	100.00 ±0.00	N.E.	N.E.	N.E.	31.36 ±10.18

\*AC: activated carbon(활성탄), SB: sodium bicarbonate(중탄산나트륨), N.E.: no effect

▫ 팽창 방지 및 김치 냄새 탈취 기능성 liner의 성능 극대화를 위한 발포 비율 최적화

1) 발포제 함량 비율에 따른 기능성 발포 liner 제조

- 발포제 함량에 따른 기능성 발포 liner를 제조하였으며, 발포 함량이 증가할수록 liner의 발포가 많아졌음



기능성 발포 liner 사진

2) 기능성 발포 liner의 발포율 분석

- 발포제의 함량이 증가할수록 기능성 발포 liner의 발포율이 증가하였음

표. 기능성 발포 liner의 발포율 분석 결과

	BA0*	BA3	BA5	BA10	BA15
발포율(%)	0.00	1.38	2.42	15.92	20.76

(%)

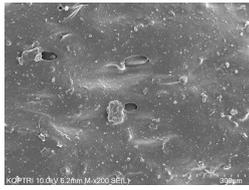
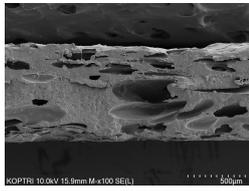
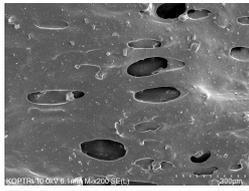
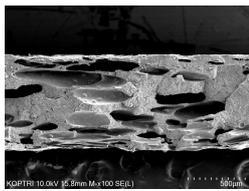
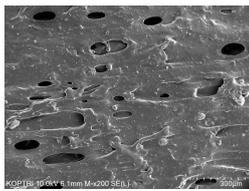
\*BA는 blowing agent를 의미하며, 숫자는 phr 함량을 뜻함. 발포시트의 구성은 BA와 AC0.5+SB1/CH/LLDPE이 공통적으로 포함되어있음

3) 기능성 발포 liner의 SEM을 이용한 표면, 단면 분석

- 발포율 분석 결과와 동일하게 발포제의 함량이 증가할수록 기능성 liner의 기공 형성이 증가함을 육안으로 관찰할 수 있음

표. 기능성 발포시트의 단면 및 표면 SEM 분석 결과

NO	SAMPLE	SEM Image	
		단면(×100)	표면(×200)
1	BA0/AC0.5+SB1/CH/LLDPE		
2	BA3/AC0.5+SB1/CH/LLDPE		

3	BA5/AC0.5+SB1/CH/ LLDPE		
4	BA10/AC0.5+SB1/CH /LLDPE		
5	BA15/AC0.5+SB1/CH /LLDPE		

#### 4) 발포시트의 FT-IR 분석

- 발포제의 함량이 증가할수록 붉은색 원 부분의 피크가 생기고 증가함을 확인할 수 있음. 이는 발포제의 성분에 의한 것으로 사료됨

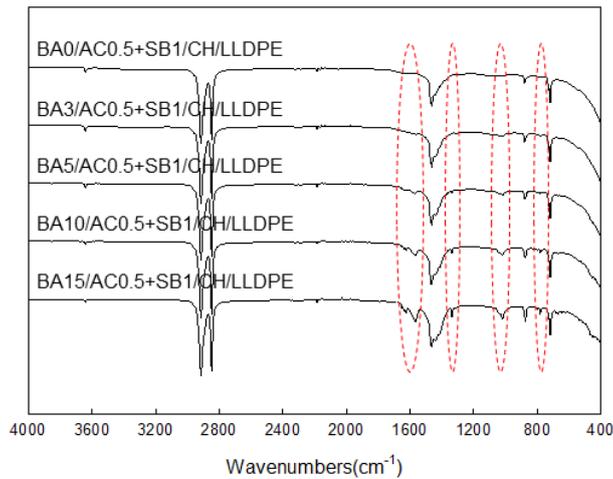


그림. 발포시트의 FTIR spectrum

#### 5) 발포시트의 기계적 특성(인장강도, 신율) 분석

- 발포제의 함량이 증가할수록 인장강도 및 신율의 값이 감소하였음. 이는 liner에 생긴 발포 기공에 의한 것으로 기계적 특성 측정시 기공으로부터 파열이 쉽게 발생하기 때문임

표. 발포시트의 기계적 특성(인장강도, 신율) 분석 결과

	BA0*	BA3	BA5	BA10	BA15
파단시 인장강도 (MPa)	10.06±0.80	10.10±1.36	7.83±1.39	3.67±0.69	3.26±0.58
파단시 신율(%)	124.14±7.12	134.06±6.70	118.96±8.21	17.45±3.98	15.74±3.90

\*BA는 blowing agent를 의미하며, 숫자는 phr 함량을 뜻함. 발포시트의 구성은 BA와 AC0.5+SB1/CH/LLDPE이 공통적으로 포함되어있음

6) 발포 liner 시트의 이산화탄소 제거성능 분석

- 발포제의 함량이 증가할수록 이산화탄소 제거 성능이 높아짐. 이는 liner의 기공에 흡착되는 것과, 기공이 열림으로써 liner 내에 함유된 기능성 분말과의 접촉속도가 증가하였기 때문으로 사료됨

표. 발포시트의 이산화탄소 제거 성능 분석 결과(cc/g, 7일차, 10°C 저장)

	(cc/g)				
	BA0*	BA3	BA5	BA10	BA15
CO <sub>2</sub> 제거 성능	62.4±2.2	62.9±5.1	75.0±4.8	125.2±11.3	127.8±0.8

\*BA는 blowing agent를 의미하며, 숫자는 phr 함량을 뜻함. 발포시트의 구성은 BA와 AC0.5+SB1/CH/LLDPE이 공통적으로 포함되어있음

7) 기능성 liner의 주요 김치냄새인자 탈취 성능 분석(표준용액 대상)

- 기능성 liner는 자극적인 향미생분인 acetic acid를 91%이상 제거하였고, 냄새기여도가 가장 높은 diallyl disulfide에 대해 81% 이상의 제거율을 나타내었음

표. 발포시트의 김치냄새 성분 탈취 분석 결과(표준용액 대상)

	(%)				
	BA0*	BA3	BA5	BA10	BA15
Acetic acid	92.1±1.1	91.9±0.9	91.8±1.3	92.7±0.6	92.5±0.4
AMS	30.0±5.5	28.0±4.5	28.6±5.6	36.6±4.2	36.9±4.4
DMDS	36.8±4.4	34.8±4.1	34.8±4.9	43.1±3.9	43.4±4.1
AMDS	57.9±1.6	57.1±1.5	55.5±4.1	68.5±2.0	69.9±2.3
DADS	83.9±3.0	84.3±1.8	81.2±9.5	90.0±1.2	91.0±0.7

\*BA는 blowing agent를 의미하며, 숫자는 phr 함량을 뜻함. 발포시트의 구성은 BA와 AC0.5+SB1/CH/LLDPE이 공통적으로 포함되어있음

8) 안전성 평가(용출분석)

- 김치에 대응하는 침출용액 4%초산, 물, n-헵탄을 사용하여 납, 과망간산칼륨소비량, 총용출량, 1-헥센, 1-옥텐에 대한 기능성 liner의 용출 분석 결과, BA0, BA3, BA5는 식품공전 기준치를 만족하는 결과를 나타내었음

표. 기능성 liner의 용출 분석 결과

시험항목		기준치 (mg/L)	BA0	BA3	BA5	BA10	BA15
납		1이하	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
과망간산칼륨소비량		10이하	1	1	1	1	1
총용출량	4%초산	30이하	6	12	8	268	325
	물	30이하	4	4	4	239	327
	n-헵탄	150이하	18	10	18	12	14
1-헥센	4%초산	3이하	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
	물	3이하	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
	n-헵탄	3이하	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
1-옥텐	4%초산	15이하	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출

	물	15이하	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
	n-헵탄	15이하	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출

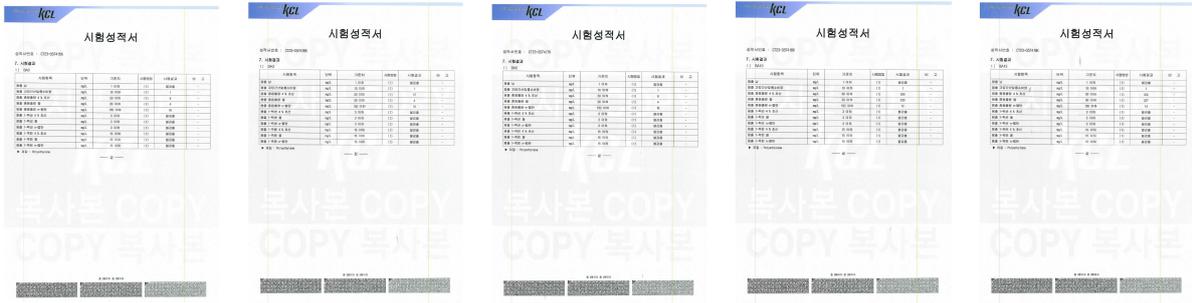


그림. 기능성 liner의 용출 분석 결과 성적서

#### 나. 개발한 탈취 기능성 liner 적용 제품의 수출 유통 유사 환경에서의 성능 검증

##### ▫ 발포 기능성 liner 시트의 이산화탄소 제거성능 검증

- 1) 수출 유통 조건과 유사한 lab-scale 실험 환경에서 headspace 가스 측정기를 이용한 김치포장 내 이산화탄소 농도 분석
  - 수출 유통 조건에서 실험한 김치포장 내 headspace CO<sub>2</sub> 농도는 30% 이하의 낮은 수준을 나타내었음

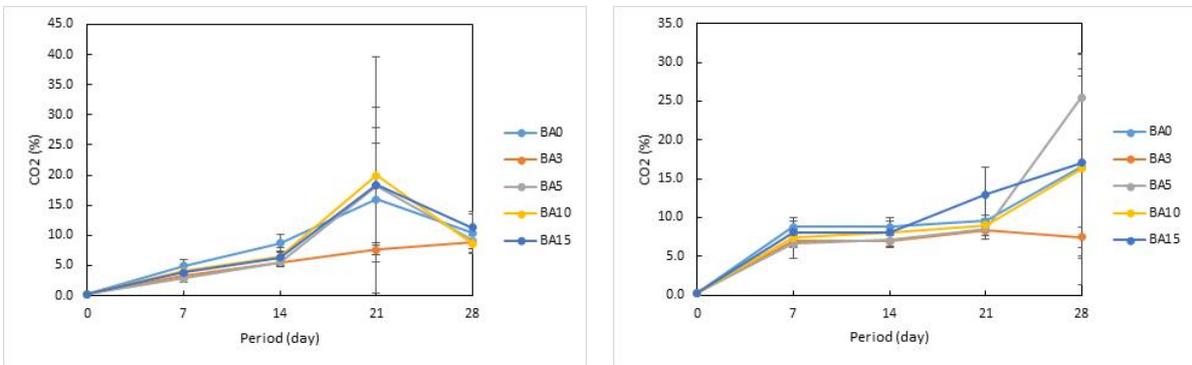


그림. 김치포장 용기 내 headspace CO<sub>2</sub> 농도 변화(좌: 0°C, 우: 10°C)

##### 2) 김치포장의 김치액 누액, 용기 파손 여부 확인

- 저장기간 중 김치포장의 김치액 누액 및 용기 파손이 발생하지 않았음. 이는 김치포장 내 이산화탄소 농도가 낮은 수준을 나타내었기 때문으로 사료됨

##### ▫ 발포 기능성 liner 시트의 김치냄새 탈취 성능 검증

- 1) 기능성 발포시트의 수출 유통 유사 환경에서 저장한 김치의 주요 냄새 인자 탈취 성능 분석
  - 자극적인 김치냄새인 acetic acid는 99%이상의 제거율을 나타내었고, 냄새기여도가 가장 높은 diallyl disulfide는 10°C에서 80%의 제거율을 나타내었음

표. 저장 동안 김치에 대한 기능성 발포 liner의 김치냄새 성분 탈취율 분석 결과(0°C 저장)

Sample	저장기간 (week)	탈취율 (%)				
		acetic acid	AMS	DMDS	AMDS	DADS
BA0	0	-	-	24.8±6.5	56.2±8.9	62.8±13.5
	1	-	49.4±6.3	9.7±5.3	43.0±12.2	58.9±14.4
	2	100.0±0.0	29.3±10.7	19.6±8.8	49.3±13.4	60.4±13.0
	3	100.0±0.0	15.1±16.6	9.3±14.5	39.9±12.5	61.1±5.1
	4	99.0±0.7	25.0±11.1	17.2±9.9	54.4±12.9	69.2±10.5
BA3	0	-	-	24.7±6.0	54.9±15.9	60.5±18.1
	1	-	38.3±4.2	0.3±10.2	33.1±7.5	49.0±10.6
	2	100.0±0.0	25.3±7.2	14.5±5.1	43.1±12.3	55.9±16.3
	3	99.0±0.8	9.3±7.9	4.9±5.3	31.4±1.4	55.4±3.3
	4	99.4±0.2	31.2±19.1	18.8±17.9	56.6±8.9	71.1±3.0
BA5	0	-	-	21.6±3.6	54.2±9.1	59.2±9.9
	1	-	45.7±13.2	6.6±15.8	41.1±24.4	54.6±20.9
	2	100.0±0.0	46.0±3.8	27.9±4.6	57.9±7.3	68.5±7.5
	3	100.0±0.0	15.2±2.5	6.5±1.7	32.4±2.8	50.1±7.1
	4	99.2±0.5	33.1±7.3	20.7±6.9	59.8±6.5	70.5±2.5
BA10	0	-	-	41.8±10.1	75.3±7.5	80.5±6.1
	1	-	54.6±10.2	8.1±9.3	49.4±3.7	65.0±2.4
	2	100.0±0.0	35.8±6.6	17.9±5.0	61.9±8.2	71.9±6.4
	3	100.0±0.0	30.5±5.8	13.0±5.7	57.3±7.7	72.1±5.3
	4	99.2±0.8	23.4±10.4	12.3±7.1	55.6±7.6	68.6±5.3
BA15	0	-	-	30.4±4.8	67.4±6.0	76.7±4.6
	1	-	58.1±2.0	12.5±4.6	55.8±4.7	67.4±2.9
	2	100.0±0.0	45.9±11.2	29.7±13.8	70.2±12.6	76.9±10.1
	3	100.0±0.0	36.6±16.1	22.4±14.8	65.1±17.8	76.0±12.2
	4	99.4±0.1	26.0±7.9	14.6±9.6	59.5±9.8	71.1±7.2

표. 저장 동안 김치에 대한 기능성 발포 liner의 김치냄새 성분 탈취율 분석 결과(10°C 저장)

Sample	저장기간 (week)	탈취율 (%)				
		acetic acid	AMS	DMDS	AMDS	DADS
BA0	0	-	-	24.8±6.5	56.2±8.9	62.8±13.5
	1	99.8±0.3	22.6±6.7	18.1±6.0	39.0±7.1	53.9±6.7
	2	100.0±0.0	16.9±7.3	17.5±8.9	42.2±9.8	59.0±8.5
	3	99.5±0.1	18.3±21.5	11.9±17.2	46.6±18.1	67.2±12.1
	4	99.4±0.2	32.1±4.1	22.4±8.1	59.0±12.2	70.1±11.5
BA3	0	-	-	24.7±6.0	54.9±15.9	60.5±18.1
	1	100.0±0.0	22.1±5.2	12.5±5.4	37.1±10.3	53.6±10.1
	2	100.0±0.0	19.6±9.1	18.7±5.9	48.5±9.5	62.7±9.8
	3	99.5±0.2	21.2±8.6	16.1±11.2	50.6±9.8	73.1±6.9
	4	99.2±0.0	23.4±8.0	14.2±6.7	55.6±6.2	68.2±4.8
BA5	0	-	-	21.6±3.6	54.2±9.1	59.2±9.9
	1	99.8±0.4	23.2±9.0	11.7±8.7	38.1±3.8	54.5±3.1
	2	100.0±0.0	19.3±5.0	17.2±2.7	39.0±4.3	56.9±4.4
	3	99.5±0.1	15.7±5.3	4.3±4.0	39.3±5.6	66.6±5.5
	4	99.4±0.0	39.9±4.4	30.8±3.9	70.7±4.1	76.4±3.7
BA10	0	-	-	41.8±10.1	75.3±7.5	80.5±6.1

	1	99.5±0.5	31.9±8.5	13.2±10.0	52.8±9.0	70.3±4.9
	2	99.7±0.2	32.0±17.2	24.6±20.6	56.8±20.8	71.3±12.0
	3	99.4±0.1	27.2±3.3	15.1±4.7	56.3±5.6	78.4±3.2
	4	99.2±0.1	43.6±9.5	33.2±6.6	72.7±5.1	76.7±3.8
BA15	0	-	-	30.4±4.8	67.4±6.0	76.7±4.6
	1	99.8±0.4	29.8±2.2	11.9±2.5	57.8±7.5	72.4±4.4
	2	99.3±0.2	37.6±7.7	27.6±12.1	62.3±13.4	74.7±7.8
	3	99.7±0.3	31.9±2.5	21.1±3.4	65.8±4.9	81.8±2.8
	4	99.2±0.3	42.9±9.6	35.6±9.1	76.6±7.1	79.4±4.5

## 2) 기능성 liner의 탈취 성능 교차 검증

- 기능성 liner에 의한 0°C에서 4주간 저장한 김치의 냄새 탈취 분석한 결과, 자극적인 김치냄새인 acetic acid는 100%의 제거율을 나타내었고, 자극적이고 냄새기여도가 가장 높은 diallyl disulfide는 84% 이상의 제거율을 나타내었음. 이는 본 연구에서 실시한 결과와 일치하는 결과임

표. 기능성 발포 liner의 김치냄새 성분 탈취 분석 결과(성균관대학교 공동기지원 교차검증)

(%)

	BA0	BA3	BA5	BA10	BA15
Acetic acid	100.0±0.0	100.0±0.0	100.0±0.0	100.0±0.0	100.0±0.0
AMS	33.5±28.2	38.0±5.2	39.8±20.8	49.1±18.7	46.7±6.0
DMDS	32.1±27.5	33.5±7.6	33.6±25.7	38.1±12.4	39.9±5.9
AMDS	73.9±10.9	71.9±4.5	72.9±10.9	78.7±7.7	81.3±2.0
DADS	89.9±3.5	88.3±2.7	84.5±3.6	85.7±3.4	85.1±4.7

## 다. 개발 제품에 포장된 김치의 품질 평가

### ▣ 김치의 이화학적 품질 분석

- 김치의 주요 품질 지표인 pH와 산도는 전형적인 변화 패턴을 나타냈으며, 김치의 저장 온도에 따라 변화 속도가 다르게 나타났음. 시료간의 차이는 거의 나타나지 않았음

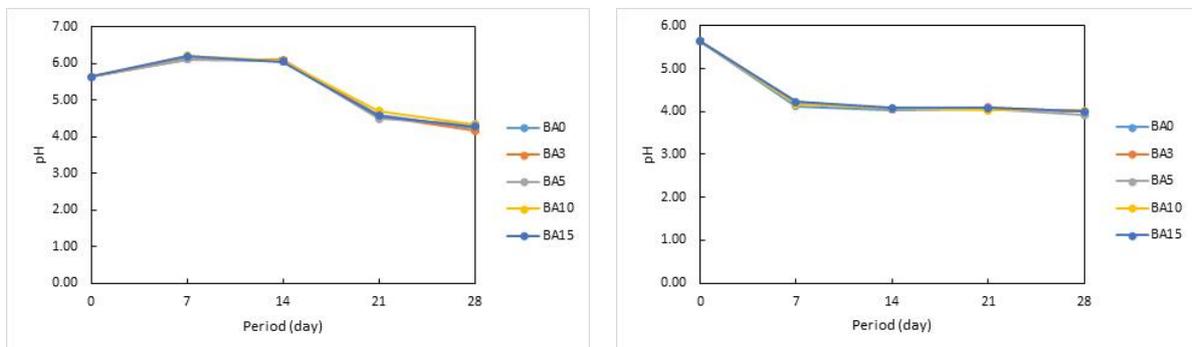


그림. 저장 중 김치의 pH 변화(좌: 0°C, 우: 10°C)

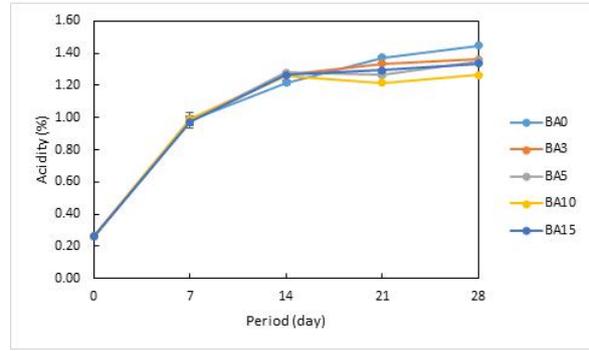
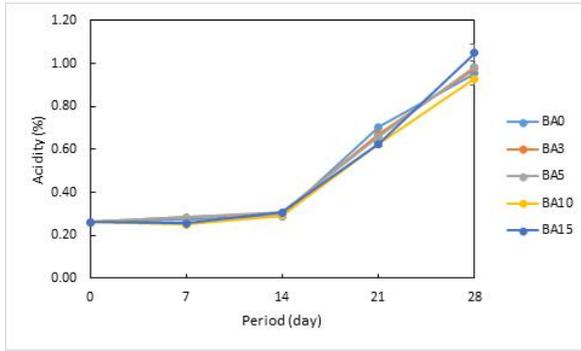


그림. 저장 중 김치의 산도 변화(좌: 0°C, 우: 10°C)

▣ 김치의 미생물학적 품질 분석

- 김치의 일반세균수와 젖산균수는 저장온도에 따라 다른 속도로 생육하였으며, 저장 온도가 높을수록 빠르게 증가하였음. 시료간의 차이는 거의 나타나지 않았음

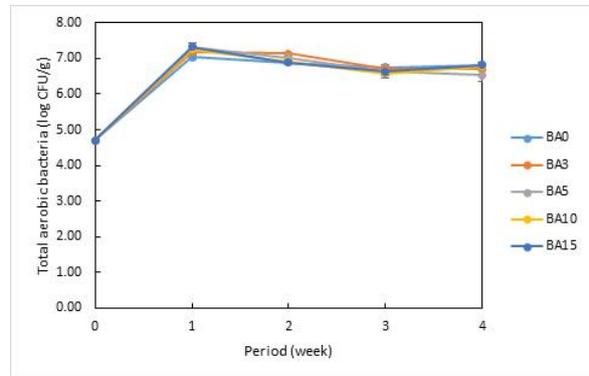
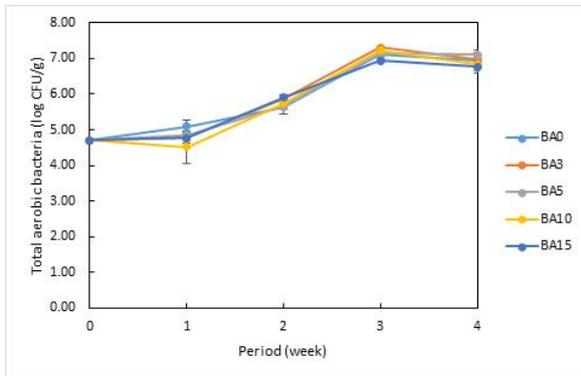


그림. 저장 중 김치 내 일반세균수 변화(좌: 0°C, 우: 10°C)

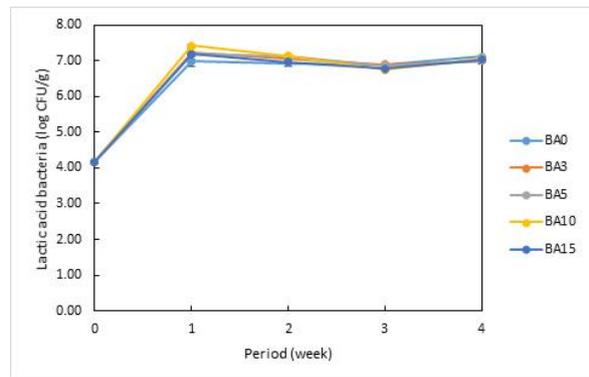
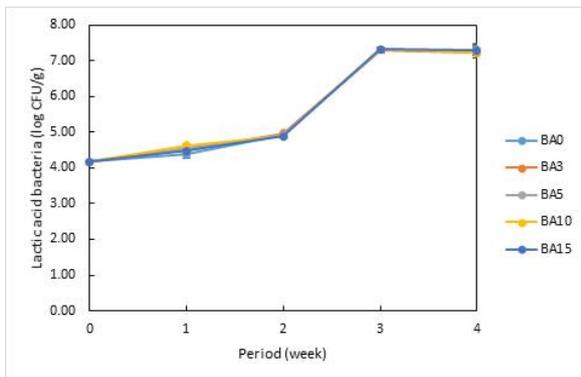


그림. 저장 중 김치 내 젖산균수 변화(좌: 0°C, 우: 10°C)

라. 김치포장의 물류 안전성 평가

▣ 김치포장의 압축하중시험평가

- 압축하중은 외부에서 받는 압력 또는 하중에 대해 어느 정도까지 견딜 수 있는지를 나타내는 물리적 특성으로 용기의 내구성을 판단하는 기준이 됨. 분석결과, liner가 없는 시료의 경우 압축하중이 가장 낮게 나타났으며, 개발한 5종의 liner는 기존 시중에 유통되고 있는 liner와 유사한 압축하중을 보이는 것을 확인하였음

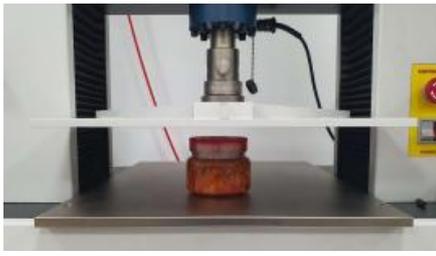


그림. 압축하중 시험 사진

표. 압축하중 분석 결과

No.	시료	압축하중(kgf)
1	liner X	63.80±8.69
2	liner O	315.40±21.50
3	BA0	386.33±19.30
4	BA3	280.73±169.01
5	BA5	175.10±66.29
6	BA10	299.50±158.06
7	BA15	171.10±126.75

▣ 김치포장의 정밀낙하시험평가

- 시료당 25번의 반복 낙하시험을 실시하였으며, 낙하 후 수조에 1시간 동안 침지 후 육안 확인 및 흡습지를 사용하여 용기의 파손 여부와 누액을 확인하였으며, 개발한 liner가 적용된 용기는 모두 용기 파손 및 누액이 발생하지 않았음 (파손율 0%)



그림. 낙하시험 및 용기 누액 확인 사진

마. 수출 현장 시험을 위한 탈취 시험법 마련

▣ potable 장비와 GC 장비 사용을 통한 탈취분석의 상관관계 도출

- PID 센서가 장착된 휴대용 VOC 측정기는 DMDS 농도를 44.9 ppm으로 나타내었고, 활성탄관으로 냄새를 채취하여 GC 분석을 실시한 것은 30.1 ppm의 DMDS 농도를 나타내었음. 이들은 0.73의 상관관계를 지니고 있음
- 휴대용 VOC 측정기는 측정 방법이 단순하여 분석 물질의 휘발 속도, 휘발량, 분석 공간크기, 온도, 유량 등의 기본적인 조건만 고려하면 되지만, GC 분석의 경우에는 앞서 언급한 조건 이외에도 다양한 고려사항들이 존재함. 시료 채취를 위한 흡착 물질 종류, 흡착 방법이 다양하고, 탈착을 위한 용매 선정, 탈착 시간, 탈착 방법도 다양하게 존재함. 또한, GC 분석을 위한 검출기 선정, 컬럼 선정, GC 분석 조건 설정 등 방대한 선택지가 있음. 조건 선택에 따라 결과에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되므로 전문적으로 분석하는 시설과 연구자가 없을 경우, PID 센서 기반의 VOC 측정기를 사용하여 냄새(탈취)를 분석하는 것이 적합할 것으로 사료됨

표. potable 장비와 GC 장비 사용을 통한 DMDS 농도 분석결과

PID센서 기반 VOC 측정기	활성탄관 (GC-MSD, 용매: MEOH)
44.9 ± 8.7 ppm	30.1 ± 3.5 ppm

▫ 전체 김치냄새에서 탈취 타겟 물질이 차지하는 영향 분석 및 개발제품이 전체 김치냄새에 작용하는 탈취효과 분석

1) 전체 김치냄새에서 탈취 타겟 물질이 차지하는 영향 분석

- 냄새 성분의 함량 및 강도를 고려하여 냄새 기여도가 높은 황 함유 휘발성 화합물(AMS, DMDS, AMDS, DADS) 및 acetic acid를 주요 탈취 대상 물질로 선정하였으며, 탈취 타겟 물질이 전체 김치냄새 영향을 미치는 냄새 기여도는 아래 표에 나타내었음

표. 김치의 휘발성 냄새 성분 종류 및 특징

No	종류	특징	대표물질	냄새 최소감지값 (odor thresholds, ppb)	냄새 기여도 (%)
1	황 함유 휘발성 화합물	<ul style="list-style-type: none"> <li>김치 냄새 성분 중 높은 함량(약 10~55%)을 차지</li> <li>낮은 최소감지농도(threshold)</li> <li>특유의 특 쓰는 강한 냄새</li> <li>전체 김치 냄새를 결정하는 가장 중요한 화합물로 알려져 있음</li> </ul>	allylmethylsulfide (AMS)	0.14	2.7~7.7
			dimethyl disulfide (DMDS)	2.2	0.9~2.8
			allylmethyl disulfide (AMDS)	0.22*	28.8~43.8
			diallyldisulfide (DADS)	0.22	49.9~60.3
2	유기산	<ul style="list-style-type: none"> <li>김치의 숙성과정을 통해 생성되는 유기산은 김치의 신맛과 특유의 냄새에 큰 영향을 미침</li> <li>특히, 휘발성 성분인 acetic acid의 영향으로 보고됨</li> </ul>	Acetic acid	6-1,000	0.0~1.1
3	알코올	<ul style="list-style-type: none"> <li>김치 냄새 성분 중 높은 함량(약 15~71%)을 차지하지만, 최소감지농도가 높아 김치의 전반적인 기호도 및 향과 거의 상관관계가 없음</li> </ul>	Ethanol	520-10,000	0.0~0.3
4	이소시아네이트	<ul style="list-style-type: none"> <li>낮은 함량 및 김치의 숙성과정을 거쳐 감소하는 성분</li> </ul>	2-phenylethyl isothiocyanate (무, 배추, 양배추 등의 향기성분)	5-200*	0.0~0.8
5	테르펜	<ul style="list-style-type: none"> <li>낮은 함량 및 높은 최소감지농도로 김치의 향미 특성에는 큰 영향을 주지 못하는 것으로 여겨짐</li> </ul>	Camphene (과, 양과 등 향기성분)	1,860	0.0
6	기타	<ul style="list-style-type: none"> <li>차지하는 함량이 상대적으로 적어 김치의 전체적인 냄새에는 큰 영향을 미치지 못할 것으로 판단됨</li> </ul>	-	-	-

- GC-MSD 분석을 통해 얻은 김치의 휘발성 냄새 성분은 0°C에서 17종, 10°C에서 15종을 나타내었음

- 0°C일 때, 4주 저장동안 자극적인 주요 냄새 성분인 황화합물 dimethyl disulfide, allyl methyl disulfide, diallyl disulfide는 감소하는 경향을 나타내었고, 반면, acetic acid와 allyl methyl sulfide는 증가하는 경향을 나타내었음

- 10°C일 때, 4주 저장동안 자극적인 주요 냄새 성분인 황화합물 dimethyl disulfide, allyl methyl disulfide, diallyl disulfide는 감소하는 경향을 나타내었고, 반면, allyl methyl sulfide는 증가하는 경향을 나타내었음. acetic acid의 경우 2주차까지 증가하다가 3주차 이후부터 감소하는 양상을 나타내었음

표. 저장 중 김치냄새 성분의 변화 분석 결과 (0°C)

No.	RT (min)	Name	(peak area)				
			Storage duration (week)				
			0	1	2	3	4
1	3.413	carbon dioxide	30238 ±10052	69748 ±27849	110087 ±29460	134945 ±31944	119169 ±32239
2	3.545	acetaldehyde	71604 ±6035	29061 ±14279			

3	3.573	2-methylthiotetrahydropyran				14389 ±77	21971 ±16828
4	3.655	ethanol	91204 ±8042	170535 ±7824	137087 ±5436	411225 ±9818	496703 ±74098
5	4.11	acetic acid			71921 ±14772	156267 ±9711	180442 ±2514
6	4.196	allyl mercaptan		35916 ±6385	66340 ±8695	82351 ±7690	71147 ±4856
7	4.252	acetic acid ethyl ester			15206 ±1172	26981 ±3555	47911 ±8758
8	4.786	allyl methyl sulfide		84167 ±25657	128618 ±18996	165188 ±1102	209168 ±38206
9	4.85	pyruvic acid			66659 ±35058	25505 ±3841	
10	4.974	isopentyl alcohol				44374 ±6572	61940 ±9423
11	5.099	dimethyl disulfide	2008781 ±214730	964444 ±168179	709559 ±81354	725440 ±18761	681954 ±101448
12	5.736	allyl sulfide	26944 ±10881	38282 ±7239	54545 ±7343	61065 ±4290	54775 ±14736
13	6.038	allyl methyl disulfide	1544237 ±347873	1304683 ±183833	1238237 ±146300	1198117 ±52322	1011618 ±345074
14	6.109	methyl propyl disulfide	122631 ±33789		56338 ±0		66240 ±15455
15	6.145	propenyl methyl disulfide	97314 ±22283	32542 ±3025	22473 ±7869	29313 ±16895	33472 ±0
16	6.315	dimethyl trisulfide	122706 ±8522	44366 ±4441	21684 ±2809	21280 ±5184	29559 ±4808
17	6.724	diallyl disulfide	855873 ±223600	463110 ±51786	409237 ±26985	421310 ±44067	306720 ±141442

표. 저장 중 김치냄새 성분의 변화 분석 결과 (10°C)

(peak area)

No.	RT (min)	Name	Storage duration (week)				
			0	1	2	3	4
1	3.413	carbon dioxide	30238 ±10052	113106 ±28554	131135 ±18191	51901 ±14978	27077 ±2802
2	3.545	acetaldehyde	71604 ±6035	23061 ±3326	46880 ±1067	47713 ±7429	48630 ±1628
3	3.655	ethanol	91204 ±8042	283597 ±17973	426843 ±16187	501736 ±25650	542344 ±43602
4	4.128	acetic acid		159558 ±22242	187347 ±40200	185031 ±65478	144359 ±3483
5	4.292	acetic acid ethyl ester		17382 ±1995	25909 ±2048	63479 ±12844	93678 ±1406
6	4.79	allyl methyl sulfide		140302 ±18808	171747 ±18528	182754 ±28952	235215 ±22797
7	5.003	isopentyl alcohol		23086 ±2892	59979 ±2767	111770 ±2905	125588 ±17098
8	5.099	dimethyl disulfide	2008781 ±214730	699522 ±81198	596783 ±55511	443042 ±73298	453002 ±36310
9	5.736	allyl sulfide	26944 ±10881	51937 ±7316	65021 ±4077	63691 ±9443	68973 ±7076
10	6.038	allyl methyl disulfide	1544237	1232822	1096770	902665	781752

			±347873	±111952	±67849	±144540	±80509
11	6.109	methyl propyl disulfide	122631 ±33789		42136 ±13147		39353 ±3778
12	6.145	propenyl methyl disulfide	97314 ±22283	29331 ±4452	27078 ±0	20954 ±0	
13	6.315	dimethyl trisulfide	122706 ±8522	27608 ±4297			
14	6.724	diallyl disulfide	855873 ±223600	559361 ±13589	530808 ±34092	627883 ±220389	377069 ±39033
15	7.364	acetic acid, phenethyl ester				62662 ±11693	67004 ±18860

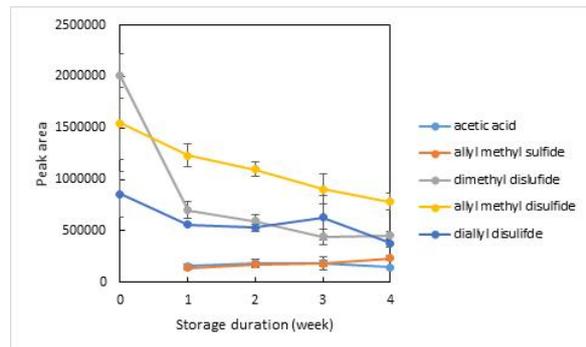
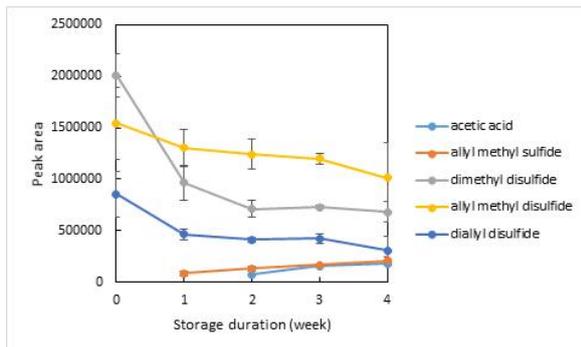


그림. 저장 중 자극적인 주요 김치냄새 성분의 증감 변화 그래프(좌: 0°C, 우: 10°C)

- 0°C, 4주차에 전체 김치냄새 성분 중 자극적인 주요 김치냄새 성분인 황화합물 4종이 차지하는 비율은 65.13%이며, acetic acid를 포함하여 70.45%를 차지함
- 10°C, 4주차에 전체 김치냄새 성분 중 자극적인 주요 김치냄새 성분인 황화합물 4종이 차지하는 비율은 61.48%이며, acetic acid를 포함하여 66.29%를 차지함
- 자극적인 김치냄새 성분은 전체 김치냄새 성분 중에서 많은 부분의 비중을 차지함

표. 전체 김치냄새 중 각 냄새 성분이 차지하는 비율 (0°C)

(%)

No.	RT (min)	Name	Storage duration (week)				
			0	1	2	3	4
1	3.413	carbon dioxide	0.61	2.15	3.54	3.84	3.51
2	3.545	acetaldehyde	1.44	0.90	0.00	0.00	0.00
3	3.573	2-methylthiotetrahydropyran	0.00	0.00	0.00	0.41	0.65
4	3.655	ethanol	1.83	5.27	4.41	11.69	14.64
5	4.11	acetic acid	0.00	0.00	2.31	4.44	5.32
6	4.196	allyl mercaptan	0.00	1.11	2.13	2.34	2.10
7	4.252	acetic acid ethyl ester	0.00	0.00	0.49	0.77	1.41
8	4.786	allyl methyl sulfide	0.00	2.60	4.14	4.70	6.17
9	4.85	pyruvic acid	0.00	0.00	2.14	0.73	0.00
10	4.974	isopentyl alcohol	0.00	0.00	0.00	1.26	1.83
11	5.099	dimethyl disulfide	40.41	29.80	22.83	20.62	20.10
12	5.736	allyl sulfide	0.54	1.18	1.75	1.74	1.61

13	6.038	allyl methyl disulfide	31.06	40.31	39.84	34.06	29.82
14	6.109	methyl propyl disulfide	2.47	0.00	1.81	0.00	1.95
15	6.145	propenyl methyl disulfide	1.96	1.01	0.72	0.83	0.99
16	6.315	dimethyl trisulfide	2.47	1.37	0.70	0.60	0.87
17	6.724	diallyl disulfide	17.22	14.31	13.17	11.98	9.04
합계			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

표. 전체 김치냄새 중 각 냄새 성분이 차지하는 비율 (10°C)

(%)

No.	RT (min)	Name	Storage duration (week)				
			0	1	2	3	4
1	3.413	carbon dioxide	0.61	3.37	3.85	1.59	0.90
2	3.545	acetaldehyde	1.44	0.69	1.38	1.46	1.62
3	3.655	ethanol	1.83	8.44	12.52	15.37	18.05
4	4.128	acetic acid	0.00	4.75	5.50	5.67	4.81
5	4.292	acetic acid ethyl ester	0.00	0.52	0.76	1.94	3.12
6	4.79	allyl methyl sulfide	0.00	4.17	5.04	5.60	7.83
7	5.003	isopentyl alcohol	0.00	0.69	1.76	3.42	4.18
8	5.099	dimethyl disulfide	40.41	20.81	17.51	13.57	15.08
9	5.736	allyl sulfide	0.54	1.55	1.91	1.95	2.30
10	6.038	allyl methyl disulfide	31.06	36.68	32.18	27.64	26.02
11	6.109	methyl propyl disulfide	2.47	0.00	1.24	0.00	1.31
12	6.145	propenyl methyl disulfide	1.96	0.87	0.79	0.64	0.00
13	6.315	dimethyl trisulfide	2.47	0.82	0.00	0.00	0.00
14	6.724	diallyl disulfide	17.22	16.64	15.57	19.23	12.55
15	7.364	acetic acid, phenethyl ester	0.00	0.00	0.00	1.92	2.23
합계			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

2) 개발제품이 전체 김치냄새에 작용하는 탈취효과 분석

- 김치용기로부터 빠져나오는 전체 김치냄새에 대하여 기능성 발포 liner의 감소 효과를 살펴본 결과는 아래 표와 같음. 김치포장 용기로부터 빠져나오는 전체 휘발성 냄새 성분의 양은 기능성 발포 liner에 의해 최대 85.8%가 감소되었음

표. 기능성 발포 liner가 적용된 용기의 김치 휘발성 냄새 성분의 누출감소율 분석 결과

(unit: %)

BA0	BA3	BA5	BA10	BA15
59.4	62.3	82.1	76.4	85.8

## 바. potable 장비를 활용한 이산화탄소 농도, 김치냄새 탈취 분석

### ▫ potable 장비와 실험실 장비를 사용한 분석법 비교 및 현장 측정 조건 제시

#### 1) 이산화탄소 농도 분석을 위한 potable 장비와 실험실 장비의 비교

- Headspace 이산화탄소 농도 분석을 위한 potable 장비는 대부분 적외선을 이용한 이산화탄소 농도 측정 방식임. 실험실 장비는 적외선을 이용한 측정 방식, GC를 사용한 방식, 기타 방식 등이 있음
- 대부분의 potable 장비는 니들을 사용하여 김치포장 내부의 공기를 흡입하여 측정하고 수초 내에 분석 결과를 나타내므로 굉장히 빠르고 간편하게 분석 가능함. 반면에 GC를 사용한 분석법은 숙련된 사람이 실시할 경우 더욱 정확하고 정량화된 결과를 얻을 수 있지만, 숙련되지 못하고 전문적이지 못한 사람이 진행할 경우 시료 채취 과정, GC 분석 과정, 결과 해석 과정에서 오차 및 오류가 발생하여 더 정확하지 못한 결과를 얻을 수 있음. 또한, GC 장비의 경우 potable 장비에 비해 가격이 비싸고 사용 및 관리가 까다로우며, 분석을 위한 소요시간이 굉장히 길기 때문에 현장에서 사용하기에 적합하지 않음

#### 1-1) 적외선 흡수를 이용한 headspace 이산화탄소 농도 측정 방식

- 적외선 흡수 원리: 적외선 흡수법은 특정 파장의 적외선을 흡수하는 특성을 이용하여 분석하는 것으로서 적외선 흡수를 위해서는 분자가 진동과 회전운동에 의한 쌍극자 모멘트의 변화가 있어야하며, 쌍극자 모멘트는 분자에서 각 원자의 전하 분포가 비대칭 경우 전하차의 크기와 전하중심사이의 거리로 결정됨. 대칭 신축진동의 경우 쌍극자 모멘트의 변화가 일어나지 않아 적외선의 흡수가 없으며, 비대칭과 굽힘진동에서 쌍극자 모멘트 변화로 인해 적외선 흡수가 발생함
- 비분산적외선 분석: 적외선 영역에 흡수대를 갖는 기체 또는 액체의 농도를 그 흡수 파장의 적외 흡수 강도에서 측정하는 장치 중에서 분광 광도계와 같이 흡수대의 선택을 프리즘이나 회절 격자 등에 의하지 않고 가스 필터나 선택성 검출량에 의해서 하는 비분산식의 분석을 말함
- 환경부에서는 실내공기질공정시험기준(ES 02905. 1a)에서 실내 공기 중의 이산화탄소 농도 측정 방법으로 비분산적외선 분석법을 제시하고 있음

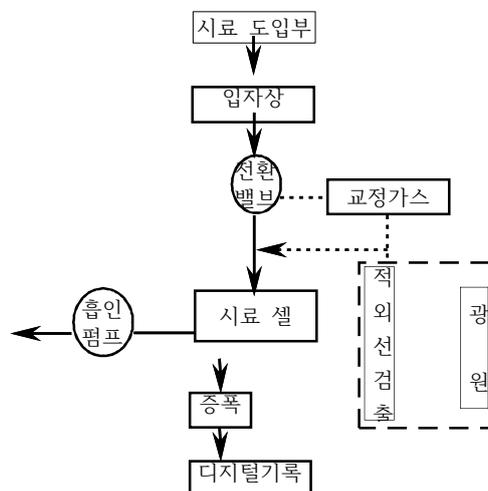


그림. 전형적인 이산화탄소 측정 장치 구성도  
(출처: 환경부, 실내공기질공정시험기준)

1-2) GC를 이용한 headspace 이산화탄소 농도 측정 방식

- 이산화탄소를 분석할 때 GC의 검출기 중에서 thermal conductivity detector(TCD)를 가장 많이 사용함. 이 TCD는 무기가스(아르곤, 질소, 수소, 이산화탄소) 및 작은 탄화수소 분자를 분석하는데 사용됨
- GC-TCD는 운반가스와 분석 가스의 열전도도 차이로 분석되며, 검출기의 전기 가열 필라멘트의 온도 변화는 주변에서 흐르는 가스의 열전도도에 영향을 받고, 열전도도의 변화는 전기 저항 변화로 감지되어 측정됨

1-3) 기타 방법을 이용한 headspace 이산화탄소 농도 측정 방식

- 광섬유 가스센서: 이산화탄소 누출에 대한 흡광도 또는 반사율 변화를 보여주는 물질을 사용하여 측정하는 방식
- sol-gel optical sensor: sol-gel optical sensor의 센서막은 루테튬 염료로 구성되며, 비울 척도법에 의해 분석물과 형광 강도 신호의 민감성을 측정하여 이산화탄소를 분석하는 방식
- 금속 산화물 센서: 센서 표면에서 발생하는 화학반응을 기반으로 측정되며, 전기적 특성의 측정을 위해 전극이 제공된 기판 위에 증착된 감지 물질로 구성됨. 금속 산화물은 가스 하전된 이온 또는 착화물로 해리되어 전자의 이동을 초래하고, 이는 물에 노출될 때 표면층의 전도도 또는 저항 변화를 일으키게 됨. 이러한 전도도 또는 저항 변화는 이산화탄소의 양과 직접 관련되어 이산화탄소 농도 정량화함

2) 휘발성 김치냄새 분석을 위한 portable 장비와 실험실 장비의 비교

- 휘발성 김치냄새 성분을 분석하기 위한 portable 장비의 대표적인 분석 방법은 photo-ionization detection (PID) sensor가 장착된 VOC 측정기가 있고, 실험실 장비의 대표적인 분석 방법은 GC를 이용한 측정 방법이 있음
- 이산화탄소 측정 장비와 같이 휘발성 냄새 성분 분석을 위한 portable과 실험실 장비도 유사한 특성을 지니고 있음. 특별히 portable 장비는 전체적인 VOC 측정만 가능하며, 공기 중의 각각 성분을 별도로 분석할 수 없다는 단점이 있지만, 개별 성분 분석은 제품 개발 및 성능 검증 시험에서 중요한 사안이므로 현장에서 측정시 큰 문제 없을 것으로 사료됨

2-1) 휘발성 냄새성분 분석을 위한 PID 센서가 장착된 VOC 측정 방식

- PID는 전위가 적용된 한 쌍의 전극이 위치한 챔버 내부에서 빛나는 단파장 자외선 램프로 구성됨
- 시료 가스가 챔버에 도달하여 PID 램프(광방전 소스)에서 방출되는 고에너지 광자와 만나면 광자는 가스에 흡수되어 가스가 들뜬 분자를 형성하게 됨. 광자가 가스 분자의 이온화에너지(IE)보다 크면 분자는 전자를 방출하여 양이온을 형성함. 형성된 양이온은 전류가 되어 이를 측정하면 M<sup>+</sup>의 양인 분석 가스의 농도에 대해 측정됨



$h\nu$ : 광방전 소스의 광자, M: 가스 분자

M<sup>+</sup>: 광자가 흡수되어 들뜬 가스 분자, e<sup>-</sup>: 전자

- 
- PID 센서 장비의 장점으로 분석 물질의 hv 및 IE 차이로 인해 일정 수준의 선택성을 얻을 수 있으며, 공기 성분이 대부분의 램프보다 IE가 높기 때문에 공기 중에서 분석이 가능하고, 상대적으로 저렴하고 빠른 측정 응답을 나타내고, 상대적으로 적은 보조 장비를 필요로하여 휴대성이 용이한 것이 있음. 단점으로는 이온화에너지 차이에 의해 측정되므로 물질 식별 기능(특이성)이 없는 것이 있음

### 2-2) 휘발성 냄새성분 분석을 위한 GC 측정 방식

- GC는 기화된 분석 시료들이 이동상 기체에 의해 컬럼을 통과하며, 이동상과 고정상 사이의 흡착, 분배 등의 상호작용을 통해 성분을 분리하는 원리를 지닌 장비임. GC는 크게 이동상 기체가 흐르는 injector를 통한 시료 주입, oven에서 컬럼에 의한 시료 분리, detector에서 화합물 검출로 나뉘어 짐
- Detector는 FID(Flame Ionization Detector), MSD(Mass Selective Detector), TCD(Thermal Conductivity Detector), ECD(Electron Capture Detector), NPD(Nitrogen Phosphorous Detector), FPD(Flame Photometric Detector), PDD(Pulsed Discharge Detector)이 있으며, 시료의 특징에 따라 적합한 검출기를 사용하는 것이 좋음. 이들 중 FID는 불꽃으로 태운 유기물이 이온화되면서 발생한 전류를 측정하는 것으로 일반적으로 가장 많이 이용됨

### 3) 현장에서 이산화탄소 및 김치냄새 분석을 위한 조건 제시

- 현장에서 이산화탄소 및 김치냄새 분석을 진행하기 위해서는 신속성, 편리성이 가장 중요하므로 portable 장비를 이용한 분석이 적합할 것으로 사료됨
- portable 장비의 경우 전원을 켜 다음 측정 분석 버튼만 누르면 누구나 손쉽게 분석이 가능한 장비이지만 특정 통제된 환경조건하에서 매 측정마다 동일하게 측정하여야만 분석오류를 줄일 수 있음
- 분석장비: 분석마다 동일한 스펙을 지닌 장비를 사용해야함. 시료 채취 방법, 펌프의 능력, 유량, 측정 원리, 광원 종류, 정확도, 반응시간 등이 동일해야함. 또한, 측정이 끝난 다음 장비 청소 및 관리를 통해 장비의 측정 능력이 유지될 수 있도록 해야함
- 분석(측정) 조건: 시료 채취 공간 크기를 고려해야함. portable 장비의 경우 장비 내 흡입 펌프를 통해 흡입한 가스를 분석하기 때문에 시료 채취 공간 크기에 영향을 많이 받음. 동일한 농도의 시료 가스가 있을 경우, 시료 채취 공간이 클수록 공간 속 공기에 희석되어 장비분석되는 시료 농도가 낮게 나올 수 있음. 그러므로 매 측정마다 시료 채취 공간을 동일하게 유지해야함
- 또한, 시료 채취 공간의 온도, 습도, 압력, 유량을 동일하게 유지해야함. 김치포장으로부터 빠져나온 휘발성 성분은 확산하게 됨. 확산 또는 가스의 이동은 온도, 습도, 압력, 유량에 많은 영향을 받으므로 시료 채취 시 이들 조건이 변경되면 결과에 영향을 받을 수 있으므로 최대한 동일한 조건을 유지하도록 해야함. 산업보건분야의 경우 시료 채취의 기준은 25℃, 1기압이지만, 현장 환경에 맞추어 동일한 조건으로 시료 채취 및 측정을 실시함

■ [협동기관1: (주)네고팩]

▪ 3차년도 연구개발 목표

☞ 개발제품의 현장실증 시험 및 사업화

가. 김치포장용 파우치로 사용가능한 무기다공성 멤브레인 다층필름 개발

- 통기성 및 인장강도 향상을 위하여 원료 조성 변경
- 각각 제조된 M/B를 사용하여 상향식 블로우압출기(up-ward blown extruder)를 사용하여 3층구조의 다층필름을 제작하였고, 이때의 각 층간구성은 다음과 같음

층간구성	대조구	1차년도	2차년도	최종
skin (30 $\mu$ m)	913A 단독	LLDPE 단독	LDPE	LDPE+실리콘 5%
core (30 $\mu$ m)	913A 단독	LLDPE+CaO 5%	LDPE+zeolite MB 20%	LDPE+ZMB 20%+실리콘 5%
seal (20 $\mu$ m)	913A 단독	LLDPE+ZnO MB 11% zeolite MB 20%	LLDPE+ZnO MB 11% zeolite MB 20%	VLDPE+ZnO MB 11% zeolite MB 20%
thickness( $\mu$ m)	80			

- 각각의 압출기 실링층 온도조건은 100/140/155/165 $^{\circ}$ C로 설정SKIN,CORE층 온도 조건은 140/150/155/165 $^{\circ}$ C로 블로운 튜브 필름을 형성하는 회전 ring dies 온도 조건은 165/160/150 $^{\circ}$ C로 설정하였으며, 후속되는 합지작업 (OPP)의 작업성 개선을 위하여 필름 표면에 코로나 처리를 하였음
- 실링층을 연질성 및 내열성이 낮은 VLDPE 원료 변경으로 신율 및 인장강도 향상됨  
:밀도가 낮아지면 결정화속도, 결정화도가 변화되어 2차 물성이 향상 된다  
:지글러나타 촉매 제품보다 매탈로센 촉매 제품이 분자량 분포가 좁아 인장강도 우수

Table 1. Tensile strength and elongation of PE film and ZnO-zeolite film lid

필름 종류	신장률(EAB, %)	신장률(EAB, %)
대조구 필름	MD 400 $\pm$ 18	TD 600 $\pm$ 31
Zeolite 내 ZnO 농도 (7%) 1차	MD 300 $\pm$ 8	TD 475 $\pm$ 44
Zeolite 내 ZnO 농도 (11%) 2차	MD 350 $\pm$ 16	TD 473 $\pm$ 32
Zeolite 내 ZnO 농도 (11%) 최종	MD 350 $\pm$ 20	TD 500 $\pm$ 20

- 필름의 zeolite 내 ZnO 농도가 증가함에 따라 산소투과도 감소하여 산소 통기량을 높이기위해 실리콘을 첨가하고, PE 밀도를 낮추어 신율과 통기량을 향상시킴

:실리콘 분자량 100만 이상을 첨가하여 분자간 기공을 형성하며, 통기량 향상.

:PE밀도가 낮아지면 분자간 거리가 멀어지며, 롱체인 증가로 통기량 높아짐

- 최종 생산 제품은 통기량 향상을 위하여 필름 생산시 팽창비율 1.5배 이상으로 생산함

:필름 생산시 팽창비율을 높일시 무기물과 필름사이 기공이 발생하여 통기량이 향상됨

- 산소 투과도 보다 CO2 투과도가 높음.

: 발효시 CO2가스 발생

- CO2투과도 조절로 발효 속도 조절 필름 개발 가능 (10,000CC/m<sup>2</sup>.24Hr 이상)

**Table 2.** Oxygen transmission rate of LDPE film lid and ZnO-zeolite film lid

필름 종류	O2투과도 (cc/m <sup>2</sup> · day)	CO2 투과도 (cc/m <sup>2</sup> · day)
대조구 필름	2,549	6,984
Zeolite 내 ZnO 농도 (11%) 1차	2,528	6,328
Zeolite 내 ZnO 농도 (11%) 2차	2,293	6,254
Zeolite 내 ZnO 농도 (11%) 최종	5,764	10,235

#### 나. 김치포장용 PE발포 Liner 개발

- 포장 팽창 방지 및 주요 김치 냄새인자(sulfur 물질)를 탈취하는 기능성 물질을 활용한 liner 소재 개발 및 제조 조건 확립
- 탈취 기능성 발포 liner 소재 제조를 위한 공정 조건 최적화

: 두께 균일화를 위하여 원료 변경

LLDPE ⇒ LDPE로 변경 (냉각 속도를 빠르게, Melt Tension을 높임 )

Open셀 보다 Close 셀이 많이 형성될 수 있도록 조정

: 발포제 분산성 향상을 위하여 투입 방법 변경

발포제와 무기물 혼합 분체하여 원료 투입 (분산성 향상시켜 두께 균일화)

: 발포 조건은 기존의 조건과 동일하게 제작하였으나 시트 발포 안정성이 개선됨

시트 종류	mm
대조구 시트	4 ± 1*
Zeolite 내 ZnO 농도 (11%) 1차	4 ± 2
Zeolite 내 ZnO 농도 (11%) 2차	4 ± 1.5
Zeolite 내 ZnO 농도 (11%) 최종	4 ± 1.5

\*평편도

#### 다. 김치포장용 파우치 및 lid로 사용가능한 무기다공성 다층필름 개발

- 수 마이크론급 무기소재 적용 다공성 복합필름의 M/B 제조공정 확립 및 복합 다층필름 제조

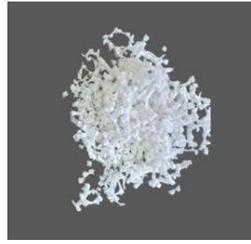
1) 고농도 M/B 제조공정 확립 (1차년도 개발과정에서 기본 제조공정은 확보됨)

- 무기물담체 zeolite의 경우는 기존 제오빌더 4A grade와 ZS-13x grade를 각각 사용하여 컴파운드 작업을 수행한 결과 zeolite 4A grade에 비하여 제조공정에서 열분해공정과 표면처리과정을 거친 제품으로 수분흡수능이 월등하여 MB제조공정에서 흡습되어 압출가공시 발포현상이 발생되어 정상적인 pelletizing 공정을 진행할 수 없었음

- 따라서 zeolite ZS-13X를 적용한 필름 압출공정을 배제시키고, zeolite 4A grade를 적용하여 다공성 복합필름용 M/B (25%)를 제작하였음



정상pellet(4A)



발포 된 pellet(13x)



발포zeolite ZS-13x

2) 복합 다층필름 제조

① 제조된 M/B를 이용한 다층필름 제조

- 1차년도 과정에서 확립된 Celite-ZnO M/B (25%)와 zeolite 4A M/B (25%)를 사용하여 3층구조의 다층필름을 압출하였음

: Celite-ZnO M/B의 경우는 LLDPE 913A (75%) / Celite-ZnO powder 25% / Zn-St 0.5phr 농도비로 Henschel mixer에서 약 15분간 교반시킨후 이축압출기를 사용하여 25% 농도의 M/B를 제작하였음

: zeolite M/B의 경우는 LLDPE 913A (75%) / zeolite 4A powder 25% / Zn-St 0.5phr 농도비로 Henschel mixer에서 약 15분간 교반시킨후 이축압출기를 사용하여 25% 농도의 M/B를 제작하였음

- 각각 제조된 M/B를 사용하여 상향식 블로운압출기(up-ward blown extruder)를 사용하여 3층구조의 다층필름을 제작하였고, 이때의 각 층간구성은 다음과 같음

sample 층간구성	대조구	A	B	C
skin (30 $\mu$ m)	913A 단독	913A 단독	913A 단독	913A 단독
core (30 $\mu$ m)	913A 단독	CaO 5%	CaO 5%	CaO 5%
seal (20 $\mu$ m)	913A 단독	ZnO MB 12.5% <b>zeolite MB 12.5%</b>	ZnO MB 12.5% <b>zeolite MB 25%</b>	ZnO MB 12.5% <b>zeolite MB 30%</b>
thickness ( $\mu$ m)	80			

- 이때 각각의 압출기 온도조건은 140/150/155/165 $^{\circ}$ C로 설정하였으며, 블로운 튜브 필름을 형성하는 회전 ring dies 온도조건은 165/160/150 $^{\circ}$ C로 설정하였으며, 후속되는 합지작업 (Al lamination)의 작업성 개선을 위하여 필름 표면에 코로나 처리를 실시하였음

> 복합 다층 필름 제품 설계(PE 다층 3Layer구조, 필름 두께 80 $\mu$ m기준)

		PET또는 NY(16 $\mu$ m) 합지 처리 Dry lamination
PE1	Layer1 SKIN (30 $\mu$ m)	→Corona처리
PE2	Layer2 CORE(30 $\mu$ m)	→무기물 CaO CO2흡착
PE3	Layer3 SEAL(20 $\mu$ m)	→항균제 처리 이취제거/ 분해

그림. 복합 다층필름 제품 설계

② 3층 구조의 복합 PE 필름을 이용한 lid 제작 공정 개발

- PET 또는 Nylon 합지 공정

16 $\mu$ m	PET	표면인쇄, 가공성
3000 $\mu$ m	PE발포	완충작용
6 $\mu$ m	AL	초음파 접착용
30 $\mu$ m	PE	표면처리
30 $\mu$ m	PE/ZnO 12.5%, Zeol 25	항균, 소취
20 $\mu$ m	PEP	PET 이지필

- 공압출 필름 제작
- AL호일/공압출 필름과 드라이 합지
- PET/발포PE 드라이 합지
- 합지필름 두가지를 드라이 합지
- 용기 규격 금형 제작후 프레스 가공하여 시작품 제작

▣ 복합 다층필름을 이용한 PET 용기의 lid 제작용 실링필름 시작품 제작

1) PET용기의 lid 제작용 실링필름 개발

- 1차년도의 liner 복합구조에서 PE발포시트가 배제되어 있는 복합 다층필름을 이용하여 PET용기의 주입구 부분을 직접 막을 수 있으면서 김치의 이취제거 또는 흡착기능을 가진 lid 제작용 실링필름 개발
- 포장물 개봉 시 손쉽게 lid가 개봉될 수 있는 편리성을 추구하기 위하여 lid의 seal층에 easy-peel 기능 부여
- 스킨층에는 코로나 처리를 하여 PET 또는 Nylon 필름을 합지하여 기체차단성을 부여하여 lid로 사용 하거나 또는 스킨층의 PE 대신에 nylon을 사용한 공압출 복합 다층필름을 제작



▣ 파우치 시작품 개발

1) 복합 다층필름을 이용한 파우치 시작품 제작

- 다층구조의 복합 PE 필름과 알루미늄 호일을 합지한 스탠딩 파우치 제작

2) 개발 제품의 개선사항 도출 및 보완

- 주관기관과 협동기관2의 협업을 통해 개발된 복합 PE 발포시트 liner와 lid를 이용하여 김치생산공정에서의 적용 실험 실시  
: 복합 PE발포 liner 타입과 lid 타입을 적용한 김치포장재 (PET병)에서의 탈취 효율 검증

- 각 포장소재들의 이취제거 효능에 대한 탈취 효능 검증작업 및 개선사항에 대한 요소분석 실시

### 3) 식품 포장소재로서의 적합성 검증

- 김치 또는 기타 식품의 포장소재로서의 적합성을 확인하기 위하여 용출시험 등의 식품 포장재 위생 안전성에 대한 공인기관 시험결과 협동2(서울여대)를 통해 검증



복합필름 파우치 제작: 대조구 12.5%, 25%, 30%

## 라. 개발제품의 현장실증 시험 및 사업화

### 1. Lid 제작용 다층필름을 활용한 스탠드 파우치형 김치포장재의 시제품 제작

- Lid 제작용 다층필름을 활용한 스탠드 파우치형 김치 포장재의 기본 컨셉 설정
- Lid 제작용 다층필름과 Al foil을 dry lamination하여 스탠드형 알루미늄 파우 제작
- 일반스탠드형 알루미늄 파우치와 개발 제품의 비교실험을 통한 가스팽창도 확인
- 비교 평가를 통한 시제품 적용 가능성 여부판단

#### 1) 시제품 제작 방법

- ① NY필름, AL막 구매
- ② 3층필름 생산
- ③ NY내면 인쇄
- ④ NY/접착제/AL/접착제/PE필름 DRY 합지 및 스테터
- ⑤ 삼방 가공하여 최종 파우치 완성



제품 사진

		PET또는 NY(15 $\mu$ m) 합지 처리 Dry lamination
PE1	Layer1 SKIN (30 $\mu$ m)	→Corona처리
PE2	Layer2 CORE(30 $\mu$ m)	→무기물 CaO CO2흡착
PE3	Layer3 SEAL(20 $\mu$ m)	→항균제 처리 이취제거/ 분해

복합 다층 필름 제품 설계(PE 다층 3Layer구조, 필름 두께 80 $\mu$ m기준)

- 개발제품 포장 재질 컨셉 변경

기존 제품                    ⇒                    개발 제품

NY층	인쇄
DRY	접착층
AL	차단층
PE	실링층

OPP	인쇄층
DRY	접착
SKIN	코로나처리
CORE	무기물/흡착층
SEAL	항균제/이취제거/분해

기존 제품 : 복합필름 재활용 불가

변경 제품 : 올레핀 유니소재 재활용 가능

⇒유니소재 재질 변경으로 EPR 분담금 절감 및 재활용이 가능



개발 제품 사양 변경 장점

- 장기유통이 가능함
- 가스 흡수제 처방이 없으므로 오염 안전성 우수해짐
- 실링방식으로 수출이 가능하며, 포장 부피 20% 절감으로 플라스틱 사용량 감소

## 2. 제작된 파우치를 김치 포장하여 기존 제품과 비교 평가를 통한 시제품 적용 가능성 여부 판단

- 김치 생산업체 실제 생산 라인에 개발한 포장재 투입
- 충전, 실링, 포장 원활성 확인
- 포장재에 대한 요구품질 조사
- 현장 적용을 위한 포장 개선 요인 도출

### 기존 제품

- 1) 댕기머리 형식을 이용한 가스 방출식 포장
- 2) 가스 흡수제 처방된 소량 포장
- 3) 통기성을 이용한 이중포장
- 4) 냉장 단기유통

가스흡수포장	GAS방출포장	일반포장
유통제한	반품요인	NY/ PET 증착/ PE (묶음)
단기유통으로 제한적	고객불만(팽창 시 반품)	상품성, 효율성이 떨어짐
가스흡수제 처방	유통제한	일반포장으로 단기유통

※수출 제품-가스 흡착제 처방된 소분 판매

※수입 제품-10Kg 포장 10일 이내 냉장 유통

⇒포장지 부피 팽창하면 반품

### 개발 제품

- 1) 발효 속도 조절로 가스 발생량 감소
- 2) 가스 투과성 향상으로 팽창방지
- 3) 장기유통이 가능한 중량 제품 판매 가능
- 4) 가스흡수제 처방이 없음으로 오염 안전성 우수해짐
- 5) 실링용 수출이 가능해지며 포장지 부피 20% 절감으로 플라스틱 사용량 감소

## 3. 개발된 복합발포 PE liner와 복합 다층필름을 적용한 김치 생산 공정 중 변수에 따른 최적화 보정 및 개발제품의 생산 최적화

- 1) Celite-ZnO M/B 제작시 ZnO나노 크기에 따라 발효 속도 차이가 발견되어 균일한 나노크기가 중요하여 나노 제작 공정 표준화
  - NaOH, ZnCl<sub>2</sub>, 셀라이트, H<sub>2</sub>O 투입량, 투입 순서, 교반 시간 표준화
  - 분체 사이즈 규격화 위하여 회전속도, 원료투입량, 냉각온도 표준화
  - 컴파운딩 작업시 균일한 배합위하여 핸셀믹서 혼합시 원료 투입 순서, 교반 시간 표준화
  - 컴파운딩 작업시 분산성 향상위해 압출기 온도, 속도, 원료 사이즈 표준화

가스흡수포장	GAS방출포장	일반포장
통기량 제어 기능 FILM	발효속도 제어 기능 FILM	PO계 UNI소재, 실링 TYPE
통기량 및 소취 기능 향상	발효속도 제어→식감 향상	①OPP/기능성 PE ②부직포/기능성 PE
가스흡착제 처방 불필요	부피팽창 적음, 발효속도 낮음	EPR분담금 절감  PO계 단일 재질(재활용)  묵음→실링(플라스틱 30%절감)  공정개선-가스흡수제 X, 실링

※장기유통(수출, 수입, 내수) 제품→냉장 유통 6개월 유효

※대용량 유통-10Kg이상 냉장 유통 가능

※상온 환경에서 부피 팽창 적고 발효 속도 낮음

- 2) 필름 제작시 층간 두께에 따른 첨가제 함량이 변화되므로 필름제작 공정 최적화
- 압출기 다이스 층간두께 조절 가능하도록 다이스 구조 변경
  - 층간두께 규격화로 발효 속도, 소취성능 균일화
  - 김치제품 중량에 따른 통기량 표준화

#### 4. 개발 제품의 경제적 가치 평가 실시 및 국내 김치생산업체와 유통 실증 시험을 통한 제품 사업화

- 완제품 김치포장 상태에서 유통유사환경 시험평가
- 수요기업 현장 실증 실험 평가 협의 보완
- 유통 평가후 수요처 공급 계획 및 생산일정 논의 및 생산일정 수립
- 원가 경쟁력 확보

##### 1) 개발 제품 유통 실험

- 상온 20℃ 1kg, 2kg, 3kg, 4kg, 5kg, 10kg 25일 실험  
맛, 식감, 부피팽창 확인  
\* 상온 25일 실험시 부피 팽창 적음/ 발효 완료됨
- 냉장 1kg, 2kg, 3kg, 4kg, 5kg, 10kg 6개월 실험  
맛, 식감, 부피 팽창 확인  
\*5℃ 저장 6개월 경과시 발효 완료 안됨

##### 2) 개발제품 원가 경쟁력 확보

- 공정 단축으로 원가절감 (접착제 공정 2회에서 1회로 감소)
- 고가 제품인 NY, AL소재 사용 중단( 산소 차단성 필요 없음)
- 유니소재 사용으로 재활용이 용이하여 EPR(재활용분담금) 분담금 감소
- 향후 바이오 매스 원료 사용으로 탄소 절감 친환경 소재로 변경

##### 3) 기존 수출 제품

- 가스 흡착제 처방된 소량 판매
- 이중 포장하여 냉장 판매
- 가스발생 문제로 수출이 어려운 상황임

4) 수입 제품

- 10Kg 이중 포장 10일 이내 냉장 유통
- 소량 포장 제품은 가스 문제로 수입제품 구매하기 어려움

5) 개발제품

- 냉장 운반 6개월 유통 가능함
  - 상온 부피 팽창 적고 발효 속도 낮음
  - 매장 판매시 김치 냄새 낮음
- \*발효 속도 조절로 식감 개선됨

6) 제품 경제적 가치평가

구분	기존제품	개발제품
가격	보통	우수
환경규제	복합재질	유니소재
유통(냉장)	단기 10-15일	장기 6개월
포장	소량	소.중.대 가능
유통안정성	우수	우수

7) 국내업체 테스트

(주)대상 1차 테스트, 2차 테스트 진행중

남양농협, 순천농협, 한성김치, 명인김치, 원할머니보쌈, 한울김치 적용  
테스트 계획중 (협의 상황에 따라 변동될 수 있음)

8) 수출 업체 테스트

- 국내 수출 제품 테스트 어려워 중국 수입 제품 테스트  
제이엔씨, 가야김치, 한울김치 1차테스트 2차 테스트 계획중

## ■ [협동기관2: 서울여자대학교]

### ▪ 3차년도 연구개발 목표

#### ☞ 내장 일체형 탈취 lid 또는 파우치 적용 제품의 수출 현장 실증 시험

### 가. 탈탄소재 일체형 lid 및 파우치 개발 협업

1. 협동기관 1의 탈탄소재 일체형 파우치 및 lid 완성품 제작 공정 참여(설계품과의 차이점 파악)
  - 파우치 및 lid를 제작할 때 사용할 수 있는 다층 필름 소재 개발에 있어 구조와 라미네이션 조건 결정
    - (a) 본 과제에서 개발된 포장재 A, B, 그리고 C를 각각의 연구에서 사용함.
    - (b) 포장 소재의 위생 안정성 평가, 외부 시험기관 시험 평가를 통한 탈취 성능 효과 검증, 그리고 개발한 다층필름으로 제작된 lid 및 파우치 적용 포장의 수출 유사 환경에서의 성능 검증에 사용된 포장재 → “포장재 A”
      - $ZnO_{[celite]}$ -zeolite film은 총 5개의 층으로 구성되어 있음. ‘linear low density polyethylene (LLDPE)’ 층, ‘LLDPE+ $ZnO_{[celite]}$ +zeolite’ 층, 그리고 ‘LLDPE’ 층으로 되어있는 3층의 laminate은 up-ward blown extruder 형태의 multi-layer co-extruder (Negopack Co., Ltd., Hwaseong-si, Republic of Korea)를 사용하여 제작됨. 제작된 3층의 laminate과 aluminum foil (6  $\mu m$ , Lotte Chemical Co., Ltd., Seoul, Republic of Korea) 그리고 PET film (12  $\mu m$ ; Youlchon Chemical Co., Ltd., Seoul, Republic of Korea)을 접착제인 urethane binder (용제: ethyl acetate)를 사용해서 corona 처리하면서 dry film laminator (2 roller system, dry zone 12 m; Taiseung Tech, Hwaseong-si, Republic of Korea)로 laminate함으로써 5층 구조의  $ZnO_{[celite]}$ -zeolite film을 제작함(Fig 1. (a)).
      - 제조된 포장재 A의 두께는  $80 \pm 1 \mu m$ 이었음.
    - (c) 개발한 발포시트로 제작된 lid 및 파우치 적용 포장의 수출 유사 환경에서의 성능 검증에 사용된 포장재 → “포장재 B”
      - $ZnO_{[zeolite]}$  foam sheet 제작에는 low density polyethylene (LDPE), high density polyethylene (HDPE),  $ZnO_{[zeolite]}$  masterbatches, 그리고 azodicarbonamide (ADCA; blowing agent; Cellcom-AC; Kumyang Co., Ltd., Busan, Korea)가 각각 15.0 kg, 5.0 kg, 2.2 kg, 그리고 0.5 kg 사용되었고, 각각의 재료를 tumbler mixer (Henshel super-mixer, Jinwoo machine, Incheon, Korea)를 이용해 30분간 균질화시켰음. 압출기는 single screw extruder ( $\varnothing 110mm$ , length/diameter (L:D) = 40:1; Myungsung Machine, Republic of Korea)이었고, T-die (Hanger type, 700mm)를 부착하여 사용하였다. Extruder의 barrel은 5개로 구성되었으며, Hopper에서 barrel 끝부분까지  $140^\circ C$ 에서  $210^\circ C$ 까지 상승시켰고, die의 온도는  $230^\circ C$ 가 되게 하였는데, 위 온도조건은 발포제(azodicarbonamide)의 분해온도를 고려하여 설정하였음(Fig 1. (b)).
      - 포장재 B의 두께는  $103 \pm 0.07 \mu m$ 이었음.
    - (d) 탈취제 분산성 확인, 김치 포장 공정 적합성 확인, 그리고 실제 수출 라인에 대상으로 현장 실증 시험에 사용한 포장재 → “포장재 C”
      - 포장재 C는 3층 구조로 이루어져 있음. Very low density polyethylene (VLDPE), zinc oxide ( $ZnO$ ) 그리고 zeolite로 이루어진 PE (VLD)층과, LLDPE, zeolite, 그리고  $ZnO_{[celite]}$ 로 제조된 LLDPE층, 그리고 LLDPE층으로 이루어졌음.  $ZnO_{[celite]}$ 는  $ZnCl_2$ 가 다공성 물질인 celite에 합성된  $ZnCl_2/celite$ 와 NaOH의 수열합성 과정을 통해 제조됨(Negopack Co., Ltd., Hwaseong-si, Republic of Korea; Fig 1. (c)).

- 제조된 포장재 C의 두께는  $100 \pm 0.00 \mu\text{m}$ 이었음.

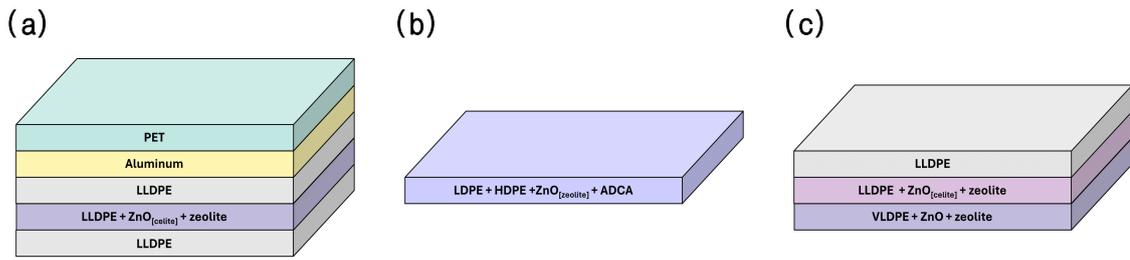


Fig. 1. A schematic diagram of the structure of Package A (a), B (b), and C (c).

## 2. 탈취제 분산성 극대화 방법 개발 참여 및 전자 현미경을 이용한 탈취제 분산성 확인

### • 전자 현미경을 이용한 탈취제 분산성 확인

- 포장재: 포장재 C (대조구는 LDPE)
- Scanning electron microscope (SEM) 분석은 Quanta FEG 250 (FEI Technologies Inc., Oregon, United States)을 사용하여 진행하였음(HV 15.00kV, spot 3.0, HFW 1.04 mm, mag 200x, det ETD, WD 9.7 mm).
- 포장재 C와 기존 LDPE 포장재의 표면과 분산성을 SEM을 사용하여 확인함

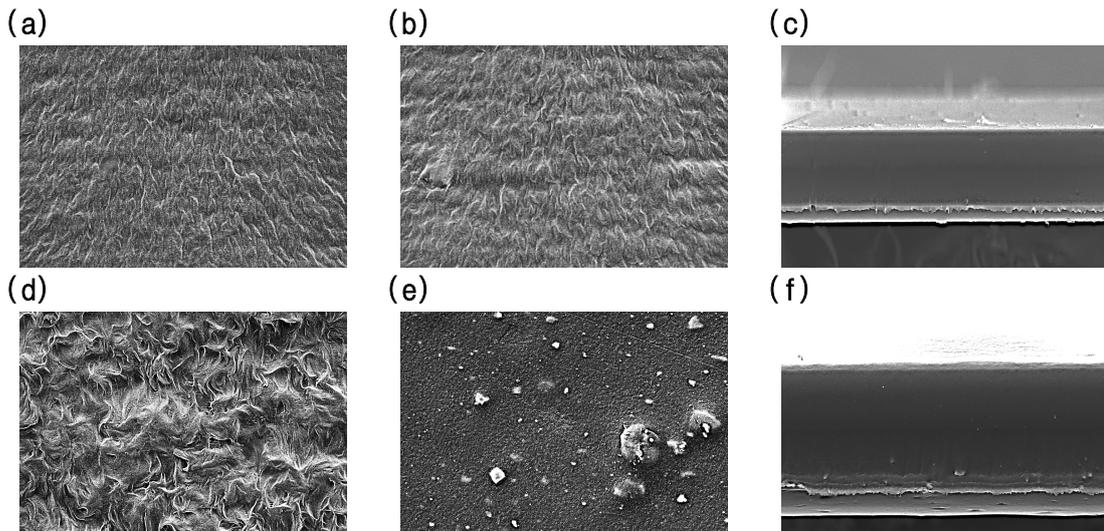


Fig. 2. The top (a, d), bottom (b, e), and side (c, f) views of the existing kimchi packaging materials (LDPE, a-c) and Package C (d-e) using a scanning electron microscope (SEM).

- LDPE 포장재의 경우 전면과 후면이 모두 매끄럽고 결이 고른 것을 확인함(Fig. 2, (a) and (b)). 신규 개발한 다층 필름 A는  $\text{ZnO}_{[\text{celite}]}$ -zeolite의 뭉침 현상이 보였으나(Fig. 2, (d) and (e)), 그 단면을 확인하였을 때 뭉침이 보이지 않아(Fig. 2, (f)),  $\text{ZnO}_{[\text{celite}]}$ -zeolite가 균일하게 분산되어 있는 것을 확인함

## 나. 포장 소재의 위생 안전성 평가

### 1. 개발된 포장 소재의 미생물 오염도(식중독균 포함) 평가

#### • 감염 수준 분석:

(a) 포장재: 포장재 A

- 포장재 A는 LLDPE,  $\text{ZnO}/\text{celite}$ , 그리고 zeolite를 사용하여 3층 구조의 필름을

---

제작한 뒤, aluminium과 polyester (PET) 필름을 dry film laminator로 라미네이 트하여 5층 구조의 필름으로 제작함(Fig 1. (a))

- 포장재 A에서 *Salmonella* spp., *E. coli* 0157:H7, 그리고 *L. monocytogenes*는 검출되지 않았음(검출한계: 5 CFU/cm<sup>2</sup>)

(b) 호기성 중온 세균과 진균류 오염도 및 선택배지를 이용한 식중독균(*Salmonella*, *E. coli* 0157:H7, 그리고 *L. monocytogenes*) 오염도 평가가 이루어졌음

- 포장재: 포장재 A
- 포장재 A에서 *Salmonella*, *E. coli* 0157:H7, 그리고 *L. monocytogenes*는 검출되지 않았고(검출한계: 5 CFU/cm<sup>2</sup>), 호기성 중온 세균(일반세균)과 진균류는 각각  $1.5 \pm 0.5 \log \text{CFU/cm}^2$ 와  $1.0 \pm 0.2 \log \text{CFU/cm}^2$  였음. 일반세균과 진균류 오염도가 낮은 수준이었다고 판단되었음

#### 다. 현장 실증 실험을 위한 시범 수출 적용 및 개발 제품 검증 시험

1. 개발한 파우치 또는 lid 적용 포장의 김치 포장 공정 적합성 확인

- 개발된 포장재 A, B, 그리고 C 모두 기존 김치 포장에 사용되고 있는 필름(예. LDPE)를 대체해서 김치 포장 공정에서 김치를 포장하는데 적합하다고 판단됨

2. 외부시험기관 시험 평가를 통한 탈취 성능 효과 검증

- 기존 LDPE 포장재와 신규 개발된 포장재 A의 김치 향기 물질 흡착 정도를 정량적으로 비교 분석하기 위해 두 포장재를 사용하여 원통형 플라스틱 용기 상부의 lid 또는 김치 포장 파우치를 제작한 뒤, 두 포장재의 김치 향기 성분(volatile sulfur-containing compound) 흡착 성능을 비교함(Fig. 3)
- 김치(Jongga, Seoul, Republic of Korea)는 제조된 다음 날 수령하여 파, 무 등의 부재료와 김치 국물을 제외한 뒤 6 °C에서 저장하였고, 김치의 최적 pH인 4.6이 되었을 때 탈취 효과 분석에 사용할 김치로 사용함. 김치의 pH는 김치 200 g을 30 초 동안 믹서기(Philips, Amsterdam, Netherland)로 마쇄하고, 마쇄한 김치를 4겹의 멸균된 거즈로 짜서 얻은 시료액을 pH meter (Mettler Toledo, Switzerland)로 측정함.
- Lid 분석을 위해 LDPE 용기(지름 5.3 cm, 높이 10.4 cm, 부피 250 mL; Vision Lab Science, Incheon, Korea)에 20 g을 담은 뒤 지름이 5.3 cm인 원형으로 재단한 LDPE 필름 또는 포장재 A를 용기 상단에 올린 뒤 다리미(Tefal, Sarcelles, France)로 열접합한 후 PE 뚜껑을 닫아 포장하였음
- 파우치 분석을 위해 LDPE 또는 포장재 A로 만든 파우치(11 x 13 cm; Negopack Co., Ltd., Hwaseong-si, Republic of Korea)에 김치 30 g을 담은 뒤 필름 접착기(Wenzhou Huazhen Machinery Co., Ltd., Zhejiang, China)로 파우치 입구를 열접합하여 포장하였음
- 외부시험기관: 식품생물화학실험실(이재환 교수)



**Fig 3.** The analysis of volatile sulfur-containing compounds of kimchi absorbed in the lid or pouch.

- Polydimethylsioxane (PDMS)과 divinylbenzene (DVB) fiber가 부착된 solid phase microextraction (SPME)을 사용하여 김치 포장재 내부 headspace에 포집된 가스를 정제한 후, 가스 크로마토그래피 기반 초고속 질량분석기(GC-MS)를 사용하여 김치 향기 대표 물질 3종(allyl methyl sulfide (AMS), allyl methyl disulfide (AMD), 그리고 diallyl disulfide (DAD))을 분석함
- 사용된 GC-MS 장비 및 분석조건: Gas Chromatography (GC; 6890N series; Agilent Technologies, California, United States)는 Mass Spectrometry (MS; 5975B; Agilent Technologies, California, United States)와 연결되어 있으며, GC column으로는 DB-5MS (30 m length x 0.25 mm I. d. x 0.25  $\mu$ m film thickness; Agilent Technologies, California, United States)를 사용하였음. Carrier gas는 helium (He)을 사용하였으며, column flow rate는 0.8 mL/min 이었음. Splitless injection mode로 분석하였으며, GC oven temperature는 120 °C 임. MS의 이온화는 electron ionization (EI)을 사용하였으며, mass spectra는 70 eV로 얻음

**Table 1.** The concentrations of the volatile sulfur-containing compounds absorbed in Package A used for kimchi packaging

Type of Package	Type of Film	AMS (ppm)	AMD (ppm)	DAD(ppm)
Lid	LDPE	0.02	2.37	5.39
	Package A	0.04	4.41	7.56
Pouch	LDPE	0.01	1.14	0.61
	Package A	0.05	1.35	0.88

- 김치 향기 대표 물질 3종에 대해 lid 의 경우 최소 1.4배, 최대 2.0배의 김치 향기 흡착 정도를 보였으며, pouch의 경우 최소 1.2배, 최대 5.0배의 김치 향기 성분 흡착 정도를 보임(Table 1).
- Lid와 pouch 형태의 Package A 모두 AMS를 가장 잘 흡착하였으며, lid에서는 DAD를, pouch에서는 AMD를 가장 조금 흡착함

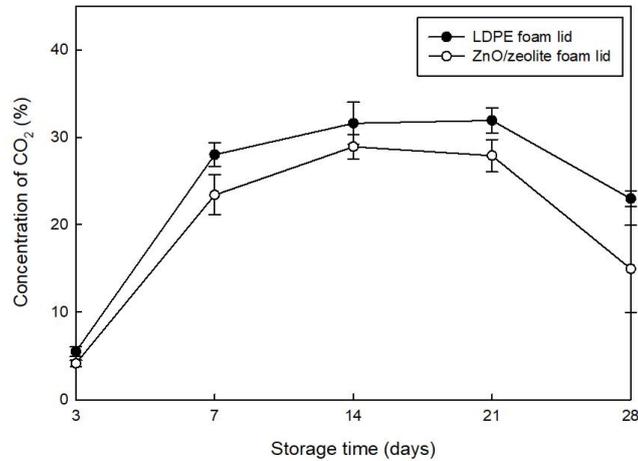
### 3. 개발한 lid 적용 포장의 수출 유통 유사 환경에서의 성능 검증

#### 1) ZnO와 zeolite (ZnO/zeolite)를 함유한 발포시트로 제작된 lid (ZnO/zeolite 발포시트)의 포장 팽창 방지 성능 분석

- 김치 수출 유통 유사 환경에서의 김치 포장 성능을 확인하기 위하여 ZnO/zeolite를 함유한 포장재 B를 개발함
- 발포 시트 A는 LDPE, high density polyethylene, ZnO<sub>[zeolite]</sub> masterbatches, 그리고 azodicarbonamide를 사용하여 제작하였으며, 제작된 발포 시트의 두께는 1.03±0.07

μm이었음

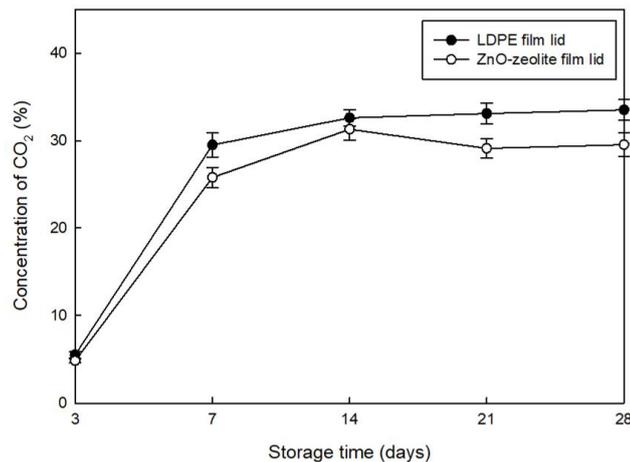
- ZnO/zeolite lid는 ZnO/zeolite를 함유하지 않은 LDPE lid보다 김치 용기 headspace 내 이산화탄소를 더 흡착하여 저장 중 김치 용기의 부피 팽창을 유의적으로 완화시킴( $p < 0.05$ ; Fig. 4)



**Fig. 4.** The reduction effect of carbon dioxide concentration of headspace of the kimchi bottle with the LDPE lid or Package B lid during stored at 6 ° C.

2) ZnO/celite-zeolite 층을 포함한 다층필름으로 제작된 lid (ZnO-zeolite lid)의 포장 팽창 방지 성능 분석

- 김치 수출 시, 신규 개발 된 포장재의 팽창 방지 성능을 확인하기 위하여 포장재 A를 사용하여 포장재 내 headspace에 포집된 가스 중 CO<sub>2</sub>의 농도를 분석함
- ZnO-zeolite lid는 ZnO/celite와 zeolite를 함유하지 않은 LDPE lid보다 김치 용기 headspace 내 이산화탄소를 더 흡착하여 저장 중 김치 용기의 부피 팽창을 유의적으로 완화시킴(Fig. 5)



**Fig. 5.** The reduction effect of carbon dioxide concentration of headspace of the kimchi bottle with the LDPE lid or Package A lid during stored at 6 ° C.

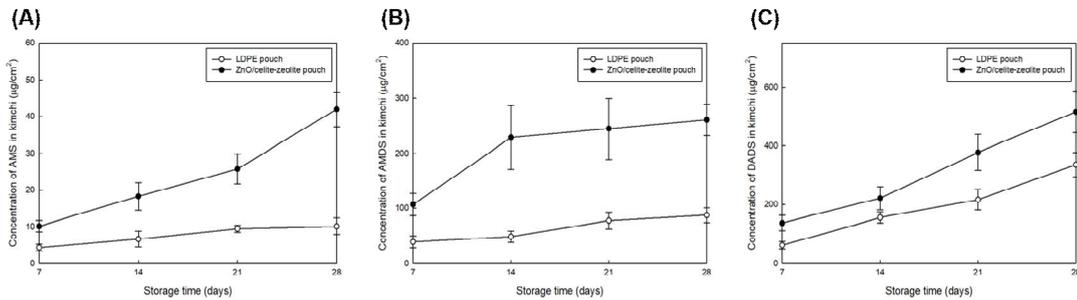
4. 개발한 파우치 적용 포장의 수출 유통 유사 환경에서의 성능 검증

1) ZnO/celite-zeolite 층을 포함한 다층필름으로 제작된 파우치(ZnO-zeolite 파우치)의 탈취 성능 평가

① ZnO-zeolite 다층필름 파우치의 탈취 효과

- ZnO-zeolite 파우치는 ZnO/celite와 zeolite를 함유하지 않은 LDPE 파우치보다 AMS, AMDS, 그리고 DADS를 모두 효과적으로 흡착함. 그리고 ZnO-zeolite 파우치와

LDPE 파우치에 흡착된 AMS, AMDS, 그리고 DADS의 농도는 저장 일자에 따라 증가하는 경향을 보임(Fig. 6)



**Fig. 6.** Deodorizing effect of the LDPE pouch (control) and ZnO-zeolite pouch on the concentration of allyl methyl sulfide (AMS; A), allyl methyl disulfide (AMDS; B), and diallyl disulfide (DADS; C), absorbed in the pouch during stored at 6 ° C -○- Control; -●- ZnO-zeolite pouch (Package A).

2) ZnO-zeolite 파우치에 포장된 김치 품질 평가

- 패널의 81%(총 패널 수: 35명)가 ZnO-zeolite 파우치에 포장된 상태의 김치 향의 강도가 더 낮다고 평가함을 통해 ZnO-zeolite 파우치가 김치 향을 효과적으로 탈취함을 확인함
- LDPE 파우치와 ZnO-zeolite 파우치에 포장된 김치는 색, 향, 외관, 그리고 전반적 기호도는 모두 유의적 차이를 보이지 않아 ZnO/celite와 zeolite의 혼입은 파우치에 저장된 김치의 품질 특성에 영향을 주지 않음을 확인함(Table 2)

**Table 2.** Effects of incorporation of LDPE pouch and Package A pouch on sensory attributes of kimchi

Type of Pouch	Sensory Evaluation			
	Color	Odor	Appearance	Overall Preference
LDPE	6.5 ± 1.3 <sup>a</sup>	6.7 ± 1.6 <sup>a</sup>	6.7 ± 1.5 <sup>a</sup>	6.7 ± 1.5 <sup>a</sup>
Package A	5.7 ± 1.5 <sup>a</sup>	6.4 ± 1.6 <sup>a</sup>	5.8 ± 1.7 <sup>a</sup>	5.7 ± 1.5 <sup>a</sup>

5. 기술 수요업체(김치업체)의 실제 수출 라인을 대상으로 현장 실증 시험 진행제품의 pH, CO<sub>2</sub>, 그리고 H<sub>2</sub>S 농도 등을 portable 측정기를 사용한 측정

- 제품의 pH, CO<sub>2</sub>, 그리고 H<sub>2</sub>S 농도 등을 portable 측정기를 사용한 측정
  - 김치 제조국가 및 회사: Fuzhiyuan food co., LTD (Xichuan, China)
  - 김치 조성: 배추(63.9%), 천일염(7.1%), 무(7%), 고춧가루(3.5%), 멸치액젓(3.5%), 마늘(3%), 양파(2.8%), 찹쌀풀(2.7%), 새우젓(2.5%), 대파(2.3%), 생강(1.2%), 설탕(0.3%), L-글루탐산나트륨, 아스파탐, 아세실팜칼륨, 잔탄검, 그리고 사카린나트륨. 새우 함유
  - 유통 이력: 10 kg 포장 10일 이내 냉장 유통
  - 개발 포장재를 사용하여 수출 된 김치 특성은 pH, CO<sub>2</sub> 그리고 portable H<sub>2</sub>S의 농도를 통해 검증함(Table 3)

**Table 3.** The quality properties of kimch Packaged with regular LDPE films and the multi-layered films developed in this study

Type of Package	chemical properties		
	pH	CO <sub>2</sub> concentration (%/kg)	H <sub>2</sub> S(ppm)
LDPE	5.50	3.02	2.00
Package C	5.40	2.31	2.17

- pH와 H<sub>2</sub>S 농도의 차이는 보이지 않음. H<sub>2</sub>S 농도 차이가 보이지 않는 이유는 포장재의 탈취기능이 발현될 정도의 충분한 농도의 H<sub>2</sub>S가 김치 포장 내 존재하지 않았기 때문으로 보임. 저장/유통기간이 긴 제품의 경우 포장재의 효과가 pH와 H<sub>2</sub>S 농도에서도 유의미적으로 보일것으로 예상됨.
- 포장재 C의 상대적으로 높은 CO<sub>2</sub> 흡착 효과를 확인할 수 있었음.

## (2) 정량적 연구개발성과

< 정량적 연구개발성과표 >

(단위 : 건, 천원)

성과지표명			연도	1단계 (2021~2022)	2단계 (2023)	계	가중치 (%)
전담기관 등록·기탁 지표 <sup>1)</sup>	세계김치연구소 (주관)	목표(단계별)	특허출원 1건	논문게재 1건	특허출원 1건 논문게재 1건	10	
		실적(누적)	특허출원 1건 논문게재 1건	특허출원 1건 논문게재 2건	특허출원 2건 논문게재 3건		
	㈜네고팩 (공동1)	목표(단계별)	-	특허출원 1건	특허출원 1건	5	
		실적(누적)	-	특허출원 1건	특허출원 1건		
	서울여자대학교 (공동2)	목표(단계별)	-	논문게재 1건	논문게재 1건	5	
		실적(누적)	논문게재 2건	논문게재 3건	논문게재 5건		
연구개발과제 반영 지표 <sup>2)</sup>	세계김치연구소 (주관)	목표(단계별)	-	기술이전 1건 기술료 20백만원	기술이전 1건 기술료 20백만원	30	
		실적(누적)	고용창출 26명	기술이전 1건 기술료 55백만원 학술발표 2건	기술이전 1건 기술료 55백만원 고용창출 26명 학술발표 2건		
	㈜네고팩 (공동1)	목표(단계별)	고용창출 2명	제품화 2건 매출액 50백만원 수출액 10백만원 고용창출 1명	제품화 2건 매출액 50백만원 수출액 10백만원 고용창출 3명	40	
		실적(누적)	제품화 1건 고용창출 2명 매출액 17백만원	제품화 2건 매출액 10.3백만원 고용창출 1명	제품화 3건 매출액 27.3백만원 고용창출 3명		
	서울여자대학교 (공동2)	목표(단계별)	학술발표 2건 인력양성 3명	학술발표 3건 인력양성 1명	학술발표 5건 인력양성 4명	10	
		실적(누적)	학술발표 8건 인력양성 5건	학술발표 2건 인력양성 2명	학술발표 10건 인력양성 7건		
	계	목표(단계별)	학술발표 2건 인력양성 3명 특허출원 1건 고용창출 2명	학술발표 3건 논문게재 2건 인력양성 1명 특허출원 1건 기술이전 1건 기술료 20백만원 제품화 2건 매출액 50백만원 수출액 10백만원 고용창출 1명	학술발표 5건 논문게재 2건 인력양성 4명 특허출원 2건 기술이전 1건 기술료 20백만원 제품화 2건 매출액 50백만원 수출액 10백만원 고용창출 3명	100	
		실적(누적)	학술발표 8건 인력양성 5건 특허출원 1건 논문게재 3건 제품화 1건 고용창출 28건 매출액 17백만원	학술발표 4건 논문게재 5건 인력양성 2명 특허출원 2건 기술이전 1건 기술료 55백만원 제품화 2건 매출액 10.3백만원 고용창출 1명	학술발표 12건 논문게재 8건 인력양성 7명 특허출원 3건 기술이전 1건 기술료 55백만원 제품화 3건 매출액 27.3백만원 고용창출 29명		

\* 1) 전담기관 등록·기탁 지표: 논문[에스시아이 Expanded(SCIE), 비SCIE, 평균Impact Factor(IF)], 특허, 보고서원문, 연구시설·장비, 기술요약정보, 저작권(소프트웨어, 서적 등), 생명자원(생명정보, 생물자원), 표준화(국내, 국제), 화합물, 신제품 등을 말하며, 논문, 학술발표, 특허의 경우 목표 대비 실적은 기재하지 않아도 됩니다.

\* 2) 연구개발과제 특성 반영 지표: 기술실시(이전), 기술료, 사업화(투자실적, 제품화, 수출액, 고용창출, 고용효과, 투자유치), 비용 절감, 기술(제품)인증, 시제품 제작 및 인증, 신기술지정, 무역수지개선, 경제적 파급효과, 산업지원(기술지도), 교육지도, 인력양성(전문 연구인력, 산업연구인력, 졸업자수, 취업, 연수프로그램 등), 법령 반영, 정책활용, 설계 기준 반영, 타 연구개발사업에의 활용, 기술무역, 홍보(전시), 국제화 협력, 포상 및 수상, 기타 연구개발 활용 중 선택하여 기재합니다 (연구개발과제 특성별로 고유한 성과지표를 추가할 수 있습니다).

< 연구개발성과 성능지표 >

평가 항목 (주요성능 <sup>1)</sup> )	단위	전체 항목에서 차지하는 비중 <sup>2)</sup> (%)	세계 최고수준 보유국/보유기관	연구개발 전 국내 수준	연구개발 목표치		달성 수준	목표 설정 근거
			성능수준	성능수준	1단계 (2021~2022)	2단계 (2023)		
1 비천공 통기성 필름 투과도	cc/m 2·day	10	9,000 (일본/Toppan)	3,000 (기존 LDPE필름업체)	6,000	10,000	10,000	주관기관에서 설정한 잔존 농도 유지 기준
2 micro-core cell 분체입자 크기	μm	10	5 μm (일본/Mitsui Chemical)	40 μm	20 μm 미만	5 μm 이내	5 μm 이내	이취 제거 성능 5배 이상 향상
3 복합필름 내구성 평가 (연신율)	%	5	-	natural L/D film MD 400 TD 600	무기물 10% 처방 필름 MD 300 ~ 350 TD 450 ~ 500	무기물 15% 처방 필름 MD 300 ~ 350 TD 450 ~ 500	무기물 처방 필름(최적 조성)의 내구성 확보 MD 300 ~ 350 TD 450 ~ 500	Lid 제작에 적합한 필름특성 확보 (물성 저하 최소화)
4 Liner: 평편도	mm	10	-	-	±2mm	±1.5mm	±1.5mm	수요자 만족 (자동화설비 적용)
5 개발 김치 포장의 가스 배출 성능 평가	%	20	기준 없음	기준 없음	포장 내 이산화탄소 농도 70% 미만	-	포장 내 이산화탄소 농도 70% 미만	포장 내부에 이산화탄소가 다량 (80% 이상)으로 생성된 경우 용기의 팽창 또는 파손 발생
6 개발 소재 및 김치 포장의 탈취 성능 평가	%	30	44%	44%	탈취 대상 냄새 성분 80% 이상 저감	-	탈취 대상 냄새 성분 80% 이상 저감	김치수출회사가 목표로 둔 김치 용기 탈취 효과 근거
7 개발 김치 포장의 내구성 평가 (낙하시험)	%	5	기준 없음	기준 없음	-	파손율 10% 미만	파손율 0%	포장회사가 목표로 둔 근거
8 개발 김치 포장의 안전성 평가 (용출시험)	mg/L	10	식품인증규격 만족	식품인증규격 만족	식품인증규격 만족 (Pb:1이하 KMnO4소비량:10 이하 총용출량:30이하 1-Hexene:3이하 1-Octene:15이하)	작동	식품인증규격 만족 (Pb:1이하 KMnO4소비량:10 이하 총용출량:30이하 1-Hexene:3이하 1-Octene:15이하)	식품공전 근거 (침출용매: 4%초산)

(3) 세부 정량적 연구개발성과

[과학적 성과]

□ 논문(국내외 전문 학술지) 게재

번호	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCIE 여부 (SCIE/비SCIE)	게재일	등록번호 (ISSN)	기여율
1	Material requirements for printing cookie dough using a fused deposition modeling 3D printer	Food Science and Biotechnology	인지원(공동저자), 정하은(공동저자), 민세철(교신저자)	31	대한민국	Korean Society of Food Science and Technology	SCI	2022.05.	1226-7708	100
2	Development of a calcium hydroxide-dye kimchi ripening indicator and its application in kimchi packaging	Food Chemistry	Hyun-Gyu Lee, SeungRan Yoo	400 (30)	Netherlands	Elsevier	SCI(E)	2022.08.	0308-8146	20
3	Cold plasma treatment to improve jelly production using a fused deposition modeling 3D printer	Food Science and Biotechnology	인지원(공동저자), 정하은(공동저자), 민세철(교신저자)	-	대한민국	Korean Society of Food Science and Technology	SCI	2022.10.	1226-7708	100
4	Biofabrication of carbon quantum dots and their food packaging applications: a review	Food Science and Biotechnology	VeluManikandan (제1저자), 민세철(교신저자)	32	대한민국	Korean Society of Food Science and Technology	SCI	2023.05.	1226-7708	30%
5	Roles of polysaccharides-based nanomaterials in food preservation and extension of shelf-life of food products: A review	International Journal of Biological Macromolecules	Velu Manikandan (제1저자), 민세철(교신저자)	252	Netherlands	Elsevier	SCI	2023.08.	0141-8130	35%
6	Preparation of food active packaging materials based on calcium hydroxide and modified porous medium for reducing carbon dioxide and kimchi odor	Journal of Food Science	Suyeon Jeong, Hyun-Gyu Lee, Seong Youl Lee, SeungRan Yoo	89(1)	United States	Wiley	SCI	2023.11.	0022-1147	20%
7	Development of a cap linear composite film incorporating zinc oxide, celite, and zeolite for kimchi storing bottles to absorb volatile sulfur compounds	Food packaging & shelf life	Nayeong Kim (제1저자), Byeol Yi Kim, Kyu C. Kim, Yang J. Shin, Seungran Yoo, Sea C. Min (교신저자)	e101228	Netherlands	Elsevier	SCI	2023.12.	2214-2894	90%
8	Effect of catalyst carrier type and concentration on oxygen-scavenging property and characteristics of iron-based active films	Food Science and Biotechnology	Suyeon Jeong, Hyun-Gyu Lee, SeungRan Yoo	-	대한민국	Korean Society of Food Science and Technology	SCI	2024.01. (accept)	1226-7708	20%

국내 및 국제 학술회의 발표

번호	회의 명칭	발표자	발표 일시	장소	국명
1	한국식품과학회	전예정, 민세철	2021.07.09.	대전컨벤션센터	대한민국
2	한국식품과학회	김나영, 민세철	2021.07.09.	대전컨벤션센터	대한민국
3	한국식품과학회	이혜원, 민세철	2021.07.09.	대전컨벤션센터	대한민국
4	한국산업식품공학회	김나영, 민세철	2021.10.14.	강릉 라카이샌드파인 리조트 컨벤션센터 라카이볼룸	대한민국
5	한국산업식품공학회	김나영, 곽민영, 김규철, 민세철	2022.04.21.	한국식품연구원, 전주	대한민국
6	한국식품과학회	김나영, 유승란, 김규철, 민세철	2022.07.06.	부산 벅스코	대한민국
7	International Union of Food Science & Technology	김나영, 민세철	2022.10.31.	Marina Bay Sands Convention Centre	싱가포르
8	한국산업식품공학회	김나영, 이보영, 민세철	2022.11.09.	제주 해비치 호텔 & 리조트	대한민국
9	한국포장학회	정수연, 이현규, 이성열, 유승란	2023.04.19.	일산 킨텍스	대한민국
10	Institute of Food Technologists	곽민영, 김나영, 김규철, 민세철	2023.07.17. -2023.07.18	미국시카고 McCormick place	미국
11	Institute of Food Technologists	홍송화, 김나영, 김규철, 유승란, 신양재, 민세철	2023.07.17. -2023.07.18	미국시카고 McCormick place	미국
12	한국포장학회	정수연, 이현규, 이성열, 유승란	2023.11.15.	제주 오리엔탈호텔	대한민국

기술 요약 정보

연도	기술명	요약 내용	기술 완성도	등록 번호	활용 여부	미활용사유	연구개발기관 외 활용여부	허용방식

보고서 원문

연도	보고서 구분	발간일	등록 번호

생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물

번호	생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물 명	등록/기탁 번호	등록/기탁 기관	발생 연도

[기술적 성과]

지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신제품, 프로그램)

번호	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국명	출원			등록			기여율	활용 여부
			출원인	출원일	출원 번호 등록 번호	등록인	등록일	등록 번호		
1	김치 포장을 위한 이산화탄소 및 냄새 제거 기능성 소재의 제조 방법	대한민국	한국식품연구원	22.11.14.	10-2022-0151769	-	-	-	50	활용
2	김치 포장을 위한 이산화탄소 및 냄새 제거 기능성 소재의 제조 방법	대한민국	한국식품연구원	23.11.07.	10-2023-0152749	-	-	-	50	활용
3	발효지연 및 탈취용 포장재	대한민국	(주)네고팩	23.11.28	10-2023-0168220	-	-	-	100	활용

○ 지식재산권 활용 유형

※ 활용의 경우 현재 활용 유형에 √ 표시, 미활용의 경우 향후 활용 예정 유형에 √ 표시합니다(최대 3개 중복선택 가능).

번호	제품화	방어	전용실시	통상실시	무상실시	매매/양도	상호실시	담보대출	투자	기타
1	√			√						
2	√			√						
3	√									

저작권(소프트웨어, 서적 등)

번호	저작권명	창작일	저작자명	등록일	등록 번호	저작권자명	기여율

신기술 지정

번호	명칭	출원일	고시일	보호 기간	지정 번호

기술 및 제품 인증

번호	인증 분야	인증 기관	인증 내용		인증 획득일	국가명
			인증명	인증 번호		

표준화

○ 국내표준

번호	인증구분 <sup>1)</sup>	인증여부 <sup>2)</sup>	표준명	표준인증기구명	제안주체	표준종류 <sup>3)</sup>	제안/인증일자

- \* 1) 한국산업규격(KS) 표준, 단체규격 등에서 해당하는 사항을 기재합니다.
- \* 2) 제안 또는 인증 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- \* 3) 신규 또는 개정 중 해당하는 사항을 기재합니다.

○ 국제표준

번호	표준화단계구분 <sup>1)</sup>	표준명	표준기구명 <sup>2)</sup>	표준분과명	의장단 활동여부	표준특허 추진여부	표준개발 방식 <sup>3)</sup>	제안자	표준화 번호	제안일자

- \* 1) 국제표준 단계 중 신규 작업항목 제안(NP), 국제표준초안(WD), 위원회안(CD), 국제표준안(DIS), 최종국제표준안(FDIS), 국제표준(IS) 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- \* 2) 국제표준화기구(ISO), 국제전기기술위원회(IEC), 공동기술위원회1(JTC1) 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- \* 3) 국제표준(IS), 기술시방서(TS), 기술보고서(TR), 공개활용규격(PAS), 기타 중 해당하는 사항을 기재합니다.

[경제적 성과]

시제품 제작

번호	시제품명	출시/제작일	제작 업체명	설치 장소	이용 분야	사업화 소요 기간	인증기관 (해당 시)	인증일 (해당 시)

기술 실시(이전)

번호	기술 이전 유형	기술 실시 계약명	기술 실시 대상 기관	기술 실시 발생일	기술료 (해당 연도 발생액)	누적 징수 현황
1	통상	기능성 김치포장 소재	(주)네고팩	2023.11.10.	55,000,000원	5,500,000원

- \* 내부 자금, 신용 대출, 담보 대출, 투자 유치, 기타 등

사업화 투자실적

번호	추가 연구개발 투자	설비 투자	기타 투자	합계	투자 자금 성격*

□ 사업화 현황

번호	사업화 방식 <sup>1)</sup>	사업화 형태 <sup>2)</sup>	지역 <sup>3)</sup>	사업화명	내용	업체명	매출액		매출 발생 연도	기술 수명
							국내 (천원)	국외 (달러)		
1	자기실시	신제품(제품출시 예정)	국내	LFAB	보존기간 연장	㈜네고팩	17,000	-	2022	-
2	자기실시	신제품(제품출시 예정)	국내	싱싱팩 3 layer (김치포장용 신선도유지 필름)	김치포장 (냉장)	㈜네고팩	10,342	-	2023	-
3	자기실시	신제품(제품출시 예정)	국내	싱싱팩 4 layer (김치포장용 신선도유지 필름)	김치포장 (냉장)	㈜네고팩	-	-	-	-

- \* 1) 기술이전 또는 자기실시
- \* 2) 신제품 개발, 기존 제품 개선, 신공정 개발, 기존 공정 개선 등
- \* 3) 국내 또는 국외

□ 매출 실적(누적)

LFAB	발생 연도	매출액		합계	산정 방법
		국내(천원)	국외(달러)		
싱싱팩 3 layer (김치포장용 신선도유지필름)	2022	17,000	-	17,000	전자세금계산서
LFAB	2023	10,342	-	10,342	전자세금계산서
합계		27,342	-	27,342	

□ 사업화 계획 및 무역 수지 개선 효과

성과					
사업화 계획	사업화 소요기간(년)				
	소요예산(천원)				
	예상 매출규모(천원)	현재까지	3년 후	5년 후	
	시장 점유율	단위(%)	현재까지	3년 후	5년 후
		국내			
	국외				
향후 관련기술, 제품을 응용한 타 모델, 제품 개발계획					
무역 수지 개선 효과(천원)	수입대체(내수)	현재	3년 후	5년 후	
	수출				

□ 고용 창출

순번	사업화명	사업화 업체	고용창출 인원(명)			합계
			2021년	2022년	2023년	
1		㈜네고팩	1	1	1	3
2		세계김치연구소	-	26	-	26
합계			1	27	1	29

고용 효과

구분			고용 효과(명)
고용 효과	개발 전	연구인력	5
		생산인력	23
	개발 후	연구인력	7
		생산인력	26

비용 절감(누적)

순번	사업화명	발생연도	산정 방법	비용 절감액(천원)
합계				

경제적 파급 효과

(단위: 천원/년)

구분	사업화명	수입 대체	수출 증대	매출 증대	생산성 향상	고용 창출 (인력 양성 수)	기타
해당 연도							
기대 목표							

산업 지원(기술지도)

순번	내용	기간	참석 대상	장소	인원

기술 무역

(단위: 천원)

번호	계약 연월	계약 기술명	계약 업체명	계약업체 국가	기 징수액	총 계약액	해당 연도 징수액	향후 예정액	수출/ 수입

[사회적 성과]

법령 반영

번호	구분 (법률/시행령)	활용 구분 (제정/개정)	명 칭	해당 조항	시행일	관리 부처	제정/개정 내용

정책활용 내용

번호	구분 (제안/채택)	정책명	관련 기관 (담당 부서)	활용 연도	채택 내용

설계 기준/설명서(시방서)/지침/안내서에 반영

번호	구분 (설계 기준/설명서/지침/안내서)	활용 구분 (신규/개선)	설계 기준/설명서/ 지침/안내서 명칭	반영일	반영 내용

□ 전문 연구 인력 양성

번호	분류	기준 연도	현황										
			학위별				성별		지역별				
			박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	충청권	영남권	호남권	기타
1		2021		1				1	1				
2		2022		1	3			4	4				
3		2023		2				2	2				

□ 산업 기술 인력 양성

번호	프로그램명	프로그램 내용	교육 기관	교육 개최 횟수	총 교육 시간	총 교육 인원

□ 다른 국가연구개발사업에의 활용

번호	중앙행정기관명	사업명	연구개발과제명	연구책임자	연구개발비

□ 국제화 협력성과

번호	구분 (유치/파견)	기간	국가	학위	전공	내용

□ 홍보 실적

번호	홍보 유형	매체명	제목	홍보일

□ 포상 및 수상 실적

번호	종류	포상명	포상 내용	포상 대상	포상일	포상 기관
1	학술대회 수상	우수논문(포스터)발표상	우수논문(포스터) 발표상	김나영, 민세철	2021.10.15.	한국산업식품공학회
2	학술대회 수상	학술분과 대학원생 우수논문 선발대회	학술분과 대학원생 우수논문 선발대회	김나영, 민세철	2022.07.08.	한국식품과학회
3	학술대회 수상	우수논문(포스터)발표상	우수논문(포스터) 발표상	김나영, 민세철	2022.11.10.	한국산업식품공학회
4	학술대회 수상	우수논문(포스터)발표상	우수논문(포스터) 발표상	정수연, 유승란	2023.04.19.	한국포장학회
5	학술대회 수상	포스터 발표상(장려상)	포스터 발표상(장려상)	이현규, 유승란	2023.11.17.	한국포장학회

[인프라 성과]

□ 연구시설·장비

구축기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	개발여부 (○/×)	연구시설·장비 종합정보시스템* 등록여부	연구시설·장비 종합정보시스템* 등록번호	구축일자 (YY.MM.DD)	구축비용 (천원)	비고 (설치 장소)
(주)네고팩	컴파운드 이축압출기	회전다이소 수정	×	해당없음	해당없음	21. 06. 30.	12,010	(주)네고팩

\* 「과학기술기초법 시행령」 제42조제4항제2호에 따른 연구시설·장비 종합정보시스템을 의미합니다.

[그 밖의 성과]

해당사항 없음

#### (4) 계획하지 않은 성과 및 관련 분야 기여사항

해당사항 없음

<참고 1> 연구성과 실적 증빙자료 예시

성과유형	첨부자료 예시
연구논문	논문 사본(저자, 초록, 사사표기)을 확인할 수 있는 부분 포함, 연구개발과제별 중복 첨부 불가)
지식재산권	산업재산권 등록증(또는 출원서) 사본(발명인, 발명의 명칭, 연구개발과제 출처 포함)
제품개발(시제품)	제품개발사진 등 시제품 개발 관련 증빙자료
기술이전	기술이전 계약서, 기술실시 계약서, 기술료 입금 내역서 등
사업화 (상품출시, 공정개발)	사업화된 제품사진, 매출액 증빙서류(세금계산서, 납품계약서 등 매출 확인가능 내부 회계자료) 등
품목허가	미국 식품의약국(FDA) / 식품의약품안전처(MFDS) 허가서
임상시험실시	임상시험계획(IND) 승인서

<참고 2> 국가연구개발혁신법 시행령 제33조제4항 및 별표 4에 따른 연구개발성과의 등록·기탁 대상과 범위

구분	대상	등록 및 기탁 범위
등록	논문	국내외 학술단체에서 발간하는 학술(대회)지에 수록된 학술 논문(전자원문 포함)
	특허	국내외에 출원 또는 등록된 특허정보
	보고서원문	연구개발 연차보고서, 단계보고서 및 최종보고서의 원문
	연구시설·장비	국가연구개발사업을 통하여 취득한 3천만 원 이상(부가가치세, 부대비용 포함) 연구시설·장비 또는 공동활용이 가능한 모든 연구시설·장비
	기술요약정보	연차보고, 단계보고 및 최종보고가 완료된 연구개발성과의 기술을 요약한 정보
	생명자원 중 생명정보	서열·발현정보 등 유전체정보, 서열·구조·상호작용 등 단백질체정보, 유전자(DNA)칩·단백질칩 등 발현체 정보 및 그 밖의 생명정보
	소프트웨어	창작된 소프트웨어 및 등록에 필요한 관련 정보
	표준	「국가표준기본법」 제3조에 따른 국가표준, 국제표준으로 채택된 공식 표준정보[소관 기술위원회를 포함한 공식 국제표준화기구(ISO, IEC, ITU)가 공인한 단체 또는 사실표준화기구에서 채택한 표준정보를 포함한다]
기탁	생명자원 중 생물자원	세균, 곰팡이, 바이러스 등 미생물자원, 인간 또는 동물의 세포·수정란 등 동물자원, 식물세포·종자 등 식물자원, DNA, RNA, 플라스미드 등 유전체자원 및 그 밖의 생물자원
	화합물	합성 또는 천연물에서 추출한 유기화합물 및 관련 정보
	신품종	생물자원 중 국내외에 출원 또는 등록된 농업용 신품종 및 관련 정보

## 2) 목표 달성 수준

연구개발기관	추진 목표	달성 내용	달성도 (%)
세계김치연구소 (주관)	[1단계, 1차년도] ○ 포장 팽창 방지 및 김치 냄새 탈취 기능성 liner 개발	○ 강성용기 및 파우치 포장 내 적정 이산화탄소 농도 설정 - 강성용기 내 적정 이산화탄소 농도를 70% 미만으로 설정, 파우치 포장의 경우 56% 수준으로 설정	100
		○ 김치 주요 냄새 성분(탈취 대상 냄새 성분)으로 황 함유 휘발성 화합물 선정 - 냄새 성분의 함량 및 강도를 고려하여 냄새 기여도가 높은 황 함유 휘발성 화합물(AMS, DMDS, AMDS, DADS) 및 acetic acid를 주요 탈취 대상 물질로 선정	100
		○ 김치 주요 냄새 탈취 기능성 물질 선정 - sulfur capturing 기능이 있는 녹차추출물, 이산화탄소 제거 및 acetic acid 제거 효과가 있는 calcium hydroxide 선정	100
		○ 포장 팽창 방지 및 주요 김치 냄새인자(sulfur 물질)를 탈취하는 기능성 물질을 활용한 liner 소재 개발 및 제조 조건 확립 - 김치 냄새 탈취 기능성 물질을 함유한 liner 소재 제조 - 탈취 기능성 발포 liner 소재 제조를 위한 공정 조건 최적화	100
	[1단계, 2차년도] ○ 탈취 기능성 liner의 성능 분석과 개선보완 및 수출 유통조건 시험법 설정	○ 개발 제품의 개선사항 도출 및 보완 - 화학적 제거가 가능한 기능성 물질 3종(ZnO, MnO <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> )를 함유한 기능성 liner 소재 제조 - 화학 물질간 반응으로 인한 성능 저하를 방지하기 위하여 물리적 흡착이 가능한 다공성 물질 4종(활성탄, 산성백토, 규조토, 제올라이트) 선정 및 이를 활용한 기능성 liner 소재 개발 - 다공성물질 탈취 성능 개선을 위한 Ag 표면개질 및 중탄산나트륨 함침 도입 : 황 화합물 제거율이 우수한 금속 양이온 Ag를 사용한 다공성 물질의 표면개질 : 황 화합물과 acetic acid 제거가 가능하고, 발포제로 사용되는 중탄산나트륨을 사용한 함침 - 탈취 기능성 복합물 제조 공정 최적화	100
		○ 개발한 기능성 복합 liner의 탈취 성능, 포장 특성 및 김치 맛 영향 분석 - Ag 표면개질 및 중탄산나트륨 함침을 도입한 다공성 물질을 함유한 탈취 기능성 복합 liner 소재 15종 제조 - 개발 liner 소재의 탈취 성능 및 이산화탄소 제거 성능 확인 : acetic acid 및 AMDS, DADS에 대한 높은 탈취 성능 확보 : 중탄산나트륨 함침을 통해 이산화탄소 제거 성능 향상 - 개발 liner 소재의 포장 특성 분석 및 김치 맛 영향 분석 : 색차, SEM, FT-IR, 발포율, 인장강도, 용출 분석을 통한 포장 특성 분석 : 기능성 liner 소재의 김치 포장 적용 시 수출 유통 유사 환경에서의 김치 맛 영향 분석	100
		○ 개발 제품의 유통조건 시험을 위한 수출 유통 유사 환경 설정 - 수출 대상 국가의 유통 구조 조사 결과를 바탕으로 최적 수출 유통 유사 환경을 0°C, 28일로 설정 : 가장 많은 수출실적을 차지하고 있는 국가 중 소요 유통일이 길고 장거리 운송을 하는 미국을 주요 수출 대상으로 선정함	100

	<p>[2단계, 3차년도]</p> <p>○ 기능성 김치 포장용 유사 환경에서의 성능 평가 및 수출현장 분석을 위한 시험법 마련</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 개발한 탈취 기능성 liner 적용 제품의 수출 유통 유사 환경에서의 성능 검증 <ul style="list-style-type: none"> <li>- 김치포장 내 headspace CO<sub>2</sub> 농도는 30%이하로 개발한 김치 포장의 가스 배출 성능 목표치 달성</li> <li>- 자극적인 김치냄새인 acetic acid (99% 이상의 제거율) 및 냄새기여도가 가장 높은 diallyl disulfide(10℃에서 80%의 제거율)에 대한 높은 탈취 성능 확보</li> </ul> </li> <li>○ 개발 제품에 포장된 김치의 품질 평가 및 김치 포장의 물류 안전성 평가 <ul style="list-style-type: none"> <li>- 수출 유통 조건에서 포장된 김치의 이화학적, 미생물학적 품질 특성 분석</li> <li>- 개발 liner가 적용된 용기의 낙하시험 용기 파손율 0% 달성과 높은 압축강도 확보로 김치포장 물류 안전성 확보</li> </ul> </li> <li>○ 수출 현장 시험을 위한 탈취 시험법 마련 <ul style="list-style-type: none"> <li>- potable 장비(PID 센서 기반의 VOC 측정기)와 GC 장비 사용을 통한 탈취분석의 상관관계 도출(상관관계 0.73)</li> <li>- 전체 김치냄새에서 개별 탈취 타겟 물질이 차지하는 영향 분석(냄새기여도 제시)</li> <li>- 김치포장 용기로부터 빠져나오는 전체 휘발성 냄새에 대하여 최대 85.8%의 탈취율 확보</li> </ul> </li> <li>○ 현장에서 쉽게 분석 가능한 potable 장비를 활용하여 이산화탄소 농도, 김치냄새 탈취 분석 <ul style="list-style-type: none"> <li>- potable 장비분석을 통한 간편 분석법과 실험실 장비분석을 통한 정밀 분석법의 비교 및 현장 측정 조건 제시</li> </ul> </li> </ul>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
<p>(주)네고팩 (공동1)</p>	<p>[1단계, 1차년도]</p> <p>○ 탈취 기능을 가진 발포liner 복합 멤브레인 개발</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 식품발효 생성가스의 선택적 통기성 필름 개발 <ul style="list-style-type: none"> <li>- 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 이산화황(SO<sub>2</sub>) 에틸렌가스(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 등과 같은 식품발효 부패 시 발생하는 가스들을 선택적으로 흡착 또는 통과시키는 기체투과성 필름 또는 막을 이용한 다층구조의 통기성 필름에 대한 층간구조 및 층구성에 대한 요소기술 개발</li> <li>: 통기량 9000cc/m<sup>2</sup> · day의 통기성</li> </ul> </li> <li>○ 수열합성법에 의한 항균기능을 가지는 무기항균제 ZnO (수 마이크론급 scale) 개발 <ul style="list-style-type: none"> <li>- Celite, zeolite, 또는 diatomite와 같은 다공성 담체기질에 나노급 ZnO 입자를 흡착시켜 micro-core cell 구조의 무기 탈취제 개발</li> <li>- 염화아연 (ZnCl<sub>2</sub>)과 수산화나트륨 (NaOH)를 반응시키면서 여러 종류의 다공성 무기물(예, celite, zeolite, diatomite)을 반응시켜 수산화아연 Zn(OH)<sub>2</sub>-Celite와 같은 cluster 구조의 담체 sludge 합성공정의 최적화</li> <li>- 다층필름 또는 통기성 멤브레인의 무기물 충전제 filler로 사용하기 위해 입자크기 수 마이크론급의 ZnO 담체로 합성</li> </ul> </li> <li>○ nano급 분쇄/분체기능을 가진 milling 분쇄기 고기능화 <ul style="list-style-type: none"> <li>- 현재 (주)네고팩에 보유 중인 무기물 분쇄기의 milling 성능 고도화를 통한 필름용도에 적합한 수 마이크론급 무기물 파우더를 분쇄할 수 있는 분쇄기의 고기능화 개선작업 요구</li> <li>- Micro-core cell 분쇄입자 크기(수 마이크론급 (1~20<math>\mu</math>m) 무기항균 담체) 확보</li> <li>- Sludge의 탈수, 소성 공정 및 분체 공정을 통한 ZnO-Celite 분체 미분화 공정</li> </ul> </li> <li>○ 복합 liner구조의 시작품 제작 <ul style="list-style-type: none"> <li>- 미분화된 ZnO-Celite의 마스터배치 작업을 위한 컴파운딩 공정 최적화</li> </ul> </li> </ul>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>

		<ul style="list-style-type: none"> <li>- 개발된 다층구조의 통기성 필름과 탈취제가 처방되어 있는 필름에 대하여 합지 또는 적층시킨 구조의 복합 liner 구조 설계</li> <li>- 탈취기능을 가진 seal layer/발포 PE 시트 core layer/탈취, 이산화탄소 흡착기능을 가진 skin layer</li> <li>- 복합 liner 구조 설계를 기반으로 liner 시작품 제작</li> <li>- 제작된 liner 시작품의 김치 냄새 제거 능력 및 탈취 기능 분석</li> <li>- 마스터배치의 ZnO-Celite 함량 변화에 따른 컴파운딩 작업 최적화</li> <li>- 협동기관2에서 개발한 흡착성능을 가진 다공성 무기소재를 함유한 복합필름 개발</li> <li>- 탈취 성능 대비 복합필름 제조 최적화</li> <li>- 마스터배치의 처방량 (dosage)에 따른 탈취성능 정량화 및 최적화</li> </ul>	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 나노/무기다공성 담체의 M/B 제조공정 확립 및 복합 다층필름 제조 <ul style="list-style-type: none"> <li>▫ 고농도 M/B 제조공정 확립</li> </ul> </li> <li>- 파우더상태의 micro-core cell구조의 수 마이크론급 무기다공성 ZnO 담체를 복합 다층필름에 사용하기 위하여 PE 또는 PP수지와 컴파운딩하여 M/B 제조</li> <li>- 필름의 개구성(easy-open) 또는 슬립성 (slip)을 부여하기 위하여 oleamide 또는 erucamide 등과 같은 적절한 첨가제를 처방</li> <li>▫ 복합 다층필름 제조</li> <li>- 제조된 M/B를 이용한 다층필름 제조</li> <li>- 제조공정의 최적화를 확립하여 생산성 및 경제성을 확보</li> <li>- 3층 구조의 복합 PE 필름을 이용한 lid 제작 공정 개발</li> <li>- PET 또는 Nylon 합지 또는 PE/Nylon 공압출공정</li> </ul>	100
	<p>[1단계, 2차년도]</p> <p>○ 김치포장용 파우치 및 lid로 사용 가능한 무기다공성 복합필름 개발</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 복합 다층필름을 이용한 PET용기의 lid용 실링 필름 시작품 개발</li> <li>- 1차년도의 liner 복합구조에서 PE발포시트가 배제되어 있는 복합 다층필름을 이용하여 PET용기의 주입구 부분을 직접 막을 수 있으면서 김치의 이취제거 또는 흡착기능을 가진 lid 제작용 실링필름 개발</li> <li>- 포장물 개봉 시 손쉽게 lid가 개봉될 수 있는 편리성을 추구하기 위하여 lid의 seal층에 easy-peel 기능부여</li> <li>- 스킨층에는 코로나 처리를 하여 PET 또는 Nylon 필름을 합지하여 기체투과성을 부여하여 lid로 사용가능케 하거나 또는 스킨층의 PE 대신에 nylon을 사용한 공압출 복합 다층필름을 제작</li> </ul>	100
		<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 개발 제품의 개선사항 도출 및 보완</li> <li>- 주관기관과 협동기관2의 협업을 통해 개발된 복합 PE 발포시트 liner와 lid를 이용하여 김치 생산공정에서의 적용실험 실시</li> <li>- 복합 PE발포 liner 타입과 lid 타입을 적용한 김치포장재 (PET병)에서의 탈취 효율 검증</li> <li>- 각 포장소재들의 이취제거 효능에 대한 탈취 효능 검증작업 및 개선사항에 대한 요소분석 실시</li> </ul>	100
		<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 식품 포장소재로서의 적합성 검증</li> <li>- 김치 또는 기타 식품의 포장소재로서의 적합성을 확인하기 위하여 용출시험 등의 식품 포장재 위생안전성에 대한 공인기관 시험결과를 협동2(서울여대)를 통해 검증예정</li> </ul>	100

	[2단계, 3차년도] ○ 개발제품의 장실증 시험 사업화	현 및	○ Lid 제작용 다층필름을 활용한 스탠드 파우치형 김치 포장재의 시제품 개발 및 성능 검증 - Lid 제작용 다층필름을 활용한 스탠드 파우치형 김치 포장재의 기본 컨셉 설정 - Lid 제작용 다층필름과 Al foil을 dry lamination하여 스탠드형 알루미늄 파우 제작 - 비교 평가를 통한 시제품 적용 가능성 여부 판단	100
			○ 개발한 김치포장재 김치 포장 공정 적합성 확인 및 포장재 개선 활동 (협동2와 협업) - 기술 수요업체(김치업체)의 실제 생산 라인에 개발한 포장재를 투입 - 용기 공급, 김치 충전, 실링 및 포장 원활성 확인 - 기존 자동화 라인에 적합한지 확인 (외장형 탈취제 투입공정 비교) - 포장재에 대한 요구품질 조사 - 현장 적용을 위한 포장개선 요인 도출	100
			○ 유통 실증 시험 실시 - 완제품 김치포장 상태에서의 유통 유사 환경 시험 평가 - 수요기업의 현장실증 시험평가 결과협의 보완 및 승인 - 유통평가 후 수요처 승인 및 공급계획 논의 및 생산일정 수립	100
			○ 개발제품의 생산 최적화 및 사업화 추진 - 유통평가 후 수요처 승인 및 공급계획 논의 및 생산일정 수립 - 개발된 복합 발포 PE liner와 복합 다층필름을 적용한 김치 생산 공정 중 변수에 따른 최적화 보정 및 개발제품의 생산 최적화 및 원가 경쟁력 확보 - 개발된 복합 PE liner, lid 및 스탠딩 파우치를 김치 양산공정 적용	100
서울여자대학교 (공동2)	[1차년도] ○ 나노/무기소재 적용 다공성 복 합필름 개발		○ 이취 분해 성능 나노 소재 선정 - 화학적 탈취 성능을 가진 나노 소재 중 경제성을 가진 소재를 중심으로 관련 논문 조사	100
			○ 흡착 성능을 가진 무기 다공성 소재 선정 - Celite 대비 흡착효율이 2배 이상인 무기 다공성 소재를 중심으로 관련 논문 조사	100
			○ 이취 분해 소재(ZnO 소재)의 aggregation을 방지하며 탈취 성능을 향상시키기 위한 소재 나노화 기술 확립	100
			○ 필름 내 복합화를 위한 기술 확보	100
			○ 나노/무기소재 적용 다공성 복합필름 개발 - 협동기관1과 협업하여 나노/무기소재 적용 복합필름 생산	100
			○ 탈취 효과 분석 방법 결정 및 조건 개발 - 김치 용기 headspace 내 sulfur 향기 성분 분석 - 김치 용기를 담은 포집기의 headspace 내 sulfur 향기 성분 분석 - 복합필름에 흡착된 sulfur 향기 성분 분석	100
			○ 다공성 무기소재 내 이취 분해 성분의 농도와 탈취 효과와의 관계를 구명 - Zeolite 내 ZnO 농도별 복합필름의 탈취 효과 비교	100
○ 복합필름의 물리, 화학적 특성 분석 - 전자현미경, FT-IR spectrometer, Thermogravimetric Analyzer, 비표면적분석장비, 인장특성측정기, 산소투과도 측정기, 그리고 색차계를 이용한 zeolite 내 ZnO 농도별 복합필름의 물리 화학적 특성 분석	100			

<p>[2차년도]</p> <p>○ 나노/무기소재 적용 다공성 복합 필름을 이용한 lid 및 파우치 개발</p>	<p>○ 포장소재 개선사항 도출 및 수 마이크론급 무기다공체 소재(배합비) 개량 연구</p> <p>- 탈취 성능 대비 lid 및 파우치 제작 최적화 (zeolite 내 ZnO 농도별 다층필름의 흡착 능력으로 zeolite 내 ZnO 농도 결정)</p>	100
	<p>○ ZnO와 zeolite (ZnO/zeolite)를 함유한 발포시트로 제작된 lid(ZnO/zeolite 발포시트) 개발</p> <p>- 협동기관1((주) 네고팩)을 통한 발포시트 생산</p>	100
	<p>○ ZnO/zeolite 층을 포함한 다층필름으로 제작된 lid 및 파우치 개발</p> <p>- 협동기관1((주) 네고팩)을 통한 다층필름 생산</p>	100
	<p>○ Lid와 파우치 시작품 현장기술 지원</p> <p>- 다층필름 제조 시 층간 균일화 등을 개선하기 위한 최적 생산 기술 탐색 및 적용</p> <p>- 협동기관1을 통한 다층필름, 파우치, 그리고 lid 생산 입회</p>	100
	<p>○ 제작된 lid(발포시트, 다층필름)의 탈취 효과 검증</p> <p>- 김치 용기 headspace 내 sulfur 향기 성분 분석</p> <p>- 김치 용기를 담은 포집기의 headspace 내 sulfur 향기 성분 분석</p> <p>- Lid(발포시트 또는 다층필름)에 흡착된 sulfur 향기 성분 분석</p>	100
	<p>○ Lid(발포시트, 다층필름)의 물리, 화학적 특성 분석</p> <p>- 전자현미경, FT-IR spectrometer, Thermogravimetric Analyzer, 비표면적분석장비, 인장특성측정기, 산소투과도 측정기, 그리고 색차계를 이용한 분석</p>	100
	<p>○ 포장재 안전성(용출) 평가</p> <p>- 납, 카드뮴, 수은, 6가 크롬, 과망간산칼륨 소비량, 그리고 총용출량 측정</p>	100
<p>[3차년도]</p> <p>○ 나노/무기소재 적용 다공성 복합 필름을 이용한 lid 및 파우치 개발</p>	<p>○ 탈탄소재 일체형 lid 및 파우치 개발 협업</p> <p>- 협동기관 1의 탈탄소재 일체형 파우치 및 lid 완성품 제작 공정 참여</p> <p>- 탈취제 분산성 극대화 방법 개발 참여 및 전자현미경을 이용한 탈취제 분산성 확인</p>	100
	<p>○ 포장 소재의 위생 안전성 평가</p> <p>- 개발된 포장 소재의 미생물 오염도(식중독균 포함) 평가</p> <p>- 호기성 중온 세균과 진균류 오염도 및 선택배지를 이용한 식중독균 오염도 평가</p>	100
	<p>○ 현장 실증 실험을 위한 시범 수출 적용 및 개발 제품 검증 시험</p> <p>- 개발한 파우치 또는 lid 적용 포장의 김치 포장 공정 적합성 확인</p> <p>- 외부시험기관 시험 평가를 통한 탈취 성능 효과 검증</p> <p>- 기술 수요업체(김치업체)의 실제 수출 라인을 대상으로 현장 실증 시험 진행</p> <p>- 유통 중 온도 센서 프로파일 확인 및 유통 전·후 제품의 pH, CO<sub>2</sub>, 그리고 H<sub>2</sub>S 농도 등을 portable 측정기를 사용한 측정</p>	100

## 4. 목표 미달 시 원인분석

### 1) 목표 미달 원인(사유) 자체분석 내용

---

매출액, 수출액 미달 원인

- 김치 완제품 가스 팽창 테스트 기간 장기소요(25일 - 6개월)
  - 테스트 기간이 오래 걸려 매출 발생이 늦어짐
  - 공동연구기관인 주식회사 네고팩의 경영 악화로 인한 법정관리가 2023년 12월 결정되었음
- 

### 2) 자체 보완활동

\*기존 공정 보완

- 분체기 양산 시스템 구축
- 분체기 칼날 2월말 2기 완성 3월 양산

\* 개발제품 사업화

- 2024년 하반기부터 매출 발생
- 과제 확장성 기술 매출 발생
- 1/4분기부터 밀부라운, 이오나이트, 인산칼슘 분체 매출발생  
: 밀부라운 2억, 이오나이트 2억, 인산칼슘 2억
- 신선도 필름 매출발생  
: 신선도 지퍼팩 20억

#### (1) 사업화 전략

##### ○ 시장 진입 및 시장 확대를 위한 전략

- 시장에서 사용 중인 기존 제품과 개발 제품의 차별화 전략을 통해 개발 제품만의 강점을 부각하여 수요처 및 소비자의 선택을 유도함
- 제품의 수요처인 김치업체와 긴밀한 관계를 유지하여 제품 판매처 확보 및 판매량을 확대함
- 제품 판매의 사후 추적을 통해 유통 및 사용 중 발견되는 개선안에 대하여 신속한 제품 보완을 실시함
- K-food와 같은 한식의 세계화, 김치의 건강기능성 정보 등을 이용하여 국내외 마케팅에 활용함

##### ○ 개발제품 양산화 전략

- 향균력을 가진 무기 탈취제 개발 및 양산화 기술을 구축함  
: 수 마이크론급 ZnO 무기 탈취제 파우더 및 그의 마스터배치 제조공정 확립
- 탈취/향균기능을 가진 liner, lid 및 스탠딩 파우치 적용제품에 대한 장기 보관성이 확보된 개발품을 주관기관과 (수출)실증 시험을 통한 상업화를 개시함

#### (2) 투자 계획

##### ○ 제품 사업화를 위한 설비 투자 계획

- 제품 개발 시 나노 소재의 기술 개발에 필요한 장비인 나노입자 분체기, 수열합성기 설비 구축



나노입자 분체기



수열반응 합성기

- 탈취/항균기능을 가진 수 마이크론급 ZnO 합성 반응기를 pilot scale (반응조 0.5m<sup>3</sup> x 1 tank, batch생산)에서 양산규모 (반응조 2.5m<sup>3</sup> x 4 tank, 연속 생산공정)로 확장
- 또한 생산된 ZnO cluster를 수 마이크론급으로 분체하기 위한 양산용 분체기 개발 2024.3월중 양산용 분체기 시운전
- 제품 개발 및 홍보를 위한 투자 계획
  - 사업화에 따른 운용에 필요한 인력 보강 3명 신규 채용 계획
  - 전시회 참관, 제품설명회, SNS 온라인 홍보 등을 위한 투자를 계획하고 있음

### (3) 생산 계획

- 생산 가능 규모
  - 필름 (통기성 50 $\mu$ m 기준) : 1톤/day (25roll/day, 폭 800mm x 길이 1000m/roll 기준)
  - Liner용 시트 (두께 0.8T 기준) : 1톤/day (20roll/day, 폭 800mm x 길이 100m/roll, 비중 0.7~0.8 기준)
  - ※ 상향식 PE 공압출 필름압출기 (다이스  $\phi$ 500, 3 layer)



그림. 상향식 다층필름 압출공정 (Blow Inflation Film Extrusion process)

- 제품화 생산 계획
  - 시제품은 200~300kg 정도의 시제품을 생산하여 작업성, 생산성 및 품질 검사
  - 테스트를 위해 500개 수준의 샘플 (liner 및 lid)을 생산해 유통 검증 및 현장 실증 실험을 진행할 예정임
  - 수요처업체들에게 샘플 제공용으로 각 1000개씩 제공 및 홍보용으로 사용할 예정임
  - 개발 종료 이후에는 10회 정도의 제품 테스트를 통하여 그 제품을 샘플로 공급하며, 사업화 하여 양산 진행 시 수요업체들에 요청 물량에 맞춰 생산하여 보급을 목표로함

표. 제품화 진행시 생산 예상 물량

구분	단위	생산 예상 물량(2023년)
시제품	kg	200~300kg
샘플	kg	1톤 미만
양산계획	톤	2톤/day capa 유지

(4) 해외시장 진출 계획

- 2020년 하반기 (2020년 9월)에 포장용 기능성 필름에 대한 개발능력 및 생산기술의 우월성을 인정받아 중국업체와 기술제휴 및 해외시장 개척을 위하여 “남경보령포장과기유한공사”(중국 남경 소재, 자본금 200만위안)를 설립하여 기술지분 30%를 확보하였음
- 이를 바탕으로 중국 내수시장에 대한 영업거점을 확보하여 중국 포장재 시장에 진출할 예정이며, 본 개발과제를 통하여 개발된 김치포장재 해외시장을 개척하고자 함
- 수출 진행 중이거나 수출을 기획중인 김치업체를 통한 김치 포장의 판로를 확보하고, 포장 기술 홍보로 OEM/ODM 형태로 수요 업체의 맞춤형 포장 용기 제작하여 해외시장 진출의 발판을 마련하고자 함
- 공급·유통채널 확보를 통한 판로 개척시 유통사, 전시회, 네트워크, SNS 등을 활용하여 해외 판로를 개척하고자 함
  - : 전문 유통사 및 총판을 통하여 유통망, 오프라인 판매처를 적극 확대
  - : 해외 전시회를 통한 홍보 및 판매루트 개척 실시
  - : 중소기업 홍보지원사업 및 해외 마케팅 지원사업 등을 활용한 판로 확보, 해외 네트워크를 활용한 해외 파트너 확보 등
  - : 온라인 기사 및 SNS 등과 같은 홍보 수단을 이용

(5) 사업화에 따른 기대효과

[정량적 기대효과]

- 제품 사업화에 따른 매출액 3,000만원, 수출액 1,000만원, 신규 고용창출 3명
- 지식재산권 1건 및 기술이전 1건

	제품화 (건)	매출액 (백만원)	수출액 (백만원)	고용창출 (명)	지식재산권 (건)
2024년	1	50	30	1	-
2025년	1	500	200	1	-
2026년	1	1,000	500	1	-

[정성적 기대효과]

○ 경제적 기대효과

- 포장 팽창 및 파손 방지에 의한 유통, 판매 중 손실률 하락 및 대외 품질경쟁력 강화
- 외장형 탈취제 대비 포장비(재료비, 인건비, 공정) 절감으로 김치업계 원가경쟁력 제고에 기여
- 수출용 김치의 품질 확보로 국내 김치산업의 기반 확장 및 김치의 이미지 고취
- 기술력 확보를 통한 해외시장 판로 확대에 적극적인 동기 부여

○ 사회가치 기여도 및 지역 내 파급효과

- 김치 종주국으로서 품질 우위 이미지 고취
- 수출 무역수지 개선으로 인한 김치 산업의 활성화에 기여
- 김치 연관기업에 대한 매출 증대 및 고용창출 효과에 기여

### 3) 연구개발 과정의 성실성

---

연구개발 목표를 달성하고자 무기다공성 복합필름을 활용한 탈취 기능성 김치포장 소재 및 응용제품 개발과 이에 대한 사업화를 성실히 수행하였음

---

## 5. 연구개발성과의 관련 분야에 대한 기여 정도

---

### 1. 기술적 측면

- 탈취 원료의 경우 김치 냄새 저감 효과가 있는 것을 확인하였으며, 기능성 liner 및 복합필름 소재 제작에 용이한 공정성(내열성, 분산성 등)을 확보하였음. 이를 통하여 기능성 첨가제 또는 탈취 활성을 필요로 하는 다양한 분야에 응용할 수 있을 것으로 기대됨
- 2종 이상의 탈취 물질 복합 시 개별 기능성 물질의 탈취 성능을 발현시키기 위해 수행되었던 기능성 물질의 복합 기술은 향후 다양한 기능성 물질의 복합을 위한 기초자료로 활용하고자 함
- 무기물 파우더를 수 마이크론급으로 분쇄하는 기술은 다양한 기능성 복합필름 개발 시 활용하고자 함
- 탈취 물질 및 가스제어 물질을 활용한 기능성 포장 소재 제조 및 공정기술 확보는 다양한 산업의 기능성 첨가제로 적용이 가능할 것으로 판단되며, 원천기술 확보를 통한 원료의 다양한 산업군에 안정된 공급이 가능할 것으로 판단됨
- 기능성 필름을 합지 또는 적층시킨 복합 liner 제조 기술은 향후 다양한 다기능성 복합 liner 개발에 활용할 수 있음
- 개발한 기능성 liner 및 복합필름 소재의 경우 실험 분석을 통하여 제품 적용 시 김치(식품) 냄새 저감 효과가 있음을 확인하였으며, 김치뿐만 아니라 탈취 기능이 필요한 제품군에 적용이 가능할 것으로 판단됨

### 2. 산업적 측면

- 탈취 기능성 물질(원료)의 성능향상기술, 포장 소재화 기술, 응용제품 제작 기술의 확보는 다양한 분야(식품 및 의약품 포장소재분야 등)로의 전개가 가능한 기술로써 복합소재 개발을 위한 핵심기술로 적용될 것으로 기대됨
- 김치 포장의 현장 실증 연구결과는 수출시장 개척을 위한 유통 기술 개발을 위한 자료로 활용하고자 함
- 개발한 탈취 기능성 포장 소재의 경우 관심을 표명하고 있는 실용화 가능업체 및 제품군을 검토하여 기술실시 및 제품화를 실시할 예정이며, 이는 다양한 제품군에 적용 및 부가가치를 극대화하여 생산자의 소득증대에 기여할 것으로 판단됨

---

### 3. 학문적 측면

- 본 연구를 통하여 논문 8편 게재 및 학술발표 12건을 달성하였으며, 이를 통해 기능성 포장분야 발전에 기여하였음
- 

## 6. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획

---

< 연구개발성과 활용계획표 >

구분(정량 및 정성적 성과 항목)		연구개발 종료 후 5년 이내
특허등록	국내	2건
	국외	-
	계	2건
사업화	제품화	2 건
	매출액	1,550 백만원
	수출액	730 백만원
	고용창출	3 명

---

#### 주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품기술개발사업 <김치의 수출 경쟁력 강화를 위한 탈취 포장소재 개발 및 제품화> 사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 <김치의 수출 경쟁력 강화를 위한 탈취 포장소재 개발 및 제품화> 사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.