

발간 등록번호

11-1543000-001877-01

가스투과 제어 및 탈취 기능이 복합화된 김치포장용 친환경 비천공 필름개발 최종보고서

2017. 11. 06.

주관연구기관 / 대륜포장산업(주)

협동연구기관 / 한국생산기술연구원,
세계김치연구소

농림축산식품부

2. 제출문

제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “가스투과 제어 및 탈취 기능이 복합화된 김치 포장용 친환경 비천공 필름 개발”(개발기간 : 2014. 8. 1. ~ 2017. 7. 31.)과제의 최종보고서로 제출합니다.

2017. 8. 31.

주관연구기관명 : ㈜대룡포장산업

(대표자) 김 영 한



협동연구기관명 : 한국생산기술연구원

(대표자) 이 성 일



협동연구기관명 : 세계김치연구소

(대표자) 하 재



주관연구책임자 : 김 영 재

협동연구책임자 : 황 기 섭

협동연구책임자 : 유 승 란

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 열람에 동의합니다.

3. 보고서 요약서

보고서 요약서

| | | | | | |
|---|---|--|----------------------------|------------------|--|
| 과제고유번호 | 114008 | 해당 단계 연구 기간 | | 단계 구분 | (해당단계)/ (총 단계) |
| 연구사업명 | 단위사업 | 농식품기술개발사업 | | | |
| | 사업명 | 고부가가치식품기술개발사업 | | | |
| 연구과제명 | 대과제명 | (해당 없음) | | | |
| | 세부과제명 | 가스투과 제어 및 탈취 기능이 복합화된 김치 포장용 친환경 비천공 필름 개발 | | | |
| 연구책임자 | 김영재 | 해당단계 참여 연구원 수 | 총: 16명 내부: 16명 외부: 명 | 해당단계 연구개발비 | 정부: 250,000천원 민간: 83,334천원 계: 333,334천원 |
| | | 총 연구기간 참여 연구원 수 | 총: 48명 내부: 48명 외부: 명 | 총 연구개발비 | 정부: 750,000천원 민간: 250,002천원 계: 1,000,002천원 |
| 연구기관명 및 소속부서명 | (주)대룡포장산업 한국생산기술연구원 지능형청정소재그룹 세계김치연구소 산업기술연구단 | | | 참여기업명: (주)대룡포장산업 | |
| 위탁연구 | 연구기관명: 없음 | | | 연구책임자: - | |
| 요약(연구개발성과를 중심으로 개조식으로 작성하되, 500자 이내로 작성합니다) | | | | 보고서 면수: 381 | |

4. 국문 요약문

| | | 코드번호 | D-01 | | | |
|---------------------------|--|-------|------|----|-------|--|
| 연구의 목적 및 내용 | <ul style="list-style-type: none"> ■ 김치의 유통 과정에서 발생하는 가스(CO2 등)의 투과량 제어와 외부로 유출되는 고유 냄새의 제거 기능이 복합화된 김치 포장용 친환경 비천공 필름 개발 <p>[제1세부]</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 비천공 레이저 가공기술을 이용한 김치 포장용 탈취 기능이 부여된 숨 쉬는 친환경 필름 개발 <p>[제1협동]</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 비석유계 천연재료를 포함하는 저가형 소재 및 김치의 이취 방지 시스템 개발 <p>[제2협동]</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 김치 이취성분 탈취물질 발굴 및 친환경 비천공 필름의 김치 적용 최적화 연구 | | | | | |
| 연구개발성과 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ 비석유계 천연물질을 포함하는 비천공 레이저 기술 상용화 및 연속 공정 제조 기술 개발 ▪ 재질사양으로 PET12μm+ ink + A.C+PE15μm+ A.C+ AL6μm+PE15μm+ A.C+ 비석유계원단+ A.C+ LLDPE35μm(김치포장지 400~500g 파우치) 구성 ▪ 천연소재 적용 탈취 필름을 적용한 김치 포장 다층 필름 개발 ▪ 탈취 기능 김치 포장 필름으로 PET12+ A.C+ PE20+ AL6+ A.C+ PE20μm 합지 ▪ 비석유계 천연물질 원단 4가지와 일반 원단LLDPE , 총 5가지 원단을 가지고 연구를 진행함, 레이저 비천공 목표투과도 6,000cc, 8,000cc, 10,000cc 총 3가지로 설정하여 레이저 비천공에 적합한 투과도를 연구 ▪ 개발된 기술을 바탕으로 다양한 grade(20,000 cc, 30,000 cc, 40,000 cc 투과도)의 시작품 제작 ▪ 비석유계 바이오매스 개질을 통한 범용 수지 내 분산성 및 물성 개선 연구 수행 ▪ 천연 소재를 활용한 탈취 기능 복합화 필름 제조 기술 개발 ▪ 무가공, 레이저 가공, 비석유계, 탈취 기능의 다층 필름들의 물성 분석 ▪ 각 다층 필름으로 제조된 시제품의 이화학적, 미생물학적, 관능적 발효특성 분석 ▪ 시간에 따른 비천공 가공 및 무가공 필름의 팽창 여부 분석 | | | | | |
| 연구개발성과의 활용계획 (기대효과) | <ul style="list-style-type: none"> ▪ 본 연구개발과제를 통하여 개발된 기술을 바탕으로 국내 김치 제조 기업들의 상용화 요구가 있고, 다양한 접촉을 시도하고 있음 ▪ 본 연구팀은 본 기술 개발 결과물의 최종 유통 안전성 확보를 위해, 타국의 수출용 컨테이너에 김치를 포장하여 적재 및 배송 중이며, 이 결과를 바탕으로 김치 제조 기업에 김치 포장재를 상용화할 계획임 ▪ 타 식품 분야 및 의약품 등의 포장재 적용 기술 확보로 추후 시장 확대 계획 | | | | | |
| 중심어 (5개 이내) | 레이저 가공 | 가스투과도 | 비석유계 | 탈취 | 김치 포장 | |

5. 영문 요약문

< SUMMARY >

| | | 코드번호 | D-02 | | |
|--------------------------|--|------------------|----------------------|-----------|---------------------|
| Purpose& Contents | <ul style="list-style-type: none"> ■ The control of generated gas (CO₂) permeability during Kimchi's distribution and development of eco-friendly Kimchi packaging non-perforated films with Kimchi's smell deodorization <p>[Supervisor]</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Development of eco-friendly Kimchi packaging non-perforated films with functions of gas permeation control and kimchi smell deodorization <p>[1st cooperation]</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Development of low materials with non-petrochemical and deodorization system to Kimchi smell <p>[2nd cooperation]</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Discovering of deodorant to Kimchi smell contents and optimization of eco-friendly Kimchi packaging non-perforated films as Kimchi storage | | | | |
| Results | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Commercialization of non-perforated laser technology and development of continuous process manufacturing technology ▪ Developed kimchi packaging multilayer film with deodorant film applied with natural materials ▪ Performed research with 4 kinds of natural materials and 5 kinds of LLDPE ▪ The studies of 3 kinds of gas permeability films as 6,000cc, 8,000cc, and 10,000cc through laser treatment ▪ Improvement of dispersibility and physical properties in general-purpose resin through natural biomass modification ▪ Development of deodorizing composite film manufacturing technology utilizing natural materials ▪ Analysis of physical properties of multi-layer films with non-treatment, laser treatment, natural materials, deodorant ▪ Analysis of physicochemical, microbiological, and sensory fermentation characteristics of prototype film | | | | |
| Expected Contribution | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Through this research and development project, demand for commercialization from domestic kimchi manufacturing companies ▪ In order to secure the distribution safety, shipping and loading kimchi into containers for export to other countries, and the plan to commercialize kimchi package materials to kimchi manufacturing companies based on these results ▪ The plan to apply for packaging materials of other foods and pharmaceuticals | | | | |
| Keywords | laser treatment | gas permeability | natural materials | deodorant | Kimchi packaging |

6. 영문목차

< Contents >

| | |
|--|-----|
| 1. Outline of Research and Development Project | 1 |
| 2. Status of technology development in domestic and overseas | 6 |
| 3. Research content and results | 8 |
| 4. Achievement of goal and contribution to related field | 347 |
| 5. Plan to use research results | 352 |
| 6. Overseas Science and Technology Information | 353 |
| 7. Security rating of R & D achievement | 353 |
| 8. Research facilities registered in the NTIS | 353 |
| 9. Implementation of safety measures in laboratories | 354 |
| 10. Representative Research Results of R & D Projects | 355 |
| 11. Etc. | 355 |
| 12. Reference | 356 |

7. 본문목차

< 목 차 >

| | |
|---|-----|
| 1. 연구개발과제의개요 | 1 |
| 2. 국내외 기술개발 현황 | 6 |
| 3. 연구수행 내용 및 결과 | 8 |
| 4. 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 | 347 |
| 5. 연구결과의 활용계획 등 | 352 |
| 6. 연구과정에서 수집한 해외과학기술정보 | 353 |
| 7. 연구개발성과의 보안등급 | 353 |
| 8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비현황 | 353 |
| 9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전조치 이행실적 | 354 |
| 10. 연구개발과제의 대표적 연구실적 | 355 |
| 11. 기타사항 | 356 |
| 12. 참고문헌 | 356 |

<별첨> 자체평가의견서

1. 연구개발과제의 개요

| | |
|------|------|
| 코드번호 | D-03 |
|------|------|

1절. 연구개발 목적

1. 김치의 유통 과정에서 발생하는 가스(CO2 등)의 투과량 제어와 외부로 유출되는 고유 냄새의 제거 기능이 복합화된 김치 포장용 친환경 비천공 필름 개발

가. 제1세부

(1) 비천공 레이저 가공기술을 이용한 김치 포장용 탈취 기능이 부여된 숨 쉬는 친환경 필름 개발

나. 제1협동

(1) 비석유계 천연재료를 포함하는 저가형 소재 및 김치의 이취 방지 시스템 개발

다. 제2협동

(1) 김치 이취성분 탈취물질 발굴 및 친환경 비천공 필름의 김치 적용 최적화 연구

2절. 연구개발의 필요성

1. 김치 포장의 국내외 현황 및 문제점

가. 국내 김치 연평균 증가율은 최근 6년 (2006-2012년) 금액 기준으로 2.3%증가, 물량 기준으로 0.9% 감소했으며, 이 중 상품김치 시장규모의 연평균 증가율은 금액 기준으로 5.6%, 물량 기준으로 3.5% 증가한 반면, 자가 제조 김치는 금액 기준 0.3%, 물량 기준 3.3% 감소하여 자가 제조 보다 상품김치 소비가 늘어나는 추세를 보임

나. 상품김치 시장규모는 2012년도 금액 기준 1조 1,982억원(상품화율: <50%)으로, 상당히 높은 잠재적 성장 가능성이 있음

다. 김치는 유통 과정 중에도 발효가 계속 이루어지며, 이에 따라 김치 포장 내에서 압력 변화 발생과 이취 문제 발생이 일어남

라. 이에, 유통과정 중 김치 포장이 높은 압력을 견디지 못해 포장 불량 발생되고 있으며, 이러한 문제점을 해결하기 위한 다양한 기술 개발이 이루어지고 있음

2. 연구개발의 필요성

가. 전 세계적으로 식품산업이 발달함과 동시에 식품의 맛과 질에 대한 소비자의 요구 증대

나. 전반적으로 식품의 종류가 다양해지고 소비자의 식품에 대한 기호가 증가되고 있음

다. “한식의 세계화”를 달성하기 위하여 해외 현지 및 국내 등 어디서나 우리나라 식품을 선택할 수 있도록 식품의 차별화가 필요한 시점

라. 우리나라 대표적 발효식품인 김치는 근래에 들어 식품 산업이 발달함에 따라 과거 집에서 담가 먹던 김치 등의 발효식품은 식품 가공업체에 의해 대량생산되어 싼 가격에 마트 등에서 손쉽게 구입가능할 수 있게 되었음

- 마. 현대 사회는 맞벌이 부부의 증가, 핵가족화 등 사회적 환경의 변화로 소비자들도 편하고 값싼 가공식품을 원하며 그 양도 해마다 증가하는 추세임
- 바. 이와 더불어 김치의 포장과 관련된 문제가 지속적으로 보도되고 있음

표 2. 최근 김치포장의 문제로 인한 언론 보도 목록

| | 기사 내용 | 언론매체 | 기사게재일 |
|---|---|--------|------------|
| 1 | 조마조마한 김장김치 택배 | e-수원뉴스 | 2011.11.24 |
| 2 | 우체국마다 김치테러 소동, 부실포장 틈 발효가스 터져 - 인천·경기지역 우편집중국 매일 소포 수습개씩 재포장 | 기호일보 | 2011.11.24 |
| 3 | 김장김치 택배 배송, 한 바탕 전쟁 - 발효로 포장 찢어져 국물 뚝뚝, 현장 고충 커 | 이코노미세계 | 2011.11.25 |
| 4 | 택배 업체, 김치 폭탄과의 전쟁 | KBS | 2011.11.29 |
| 5 | 김치국물이 뚝뚝... 불량포장 '소포와 전쟁' | 중부매일 | 2011.11.30 |
| 6 | 포장터져 국물 줄줄 김장김치 택배 비상 - 발효가스로 김치 터져 우체국등 '전쟁' | 충청투데이 | 2011.12.01 |

- 사. 이에 다음과 같은 김치 포장재의 특성 요구가 증대되고 있으며, 다음의 요구에 대한 필요성을 인지하여 본연구팀은 본 과제를 수행하고자 함
 - 아. 김치 포장 후 유통과정 중 계속적으로 이루어지는 발효로 인해 이산화탄소가 발생하여 포장 내 압력이 증가하는 현상을 조절할 수 있는 기술 개발 필요
 - 자. 기체는 투과되고 액체는 차단되는 숨 쉬는 전통용기 기능을 갖는 포장재 개발 필요
 - 차. 숨 쉬는 친환경 필름의 정의는 고분자 필름의 가스 투과성을 이용하여 천공 또는 비천공에 의해 내부와 외부 사이의 가스가 투과되고, 기존 석유계 화학물질인 고분자 사용을 일부 비석유계천연물질로 대체하여 석유계 화학물질의 사용을 줄인 것을 의미함
 - 카. 온라인 판매 급등으로 인한 택배 유통 시 발생가스의 원활한 배출과 파손을 방지하는 기능성 포장재의 개발 필요
 - 타. 유통 시 문제시 되고 있는 김치 냄새 탈취 기능을 가진 김치 포장재 개발 필요
 - 파. 탈취 기능을 첨부하여 새어나오는 김치 냄새로 인한 불쾌감을 없애고 김치 유통을 원활히 함
 - 하. 본 과제 완료 후 개발 제품은 많은 영세업체에서 해결하지 못하는 포장재 문제를 해결함으로써 그 수요 증대가 기대됨

3. 본 과제의 주요 내용

- 가. 본 과제는 제1세부(주관기관)인 대룡포장산업(주)에서 김치의 포장 후 김치 발효에 의한 포장재 내 생성되는 이산화탄소에 의한 압력 팽창을 포장재 필름의 레이저 식각을 통하여 비천공 숨 쉬는 필름으로 문제시되던 포장재 팽창을 해결하고자 함
- 나. 비천공 기술은 기존 천공 필름이 갖는 액체가 새나오는 단점을 개선하여, 가스 배출은 증대시키고, 액상은 투과하지 않도록 하는 기술이며, 본 과제에서는 이산화탄소 투과도

가 5,000±1,000 cc/m²·day를 목표로 함

- 다. 제1세부에서 개발된 비천공 레이저 가공 필름으로 김치 포장 후 김치 발효와 포장재 내의 대기조성, 압력 변화 등에 대한 자료 수집을 위해 제1협동기관인 세계김치연구소에서 이와 같은 연구를 수행할 예정임
- 라. 제1협동기관인 세계김치연구소에서는 김치 발효 영향뿐만 아니라, 배기된 가스를 통해 새어나오는 김치 냄새를 분석하여, 김치 포장 필름 제품화 시 문제시 되던 냄새에 대한 정보를 확보하고자 함
- 마. 숨 쉬는 비천공 필름에 의해 배기된 가스 중 김치 냄새로 인한 불쾌감을 줄이기 위하여 제2협동기관인 한국생산기술연구원에서 탈취재가 코팅된 탈취 기능의 필름 개발을 통하여 제1세부에서 이 필름의 비천공 레이저 가공한 후 열접합을 통해 기능 부여를 하고자 함
- 바. 제2협동기관은 탈취 기능뿐만 아니라 비석유계 천연물질을 필름 제조 시 마스터배치에 도입하여, 석유계 물질인 고분자의 사용량을 줄여, 친환경적인 김치 포장재용 필름을 제조하고자 함
- 사. 제1세부는 제1협동의 연구결과와 제2협동의 기술 개발결과를 바탕으로 비천공 레이저 가공 필름으로 숨 쉬는 포장재 개발 및 이와 탈취 기능이 부가된 친환경 포장재 필름을 제조하고자 함
- 아. 이취 기능은 김치가 발효하며 나타나는 산성의 고유 냄새가 비천공 필름의 가스 투과에 의해 배출 될 때, 탈취 코팅 필름을 이용하여 냄새 분자를 중화하거나 또는 흡착함으로써 외부로의 이취를 없게 하는 기능임

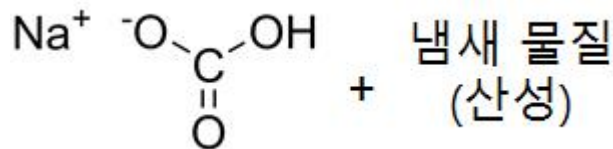


그림 3. 베이킹 소다의 냄새 탈취 과정 중 발생하는 중화반응의 예

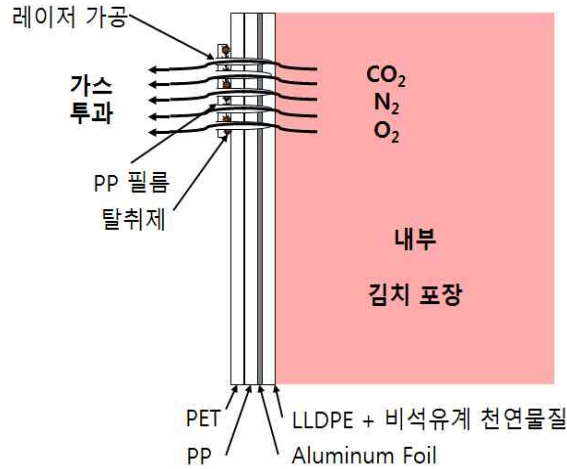


그림 4. 본 과제에서 수행하고자 하는 최종 김치 포장 필름의 모식도

3절. 연구개발 범위

1. [제1세부]

- 가. 김치 포장용 상용 범용 수지 필름을 이용한 숲 쉬는 필름 제조를 위한 비천공 레이저 가공 기술 개발
- 나. 비천공 레이저 가공 수, 넓이, 깊이 등 분석을 통한 김치 포장재 내 가스 배기 최적화
- 다. 상용 범용 수지 필름을 이용한 불량률 감소 및 양산 속도 최적화
- 라. 김치 포장용 비석유계 천연물질 포함 필름을 이용한 숲 쉬는 필름 제조를 위한 비천공 레이저 가공 기술 개발
- 마. 비천공 레이저 가공 수, 넓이, 깊이 등 분석을 통한 김치 포장재 내 가스 배기 최적화
- 바. 탈취제가 코팅된 필름의 비천공 레이저 가공 기술개발
- 사. 비석유계 천연물질 포함 비천공 레이저 가공 필름의 상용화 기술 최적화 및 개발
- 아. 탈취기능 천공 또는 비천공 레이저 가공 필름 제조 기술 개발
- 자. 김치 포장용 비석유계 천연물질 필름의 비천공 레이저 가공 필름의 양산을 위한 시작품 제작

2. 제1협동

- 가. 비석유계 천연재료인 바이오매스 소재와 범용수지의 그래프트 결합 형성 연구
- 나. 비석유계 천연재료 함량 증대를 위한 고분산 마스터배치 제조 연구
- 다. 비석유계 천연재료와 범용수지의 마스터배치 요구물성 평가 연구
- 라. 김치 포장용 필름 제조를 위한 비석유계 천연재료 마스터배치 최적화 및 필름 제조 기술 연구
- 마. 김치 포장용 탈취 기능 적합 소재 조사 및 이들의 평가
- 바. 범용 수지 필름에 김치 포장용 탈취 기능 소재의 코팅 기술 개발

- 사. 비석유계 천연재료를 포함하는 비천공 필름 제조를 위한 마스터배치 최적화 및 양산화
- 아. 천연탈취제의 비천공 필름 코팅을 위한 천연탈취제 조성 및 코팅 두께 최적화
- 자. 비석유계 천연재료 마스터배치를 이용한 비천공 필름과 천연탈취제가 코팅된 비천공 필름의 열접착 공정 개발

3. 제2협동

- 가. 기존 무 가공 필름의 김치 포장재 적용 김치 발효에 따른 김치 포장재 내의 대기 조성 및 압력 변화 연구
- 나. 비천공 레이저 가공 필름으로 포장된 김치의 발효 패턴 연구
- 다. 탈취제 연구에 필요한 김치 고유 냄새의 구성 성분 파악 및 정량화 연구
- 라. 다양한 천연물질을 이용하여 김치냄새 탈취 성분 물질 발굴
- 마. 탈취제 적용 소재의 냄새 중화도 측정 연구
- 바. 비석유계 천연물질 무 가공 필름의 김치 포장재 적용 김치 발효 특성 연구
- 사. 탈취제 코팅 비석유계 천연물질 가공 필름의 냄새 중화도 측정
- 아. 김치포장 적용을 위한 최적 탈취제 용량 및 형태 최적화 연구
- 자. 개발 포장재를 이용하여 관능평가 등을 통한 포장 김치의 품질 유지 기한 설정 연구

2. 국내외 기술개발 현황

| | |
|------|------|
| 코드번호 | D-04 |
|------|------|

| 1. 국내외 기술개발 현황 | | |
|---|-----------|------------------|
| 표 1. 국내/외 특허 출원 현황 | | |
| 지식재산권명 | 지식재산권출원인 | 출원국/출원번호 |
| 김치제품의 팽창방지 포장방법 | 한국식품개발연구원 | KR/1019990031735 |
| 압력발생 및 부피팽창을 완화시키는 김치의 포장방법 | 최홍식, 이동선 | KR/1019990015324 |
| 김치포장용 배기성 포장 백 | (주)한진피앤씨 | KR/1019990073481 |
| 발효식품 포장용 합성수지재 봉지 | 조순철 | KR/1020050125122 |
| 발효식품 포장재의 팽창방지를 위한 통기조절장치 | 최홍식 | KR/2020000027952 |
| <p>가. 한국식품개발연구원의 특허 기술은 내포장에 가스 투과성이 우수한 플라스틱 필름을 사용하고, 외포장에 차단성이 우수한 플라스틱을 사용하여 경우에 따라 미세 기공을 내포장 및 외포장에 가공하는 기술로서, 필름 사용량의 증가로 석유계 플라스틱 사용이 증가할 뿐만 아니라, 가격이 높을 것으로 판단되며, 미세 가공기술은 천공의 형태임에 따라 액상의 유출 가능성이 있음</p> <p>나. 최홍식과 이동선의 특허 출원 기술은 포장 내에 제오라이트, 활성탄 또는 실리카 겔을 첨가하는 방법으로써 이들은 투과성이 높은 필름에 투입되어 밀봉된 형태임, 이러한 기술의 문제점은 충격에 의해 가스 흡착제 밀봉재가 파손되면, 김치 내 이물이 혼입되는 결과를 초래하게 됨</p> <p>다. (주)한진피앤씨의 특허 기술은 탄산칼슘 등의 무기물을 고분자와 혼입하여 필름을 제조한 후 연신시켜 무기물로 하여금 가스를 배출하는 기술로서, 필름 제조 후 두께 평탄도가 균일하지 않을 가능성이 있으며, 필름의 연신은 중소기업에서 가공할 수 없는 장비를 사용해야하는 문제점이 있음</p> <p>라. 이 외의 기술에서는 이산화탄소 가스흡수제가 쓰이고 있으나, 수작업에 의한 불필요한 인건비와 포장비용의 투입으로 김치 포장 공정비용 상승</p> <p>마. 소비자가 가스흡수제가 장착된 포장재의 개봉 시 가스흡수제가 파손되어 이물질이 유입되고 있는 경우가 발생하여 식품이외의 이물질 기피현상 발생</p> <p>바. 이산화탄소 가스흡수제의 제한적 가스흡수력 때문에 유통이나 수출 중 유통기한 한계가 있음</p> <p>사. 최근 대부분의 특허 기술은 포장 필름 내의 특정 압력 이상의 가스를 배기 시키는 포장용기의 구조 설계 관련 기술과 발효과정에 대한 기술임</p> | | |



그림 5. 시중 포장 김치의 실제 포장의 다양한 예

- 아. 배기가스 중 탈취 관련 기술 접목 사례는 없는 실정이며, 모두가 석유계 고분자 물질을 이용하여 개발된 기술임
- 자. 일부 기술에서는 필름을 이용하여 가스를 배기하는 기술을 보이고 있으나, 탈취 기능에 대한 기술 보완이 필요하며, 기타 기술과 같이 석유계 고분자로만 이루어진 기술임
- 차. 김치의 청량감을 유지하기 위해서 일정량의 이산화탄소 유지 가능 필요
- 카. 이산화탄소 가스를 효과적으로 배출시키고 탄산배출 억제기능이 있는 미세기공 김치 포장재의 개발 시도가 있으나 대중화에는 이르지 못함

3. 연구수행 내용 및 결과

| | |
|------|------|
| 코드번호 | D-05 |
|------|------|

1절. 1차년도 연구개발 수행 내용 및 결과

[제1 세부] : (주)대릉포장산업

(1) 연구목표

- 김치 포장용 상용 범용 수지 필름을 이용한 숨 쉬는 필름 제조를 위한 비천공 레이저 가공 기술 개발
- 비천공 레이저 가공 수, 넓이, 깊이 등 분석을 통한 김치 포장재 내 가스 배기 최적화
- 상용 범용 수지 필름을 이용한 불량률 감소 및 양산 속도 최적화

(2) 연구내용

1. 김치 포장용 상용 필름을 이용한 숨 쉬는 필름 제조를 위한 비천공 레이저 가공 기술 개발

가. 현재 김치 포장 필름의 가공 기술 개발

- 현재 김치 포장용 상용 필름의 구성으로 PET+PE+AL+PE+LLDPE 복합 재질과 LLDPE, PE 단일 재질 총 3가지 구성



그림 6. 복합재질 김치 포장 사례

그림 7. 단일 재질 김치 포장 사례

1) 상층 상용 필름의 나노초 펄스 레이저를 이용한 비천공 가공 연구

가) 레이저의 강도, 조사 시간 등에 따른 상용 필름의 식각 형상 분석



그림 8. 나노초 레이저(355nm 파장, 20kHz 반복률, 25ns 펄스폭) 장비, 30 μ m 두께의 필름에 깊이 10-20 μ m, 직경 5-20 μ m 크기의 원형 홈을 가공하는 기술

나) 레이저 펄스 폭에 따른 단일 필름 가공 특성 분석

- 레이저 펄스 폭[Pulse width]에 따른 나노초 펄스 레이저를 이용하여 단일 필름 미세 홈 가공 특성을 비교 분석함. / 형상 분석 장비 SEM [주사전자현미경] 측정

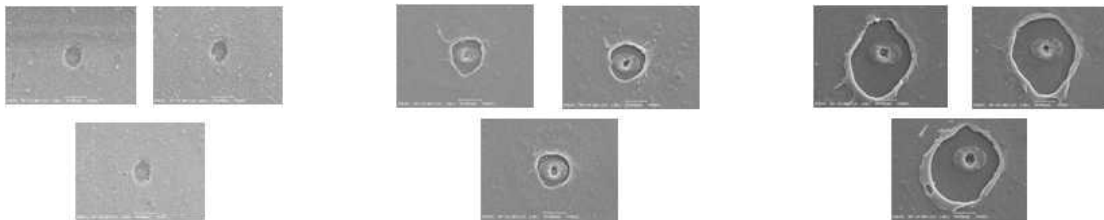


그림 9. PP 단일재질 30 μ m/1펄스 PP 단일재질 30 μ m/2펄스 PP 단일재질 30 μ m/3펄스

- 나노초 레이저 단일 PP 30 μ m재질 펄스별 확인 시 PP 30 μ m 2.3펄스 형상 천공, 1 펄스 비천공 가공으로 나타남
- PP 30 μ m단일 재질 1펄스 비천공 가능성 확인 가능
- 레이저 펄스 폭[Pulse width]에 따른 나노초 펄스 레이저를 이용하여 다층필름]PET+AL+LLDPE] 미세 홈 가공 특성을 비교 분석

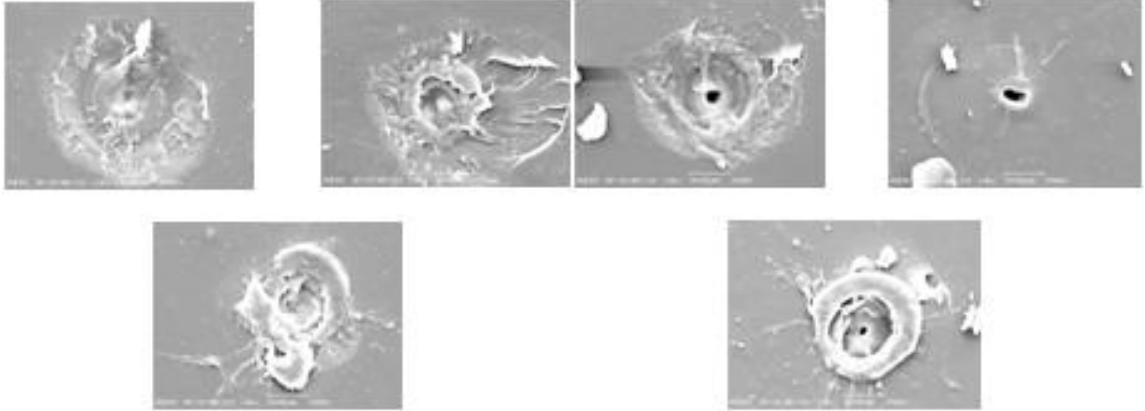
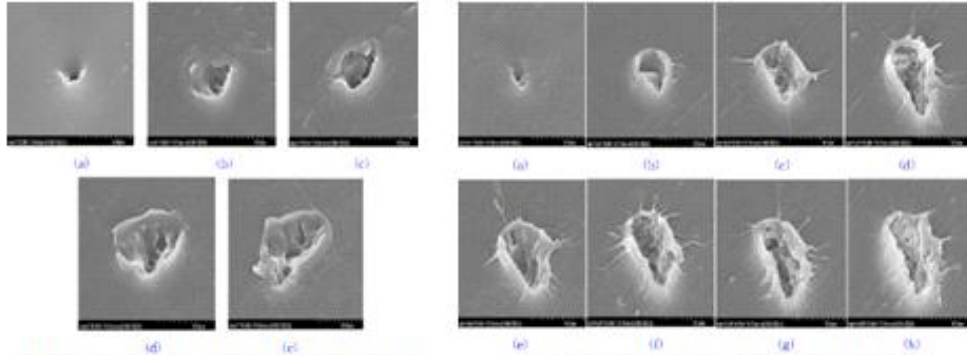


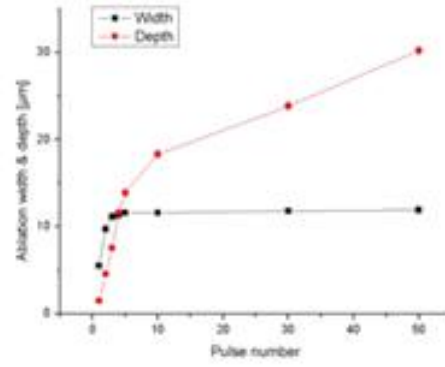
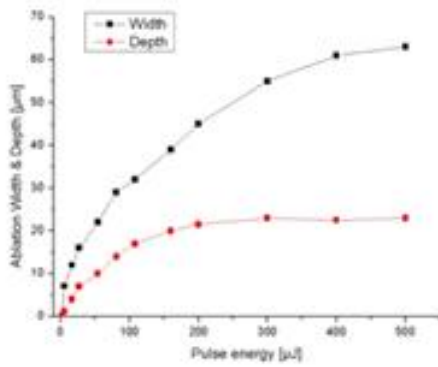
그림 10. 다층 PET+AL+LLDPE 123 μm / 12펄스 다층 PET+AL+LLDPE 123 μm /16펄스

- 복합재질 나노초 레이저 가공 12펄스, 16펄스 가공 형상이며, 16펄스 SEM 촬영 사진 확인 시 천공되었으며, 12펄스 SEM 촬영 사진 확인 시 비천공 가공으로 나옴
- 복합재질 또한 비천공 가공 가능성 확인 가능
- 나노초 레이저 펄스 에너지와 펄스 개수에 따른 단일필름 홈[폭, 깊이] 특성을 연구



나노초 펄스 에너지에 변화에 따른 미세 홈 변화

나노초 펄스 개수 변화에 따른 미세 홈 변화



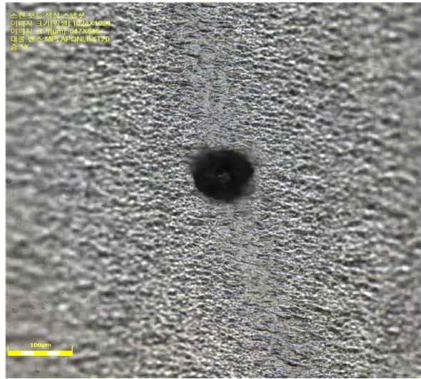
나노초 펄스 에너지에 따른 미세 홈 가공 특성

나노초 펄스 개수에 따른 미세 홈 가공 특성

그림 11. 나노초 레이저 펄스 에너지의 따라 hole 폭 과 깊이의 특성 확인

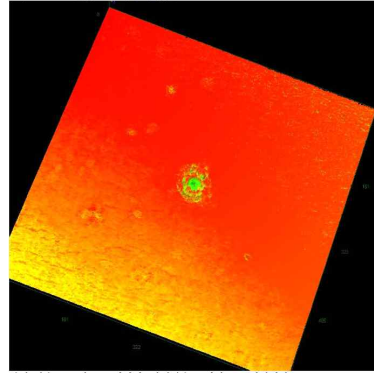
- 나노초 펄스 에너지의 대한 연구 자료이며 각각의 펄스별 에너지의 변화에 따른 미세 홈 폭 변화와 깊이 모습을 볼 수 있으며, 펄스 개수 따라 Hole 깊이가 변화하는 모양 확인
- 나노초 레이저 펄스 복합 재질[PET+AL+LLDPE 123 μm] 홈[폭,길이] 연구

원찰결과
그림-1. 원공부위의 확대관찰 (427 배)



원공 부위의 지름은 약 90µm로 추정됩니다.

그림-2. 표면 원형 3D, 위에서 원형



높이 값수록 빨간 표시이며, 아래 값수록 낮은 표시입니다.

그림 12. 전자현미경 427배 촬영 및 열화상 카메라 측정 사진

- 복합필름 PET+AL+LLDPE 123 µm 나노초 레이저 6펄스 가공하여 단면촬영 내용
- 레이저 6펄스 전자현미경 Hole 크기 90 µm 추정이 되며, 열화상 카메라 측정 확인 시 빨간 부분은 필름 부분이며, 초록색 부분은 레이저 가공을 의미함

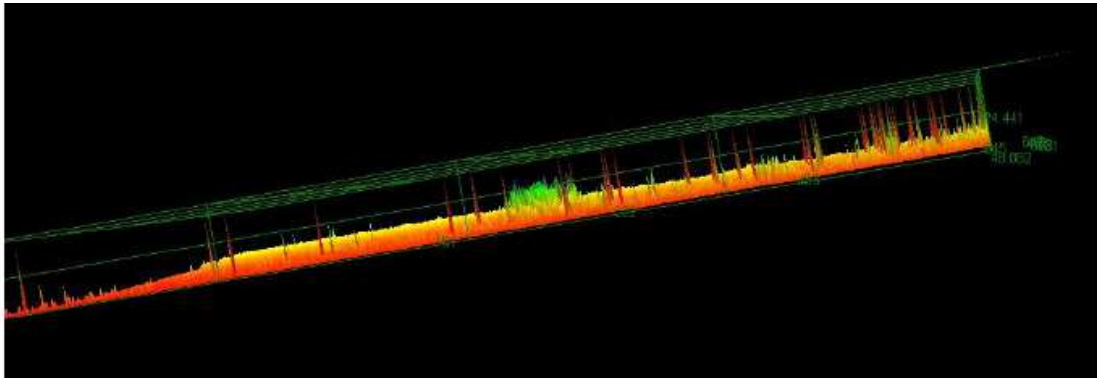


그림 13. 복합필름[PET+ AL+ LLDPE] 단면 촬영, 비천공 가공 형상,

- 필름의 두께를 확인할 수 있으며, 초록색 형상 분석 시 중간층까지 가공이 된 것으로 보여짐
- 레이저의 조사량에 따라 형성된 식각 정도를 바탕으로 산소, 이산화탄소 등 가스의 투과도 측정

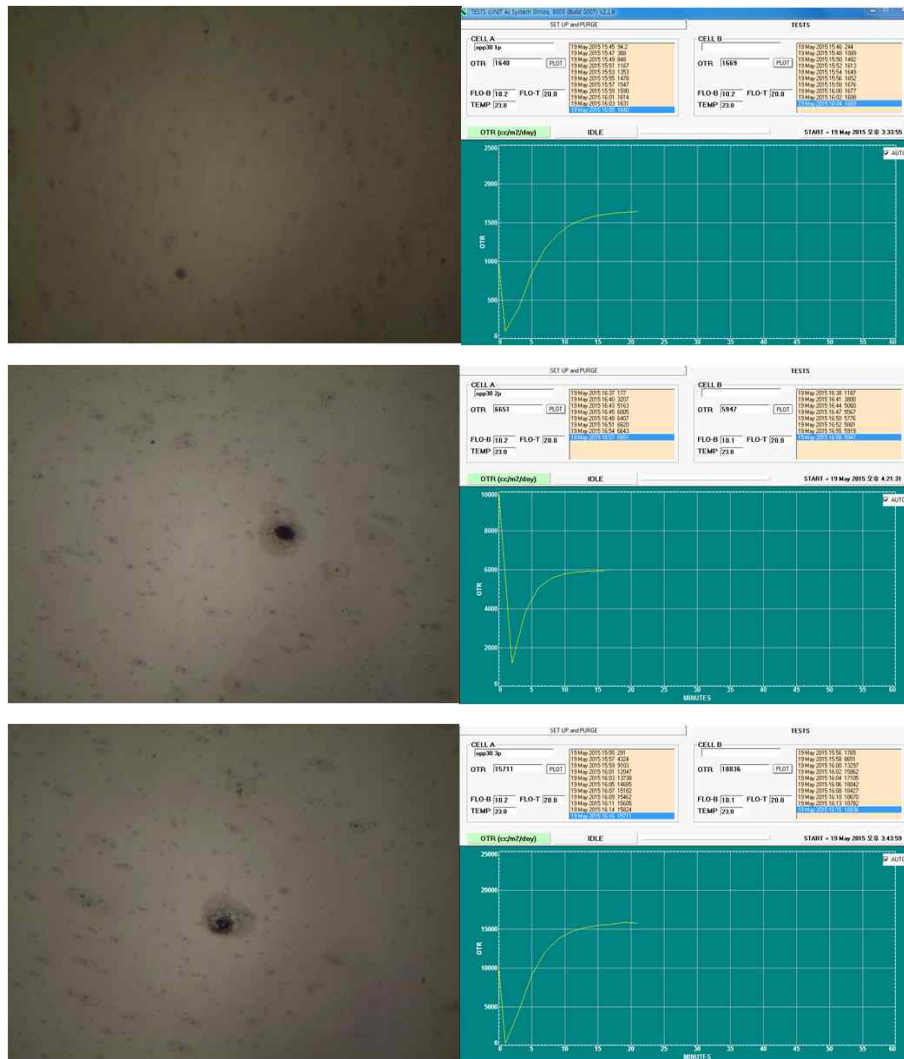


그림 14. PP 단일 30 μm 펄스별 hole 형상 및 산소투과도 내용. (상) PP 단일 30 μm /1펄스/산소투과도 1,600 cc , (중) PP 단일 30 μm /2펄스/산소투과도 6,000 cc, (하) PP 단일 30 μm /3펄스/산소투과도 17,000 cc.

- PP 30 μm 단일재질 자체 산소투과도 1,300-1,500 cc 형성이 되어있으며, hole 형상과 산소투과도 측정 data 확인 시 레이저 1펄스 산소투과도 1,600 cc, SEM 촬영형상 종합적으로 관계 분석 시 단일 PP 30 μm 비천공 가공으로 예측
- 김치 포장 내의 압력 변화에 따른 산소, 이산화탄소 등 가스의 투과도 측정

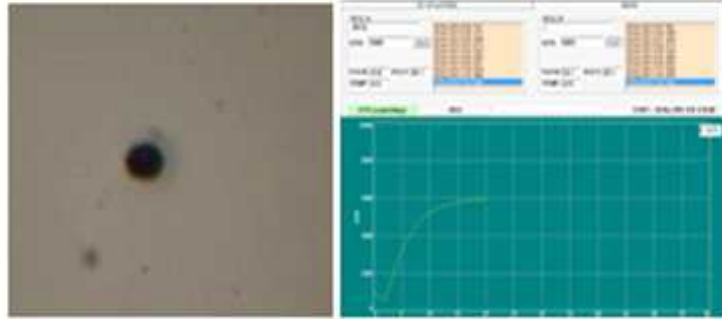
2. 비천공 레이저 가공 수, 넓이, 깊이 등 분석을 통한 김치 포장재 내 가스 배기 최적화

가. 레이저 비천공 가공에 따른 가스 배기 최적화

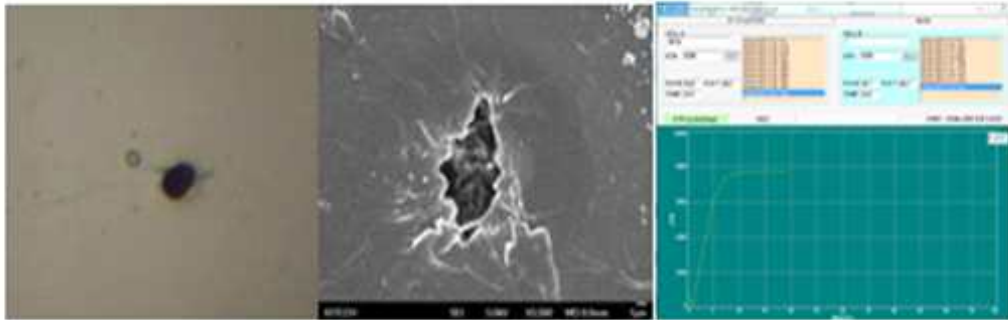
- 비천공 레이저 가공된 필름을 김치 포장재로 활용하여 김치 포장 후 포장재 내

의 압력 변화 조사

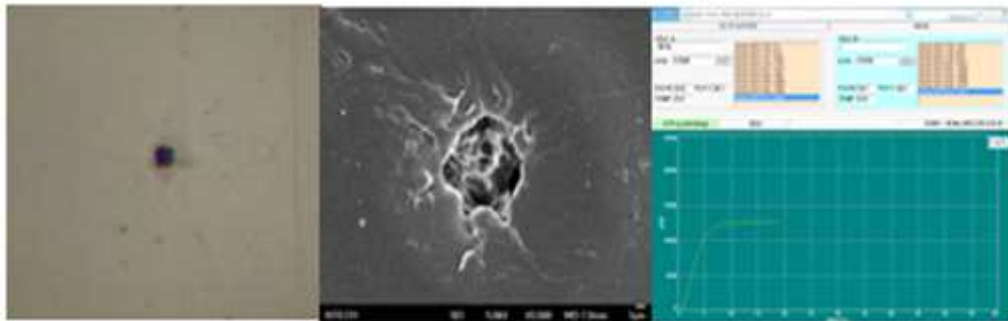
- 비천공 레이저 가공 수, 넓이, 깊이 등에 따른 김치 포장 후 포장재 내의 압력 변화 조사로 최적 레이저 가공 기술 개발
- 나노초 레이저 펄스별 단층 필름[LLDPE 50 μm] 연구 / 측정장비 광학현미경, 산소투과도, SEM



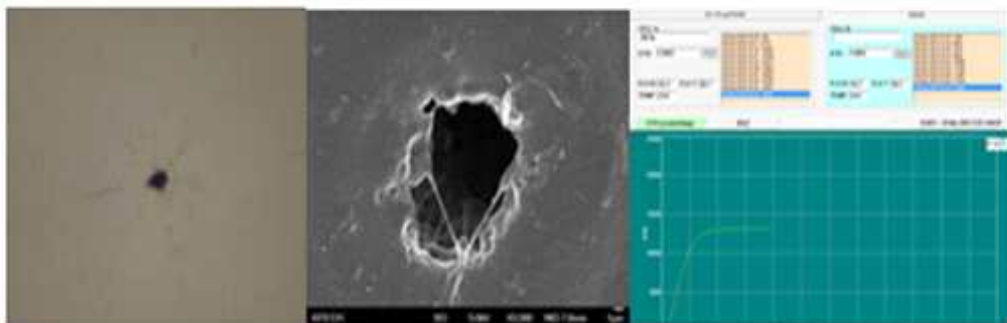
2펄스 산소투과도 5,900cc



3펄스 산소투과도 7,000cc / 홀크기 7 μ m



4펄스 산소투과도 12,000cc / 홀크기 8 μ m



5펄스 산소투과도 14,000cc / 홀크기 9 μ m

그림 15. 단일 LLDPE 50 μ m 원단 펄스별 hole형상 및 산소투과도 내용

- 단층 필름 LLDPE 50 μ m 레이저 펄스별 측정data 결과 레이저 2펄스 경우 미세가공 되어 SEM 촬영하기 힘들며, 3펄스부터 SEM 측정이 가능함
- 3펄스 LLDPE 자체 투과도[3,000 cc] 와 비교 시 차이가 있으나, 매직팬 및 SEM 형상 분석 시 밝은 빛이 비치나, 관통이 되지 않아 비천공 가공 판단
- 4펄스 또한 밝은 빛이 비치나, 매직팬으로 확인 시 종이 겉부분 잉크가 묻어 나와

천공으로 간주함

- 5펄스 완전 천공이 되었으며 산소투과도, SEM분석 시 천공 된 것으로 판단
- 나노초 레이저 펄스별 단층 필름[LDPE 50 μm] 연구 / 측정장비 광학현미경, 산소투과도, SEM

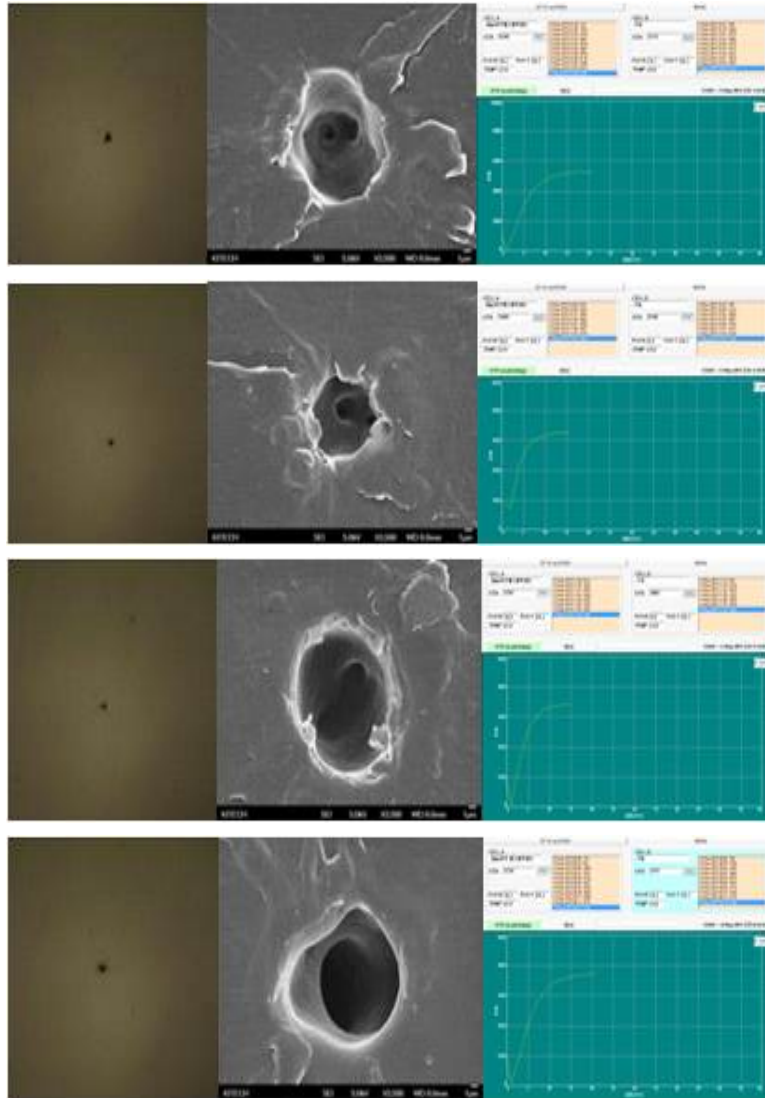


그림 16. 단일 LDPE 50 μm 원단 펄스별 hole형상 및 산소투과도 내용. 15펄스 산소투과도 3,200 cc/홀크기 11 μm (상), 16펄스 산소투과도 3,300 cc/홀크기 9 μm (중상), 17펄스 산소투과도 3,700 cc/홀크기 12 μm (중하), 18펄스 산소투과도 4,500 cc/홀크기 13 μm (하)

- LDPE 50 μm 자체산소투과도 [2,900 cc]이며, 측정한 광학현미경, SEM, 산소투과도, 관능 검사[매직] 분석 시 15펄스, 16펄스 LPDE 자체 산소투과도 와 차이가 없으며, SEM 측정, 관능검사[매직] 확인 시 잉크가 묻어 나오지 않음, 또한 SEM 측정 자료 확인 시 비천공 판단

- 17 펄스 ,18 펄스 경우 관능검사[매직], SEM 분석 시 천공된 것으로 나옴
- 나노초 레이저펄스 그룹별 단층 필름[LLDPE 50 μm] 연구/측정장비 광학현미경, 산소투과도, SEM

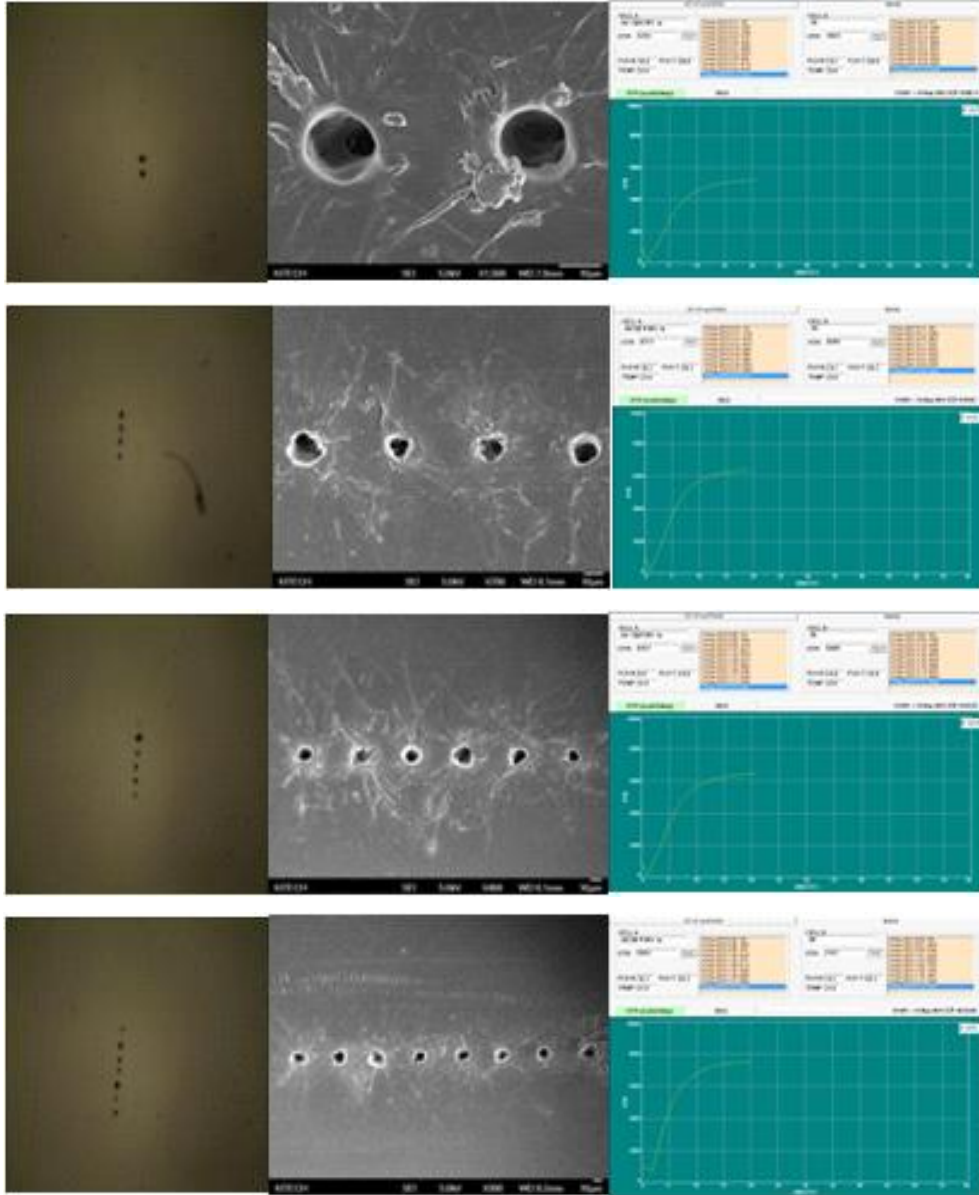


그림 17. 단일 LLDPE 50 μm 원단 펄스 그룹별 hole현상 및 산소투과도 내용.
 3펄스 2그룹 산소투과도 5,000 cc, 홀크기 16 μm /간격 29 μm (상), 3펄스 4그룹 산소투과도 6,000 cc, 홀 크기 12 μm /간격 29 μm (중상), 3펄스 6그룹 산소투과도 6,200 cc, 홀크기 16 μm /간격 29 μm (중하), 3펄스 8그룹 산소투과도 8,400 cc, 홀크기 17 μm /간격 29 μm (하)

- LLDPE 50 μm 레이저 3펄스 Hole 그룹 2, 4, 6, 8개 가공한 현상이며, 펄스 그룹별 조절하여, 산소투과도 조절이 가능하지만, 1 hole 형상과 그룹 형상 비교 시 홀의 크기 편차가 발생하여 정밀성이 떨어져, 정밀한 작업 요구 1 hole 레

이제 작업이 용이

- 나노초 레이저펄스 그룹별 단층 필름[LDPE 50 μm] 연구/측정장비 광학현미경, 산소투과도, SEM

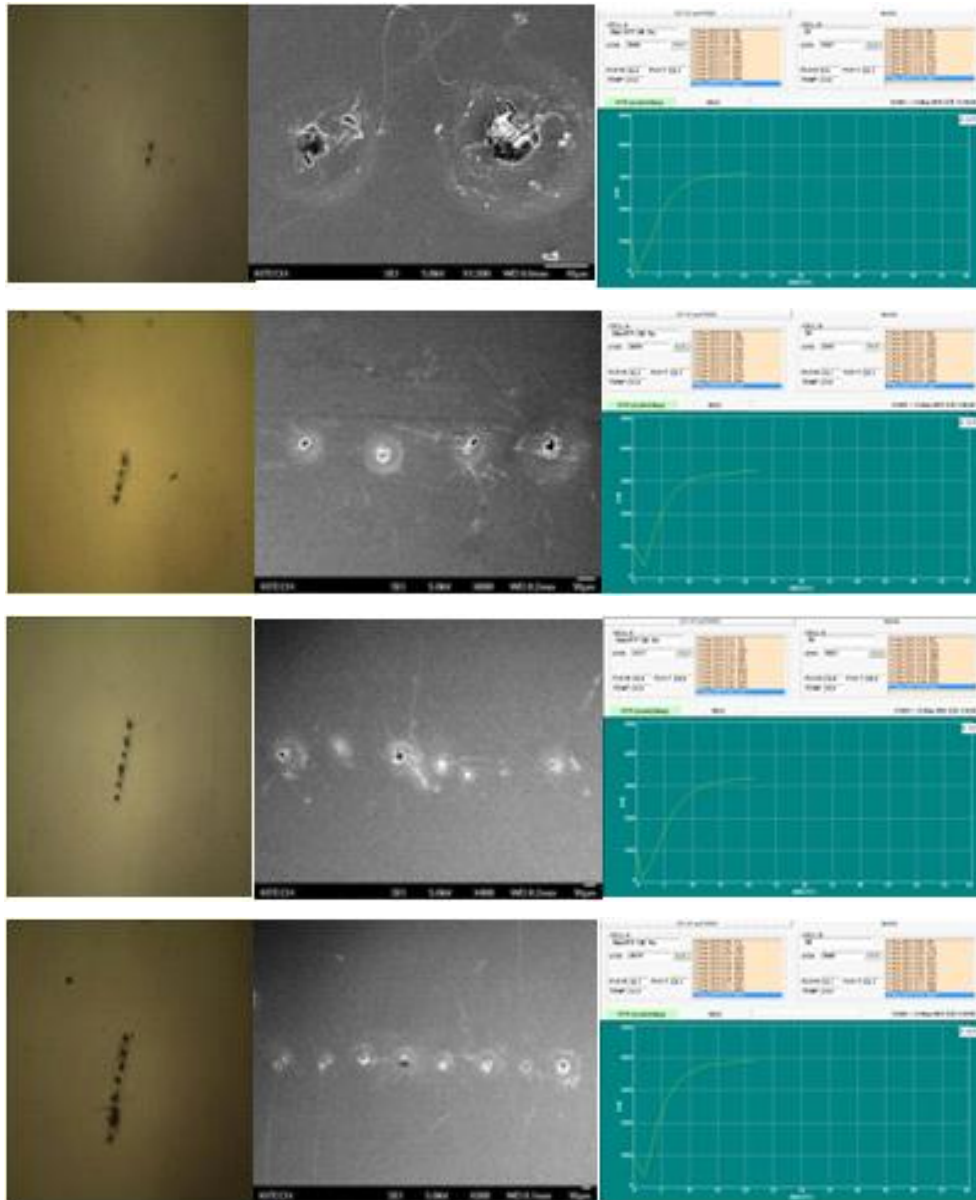
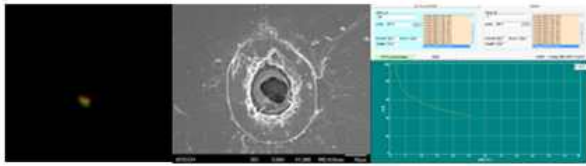


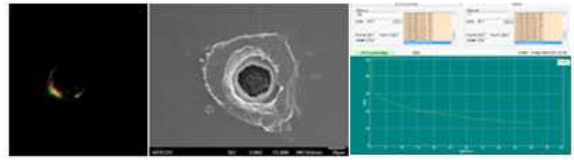
그림 18. 단일 LDPE 50 μm 원단 16펄스 그룹별 hole형상 및 산소투과도 내용. 16펄스 2그룹 산소투과도 3,100 cc, 16펄스 그룹별 홀크기 5-12 μm /간격 29 μm (상), 16펄스 4그룹 산소투과도 3,500 cc (중상), 16펄스 6그룹 산소투과도 3,600 cc (중하), 16펄스 8그룹 산소투과도 4,300 cc (하)

- LDPE 50 μm 3펄스 Hole 그룹 2, 4, 6, 8개 가공 현상이며, SEM 측정 사진 확인 시 hole 형상 작거나 중간 중간 없는 것을 확인

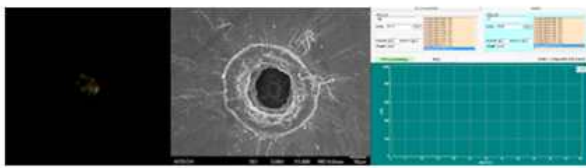
- LDPE 원단 평활도 및 처짐성의 문제로 인해 LDPE 그룹별 가공 보다 1 hole 가공이 보다 안정성과 정밀성이 있다고 보임
- 나노초 레이저 펄스별 복합 재질[PET+AL+LLDPE 123 μm] 연구 내용



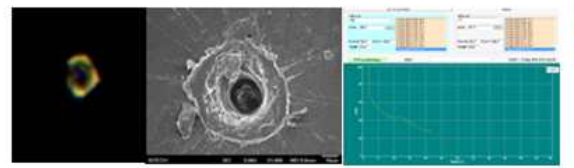
-3펄스 산소투과도 11cc



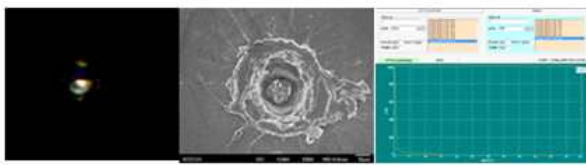
-4펄스 산소투과도 17cc



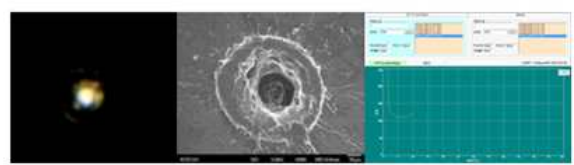
-5펄스 산소투과도 23cc



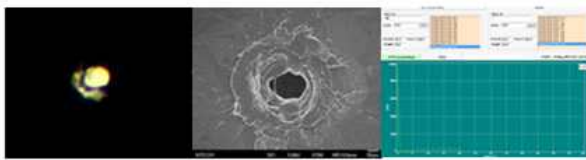
-6펄스 산소투과도 42cc



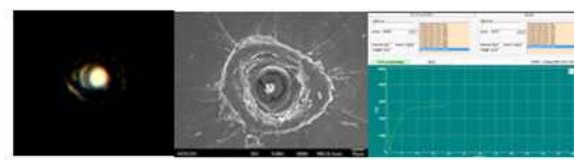
-7펄스 산소투과도 65cc



-8펄스 산소투과도 122cc



-9펄스 산소투과도 300cc

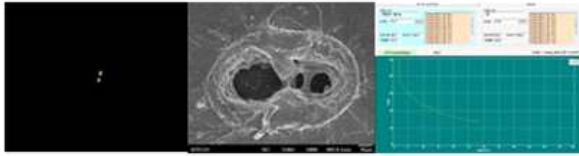


-10펄스 산소투과도 3,800cc

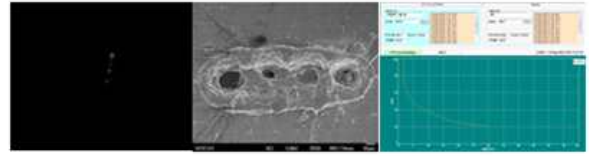
그림 19. 복합재질 펄스 3~10펄스 hole형상 및 산소투과도 내용

- 복합펄스별 복합 재질[PET+AL+LLDPE 123 μm] 자체투과도[6 cc] 이며,<그림 16> 산소투과도와 SEM 측정, 관능검사 시 3-8펄스 비천공 가공으로 나옴, 9-10펄스 경우 SEM 측정, 관능검사 시 천공된 것으로 나타남
- 나노초 레이저 펄스 그룹 복합 재질[PET+AL+LLDPE] 연구 내용
- 복합재질 6펄스 그룹 2, 4, 6, 8개 가공 시 그룹별 투과도 확인 시 비천공으로 보여 지며, SEM 측정 결과 레이저 펄스별 hole 크기의 차이가 나타남 단일 재질과 동일한 결과가 보여지며, 복합재질 또한 레이저 1hole 작업하여 정밀성을 높일 수 있는 것으로 보임

- 상용 범용 수지 필름의 종류, 두께에 따라 최소 2 종 이상 (단층, 다층 필름 등)의 비천공 레이저 가공을 통한 김치 포장재 적용 최적화



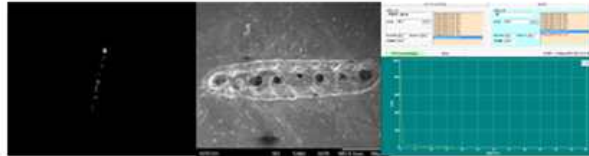
-6펄스 2그룹 산소투과도 13cc
홀크기 16~27 μ m



-6펄스 4그룹 산소투과도 16cc
홀크기 25~33 μ m



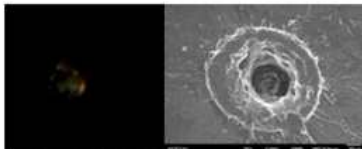
-6펄스 6그룹 산소투과도 20cc
홀크기 16~37 μ m



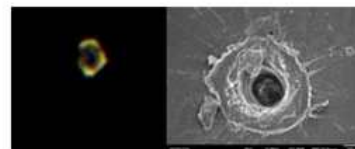
-6펄스 8그룹 산소투과도 20cc
홀크기 16~ 37 μ m

그림 20. 복합재질 6펄스 그룹별 Hole형상 및 산소투과도 내용

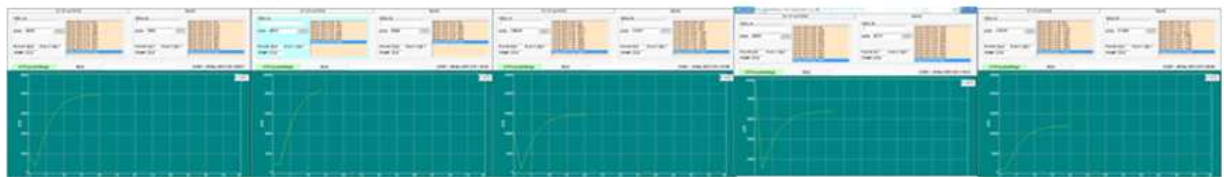
- 복합재질 6펄스+8펄스 목표투과도 3,000 cc , 5,000 cc , 7,000 cc , 10,000 cc , 15,000 cc 6종 생산 진행.



-6펄스 광학현미경 + SEM 형상



-8펄스 광학현미경 + SEM 형상



-3,000cc

-5,000cc

-7,000cc

-10,000cc

-15,000cc

그림 21. 복합재질 6+8펄스 Hole형상 및 산소투과도 내용

- 복합재질 6펄스 1줄+8펄스1줄 목표투과도 3,000cc, 5,000cc, 7,000cc, 10,000cc, 15,000cc, 총 6종 김치봉투 제작. 6-8펄스 보다 낮게 샘플을 작업 할수없는 사항은 투과성 및 생산성 낮아 최적의 작업 조건과 김치봉투 투과성 확인 시 6-8펄스 적합하다고 확인되어 봉투 제작

- 복합재질 10필스 목표투과도 5,000cc 레이저 가공 김치봉투 생산

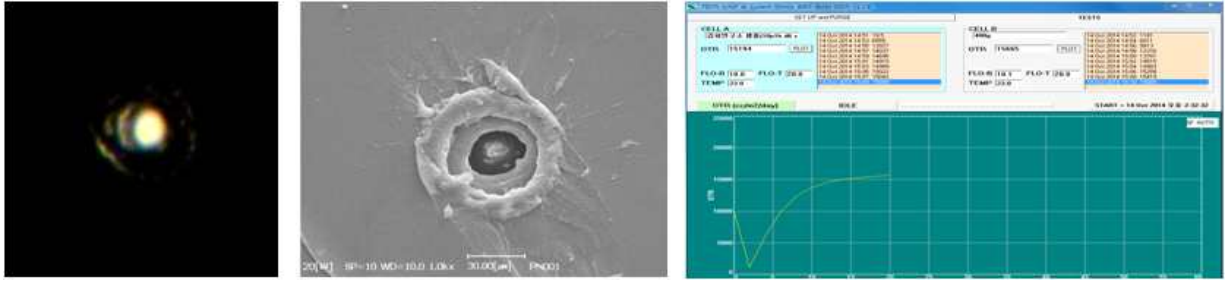


그림 22. 10필스 SEM 현상 및 산소투과도 측정 data

3. 사용 필름을 이용한 불량률 감소 및 양산 속도 최적화

가. 사용 필름의 레이저 가공 불량률 감소 및 공정 규격화

- 1) 상용 범용 수지 필름의 레이저 가공 시 천공, 깊이, 넓이 등의 불량 발생률 감소 및 공정 규격화
- 2) 레이저 비천공 가공 관능검사법



-레이저 hole 확인



-레이저 hole 매직 확인 관능검사



-천공 시 매직 묻어 나옴.



-비천공 시 종이 흔적 없음

그림 23. 레이저 비천공 가공 관능검사 방법 내용

- 레이저 가공 후 LED등으로 레이저 hole 확인 후 표시, 표시된 레이저 가공 위치에 A4용지 밑에 두고, 매직팬 긁어 잉크가 hole 밖으로 묻어나오는지 확인, 비천공 시 종이 묻지 않음
- 천공 시 레이저 hole 위치 잉크가 묻어 나오는것을 육안으로 확인 가능
- 상용 범용 수지 필름의 레이저 가공 공정 시 선택적 형상 분석을 통한 품질 관리 시스템 개발

3) 레이저 hole 형상 분석 / 광학현미경 촬영

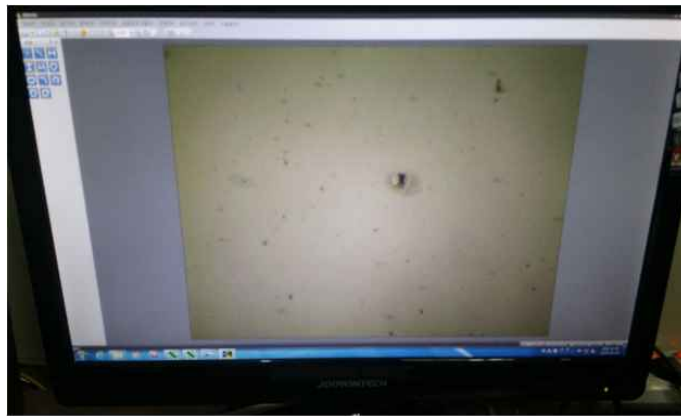


그림 24. 비천공 가공 계측검사 광학현미경 측정 내용

- 레이저 가공 후 hole 형상 광학현미경 100×, 200× 촬영, 레이저 hole 형상을 확인하여 hole 편차 유무 확인

4) 산소투과도 측정



-산소투과도 기기 외관



-필름 부착 전



-필름 부착 후



-필름 고정



-산소투과도 측정

그림 25. 비천공 가공 제품 산소투과도 계측검사 측정 내용

- 레이저 가공된 제품은 산소투기기를 활용하여 측정, 목표 투과도 미달 시 레이저 재가공 진행
- 김치포장재 잔류물질 및 포장재 내 중금속 물질 공인성적서, 시험기관 한국생활환경시험연구원이며, 내용 확인 시 잔류물질, 중금속 불검출 되었으며, 김치 포장재 사용 가능

시험성적서

- 1. 성적서 번호 : CT15-045345
- 2. 의뢰자
 - 업체명 : 대원모장산업(주)
 - 주소 : 경기도 광주시 초월읍 선동리 394-4
 - 의뢰일자 : 2015년 04월 15일
 - 시험기간 : 2015년 04월 15일 ~ 2015년 04월 24일
- 3. 시험성적서의 용도 : 거래처 제출
- 4. 시료명 : LLDPE-필치행주
- 5. 시험방법
 - (1) 식염수 기구 및 용기모양 측정

▶ 시 료 :

| | | | | |
|---|-----------|-----------|-------------|-----|
| 확인 | 의뢰자 성명 | 과장 박영철 | 기술책임자 성명 | 박승식 |
| 비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 표시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과로서 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 축적, 보관, 취급 및 소유권으로 사용될 수 있으며, 용도 이외의 사용을 금합니다. | | | | |

2015년 04월 24일
한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구원 : 153-803 서울특별시 금천구 가산동 가산디지털1로 199 (가산동) 02-2102-2500
 결과문의 : 위생안전센터 ☎ ()

그림 26. 공인시험기관의 측정결과

시험성적서

성적서번호 : CT15-045345

6. 시험결과

1) LLDPE-김치봉투

| 시험항목 | 단위 | 기준치 | 시험방법 | 시험결과 | 시험환경 |
|----------------------------|-------|--------------|------|------|----------------------------------|
| 중류 납(Pb) | mg/kg | 100 이하(합계로서) | (1) | 0 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |
| 중류 카드뮴(Cd) | mg/kg | 100 이하(합계로서) | (1) | 불검출 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |
| 중류 수은(Hg) | mg/kg | 100 이하(합계로서) | (1) | 0 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |
| 중류 6가크롬(Cr ⁶⁺) | mg/kg | 100 이하(합계로서) | (1) | 불검출 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |
| 용출 납(Pb) | mg/L | 1 이하 | (1) | 불검출 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |
| 용출 과망간산칼륨소비량 | mg/L | 10 이하 | (1) | 1 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |
| 용출 총용출량 4 % 초산 | mg/L | 30 이하 | (1) | 8 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |
| 용출 총용출량 물 | mg/L | 30 이하 | (1) | 4 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |
| 용출 총용출량 n-헵탄 | mg/L | 150 이하 | (1) | 12 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |
| 용출 1-헵센 4 % 초산 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |
| 용출 1-헵센 물 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |
| 용출 1-헵센 n-헵탄 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |
| 용출 1-옥텐 4 % 초산 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |
| 용출 1-옥텐 물 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |
| 용출 1-옥텐 n-헵탄 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | (19 ± 5) °C, (36 ± 15) % R.H. |

▶ 재질 : Polyethylene

— 이 하 여 백 —

총 2페이지 중 2페이지

양식0P-20-01-06(3)

그림 27. 김치봉투 카드뮴, 납, 수은, 6가크롬, 중금소, 증발잔류물 공인기관 시험성적서 측정결과

시험성적서

- 1. 성적서 번호 : CT15-058498
- 2. 의뢰자
 - 업체명 : 대릉포장산업(주)
 - 주소 : 경기도 광주시 초월읍 선동리 394-4
 - 의뢰일자 : 2015년 05월 21일
 - 시험기간 : 2015년 05월 21일 ~ 2015년 05월 27일
- 3. 시험성적서의 용도 : 품질관리
- 4. 시료명 : 레이저가공
- 5. 시험방법
 - (1) ASTM F 1927:2014

▶ 시료 :

| | | | | |
|---|------------|----|--------|---------|
| 확인 | 작성일자 | 비고 | 기술책임자 | 배상복 |
| | 2015.05.27 | | Y.J.K. | Sangbok |
| 비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료번호로 시험한 결과로서 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 출판, 변경, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다. | | | | |

2015년 05월 27일
 한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구원 : 153-803 서울특별시 금천구 가산동 가산디지털1로 199 (가산동) 02-2102-2500
 결과문의 : 섬유고분자팀 ☎ (02)2102-2667

그림 25. 김치포장재 비천공 레이저가공 산소투과도 공인시험기관의 측정결과

시험성적서

성적서번호 : CT15-058498

6. 시험결과

1) 레이저가공

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 시험환경 |
|-------|--|------|-------|-------------|
| 산소투과도 | cm ³ /(m ² ·day) | (1) | 5.000 | (23 ± 1) °C |

▶ 산소투과도시험기: ILLINOIS 8003(SYSTEMECH, USA)

이 하 여 백 —

총 2페이지 중 2페이지

양식QP-20-01-06(3)

그림 26. 김치포장재 비천공 레이저가공 목표투과도 5,000cc 필름

공인기관 시험성적서 측정결과

- 상용 범용 수지 필름의 레이저 가공 속도 조절 및 양산 속도 최적화를 통한 공정 확보

[제1 협동] : 한국생산기술연구원

(1) 연구목표

- 비석유계 천연재료인 바이오매스 소재와 범용수지의 그래프트 결합 형성 연구
- 비석유계 천연재료 함량 증대를 위한 고분산 마스터배치 제조 연구
- 비석유계 천연재료와 범용수지의 마스터배치 요구물성 평가 연구

(2) 연구내용

1. 비석유계 천연재료인 바이오매스 소재와 범용 수지의 그래프트 결합 형성 연구

가. 비석유계 천연물질 선정 및 수지와의 결합력 개선을 위한 표면처리

1) Reference조사를 통한 비석유계 천연물질 원료별 조성 함량비 비교 및 입도 분석을 통하여 합성 고분자 수지 적용에 가장 적합한 비석유계 천연물질 선정

가) 비석유계 천연물질 선정을 위해 옥피, 대두피, 왕겨의 자료 조사 실시

- 비석유계 천연물질과 범용 수지의 복합체 제조를 위해 가장 중요한 성분은 cellulose임
- 그 외의 starch 및 조단백 등은 비석유계 천연물질/범용수지 복합체 제조 시 불필요한 성분임
- 이에 왕겨가 가장 훌륭한 성분 조성을 갖고 있으며, 불필요한 성분이 가장 적음

표 1. 비석유계 천연물질별 조성 함량비

| 구분 | 옥피 (corn husk) | 대두피 (soybean husk) | 왕겨 (Rice husk) |
|----------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| Cellulose | 43.00 | 29.20 | 56.80 |
| Hemi-cellulose | 9.20 | - | - |
| Lignin | 3.20 | 6.40 | 22.80 |
| Starch | 1.20 | 10.20 | - |
| 수분 | 7.30 | 9.40 | 6.80 |
| 조단백 | 7.50 | 9.70 | - |
| 조지방 | 1.20 | 3.20 | - |
| 조회분 | 3.60 | 3.90 | 13.60 |
| 조섬유 | 23.80 | 7.80 | - |
| 계 | 100 | 100 | 100 |

- 왕겨의 경우 수지와 compound시 가장 중요한 Cellulose가 옥피, 대두피보다 많고, 수분, 조단백, 조지방 등 compound 방해요소가 적음

나) 비석유계 천연 재료인 바이오매스의 표면 처리

① 비석유계 천연재료인 바이오매스 사용

- 비석유계 천연물질을 식품 회사 및 미곡 생산지에서 얻어 수분함량 10% 이하로 건조된 시료 사용
- ACM으로 분쇄되어 입자 크기를 작게 만드는 공정 이용
- 분쇄된 비석유계 천연 물질을 재 건조를 통해 수분함량 5% 이하로 조정
- 범용수지 복합체 제조를 위한 비석유계 천연물질 분말을 얻음
- 이와 같은 방법으로 (주)에이유에서 비석유계 천연물질 분말을 얻어 사용



그림 30. 바이오매스의 분체를 통한 입자 제조 과정

② 비석유계 천연 재료인 바이오매스의 분석

㉠ 비석유계 천연 재료인 바이오매스의 입경 분석

- 얻어진 비석유계 천연물질의 입경 분석기를 통해 입경 측정

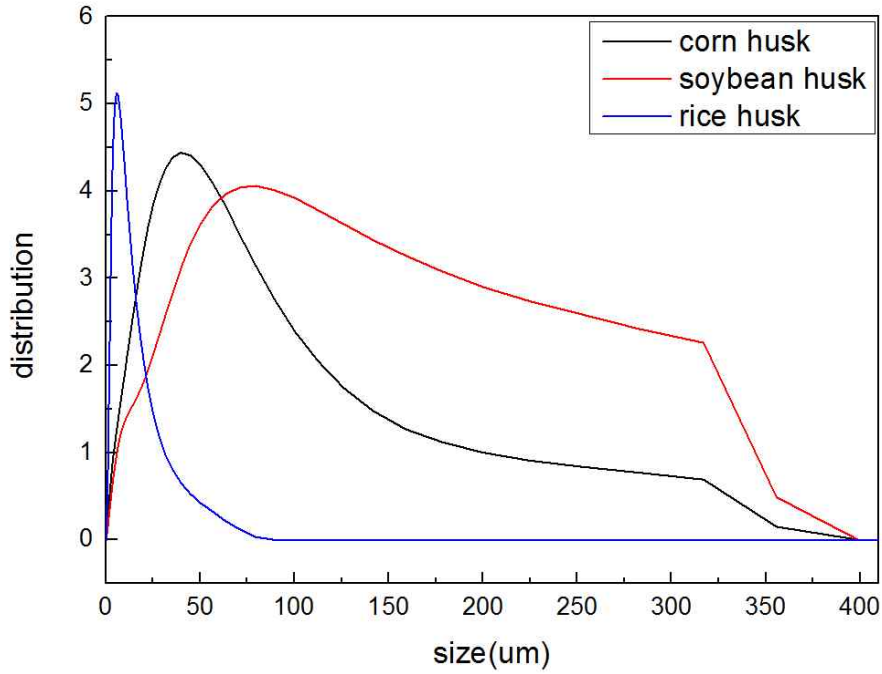


그림 31. 바이오매스의 입경 분포 곡선

표 2. 바이오매스별 입자크기 및 분포도

| sample | particle size(μm) | | | uniformity |
|--------------|-------------------|--------|---------|------------|
| | d(0.1) | d(0.5) | d(0.9) | |
| corn husk | 5.240 | 31.097 | 112.205 | 1.10 |
| soybean husk | 6.938 | 57.305 | 204.060 | 1.01 |
| rice husk | 1.924 | 6.326 | 20.508 | 1.00 |

- 옥피의 경우 그림에서 보여진 바와 같이, 약 30 μm 부근에서 sharp한 peak를 보이지만, 전체적으로 입경분포가 큼을 알 수 있고, 최대 350 μm의 크기를 보임
- 옥피의 10% 직경은 5.240 μm를 나타내고, 90%의 직경은 112,205 μm를 나타내어 uniformity가 1.10을 나타냄
- 옥피의 평균 직경은 31.097 μm를 나타냄
- 대두피의 경우 그림에서 보여진 바와 같이, 약 60 μm 부근에서 broad한 peak를 보이며, 전체적으로 입경분포가 큼을 알 수 있고, 최대 350 μm의 크기를 보임
- 대두피의 10% 직경은 6.938 μm를 나타내고, 90%의 직경은 204.060 μm를 나타내어 uniformity가 1.10을 나타냄
- 대두피의 평균 직경은 57.305 μm를 나타냄
- 왕겨의 경우 그림에서 보여진 바와 같이, 약 10 μm 부근에서 sharp한 peak를 보이고, 전체적으로 입경분포가 크지 않음을 알 수 있고, 최대 75 μm의 크기를 보임
- 왕겨의 10% 직경은 1.924 μm를 나타내고, 90%의 직경은 20.508 μm를 나타내어

uniformity가 1.00을 나타냄

- 왕겨의 입경이 가장 고르고, 미세하게 분쇄되었음을 확인 가능함
- 왕겨의 평균 직경은 6.326 μm 를 나타냄
- 입도분석 결과 **왕겨의 평균 크기는 6 μm 로 필름 Compound에 가장 적합**

㉔ 비석유계 바이오매스의 FE-SEM 분석

- 비석유계 천연물질들의 표면 관찰을 위하여 FE-SEM 분석 실시
- 옥피의 경우 입경이 입경 분석과 같이 가장 크게 분석 되었으며, 입자가 찢겨진 듯한 모양을 가짐
- 옥피는 입자가 agglomer와 같이 붙어 있는 모양을 보이기도 함
- 대두피의 경우 입경 분석과 같이, 입자 크기가 크게 나타났으며, 입자 표면에 다공성을 지님을 확인
- 대두피의 기공은 마치 기포가 빠져 나간 듯한 모양을 보임
- 왕겨의 경우 입경분석과 같이, 입자 크기가 작게 나타나며, 입경 크기도 다른 비석유계 천연물질과 비교하여 대체로 고른 편으로 보임
- 왕겨의 입자도 옥피와 같이 agglomer 형태를 보임

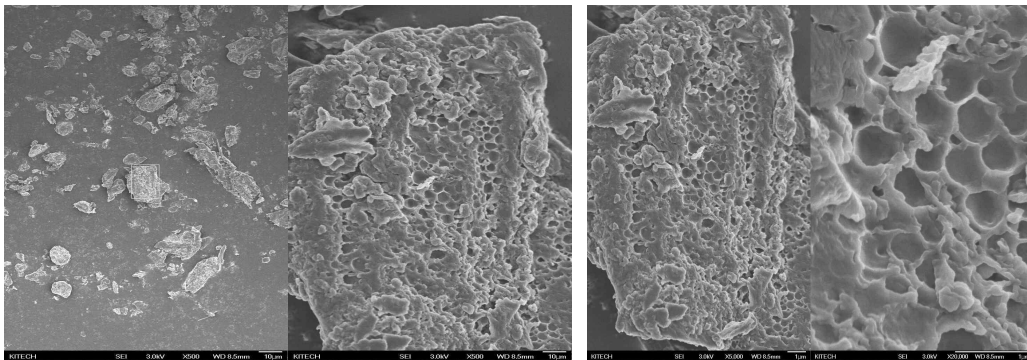


그림 32. 대두피의 FE-SEM 사진

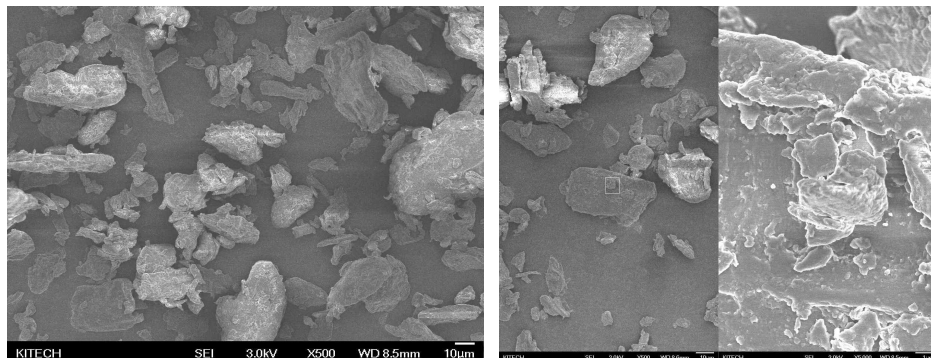


그림 33. 옥피의 FE-SEM 사진

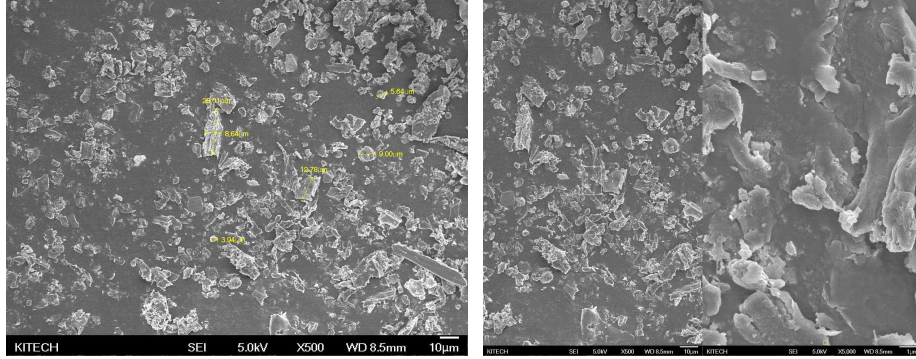


그림 34. 왕겨의 FE-SEM 사진

㉔ 비석유계 천연물질인 바이오매스의 BET 활용 비표면적 분석

- BET를 활용한 비석유계 천연물질의 표면적 분석 결과 왕겨가 가장 큰 비표면적을 가지며, 대두피, 옥피 순으로 나타남
- 왕겨가 가장 큰 비표면적을 갖는 이유는 입경이 작고, agglomer 형태를 가짐에 따라 큰 비표면적을 가진 것으로 판단
- 옥피와 대두피를 비교할 때 대두피가 더 큰 입경임에도 불구하고, 더 큰 비표면적을 갖는 이유는 대두피 표면에 존재하는 기공 때문인 것으로 판단
- 옥피는 입경도 크고, agglomer 형태를 보이지만 입경이 가장 작은 이유로 입경이 상대적으로 크고, 표면에 기공을 보유하고 있지 않아 낮은 비표면적을 보이는 것으로 판단

표 3. 비석유계 천연물질인 옥피, 대두피, 왕겨의 BET 활용 비표면적 분석

| 비석유계 천연물질 | 옥피 | 대두피 | 왕겨 |
|--------------------------|---------------|--------------|---------------|
| 비표면적 (m ² /g) | 0.6192±0.0028 | 0.765±0.0060 | 4.1346±0.0182 |

㉕ 비석유계 천연물질인 바이오매스의 XPS 원소 분석 및 FT-IR 분석

- 대두피, 옥피, 왕겨들의 XPS 원소분석 실시
- 대두피, 옥피, 왕겨들은 C, O, N 원소들을 모두 갖고 있으며, 일부 바이오매스에서, 특히 왕겨에서 Si 원소 발견
- XPS 원소 분석 결과 유사한 원소로 구성되어짐을 판단
- FT-IR 분석 결과 3400 cm⁻¹에서 -OH peak, 1735 cm⁻¹에서 -C=O peak 등 관찰

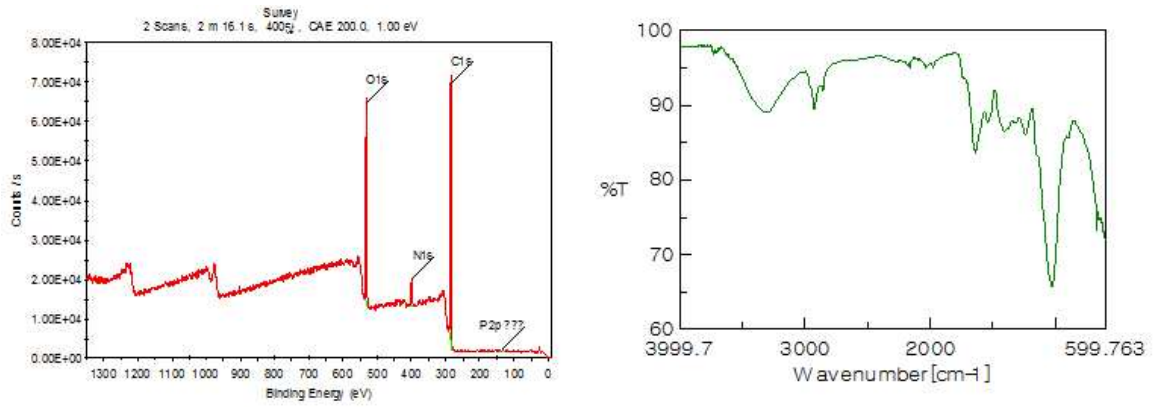


그림 35. 대두피의 XPS 및 FT-IR

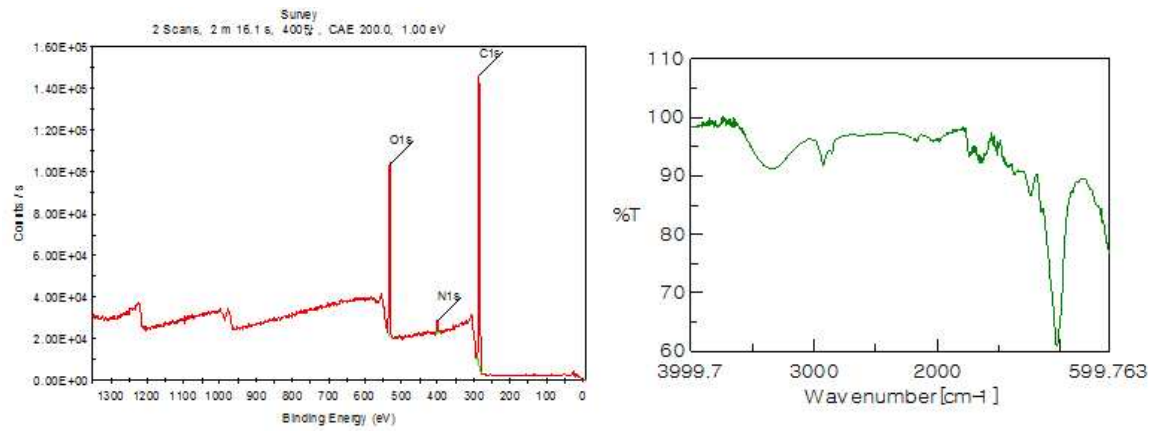


그림 36. 옥피의 XPS 및 FT-IR

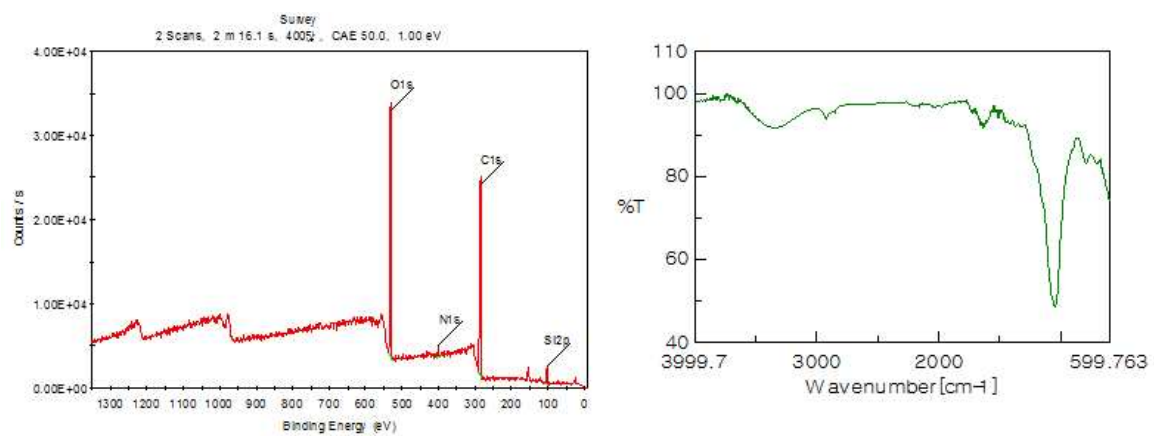


그림 37. 왕겨의 XPS 및 FT-IR

㉔ 왕겨의 ^{13}C -solid state NMR 분석

- 분석은 CP-MAS, magic angle로 정성분석 실시, 12 KHz에서 측정 됨
- 전형적인 Cellulose의 구조 특성을 보임
- C-1은 105 ppm, C-4는 89(crystal) / 84(amorphous), C-5는 75 ppm, C-2,3은 73 ppm, C-6은 64 ppm을 나타냄

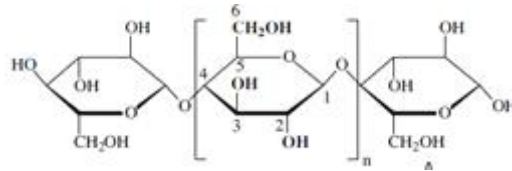
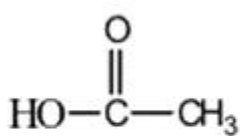


그림 38. 왕겨의 ^{13}C -solid state-NMR

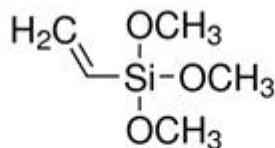
③ 비석유계 천연물질인 왕겨의 표면처리 wetting method

㉔ 왕겨 표면처리를 위한 시약 및 처리 메커니즘

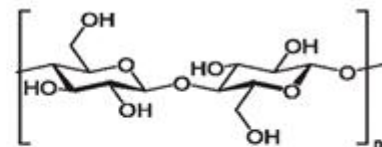
- 에이유에서 제공 받은 왕겨를 사용, NaOH, Vinyltrimethoxysilane(VTMS), Acetic acid를 통한 화학적 표면 처리



Acetic acid



VTMS



Biomass(cellulose)

그림 39. Acetic acid, VTMS, Biomass (Cellulose)의 분자 구조

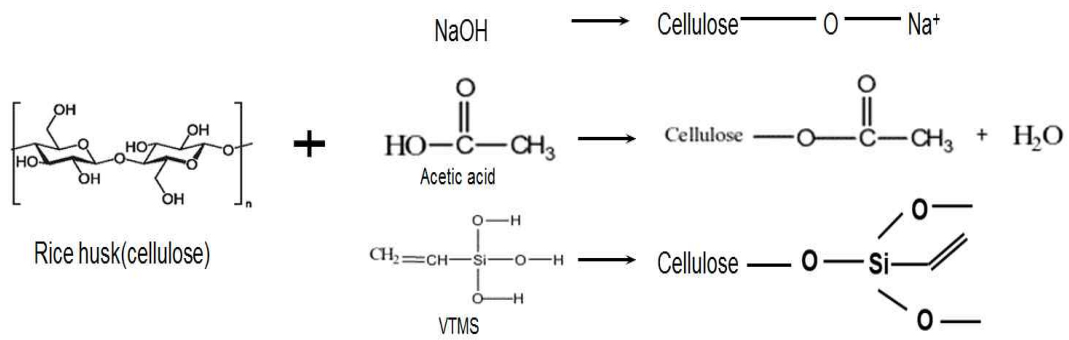


그림 40. 바이오매스 표면 알카리(NaOH), 실란(VTMS), 산(Acetic acid) 처리에 따른 메커니즘

㉞ NaOH, Acetic acid를 이용한 왕겨의 표면처리

- DI.water 200 ml에 NaOH(Acetic acid) 6 g (용매대비 3%)을 넣고 30분 교반을 한 후 왕겨 20g을 침지 및 30분 추가 교반을 실시하고, Acetic acid(여과장치), NaOH(원심분리기 / 6000rpm, 5분)를 이용, DI.water로 3회 washing 후 Dry oven 80 °C에서 24시간 건조함

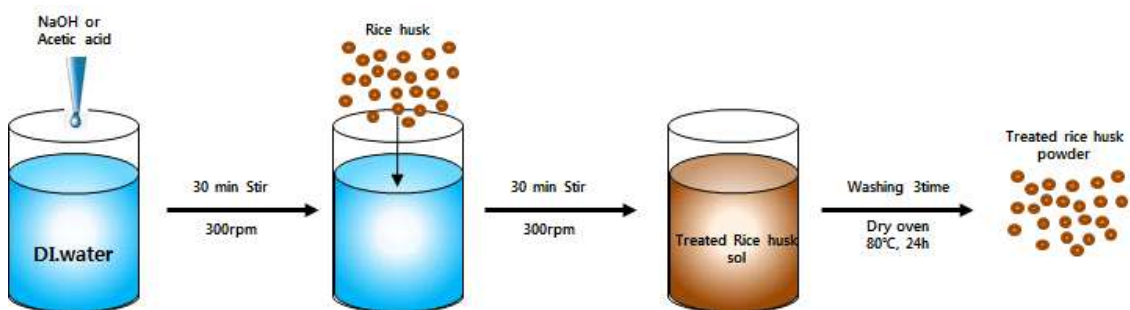


그림 41. 왕겨의 NaOH 및 Acetic acid 표면처리 모식도

㉞ Silane(VTMS)을 이용한 왕겨의 표면처리

- Ethanol 190 g, DI.water 10 g (Acetic acid로 pH 5조절)의 용매에 VTMS 6g (용매대비 3%)을 넣고 30분 교반을 한 후 왕겨 20 g 침지 및 24시간 교반을 하고, 에탄올로 3회 washing 후 Dry oven 80 °C에서 24시간 건조함

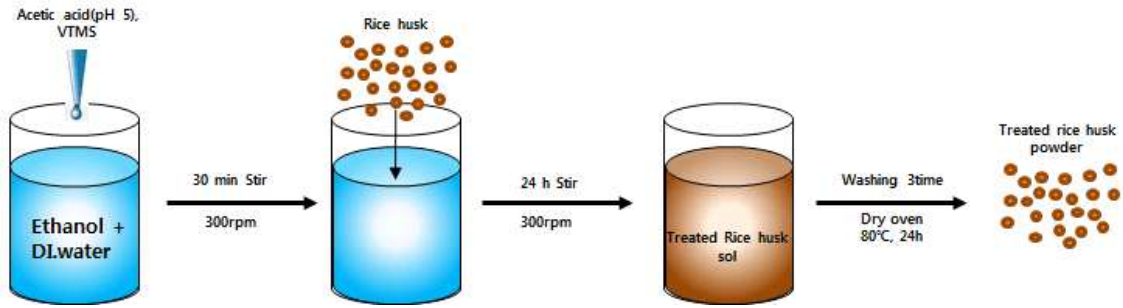


그림 42. Silane을 이용한 왕겨의 표면 처리

- NaOH, Acetic acid 및 Silane을 이용한 왕겨의 표면 처리 후 각각의 시료를 RH-m, RH-ac 및 RH-Sil로 표기

표 4. Agent 별 sample name

| wet method | Sample name | | |
|------------|-------------|------|--------|
| | RH-ac | RH-m | RH-Sil |
| agent | Acetic acid | NaOH | VTMS |

- ④ 표면처리된 왕겨 입자의 분석
- ㉠ 표면처리된 왕겨 입자의 FT-IR 분석
 - OH기를 나타내는 부근인 3400 cm^{-1} 의 피크가 NaOH는 감소 VTMS는 증가를 하였는데, 이는 washing 되지않은 실란의 실란올(-OH)의 영향으로 판단됨
 - Acetic acid 같은 경우 1735 cm^{-1} 부근에서 아세틸기(C=O)를 나타내는 피크가 다른 것과 비교하여 나타난 것을 알 수 있음
 - $1600\text{ cm}^{-1} \sim 1660\text{ cm}^{-1}$ 피크에서 실란 처리의 경우 비닐실란(VTMS)으로 인하여 alkene(C=C)을 나타내는 피크가 조금 증가한 것을 알 수 있음

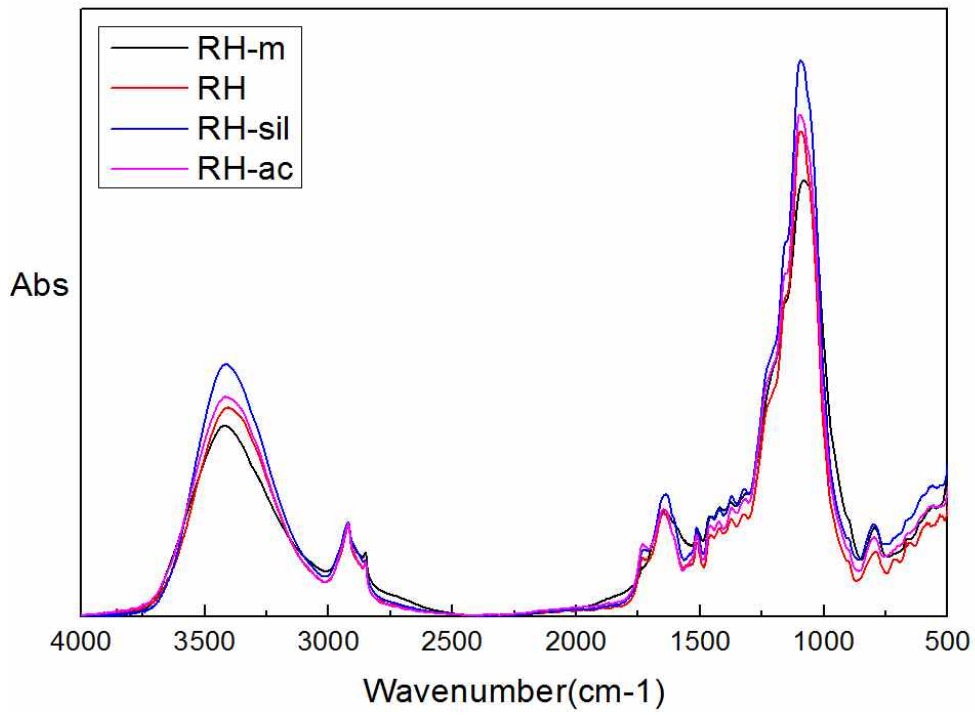
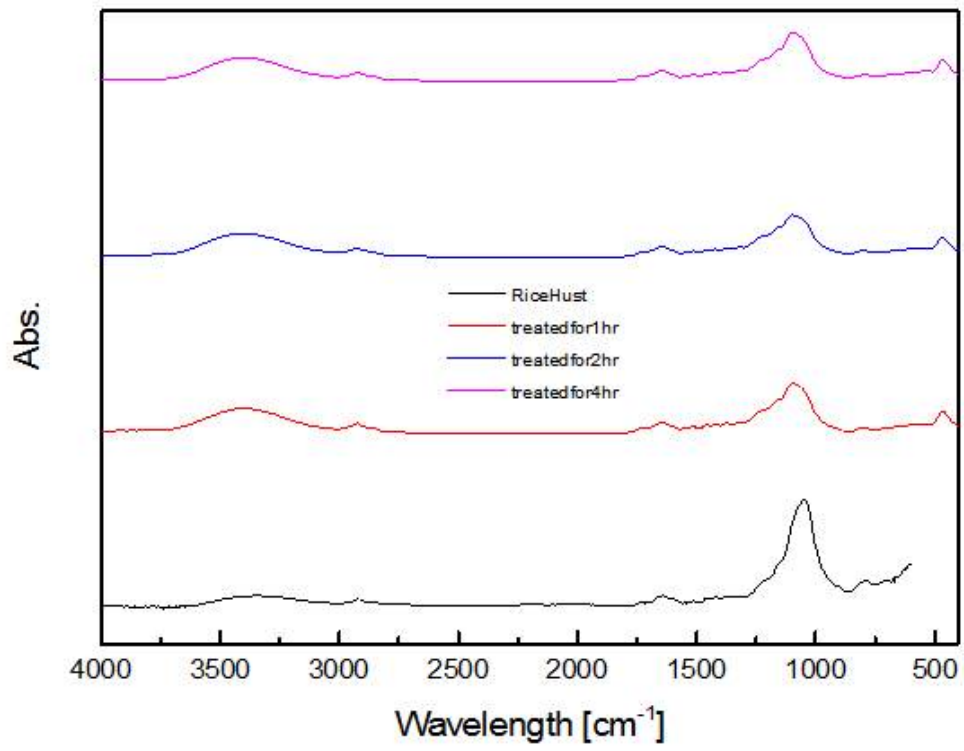


그림 43. NaOH, Acetic acid, Silane 처리 및 무처리 왕겨의 FT-IR 비교

㉔ 표면처리 및 무처리 왕겨의 XPS 원소분석

- 무처리 왕겨는 C이 67.35, O는 26.63, Si는 4.11, N은 1.91이 나타남
- acetic acid를 이용하여 표면 처리한 왕겨는 C은 64.21, O는 25.94로 줄어들었으며, Si는 일부 늘어남을 확인 가능
- 이는 산에 의해 C와 O가 산화하여 줄어들에 따른 것으로 판단됨
- NaOH 표면 처리 왕겨는 Na의 조성이 2.36으로 새롭게 나타남에 따라 Na가 도입되었음을 확인
- silane 처리 왕겨는 Si가 약 2배 이상 늘어남에 따라 표면 개질 반응의 진행 여부 확인 가능

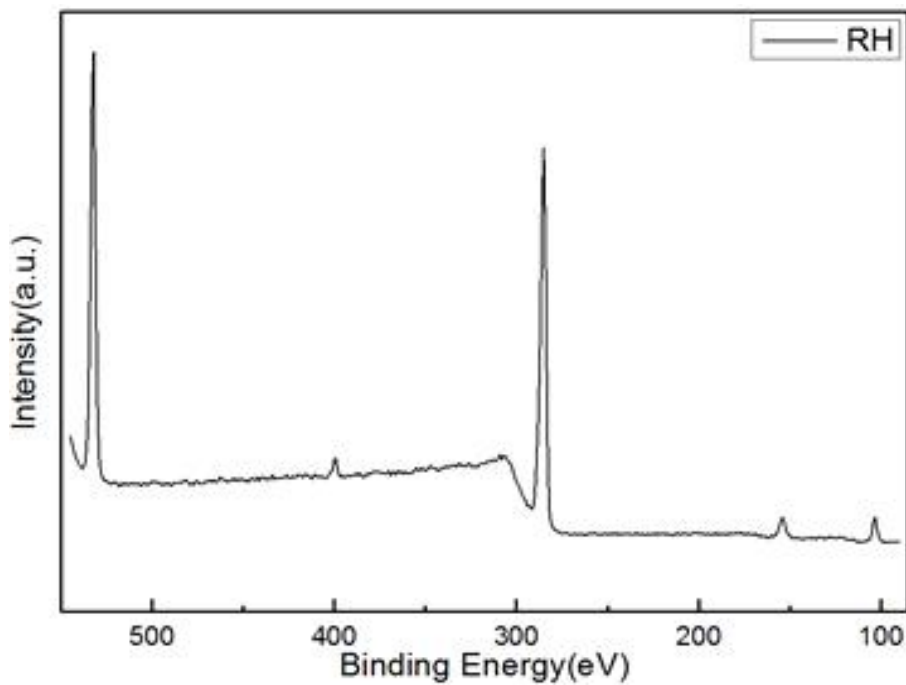


그림 44. 무처리 왕겨의 XPS 분석 결과

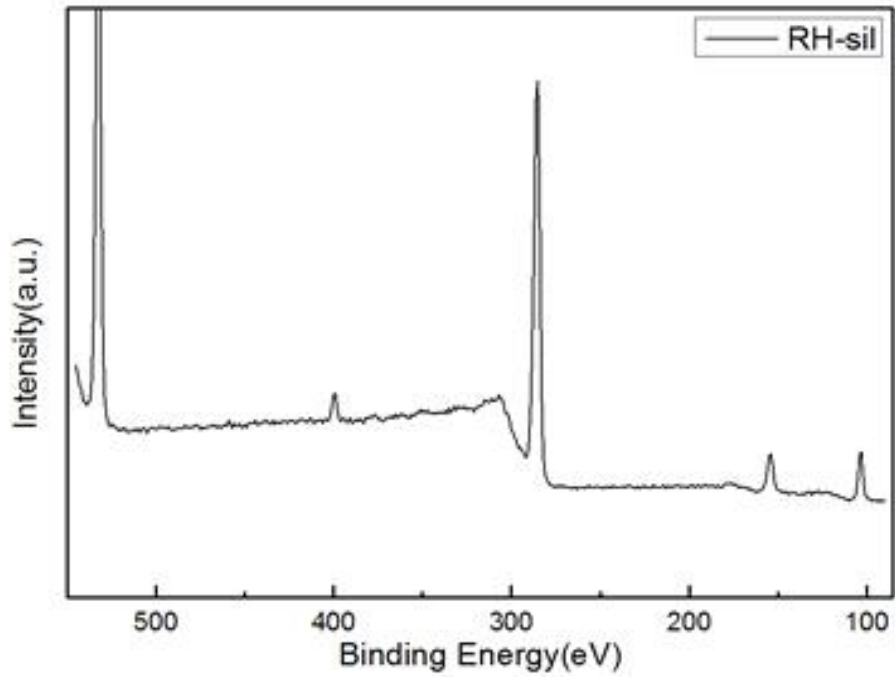


그림 45. Sialne wetting method로 처리한 왕겨의 XPS 분석 결과

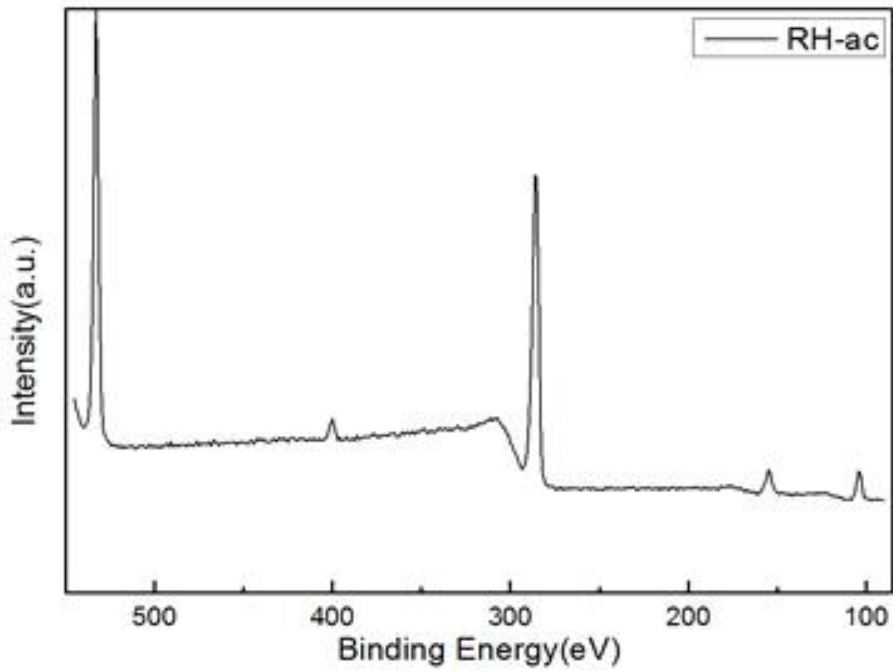


그림 46. Acetic acid로 표면처리한 왕겨의 XPS 분석 결과

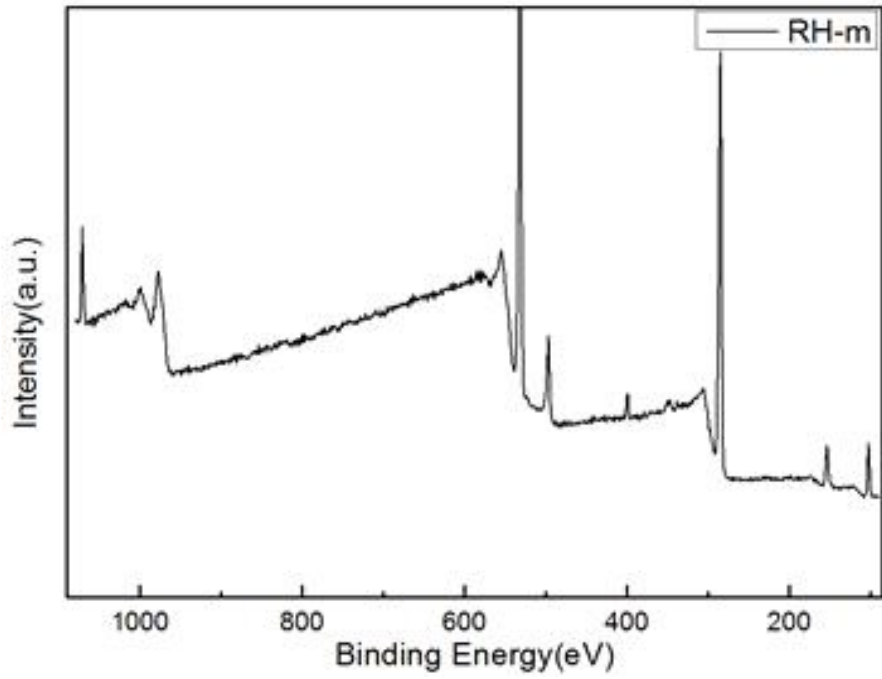


그림 47. NaOH로 처리한 왕겨의 XPS 분석 결과

표 5. X-선 광전자 분광법을 이용한 개질 전/후 왕겨의 표면 구성원소 분석

| Rice husk | Element Surface composition (%) | | | | |
|---------------|---------------------------------|-------|------|------|------|
| | C1s | O1s | Si2p | N1s | Na1s |
| RH(untreated) | 67.35 | 26.63 | 4.11 | 1.91 | - |
| RH-ac | 64.21 | 25.94 | 7.95 | 1.89 | - |
| RH-sil | 59.23 | 30.24 | 8.74 | 1.79 | - |
| RH-m | 60.2 | 28.72 | 7.2 | 1.53 | 2.36 |

㉔ 표면개질 방법에 따른 왕겨의 결정화도 분석

- XRD 사용을 통한 왕겨의 결정화 분석 실시
- 무처리 왕겨와 비교하여, $2\theta = 22$ degree인 peak가 표면 처리에 의해 더욱 sharp해짐을 확인
- NaOH 표면 처리 왕겨는 22 degree 외에 다양한 peak가 나타남에 따라 여러 결정성을 보임

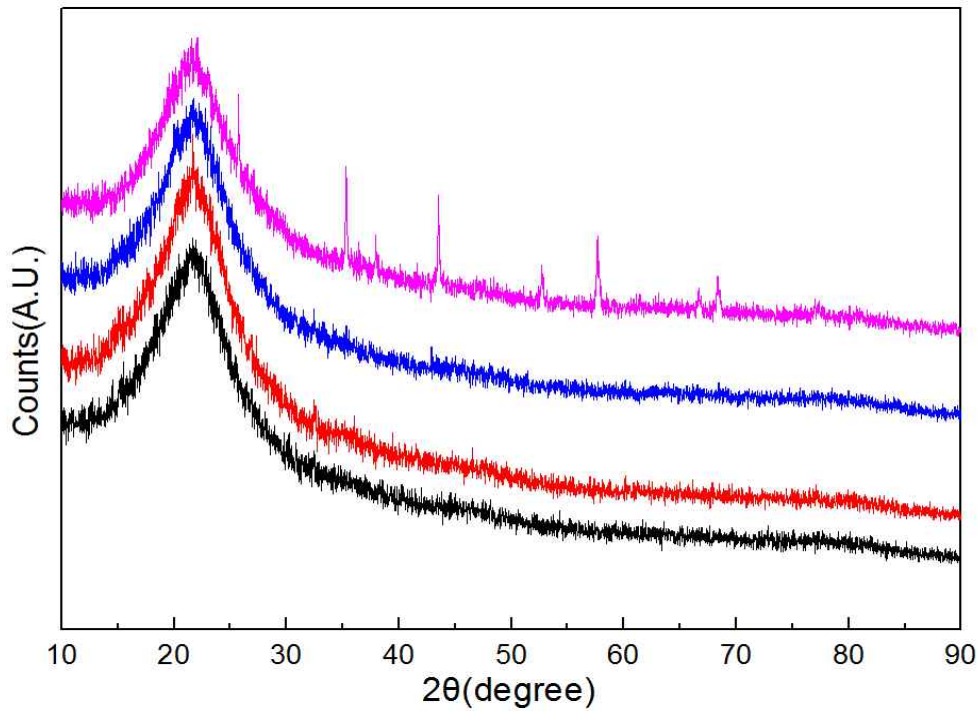


그림 48. 무처리 왕겨와 표면처리왕겨 XRD 분석

㉔ 표면처리 및 무처리 왕겨의 ^{13}C -solid state NMR 분석

- 바이오매스는 NMR 측정시 50~110 ppm이 일반적으로 알려진 탄수화물 (cellulose)의 신호범위임
- C-1은 105 ppm, C-4는 89(crystal) / 84(amorphous), C-5는 75 ppm, C-2,3은 73 ppm, C-6은 64 ppm을 나타냄
- RH(무처리균)는 결정화를 이루고 있지 않음, 전처리는 C-4, C-5,2,3 C-6에서 doublet의 형태를 보이는 것으로 보아 전 처리한 왕겨가 오히려 결정화를 이루고 있는 것으로 나타났으며, 실란보다는 아세트산이 대체적으로 결정질을 더 잘 이루는 것을 짐작할 수 있음

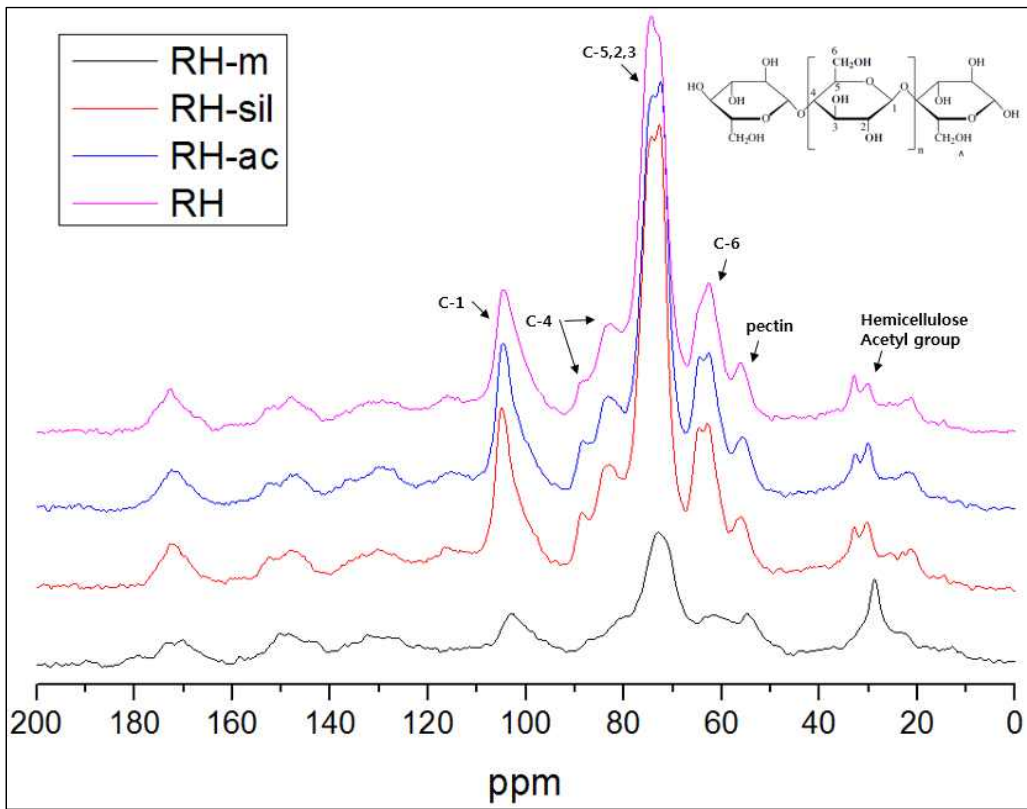


그림 49. 무처리 왕겨와 표면처리왕겨 ^{13}C mas NMR 분석

㉓ 표면처리 왕겨 및 무처리 왕겨의 열적 안정성 분석

- TGA를 통한 왕겨 표면처리 전/후 열적 안정성 분석 실시
- 100 °C 전후의 감소는 수분과 Dust로 판단, 개질전(-6%)에 비해서 개질 후 (-2.8%)의 감소가 비교적 적은 것으로 보아 일정량의 수분과 Dust가 전처리를 통해 제거된 것으로 판단됨
- 150 °C ~ 250 °C까지 감소가 거의 없는 것으로 보아 헤미셀룰로오스가 적은 것으로 판단, 250 °C ~ 300 °C까지 급격히 감소하는 것으로 보아 리그닌과 셀룰로오스가 열분해 되어진 것으로 판단됨. 개질 전 후 차이가 나는 이유는 전처리를 통하여 헤미셀룰로오스 및 리그닌이 개질로 인하여 서로간의 결합력이 약해져서 섬유구조 밀도가 떨어졌기 때문
- NaOH는 바이오매스 전체를 해중합시켜 분자량을 낮추며, 결정성 생성

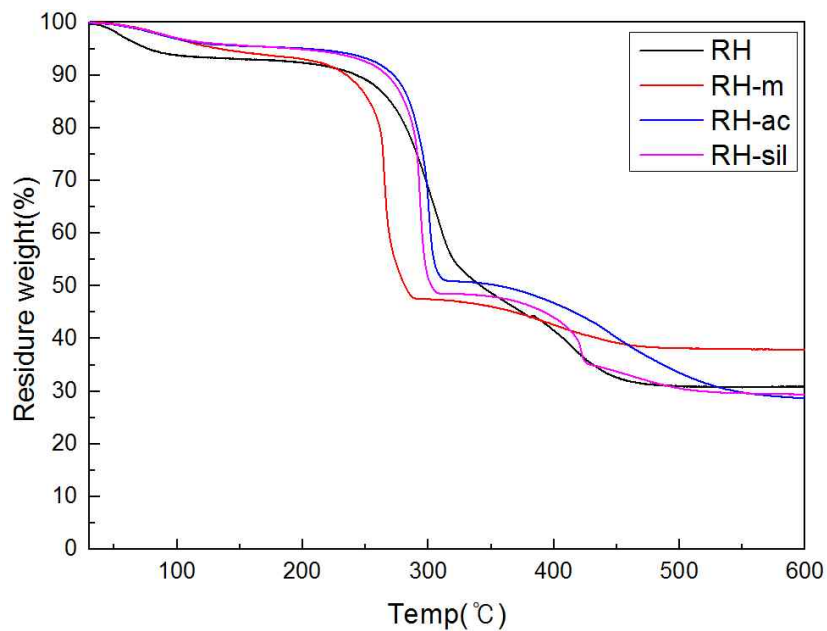


그림 50. 무처리 왕겨와 표면처리왕겨의 열적안정성 분석

2. 비석유계 천연재료 함량 증대를 위한 고분자 마스터배치 제조 연구
 가. 범용수지와 표면처리 및 무처리 왕겨 복합체 고분자 마스터 배치 제조

1) 롯데케미칼 LLDPE(UL 924)와 표면처리 전/후 왕겨 compound 제조

가) 실험실 규모의 범용수지/왕겨의 compound 실시

- 각 왕겨는 ball mill을 사용하여 350 rpm, 24시간 분쇄 후 74 mesh sieve로 분체함



그림 51. 바이오매스의 분체에 사용된 ball mill

- 표면처리 후(wet method), 표면처리 전(dry method) 방식의 왕겨와 LLDPE 비율을 15:85(wt/wt%)로 고정하고, LAB Scale로 single extruder를 사용하여 compound를 진행함

표 6. sheet sample 제조 recipe

| | Sample name | Rice husk (g) | LLDPE (g) | OA (g) | VTMS (g) | Glycerol (활제, g) |
|------------|-----------------|---------------|-----------|--------|----------|------------------|
| Wet Method | RH-ac | 15 | 85 | - | - | 2 |
| | RH-m | 15 | 85 | - | - | 2 |
| | RH-Sil-W | 15 | 85 | - | - | 2 |
| Dry Method | RH | 15 | 85 | - | - | 2 |
| | RH-oa | 15 | 85 | 2g | - | 2 |
| | RH-Sil-D | 15 | 85 | - | 10g | 2 |
| | Control (LLDPE) | - | 100 | - | - | - |

- single extruder는 총4개의 히터로 샘플 투입구부터 차례로 120, 120, 120, 140°C 로 세팅, 사출속도 400 rpm 으로 compound 제조



그림 52. single extruder & controller

나) LLDPE/왕겨 compound를 활용한 sheet 제조

- hot press를 사용하여 온도 120°C에서 10 X 10 크기의 sheet 제조

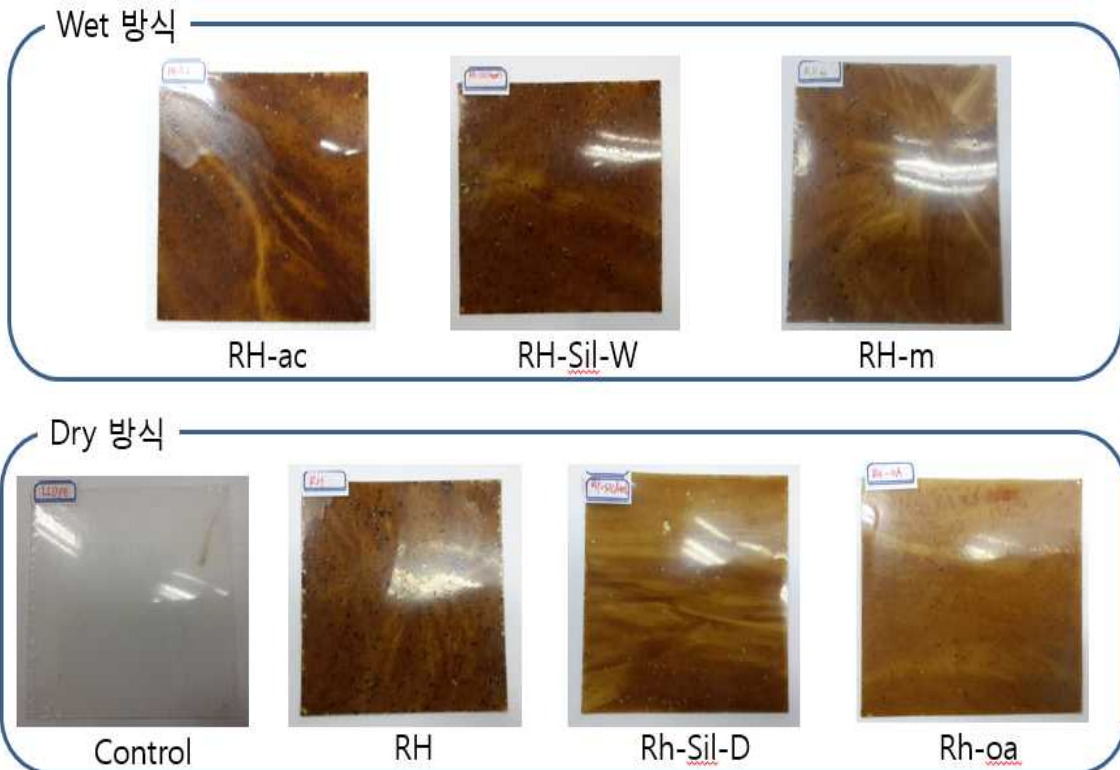


그림 53. LLDPE/왕겨 compound (sheet) sample

다) 제조된 sheet의 분석

① 제조된 sheet의 FT-IR 분석

- FT-IR을 통한 dry-method 방식의 화학적 특성 분석 실시
- OA처리군의 경우 1730 cm^{-1} 부근에서 Acetic acid와 마찬가지로 아세틸기(C=O) 피크가 나타난 것을 알 수 있음
- 1100 cm^{-1} 부근은 C-O stretch부근으로 Wet silane, Dry silane의 경우 피크가 나타나지 않는 반면, OA는 RH에 비하여 증가한 것을 알 수 있음

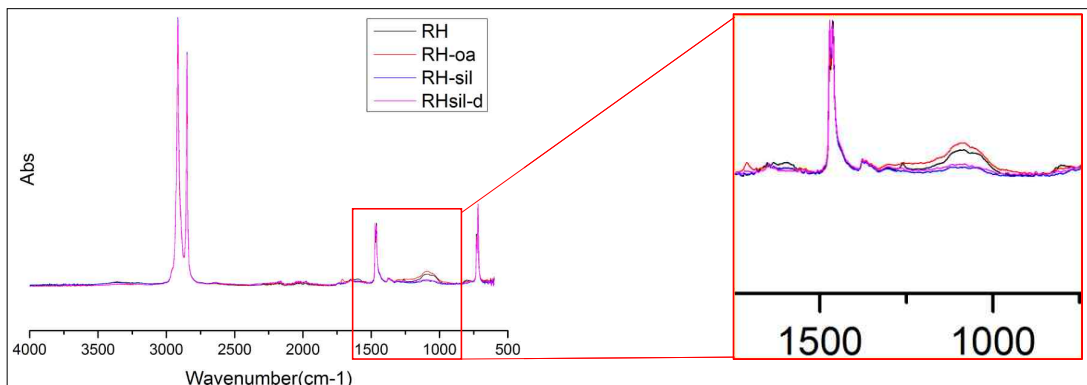


그림 54. LLDPE/왕겨 compound (sheet) FT-IR spectra

② UTM을 통한 제조된 sheet의 기계적 특성 분석

- KS M 3503 규격으로 UTM을 사용하여 tensile strength와 elongation 분석

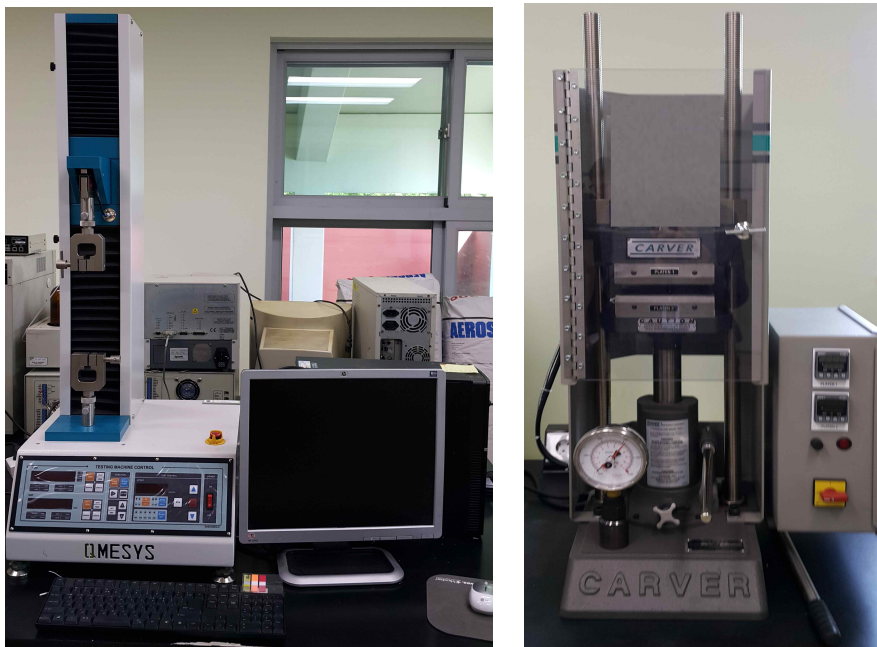


그림 55. UTM 장비 및 Hot press 장비

- NaOH로 전처리한 왕겨의 경우 인장강도 및 연신율이 가장 좋음
- 전체적으로 기계적 물성이 대조군과 비슷한 반면 VTMS로 전 처리한 왕겨가 연신율이 대조군과 비교시 현저히 떨어지는 결과를 보임
- 반면, 건식으로 실란, LLDPE와 킴과운딩한 왕겨의 경우 대조군보다 인장강도는 조금 떨어지지만 연신율은 좋은 물성을 보임
- 전체적으로 인장강도는 대조군에 비해 떨어지는 반면, 연신율은 대조군에 비해 좋은 물성을 나타냄

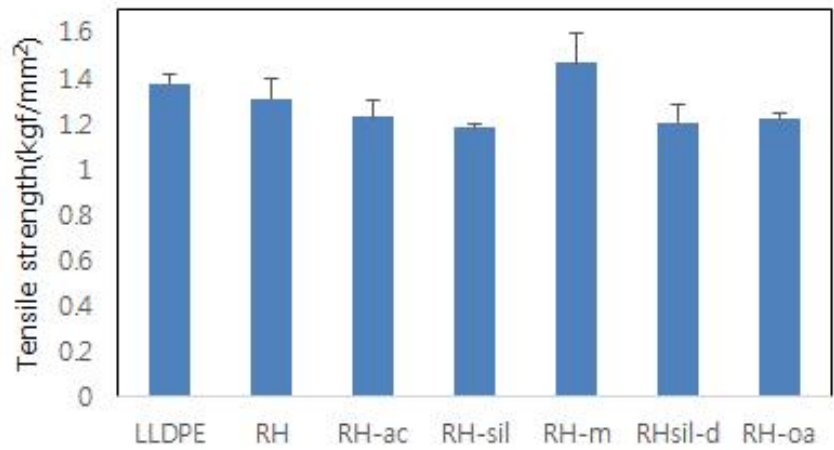


그림 56. 제조된 Sheet의 인장강도 비교

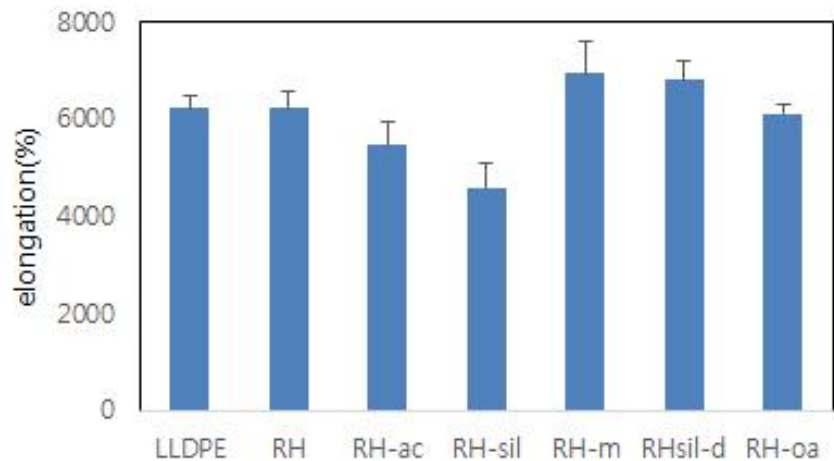


그림 57. 제조된 Sheet의 신장률 비교

| 시료명 | LLDPE | RH | RH-ac | RH-sil | RH-m | RHsil-d | RH-oa |
|----------------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|
| 인장강도 (kgf/mm²) | 1.378 | 1.312 | 1.230 | 1.185 | 1.467 | 1.207 | 1.224 |
| 연신율(%) | 6229.41 | 6214.51 | 5459.8 | 4592.55 | 6931.37 | 6803.14 | 6106.47 |

그림 58. LLDPE 및 무처리와 표면 처리 왕겨를 이용한 sheet의 인장강도 및 신장률

나. LLDPE와 왕겨의 Compound 및 film 제조

1) Scale-up된 LLDPE와 표면처리 전/후 왕겨 compound 제조

가) Pilot 규모의 extruder 이용 compound 실시

- 본 과제의 목표인 단층 필름 제작을 통한 바이오맥스 복합소재 필름을 제작하기 위해서는 대량의 LLDPE/왕겨 compound가 필요
- twin extruder(\varnothing 55 mm, L/D = 32:1, rpm max = 800)를 이용하여 LLDPE/표면처리 (wetting method) 왕겨 및 왕겨와 silane dry method 표면처리 분말 복합체를 제조(길이 2~3 mm, \varnothing 1.5 ~ 2 mm)
- twin extruder에 넣기 전에 균일한 배합을 위해 헨셀믹서를 이용, 왕겨, LLDPE, Zn-st 및 PE Wax을 배합하였으며, 헨셀믹서 온도는 80°C로 하여 고속으로 2분간 배합
- 첨가제는 PE-wax와 Zn-stearate만을 일정 비율로 사용하였으며, 이들은 마스터배치 제조 공정에서 compound를 원활하게 이루어지도록 활제와 윤활제로 사용하고 있으며, 분산성 향상과 같은 기능성은 나타내지 않음



그림 59. 헨셀 믹서 내부 사진

- 활제로 글리세롤 대신에 PE Wax를 넣었으며, LLDPE와 잘 결합하기 위해 Zn-st를 사용

표 7. LLDPE + 왕겨 composite (film) compound 제조 비율

| | Sample | Rice husk (g) | LLDPE (g) | VTMS (g) | Wax (g) | Zn-st (g) |
|------------|-----------------|---------------|-----------|----------|---------|-----------|
| Wet Method | RH-ac | 0.14 | 1.26 | - | 0.04 | 0.01 |
| | RH-m | 0.14 | 1.26 | - | 0.04 | 0.01 |
| | RH-Sil-W | 0.14 | 1.26 | - | 0.04 | 0.01 |
| Dry Method | RH | 0.14 | 1.26 | - | 0.04 | 0.01 |
| | RH-Sil-D | 0.14 | 1.218 | 0.028 | 0.04 | 0.01 |
| | Control (LLDPE) | - | 1.4 | - | 0.04 | 0.01 |

- twin extruder의 실린더는 총 8개로, 각각의 온도는 120℃로, 사출온도만 140℃로 설정



그림 60. twin extruder & controller

2) 제조된 compound 이용 blow film 제조

가) LLDPE/왕겨 compound 이용 blowing machine으로 film 제조



그림 61. blowing film 제조기

- 제조된 필름은 아래 그림과 같이 대체로 필름이 잘 형성됨
- 이들 중 촉감에 의한 거칠기는 dry method의 silane 처리와 무처리 왕겨를 이용한 필름이 다소 거친 면을 보임

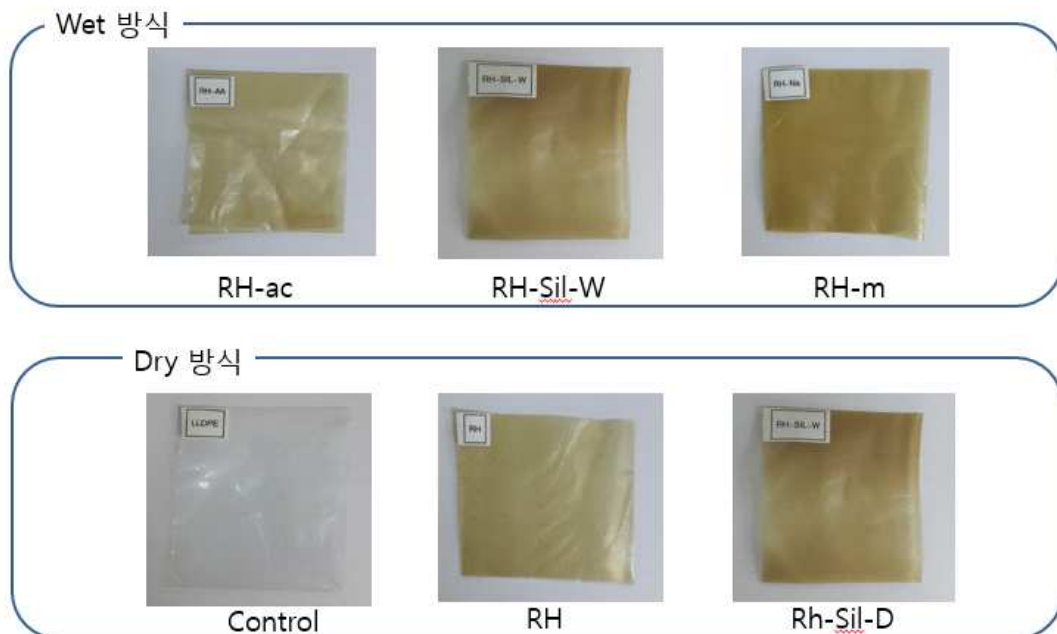


그림 62. LLDPE/왕겨 compound(film) sample

나) 제조된 필름의 분석

① FT-IR을 통한 화학적 특성 분석

- 무처리 왕겨를 이용한 필름과 비교하여 표면처리 왕겨를 이용한 필름은 1700 cm^{-1} 가 사라지는 현상 보임
- 또한 1530 cm^{-1} 의 peak가 표면 처리 왕겨를 이용한 필름에서 더 강하게 나타남
- 1090 cm^{-1} 의 peak를 관찰해 보면, 무처리 왕겨를 이용한 필름에 비해 wetting method로 처리한 왕겨를 이용한 필름이 더 강하게 나타남

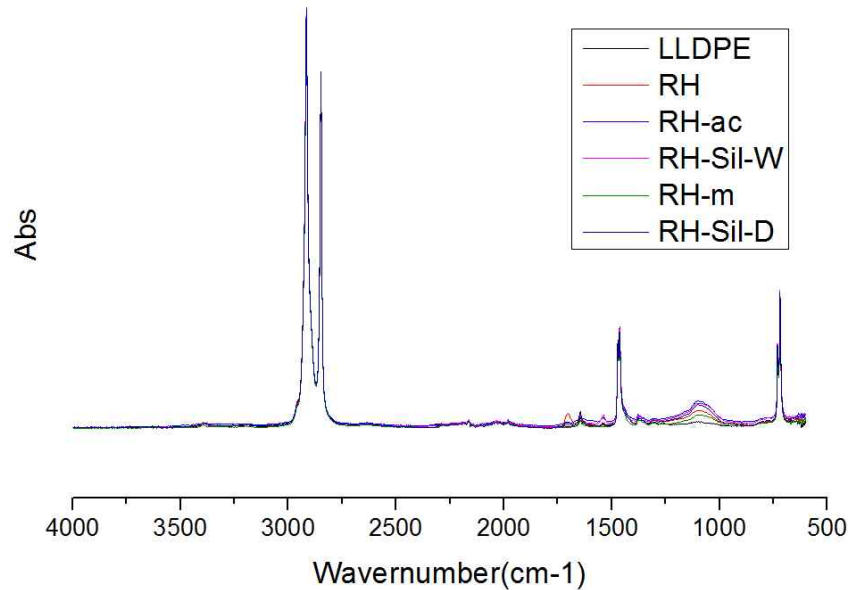


그림 63. LLDPE/왕겨 film FT-IR spectra

② LLDPE + 왕겨 film의 열적 특성 분석

- LLDPE 필름은 분해 시작 온도가 약 280 °C로 나타나며, 약 500 °C에서 완전 분해가 이루어짐
- 무처리 왕겨 및 표면 처리 왕겨를 이용한 필름의 경우 약 220 °C에서 분해가 시작되며, 약 340 °C까지 8% 가량 감소가 일어나고, 그 후 약 500 °C에서 완전 분해가 이루어짐
- Silane을 이용하여 wetting method로 표면 처리한 왕겨를 이용한 필름은 220 °C에서 분해가 시작되어 약 500 °C까지 완만한 분해가 이루어짐

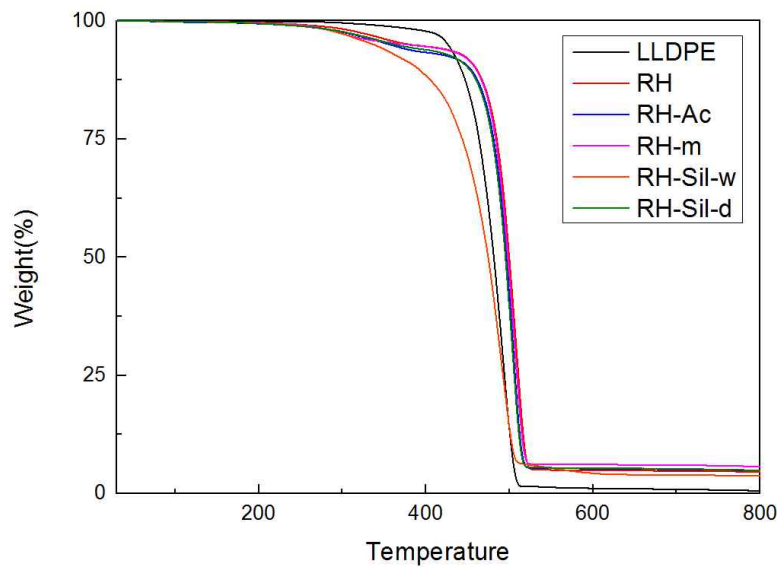


그림 64. LLDPE/왕겨 film TGA

그림 65. 표면처리 전과 후의 왕겨를 이용한 필름의 DSC 분석

③ 제조된 필름의 FE-SEM 분석 결과

- 분쇄된 rice husk (RH)의 FE-SEM 분석 사진과 RH와 RH-m, RH-ac, 및 RH-sil로 각각 개질한 rice husk를 LLDPE와 compound하여 필름 제조 후 그 단면을 FE-SEM으로 분석한 사진들임
- Rice husk는 분쇄를 통하여 찢겨진 모양을 보이고 있으며, 입경도 다양하게 관찰됨
- 분쇄 과정에서 rice husk의 외면과 내면이 섞여 있음을 알 수 있으며, 이를 이용한 표면처리 전과 후의 powder를 LLDPE와 compound 하고, 필름을 제조하여, 이들의 morphology 분석을 실시
- RH를 LLDPE와 compound하여 제조한 필름에서 LLDPE와 RH의 계면에 공간이 보임을 확인. 이는 필름의 기계적 물성에 영향을 미치게 됨
- RH-m을 이용한 필름의 단면에서는 RH-m과 LLDPE 사이의 단면이 치밀하게 접해 있음
- RH-m과 LLDPE가 반응을 하지 않으나 혼용성(miscibility)가 좋아 필름을 치밀하게 형성
- RH-ac를 이용한 필름의 단면에서는 RH를 적용한 필름의 단면과 유사하게 계면간 공극이 발생되어 있음을 관찰
- 그러나 RH를 적용한 필름에 비하여 LLDPE matrix와 RH-m의 표면에 실과 같은 결합을 관찰
- 이는 acetylation으로 인해 계면 결합을 개선하였기 때문

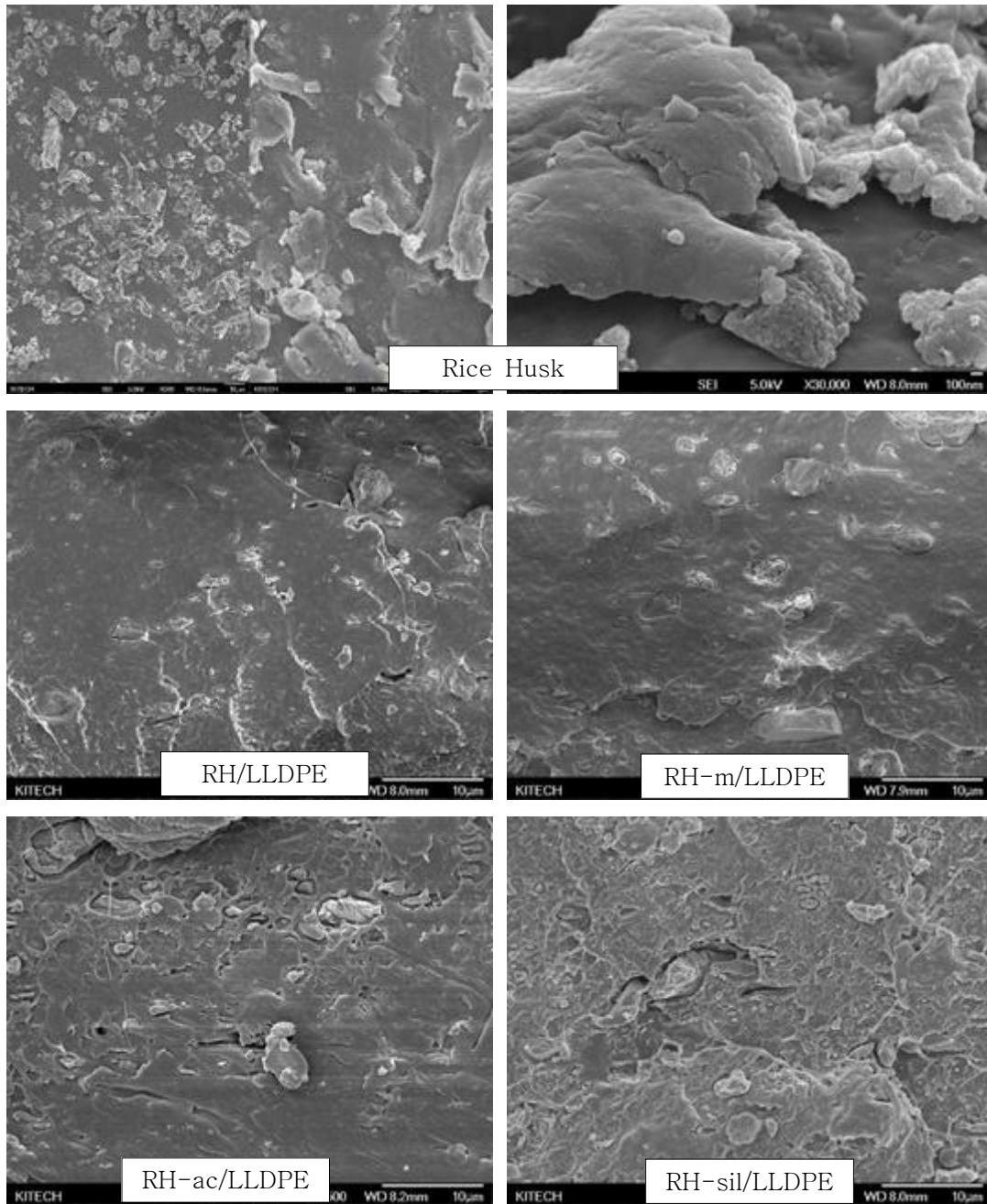


그림 66. 표면처리 전과 후의 왕겨를 이용한 LLDPE 필름의 FE-SEM 사진

3. 비석유계 천연재료와 범용 수지의 마스터배치 요구물성 평가 연구 가. UTM을 통한 기계적 특성 분석

- KS M 3503 규격으로 UTM을 사용하여 tensile strength와 elongation 분석 실시
- 인장강도 측정 결과 LLDPE만 사용한 필름의 경우 약 12.5 Kg_f/mm²의 강도를 보이고 있으며, 무처리 왕겨를 이용한 필름의 경우 약 12.0 Kg_f/mm²의 강도를 보임

- Acetic acid 및 silane wetting method 처리 왕겨를 이용한 필름은 LLDPE와 유사한 강도를 보이고 있고, NaOH 및 silane dry method 처리 왕겨를 이용한 필름은 낮은 인장강도를 보임
- 이는 NaOH 처리 후 왕겨에 결정성이 증가하여, LLDPE와 compound를 실시하면서 두 상의 닿는 면적이 작아 인장강도 측정 시 낮은 인장력에 의해 끊어지는 것으로 판단
- silane dry method 처리 왕겨를 이용한 필름의 경우 가장 낮은 인장강도를 보이고 있으며, 이는 작은 L/D로 인해 extruder에서 충분한 반응 시간을 갖지 못하여, 낮은 인장력에도 끊어지는 효과를 보이는 것으로 판단

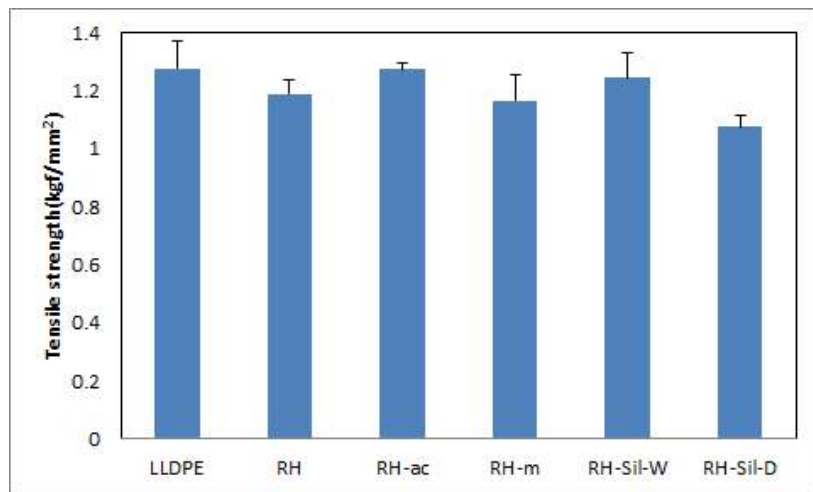


그림 67. LLDPE 및 무처리 왕겨와 표면처리 왕겨 이용한 필름의 인장강도

- 신장률은 NaOH로 표면처리한 왕겨를 이용한 필름이 가장 높은 신장률을 보임
- 무처리 왕겨와 acetic acid로 표면 처리한 왕겨를 이용한 필름이 가장 낮은 신장률을 보임
- 인장강도와 신장률은 일반적으로 그 값이 반대로 나타나며, 그 영향에 대한 해석도 인장강도의 해석과 같음

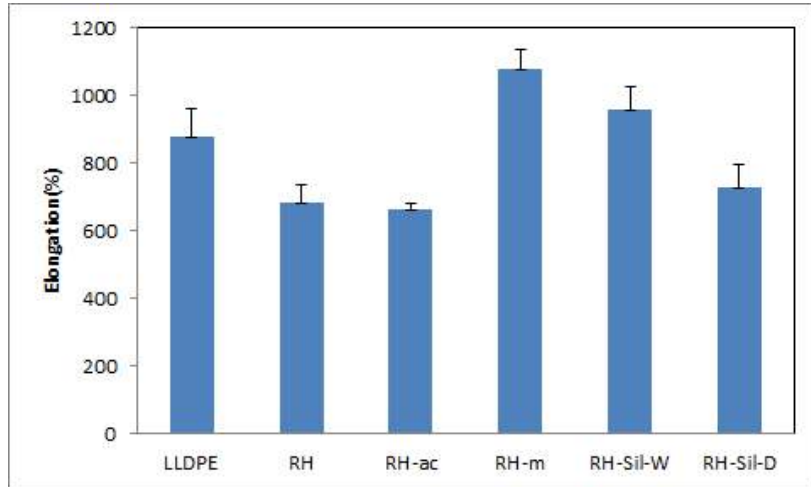


그림 68. LLDPE 및 무처리 왕겨와 표면처리 왕겨 이용한 필름의 연신률

| 시료명 | LLDPE | RH | RH-ac | RH-sil-W | RH-m | RH-sil-D |
|-----------------------------|-------|-------|-------|----------|--------|----------|
| 인장강도 (kgf/mm ²) | 1.279 | 1.189 | 1.276 | 1.247 | 1.168 | 1.076 |
| 연신율 (%) | 879.3 | 681.8 | 662.5 | 956.6 | 1077.9 | 726.9 |

그림 69. LLDPE 및 무처리 왕겨와 표면처리 왕겨 이용한 필름의 인장강도와 연신율 비교

* 본 연구는 바이오매스 (왕겨 등)을 이용한 범용 수지와의 마스터 배치 제조와 이를 이용한 필름제조 공정 개발, 식품, 특히 김치 포장재 적용을 위한 소재 개발로 독창성이 있음

4. 기타 미 완료 연구 결과

가. Barrier 성능 확인

1) OTR 및 WVTR 분석 의뢰 실시 및 결과 송부 대기 중

[제 2협동] : 세계김치연구소

(1) 연구목표

- 기존 무 가공 필름의 김치 포장재 적용 김치 발효에 따른 김치 포장재 내의 대기 조성 및 압력 변화 연구
- 비천공 레이저 가공 필름으로 포장된 김치의 발효 패턴 연구
- 탈취제 연구에 필요한 김치 고유 냄새의 구성 성분 파악 및 정량화 연구

(2) 연구내용

1. 기존 무 가공 필름의 김치 포장재 적용 김치 발효에 따른 김치 포장재 내의 대기 조성 및 압력 변화 연구

가. 실험 방법

1) 시료특성 및 저장방법

- 김치는 당일 제조한 김치(감칠배기 맛김치)를 구매하여 사용
- 파우치는 (주)대룡포장산업에서 제공한 무가공 필름과 산소투과도가 $40,000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 인 레이저 가공필름을 사용
- 파우치에 맛김치 500 g씩 포장하였으며 포장된 김치는 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 8주간 저장
- 김치의 발효패턴을 분석하기 위하여 3주까지는 0.5주 간격으로 그 이후에는 1주 간격으로 실험을 진행

2) 대기조성

- 김치 파우치의 포장에 따른 기체조성분석은 Headspace Gas Analyser(GS3 Micro, illinois systech instruments)를 이용하여 포장 내 Headspace Gas를 측정
- 대기의 기체 조성은 O_2 20.9%, CO_2 0.3%, N_2 78.8% 기준으로 측정

3) 압력

- 김치 파우치의 포장에 따른 Headspace Pressure analyzer(UTK-P5000, 울트라텍코리아)를 이용하여 포장 내 Headspace Pressure를 측정

4) 염도

- Blender로 간 반죽상태의 시료 약 1 g을 정확히 달아 적당히 희석(약 100배)하여 여과(Adventec no. 1)한 후 여과액 10 mL를 취하고, 2% potassium chromate 1 mL를 넣어 0.02 N AgNO_3 용액으로 적정

- 별도로 증류수에 대한 바탕시험을 실시하여 다음 식에 따라 계산

$$\text{염도}(\%) = \frac{(A - B) \times 0.00117 \times f \times D}{S} \times 100$$

A : 본 시험에 소비된 0.02 N AgNO₃ 용액의 mL수

B : 바탕시험에 소비된 0.02 N AgNO₃ 용액의 mL수

f : 0.02 N AgNO₃ 용액의 역가

D : 희석배수

S : 시료채취량(g)

5) pH 및 적정산도

- 시료 단위 무게당 정확한 pH나 산도를 측정하기 위하여 다음과 같이 측정
- pH는 blender로 간 반죽상태의 시료에 pH electrode를 직접 넣어 측정
- 적정산도는 blender로 간 반죽상태의 시료 약 1 g을 정확히 달아 희석(100 mL)하여 여과(HYUNDAI Micro No.10, HYUNDAI Micro., Ltd., Seoul, Korea)한 후 여과액 20 mL에 0.01N NaOH 용액으로 pH가 8.3이 될 때까지 적정
- 별도로 증류수에 대한 바탕시험을 실시하여 다음 식에 따라 계산

$$\text{적정산도}(\%) = \frac{(A - B) \times 0.0009 \times f \times D}{S} \times 100$$

A : 본 시험에 소비된 0.01 N NaOH 용액의 mL수

B : 바탕시험에 소비된 0.01 N NaOH 용액의 mL수

0.0009: 0.01 N NaOH 1 mL에 상응하는 lactic acid(g)

f : 0.01 N NaOH 용액의 역가

D : 희석배수

S : 시료채취량(g)

6) 환원당

- 환원당은 blender로 간 반죽상태의 시료 1g을 정확히 달아 적당히 희석(50배)하여 여과(HYUNDAI No. 10)한 여과액 1ml에 DNS 시약 3 mL를 즉시 vortex mixer로 혼합하고 끓는 물에 5분간 중탕 실시
- 실온에서 방냉 후 증류수 16 ml로 희석하여 UV Spectrophotometer (SHIMADZU,UV-1800)를 사용하여 550 nm에서 흡광도를 측정
- 표준시료로 glucose 함량을 환산하여 사용

7) 미생물

- 무균적으로 시료를 20 g 취한 후 멸균된 0.85% saline용액으로 10배 희석하여

stomacher(bagmixer R400, Interscience, Saint Nom, France)로 균질화한 후 단계 희석하여 실험을 실시

- 일반세균수의 경우 plate count agar(PCA Difco, Franklin Lakes, NJ, USA) 배지를 사용하여 단계별로 희석한 시료를 접종한 후 pouring culture method로 30 °C에서 48시간 배양하여 계수
- 젖산균의 경우, MRS(*Lacto-bacilli* MRS Agar, Difco) 배지에 BCP(bromocresol purple) 지시약 25 ppm을 넣어 제조한 BCP배지를 사용하여 단계별로 희석한 시료를 접종하고 pouring culture method로 30 °C에서 48시간 배양, 이 때 노란색을 띄는 colony(유기산 생성균)를 계수
- 효모 및 곰팡이 균수의 경우, PDA(potato dextrose agar, Difco)배지에 10% tartaric acid 1.4ml/100ml를 첨가하고 단계별로 희석한 시료를 접종한 다음 pouring culture method로 25 °C에서 48~72시간 배양 후 계수
- 대장균군은 계수용 film(*E. coli*/coliform Count palte, 3M Microbiology Products)에 시료를 접종한 후 30 °C에서 48시간 배양 후 붉은 집락 중 주위에 기포를 형성하고 있는 집락수를 계수, 계수한 균의 집락 수는 colony forming unit(log CFU/g)로 표시

8) Water Vapor Transmission Rate (WVTR)

- 김치 파우치의 수분투습도는 water vapor permeability tester (Mocon, permatran-W 3/33)이용하여 측정
- 실험조건은 다음과 같음
 - Temp Setpoint/Actual: Auto: 37.8 / 37.8 °C.
 - Barometric Pressure: Manual: 760.00 mmHg
 - Flow Rate:Auto: 97.96 SCCM
 - Ambient Temp: Manual: 23.0 °C.
 - Using Method: ASTM F-1249
 - Sample Type: Film: 5 cm², 1 mil
 - Control Params: Infinite
 - Exam Minutes: 60
 - Individual Zero: Use Last: -0.157000
 - Conditioning: 1 Hour
 - Relative Humidity:Cell B - Auto: 39.1%

9) 온도조건에 따른 무가공 필름으로 포장한 김치의 발효 패턴 분석 실험 방법

가) 시료특성 및 저장방법

- 김치는 당일 제조한 김치(감칠배기 맛김치)를 구매하여 사용하였으며, 파우치는 (주)대룡포장산업에서 제공한 무가공 필름을 사용

- 파우치에 맛김치 500 g씩 포장하였으며 포장된 김치는 각각 1, 7, 15 °C에서 저장
- 김치의 발효패턴을 분석하기 위하여 1°C에 저장하는 김치는 6일 간격, 7, 15 °C에 저장하는 김치는 3일 간격으로 실험을 진행. 김치의 이상적인 유통 온도인 1°C를 비롯하여 실제 국내 김치 유통 온도인 4°C와 7°C, 김치 수출시에 발생하는 유통 온도인 15°C까지 다양한 온도 조건에서 실험을 수행하였음.

나) 실험방법

- 기존 무 가공 필름의 김치 포장재 적용 김치 발효에 따른 김치 포장재 내의 대기 조성 및 압력 변화 연구의 실험 방법과 동일함

나. 비천공 레이저 가공 필름으로 포장된 김치의 발효 패턴 연구 실험 방법

1) 분석 시료

- 비천공 정도(레이저 가공 수, 넓이, 깊이)에 따른 김치 포장 필름 8종

2) Film pouch samples

- 김치 파우치는 (주)대룡포장산업에서 제공한 무가공 필름과 레이저로 가공된 필름을 사용, 8종류의 샘플명은 다음과 같음

A(0 cc/m² · day), B(1500 cc/m² · day), C(3000 cc/m² · day), D(5000 cc/m² · day), E(7000 cc/m² · day), F(10000 cc/m² · day), G(15000 cc/m² · day), H(40000 cc/m² · day)

3) 시료 준비 및 저장방법

- 김치는 당일 제조한 김치(감칠배기, 맛김치)를 구매하여 사용하였으며, 8종의 김치 포장 필름에 김치 시료를 500 g 정량하여 sealing한 후, 비천공 정도에 따른 김치의 발효 패턴을 분석하기 위하여 포장된 김치는 각각 4 °C에서 8주, 10 °C에서 16일 동안 저장
- 4 °C에서 저장된 김치는 1주 간격으로 실험을 진행하였고, 10 °C에서 저장된 김치는 2~3일 간격으로 실험을 진행. 실제 국내 김치 유통 온도인 4°C와 10°C을 실험 온도 조건으로 설정하였음.

4) 대기조성

- 김치 파우치의 포장에 따른 기체조성분석은 Headspace Gas Analyser(GS3 Micro, illinois systech instruments)를 이용하여 포장 내 Headspace Gas를 측정하였으며, 이 때 대기의 기체 조성은 O₂ 20.9%, CO₂ 0.3%, N₂ 78.8% 기준으

로 측정

- 3개의 시료로 반복 실험 하였으며, 1개의 시료에서 2번 측정하여 총 6회 반복 측정

5) 압력

- 포장 내 압력은 Headspace pressure gauge(UTK-P5000, ULTRA TEC KOREA)를 이용하여 포장 내 압력을 측정하였으며, 이 때 대기압은 1.011을 기준함 기체조성과 마찬가지로 총 3개의 시료로 반복 실험하였으며 1개의 시료에서 2번 측정하여 최종적으로는 총 6회 반복 측정

6) 미생물

- 균적으로 시료를 10g을 취한 후 멸균된 0.85% saline용액으로 10배 희석하여 stomacher(bagmixer R400, Interscience, Saint Nom, France)로 균질화한 후 단계 희석하여 실험을 실시
- 일반세균수의 경우 plate count agar(PCA Difco, Franklin Lakes, NJ, USA) 배지를 사용하여 단계별로 희석한 시료를 접종한 후 pouring culture method로 30 °C에서 48시간 배양하여 계수
- 젖산균의 경우, MRS(*Lacto-bacilli* MRS Agar, Difco) 배지에 BCP(bromocresol purple) 지시약 25 ppm을 넣어 제조한 BCP배지를 사용하여 단계별로 희석한 시료를 접종하고 pouring culture method로 30 °C에서 48시간 배양, 이 때 노란색을 띄는 colony(유기산 생성균)를 계수
- 대장균군은 계수용 film(*E. coli/coliform* Count palte, 3M Microbiology Products)에 시료를 접종한 후 30°C에서 48시간 배양 후 붉은 집락 중 주위에 기포를 형성하고 있는 집락수를 계수, 계수한 균의 집락 수는 colony forming unit(log CFU/g)로 표시

7) Water Vapor Transmission Rate (WVTR)

- 김치 파우치의 수분투습도는 water vapor permeability tester (Mocon, permatran-W 3/33)이용하여 측정
- 실험조건은 다음과 같음
 - Temp Setpoint/Actual: Auto: 37.8 / 37.8 °C.
 - Barometric Pressure: Manual: 760.00 mmHg
 - Flow Rate:Auto: 97.96 SCCM
 - Ambient Temp: Manual: 23.0 °C.
 - Using Method: ASTM F-1249
 - Sample Type: Film: 5 cm², 1 mil

- Control Params: Infinite
- Exam Minutes: 60
- Individual Zero: Use Last: -0.157000
- Conditioning: 1 Hour
- Relative Humidity:Cell B - Auto: 39.1%

8) 가스 투습도

- 가스 투습도는 Manometric gas permeability tester(Lyssy L100-5000, SYSTECH instrument, USA)를 사용하여 측정

9) 통계처리

- 유의성 검증은 IBM SPSS Statistics 19(SPSS Inc., 2011, Chicago, USA)을 사용하여 Duncan의 다범위 검정(Duncan's multiple range test)을 통하여 유의적인 차이를 $p < 0.05$ 수준으로 분석

다. 탈취제 연구에 필요한 김치 고유 냄새의 고유 성분 파악 및 정량화 연구 실험 방법

1) 시료제조 및 저장방법

- 대룡포장산업(주)에서 $0 \sim 40,000 \text{cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 의 투과도를 가지는 레이저 가공 처리된 필름파우치를 이용하여 (주)광주김치감칠배기에서 제조된 맛김치의 500 g씩 넣고 정량하여 포장
- 4 °C와 10 °C에 저장하면서 일정 기간 동안 발효 패턴을 연구. 실제 국내 김치 유통 온도인 4°C와 10°C을 실험 온도 조건으로 설정하였음.

2) pH 및 적정산도

- pH나 산도를 측정하기 위하여 다음과 같이 실험
- pH는 blender로 간 반죽(paste)상태의 시료에 pH electrode를 직접 넣어 측정
- 적정산도는 blender로 간 반죽상태의 시료 약 1 g을 정확히 달아 희석(100 mL)하여 여과(HYUNDAI Micro No.10, HYUNDAI Micro., Ltd., Seoul, Korea)한 후 여과액 20 mL에 0.01N NaOH 용액으로 pH가 8.3이 될 때까지 적정
- 별도로 증류수에 대한 바탕시험을 실시하여 다음 식에 따라 계산하였다.

$$\text{적정산도(\%)} = \frac{(A - B) \times 0.0009 \times f \times D}{S} \times 100$$

A : 본 시험에 소비된 0.01 N NaOH 용액의 mL수

B : 바탕시험에 소비된 0.01 N NaOH 용액의 mL수
0.0009 : 0.01 N NaOH 1 mL에 상당하는 lactic acid(g)

f : 0.01 N NaOH 용액의 역가

D : 희석배수

S : 시료채취량(g)

3) 염도

- Blender로 간 반죽(paste)상태의 시료 약 1 g을 정확히 달아 적당히 희석(약 100배)하여 여과(HYUNDAI Micro No.10, HYUNDAI Micro., Ltd., Seoul, Korea)한 후 여과액 10 mL를 취하고, 2% potassium chromate 1 mL를 넣어 0.02 N AgNO₃ 용액으로 적정, 별도로 증류수에 대한 바탕시험을 실시하여 다음 식에 따라 계산

$$\text{염도}(\%) = \frac{A \times 0.00117 \times f \times D}{S} \times 100$$

A : 본 시험에 소비된 0.02 N AgNO₃ 용액의 mL수

0.00117 : 0.02 N AgNO₃ 1 mL에 상당하는 NaCl의 양(g)

f : 0.02 N AgNO₃ 용액의 역가

D : 희석배수

S : 시료채취량(g)

4) 관능검사

- 제조한 맛김치는 0~40,000 cc/m²·day의 레이저 처리로 가공된 필름과우치를 이용하여 포장 후 4 °C와 10 °C에 저장하면서 관능검사에 사용
- 관능검사 패널은 연구소 내에서 패널 10명을 선정하여 본 검사에 참여
- 전 시료에 대한 관능 특성이 다음 시료에 영향을 주지 않도록 하기 위해 각 시료의 검사 전에는 입안을 헹구도록 하였으며 물과 크래커를 제공
- 관능검사 방법은 묘사분석실에서 진행
- 평가항목으로는 전체적인 기호도, 색, 향, 맛, 조직감으로 구성하였으며, 9점 항목 척도를 이용하여 전체적인 기호도를 제외한 나머지 항목들에 대해 객관적으로 평가 실시



그림 70. 묘사분석실

설문지

날 짜 : 2015년 월 일 이 름 :

답 수 번 호 :

1. 전체적 기호도(전체적인 기호도만 주관적)

| | | | | | | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 매우 싫다 | | 싫다 | | 보통 | | 좋다 | | 매우 좋다 |

2. 색

| | | | | | | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 매우 어둡다 | | 어둡다 | | 보통 | | 밝다 | | 매우 밝다 |

3. 향(이상 발효에 의한 이취)

| | | | | | | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 매우 없다 | | 없다 | | 보통 | | 있다 | | 매우 있다 |

4. 맛(숙성 정도의 맛)

| | | | | | | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 매우 약하다 | | 약하다 | | 보통 | | 강하다 | | 매우 강하다 |

5. 조직감

| | | | | | | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 매우 연하다 | | 연하다 | | 보통 | | 강하다 | | 매우 강하다 |

그림 71. 관능검사 설문지

5) 유기산 분석

- 분쇄된 김치시료 약 1 g을 정밀히 취하여 HPLC용 water 1 mL로 25배 희석하여 20분간 sonication한 후 0.2 μm filter로 여과한 용액을 HPLC(Agilent 1260 infinity, Germany) 분석용 시료로 사용
- 표준품으로는 oxalic acid, malonic acid, acetic acid, tartaric acid, lactic acid, succinic acid, malic acid, fumaric acid, citric acid를 사용하였으며, 시험용액 및 표준용액을 각각 10 μL 씩 주입하여 얻은 피크의 높이를 구하여 검량선을 작성한 후 시험용액의 유기산 함량을 계산, 유기산 분석을 위한 HPLC 분석조건은 표와 같음

표 8. 유기산 분석을 위한 HPLC 조건

| 항 목 | 유기산 |
|--------------------|--|
| HPLC System | Agilent Technologies (Agilent 1260 infinity, Germany) |
| Detector | detector (Agilent 1260 DAD ,Germany) |
| Wavelength | 210nm |
| Column | Organic Acid Analysis column Bio-Rad, Aminex HPX-87H column, 300×7.8 mm, USA) |
| Column temperature | 50℃ |
| Injection volume | 10 μL |
| Flow rate | 0.6 mL/min |
| Mobile phase | 0.008N H ₂ SO ₄ |

6) 통계처리

- 유의성 검증은 IBM SPSS Statistics 19(SPSS Inc., 2011, Chicago, USA)을 사용하여 평균값과 표준편차를 산출하였으며, Two-way ANOVA test 및 Duncan의 다범위 검정(Duncan's multiple range test)을 통하여 유의적인 차이를 $p < 0.05$ 수준으로 분석

2. 실험결과

가. 기존 무 가공 필름의 김치 포장재 적용 김치 발효에 따른 김치 포장재 내의 대기 조성 및 압력 변화 실험 결과

1) 파우치 내부의 대기조성

- 무가공 필름과 레이저 가공 필름으로 포장한 김치의 저장 중 파우치 내 헤드스페이스 대기조성을 비교 분석한 결과를 그림 68~70에 나타냄
- 그림 68은 파우치 내의 산소 조성을 나타낸 결과임
- 초기 파우치 내 산소 조성은 약 20%로 대기 조성과 비슷한 값을 나타냄
- 저장 기간이 증가함에 따라 두 처리구 모두 산소 조성이 감소하는 경향을 나타냈으며 무가공 필름은 레이저 가공필름보다 그 감소 폭이 매우 큼
- 무가공 필름의 파우치 내 압력은 저장초기에서 0.5주까지 20.88%에서 3.25%로 급격히 감소하였으며 저장 마지막인 8주차에는 0.059%까지 감소
- 반면에 레이저 가공필름의 파우치 내 압력은 저장초기에서 저장 8주차까지 19.55%에서 14.72%로 다소 감소

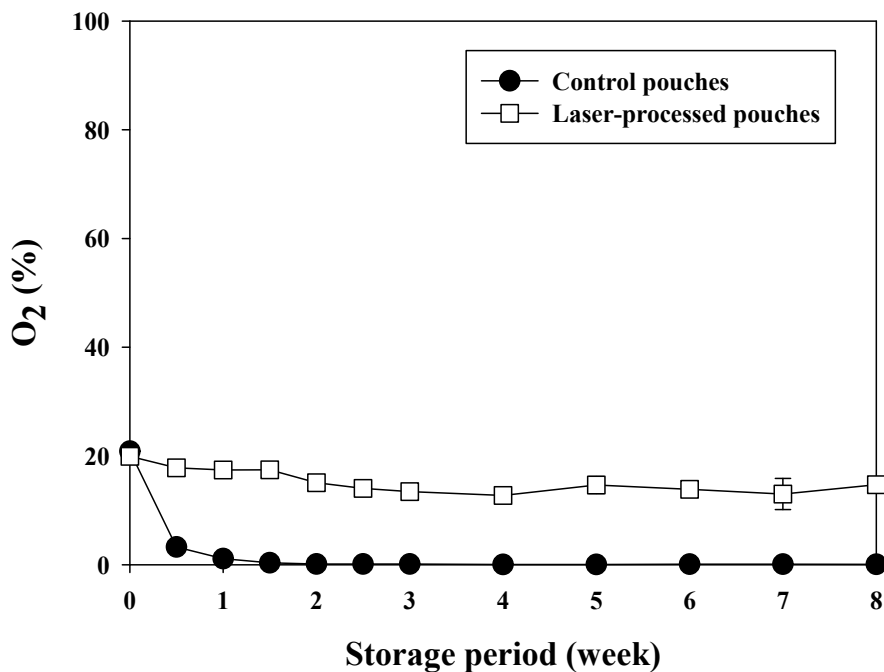


그림 72. 저장 중 파우치 내부의 산소 조성 변화

- 파우치 내의 이산화탄소 조성을 나타낸 결과임
- 무가공 필름으로 포장한 파우치 내 이산화탄소 조성은 저장 기간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈으며, 레이저 가공 필름으로 포장한 파우치 내 이

- 산화탄소 조성은 4주차까지 증가하다가 그 이후에는 감소하는 경향을 나타냄
- 무가공 필름으로 포장한 파우치 내 이산화탄소 조성은 저장 초기에서 저장 2주차까지 1.98%에서 66.10%까지 급격하게 증가하였으며 그 이후에도 증가하는 경향을 보이며 저장 8주차에는 73.55%에 도달
- 레이저 가공필름으로 포장한 파우치 내 이산화탄소 조성은 저장초기에서 저장 4주차까지 2.50%에서 23.33%로 증가하였으며 그 이후에는 점차 감소하여 저장 8주차에는 9.55%에 도달

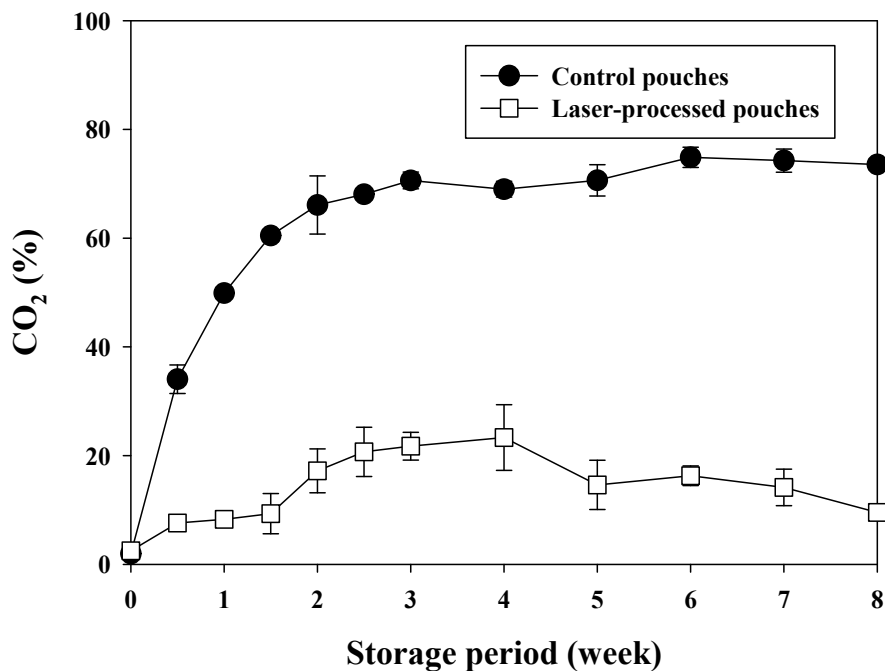


그림 73. 저장 중 파우치 내부의 이산화탄소 조성 변화

- 그림 70은 파우치 내의 질소 조성을 나타낸 결과
- 저장기간이 증가함에 따라 무가공 필름으로 포장한 파우치 내 질소 조성은 점차 감소하였으며 레이저 가공 필름으로 포장한 파우치 내 질소 조성은 저장 4주차까지 감소하다가 그 이후로는 점차 증가
- 무가공 필름으로 포장한 파우치 내 질소는 저장 초기에서 저장 2주차까지 77.18%에서 33.77%로 급격하게 감소하였으며 그 이후에는 점차 감소하여 저장 8주차에는 26.38%에 도달
- 레이저 가공필름으로 포장한 파우치 내 질소 조성은 저장초기에서 저장4주차까지 77.35%에서 63.93%로 감소하였으며 그 이후에는 다소 증가하여 저장8주차에는 75.73%
- 이러한 결과를 통하여 레이저 가공필름으로 포장할 경우 무가공 필름으로 포장하였을 때와 비교하여 대기조성의 변화가 적음

- 보통 김치는 저장 중 이산화탄소가 발생하게 되어 파우치 내 이산화탄소 조성이 높아지게 됨, 하지만 레이저 가공 필름으로 포장한 파우치 내 이산화탄소는 파우치 내에서 포장 밖으로 배출되기 때문에 그 조성이 낮게 측정되는 것으로 판단

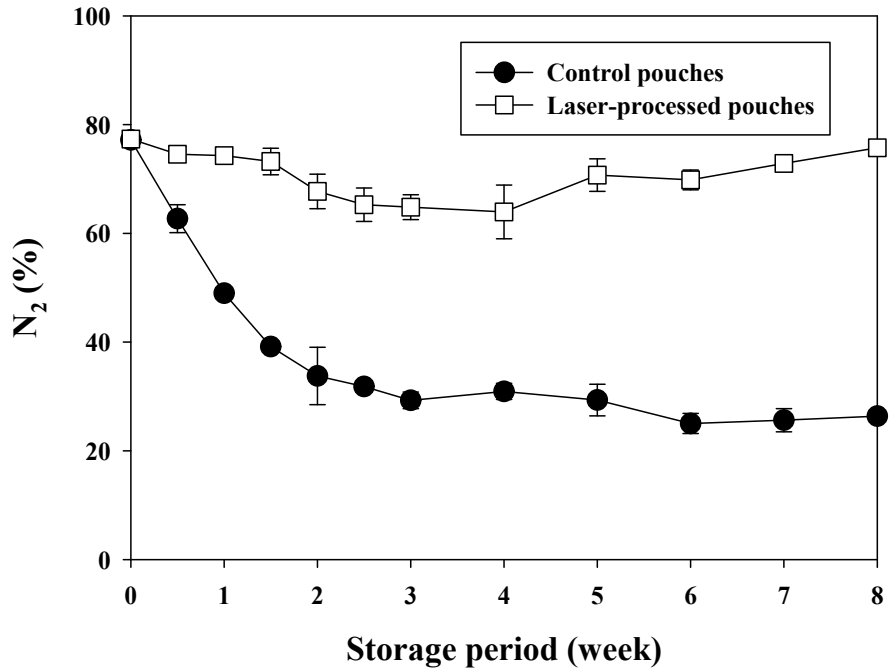


그림 74. 저장 중 파우치 내부의 질소 조성 변화

2) 파우치 내부의 압력

- 그림 71는 무가공 필름과 레이저 가공필름으로 포장한 김치의 저장 중 압력 변화를 나타낸 결과
- 두 처리구 모두 저장 중 압력의 큰 변화는 보이지 않았으며 1.017~1.019 atm 수준을 유지, 또한 무가공 필름보다 레이저 가공필름으로 포장한 파우치 내의 압력이 저장 기간 동안 낮게 측정

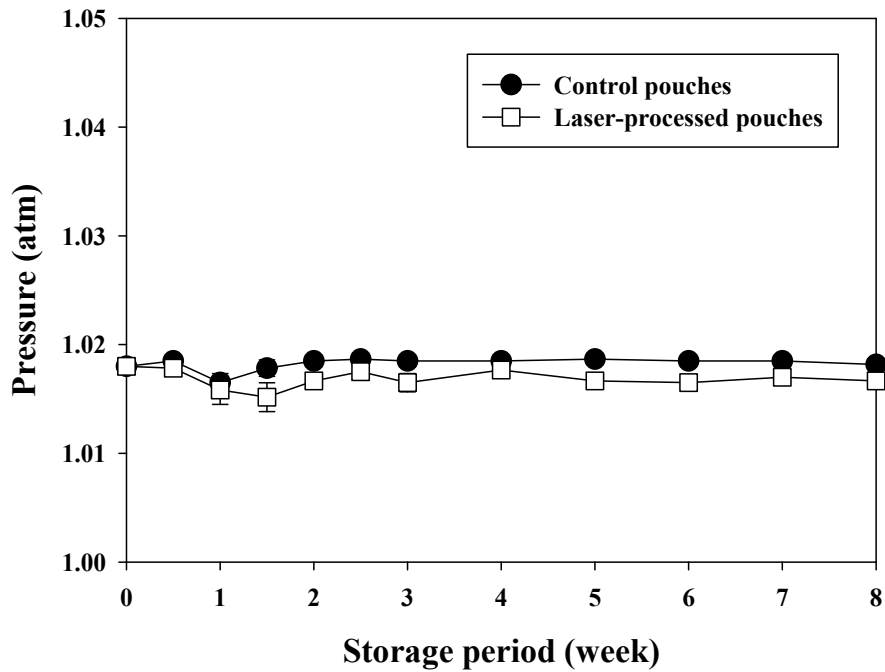


그림 75. 저장 중 파우치 내부의 압력 변화

3) 염도

- 그림 72은 저장 중 김치의 염도 변화를 나타낸 결과이다. 저장 중 김치의 염도는 1.78~2.20% 범위에서 분석

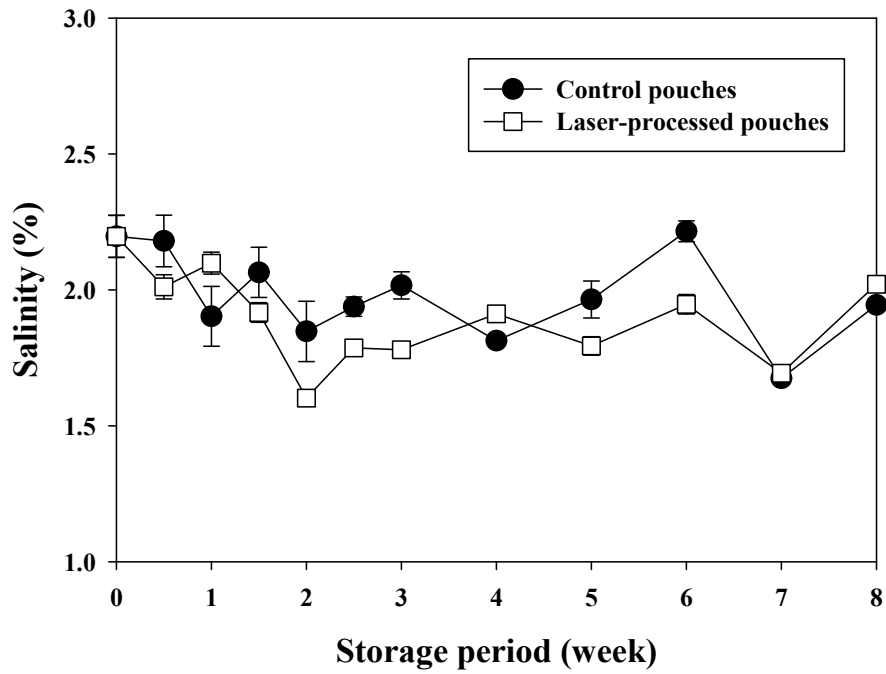


그림 76. 저장 중 김치의 염도 변화

4) pH 및 산도

- 그림 73과 74는 저장 중 김치의 pH와 산도의 변화를 나타낸 결과
- 일반적으로 김치는 저장기간이 증가하고 발효가 진행됨에 따라서 pH는 감소하고 산도는 증가하는 경향을 보임
- 이와 마찬가지로 본 연구에서도 저장 기간이 증가함에 따라 pH는 감소하고 산도는 증가하는 경향을 나타냄
- 저장 초기의 pH는 5.69이었으며 저장 2주차에는 4.16~4.18까지 급격하게 감소하였으며 저장 8주차에는 4.21~4.28 수준에서 분석
- 저장기간 동안 pH의 변화를 살펴보면, 저장 6주차까지는 두 처리구 간의 차이는 거의 없었으며 그 이후 레이저 가공필름 처리구의 pH는 저장 8주차까지 다소 증가하는 경향을 보였으며 무가공 필름의 pH는 계속적으로 감소
- 저장 초기 김치의 산도는 0.36%였으며 저장 2주차에 0.80~0.82%로 급격하게 증가하였으며 저장 8주차에는 0.90~0.96%까지 도달
- 저장 4주차까지는 처리구 간의 차이가 크지 않았으나 저장 5주차부터는 무가공 필름 처리구의 산도가 레이저 가공필름 처리구의 산도보다 높게 측정

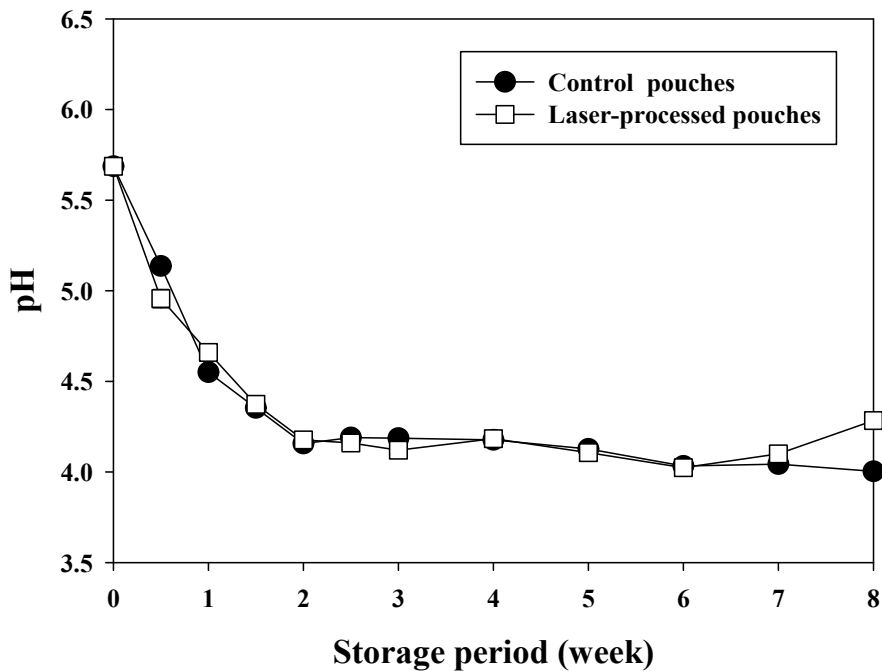


그림 77. 저장 중 김치의 pH의 변화

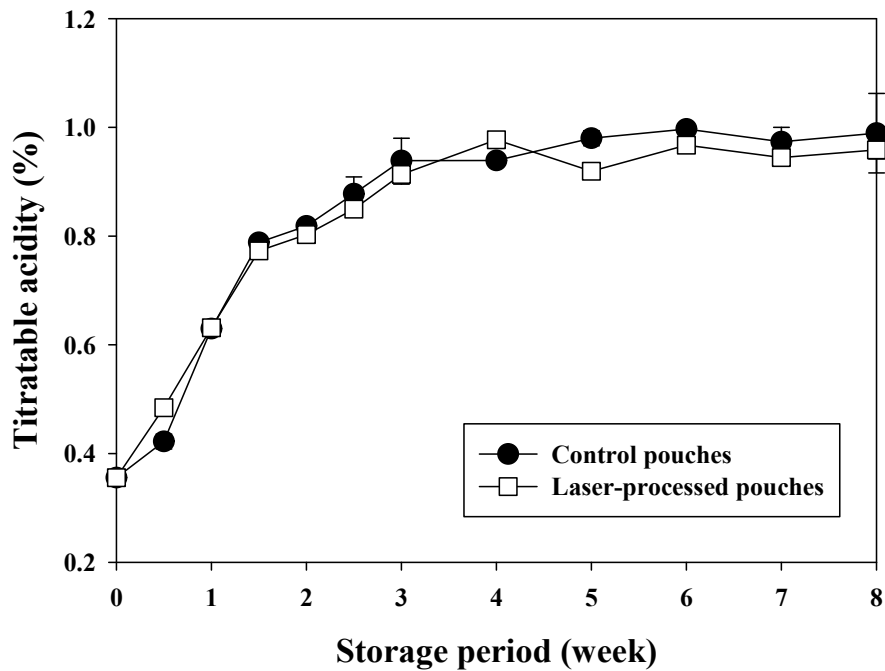


그림 78. 저장 중 김치의 산도 변화

5) 환원당

- 그림 75은 저장 중 김치의 환원당 함량의 변화를 나타낸 결과
- 저장 초기 환원당 함량은 33.87 mg/mL로 분석
- 저장 1.5주차까지는 두 처리구간의 유의적인 차이가 나타나지 않았지만 저장 2주차부터는 무가공 필름의 환원당이 레이저 가공필름의 환원당보다 유의성을 띄며 높은 값을 나타냄
- 저장 8주차에 무가공 필름으로 포장한 김치의 환원당은 23.95 mg/mL로 분석되었으나 레이저 가공 필름으로 포장한 김치의 환원당은 13.36 mg/mL로 분석

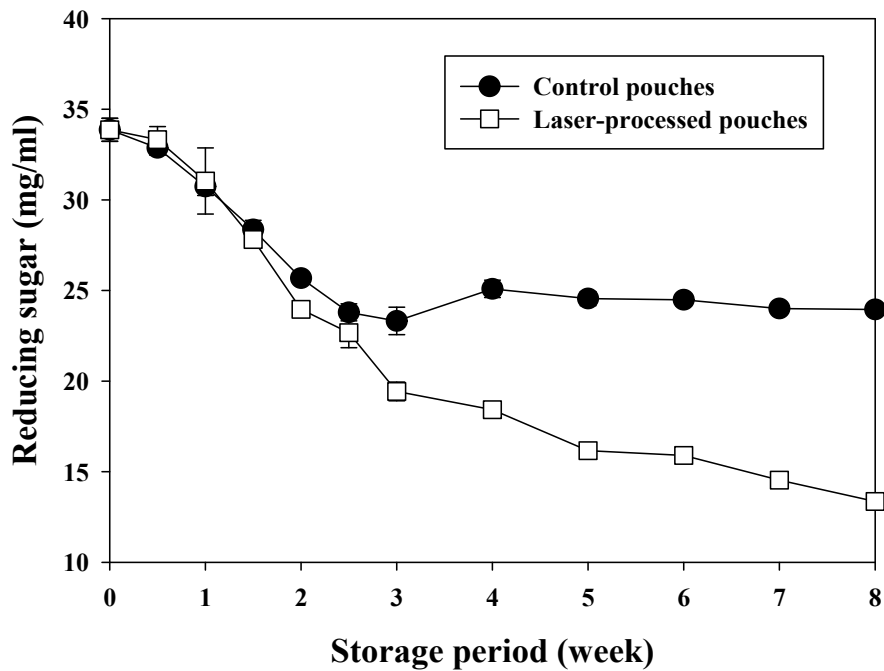


그림 79. 저장 중 김치의 환원당 함량의 변화

6) 미생물학적 품질 특성

- 표 9는 저장 중 김치의 미생물학적 품질 특성 분석 결과
- 총 균수와 젖산균수는 저장초기에 각각 6.82, 6.70 log CFU/g로 분석되었으며 저장 2주차에는 9.95~10.12, 9.94~10.19 log CFU/g로 저장 기간 중 가장 많이 검출, 또한 대부분의 저장기간 중 레이저 가공 필름의 처리구가 무가공 필름의 처리구보다 1 log CFU/g 이상 더 검출되었음
- 효모 및 곰팡이수는 저장초기에 2.87 1 log CFU/g로 분석
- 무가공 필름으로 포장한 김치의 효모 및 곰팡이는 저장 1주차까지 증가하다가 그 이후에는 1~3 1 log CFU/g 수준에서 분석되었으며 레이저 가공 필름으로 포장한 김치의 효모 및 곰팡이는 점차 증가하여 저장8주차에는 7.49 log CFU/g까지 증가
- 레이저 가공필름으로 포장한 김치에서 효모 및 곰팡이가 증가하는 이유는 파우치 내부의 산소 조성과 연관하여 생각해 볼 필요
- 무가공 필름의 파우치 내 산소 조성이 파우치 내부 산소는 거의 0%수준과 근접하지만 레이저 가공 필름 내부의 산소 조성은 15~20%수준이 유지가 되는데 이 수준의 산소에 의하여 효모 및 곰팡이가 성장하였을 것으로 판단

7) 레이저 가공 필름의 수분투습도

- 그림 76는 레이저 가공 필름의 수분투습도 결과

- 수분투습도 결과, 실측정 면적의 수분투습도는 183.68 g/m²/day로 나타났으며, 포장지 단면적의 수분투습율은 16.82 g/m²/day로 계산
- 수분투습 결과에서 알 수 있듯이 본 연구에 사용된 레이저 가공 필름은 비천공 레이저 가공필름이 아닌 천공 레이저 가공 필름임을 알 수 있음, 따라서 펄스 강도를 약하게 하거나 레이저 횟수를 줄여 비천공 레이저 가공필름을 제작 한 후 이와 같은 연구가 다시 진행되어야 할 것으로 판단

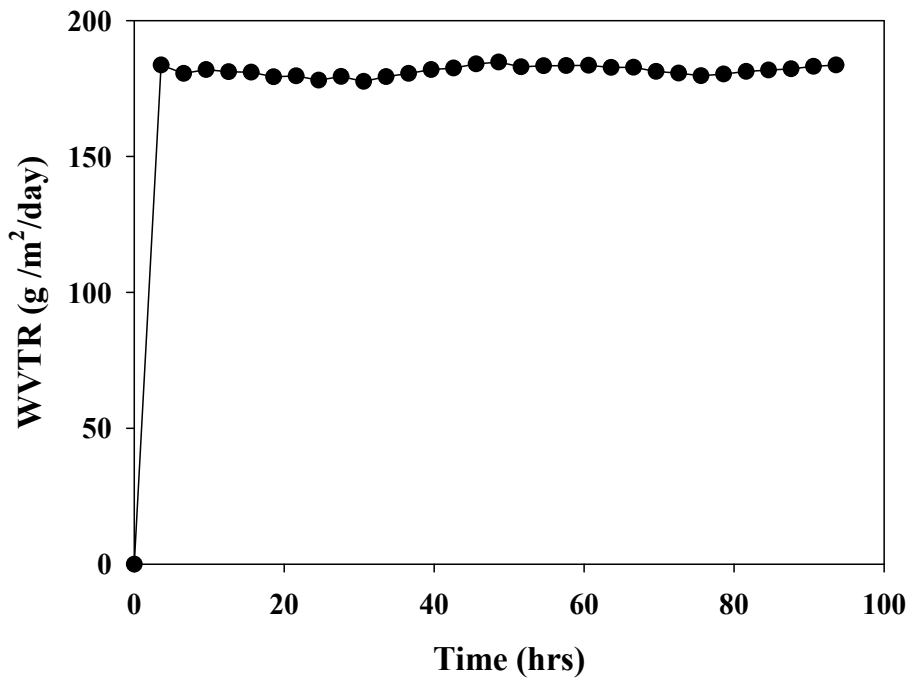












그림 80. 레이저 가공 필름의 수분투습율 그래프

표 9. 저장 중 미생물 특성 분석

| 처리구 | 저장기간(주) | | | | | | | | | | | | |
|----------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| 총균수 | 무가공 | 6.82±0.06 | 8.59±0.01 | 8.87±0.05 | 8.45±0.03 | 10.12±0.00 | 8.48±0.16 | 8.72±0.09 | 8.57±0.11 | 8.56±0.08 | 7.95±0.04 | 8.47±0.03 | 7.82±0.04 |
| | 필름 레이저 | 6.82±0.06 | 8.59±0.04 | 9.68±0.09 | 8.42±0.03 | 9.95±0.05 | 9.77±0.08 | 9.68±0.04 | 9.48±0.02 | 8.52±0.06 | 8.67±0.05 | 7.71±0.01 | 8.48±0.01 |
| | 가공 필름 | | | | | | | | | | | | |
| 젖산균수 | 무가공 | 6.70±0.05 | 8.52±0.00 | 8.87±0.04 | 8.83±0.05 | 10.19±0.02 | 8.52±0.06 | 8.54±0.04 | 8.54±0.01 | 8.61±0.05 | 8.16±0.01 | 8.39±0.04 | 8.41±0.07 |
| | 필름 레이저 | 6.70±0.05 | 8.63±0.02 | 9.64±0.04 | 8.73±0.07 | 9.94±0.05 | 9.68±0.14 | 9.66±0.04 | 9.48±0.01 | 8.50±0.01 | 8.65±0.03 | 7.84±0.04 | 8.55±0.05 |
| | 가공 필름 | | | | | | | | | | | | |
| 효모 및 곰팡이 | 무가공 | 2.87±0.12 | 3.26±0.06 | 3.34±0.03 | 3.09±0.15 | 2.93±0.06 | 1.65±0.92 | 1.76±0.40 | 1.87±0.04 | 2.91±0.14 | 2.81±0.06 | 1.30±0.00 | 2.31±0.32 |
| | 필름 레이저 | 2.87±0.12 | 3.33±0.05 | 3.97±0.03 | 4.27±0.05 | 5.14±0.01 | 2.27±0.05 | 2.37±0.04 | 5.09±0.12 | 7.55±0.05 | 7.42±0.03 | 7.31±0.11 | 7.49±0.16 |
| | 가공 필름 | | | | | | | | | | | | |
| 대장균군 | 무가공 | 2.77±0.00 | 4.00±0.06 | 2.30±0.43 | 1.00±0.00 | N.D | 1.15±0.21 | 1.39±0.12 | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D |
| | 필름 레이저 | 2.77±0.00 | 5.44±0.14 | 3.02±0.03 | 1.54±0.34 | 2.30±0.43 | 1.00±0.00 | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D |
| | 가공 필름 | | | | | | | | | | | | |

표 10. 저장 중 파우치 외관 변화

| 시료명 | 저장 기간 (주) | | | | |
|--------------|--|---|--|--|--|
| | 0 | 1.5 | 2.5 | 5 | 7 |
| 무가공 필름 |  |  |  |  |  |
| 레이저 가공 필름 |  |  |  |  |  |

8) 저장온도에 따른 무가공 필름으로 포장한 김치의 발효 패턴 분석

가) 파우치 내부의 대기조성

- 저장 온도에 따른 무가공 필름으로 포장한 김치의 저장 중 파우치 내 헤드스페이스 대기조성을 비교 분석한 결과를 그림 75~77에 나타냄
- 1 °C에 저장한 파우치는 저장 6일차에, 7 °C에 저장한 파우치는 저장 24일차에 포장 터짐 현상이 나타남
- 그림 77는 파우치 내의 산소 조성을 나타낸 결과
- 저장기간이 증가함에 따라 산소 조성은 점차 감소, 특히, 온도가 높을수록 파우치 내의 산소 조성이 낮게 나타남
- 저장 초기의 파우치 내부의 산소 조성은 19.73%이었으며, 1 °C, 7 °C, 15 °C에 저장한 시료는 각각 24일, 15일, 6일에 파우치 내부의 산소 조성이 0%로 분석
- 그림 78은 파우치 내의 이산화탄소 조성을 나타낸 결과
- 파우치 내부의 이산화탄소 조성은 저장기간이 증가할수록 점차 높아졌다. 저장 온도가 높을수록 이산화탄소 조성은 높은 값을 나타냄
- 저장 6일차에 1 °C, 7 °C, 15 °C에 저장한 파우치 내부의 이산화탄소 조성은 16.83%, 40.65%, 77.33%로 분석
- 그림 79은 파우치 내의 질소 조성을 나타낸 결과
- 저장기간이 증가함에 따라 파우치 내 질소 조성은 점차 감소하는 경향을 나타냄
- 저장초기의 파우치 내 질소 조성은 76.98%로 분석
- 높은 온도에서 저장할수록 파우치 내의 질소 조성이 낮게 분석되었으며 저장 6일차에 1 °C, 7 °C, 15 °C에 저장한 파우치 내부의 질소 조성은 74.73%, 53.67%, 22.33%로 분석

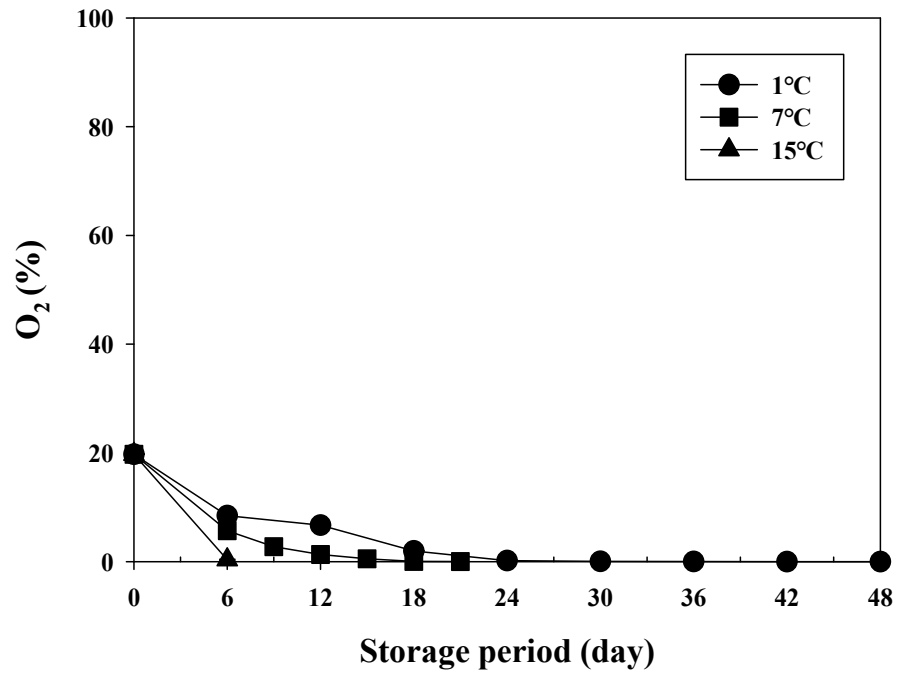


그림 77. 저장 중 파우치 내부의 산소 조성 변화

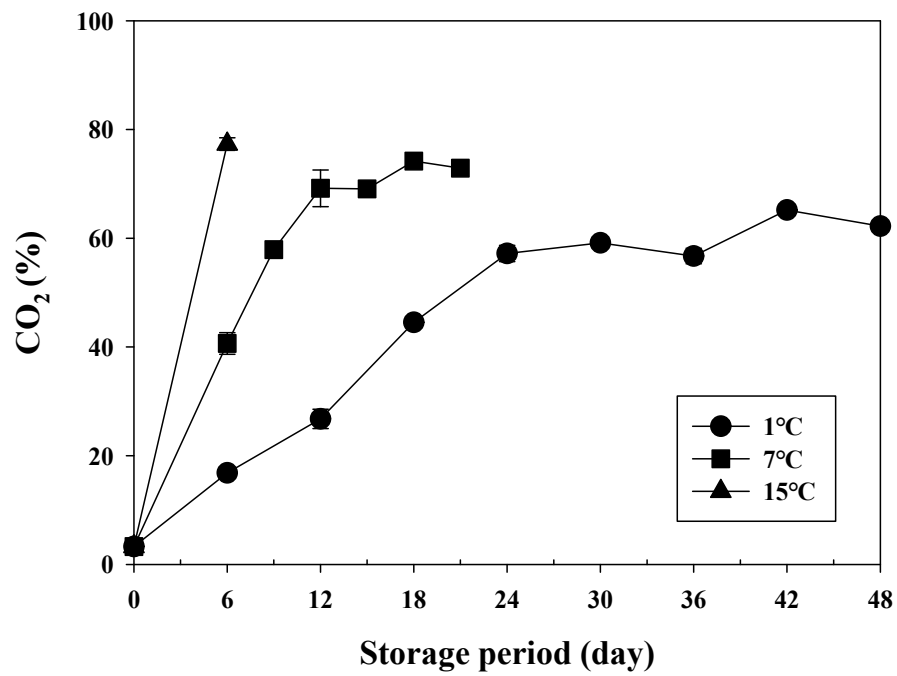


그림 78. 저장 중 파우치 내부의 이산화탄소 조성 변화

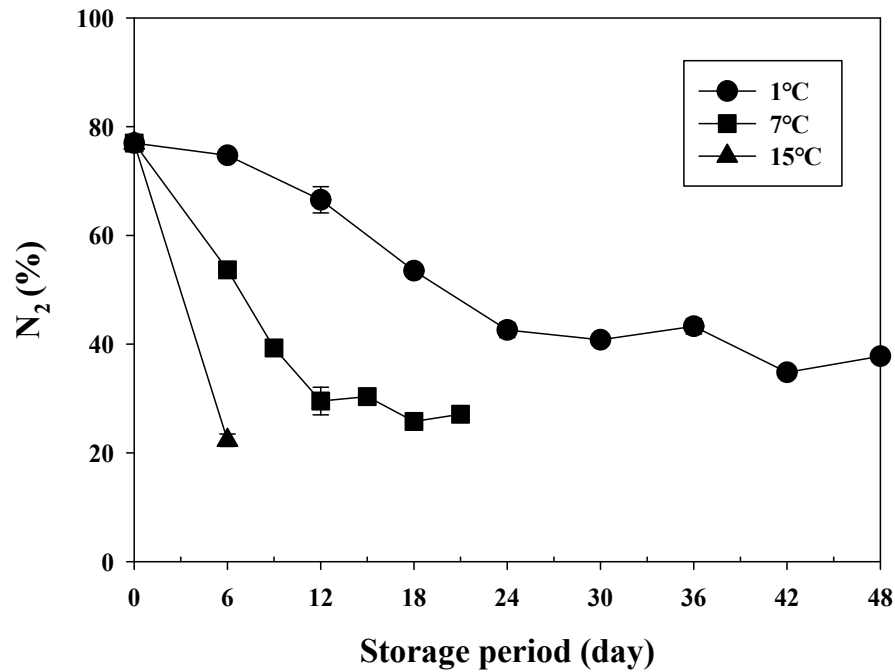


그림 79. 저장 중 파우치 내부의 질소 조성 변화

나) 파우치 내부의 압력

- 그림 80은 무가공 필름으로 포장한 김치의 저장 중 압력 변화를 나타낸 결과
- 15 °C에 저장한 파우치는 저장 6일차에 터짐 현상이 발생하였고, 7 °C에 저장한 파우치는 저장 21일차에 터짐 현상이 발생
- 저장 1 °C에 저장한 파우치 내부의 압력은 저장 초기에서 저장 48일차까지 1.015 atm에서 1.024 atm까지 다소 증가
- 저장 7 °C에 저장한 파우치 내부의 압력은 저장 초기 1.015 atm에서 저장 21일차에 1.122 atm까지 증가하였으며 저장 15°C에 저장한 파우치 내부 압력은 저장 6일만에 1.015 atm에서 1.133 atm까지 증가
- 온도가 낮을수록 압력의 증가 폭이 적음을 확인

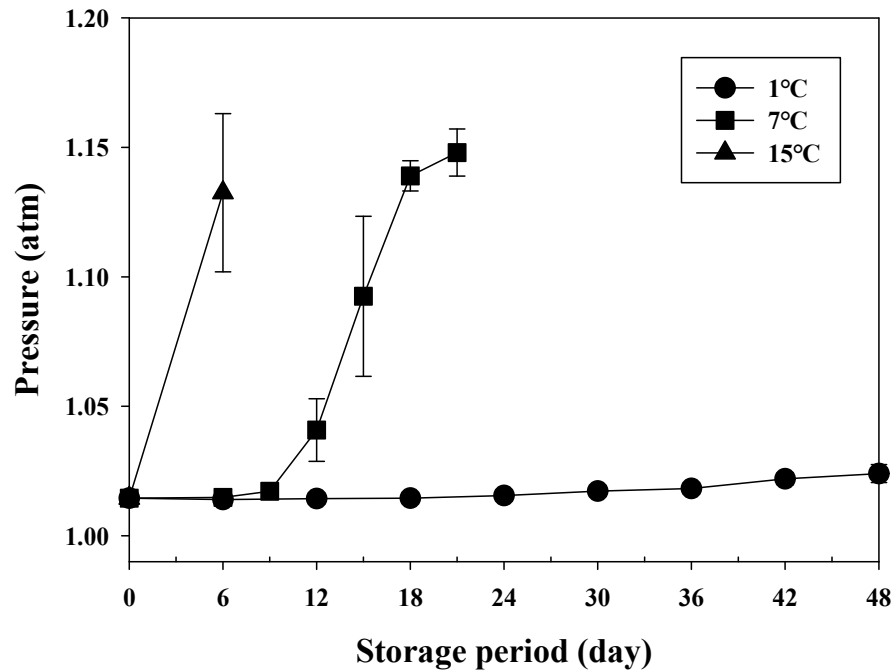


그림 80. 저장 중 파우치 내부의 압력 변화

다) pH 및 산도

- 그림 81와 82은 저장온도에 따른 김치의 pH와 산도의 변화를 나타낸 결과
- 저장기간이 증가함에 따라 김치의 pH는 감소하고 산도는 증가하는 경향이 나타남
- pH는 저장온도에 따라 처리구간의 유의적인 차이가 나타났으며, 저장온도가 높을수록 pH는 낮은 값을 나타냄
- 저장 6일차에 1 °C, 7 °C, 15 °C에 저장한 김치의 pH는 각각 5.81, 4.69, 3.81로 나타났으며 1 °C에 저장한 김치는 저장 48일차에도 4.28로 6일차의 7 °C, 15 °C에 저장한 김치보다 더 높은 값을 나타내고 있음
- 산도도 pH와 마찬가지로 저장기간 동안 처리구간의 유의적인 차이를 보였으며, 저장온도가 높을수록 산도는 높은 값을 나타냄
- 저장 6일차에 1 °C, 7 °C, 15 °C에 저장한 김치의 산도는 각각 0.34, 0.63, 1.36으로 분석, 따라서 저장온도가 높을수록 김치의 발효는 빠르게 진행됨

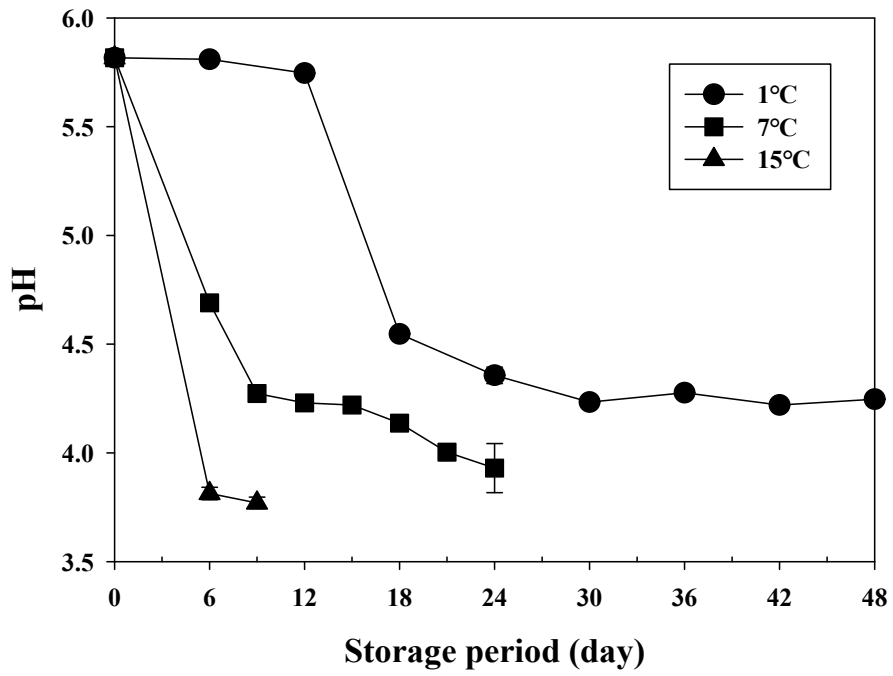


그림 81. 저장 중 김치의 pH 변화

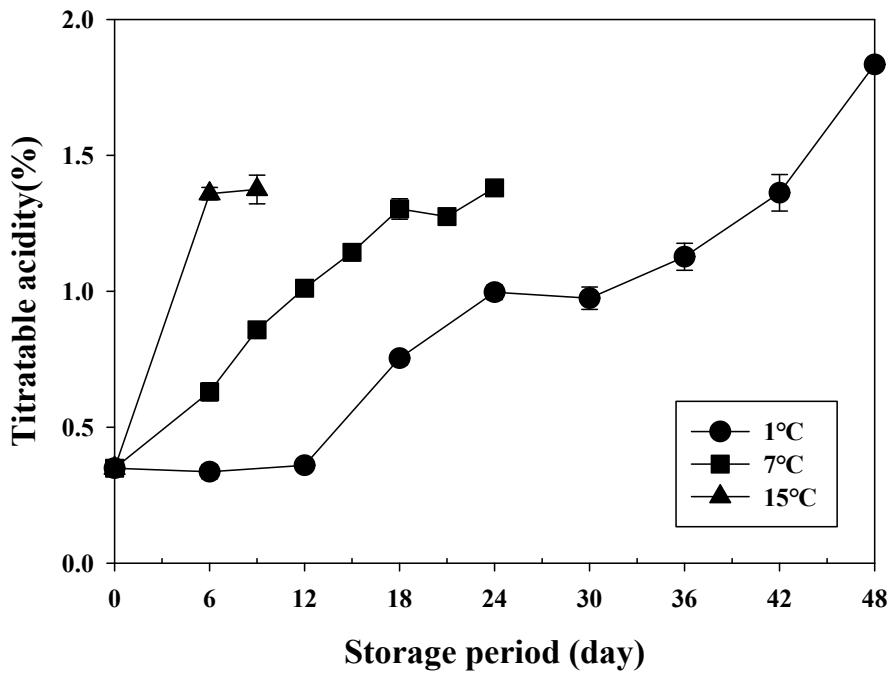










그림 82. 저장 중 김치의 산도의 변화

표 11. 저장 중 파우치 외관 변화

| 시료명 | 저장 기간 (일) | | | | | |
|-------|--|---|---|--|---|---|
| | 0 | 9 | 18 | 24 | 36 | 48 |
| 1 °C | |  |  |  |  |  |
| 7 °C |  |  |  |  | - | - |
| 15 °C | |  | - | - | - | - |

나. 비천공 레이저 가공 필름으로 포장된 김치의 발효 패턴 연구 실험 결과

1) 10 °C로 저장된 김치 파우치 내부의 대기 조성

- 무가공 필름과 비천공 레이저 가공 필름으로 포장한 김치의 포장재 내 headspace 대기 조성을 비교한 결과는 다음과 같음
- 그림 83은 10 °C로 저장 된 김치 파우치 내부의 산소 조성 변화를 나타낸 결과
- 초기 파우치 내부의 산소 조성은 처리구 모두 무가공 필름과 비슷한 경향을 나타냈으며 저장기간 동안 산소의 조성은 감소하는 경향을 나타냄
- 무가공 필름의 경우 레이저 가공 필름보다 감소의 폭이 단시간 내에 매우 큼을 확인
- 무가공 필름의 산소 조성은 8일차에 0.6%로 감소하였으며, 저장 16차에는 샘플 H(40000 cc/m² · day)를 제외한 모든 샘플이 0%대로 감소
- 저장 초기에는 B(1500 cc/m² · day), C(3000 cc/m² · day), D(5000 cc/m² · day) 샘플이 무가공 필름인 A(0 cc/m² · day)와 가장 비슷한 경향을 나타냈으며, 저장단계 중기부터는 H(40000 cc/m² · day)를 제외한 모든 샘플이 비슷한 경향을 나타냄
- 이 결과, 레이저 가공필름으로 포장할 경우 무가공 필름으로 포장한 샘플보다 headspace의 산소 감소율이 적은 것으로 나타남
- 그림 84는 10 °C로 저장 된 김치 파우치 내부의 이산화탄소의 조성 변화를 나타낸 결과
- 저장 후 이틀 동안은 B(1500 cc/m² · day), C(3000 cc/m² · day), D(5000 cc/m² · day)의 샘플이 무가공 필름보다 이산화탄소의 함량이 많으나 그 이후에는 무가공 필름의 증가율이 다른 샘플보다 높은 것을 확인
- 무가공 필름으로 포장한 파우치는 꾸준히 증가하는 경향을 보였으며, 저장 8일차에는 65.2%에 도달
- 반면에 샘플 H(40000 cc/m² · day)는 저장 8일차에 37.7%의 이산화탄소를 함유
- 이 수치는 무가공 필름으로 포장한 파우치에 55% 정도 되는 수치
- 저장 중기 이후부터는 샘플 H(40000 cc/m² · day)를 제외한 모든 처리구가 비슷한 수치를 보였으며, 저장 12일 이후에는 오히려 무가공 필름 파우치보다 C(3000 cc/m² · day), D(5000 cc/m² · day)의 샘플의 이산화탄수 함량이 더 높음
- 무가공 필름 파우치의 이산화탄소 조성은 저장 기간 동안 0.30%에서 76.3%로 증가하였으며 레이저 가공처리를 가장 많이 한 샘플 H(40000 cc/m² · day)는 0.30%에서 47.6%로 가장 완만한 증가율을 보임
- 그림 85은 김치 파우치 내의 질소 조성을 나타낸 결과
- 모든 처리구가 저장 기간이 증가함에 따라 질소 조성은 감소하는 경향을 보임
- 초기 저장 단계에는 무가공 필름으로 포장한 파우치 내의 질소 조성이 레이저 가공필름으로 포장한 파우치보다 감소폭이 완만한 경향을 보임

- 모든 처리구에서 질소 조성이 감소하다 저장 8-12일 사이에 대부분 일시적으로 증가하는 경향을 보임
- 무가공으로 포장한 파우치 내의 질소 조성은 78.8%에서 23.7%로 감소하였으며, 샘플 G(15000 cc/m² · day)는 78.8%에서 31%로 감소하였고, 샘플 H(40000 cc/m² · day)는 78.8%에서 48.5%로 감소
- 이 결과 무가공 필름으로 포장한 파우치보다 레이저 처리한 필름으로 포장한 파우치의 질소 조성이 더 높은 것을 확인
- 파우치 내의 산소, 이산화탄소, 질소 조성 결과를 토대로 레이저 가공 필름으로 포장할 경우 무가공 필름으로 포장하였을 때와 비교하여 대기조성의 변화가 적음을 확인
- 김치는 발효가 진행됨에 따라 이산화탄소를 발생하게 되어 파우치 내 이산화탄소의 조성이 높아지게 됨
- 그러나 레이저로 가공한 필름 파우치의 경우 이산화탄소가 파우치 내에서 밖으로 배출되기 때문에 이산화탄소의 조성이 낮게 측정되어 상대적으로 산소, 질소의 조성이 높게 측정되는 것으로 판단

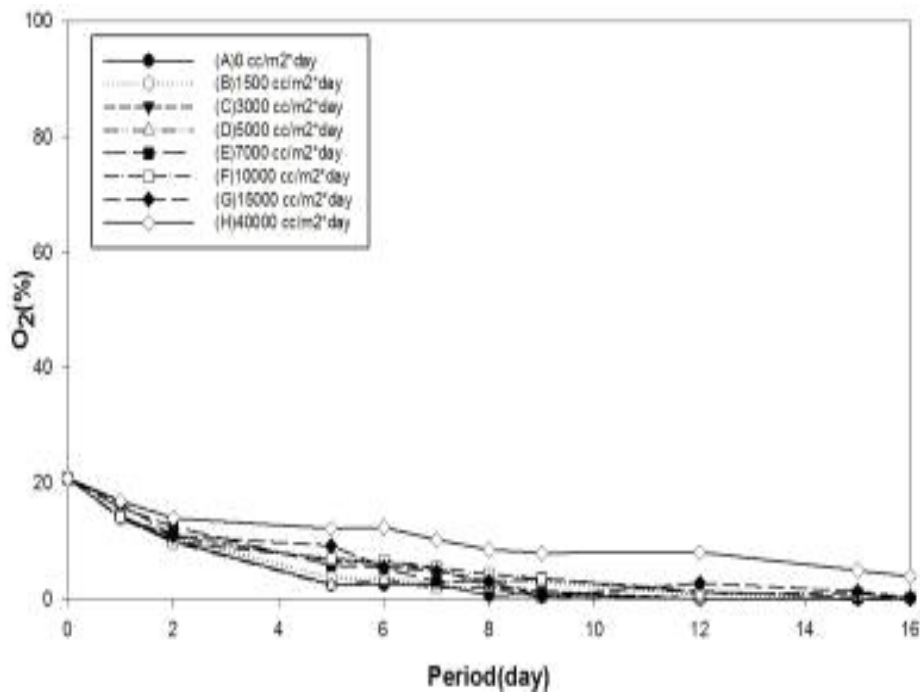


그림 83. 10 °C로 저장 된 김치 파우치 내부의 산소 조성 변화

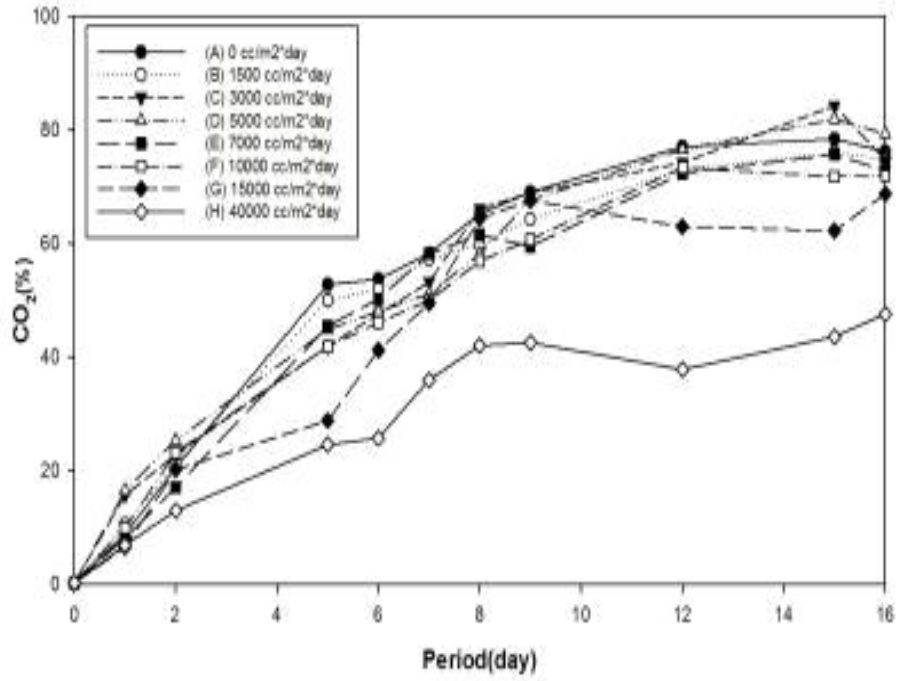


그림 84. 10 °C로 저장 된 김치 파우치 내부의 이산화탄소 조성 변화

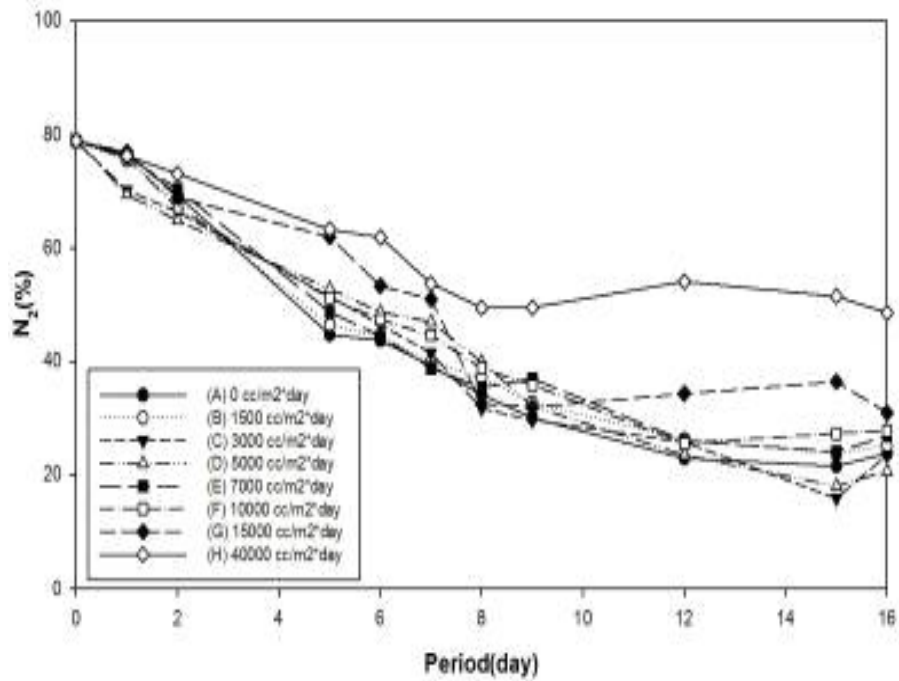


그림 85. 10 °C로 저장 된 김치 파우치 내부의 질소 조성 변화

2) 10 °C로 저장된 김치 파우치 내부의 압력

- 그림 86는 무가공 필름과 레이저 가공 필름으로 포장된 김치의 저장 중 압력 변화를 나타낸 결과
- 모든 처리구에서 저장 12일까지 저장 중 압력의 큰 변화는 보이지 않음
- 무가공 필름은 12일 이후 급격하게 압력이 증가하였으며 15일 이후는 다시 감소하는 경향을 보임
- C(3000 cc/m² · day), D(5000 cc/m² · day)의 샘플은 저장 12일 이후 압력이 증가하는 경향을 보였으며, 레이저로 처리한 E(7000 cc/m² · day), F(10000 cc/m² · day), G(15000 cc/m² · day), H(40000 cc/m² · day) 네 개의 샘플은 저장 기간동안 1.011~1.012 atm 수준을 유지
- 이 결과, 무가공 필름보다 레이저 가공 필름으로 포장한 파우치 내의 압력이 저장 기간 동안 낮게 측정됨

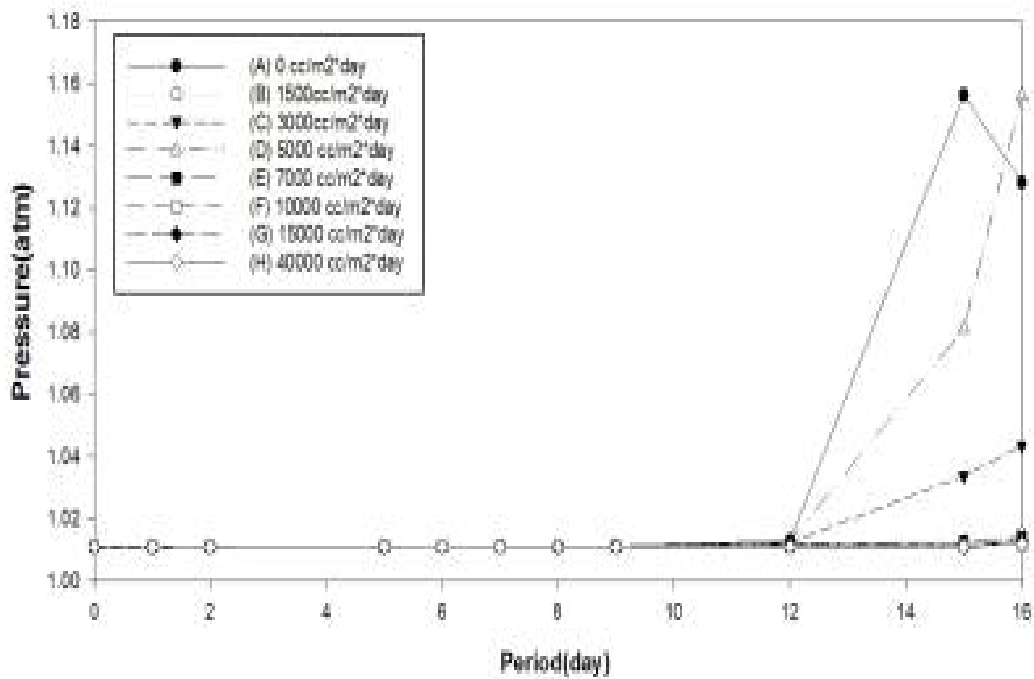


그림 86. 10°C로 저장된 파우치의 저장 중 압력 변화

3) 10 °C로 저장된 김치의 미생물 특성 분석

표 12. 10 °C로 저장된 김치의 미생물 변화

(Unit : log CFU/g)

| | Period (day) | Gas transmission rate sample treatment for film pouches | | | | | | | |
|--|-----------------|---|--------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | | A (0 cc/m ² *day) | B (1500cc/2*day) | C (3000cc/m ² *day) | D (5000cc/m ² *day), | E (7000 cc/m ² *day), | F (10000 cc/m ² *day) | G (15000 cc/m ² *day) | H (40000 cc/m ² *day) |
| Total aerobic bacteria | 0 | 5.72±0.02 ^e | 5.72±0.02 ^e | 5.72±0.02 ^e | 5.72±0.02 ^e | 5.72±0.02 ^e | 5.72±0.02 ^d | 5.72±0.02 ^f | 5.72±0.02 ^f |
| | 3 | 6.98±0.02 ^{Dd} | 7.13±0.06 ^{BCd} | 6.72±0.02 ^{Ed} | 6.60±0.07 ^{Fd} | 7.10±0.09 ^{Cd} | 7.20±0.11 ^{ABc} | 7.27±0.00 ^{Ae} | 7.08±0.10 ^{Ae} |
| | 6 | 7.48±0.11 ^{Fb} | 7.77±0.02 ^{Bb} | 7.65±0.05 ^{DEb} | 7.64±0.02 ^{DEa} | 7.69±0.02 ^{CDa} | 7.72±0.01 ^{BCa} | 7.89±0.04 ^{Ab} | 7.62±0.04 ^{Ec} |
| | 9 | 8.10±0.14 ^{Ba} | 8.18±0.04 ^{ABa} | 8.23±0.00 ^{Aa} | 7.38±0.05 ^{Bb} | 7.69±0.02 ^{Da} | 7.72±0.01 ^{Da} | 7.89±0.04 ^{Ca} | 7.92±0.11 ^{Ca} |
| | 12 | 7.30±0.04 ^{Dc} | 7.61±0.04 ^{Ac} | 7.18±0.02 ^{Ec} | 6.90±0.00 ^{Fc} | 7.45±0.04 ^{Cc} | 7.32±0.03 ^{Db} | 7.31±0.01 ^{Dd} | 7.50±0.05 ^{Bd} |
| | 15 | 7.46±0.04 ^{Eb} | 7.55±0.05 ^{Dc} | 7.17±0.03 ^{Gc} | 7.37±0.01 ^{Fb} | 7.63±0.05 ^{Cb} | 7.75±0.03 ^{Ba} | 7.80±0.01 ^{Ac} | 7.74±0.02 ^{Bb} |
| Lactic acid bacteria | 0 | 4.96±0.06 ^f | 4.96±0.06 ^f | 4.96±0.06 ^f | 4.96±0.06 ^e | 4.96±0.06 ^d | 4.96±0.06 ^e | 4.96±0.06 ^d | 4.96±0.06 ^f |
| | 3 | 5.26±0.00 ^{Fe} | 6.26±0.01 ^{Bce} | 6.13±0.04 ^{Ee} | 6.20±0.03 ^{Dd} | 6.21±0.00 ^{CDc} | 6.10±0.09 ^{Ed} | 6.32±0.01 ^{Ac} | 6.26±0.01 ^{Be} |
| | 6 | 7.35±0.07 ^{Db} | 7.40±0.01 ^{Cc} | 7.30±0.01 ^{Eb} | 6.87±0.01 ^{Fb} | 7.42±0.02 ^{BCa} | 7.31±0.02 ^{DEa} | 7.83±0.04 ^{Aa} | 7.46±0.01 ^{Bb} |
| | 9 | 7.80±0.05 ^{Ba} | 8.05±0.08 ^{Aa} | 8.10±0.06 ^{Aa} | 7.35±0.10 ^{Da} | 7.42±0.02 ^{Ca} | 7.31±0.02 ^{Da} | 7.83±0.04 ^{Ba} | 7.83±0.01 ^{Ba} |
| | 12 | 7.09±0.12 ^{DEc} | 7.50±0.03 ^{Ab} | 7.07±0.04 ^{Fc} | 6.80±0.03 ^b | 7.41±0.01 ^{Ba} | 7.21±0.09 ^{Cb} | 7.16±0.06 ^{CDb} | 6.63±0.04 ^{Gd} |
| | 15 | 6.63±0.05 ^{Ed} | 6.72±0.02 ^{CDd} | 6.46±0.11 ^{Fd} | 6.49±0.06 ^{Fc} | 6.66±0.03 ^{DEb} | 6.80±0.02 ^{Cc} | 7.82±0.12 ^{Aa} | 6.88±0.03 ^{Bc} |
| Coliform Bacteria and Escheri chiacoli | 0 | 3.39±0.01 ^a | 3.39±0.01 ^a | 3.39±0.01 ^a | 3.39±0.01 ^a | 3.39±0.01 ^a | 3.39±0.01 ^a | 3.39±0.01 ^a | 3.39±0.01 ^a |
| | 3 | 2.54±0.09 ^{Ab} | 2.54±0.09 ^{Ab} | 2.15±0.21 ^{Bb} | 1.00±0.00 ^{Cb} | N.D ^{Db} | 2.35±0.49 ^{ABb} | 2.30±0.00 ^{ABb} | N.D ^{Db} |
| | 6 | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b |
| | 9 | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b |
| | 12 | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b |
| | 15 | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b |

All values are mean±SD.

^{A-H} Means sharing different letters in the same row are significantly different ($p < 0.05$)

^{a-h} Means sharing different letters in the same columns are significantly different ($p < 0.05$)

ND¹⁾ : Not detected.

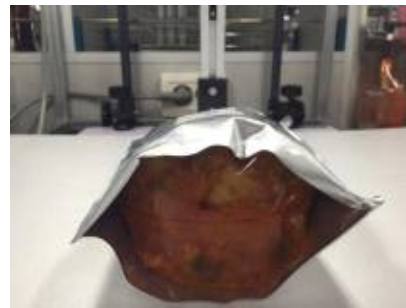
* Oxygen Transmission Rate(OTR) of the pouches Kimchi in laser-processed film pouches

- 표 12는 10 °C에 저장된 김치의 미생물학적 품질 특성 분석 결과
- 총 균수와 젖산균수는 김치를 담근 직후에 각각 5.72 log CFU/g, 4.96 log CFU/g로 분석되었으며 대장균, 대장균군은 김치를 담근 직후에 3.39 log CFU/g의 수치를 나타냄
- 총 균수는 저장 9일 차에 7.38~8.23 log CFU/g의 수치로 가장 많이 검출
- 모든 시료가 저장 9일차 까지 총 균수가 증가하다 이후 감소하는 경향을 보였으며, B(1500 cc/m² · day), C(3000 cc/m² · day) 샘플의 총 균수가 가장 많았으며 나머지 처리구는 비슷한 경향을 나타냄
- 젖산균은 총 균수와 마찬가지로 저장 9일 차에 가장 많은 수치를 나타냈으며, 총 균수와 같은 경향을 보였다. 대장균, 대장균군은 샘플 E(7000 cc/m² · day), H(40000 cc/m² · day)는 0일차 이후에 나타나지 않았고, 나머지 처리구는 3일차 이후에 검출되지 않음
- 김치 저장 9일까지는 무가공 처리된 필름으로 저장된 김치의 미생물 총균, 젖산균의 수치가 높았지만 12일부터는 레이저로 가공된 파우치에 저장된 처리구의 김치가 더 높은 수치를 나타냄
- 이러한 결과는 무가공 처리된 파우치에 저장된 김치가 레이저로 가공된 파우치에 저장된 김치 보다 적숙기 과숙기에 더 빨리 도달하며, 결과적으로 산패기에 더 빨리 진행하게 되어 김치 품질을 저하시킴
- 파우치 내부의 대기 조성을 측정된 결과 레이저로 처리된 파우치가 무가공 처리한 파우치보다 이산화탄소 함량이 낮은 것으로 보아 레이저로 가공된 파우치가 김치의 발효를 지연시키는 것으로 보임

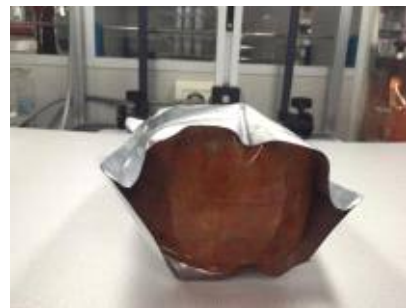
4) 10 °C로 저장된 김치 파우치 외관 변화 (저장 기간 16일차)

| 시료명 | 정면 | 측면 |
|---|---|--|
| <p style="text-align: center;">A (0 cc/m² · day)</p> |  |  |

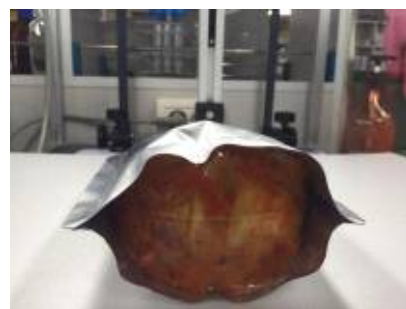
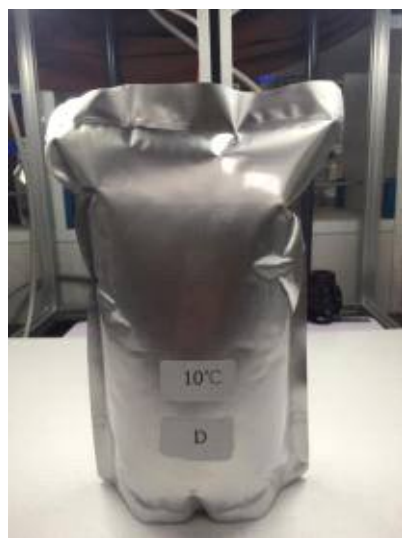
B
(1500 cc/m² · day)



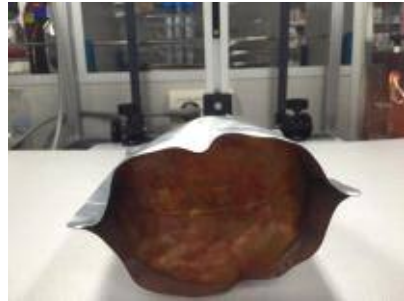
C(3000cc/m² · day)



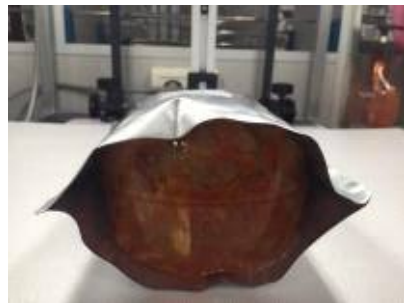
D
(5000 cc/m² · day)



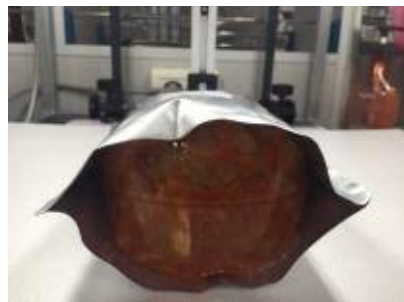
E
(7000 cc/m² · day)



F
(10000 cc/m² · day)



G
(15000 cc/m² · day)



H
(40000 cc/m² · day)

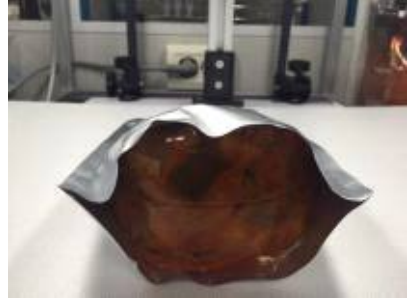


표 13. 무가공 필름과 샘플 B(1500 cc/m² · day), C(3000 cc/m² · day)의 외관비교



- 표 13은 무가공 파우치인 A와 레이저 처리된 샘플 B(1500 cc/m² · day), C(3000 cc/m² · day)의 외관비교 사진
- 레이저 가공된 샘플 중 B, C가 무가공 필름인 A와 가장 외관의 형태가 비슷
- 압력이나 대기조성 측정 결과도 비슷한 경향을 나타냄
- 이 결과 적은 양의 레이저 처리를 한 처리구는 무가공 파우치와 압력이나 외관이 차이가 없음

표 14. 무가공 파우치 A와 레이저 처리된 샘플 G, H의 외관비교



- 표 14는 무가공 파우치인 A와 레이저 처리된 샘플 G(15000 cc/m²·day), H(40000 cc/m²·day)의 외관비교 사진
- 레이저 가공된 샘플 G, H는 무가공 파우치인 A와 육안으로 보기에 포장지 팽창의 차이가 있음
- 레이저 가공 처리를 많이 한 샘플 일수록 포장지 팽창 현상이 적은 것을 확인

표 15. 무가공 파우치 A와 레이저 처리된 샘플(C, D, E, G, H)의 저장 16일차 외관변화



- 표 15는 무가공 파우치 A와 레이저 처리된 샘플(C, D, E, G, H)의 저장 16일차 외관변화 사진
- 무가공 파우치인 A의 경우 파우치가 팽창하여 터지는 현상이 나타났으며, 낮은 수치의 레이저 처리를 한 처리군인 C, D, E의 경우 무가공 파우치인 A와 비슷한 팽창 정도를 보임
- 그러나 높은 수치의 레이저 처리를 한 처리군인 G, H는 상대적으로 팽창정도가 적었으며 H(40000 cc/m² · day)의 경우 파우치의 팽창이 거의 일어나지 않음, 따라서, 김치의 유통 시 높은 수치의 레이저를 처리한 파우치의 경우 김치의 팽창을 줄일 수 있어 김치의 유통 기한을 지연 시키고 김치의 품질을 향상 시키는 역할을 할 것으로 판단

5) 4℃로 저장된 김치 파우치 내부의 대기조성

- 무가공 필름과 비천공 레이저 가공 필름으로 포장하여 4℃로 저장된 김치의 포장재 내 headspace 대기조성을 비교한 결과는 다음과 같음
- 그림 87는 4℃로 저장된 김치 파우치 내부의 산소 조성 변화를 나타낸 결과
- 모든 처리구에서 저장 기간 동안 산소의 조성은 감소하는 경향을 나타냄
- 무가공 파우치의 산소 조성은 0일차에 20%에서 28일차에 0.028%로 급격하게 감소
- 레이저 가공 파우치 B(1500 cc/m² · day), C(3000 cc/m² · day), D(5000 cc/m² · day)는 6주차에 산소 조성이 0%대로 감소하였으며, 저장 마지막 주인 56일차에 E(7000 cc/m² · day), F(10000 cc/m² · day), G(15000 cc/m² · day) 샘플은 산소 조성이 1% 이하로 측정
- 반면에 레이저 처리를 가장 많이 한 샘플인 H(40000 cc/m² · day)는 무가공 파우치인 샘플 A의 산소 조성이 0%인 28일차에는 9.73%, 56일차에는 6.23%로 가장 완만한 감소율을 나타냄
- 10℃에 저장한 김치 파우치의 산소 조성은 H(40000 cc/m² · day)를 제외한 나머지 처리구가 무가공 필름과 비슷한 경향을 보인 반면에 4℃ 저장한 김치 파우치는 무가공 파우치와 레이저 가공 파우치가 다소 다른 경향을 보임
- 따라서 김치의 저장 온도에 따라 파우치 내의 공기 조성이 달라짐을 확인
- 그림 88은 4℃로 저장된 김치 파우치 내부의 이산화탄소의 조성 변화를 나타낸 결과
- 저장 후 28일 동안은 H(40000 cc/m² · day)를 제외한 나머지 처리구가 무가공 필름과 비슷한 수치로 증가
- 그러나, 28일 이후 오히려 무가공 파우치인 A(0 cc/m² · day)보다 레이저 처리된 파우치인 B(1500 cc/m² · day), C(3000 cc/m² · day), D(5000 cc/m² · day), F(10000

cc/m² · day), G(15000 cc/m² · day)의 이산화탄소 증가율이 더 높음

- 대부분의 처리구에서 저장 시작일 부터 49일까지 증가하다 49일을 전후로 감소하였다가 다시 증가하는 경향을 보임
- 저장 56일차에 대부분의 샘플이 70~81%의 이산화탄소를 함유하였으나 레이저 가공 처리를 가장 많이 한 샘플 H(40000 cc/m² · day)는 0.30%에서 31.8%로 다른 샘플에 비해 현저하게 낮은 이산화탄소를 함유
- 이는 무가공 처리구인 A(0 cc/m² · day)에 비해 약 44%에 달하는 비율로 레이저 처리된 파우치의 이산화탄소 증가율은 10 °C 저장된 처리구보다 4 °C에 저장된 처리구가 더 완만한 증가 현상을 나타냄을 확인
- 그림 89은 4 °C로 저장 된 김치 파우치 내부의 질소의 조성 변화를 나타낸 결과
- 모든 처리구가 저장 기간이 증가함에 따라 질소 조성이 감소하는 경향을 보이다, 저장 49일차에 일시적으로 증가하다 다시 감소하는 경향을 보임
- 초기 저장 단계에서는 원만하게 감소하다 저장 21일 이후 급격히 감소하는 것을 확인
- H(40000 cc/m² · day)를 제외한 모든 처리구가 저장 28일차까지 비슷한 수치를 나타냈으나, 28일 이후에는 오히려 무처리 파우치보다 질소 조성이 더 많이 감소하는 것을 확인
- 무처리 파우치가 저장 기간 동안 질소 조성이 80%에서 29.8%로 감소하였으며, 샘플 B(1500 cc/m² · day)는 80%에서 18.8%로 가장 많이 감소
- 반면 가장 많은 레이저 처리를 한 샘플 H(40000 cc/m² · day)는 80%에서 62%로 가장 완만하게 감소
- 따라서, 10°C 저장된 처리구에서는 H(40000 cc/m² · day)를 제외한 모든 처리구가 무가공 파우치와 비슷한 경향을 보였으나 4°C 저장된 처리구는 오히려 H(40000 cc/m² · day)를 제외한 모든 처리구가 무가공 파우치보다 더 낮은 질소함량을 나타냄
- 이 결과, 10 °C에 저장된 김치는 발효가 빨리 진행되어 이산화탄소가 급격하게 증가하는 반면 4 °C에 저장된 김치는 발효가 천천히 진행되어 이산화탄소 대비 질소의 양이 많은 것으로 보임
- 파우치 내의 산소, 이산화탄소, 질소 조성 결과를 토대로 레이저 가공 필름으로 포장할 경우 무가공 필름으로 포장하였을 때와 비교하여 대기조성의 변화가 적음을 확인

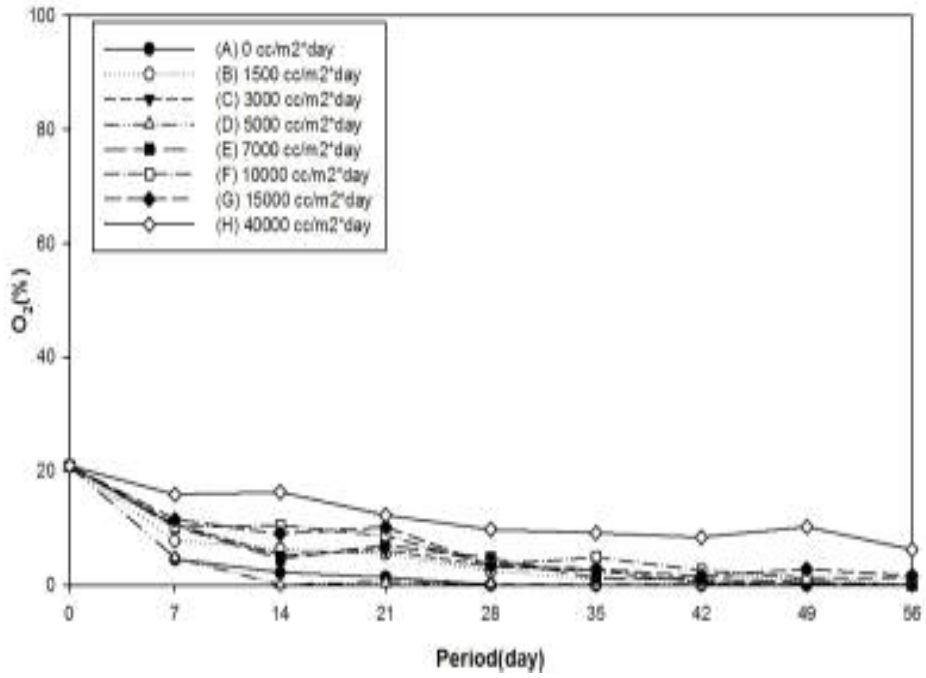


그림 87. 4 °C로 저장 된 김치 파우치 내부의 산소 조성 변화

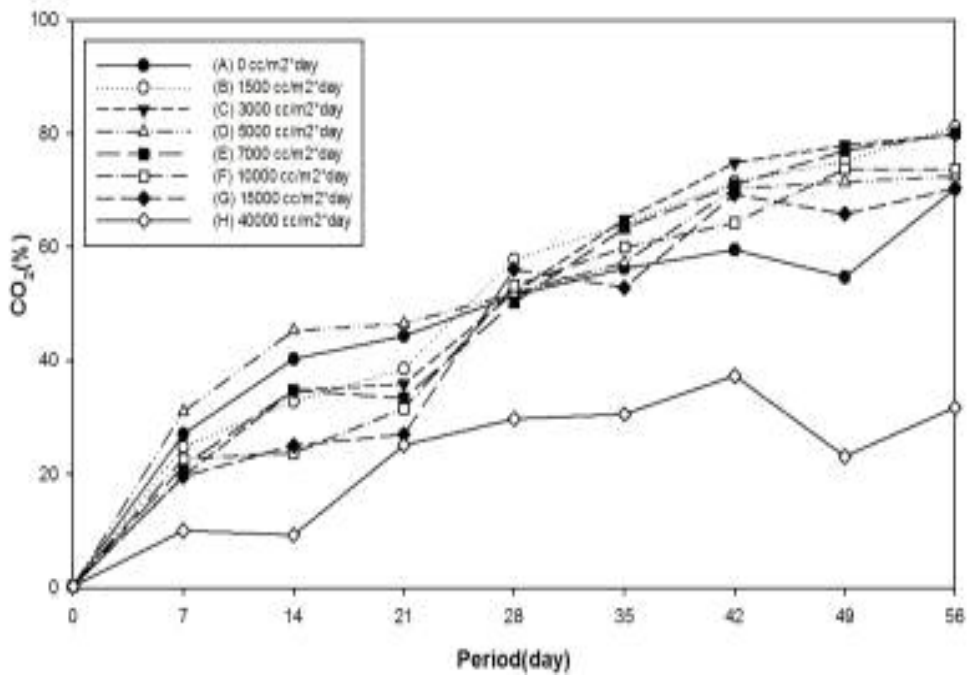


그림 88. 4 °C로 저장 된 김치 파우치 내부의 이산화탄소 조성 변화

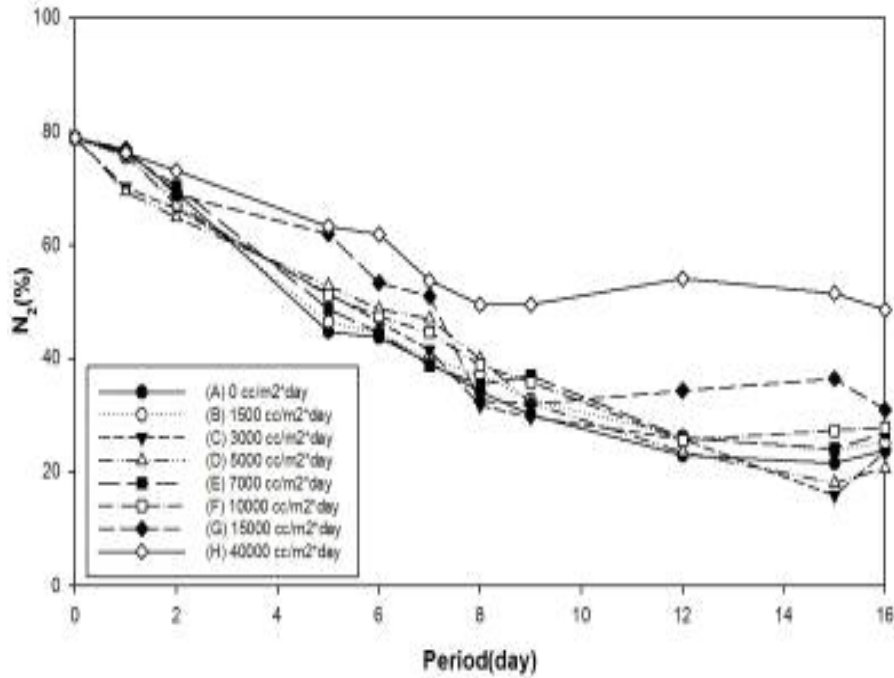


그림 89. 10°C로 저장된 김치 파우치 내부의 질소 조성 변화

6) 4 °C로 저장된 김치 파우치 내부의 압력

- 그림 90은 4 °C에 저장된 무가공 필름과 레이저 가공필름으로 포장된 김치의 저장 중 압력 변화를 나타낸 결과
- 모든 처리구에서 저장 42일까지 저장 중 압력의 큰 변화는 보이지 않음
- 샘플 D(5000 cc/m² · day)의 경우 49일은 기점으로 1.011 atm에서 1.064 atm으로 크게 증가하였으며, 샘플 E(7000 cc/m² · day)는 49일에 1.025 atm으로 증가하였다가 56일에 다시 1.020 atm으로 감소
- 4 °C로 저장된 김치의 경우 파우치 내의 압력은 10°C로 저장 시와 다른 양상을 보임
- 4 °C에 저장된 파우치 내의 압력은 샘플 B(1500 cc/m² · day), D(5000 cc/m² · day), E(7000 cc/m² · day)를 제외한 나머지 처리구는 비슷한 경향을 보임
- 이 결과 김치 파우치 내의 압력은 저장온도와 매우 밀접한 관계가 있는 것을 확인

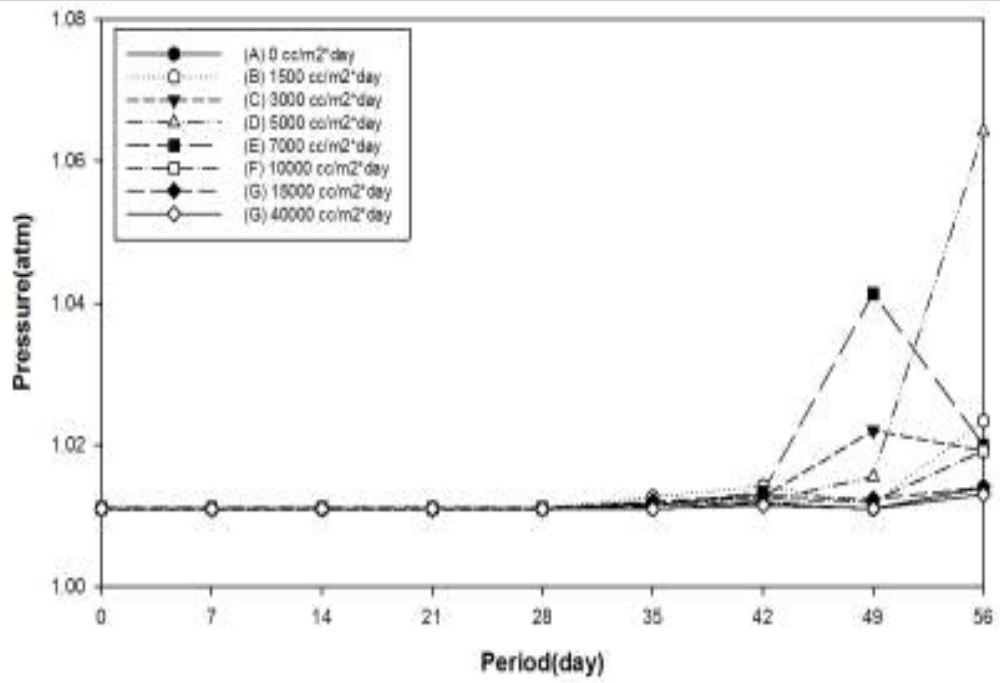


그림 90. 4 °C로 저장 된 파우치의 저장 중 압력 변화

7) 4 °C로 저장된 김치의 미생물 특성 분석

표 16. 4°C로 저장된 김치의 미생물 변화

(Unit : log CFU/g)

| | Period(day) | Gas transmission rate sample treatment for film pouches | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------------|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | A(0cc/m ² ·day) | B(1500cc/m ² ·day) | C(3000cc/m ² ·day) | D(5000cc/m ² ·day) | E(7000cc/m ² ·day) | F(10000cc/m ² ·day)* | G(15000cc/m ² ·day) | H(40000cc/m ² ·day) |
| Total aerobic bacteria | 0 | 5.72±0.02 ^e | 5.72±0.02 ^e | 5.72±0.02 ^e | 5.72±0.02 ^e | 5.72±0.02 ^e | 5.72±0.02 ^d | 5.72±0.02 ^f | 5.72±0.02 ^f |
| | 3 | 6.98±0.02 ^{Dd} | 7.13±0.06 ^{BCd} | 6.72±0.02 ^{Ed} | 6.60±0.07 ^{Fd} | 7.10±0.09 ^{Cd} | 7.20±0.11 ^{ABc} | 7.27±0.00 ^{Ae} | 7.08±0.10 ^{Ae} |
| | 6 | 7.48±0.11 ^{Fb} | 7.77±0.02 ^{Bb} | 7.65±0.05 ^{DEb} | 7.64±0.02 ^{DEa} | 7.69±0.02 ^{CDa} | 7.72±0.01 ^{BCa} | 7.89±0.04 ^{Ab} | 7.62±0.04 ^{Ec} |
| | 9 | 8.10±0.14 ^{Ba} | 8.18±0.04 ^{ABa} | 8.23±0.00 ^{Aa} | 7.38±0.05 ^{Eb} | 7.69±0.02 ^{Da} | 7.72±0.01 ^{Da} | 7.89±0.04 ^{Ca} | 7.92±0.11 ^{Ca} |
| | 12 | 7.30±0.04 ^{Dc} | 7.61±0.04 ^{Ac} | 7.18±0.02 ^{Ec} | 6.90±0.00 ^{Fc} | 7.45±0.04 ^{Cc} | 7.32±0.03 ^{Db} | 7.31±0.01 ^{Dd} | 7.50±0.05 ^{Bd} |
| | 15 | 7.46±0.04 ^{Eb} | 7.55±0.05 ^{Dc} | 7.17±0.03 ^{Gc} | 7.37±0.01 ^{Fb} | 7.63±0.05 ^{Cb} | 7.75±0.03 ^{Ba} | 7.80±0.01 ^{Ac} | 7.74±0.02 ^{Bb} |
| Lactic acid bacteria | 0 | 4.96±0.06 ^f | 4.96±0.06 ^f | 4.96±0.06 ^f | 4.96±0.06 ^e | 4.96±0.06 ^d | 4.96±0.06 ^e | 4.96±0.06 ^d | 4.96±0.06 ^f |
| | 3 | 5.26±0.00 ^{Fe} | 6.26±0.01 ^{BCe} | 6.13±0.04 ^{Ee} | 6.20±0.03 ^{Dd} | 6.21±0.00 ^{CDc} | 6.10±0.09 ^{Ed} | 6.32±0.01 ^{Ac} | 6.26±0.01 ^{Be} |
| | 6 | 7.35±0.07 ^{Db} | 7.40±0.01 ^{Cc} | 7.30±0.01 ^{Eb} | 6.87±0.01 ^{Fb} | 7.42±0.02 ^{BCa} | 7.31±0.02 ^{DEa} | 7.83±0.04 ^{Aa} | 7.46±0.01 ^{Bb} |
| | 9 | 7.80±0.05 ^{Ba} | 8.05±0.08 ^{Aa} | 8.10±0.06 ^{Aa} | 7.35±0.10 ^{Da} | 7.42±0.02 ^{Ca} | 7.31±0.02 ^{Da} | 7.83±0.04 ^{Ba} | 7.83±0.01 ^{Ba} |
| | 12 | 7.09±0.12 ^{DEc} | 7.50±0.03 ^{Ab} | 7.07±0.04 ^{Fc} | 6.80±0.03 ^b | 7.41±0.01 ^{Ba} | 7.21±0.09 ^{Cb} | 7.16±0.06 ^{CDb} | 6.63±0.04 ^{Gd} |
| | 15 | 6.63±0.05 ^{Ed} | 6.72±0.02 ^{CDd} | 6.46±0.11 ^{Fd} | 6.49±0.06 ^{Fc} | 6.66±0.03 ^{DEb} | 6.80±0.02 ^{Cc} | 7.82±0.12 ^{Aa} | 6.88±0.03 ^{Bc} |
| Coliform Bacteria and Escherichiacoli | 0 | 3.39±0.01 ^a | 3.39±0.01 ^a | 3.39±0.01 ^a | 3.39±0.01 ^a | 3.39±0.01 ^a | 3.39±0.01 ^a | 3.39±0.01 ^a | 3.39±0.01 ^a |
| | 3 | 2.54±0.09 ^{Ab} | 2.54±0.09 ^{Ab} | 2.15±0.21 ^{Bb} | 1.00±0.00 ^{Cb} | N.D ^{Db} | 2.35±0.49 ^{ABb} | 2.30±0.00 ^{ABb} | N.D ^{Db} |
| | 6 | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b |
| | 9 | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b |
| | 12 | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b |
| | 15 | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b | N.D ^c | N.D ^c | N.D ^b |

All values are mean±SD.

^{A-H} Means sharing different letters in the same row are significantly different ($p < 0.05$)

^{a-h} Means sharing different letters in the same columns are significantly different ($p < 0.05$)

ND¹⁾ : Not detected.

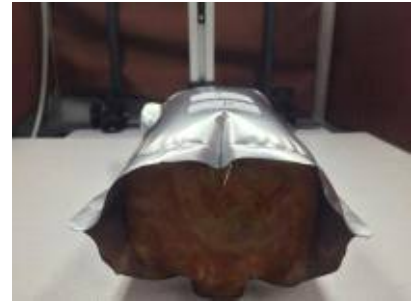
* Oxygen Transmission Rate(OTR) of the pouches Kimchi in laser-processed film pouches.

- 표 16은 4 °C에 저장된 김치의 미생물학적 품질 특성 분석 결과
- 총균수와 젖산균수는 김치를 담근 직후에 각각 5.72 log CFU/g, 4.96 log CFU/g로 분석되었으며 대장균, 대장균군은 김치를 담근 직후에 3.39 log CFU/g의 수치를 나타냄
- 총균수는 저장 21일 차에 7.60~7.75 log CFU/g의 수치로 가장 많이 검출
- 모든 시료가 저장 21일차 까지 총균수가 증가하다 이후 감소하는 경향을 보였으며, 모든 처리구가 비슷한 경향을 나타냄.
- 젖산균은 총균수와 마찬가지로 저장 21일 차에 가장 많은 수치를 나타냈으며, 총균수와 같은 경향을 보임
- 대장균, 대장균군은 샘플 E(7000 cc/m² · day), F(10000 cc/m² · day), G(15000 cc/m² · day), H(40000 cc/m² · day)는 7일차 이후에 나타나지 않았고, 나머지 처리구는 14일차 이후에 검출되지 않음
- 김치 저장 21일까지는 무가공 처리된 필름으로 저장된 김치의 미생물 총균, 젖산균의 수치가 높았지만 12일부터는 레이저로 가공된 파우치에 저장된 처리구의 김치가 더 높은 수치를 나타냄
- 이러한 결과는 무가공 처리된 파우치에 저장된 김치가 레이저로 가공된 파우치에 저장된 김치 보다 적숙기 과숙기에 더 빨리 도달하며, 결과적으로 산패기에 더 빨리 진행하게 되어 김치 품질을 저하 시킴
- 파우치 내부의 대기 조성을 측정한 결과 레이저로 처리된 파우치가 무가공 처리한 파우치보다 이산화탄소 함량이 낮은 것으로 보아 레이저로 가공된 파우치가 김치의 발효를 지연시키는 것으로 보임

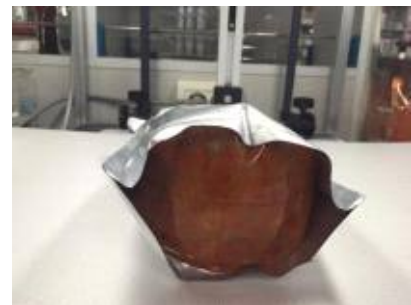
8) 10°C로 저장된 김치 파우치 외관 변화(저장 기간 8주 후)

| 시료명 | 정면 | 측면 |
|---|---|--|
| <p style="text-align: center;">A (0 cc/m² · day)</p> |  |  |

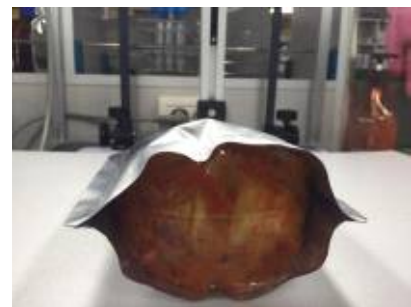
B
(1500 cc/m² · day)



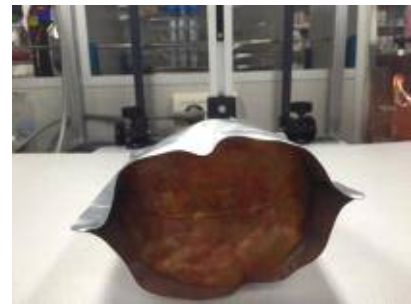
C
(3000 cc/m² · day)



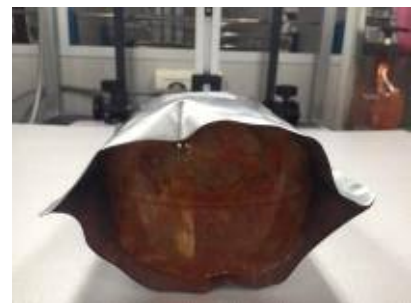
D
(5000 cc/m² · day)



E
(7000 cc/m² · day)



F
(10000 cc/m² · day)



G
(15000 cc/m² · day)





표 17. 4°C에 저장된 무가공 필름과 샘플 B, C의 외관비교



- 표 17은 무가공 파우치인 A와 레이저 처리된 샘플 B(1500 cc/m² · day), C(3000 cc/m · day)의 외관비교 사진
- 레이저 가공된 샘플 중 B, C가 무가공 필름인 A와 가장 외관의 형태가 비슷
- 압력이나 대기조성 측정 결과도 비슷한 경향을 나타냄
- 이 결과 적은 양의 레이저 처리를 한 처리구는 무가공 파우치와 압력이나 외관이 차이가 없음

표 18. 4℃에 저장된 무가공 파우치 A와 레이저 처리된 샘플 E, F, G, H의 외관비교



- 표 18은 무가공 파우치인 A와 레이저 처리된 샘플 E($7000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$), F($10000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$), G($15000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$), H($40000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$)*의 외관비교 사진
- 그림에서 보는바와 같이 샘플 E, F는 무가공 파우치인 A와 육안으로 보기에 차이가 없음
- 그러나 높은 수치의 레이저로 처리된 G, H는 무가공 파우치인 A와 육안으로 보기에 포장지 팽창의 차이가 있음을 확인
- 레이저 가공 처리를 많이 한 샘플 일수록 포장지 팽창 현상이 적은 것을 확인
- 또한, 10℃로 저장된 김치 파우치보다 4℃로 저장된 김치 파우치에서 무가공과 레이저 가공된 파우치의 부피 차이를 육안으로 더 보기 쉬움
- 따라서 레이저 가공에 따른 파우치의 팽창을 줄이는 것은 4℃에서 저장할 때 더 효과가 있는 것을 확인

9) 레이저 가공 필름의 수분투습율(Water Vapor Transmission Rate : WVTR) 결과

표 19. 레이저 가공 필름의 수분투습율(Water Vapor Transmission Rate : WVTR)

(Unit : gm /[m² /day])

| WVTR of film-pouch-samples | | | | | | | | |
|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Sample | A (0cc/m ² *day)* | B (1500cc/m ² *day) | C (3000cc/m ² *day) | D (5000cc/m ² *day) | E (7000cc/m ² *day) | F (10000cc/m ² *day) | G (15000cc/m ² *day) | H (40000cc/m ² *day) |
| WVTR | 0.00±0.00 | 1.37±0.95 | 2.35±0.92 | 0.15±0.019 | 0.025±0.01 | 2.53±0.21 | 7.41±0.13 | 211.72±57.12 |

표 19는 무가공 파우치와 레이저 가공 파우치의 수분투습도 결과이다.

무가공 파우치인 A(0cc/m²*day)의 실측정 면적의 수분투습도는 0.00 g/m²/day로 나타났으며 샘플 D(5000 cc/m² · day), E(7000 cc/m² · day)가 각각 0.15g/m²/day, 0.025g/m²/day로 무가공 파우치와 비슷한 수치를 나타냈다.

표에서 보는 것과 같이 샘플 H(40000 cc/m² · day)*는 다른 샘플보다 수분 투습율이 매우 높다. 우수한 수분 투습성은 기존의 필름과는 달리 수분 흡수에 따른 팽윤현상이 발생하지 않는다. 다른 처리구 보다 H(40000 cc/m² · day)*의 파우치 내 압력이 낮으며, 팽창현상이 적게 일어나는 이유도 수분투습율과 관계가 있음을 알 수 있다.

다. 탈취제 연구에 필요한 김치 고유 냄새의 구성 성분 파악 및 정량화 연구 결과

1) 이화학적 품질특성

- 비천공 레이저 가공 필름파우치로 포장된 김치를 4 °C에서 56일간, 10 °C에서 16일간 저장하면서 관찰한 이화학적 품질특성(pH, 산도)을 그림 91, 그림 92, 그림 93, 그림 94에 나타냄
- 숙성이 진행됨에 따라 pH는 낮아지고 산도는 증가하는 일반김치의 발효양상과 일치
- 김치를 담근 직 후의 pH, 산도, 염도는 각각 5.74 ± 0.01 , $0.32 \pm 0.01\%$, $2.50 \pm 0.07\%$
- 4 °C에서 저장된 시료들은 0일차부터 56일차 때까지 모든 실험군이 대조군 A($0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$)과 비슷한 결과를 나타냄
- 10 °C에서 저장된 시료의 pH와 산도는 저장 2일째에 실험군 C($3,000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$)와 D($5,000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$)가 각각 4.78-4.19, 0.62-0.65%로 크게 변화하였으나, 저장 5일째부터는 모든 실험군이 대조군 A($0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$)와 비슷한 결과를 나타냄
- 김치의 저장 중 pH와 산도의 변화는 미생물의 활동과 상관관계가 있으며 맛과 유기산, 염분의 함량 등과도 관련이 있음
- 유산균에 의해서 유기산이 생성되어 pH는 저하되고, 산도는 증가한다고 보고(1)된 바 본 연구에서도 pH의 변화는 숙성이 진행될수록 모든 실험군이 감소하는 경향을 보였으며, 산도의 변화는 숙성초기에는 낮고 저장시간이 지날수록 모든 실험군이 점차 증가하는 경향을 보임

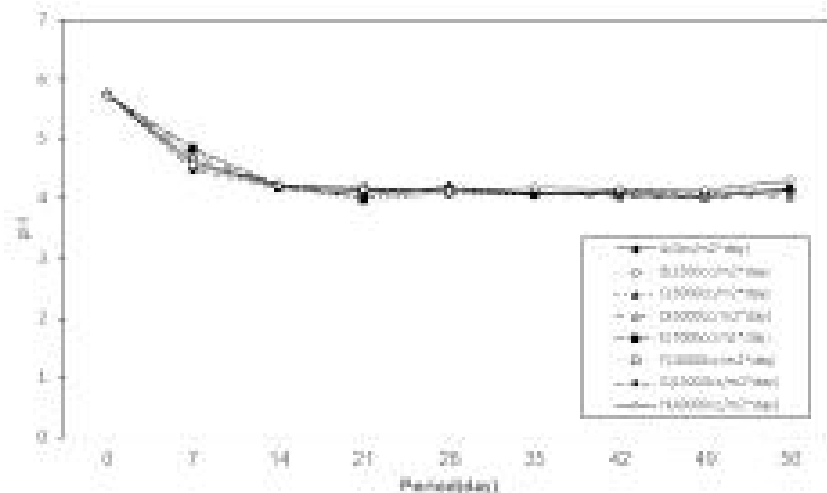


그림 91. 레이저 가공 필름파우치로 포장된 김치의 4 °C 저장 중 pH의 변화

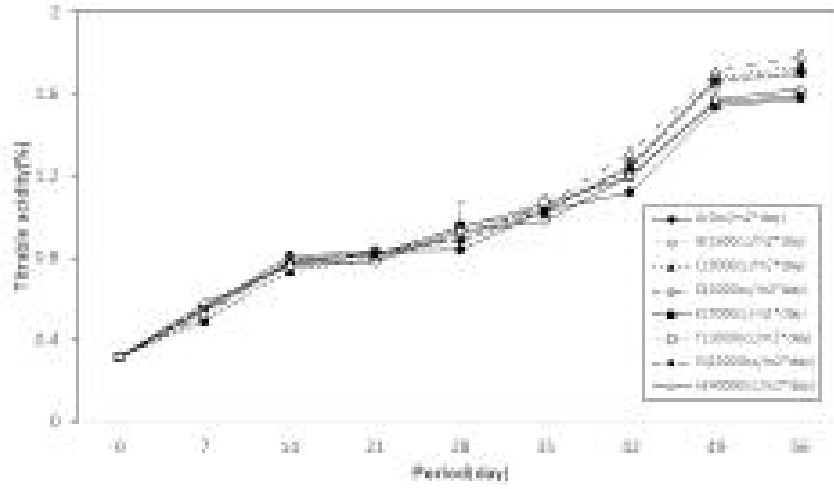


그림 92. 비천공 레이저 가공 필름파우치로 포장된 김치의 4 °C 저장 중 산도의 변화

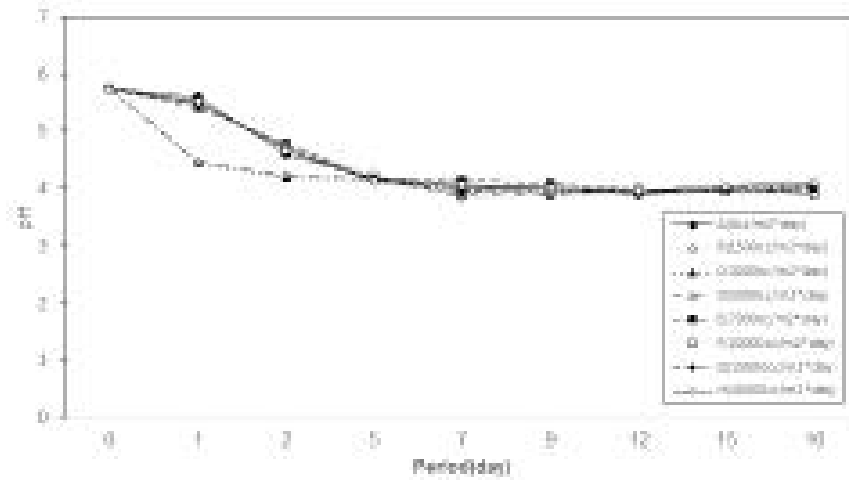


그림 93. 비천공 레이저 가공 필름파우치로 포장된 김치의 10 °C 저장 중 pH의 변화

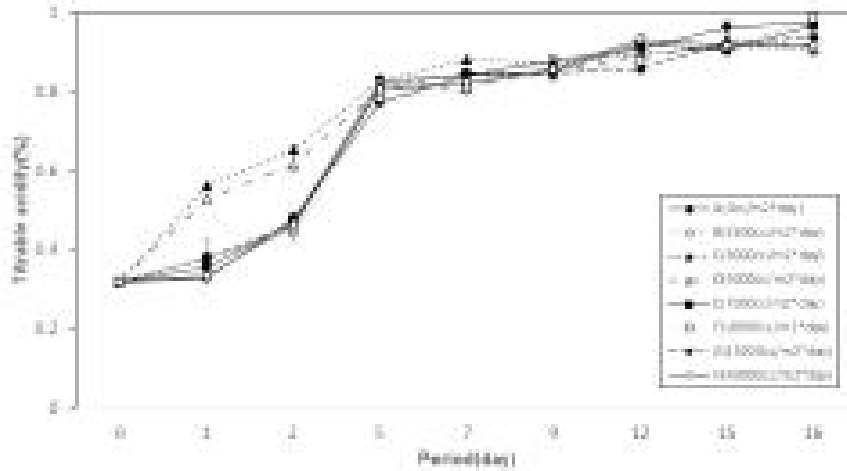


그림 94. 비천공 레이저 가공 필름파우치로 포장된 김치의 10 °C 저장 중 산도의 변화

3) 관능학적 품질특성

- 비천공 레이저 가공 필름파우치로 포장된 김치를 담근 직후 0일차와 발효 숙성 중 4°C에서는 28일, 10°C에서는 8일째에 관능평가를 실시한 결과를 표 20, 표 21에 나타냄
- 그 결과, 4°C와 10°C에서 색과 조직감만 시료별로 유의성이 있었으며($p < 0.05$), 4°C에서 저장 28일 째에 실험군 G(15,000 cc/m²·day)는 색 점수가 6.00으로 가장 높았으며, 전체적인 기호도의 점수는 유의적인 차이는 없었으나 5.60으로 대조군 A(0 cc/m²·day)와 비슷하였고, 실험군 D(5,000 cc/m²·day)와 H(40,000 cc/m²·day)는 4.70으로 가장 낮은 점수임

4) 유기산 분석

- 김치는 숙성이 진행됨에 따라 상큼한 신맛이 생기고 이러한 신맛은 김치의 숙성과정 중 생성되는 유기산 함량의 증가에 큰 영향을 받음(2)
- 0 - 40,000 cc/m²·day의 레이저 처리로 가공된 필름파우치를 이용하여 포장된 김치의 유기산 발효패턴을 알아보기 이전에 맛김치의 숙성온도를 각각 1 °C, 7 °C, 15 °C로 달리하여 숙성과정 중의 유기산의 변화를 알아봄[표 22]
- 유기산 함량을 확인하기 위하여 oxalic acid, malonic acid, acetic acid, tartaric acid, lactic acid, succinic acid, malic acid, fumaric acid, citric acid 등 총 9종류의 유기산들을 표준물질로 사용
- 그 결과, citric acid를 제외하고 각 온도별로 유기산성분들간의 유의성을 확인할 수($p < 0.05$)
- 김치를 담근 직후의 0일 차에 확인된 유기산성분은 citric acid, tartaric acid, malic acid, malonic acid, succinic acid

- 저장온도 1 °C에서는 저장 12일 째에 tartaric acid가 16.18 mg/100 g으로 감소되었으며, 저장 18일 째부터는 검출되지 않음
- 저장 42일 째까지 숙성이 진행될수록 citric acid, malic acid, malonic acid, succinic acid는 감소하였고, lactic acid와 acetic acid는 증가
- 7°C에서 저장하였을 때 유기산의 변화를 보면, 저장 6일 째에 tartaric acid는 불검출 되었으며, 저장 12일 째에 citric acid와 succinic acid가 각각 63.56 mg /100 g, 234.07 mg/100 g으로 감소되었고 저장 15일째에는 검출되지 않음
- 저장 15일 째에 malonic acid가 44.95 mg/100 g으로 감소하였고 저장 18일째에는 검출되지 않음
- 저장 27일 째까지 숙성이 진행될수록 malic acid는 72.04 mg/100 g으로 감소하였으며, lactic acid와 acetic acid는 각각 606.94 mg/100 g, 247.93 mg/100 g으로 증가
- 저장온도 15°C에서는 9일 째까지 숙성하면서 citric acid, tartaric acid, malonic acid, succinic acid는 검출되지 않았으며, malic acid는 68.07 mg/100 g으로 감소하였으며, lactic acid, fumaric acid 그리고 acetic acid는 각각 799.55 mg/100 g, 0.88 mg/100 g, 그리고 304.42 mg/100 g으로 증가
- 김치의 숙성과정 중의 유기산의 변화를 보면, 유기산을 생성하는 균들은 성질과 그 생리작용이 다르므로 숙성조건, 즉 배합원료의 종류, 숙성온도와 시기 및 소금의 농도에 따라 발효과정 중에 번식하는 균의 종류와 수효가 다르고, 양분의 소비상태 및 생성된 유기산의 종류와 양도 달라지게 됨(3)
- 이러한 현상으로 볼 때 김치가 발효되기 이전에는 유기산이 free acid의 형태보다는 salt form으로 많이 존재하며, 충분한 발효에 의해 free acid의 함량이 증가한다고 보고되어 있으므로(4) 발효 시에는 모든 유기산이 유리된 형태로 생성되며, 비휘발성 유기산 lactic acid와 휘발성 유기산 acetic acid는 충분한 발효과정이 진행되면서 생성되는 반면에 다른 유기산들은 충분히 발효가 일어나기 이전에 이미 상당량 존재하는 것으로 사료
- 김치의 여러 휘발성 유기산 들 중 acetic acid는 hererofermentative lactic acid bacteria인 *Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobacillus brevis* 등에 의해 생성됨 (5).

표 20. 비천공 레이저 가공 필름파우치로 포장된 김치의 4 °C 저장 중 관능적 특성 비교

| categories | period (day) | Sample treatments for film pouches | | | | | | | |
|--------------------|--------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | A(0 cc/m ² ·day)* | B(1500 cc/m ² ·day)* | C(3000 cc/m ² ·day)* | D(5000 cc/m ² ·day)* | E(7000 cc/m ² ·day)* | F(10000 cc/m ² ·day)* | G(15000 cc/m ² ·day)* | H(40000 cc/m ² ·day)* |
| overall acceptance | 1 | 5.90±1.37 | 5.90±1.37 | 5.90±1.37 | 5.90±1.37 | 5.90±1.37 | 5.90±1.37 | 5.90±1.37 | 5.90±1.37 |
| | 28 | 5.80±0.79 | 5.20±1.40 | 5.40±0.84 | 4.70±0.67 | 5.00±0.82 | 4.60±1.58 | 5.60±0.70 | 4.70±0.95 |
| color | 1 | 4.30±1.16 | 4.30±1.16 | 4.30±1.16 | 4.30±1.16 | 4.30±1.16 | 4.30±1.16 | 4.30±1.16 | 4.30±1.16 |
| | 28 | 5.10±0.88 ^{ABC} | 4.60±0.97 ^{BC} | 5.40±1.51 ^{AB} | 4.40±1.51 ^{BC} | 4.80±0.63 ^{BC} | 4.20±1.69 ^C | 6.00±0.94 ^A | 4.60±0.70 ^{BC} |
| odour | 1 | 3.40±1.96 | 3.40±1.96 | 3.40±1.96 | 3.40±1.96 | 3.40±1.96 | 3.40±1.96 | 3.40±1.96 | 3.40±1.96 |
| | 28 | 4.40±1.07 | 5.70±0.82 | 4.60±2.46 | 5.20±1.40 | 5.10±1.73 | 4.70±1.83 | 5.10±0.88 | 5.00±0.67 |
| taste | 1 | 2.20±1.23 | 2.20±1.23 | 2.20±1.23 | 2.20±1.23 | 2.20±1.23 | 2.20±1.23 | 2.20±1.23 | 2.20±1.23 |
| | 28 | 6.00±0.94 | 5.90±1.37 | 5.90±1.20 | 5.80±1.03 | 6.30±0.67 | 6.00±1.05 | 6.10±0.74 | 6.30±1.16 |
| texture | 1 | 5.80±1.62 | 5.80±1.62 | 5.80±1.62 | 5.80±1.62 | 5.80±1.62 | 5.80±1.62 | 5.80±1.62 | 5.80±1.62 |
| | 28 | 5.40±0.70 ^{ABC} | 5.40±0.97 ^{ABC} | 4.50±1.35 ^C | 4.60±1.65 ^{BC} | 5.60±0.70 ^{AB} | 4.90±0.74 ^{BC} | 4.70±0.95 ^{BC} | 6.30±1.16 ^A |

All values are mean±SD.

^{A-H} Means sharing different letters in the same row are significantly different ($p < 0.05$)

* Oxygen Transmission Rate(OTR) of the pouches Kimchi in laser-processed film pouches.

표 21. 비천공 레이저 가공 필름파우치로 포장된 김치의 10℃ 저장 중 관능적 특성 비교

| categories | period (day) | Sample treatments for film pouches | | | | | | | |
|--------------------|--------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | | A(0 cc/m ² •day)* | B(1,500 cc/m ² •day)* | C(3,000 cc/m ² •day)* | D(5,000 cc/m ² •day)* | E(7,000 cc/m ² •day)* | F(10,000 cc/m ² •day)* | G(15,000 cc/m ² •day)* | H(40,000 cc/m ² •day)* |
| overall acceptance | 1 | 5.90±1.37 | 5.90±1.37 | 5.90±1.37 | 5.90±1.37 | 5.90±1.37 | 5.90±1.37 | 5.90±1.37 | 5.90±1.37 |
| | 8 | 5.80±1.48 | 5.10±1.29 | 5.40±1.78 | 4.40±1.96 | 5.10±1.52 | 4.60±1.51 | 5.20±1.48 | 5.90±1.37 |
| color | 1 | 4.30±1.16 | 4.30±1.16 | 4.30±1.16 | 4.30±1.16 | 4.30±1.16 | 4.30±1.16 | 4.30±1.16 | 4.30±1.16 |
| | 8 | 4.60±0.97BC | 4.60±1.51BC | 3.80±1.03C | 6.40±1.58A | 4.60±1.17BC | 4.30±1.06BC | 5.10±1.10B | 4.60±1.35BC |
| odour | 1 | 3.40±1.96 | 3.40±1.96 | 3.40±1.96 | 3.40±1.96 | 3.40±1.96 | 3.40±1.96 | 3.40±1.96 | 3.40±1.96 |
| | 8 | 4.20±2.20 | 5.30±1.70 | 4.80±1.40 | 4.90±1.97 | 4.50±1.65 | 4.50±1.84 | 4.40±1.35 | 5.30±2.00 |
| taste | 1 | 2.20±1.23 | 2.20±1.23 | 2.20±1.23 | 2.20±1.23 | 2.20±1.23 | 2.20±1.23 | 2.20±1.23 | 2.20±1.23 |
| | 8 | 5.90±0.88 | 6.20±1.23 | 6.20±0.79 | 5.90±1.20 | 6.10±0.99 | 6.60±1.43 | 6.80±0.92 | 6.20±1.14 |
| texture | 1 | 5.80±1.62 | 5.80±1.62 | 5.80±1.62 | 5.80±1.62 | 5.80±1.62 | 5.80±1.62 | 5.80±1.62 | 5.80±1.62 |
| | 8 | 4.80±1.55B | 6.20±1.55A | 6.10±1.20AB | 3.60±1.35C | 5.80±1.14AB | 4.90±1.29AB | 5.90±1.29AB | 6.00±1.25AB |

All values are mean±SD.

^{A-H} Means sharing different letters in the same row are significantly different ($p < 0.05$)

* Oxygen Transmission Rate(OTR) of the pouches Kimchi in laser-processed film pouches.

표 22. 포장김치의 온도별 저장 중 유기산의 함량 변화

(unit : mg/100 g)

| Temperature (°C) | period (day) | organic acid | | | | | | | | |
|------------------|--------------|-----------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|
| | | Oxalic acid | Citric acid | Tartaric acid | Malic acid | Malonic acid | Succinic acid | Lactic acid | Fumaric acid | Acetic acid |
| 1 | 0 | ND ^D | 213.91±5.19 ^A | 46.29±0.58 ^A | 172.88±4.21 ^A | 215.41±2.79 ^A | 1227.01±0.77 ^A | ND ^G | ND ^E | ND ^F |
| | 6 | ND | 105.65±9.31 ^B | 45.11±0.41 ^B | 196.91±1.82 ^A | 217.33±0.93 ^A | 1194.13±2.39 ^B | ND ^G | 2.44±0.05 ^A | ND ^F |
| | 12 | ND | 102.28±3.04 ^B | 16.18±1.20 ^C | 121.87±0.69 ^B | 91.19±2.67 ^B | 410.01±2.54 ^C | 129.19±2.60 ^F | 2.12±0.01 ^B | ND ^F |
| | 18 | ND | 87.72±3.10 ^C | ND ^D | 70.71±4.63 ^F | 79.53±5.55 ^C | 227.83±1.75 ^D | 389.77±2.48 ^E | 1.77±0.04 ^C | 93.07±7.23 ^E |
| | 24 | ND | 67.26±2.20 ^D | ND ^D | 72.15±3.80 ^{EF} | 63.64±0.73 ^D | 141.69±8.88 ^E | 494.08±2.05 ^D | 1.61±0.08 ^D | 160.80±2.13 ^D |
| | 30 | ND | 60.44±7.78 ^D | ND ^D | 67.85±0.51 ^F | 64.70±0.76 ^D | 137.47±3.25 ^E | 548.50±3.01 ^C | 1.79±0.03 ^C | 172.37±3.11 ^C |
| | 36 | ND | 65.24±0.67 ^D | ND ^D | 76.34±0.88 ^E | 56.80±3.57 ^E | 99.03±6.58 ^F | 572.46±3.36 ^B | 1.81±0.03 ^C | 197.73±1.56 ^B |
| | 42 | ND | 44.79±0.91 ^E | ND ^D | 89.01±2.50 ^D | 61.81±1.26 ^D | 98.19±0.29 ^F | 650.10±1.34 ^A | 2.06±0.03 ^B | 232.78±5.46 ^A |
| 7 | 0 | ND | 213.91±5.19 ^A | 46.29±0.58 ^A | 172.88±4.21 ^A | 215.41±2.79 ^A | 1227.01±0.77 ^A | ND ^H | ND ^H | ND ^G |
| | 6 | ND | 36.70±3.06 ^D | ND ^B | 70.71±4.06 ^F | 46.01±2.03 ^D | 255.15±2.63 ^B | 491.60±2.58 ^E | 1.60±0.02 ^F | 206.06±5.03 ^D |
| | 9 | ND | 54.50±1.39 ^C | ND ^B | 76.89±5.38 ^{DE} | 56.22±4.35 ^C | 153.99±2.63 ^D | 477.95±1.14 ^F | 1.91±0.01 ^B | 199.43±1.35 ^E |
| | 12 | ND | 63.56±1.05 ^B | ND ^B | 88.24±2.32 ^B | 70.57±1.30 ^B | 234.07±3.29 ^C | 279.14±0.98 ^G | 2.00±0.01 ^A | 123.36±0.51 ^F |
| | 15 | ND | ND ^E | ND ^B | 77.77±2.20 ^{CD} | 44.95±0.44 ^D | ND ^E | 624.55±3.52 ^B | 1.86±0.02 ^C | 262.90±1.47 ^A |
| | 18 | ND | ND ^E | ND ^B | 68.84±0.51 ^F | ND ^E | ND ^E | 578.29±1.34 ^D | 1.63±0.01 ^E | 246.91±2.23 ^C |
| | 21 | ND | ND ^E | ND ^B | 82.51±0.83 ^C | ND ^E | ND ^E | 654.69±7.20 ^A | 1.83±0.00 ^D | 253.03±2.65 ^B |
| | 27 | ND | ND ^E | ND ^B | 72.04±1.15 ^{EF} | ND ^E | ND ^E | 606.94±0.64 ^C | 1.46±0.01 ^G | 247.93±5.40 ^{BC} |
| 15 | 0 | ND | 213.91±5.19 ^A | 46.29±0.58 ^A | 172.88±4.21 ^A | 215.41±2.79 ^A | 1227.01±0.77 ^A | ND ^C | ND ^B | ND ^C |
| | 6 | ND | ND ^B | ND ^B | 71.15±0.51 ^B | ND ^B | ND ^B | 890.71±2.27 ^A | ND ^B | 269.20±1.64 ^B |
| | 9 | ND | ND ^B | ND ^B | 68.07±2.83 ^B | ND ^B | ND ^B | 799.55±1.50 ^B | 0.88±0.03 ^A | 304.42±2.36 ^A |

All values are mean±SD.

ND^D : Not detected.

A^{-H} Means sharing different letters in the same column for each temperature condition are significantly different ($p < 0.05$)

2절. 2차년도 연구 수행 내용 및 결과

■ [제1세부]

(1) 연구목표

- 김치 포장용 비석유계 천연물질 포함 필름을 이용한 숨 쉬는 필름 제조를 위한 비천공 레이저 가공 기술 개발
- 비천공 레이저 가공 수, 넓이, 깊이 등 분석을 통한 김치 포장재 내 가스 배기 최적화
- 탈취재가 코팅된 필름의 비천공 레이저 가공 기술개발

(2) 연구내용

1. 김치 포장용 비석유계 천연물질 포함 필름을 이용한 숨 쉬는 필름 제조를 위한 비천공 레이저 가공 기술 개발

가. 비석유계 천연물질을 이용한 다층 필름의 레이저 가공

- 비석유계 천연물질의 표면 분석

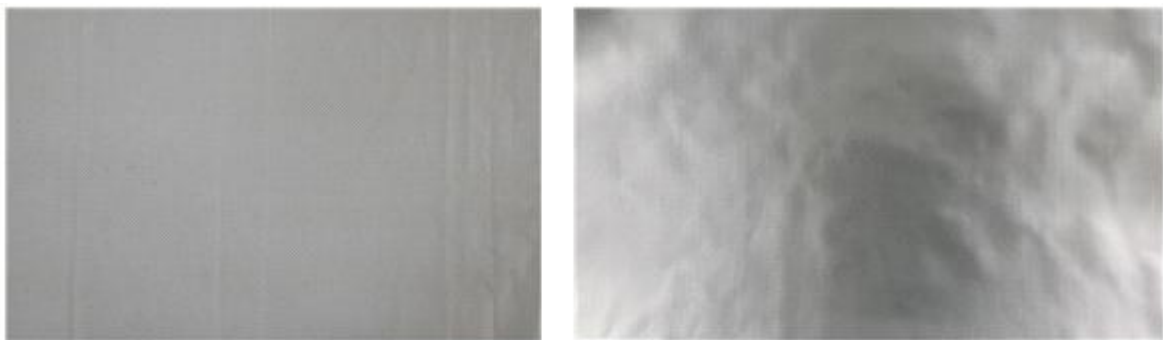


그림 135. 비석유계 천연물질 30 μm (왕겨 7~8%) 및 비석유계 천연물질 복합재질

- 비석유계 천연물질을 이용하여 현재 김치포장용 400-500g 상용 필름의 구성에 맞게 PET+PE+AL+PE+비석유계+PE 총 124 μm 으로 제작
- 비석유계천연물질 복합재질 필름의 나노초 펄스 레이저를 이용한 비천공 가공 연구



그림 136. 나노초 레이저(355nm 파장, 20kHz 반복률, 25ns 펄스폭) 장비, 123 μm 두께의 필름에 깊이 -50-65 μm , 직경 40-50 μm 크기의 원형홈을 가공하는 기술

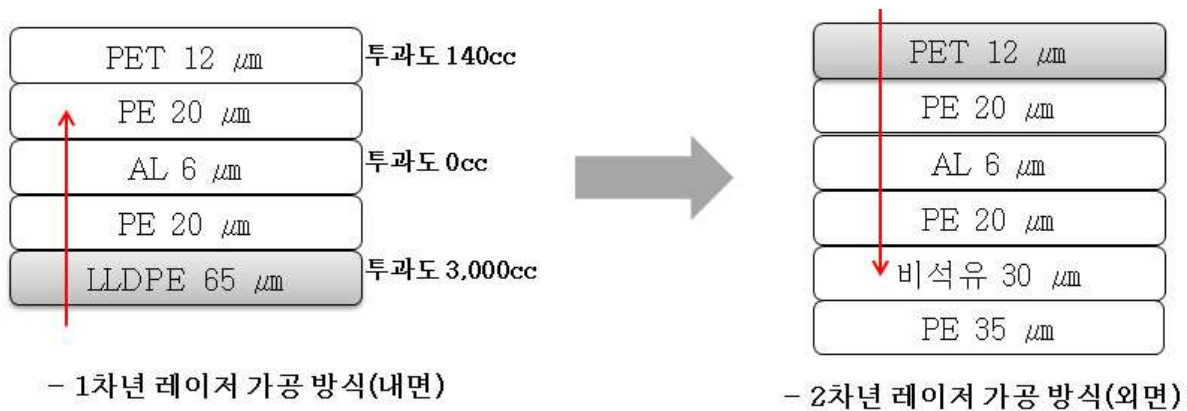


그림 137. 레이저 가공 방식 내면(LLDPE)에서 외면(PET)으로 변경

- 2차년 레이저 비천공 가공 위치 변경, 합지원단 각 재질별 자체 산소투과도 PET 140cc, Al 0cc, LLDPE 3,000cc 확인하였으며, 1차년 레이저 방법으로 가공 시 PET층 투과도가 낮아 레이저 가공 횟수 증가와 양산시 생산성이 떨어져, 2차년도 레이저 가공 방식을 외면으로 변경함
- 레이저의 강도, 조사 시간 등에 따른 상용 범용 수지 필름의 식각 형상
- 분석레이저 펄스 폭[Pulse width]에 따른 나노초 펄스 레이저를 이용하여 복합필름 미세 홈 가공 특성을 비교 분석함. (형상 분석 장비 SEM [주사전자현미경] 측정)

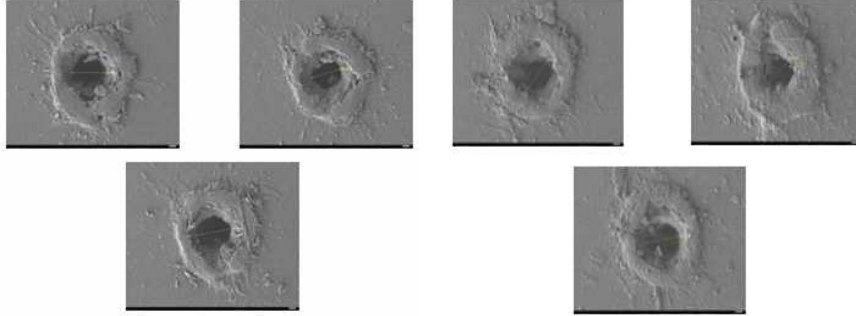


그림 138. 복합
PET+AL+ 비석유계+ PE
123 μ m/9펄스

그림 139. 복합
PET+AL+ 비석유계+ PE
123 μ m/10펄스

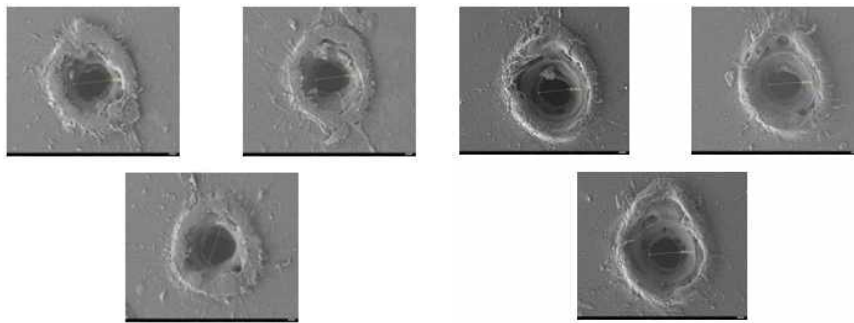
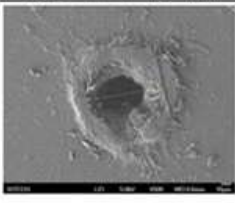
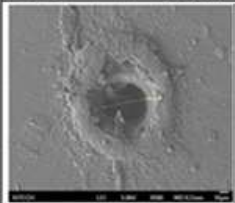


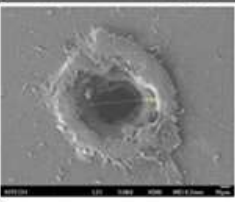
그림 140. 복합
PET+AL+ 비석유계+ PE
123 μ m/11펄스

그림 141. 복합
PET+AL+ 비석유계+ PE
123 μ m/11펄스

- 복합재질 나노초 레이저 가공 9-12펄스 가공 형상이며, SEM 촬영 사진 확인 시 비천공으로 보이지만 관능검사로 확인 시 9-11펄스 비천공, 12펄스 천공으로 나옴

| 9펄스 레이저 가공 형상 | 최소 | 최대 | 평균 |
|---|------------|------------|------------|
|  | 40 μ m | 50 μ m | 43 μ m |

| 10펄스 레이저 가공 형상 | 최소 | 최대 | 평균 |
|--|------------|------------|------------|
|  | 40 μ m | 45 μ m | 43 μ m |

| 11펄스 레이저 가공 형상 | 최소 | 최대 | 평균 |
|---|------------|------------|------------|
|  | 42 μ m | 49 μ m | 45 μ m |

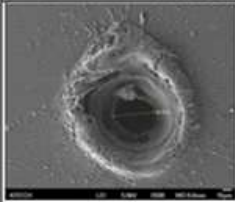
| 12펄스 레이저 가공 형상 | 최소 | 최대 | 평균 |
|--|------------|------------|------------|
|  | 42 μ m | 55 μ m | 46 μ m |

그림 142. 복합 PET+AL+ 비석유계+PE 9-12펄스 hole 크기의 특성 확인

나. 레이저의 조사량에 따라 형성된 식각 정도를 바탕으로 산소, 이산화탄소, 질소 등 가스의 투과도 측정

- PET층 레이저 1-12펄스 산소투과도 측정 data

| 구분 | 1펄스 | 2펄스 | 3펄스 | 4펄스 | 5펄스 | 6펄스 | 7펄스 | 8펄스 | 9펄스 | 10펄스 | 11펄스 | 12펄스 |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-------|-------|------|
| 투과도cc | - | - | 1 | 5 | 46 | 150 | 698 | 975 | 1,345 | 1,769 | 2,594 | 4,45 |

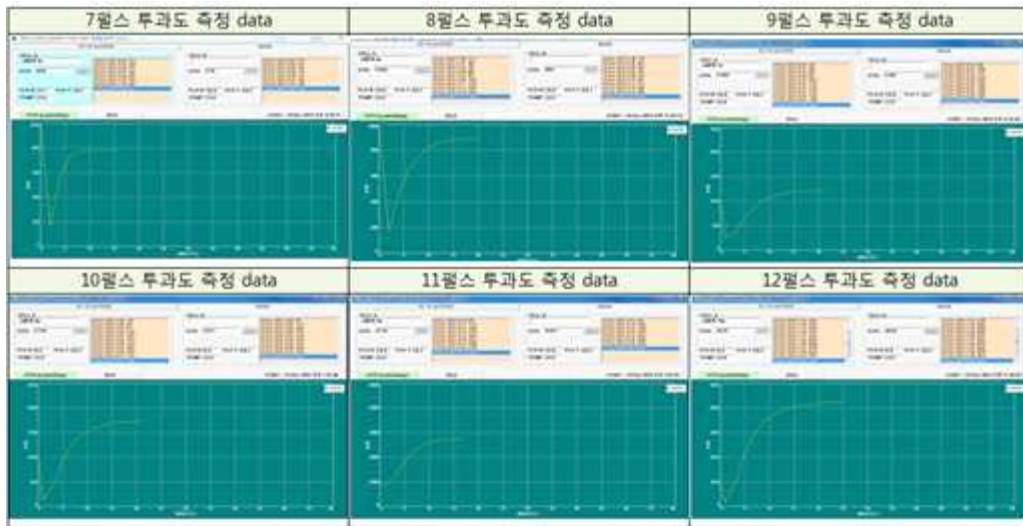


그림 143. 레이저 펄스별 산소투과도 측정 data

- 레이저 펄스별 산소투과도를 측정을 하고, 각 펄스별 비천공 관능검사로 확인 시 레이저 11펄스가 비천공이면서도, 산소투과도값이 연구목표로 하고 있는 목표투과도 5000cc에 적합한 레이저 비천공 가공으로 보여짐.
- 레이저 11펄스 산소투과도 측정값을 기준으로 하여 김치포장지 170 mm * 250mm + 45mm 목표투과도 1000cc, 3000cc, 5000cc 3가지 샘플을 제작하였으며, 이산화탄소, 질소투과도 측정은 공인시험기관인 한국건설생활환경연구원 측정 함.

| 구분 | 산소투과도 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ | 질소투과도 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ | 이산화탄소투과도 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ | 투습도 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ | 비고 |
|-------------------------|--|---|--|---|--------------------|
| 자체 비석유계 | 4,700 | 측정의외 | 8,000초과 (측정한계 8,000) | 10 | |
| 비석유계복합 | 0 | 3.0미만 측정한계(3.0) | 3.0미만 측정한계(3.0) | - | PET+AL+비석유계 = 123μ |
| 비석유계복합 목표투과도 1,000cc | 4,770 | 6.8 | 11 | - | 11필스 비천공 필름의외 |
| 비석유계복합 목표투과도 3,000cc | 14,211 | 17 | 52 | - | |
| 비석유계복합 목표투과도 5,000cc | 20,633 | 28 | 8,000초과 (측정한계 8,000) | - | |

*대용포장산업주 산소투과도 기기 측정, 이산화탄소, 질소, 투습도 한국건설생활환경시험연구원 의뢰

그림 144. 공인시험기관인 한국건설생활환경시험연구원 의뢰 결과

- 비석유계 산소투과도 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 측정 data 및 비석유계 자체산소투과도 및 비석유계 복합, 레이저 11필스 1000cc, 3000,cc 5000cc 산소투과도 측정 내용

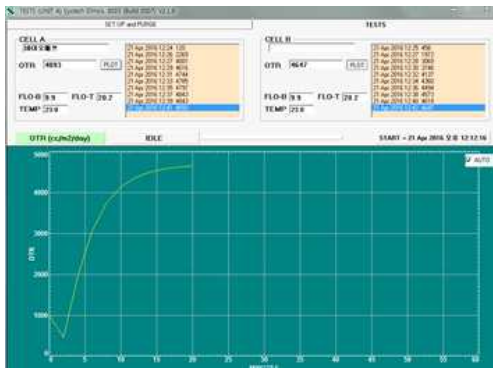


그림 145. 비석유계 실험투과도 4,700cc

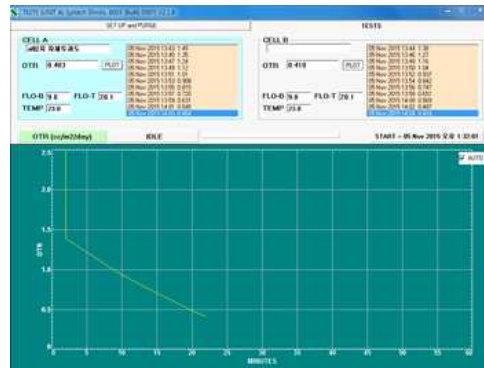


그림 146. 비석유계복합 실험투과도 0cc

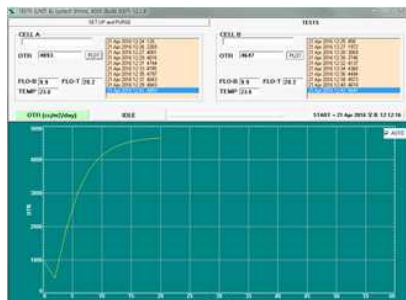


그림 147. 비석유계복합 목표 투과도 1,000cc, 실험투과도 4,700cc

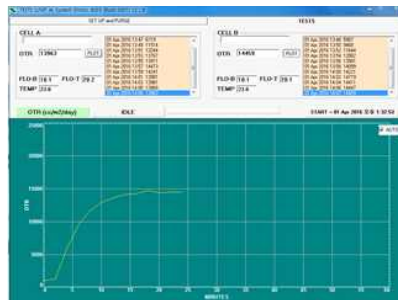


그림 148. 비석유계복합 목표 투과도 3,000cc, 실험투과도 14,211cc

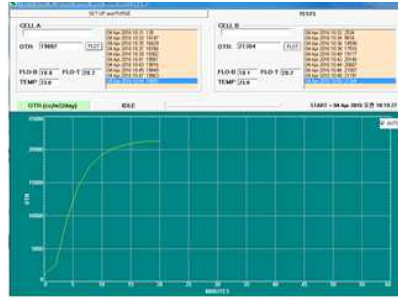


그림 149, 비석유계복합 목표
5000cc, 실투과도 20,633cc

- 비석유계 질소투과도 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 측정 data.



시험성적서

1. 성적서 번호 : CT16-044390
2. 의뢰자
 - 업체명 : 대흥포장산업(주)
 - 주소 : 경기도 광주시 초월읍 선동리 394-4
3. 시험기간 : 2016년 04월 12일 ~ 2016년 04월 20일
4. 시험성적서의 용도 : 참고용
5. 시료명 : 비석유계원단
6. 시험방법
 - (1) ASTM F 1249-13에 준함

▶ 시료 :



| | | | | | | |
|---|-----------|-----|--------|-------------|-----|--|
| 확인 | 작성자 성명 | 고영종 | Y.J.Ko | 기술책임자 성명 | 소인호 | |
| 비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 봉부, 선전, 광고 및 소송용으로 사용할 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다. | | | | | | |

2016년 04월 20일
한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구동 : 085-03 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
 결과문의 : 성유고분자팀 ☎ (02)2102-2667

총 2페이지 중 1페이지

양식QP-20-01-05(4)

그림 150. 비석유계 투습도 측정결과-1

시험성적서

성적서번호 : CT16-044390

7. 시험결과

1) 비석유계원단

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|------|-------------------------|------|------|-------------------------|
| 투습도 | g/(m ² ·day) | (1) | 10 | (38 ± 2) °C, 100 % R.H. |

- ▶ 투습도시험기: PERMATRAN-W, Model 3/61 (MOCON, 미국)
- ▶ 투습도 시험회수: 1회(의뢰자 제시)
- ▶ 투습도 시험면적: 10 cm²

— 이 하 여 백 —

그림 151. 비석유계 투습도 측정결과-2

시험성적서

1. 성적서 번호 : CT16-018417
2. 의뢰자
 - 업체명 : 다동프장산업(주)
 - 주소 : 경기도 광주시 초월읍 선동리 394-4
3. 시험기간 : 2016년 02월 04일 - 2016년 02월 23일
4. 시험성적서의 용도 : 품질관리
5. 시료명 : 비석유계재질
6. 시험방법
 - (1) KS M ISO 2556:2006에 준함

▶ 시료 :



| | | | | | | |
|---|-----------|-----|--------|-------------|-----|--|
| 확인 | 작성지 성명 | 고영중 | Y.J.Ko | 기술책임자 성명 | 스민호 | |
| 비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료량에 한하여 판정만 가능하며 존재이유에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 홍보, 헌신, 광고 및 수송용으로 사용할 수 없으며, 무단 이외의 사용을 금합니다. | | | | | | |

2016년 02월 23일
한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구원 : 085-03 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
 결과문의 : 섬유고분자팀 ☎ (02)2102-2667

중 대 이 다 중 대 이 다

양식QP-20-01-05(4)



그림 152. 비석유계복합 질소투과도 측정 결과

시험성적서

증서번호 : CT15-018417

7. 시험결과

1) 비석유계재질

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|-------|--|------|----------------------|-------------|
| 질소투과도 | cm ³ /(m ² ·day·atm) | (*) | 2.0 미만 (측정한계 3.0) | (25 ± 2) °C |

- ▶ 기체투과도시험기: Model BT-3 (TOYOSEIKI, 일본)
- ▶ 시험횟수: 1 회 (의뢰자 제시)

--- 이 하 여 백 ---



중 개 지 문 개 지

양식(QF-20-01-06(4))

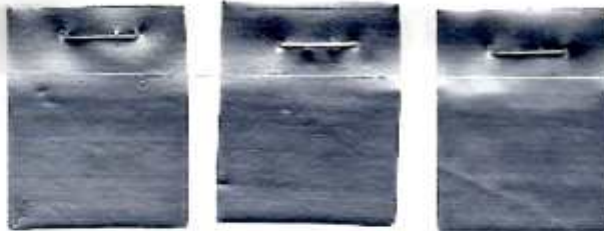



그림 153. 비석유계복합 질소투과도 측정 결과 3.0미만 측정한계(3.0)

시험성적서

1. 성적서 번호 : CT16-011929
2. 의뢰자
 - 업체명 : 대흥포장산업(주)
 - 주소 : 경기도 광주시 초월읍 선동리 394-4
3. 시험기간 : 2016년 01월 20일 - 2016년 02월 03일
4. 시험성적서의 용도 : 품질관리
5. 시료명 : 1000cc, 3000cc, 5000cc
6. 시험방법
 - (1) KS M ISO 2556:2006에 준함

▶ 시료 :



| | | | | | | |
|---|-----------|-----|--------|-------------|-----|---|
| 확인 | 작성지 상명 | 고영종 | Y.J.Ko | 기술책임자 성명 | 스인호 |  |
| 비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료원에 관계없이 정회과품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 화재, 전염, 방사 및 소충물 등으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다. | | | | | | |

2016년 02월 03일
한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구원 : 085-03 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
 결과문의 : 석유고문자팀 ☎ (02)2102-2687

※ 대외자료 145지

일스0P-20-01-05(4)

그림 154. 비석유계복합 목표투과도 1,000cc, 3,000cc, 5,000cc 질소투과도 측정 결과

성적서번호 : C16-011929

7. 시험결과

1) 1000cc

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|-------|--|------|------|------------|
| 목소투과도 | cm ² /(m ² ·day·air) | (1) | 6.8 | (23 ± 1) % |

2) 3000cc

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|-------|--|------|------|------------|
| 질소투과도 | cm ² /(m ² ·day·air) | (1) | 17 | (23 ± 1) % |

3) 5000cc

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|-------|--|------|------|------------|
| 질소투과도 | cm ² /(m ² ·day·air) | (1) | 28 | (23 ± 1) % |

▶ 기체투과도시험기: Model BT-3 (TCYSEIK, 일본)

▶ 시험회수: 1회

---- 이 하 여 백 ----

155

중 2페이지 중 2페이지

양식09-23-01-06(4)



그림 155. 비석유계복합 목표투과도 1,000cc - 6.8cc , 3,000cc-17cc, 5,000cc - 28cc 질소투과도 측정 결과

- 비석유계 이산화탄소 투과도 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 측정 data.

전자문서 서비스

0240-1889-8179-0677



시험성적서

1. 성적서 번호 : CT16-055102
2. 의뢰자
○ 업체명 : 대원포장산업(주)
○ 주소 : 경기도 광주시 초월읍 선동리 394-4
3. 시험기간 : 2016년 05월 12일 - 2016년 05월 23일
4. 시험성적서의 용도 : 참고용
5. 시료명 : 비석유계면단
6. 시험방법
(1) KS 및 ISO 2556:2006에 준함

▶ 시료 :

| | | | | | | |
|---|-----------|-----|--------|-------------|-----|--|
| 확인 | 작성자 성명 | 고영종 | Y.J.Ko | 기술책임자 성명 | 소인초 | |
| <small>비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 사용명에 한함인 결과로서 판매제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용할 수 없으며, 무단 이와의 사용을 금합니다.</small> | | | | | | |

2016년 05월 23일
한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구동 : 085-03 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
결과문의 : 섬유고분자팀 ☎ (02)2102-2667

총 2페이지 중 1페이지

양식QP-20-01-05(4)

그림 156. 비석유계 이산화탄소 투과도 측정 결과

시험성적서

성적서번호 : CT16-055102

7. 시험결과

1) 비석유계원단

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|----------|----------------------------------|------|--------------------------|-----------------------|
| 이산화탄소투과도 | $cm^3/(m^2 \cdot day \cdot atm)$ | (1) | 8,000 초과 (측정한계 8,000) | $(23 \pm 2) ^\circ C$ |

- ▶ 기체투과도시험기: Model BT-3 (TOYOSEIKI, 일본)
- ▶ 시험횟수: 1회(의뢰자 채시)

— 이 하 여 백 —

시험결과 참조용입니다.

KCL

주요입니다.

총 2페이지 중 2페이지

KCL

양식OP-20-01-06(4)

그림 157. 비석유계 이산화탄소 투과도 8,000초과(측정한계 8,000)

시험성적서

1. 성적서 번호 : C716-016415
2. 의뢰자
 - 업체명 : 태풍포장산업(주)
 - 주소 : 경기도 광주시 초월읍 선동리 394-4
3. 시험기간 : 2016년 02월 04일 ~ 2016년 02월 23일
4. 시험성적서의 용도 : 품질관리
5. 시료명 : 비석유계복합
6. 시험방법
 - (1) KS M 50 2556:2006에 준함

▶ 시료 :



| | | | | | | |
|--|-----------|-----|--------|-------------|-----|--|
| 확인 | 작성지 성명 | 고영중 | Y.J.Ko | 기술책임자 성명 | 소인호 | |
| 참고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시험조건 하에서의 분석결과에 대해서만 효력이 발생하며, 다른 용도를 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서의 총량, 잔량, 양과 및 수습물량에 차질될 수 있으며, 용도 이외에 사용될 수 없습니다. | | | | | | |

2016년 02월 23일
한국건설생활환경시험연구원



가산시험연도록 : 086-03 서림특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
결과문의 : 선유고보자담 ☎ (02)2102-2657

본 성적서 한 개만

업식07-20-01-05(4)

그림 158. 비석유계복합 이산화탄소 투과도 측정 결과

시험성적서

성적서번호 : CT16-018416

7. 시험결과

1) 비석유계 탄질

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|----------|--|------|----------------------|------------|
| 이산화탄소투과도 | cm ³ /m ² ·day·atm | 11) | 3.0 미만 (←규정값 5.0) | 12) = 2) 7 |

▶ 이산화탄소투과도 시험기 Model B1-3 (TOMOSEIKI, 일본)

▶ 시험횟수 : 1 회 (오염자 채수)

— 이 해 여 백 —



국립환경과학원

양식02-20-01-06(4)

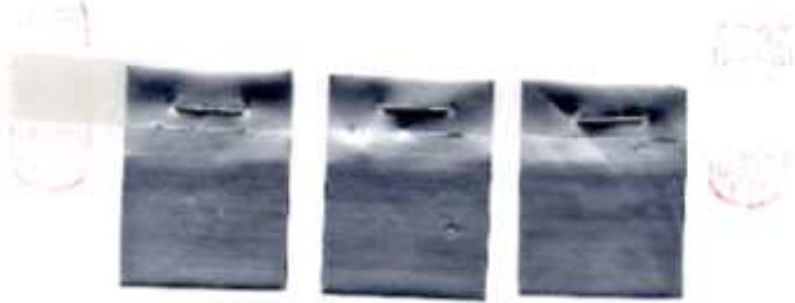


그림 159. 비석유계복합 이산화탄소 투과도 3.0미만 측정한계(3.0)

시험성적서

1. 성적서 번호 : CT16-C11930
2. 의뢰자
 - 업체명 : 대흥건설산업(주)
 - 주소 : 경기도 광주시 초월읍 신동리 304-4
3. 시험기간 : 2016년 01월 20일 ~ 2016년 02월 03일
4. 시험성적서의 용도 : 품질관리
5. 시료명 : 1000cc, 3000cc, 5000cc
6. 시험방법
 - (1) KS 규 : SO 2556:2006에 준함

▶ 시료 :



| | | | | | | |
|---|------------|-----|--------------------|--------------|-----|--|
| 확인 | 작성자 상 명 | 고영종 | Y.J.K ₃ | 기술책임자 이 경 | 소인호 | |
| ※ 1. 이 성적서는 시험대상 자재의 자료 및 시험결과 도출을 위하여 검사결과에 대한 정확성과 신뢰성을 보증하지는 않습니다. ※ 2. 이 성적서는 증명, 소관, 불구 또는 소송절차에 사용될 수 없으며, 용도 외의 사용은 금합니다. | | | | | | |

2016년 02월 03일
한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구원 : 036-03 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-7102-2500
 결과문의 : 영유고분자팀 ☎ (02)2102-2667

소관부서 : 156-243

발식일: 2016-01-05(4)



그림 160. 비석유계복합 목표투과도 1,000cc, 3,000cc, 5,000cc 이산화탄소 투과도 측정 결과

시험성적서

장학서번호 : CT18-011930

7. 시험결과

1) 1000cc

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|---------|------------------------------------|------|------|------------|
| 미산염산투과도 | cc/(μ g·day·cm ²) | (1) | 11 | (25 ± 1) % |

2) 3000cc

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|---------|------------------------------------|------|------|------------|
| 미산염산투과도 | cc/(μ g·day·cm ²) | (1) | 52 | (25 ± 1) % |

3) 5000cc

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|---------|------------------------------------|------|----------------------|------------|
| 미산염산투과도 | cc/(μ g·day·cm ²) | (1) | 5000 초과 (측정되지 않음) | (25 ± 1) % |

▶ 기재부과도시험기(Model: 87-3 (T0700E-S), 일본)

▶ 시험회수: 1회

— C R E T —

▲ 2018년 01월 25일자

양자 CP-20-C1-06(4)



그림 161. 비석유계복합 목표투과도 1,000cc-11cc , 3,000cc-52cc, 5,000cc - 8000cc초과 이산화탄소

투과도 측정 결과

- 김치 포장 내의 압력 변화에 따른 산소, 이산화탄소 등 가스의 투과도 측정
- 다. 비천공 레이저 가공 시 비석유계 천연물질의 damage (burning, 수축, 산화 등)에 대한 분석 및 이들의 최소화 조절 기술 개발
- 1차년 방식으로 레이저 비천공 가공 시 비석유계층(내면) 부터 가공되어 천연물질의 변화가 발생 되지만 2차년 레이저 비천공 방식을 외층(PET)부터 레이저 가공을 하여 비석유계 천연물질의 직접적 영향은 없음.
- 라. 상업화되어 판매중인 바이오소재 마스터배치를 구입하여 제1협동기관에서 제조한 바이오소재 플라스틱과 제품 비교
- 두 종류의 필름을 이용하여 산소 투과도 측정 실시

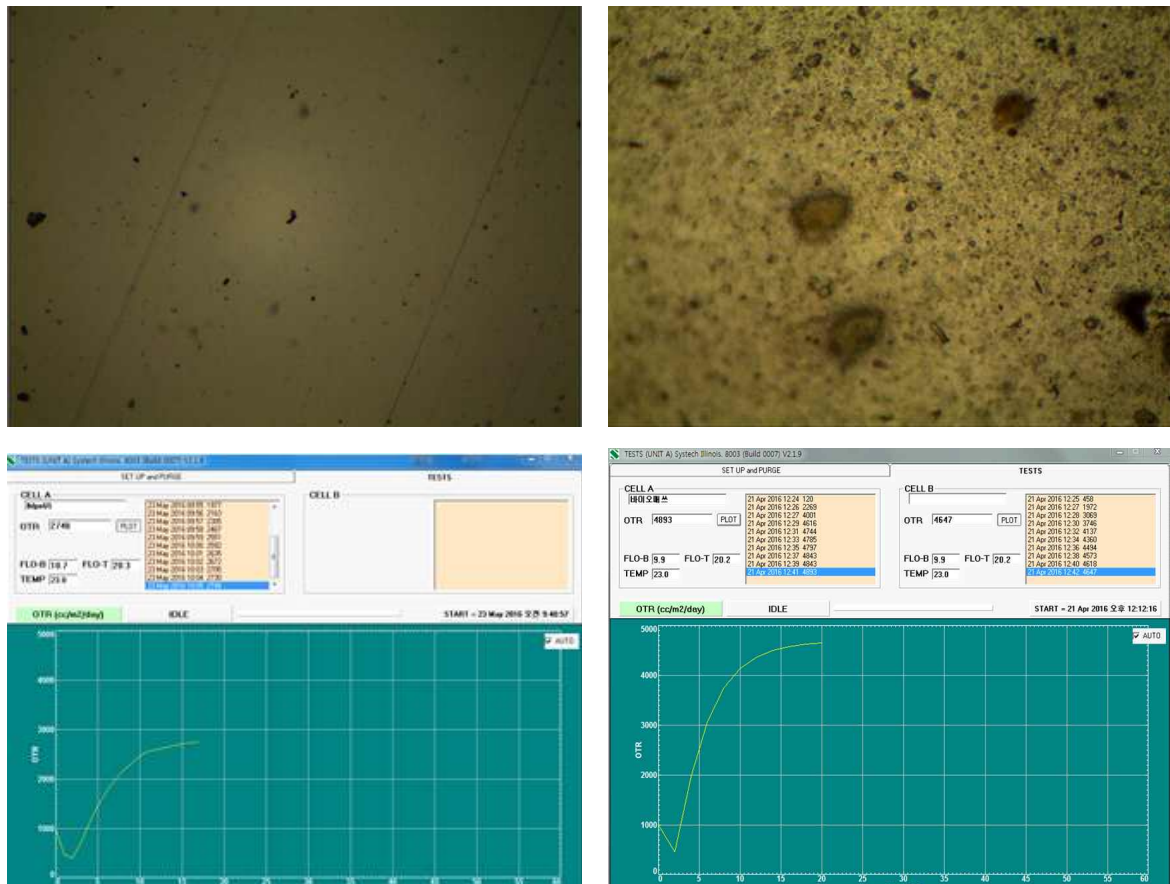


그림 162. 김치포장지 내면 LLDPE vs 비석유계 천연물질 원단 면촬영 및 산소투과도 비교
 <일반 LLDPE 산소투과도 약 3,000cc , 비석유계 천연물질원단 약 4,700cc>



그림 163. 제1세부에서 보유 중인 산소투과도 측정기 및 광학 현미경

- 상업화되어 판매중인 LLDPE와 비석유계 천연물질 원단 제품 단면비교 시 비석유계 원단이 LLDPE보다 면이 거치면, 밀집도의 차이가 있어 비석유계 원단 자체 산소투과도가 높게 나오는 것을 확인할 수 있음.

2. 비천공 레이저 가공 수, 넓이, 깊이 등 분석을 통한 김치 포장재 내 가스 배기 최적화

가. 비천공 레이저 가공된 필름을 김치 포장재로 활용하여 김치 포장 후 포장재 내의 압력 변화 조사

- 가스투과도가 제어된 비석유계 필름을 제2협동 기관인 세계김치연구소에 전달
- 대조군 포함 5종의 샘플 제조 및 제2협동에 전달

표 50. 제2협동기관에 전달한 가스투과도 제어 비석유계 필름

| 샘플명 | 비고 |
|-----|--------------------------------------|
| A | 석유계필름 |
| B | 비석유계필름 |
| C | 비석유계필름, 1000 cc/m ² · day |
| D | 비석유계필름, 3000 cc/m ² · day |
| E | 비석유계필름, 5000 cc/m ² · day |

- 김치는 당일 제조한 김치(김치कु, 맛김치)를 구매하여 사용하였으며, 5종의 김치 포장 필름에 김치 시료를 500 g 정량하여 sealing한 후, 비천공 정도에 따른 김치의 발효 패턴을 분석하기 위하여 포장된 김치는 각각 4 °C에서 8주, 15 °C에서 20일 동안 저장

- 4 °C에서 저장된 김치는 1주차, 2주차, 4주차, 8주차에 실험을 진행하였고, 15 °C

에서 저장된 김치는 2~3일 간격으로 실험을 진행. 실제 국내 김치 유통 온도인 4°C와 15°C를 실험 온도 조건으로 설정

- 김치 파우치의 포장에 따른 기체조성분석은 Headspace Gas Analyser(GS3 Micro, illinois systech instruments)를 이용하여 포장 내 Headspace Gas를 측정하였으며, 이 때 대기의 기체 조성은 O₂ 20.9%, CO₂ 0.3%, N₂ 78.8% 기준으로 측정
- 3개의 시료로 반복 실험 하였으며, 1개의 시료에서 2번 측정하여 총 6회 반복 측정
- 포장 내 압력은 Headspace pressure gauge(UTK-P5000, ULTRA TEC KOREA)를 이용하여 포장 내 압력을 측정하였으며, 이 때 대기압은 1.011을 기준함. 기체 조성과 마찬가지로 총 3개의 시료로 반복 실험하였으며 1개의 시료에서 2번 측정하여 최종적으로는 총 6회 반복 측정

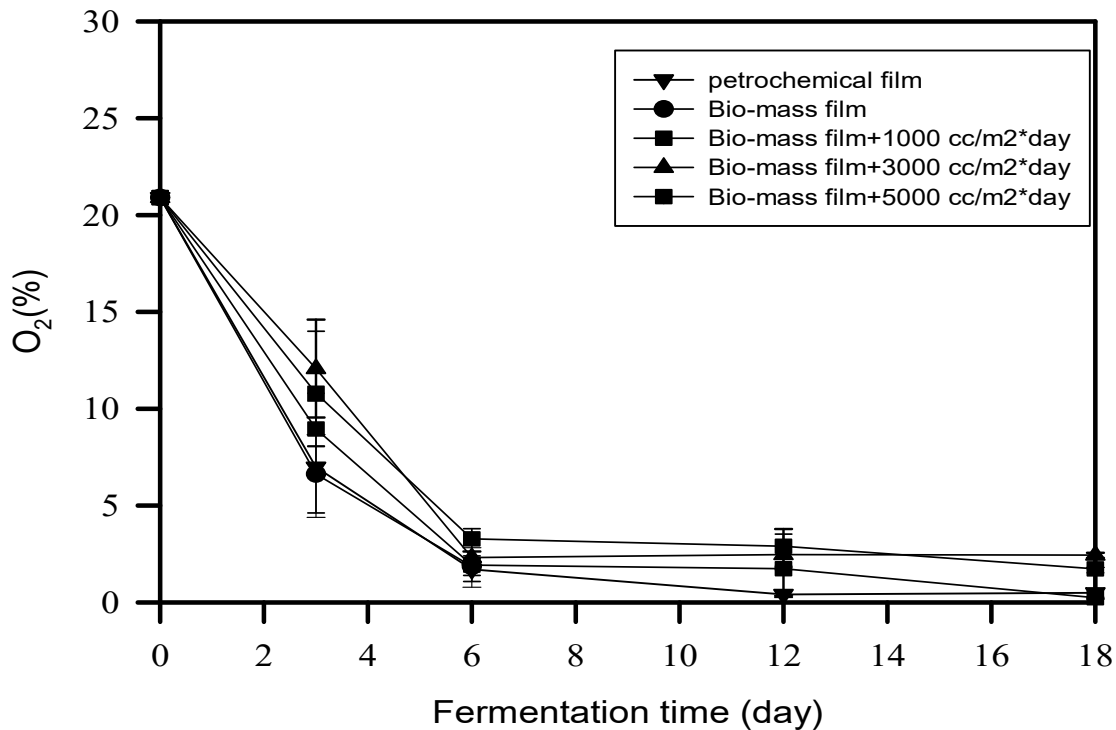


그림 10. 15°C로 저장 된 김치 파우치 내부의 산소 조성 변화

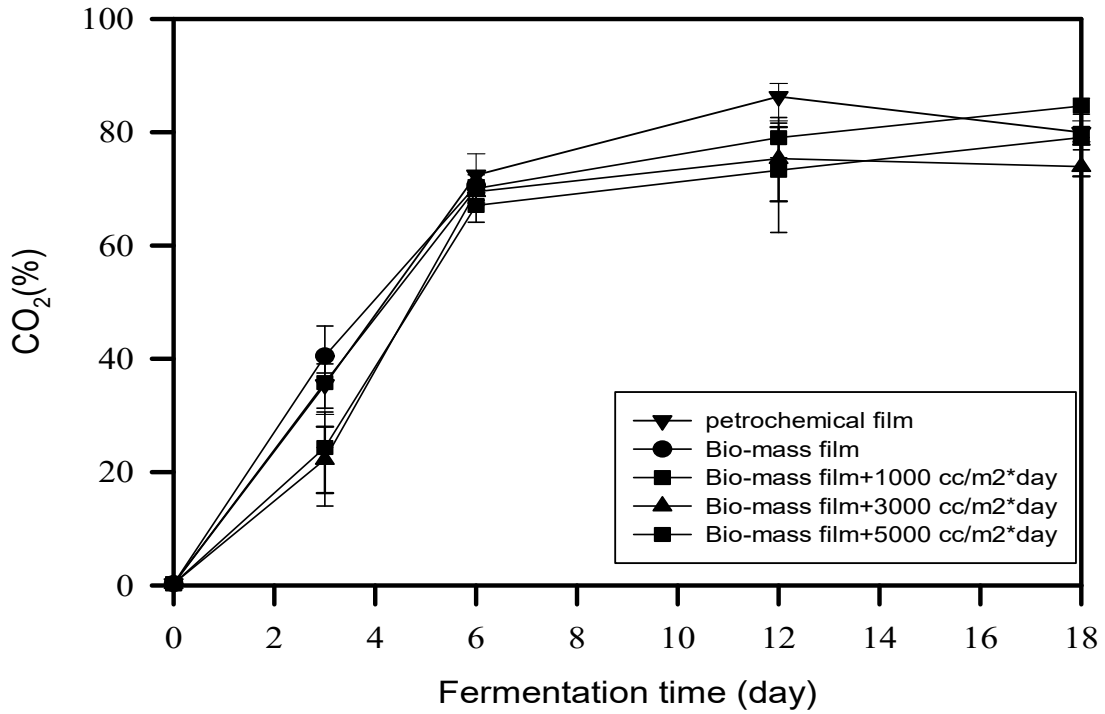


그림 11. 15°C로 저장 된 김치 파우치 내부의 이산화탄소 조성 변화

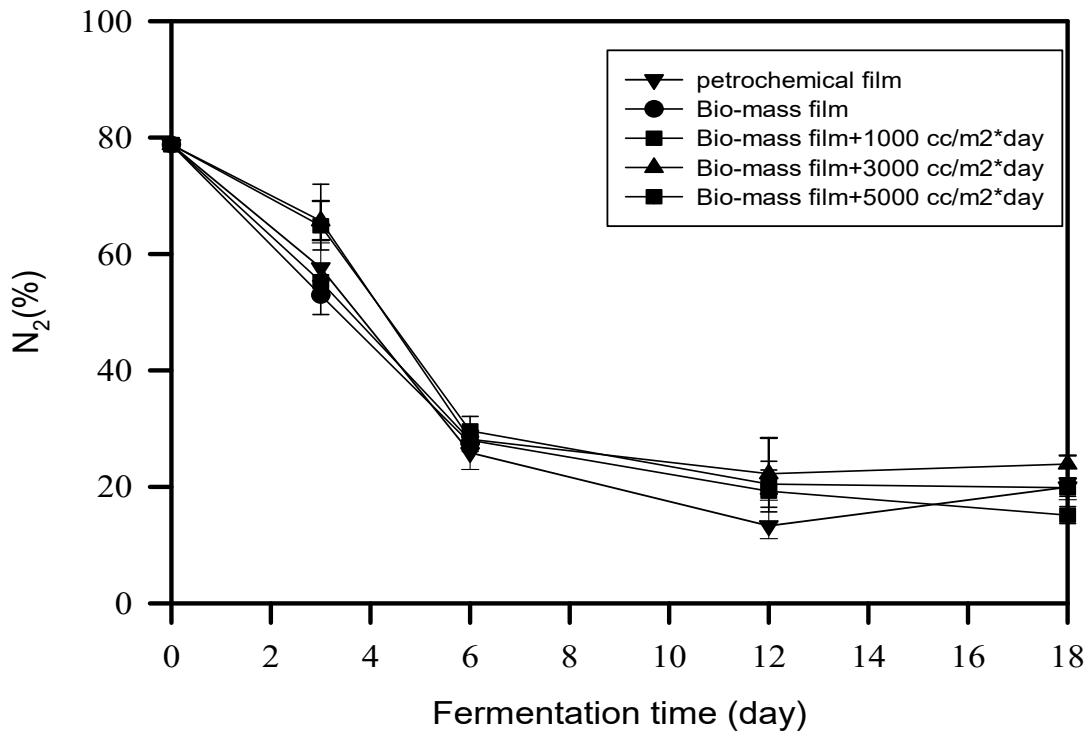


그림 12. 15°C로 저장 된 김치 파우치 내부의 질소 조성 변화

- 저장 기간 동안 파우치 내부의 압력은 모든 처리구에서 점차적으로 증가하는 경향을 보임
- 저장 0일에서 3일 동안까지는 저장 중 압력의 큰 변화는 보이지 않았으며, 저장 6

일차에 처리구 D, E 초기 압력인 1.011 atm을 유지하였고, 나머지 처리구의 파우치 내부의 압력이 급격하게 증가하는 경향을 보임

- 저장 6일차의 가장 높은 압력을 나타내는 처리구는 B(비석유계 무 가공 필름)로 1.974atm의 수치로 가장 높았으며, 이 처리구는 저장 12일차에 파우치 내부의 압력을 견디지 못하고 팽창하여 파손됨
- 저장 12일차와 18일차에도 비슷한 양상으로 증가하였으며, 저장 18일차에 처리구 A(석유계 무 가공 필름)도 압력을 견디지 못하고 팽창하여 파손되었으며, 비석유계 가공 필름의 경우 파우치 내부의 압력은 C(비석유계, 1000 cc/m²·day) > D(비석유계, 3000 cc/m²·day) > E(비석유계, 5000 cc/m²·day) 순으로 나타나 레이저 가공 처리가 파우치내의 팽창 속도를 지연시키는 것을 알 수 있음

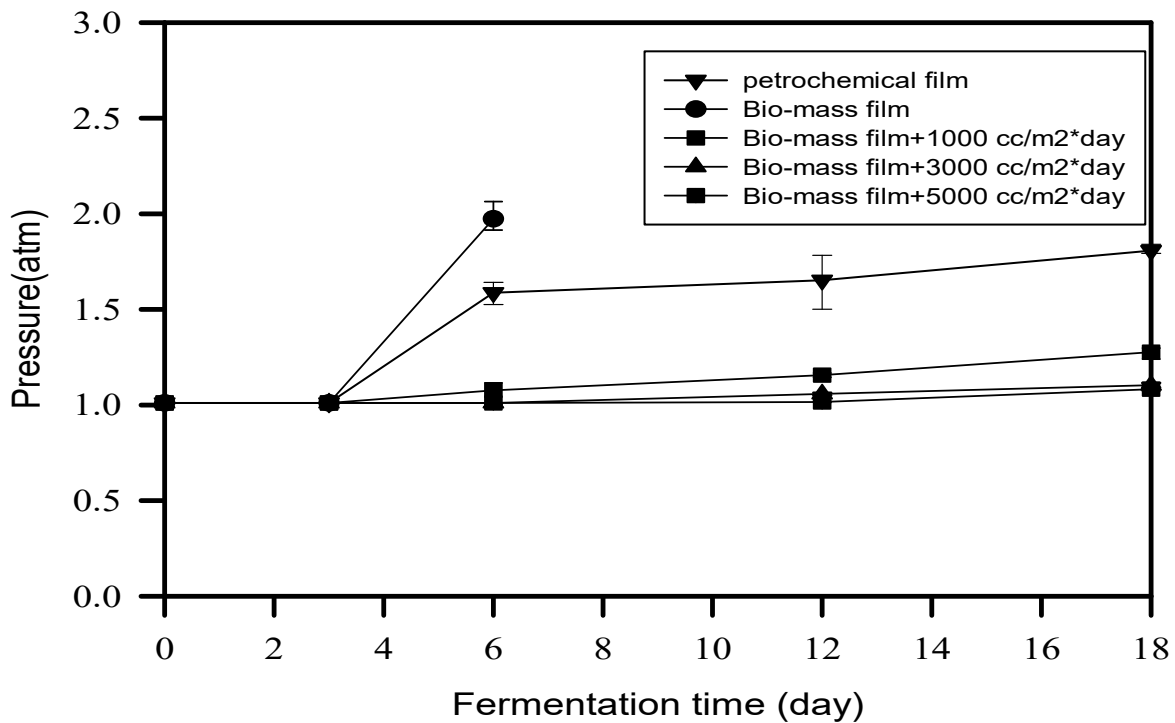


그림 13. 15°C로 저장 된 김치 파우치 내부의 압력

나. 비천공 레이저 가공 수, 넓이, 깊이 등에 따른 김치 포장 후 포장재 내의 압력변화 조사로 최적 레이저 가공 기술 개발

- 비석유계복합필름 PET층 레이저 9펄스-12펄스 깊이 연구

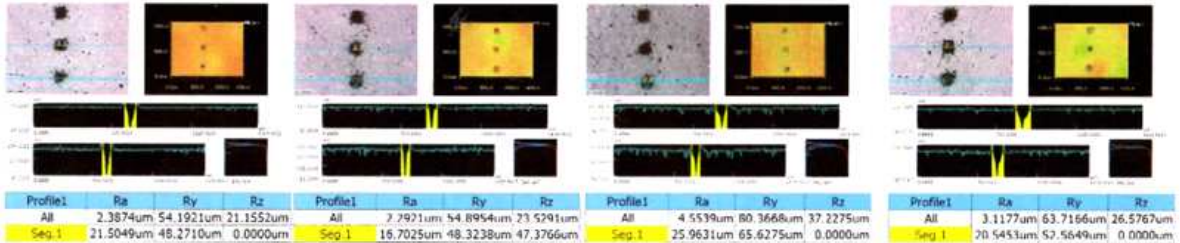
■ 분석결과

1. 합지 필름, 두께 약 125 μm

- 9 pulse 레이저 편칭 두께 : 48.2 μm
- 10 pulse 레이저 편칭 두께 : 48.3 μm
- 11 pulse 레이저 편칭 두께 : 65.6 μm → 최대 두께 편칭
- 12 pulse 레이저 편칭 두께 : 52.5 μm



샘플사진
레이저편칭 (1줄)

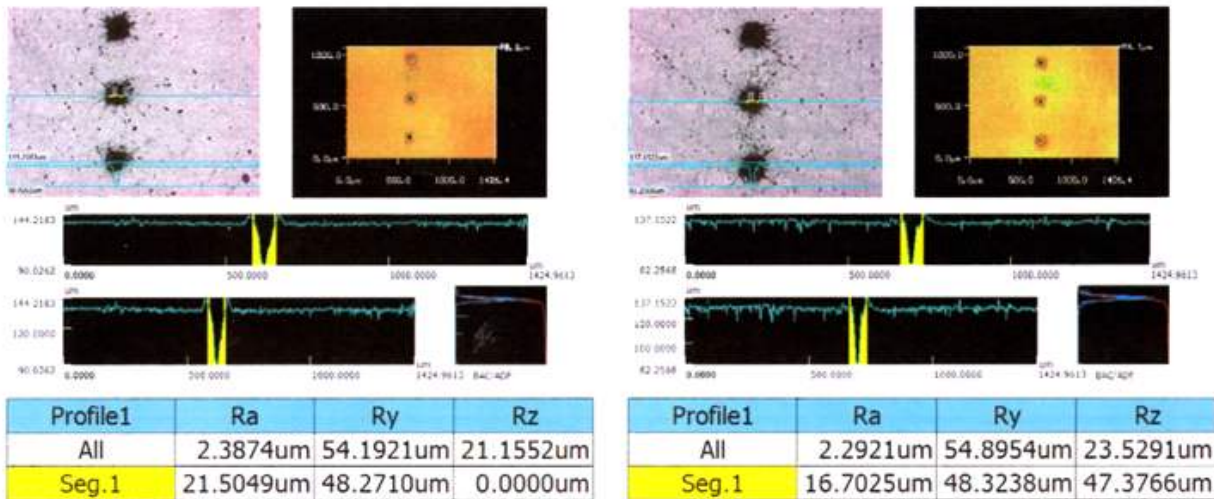


<분석결과 : 상세분석결과 첨부문서 참조>

그림 168. 합지 필름 두께 125 μm 의 레이저 가공 펄스 수에 따른 깊이 측정 결과
- 비석유계 천연물질 복합필름 레이저 9-12펄스 깊이결과

첨부 1. AI 합지 필름 (125 μm) 천공두께 분석결과

1. 9펄스 레이저 편칭 두께 : 약 48.2 μm
2. 10펄스 레이저 편칭 두께 : 약 48.3 μm



• 9펄스 레이저 편칭 두께 : 약 48.2 μm

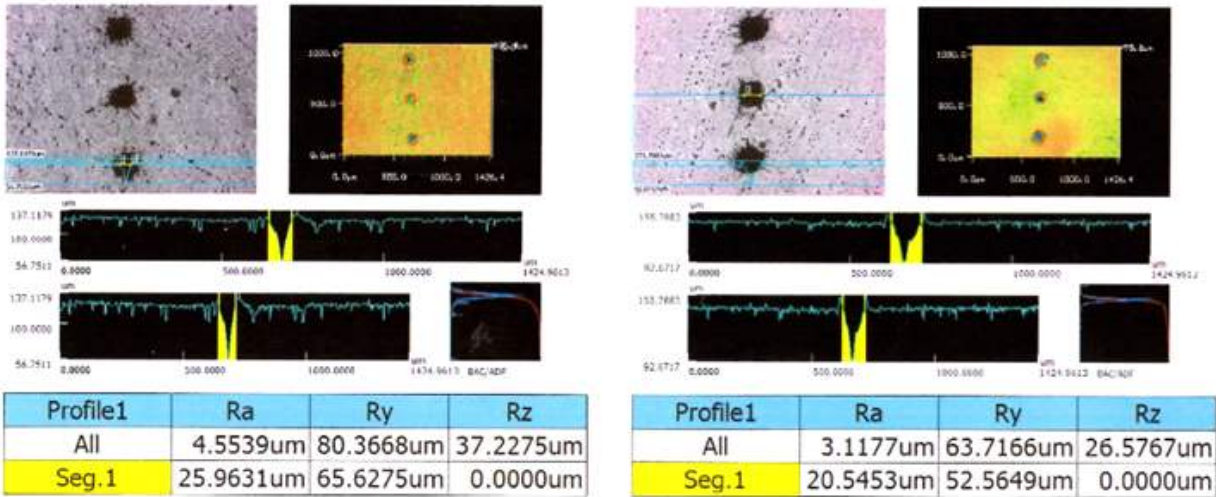
• 10펄스 레이저 편칭 두께 : 약 48.3 μm

그림 169. 알루미늄 합지 필름의 레이저 펄스 수에 따른 깊이 측정 결과
- 비석유계 천연물질 복합필름 레이저 9-10펄스 깊이 세부내용

첨부 2. Al 합지 필름 (125 μ m) 천공두께 분석결과

3. 11펄스 레이저 편칭 두께 : 약 65.6 μ m

4. 12펄스 레이저 편칭 두께 : 약 52.5 μ m



• 11펄스 레이저 편칭 두께 : 약 65.6 μ m

• 12펄스 레이저 편칭 두께 : 약 52.5 μ m

그림 170. 알루미늄 합지 필름의 레이저 펄스 수에 따른 깊이 측정

- 복합필름 PET층에서 레이저 비천공 9-12펄스 가공 깊이 측정값 확인 시 모두 PET+AL층 까지 가공이 된 것을 확인 할수 있으며, 레이저 11펄스가 최대 65.6 μ m 깊이 까지 가공이 됨.
- 레이저 11펄스가 12펄스 보다 깊게 나왔지만, 관능검사로 확인 시 레이저 12펄스 보다 11펄스가 레이저 비천공가공의 접합성을 확인할 수 있음.(12펄스 관능검사 시 잉크가 일부 뭍어 나옴)
- 레이저 비천공 가공 과능검사 방법



-레이저 hole 확인



-레이저 hole 때직 확인 관능검사



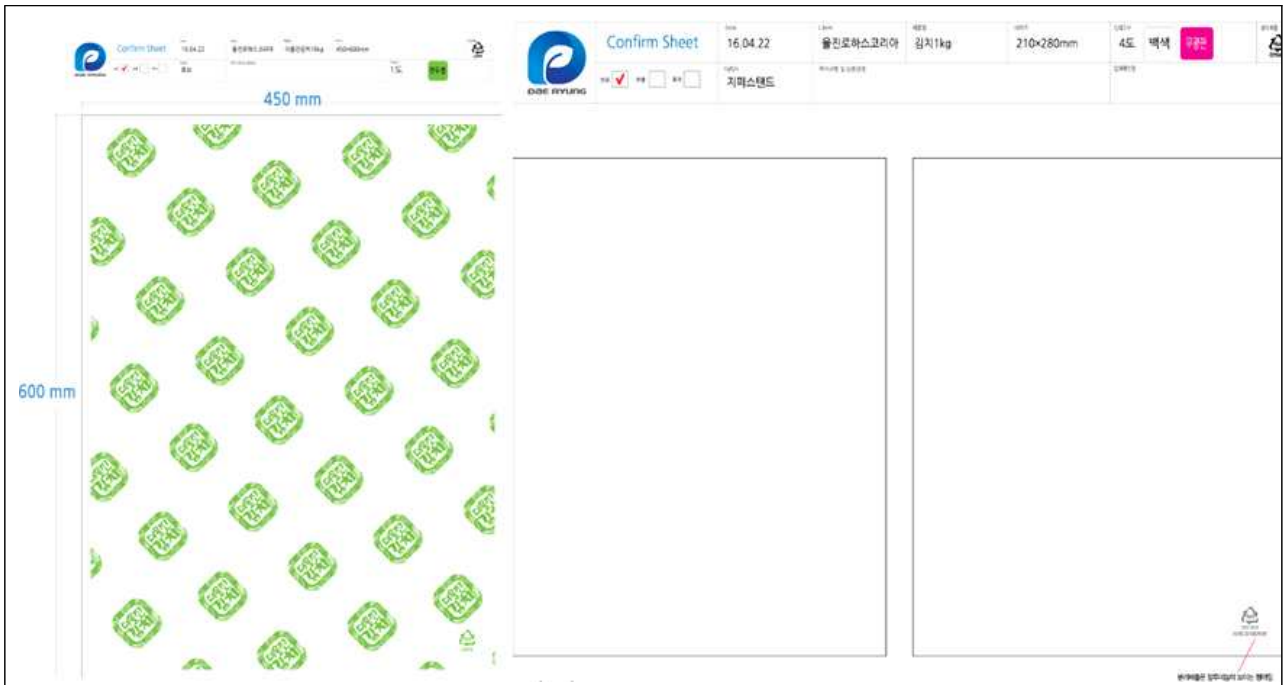
-천공 시 때직 묻어 나옴.



-비천공 시 종이 흔적 없음.

그림 171. 레이저 비천공 관능검사 방법

- 다. 석유계 필름을 이용한 김치 포장재 상품화 실시
 - 울진로하스 2가지 제품 일반 필름 제품 판매



거래명세서

발행일자: 2016년 05월 09일 (공인인증서)

송장번호: 201605090018 담겨금액: 5,753,770

| 구분 | 품목번호 | 품명 | 규격 | 단위 | 수량 | 단가 | 공급가액 | 세액 | 비고 | | |
|----|------------------|----|-------------|----|-----------|------------|-----------|-----------|-----|-----|-----|
| 1 | 김치1kg 포장지 | | 133*210*280 | 매 | 20,300.00 | 190.00 | 3,857,000 | 385,700 | | | |
| 2 | 대용김치10kg 포장지 | | 60*460*600 | 매 | 10,100.00 | 87.00 | 878,700 | 87,870 | | | |
| 3 | 김치1kg 포장지 용판비 | | | | 2.00 | 161,000.00 | 322,000 | 32,200 | | | |
| 4 | 대용김치10kg 포장지 용판비 | | | | 1.00 | 173,000.00 | 173,000 | 17,300 | | | |
| 합계 | | | | | | | 5,230,700 | 523,070 | | | |
| 비고 | | | | | | | 전사금액 | 8,093,140 | 입금액 | 이수액 | 잔수액 |

담금처: TEL: 031-798-3924 FAX: 031-798-3925

전자세금계산서

| 2016-05-20 | | 2016-05-20 | |
|------------|---------------------|------------|------------------------------------|
| 판매처 | 126-86-42970 | 구매처 | 215-21-76771 |
| 상호 | 대용포장산업(주) | 상호 | 이승훈 |
| 사업장 주소 | 경기 광주시 초월읍 선장동45-9 | 사업장 주소 | 서울특별시 강남구 논현로34길 11, 3층(도곡동, 송파빌딩) |
| 대표 | 최조갑 | 대표 | 최조갑 |
| 이메일 | gwapo11@b2b3524.com | 이메일 | runun14@people.com |
| 작성일자 | 2016-05-20 | 작성일자 | 2016-05-20 |
| 공급가액 | 5,230,700 | 세액 | 523,070 |
| 합계금액 | 5,753,770 | 합계금액 | 5,753,770 |

그림 172. 석유계 필름을 이용한 김치포장재 판매 내용

- 김치 판매업체인 울진로하스코리아 일반 김치포장지 2가지 품목 판매하였으며, 추후 비석유계 천연 물질을 적용 하여 판매 예정.
- 2016년 4월 26일-29일 4일간 국제포장전시회 에서 비석유계 천연물질을 이용한 비천공 레이저 가공을 홍보하였고, 전시회장에서 김치포장 관련업체 한성김치, 중

가집, CJ 외 중소기업업체와 미팅하여 추후 본 과제 3차년 이후 각 업체별 요청하는 샘플을 제작하여 판매 예정.



그림 173. 국제포장전시회 2016년 4월26-29일 참가/비석유계 천연물질을 이용한 비천공 레이저 홍보
 라. 석유계 필름의 비천공 레이저 가공 후 이산화탄소, 질소 투과도 data 확보

| 구분 | 질소투과도 ($\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$) | 이산화탄소투과도 ($\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$) | 비고 |
|-------------------------|---|--|----|
| 자체 LLDPE | 730 | 8,000초과 (측정한계 8,000) | |
| 김치일반합지 | 3.0미만 측정한계(3.0) | 3.0미만 측정한계(3.0) | |
| 김치일반합지 목표투과도 5,000cc | 측정의뢰 | 측정의뢰 | |
| 김치일반합지 목표투과도 7,000cc | 측정의뢰 | 측정의뢰 | |

*이산화탄소, 질소, 투습도 한국건설생활환경시험연구원 의뢰

- 한국건설생활환경시험연구원 시험의뢰 - data 6월1일 확보예정.



시험성적서

- 1. 성적서 번호 : CT16-055104
- 2. 의뢰자
 - 업체명 : 대림포장산업(주)
 - 주소 : 경기도 광주시 초월읍 선동리 394-4
- 3. 시험기간 : 2016년 05월 12일 - 2016년 05월 23일
- 4. 시험성적서의 용도 : 참고용
- 5. 시료명 : LLDPE
- 6. 시험방법
 - (1) KS M ISO 2556:2006에 준함

▶ 시료 :

| | | | | | | |
|---|-----------|-----|--------|-------------|-----|--|
| 확인 | 작성자 성명 | 고영종 | Y.J.Ko | 기술책임자 성명 | 소인호 | |
| 비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시험명에 한함인 결과로서 잔재제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 통보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용할 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다. | | | | | | |

2016년 05월 23일
 한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구원 : 085-03 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
 결과문의 : 성유고분자팀 ☎ (02)2102-2667

총 2페이지 중 1페이지

양식(OP-20-01-05(4))

그림 175. 석유계 LLDPE 질소투과도 측정 결과

시험성적서

성적서번호 : CT16-055104

7. 시험결과

1) LLDPE

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|-------|---------------------------------|------|------|------------|
| 질소투과도 | cc/(m ² · day · atm) | (1) | 730 | (23 ± 2) % |

▶ 기체투과도시험기: Model BT-3 (TOYOSEIKI, 일본)

▶ 투습도 시험횟수: 1회(의뢰자 채시)

— 이 히 에 뷁 —

시험결과 참조예입니다.
KCL

총 2페이지 중 2페이지

KCL

양식QP-20-01-06(4)

그림 176. 석유계 LLDPE 자체 질소투과도 730cc

시험성적서

1. 성적서 번호 : CT16-013414
2. 의뢰자
 - 업체명 : 대흥포장산업(주)
 - 주소 : 경기도 광주시 초월읍 선동리 394-4
3. 시험기간 : 2016년 02월 04일 - 2016년 02월 23일
4. 시험성적서의 용도 : 품질관리
5. 시료명 : 밀리김치채침
6. 시험방법
 - (1) KS # ISO 2556:2006/4 준중

▶ 시료 :



| | | | | | | |
|--|-----------|-----|--------|-------------|-----|--|
| 확인 | 작성자 성명 | 그영준 | Y.J.Ko | 기술책임자 성명 | 소민호 | |
| 비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료량에 한하여 유효하며 상세내역에 대한 충분한 조사는 없습니다. 2. 이 성적서는 축조, 선경, 부고 및 조종등으로 사용될 수 있으며, 모든 조위의 사용을 증명합니다. | | | | | | |

2016년 02월 23일
한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구동 : 055-03 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
 결과문의 : 성유근분자팀 ☎ (02)2102-2667

본 페이지를 비공개

일소GP-20-01-C5(4)



그림 177. 석유계복합 LLDPE 질소투과도 측정 결과

시험성적서

성적서번호 : CT16-018414

7. 시험결과

1) 용타검정치차량

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|-------|------------------------------|------|--------------------|-------------|
| 질소투과도 | cc/(m ² ·day·atm) | (1) | 3.0 미만 허용한계 3.0 | (2) ± 2% 이내 |

▶ 기밀투과도 시험기 : Model BF-3 (TOPSEIKI, 일본)

▶ 시험회수 : 회 (회외과 개사)

--- 이 리 에 백 ---



그림 178. 석유계복합 LLDPE 질소투과도 3.0미만 측정한계(3.0)



시험성적서

- 1. 성적서 번호 : CT16-055105
- 2. 의뢰자
 - 업체명 : 대륜포장산업(주)
 - 주소 : 경기도 광주시 초월읍 선동리 394-4
- 3. 시험기간 : 2016년 05월 12일 - 2016년 05월 23일
- 4. 시험성적서의 용도 : 참고용
- 5. 시료명 : LLDPE
- 6. 시험방법
 - (1) KS M ISO 2556:2006에 준함

▶ 시료 :

| | | | | | | |
|---|-----------|-----|--------|-------------|-----|--|
| 확인 | 작성자 성명 | 고명종 | Y.J.Ko | 기술책임자 성명 | 소인호 | |
| 비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다. | | | | | | |

2016년 05월 23일
한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구동 : 085-03 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
 결과문의 : 섬유고분자팀 ☎ (02)2102-2667

그림 179. 석유계 LLDPE 이산화탄도 투과도 측정 결과

시험성적서

성적서번호 : CT16-055105

7. 시험결과

1) LLDPE

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비 고 |
|----------|---------------------------------|------|--------------------------|-------------|
| 이산화탄소투과도 | cc/(m ² · day · atm) | (1) | 8.000 초과 (측정한계 8.000) | (23 ± 2) °C |

▶ 기체투과도시험기: Model BT-3 (TOYOSEIKI, 일본)

▶ 시험회수: 1회(의뢰자 제시)

— 이 하 여 백 —

시험결과 참조용입니다.

KCL

주요용입니다.

총 2페이지 중 2페이지

KCL

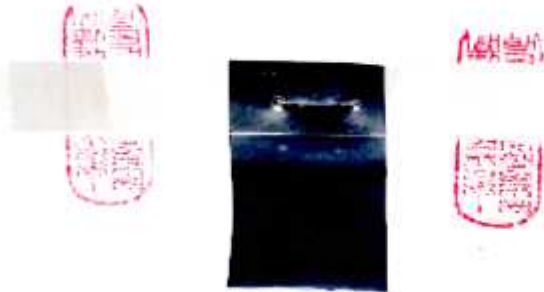
양식QP-20-01-06(4)

그림 180. 석유계 LLDPE 자체 이산화탄소 투과도 8,000초과 (측정한계 8,000)

시험성적서

1. 성적서 번호 : CT16-018413
2. 의뢰자
 - 업체명 : 더룸프잘산업(주)
 - 주소 : 경기도 광주시 초월읍 선동리 394-4
3. 시험기간 : 2016년 02월 04일 ~ 2016년 02월 23일
4. 시험성적서의 용도 : 품질관리
5. 시료명 : 일반강치저질
6. 시험방법
 - (1) KS M ISO 2556:2005에 준함

▶ 시료 :



| | | | | | | |
|--|-----------|-----|-------|-------------|-----|--|
| 확인 | 작성자 성명 | 고영준 | Y.J.K | 기술책임자 성명 | 소인호 | |
| 디그 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명과 관련된 결과로서 전체 시료에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 품질, 성능, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다. | | | | | | |

2016년 02월 23일
한국건설생활환경시험연구원



가산시험연구원 : 085-03 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
 결과문의 : 성유고분자팀 ☎ (02)2102-2667

중 2페이지 중 1페이지

양서QP-20-01-05(4)

그림 181. 석유계복합 LLDPE 이산화탄도 투과도 측정 결과

시험성적서

시험서번호 : CT15-018413

7. 시험결과

1) 일반강지재질

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|----------|--|------|----------------------|-------------|
| 이산화탄도투과도 | cm ³ /(m ² ·day· sin) | (*) | 5.0 미만 (투과면적 3.0) | 23 ± 0.5 °C |

▶ 측정두께도수 용기: Model BT-3 (TOYOSEIKI, 일본)

▶ 시험회수: 1 회(의뢰자 지시)

— 이 하 여 반 —

한국가스공사

양식 GP-20-01-06(4)

그림 182. 석유계복합 LLDPE 이산화탄도 투과도 3.0미만 측정한계(3.0)

마. 비석유계 천연물질과 범용수지 혼합 및 PET 등의 합지 필름에 따라 비천공 레이저 가공을 통한 김치 포장재 적용 최적화

- 기존 내층으로의 레이저 가공으로 가스 투과도 제어가 어려워, 외층에서 레이저 가공 실시
- 비석유계 천연 소재 필름을 적용한 다층 필름에서 가스 투과도 제어가 가능함

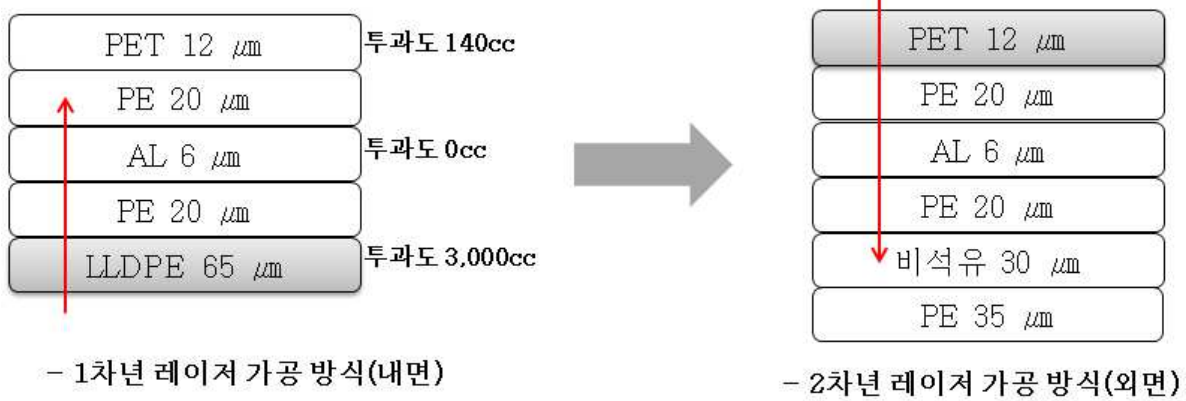


그림 183. 레이저 가공 방식 내면(LLDPE)에서 외면(PET)으로 변경

바. 비석유계 천연물질 필름의 레이저 가공 비천공 필름 관련 특허 출원

- 산소 투과 방지와 가스 배출 기능을 구비한 포장지용 필름 특허 출원

관인생략

출원번호통지서

출원 일자 2016.03.08
 특 기 사 항 심사청구(유) 공개신청(무)
 출원 번호 10-2016-0027658 (출수번호 1-1-2016-0223557-83)
 출원인 명칭 대웅프장산업 주식회사(1-2011-052251-0)
 대리인 성명 최종일(9-2003-000135-4)
 발명자 성명 김영한 김영지 이영노
 발명의 명칭 산소 투과 방지와 가스 배출 기능을 구비한 포장지용 필름

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 신청, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
 ※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [출원인코드 정보변경(경증), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
 ※ 특허로(patent.go.kr) 검색 > 인터넷식대문로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 영세서 또는 도면의 보장이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 유예기간 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 영세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허·실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받기자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
 ※ 제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr>-특허/디자인-PCT/마드리드
 ※ 우선권 인정기간 : 특허·실용신안은 12개월, 상표·디자인은 6개월 이내
 ※ 0 국외출원상요점과 산출물을 3 초본 우리나라에 우선권 주장출원서, 산출물이 제공(상대 다면, 우선권로부터 16개월 이내에 미국특허청출원서(전자특허교환부서(PTO/SB79))를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.

그림 184. 산소투과 방지와 가스배출기능을 구비한 포장지용 필름
 - 산소 투과 방지와 가스 배출 기능을 구비한 포장지용 필름 제조방법 특허 출원

관인생략

출원번호통지서

출원 일자 2016.03.08
 특 기 사 항 실시청구(유) 공개신청(무)
 출원 번호 10-2016-0027659 (접수번호 1-1-2016-0223583-60)
 출원인 명칭 더풍도장산업 주식회사(1-2011-052251-0)
 대리인 성명 최중일(9-2003-000135-4)
 발명자 성명 권영한 김영재 이일노
 발명의 명칭 산소 투과 방지와 가스 배출 기능을 구비한 포장지용 필름 제조방법

특 허 청 장

<< 안너 >>

1. 귀하의 출원은 우와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부지번호 등을 기재하여 가까운 포체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
 ※ 납부지번호: 6131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [출원인코드 정보변경 (경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
 ※ 특허포(patent.go.kr) 접수 > 민원서비스다오로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보장이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 우선서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면이 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허·실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 C 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받지 않는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
 ※ 제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr> 특허담당-PCT/마드리드
 ※ 우선권 인정기간 : 특허·실용신안은 12개월, 상표·디자인은 6개월 이내
 ※ 미국특허상표청의 선출원통고 조로 우리나라에 우선권 주장출원 시, 출원인이 미정기승대 이면, 우선권로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [한국·적교행통고서(PTO/SB/39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.

그림 185. 산소투과 방지와 가스배출기능을 구비한 포장지용 필름 제조방법

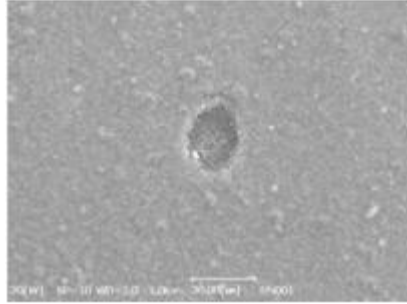


그림 2. 방담의 레이저 가공 후
형상

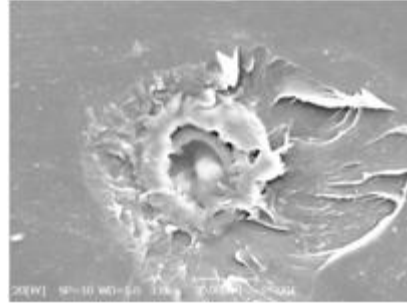


그림 3. PET/PE/AL/PE
/LLDPE 필름의 가공 후 형상

- 기존 범용 수지의 가격은 2,000원/Kg 수준이며, 바이오매스 (왕겨)의 가격은 800원/Kg 수준임
- 동일 질량의 필름 제조 시 원료 가격으로 범용수지는 2,000원/Kg의 비용 지출
- 본 연구과제를 통한 필름의 원료 및 추가 공정 가격은 아래와 같음

$$2,000\text{원/Kg} \times 0.85 + 800\text{원/Kg} \times 0.15 = 1,820\text{원/Kg}$$

레이저 장비 비용 80,000,000원이며, 2만 시간 보증, 4,000원/hr 감가상각

레이저 가공 97 Kg(4,000 m)/hr

레이저 가공 비용 42원/Kg

본 공정 가격은 1862원/Kg임

- 일반적으로 김치 포장에서 CO2 제거를 위해 향낭 형태의 흡착제 추가 공정이 필요

3. 탈취제가 코팅된 필름의 천공 레이저 가공 기술개발

- 김치 식품 첨가 안전성 및 이취 및 탈취 효과를 종합하여 베이킹 소다로 선정
- 대량의 필름에 유효하게 도포하기 위하여, 상용의 (주)오공 수성 프라이머 HP2000를 구입하여 6월 초 그라비아 인쇄 공정을 통해 탈취 기능 필름 제조 예정
- Twin extruder(Ø 55 mm, L/D = 32:1, rpm max = 800)를 이용
- Twin extruder에 넣기 전에 균일한 배합을 위해 헨셀믹서를 이용, 왕겨, LDPE, Zn-st 및 PE Wax을 배합하였으며, 헨셀믹서 온도는 80℃로 하여 고속으로 2분간 배합
- 첨가제는 PE-wax와 Zn-stearate만을 일정 비율로 사용하였으며, 이들은 마스터배치 제조 공정에서 compound를 원활하게 이루어지도록 활제와 윤활제로 사용하고 있으며, 분산성 향상과 같은 기능성은 나타내지 않음

- 대륜포장산업(주)에서 두께 30 μm 로 10 wt%, 5 wt%로 blow machine을 통해 필름 제조
- 5월 말경 이들을 포장 필름 중층 도입으로 합지 및 추후 탈취 성능 평가 실시 예정

■ [제1협동]

(1) 연구목표

- 김치 포장용 필름 제조를 위한 비석유계 천연재료 마스터배치 최적화 및 필름 제조 기술 연구
- 김치 포장용 탈취 기능 적합 소재 조사 및 이들의 평가
- 범용 수지 필름에 김치 포장용 탈취 기능 소재의 코팅 기술 개발

(2) 연구내용

1. 김치 포장용 필름 제조를 위한 비석유계 천연재료 마스터배치 최적화 및 필름 제조 기술 연구

가. 비석유계 천연재료 마스터배치 제조 및 필름 제조

1) 1차년도 비석유계 천연재료 (왕겨 분말)를 이용한 compound 추가 실험

- 왕겨 (평택 송탄 미곡처리장)을 얻어 ACM을 이용하여 분말화
- Vinyltrimethoxysilane (VTMS, Aldrich, 98%)
- LLDPE (melt index value ASTM D1238 1.2 g/10 min, 롯데케미칼, UL 912A grade)
- Zn-stearate (시원화학)과 polyethylene wax (PE-wax, 한국유화) 사용
- Twin extruder($\text{\O} 55 \text{ mm}$, L/D = 32:1, rpm max = 800)를 이용하여 LLDPE/표면처리 (wetting method) 왕겨 및 왕겨와 silane dry method 표면처리 분말 복합체를 제조(길이 2~3 mm, $\text{\O} 1.5 \sim 2 \text{ mm}$)
- Twin extruder에 넣기 전에 균일한 배합을 위해 헨셀믹서를 이용, 왕겨, LLDPE, Zn-st 및 PE Wax을 배합하였으며, 헨셀믹서 온도는 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 하여 고속으로 2분간 배합
- 첨가제는 PE-wax와 Zn-stearate만을 일정 비율로 사용하였으며, 이들은 마스터배치 제조 공정에서 compound를 원활하게 이루어지도록 활제와 윤활제로 사용하고 있으며, 분산성 향상과 같은 기능성은 나타내지 않음

- 왕겨와 MA의 반응을 통하여 PP와 반응 시켜 물성 향상

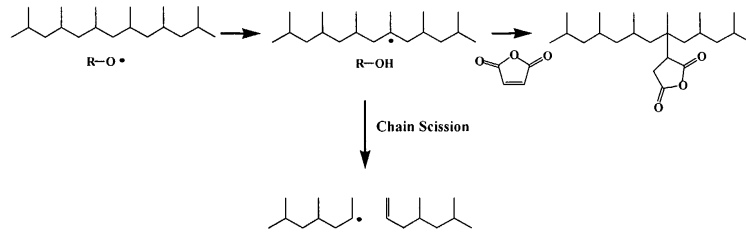


그림 188. Polypropylene에 maleic anhydride grafting
공정 scheme

표 51. Maleic anhydride 이용한 compound sample 조성

| 샘플명 | LLDPE (g) | PP (g) | MA (g) | DCP (g) | RH (g) | Total (g) |
|------|-----------|--------|--------|---------|--------|-----------|
| M1R1 | 1377 | 153 | 1.53 | 0.0153 | 170 | 1700 |
| M1R2 | 1224 | 136 | 1.36 | 0.0136 | 340 | 1700 |
| M3R1 | 1377 | 153 | 4.59 | 0.0459 | 170 | 1700 |
| M3R2 | 1224 | 136 | 4.08 | 0.0408 | 340 | 1700 |
| M5R1 | 1377 | 153 | 7.65 | 0.0765 | 170 | 1700 |
| M5R2 | 1224 | 136 | 6.8 | 0.0680 | 340 | 1700 |

- 왕겨와 Silane의 silanol과 반응을 시키고, silane이 보유한 작용기 vinyl기와 PP의 반응으로 물성 향상

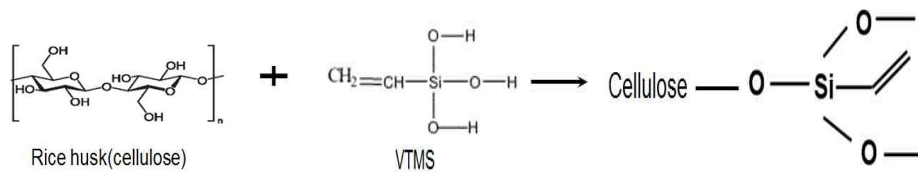


그림 189. 왕겨와 vinyltrimethoxy silane과의 반응 메커니즘

표 52. Silane coupling agent 이용한 compound sample 조성

| 샘플명 | LLDPE (g) | PP (g) | VTMS (g) | DCP (g) | DBTD (g) | RH (g) | Total (g) |
|-------|-----------|--------|----------|---------|----------|--------|-----------|
| S5R1 | 1377 | 153 | 7.65 | 0.077 | 0.077 | 170 | 1700 |
| S5R2 | 1224 | 136 | 6.8 | 0.068 | 0.068 | 340 | 1700 |
| S10R1 | 1377 | 153 | 15.3 | 0.153 | 0.153 | 170 | 1700 |
| S10R2 | 1224 | 136 | 13.6 | 0.136 | 0.136 | 340 | 1700 |

- 제조된 compound 물질들의 sheet 제조를 위하여 Hot press 장비를 이용하여 160

℃에서 10 X 10 크기의 sheet 제조
 - JIS K 6251 기준으로 시료 제조



그림 190. JIS K 6251 기준의 sheet 커팅 칼날

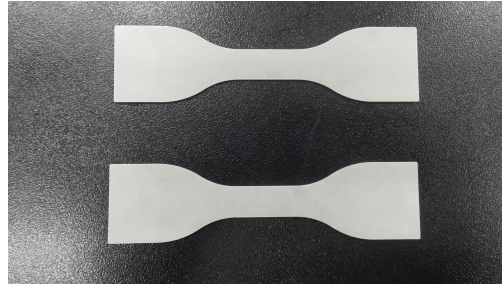


그림 191. JIS K6251 기준으로 준비된 시편

- UTM을 이용한 인장강도 (Tensile strength) 및 신율 (Elongation) 분석 실시

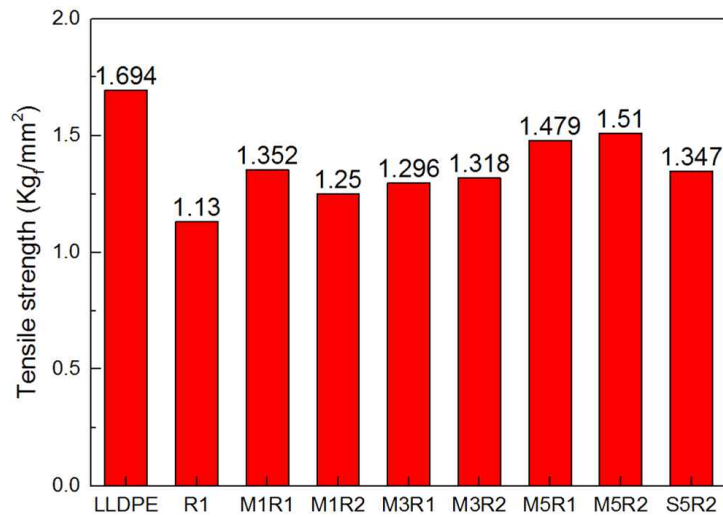


그림 192 Composite sheet sample에 대한 인장강도 분석

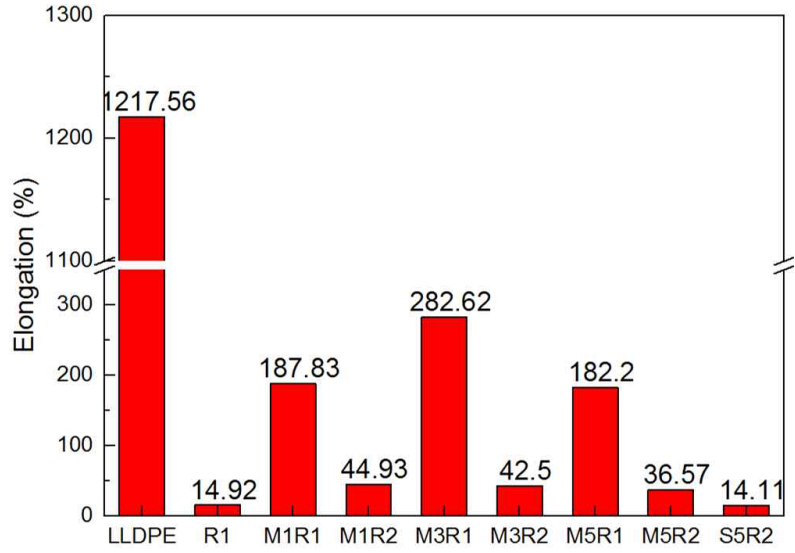


그림 193 Composite sheet sample에 대한 연신율 분석

표 53. Composite sheet sample에 대한 mechanical properties raw data

| 샘플명 | 시료 번호 | 시편크기 | 단면적 | 최대 하중 | 인장 강도 | 항복하중 | 항복 강도 | 표점 | 최대 변위 | 연신율 |
|-------|-------|------|-----------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------|----|--------|---------|
| | | mm | mm ² | kgf | kgf/mm ² | kgf | kgf/mm ² | mm | mm | % |
| LLDPE | 1 | 10×1 | 10 | 17.14 | 1.714 | 12.01 | 1.201 | 25 | 301.78 | 1207.12 |
| | 2 | 10×1 | 10 | 17.935 | 1.793 | 11.54 | 1.154 | 25 | 327.81 | 1311.24 |
| | 3 | 10×1 | 10 | 15.745 | 1.574 | 11.24 | 1.124 | 25 | 283.58 | 1134.32 |
| | Avr. | | 10 | 16.94 | 1.694 | 11.59 67 | 1.16 | 25 | 304.39 | 1217.56 |
| R1 | 1 | 10×1 | 10 | 13.205 | 1.32 | 13.20 5 | 1.32 | 25 | 4.55 | 18.2 |
| | 2 | 10×1 | 10 | 13.886 | 1.389 | 13.88 6 | 1.389 | 25 | 5.43 | 21.72 |
| | 3 | 10×1 | 10 | 7.518 | 0.752 | 7.518 | 0.752 | 25 | 2.23 | 8.92 |
| | 4 | 10×1 | 10 | 10.592 | 1.059 | 10.59 2 | 1.059 | 25 | 2.71 | 10.84 |
| | Avr. | | 10 | 11.300 3 | 1.13 | 11.30 03 | 1.13 | 25 | 3.73 | 14.92 |
| M1R1 | 1 | 10×1 | 10 | 13.346 | 1.335 | 13.34 6 | 1.335 | 25 | 51.34 | 205.36 |
| | 2 | 10×1 | 10 | 13.656 | 1.366 | 13.65 6 | 1.366 | 25 | 25.76 | 103.04 |
| | 3 | 10×1 | 10 | 13.942 | 1.394 | 13.94 2 | 1.394 | 25 | 77.8 | 311.2 |
| | 4 | 10×1 | 10 | 13.126 | 1.313 | 13.12 6 | 1.313 | 25 | 32.93 | 131.72 |
| | Avr. | | 10 | 13.517 5 | 1.352 | 13.51 75 | 1.352 | 25 | 46.96 | 187.83 |

| | | | | | | | | | | |
|------|------|------|----|--------------------|-------|--------------------|-------|----|--------|--------|
| M1R2 | 1 | 10×1 | 10 | 12.428 | 1.243 | $\frac{12.42}{8}$ | 1.243 | 25 | 9.67 | 38.68 |
| | 2 | 10×1 | 10 | 12.438 | 1.244 | $\frac{12.43}{8}$ | 1.244 | 25 | 11.72 | 46.88 |
| | 3 | 10×1 | 10 | 13.238 | 1.324 | $\frac{13.23}{8}$ | 1.324 | 25 | 10.82 | 43.28 |
| | 4 | 10×1 | 10 | 11.886 | 1.189 | $\frac{11.88}{6}$ | 1.189 | 25 | 12.72 | 50.88 |
| | Avr. | | 10 | $\frac{12.497}{5}$ | 1.25 | $\frac{12.49}{75}$ | 1.25 | 25 | 11.23 | 44.93 |
| M3R1 | 1 | 10×1 | 10 | 13.392 | 1.339 | $\frac{13.39}{2}$ | 1.339 | 25 | 15.09 | 60.36 |
| | 2 | 10×1 | 10 | 12.458 | 1.246 | $\frac{12.45}{8}$ | 1.246 | 25 | 137.08 | 548.32 |
| | 3 | 10×1 | 10 | 13.31 | 1.331 | 13.31 | 1.331 | 25 | 43.64 | 174.56 |
| | 4 | 10×1 | 10 | 12.68 | 1.268 | 12.68 | 1.268 | 25 | 86.81 | 347.24 |
| | Avr. | | 10 | 12.96 | 1.296 | 12.96 | 1.296 | 25 | 70.65 | 282.62 |
| M3R2 | 1 | 10×1 | 10 | 13.344 | 1.334 | $\frac{13.34}{4}$ | 1.334 | 25 | 14.28 | 57.12 |
| | 2 | 10×1 | 10 | 13.158 | 1.316 | $\frac{13.15}{8}$ | 1.316 | 25 | 8.76 | 35.04 |
| | 3 | 10×1 | 10 | 13.002 | 1.3 | $\frac{13.00}{2}$ | 1.3 | 25 | 8.74 | 34.96 |
| | 4 | 10×1 | 10 | 13.212 | 1.321 | $\frac{13.21}{2}$ | 1.321 | 25 | 10.72 | 42.88 |
| | Avr. | | 10 | 13.179 | 1.318 | $\frac{13.17}{9}$ | 1.318 | 25 | 10.63 | 42.5 |
| M5R1 | 1 | 10×1 | 10 | 14.806 | 1.481 | $\frac{14.80}{6}$ | 1.481 | 25 | 26.85 | 107.4 |
| | 2 | 10×1 | 10 | 14.824 | 1.482 | $\frac{14.82}{4}$ | 1.482 | 25 | 51.1 | 204.4 |
| | 3 | 10×1 | 10 | 14.244 | 1.424 | $\frac{14.24}{4}$ | 1.424 | 25 | 56.78 | 227.12 |
| | 4 | 10×1 | 10 | 15.3 | 1.53 | 15.3 | 1.53 | 25 | 47.47 | 189.88 |
| | Avr. | | 10 | $\frac{14.793}{5}$ | 1.479 | $\frac{14.79}{35}$ | 1.479 | 25 | 45.55 | 182.2 |
| M5R2 | 1 | 10×1 | 10 | 14.672 | 1.467 | $\frac{14.67}{2}$ | 1.467 | 25 | 6.8 | 27.2 |
| | 2 | 10×1 | 10 | 15.128 | 1.513 | $\frac{15.12}{8}$ | 1.513 | 25 | 10.02 | 40.08 |
| | 3 | 10×1 | 10 | 15.486 | 1.549 | $\frac{15.48}{6}$ | 1.549 | 25 | 8.43 | 33.72 |
| | 4 | 10×1 | 10 | 15.116 | 1.512 | $\frac{15.11}{6}$ | 1.512 | 25 | 11.32 | 45.28 |
| | Avr. | | 10 | $\frac{15.100}{5}$ | 1.51 | $\frac{15.10}{05}$ | 1.51 | 25 | 9.14 | 36.57 |

| | | | | | | | | | | |
|------|------|------|----|-------------|-------|-------------|-------|----|------|-------|
| S5R2 | 1 | 10×1 | 10 | 13.236 | 1.324 | 13.23 6 | 1.324 | 25 | 3.35 | 13.4 |
| | 2 | 10×1 | 10 | 13.108 | 1.311 | 13.10 8 | 1.311 | 25 | 3.32 | 13.28 |
| | 3 | 10×1 | 10 | 14.064 | 1.406 | 14.06 4 | 1.406 | 25 | 3.91 | 15.64 |
| | Avr. | | 10 | 13.469 3 | 1.347 | 13.46 93 | 1.347 | 25 | 3.53 | 14.11 |

- Silane으로 표면처리 후 LLDPE와 복합화한 시료들은 sheet 제조 시 용융되지 않고 분해되는 현상으로 인해 UTM 측정이 이뤄지지 않음

2) 최적 비석유계 마스터 배치 제조 및 필름 제조

- 바이오매스 원료 마스터배치 제조는 미립자로 분쇄된 왕겨 분말 원료를 수퍼믹서에 투입한 후, 왁스를 이용하여 코팅
- 유기산, 과산화물, 활제, 무기필러 등 원료를 추가로 투입 믹싱
- Twin extruder(Ø 55 mm, L/D = 32:1, rpm max = 800)를 이용
- twin extruder에 넣기 전에 균일한 배합을 위해 헨셀믹서를 이용, 왕겨, LDPE, Zn-st 및 PE Wax을 배합하였으며, 헨셀믹서 온도는 80℃로 하여 고속으로 2분간 배합
- 첨가제는 PE-wax와 Zn-stearate만을 일정 비율로 사용하였으며, 이들은 마스터배치 제조 공정에서 compound를 원활하게 이루어지도록 활제와 윤활제로 사용하고 있으며, 분산성 향상과 같은 기능성은 나타내지 않음

표 54. LLDPE + 왕겨의 마스터배치 제조 비율

| 구 분 | 함량(%) | 비 고 |
|----------------------|-------|--------------------------|
| CaCO ₃ | 25.0 | 입경 사이즈 70~80nm |
| CaCO ₃ 5T | 15.0 | 입경 사이즈 4~5µm |
| Rice husk powder | 25.0 | 왕겨 120메시 분말 |
| Binder Resin | 27.5 | LDPE (한화토탈 530G), MI=2.8 |
| Waxes | 1.5 | LC Wax 102N |
| Lubricant | 1.0 | Zinc stearate |
| Starch | 5.0 | Corn starch |

표 55. LLDPE + 왕겨의 마스터 배치 물성 시험 결과

| 시료 번호 | 시편 크기 | 단면적 | 최대 하중 | 인장 강도 | 항복 하중 | 항복 강도 | 표점 | 최대 변위 | 연신율 |
|-------|--------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------|----------------------------------|----|--------|--------|
| | mm | mm ² | kg _f | kgf/mm ² | kg _f | kg _f /mm ² | mm | mm | % |
| 1 | 6×0.06 | 0.36 | 0.64 | 1.778 | 0.465 | 1.292 | 35 | 200.86 | 573.89 |
| 2 | 6×0.06 | 0.36 | 0.59 | 1.639 | 0.315 | 0.875 | 35 | 175.48 | 501.37 |

| | | | | | | | | | |
|------|--------|------|--------|-------|-------|-------|----|--------|--------|
| 3 | 6×0.06 | 0.36 | 0.57 | 1.583 | 0.485 | 1.347 | 35 | 160.54 | 458.69 |
| 4 | 6×0.06 | 0.36 | 0.665 | 1.847 | 0.49 | 1.361 | 35 | 206.61 | 590.31 |
| 5 | 6×0.06 | 0.36 | 0.58 | 1.611 | 0.49 | 1.361 | 35 | 151.81 | 433.74 |
| 6 | 6*0.06 | 0.36 | 0.63 | 1.75 | 0.515 | 1.431 | 35 | 158.81 | 453.74 |
| Avr. | | 0.36 | 0.6125 | 1.701 | 0.46 | 1.278 | 35 | 175.68 | 501.96 |



그림 194. 헨셀 믹서 내부 사진

- 비석유계 천연소재 (왕겨분말)이용 필름 제조
- LDPE를 주요레진으로 사용하였고 M/B를 첨가하였으며 친환경 가소제 및 전분을 아래 표와 같은 조성으로 혼합한 후 T-die 필름성형기를 이용하여 호퍼로 이송
- 각 필름의 성격에 맞게 두께를 설정하여 180-210℃의 온도조건에서 필름 제조

표 56. 비석유계 천연 바이오매스 필름의 조성

| 필름 형태 | 필름 조성 | 두께 (Thickness:μm) |
|--------|------------------------------------|----------------------|
| LDPE-1 | LDPE 80%, M/B 19.83% | 50 |
| LDPE-2 | LDPE 80%, M/B 19.65% | 50 |
| LDPE-3 | LDPE 80%, M/B 6.29%, starch 13.71% | 50 |
| LDPE-4 | LDPE 80%, M/B 17.56%, starch 2.44% | 50 |

- LDPE, M/B 블렌드는 전분 함량을 달리한 시료들과 M/B 함량을 달리한 시료들로 구별하여 제조

- M/B 함량에 따른 시료들은 LDPE의 함량을 유지하고 M/B 함량을 3, 6, 12, 18%로 증가시켜 블렌딩
- Single screw extruder(AU. Co., Korea)의 각 구간의 온도는 cylinder 1 155℃, cylinder 2 160℃, cylinder 3 160℃, head die 160℃, die lip 1 155℃로 고정하여 온도 설정, cylinder 내부의 속도는 23rpm으로 설정
- 기계적 물성은 ASTM D 3826 방법에 따라서 25×102mm로 재단된 샘플에 대해서 필름별로 기계적 물성(인장강도, 신장율)을 측정
- 필름당 샘플수는 분해성 필름별 오차를 감소시키기 위해 최소 3회 이상의 시험을 진행
- Load cell은 50kg 사용, 인장속도는 50mm/min 설정 실험 수행
- UTM(Universal Testing Machine, Daekyung Tech, Korea)을 사용하여 샘플 측정

그림 195. 왕겨 M/B와 LDPE 함량별 인장강도

그림 196. 왕겨 M/B와 LDPE 함량별 신장률

- 친환경 포장 필름인 LDPE 필름들 대조구는 범용 LDPE 필름(50 μ m)을 사용하여 친환경 포장 LDPE 필름과 결과값을 비교하였다. Tensile strength(MPa) 및 신장율을 측정하였다.
- LDPE 필름의 인장강도는 16.9MPa로 측정되었으며 신장율은 800 percent elongation(%) 이상 유지하였다.
- LDPE-1 필름의 초기 Tensile strength(MPa)는 10.83 MPa로 측정되었으며 신장율은 585%로 측정되었다.
- LDPE-2 필름의 초기 Tensile strength(MPa)는 10.79 MPa로 측정되었으며 신장율은 570%로 측정되었다.
- LDPE-3 필름의 초기 Tensile strength(MPa)는 10.21 MPa로 측정되었으며 신장율은 582%로 측정되었다.
- LDPE-4 필름의 초기 Tensile strength(MPa)는 9.67 MPa로 측정되었으며 신장율은 398%로 측정되었다.
- LDPE-1의 조성이 인장강도 및 신장률에서 가장 훌륭한 물성을 보이는 것으로 판단
- FE-SEM을 통하여 비석유계 천연 소재인 왕겨가 LDPE에 분산된 상태 확인

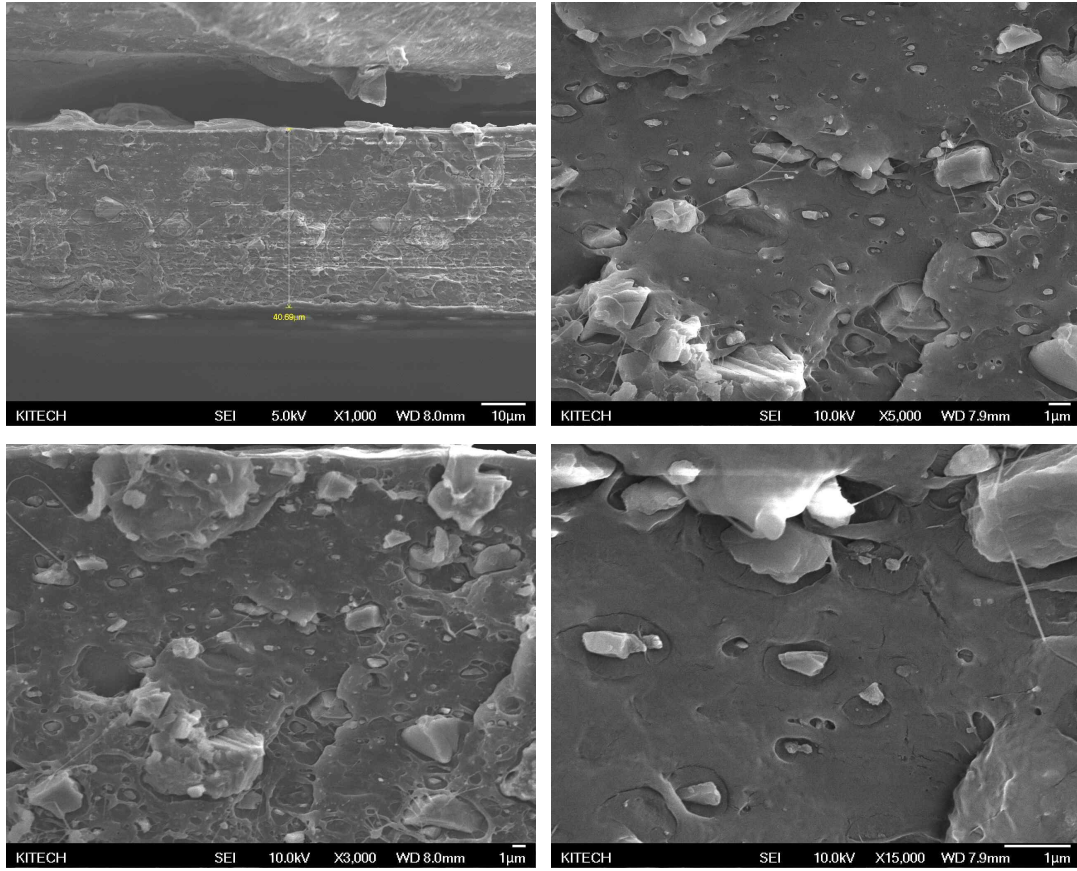


그림 197. LDPE-1 필름의 단면 FE-SEM 분석

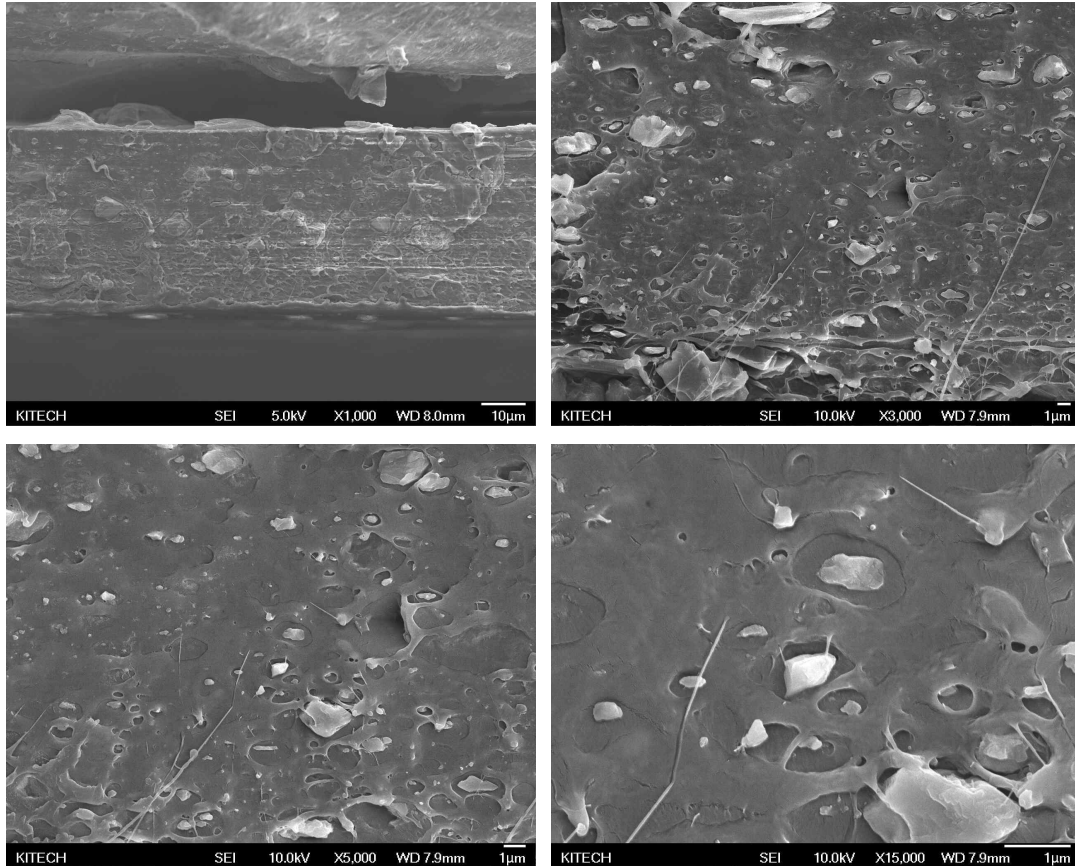


그림 198. LDPE-2 필름의 단면 FE-SEM 분석

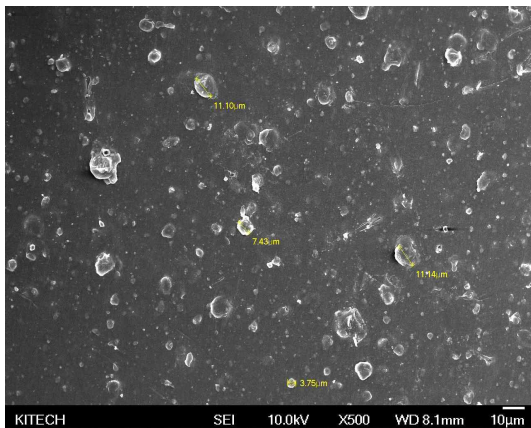


그림 199. LDPE-1의 표면 FE-SEM

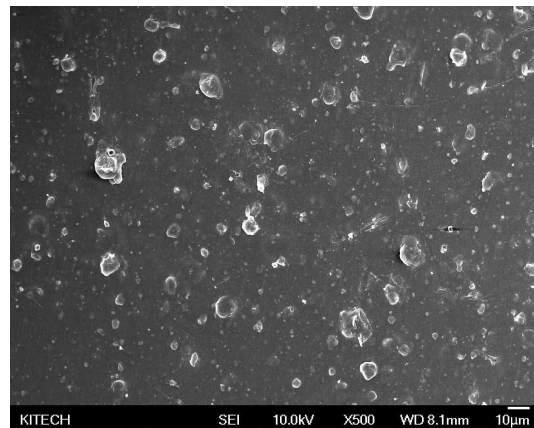


그림 200. LDPE-2의 표면 FE-SEM

나. 비천공 레이저 가공 필름

- LDPE-1을 제조하여 주관기관인 대륜포장산업(주)에 전달
- 레이저 가공(투과도: $3,000 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$) 실시 후 시료 전달 받음
- 이들의 UTM 분석 실시 (ASTM D 638 기준)

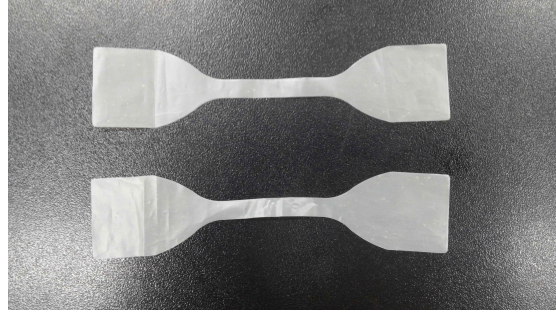
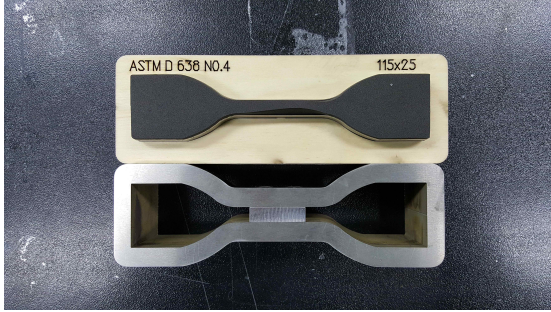


그림 201. ASTM D 638 기준 필름 커팅 칼 날

그림 202. ASTM D 638 기준으로 준비된 시편

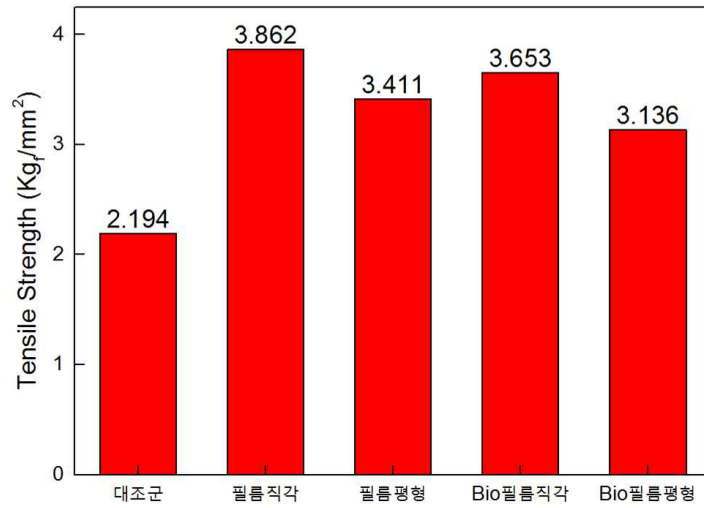


그림 203 비천공 레이저 가공 시 biomass 사용 및 비사용 필름에 대한 인장강도 분석

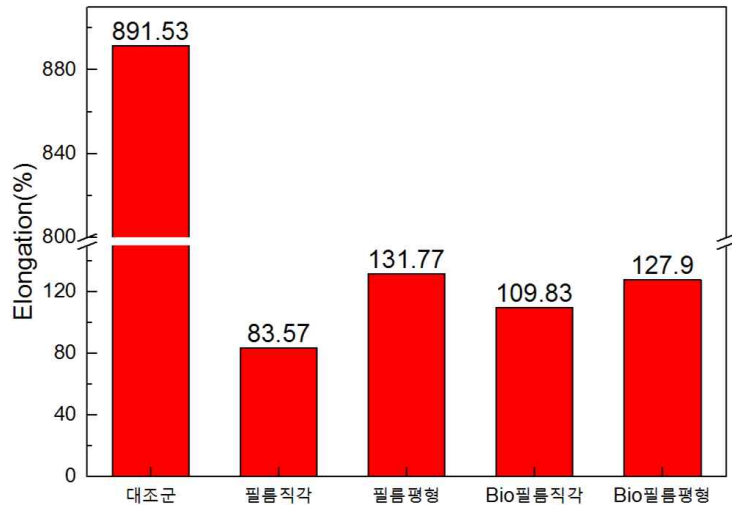


그림 204 비천공 레이저 가공 시 biomass 사용 및 비사용 필름에 대한 연신율 분석

- 대조군은 LLDPE 30 μm 필름, 석유계 필름은 LDPE, bio 필름은 비석유계 천연소재인 왕겨 분말 이용
- 외층 PET, 접착층 LDPE, 중층 석유계 및 비석유계 천연 소재 필름, 내층 LLDPE 사용



그림 205. 레이저 가공 모식도

다. 레이저 가공 시 문제점 및 가스 투과도

- 레이저 비천공 가공 위치 변경, 합지원단 각 재질별 자체 산소투과도 PET 140cc, Al 0cc, LLDPE 3,000cc 확인하였으며, 1차년 레이저 방법으로 가공 시 PET층 투과도가 낮아 레이저 가공 횟수 증가와 양산시 생산성이 떨어져, 2차년도 레이저 가공 방식을 외면으로 변경함
- 레이저 가공 시 비석유계 천연재료 및 고분자 수지의 열화, 식각량, damage 등 분석 수행
- 1차년 방식으로 레이저 비천공 가공 시 비석유계층(내면) 부터 가공되어 천연물질의 변화가 발생 되지만 2차년 레이저 비천공 방식을 외층(PET)부터 레이저 가공을 하여 비석유계 천연물질의 직접적 영향은 없음.
- 1차년도 미 확보된 천연 소재 필름의 WVTR 및 OTR data 확보

표 57. 제2협동기관에 전달한 가스투과도 제어 비석유계 필름

| 샘플명 | 비고 |
|-----|--|
| A | 석유계필름 |
| B | 비석유계필름 |
| C | 비석유계필름, 1000 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ |
| D | 비석유계필름, 3000 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ |
| E | 비석유계필름, 5000 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ |

- LDPE 1-4 필름에 대해 증발잔류물, 중금속 함량 측정 결과 모두 기준치 이하로 나타남

표 58. 증발잔류물 함량 측정

| 추출용매 \ 샘플명 | LDPE-1 | LDPE-2 | LDPE-3 | LDPE-4 |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| 20% Alcohol | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.00 |
| 물 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 |
| Heptane | 0.01 | 0.08 | 0.02 | 0.06 |
| 4% 초산 | 0.01 | 0.11 | 0.11 | 1.10 |

표 59. 중금속 함량

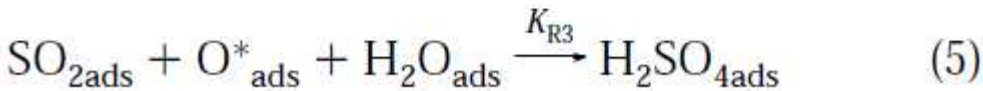
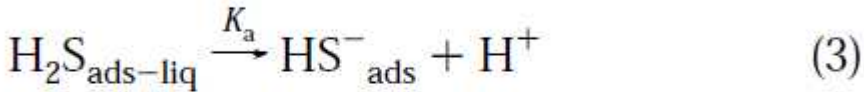
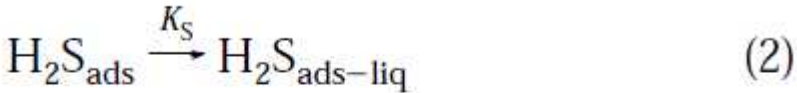
| 샘플명 | LDPE-1 | LDPE-2 | LDPE-3 | LDPE-4 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 함량 (mg/L) | 0.1 미만 | 0.1 미만 | 0.1 미만 | 0.1 미만 |

2. 김치 포장용 탈취 기능 적합 소재 조사 및 이들의 평가

- Hawer WD (Volatile Odor Components of Kimchi, Science and Technology of Kimchi. Abstract of 13th symposium of kimchi research institute, Pusan National University, Pusan. pp 163-176, 2001)에 따르면 김치에서 약 40종의 휘발성분 확인
- Ha JH (Analysis of volatile organic compounds in kimchi absorbed in SPME by GC-AED and GC-MSD, J. Korean. Soc. Food Sci. Nutr., 31(3):543-545, 2002)에 따르면 dimethylsulfide 등 25종의 휘발성분 확인
- Jang SM, et al., Volatile odor components of chinese cababge kimchi during ripening. Abstract of poster session. 1999 annual meeting of Korean Soc. Food Sci. Technol., Seoul. P. 289. 1999)에서는 숙성 기간에 따른 배추 김치의 휘발성분이 총 128종으로 검출

| 번호 | 김치의 휘발성분 종류 | 참고문헌 |
|----|--|-------|
| 1 | alkyl, allyl, alkyl allyl sulfide (Sulfoxides, Thioglucosides, sulfur-containing amino acid, sulfonium compound 등의 배추에 함유된 전구물질로부터 분리) | Hawer |
| 2 | Dimethylsulfide 외 | Ha |
| 3 | 합화합물류 (24종), aldehyde 류 (22종), Ketone 류(9종), alcohol 류 (23종), ester 류 (3종), 합질소화합물류 (3종), terpene 류 (20종), thiocyanate 류 (3종), 산류 (3종) 기타화합물 (15종) | Jang |
| 4 | [비숙성] ethanol, allyl mercaptan, methyl propyl sulfide, dimethyl disulfide, methyl disulfide, methyl propyl disulfide [1일 숙성] diallyl sulfide, methyl trisulfide 추가 검출 | Ko |

- 주로 유기산과 sulfide 류가 대부분임을 확인
- 물속에서 hydrogen sulfide는 sulfuric acid로 존재


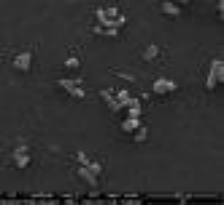
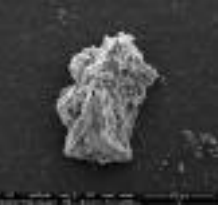


- 김치 냄새 제거를 위해 알칼리성 물질을 이용하여 중화반응 유도
- 천연 탈취제로 알칼리성의 베이킹 소다가 최적으로 판단되어짐
- 커피찌꺼기, 녹차 가루, 숯 가루에 대해서도 탈취 성능 평가 실시
- 커피찌꺼기, 녹차 가루 숯 가루는 기공을 이용하여 냄새 성분을 포집하는 역할

수행

- 김치 냄새 대부분은 산성 특성을 지니며, 김치 고유 냄새는 구성 성분을 특정 짓지 않고 모두 제거하고자 함
- 흔히 알려진 천연 탈취제에 대한 탈취 성능 평가 제2협동 기관과 공동 연구
 - 베이킹 소다 : 약알칼리성 천연물질로 냄새분자를 중화
 - 커피찌꺼기 : 커피향을 내면서 탈취 기능 발휘, 건조 반드시 필요 (곰팡이 발생 우려)
 - 녹차 : 우려낸 녹차 찌꺼기 활용 가능, 탈취 성능도 탁월
 - 숯, 다공성 실리카, 활성탄, 돌가루 등: 다공질 구조로 냄새 분자의 흡착 기능 탁월
- 제2협동기관과 공동으로 천연탈취제들의 김치 포장 적용 탈취 성능 평가로 최적 탈취제 선정 및 조성 개발 연구

표 61. 천연 소재별 탈취 효과 분석 결과

| | 베이킹 소다 | 숯 | 커피찌꺼기 | 녹차 |
|----------------------------|---|---|--|---|
| 외관 |  |  |  |  |
| SEM |  |  |  |  |
| 평균 입도크기 | 137.4 μ m | 61.8 μ m | 481.5 μ m | 50.8 μ m |
| 색상 | White | Black | Brown | Green |
| 전자코 | 향기패턴: 변화 X 향기강도: 변화 O | 향기패턴: 변화 X 향기강도: 변화 O | 향기패턴: 변화 X 향기강도: 변화 O | 향기패턴: 변화 X 향기강도: 변화 O |
| 전자코 <열처리 후> | 향기패턴: 변화 X 향기강도: 변화 O | 향기패턴: 변화 X 향기강도: 변화 O | 향기패턴: 변화 X 향기강도: 변화 O | 향기패턴: 변화 X 향기강도: 변화 O |
| 탈취 시험 (아세트산) | 86.3% | 99.9% | 47.1% | 82% |
| 탈취 시험 (아세트산) <열처리 후> | 99.9% | 99.9% | 38.4% | 80.2% |
| GC/MS | 김치 이취 성분 7종 중 6종 감소 | 김치 이취 성분 7종 중 6종 감소 | 김치 이취 성분 7종 중 5종 감소 | 김치 이취 성분 7종 중 3종 감소 |
| 기타 | | 식품 첨가 시 안전성 문제 | | |
| 결론 | 최종 선정 | | | |

- 열처리는 100 °C 이상 4 시간 이상 처리
- 김치 식품 첨가 안전성 및 이취 및 탈취 효과를 종합하여 베이킹 소다로 선정

3. 범용 수지 필름에 김치 포장용 탈취 기능 소재의 코팅 기술 개발

가. 접착제 중합 및 상용 접착제 이용 코팅기술 개발

1) 김치 포장용 비천공 필름에 천연탈취제 코팅을 위한 천연탈취제 분산 코팅 용액 조성 개발

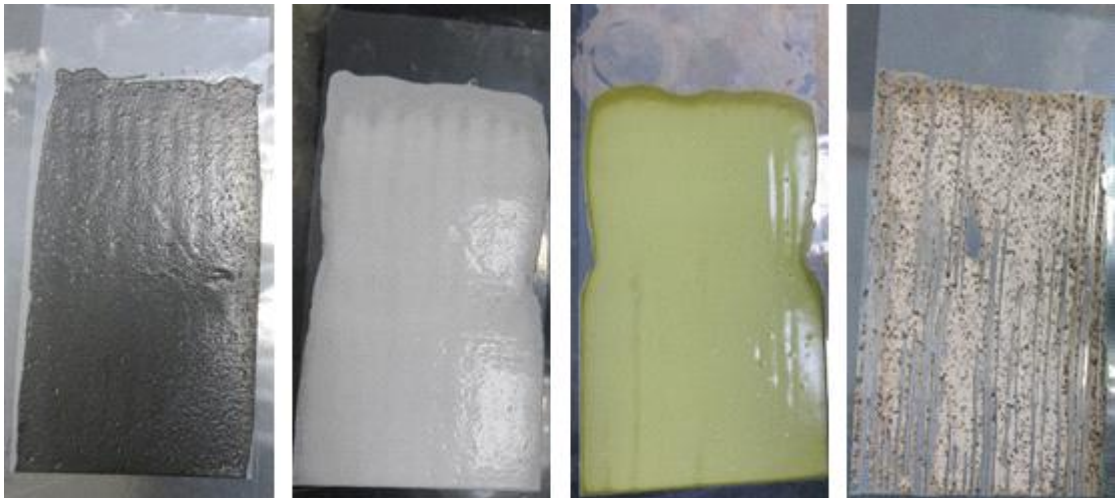
- 중합을 통해 제조된 접착제와 (주)오공의 수성 접착제 3종 (수성 프라이머 HP2000,

아크릴실란트 AS5500E, 195E)를 이용하여 천연 탈취제 코팅 특성 분석

- 중합을 통해 제조된 접착제의 단량체 조성 및 중합 조건

| 접착제 중합 조성 (g) | 중합 반응 조건 |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • 2-Ethylhexyl acrylate [EHA]: 106 • n-Butyl acrylate [BA]: 80 • Methylmethacrylate [MMA]: 12 • Acrylic acid [AAc]: 2 • Potassium persulfate [KPS]: 2 • Deionized Water [D.I. Water]: 100 | <ul style="list-style-type: none"> • 80 °C • 2시간 단량체 적하 • 6시간 숙성 반응 |

- 4종의 접착제와 베이킹 소다, 숯 가루, 녹차 가루, 커피 찌꺼기 혼합 후 LLDPE 필름에 코팅 실시
- 코팅 방법은 붓으로 칠함 (Brushing)
- 코팅된 필름 상온에서 4시간 수성 실시



- 세계김치 연구소에 제조된 천연 탈취 코팅 필름 전달
- 제2협동기관인 세계김치연구소 탈취 코팅 필름의 탈취 성능 평가 결과

2) (주)오공 수성 프라이머 HP2000 내에 베이킹 소다 첨가 비율에 따른 GC/MS 분석 결과

- (주)오공 수성 프라이머 HP2000 100 g에 베이킹 소다를 1 wt%, 3 wt%, 5 wt% 추가하고, 바이알에 acetic acid, propylene sulfide를 1:1 비율로 5 g 담은 후 head space 분석 실시

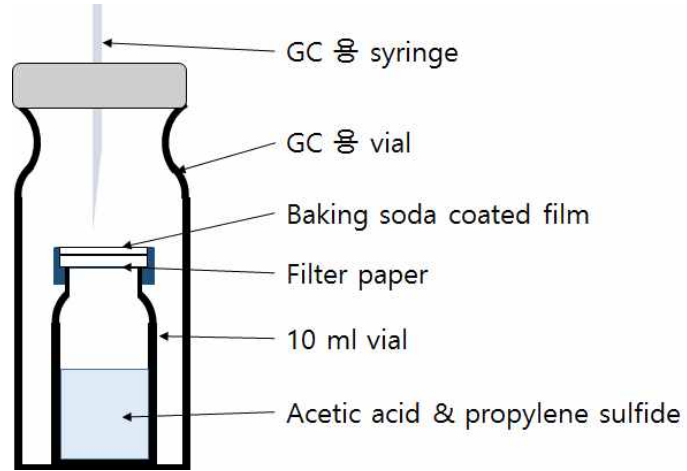
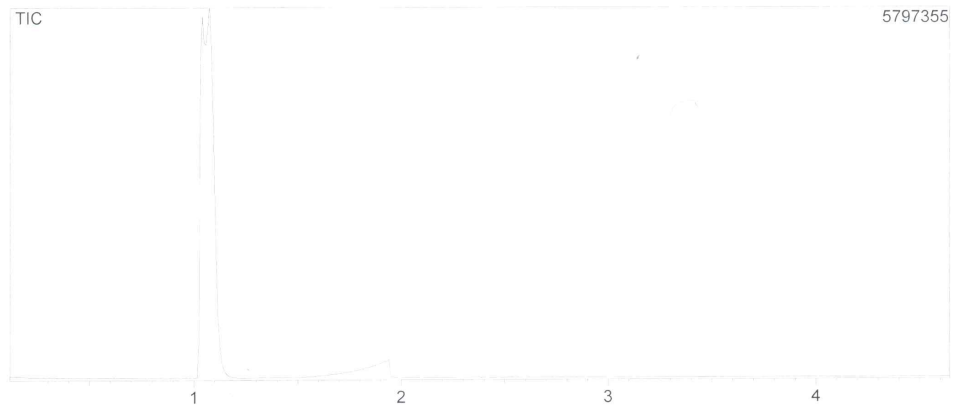
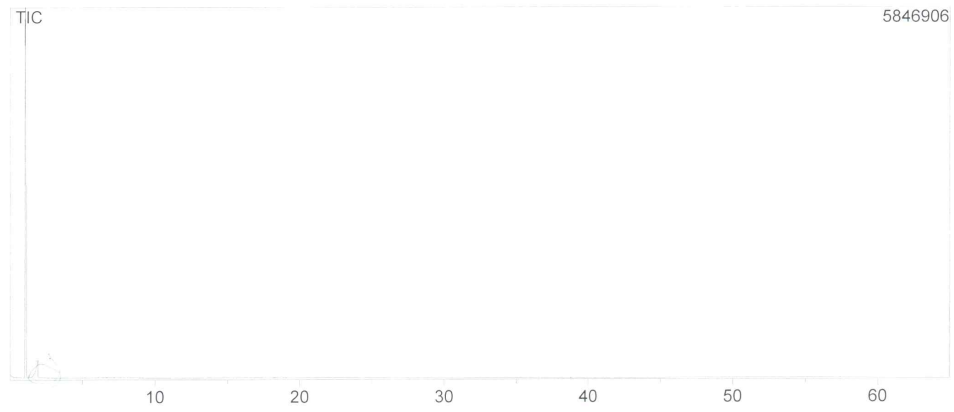


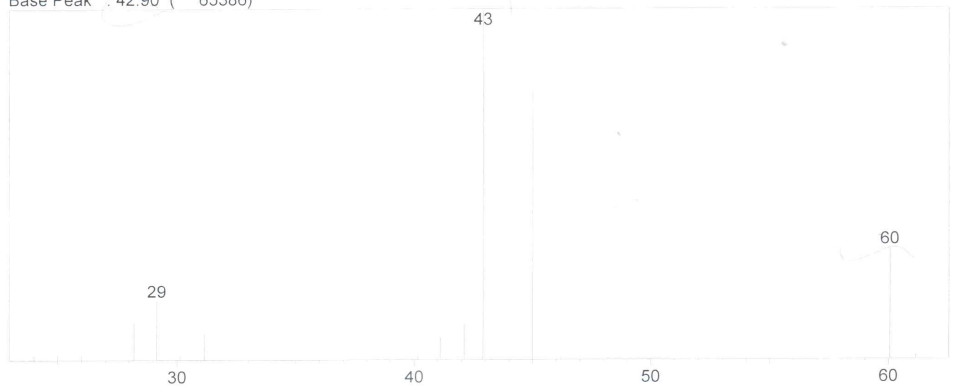
그림 216. 베이킹 소다가 코팅된 필름의 탈취 기능 평가를 위한 시료 준비

- GC/MS 분석을 위한 탈취 평가 기준 물질의 결과 (acetic acid)

*** CLASS-5000 *** Report No. = 1 Data : ACETIC.D01 16/05/18 18:34:48
Sample : acetic acid
Operator : Hongjh
Method File Name : 160518.MET

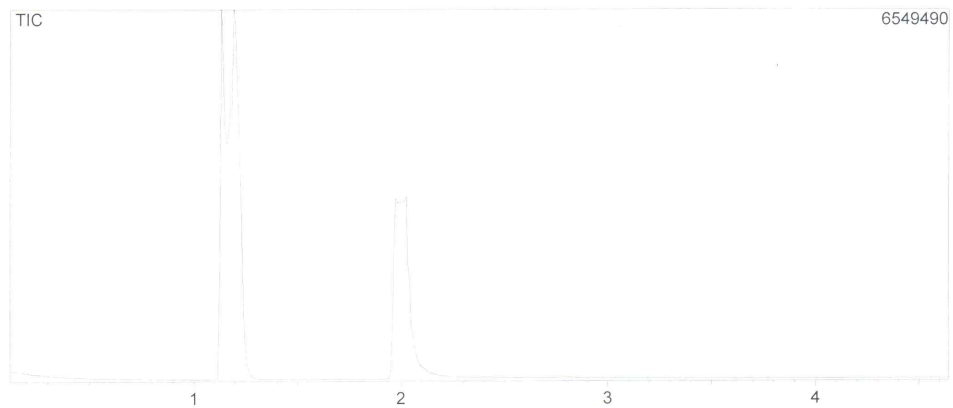
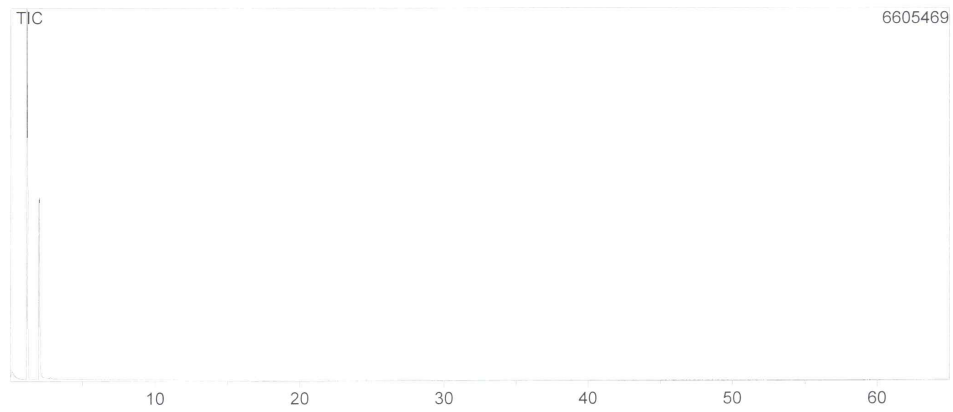


Scan # : (227 - 230) B.G. Scan # : (160 - 271)
Mass Peak # : 16 Ret. Time : (1.892 - 1.917)
Base Peak : 42.90 (65386)

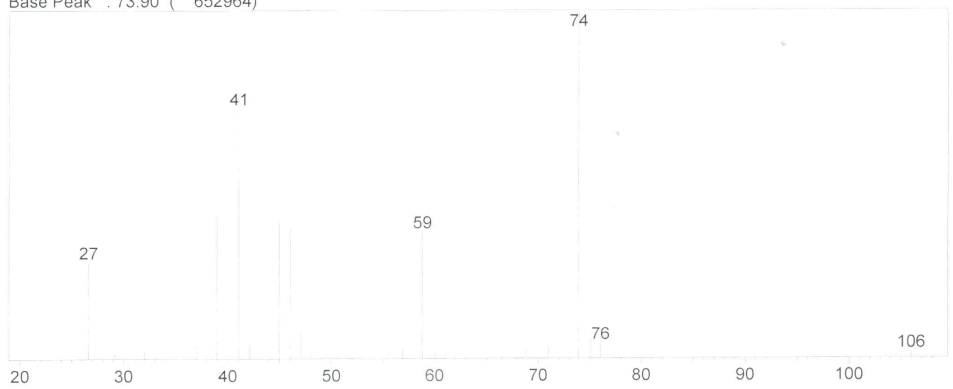


- GC/MS 분석을 위한 탈취 평가 기준 물질의 결과 (propylene sulfide)

*** CLASS-5000 *** Report No. = 1 Data : PROPYLO.D01 16/05/18 16:46:27
Sample : propylon surfade 54.14
Operator : Hongjh
Method File Name : 160518.MET

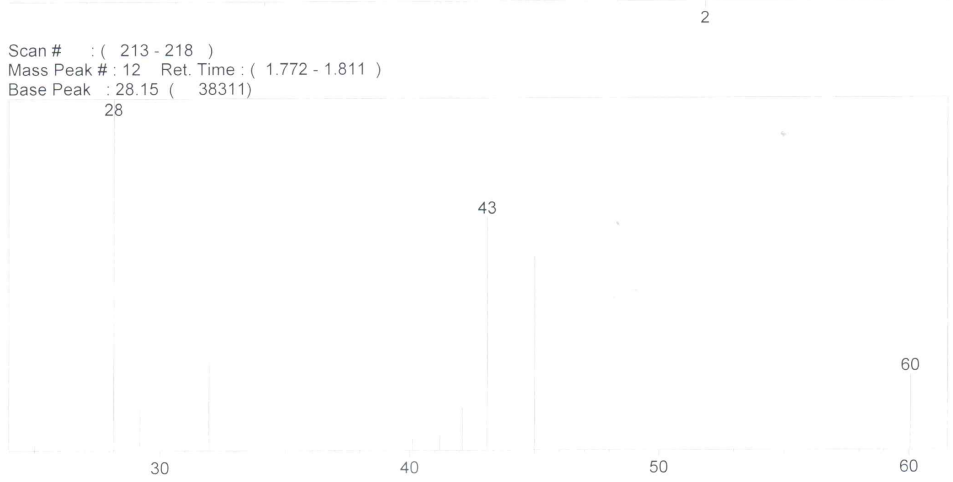
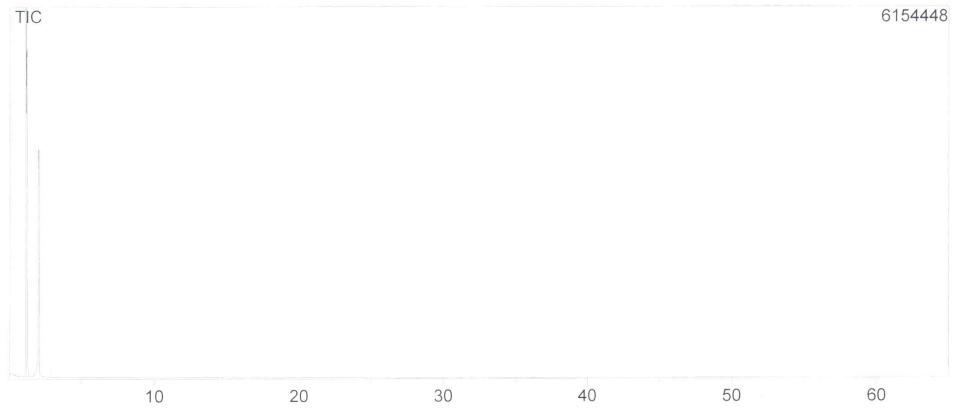


Scan # : (238 - 241) B.G. Scan # : (205 - 277)
Mass Peak # : 36 Ret. Time : (1.983 - 2.008)
Base Peak : 73.90 (652964)



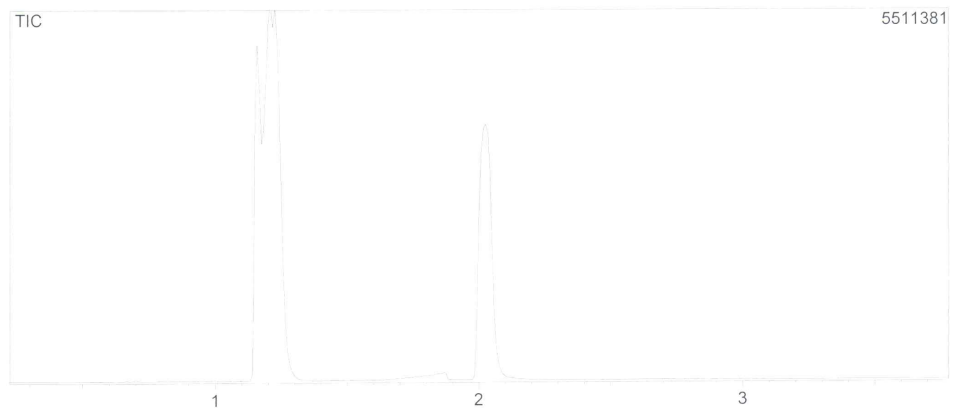
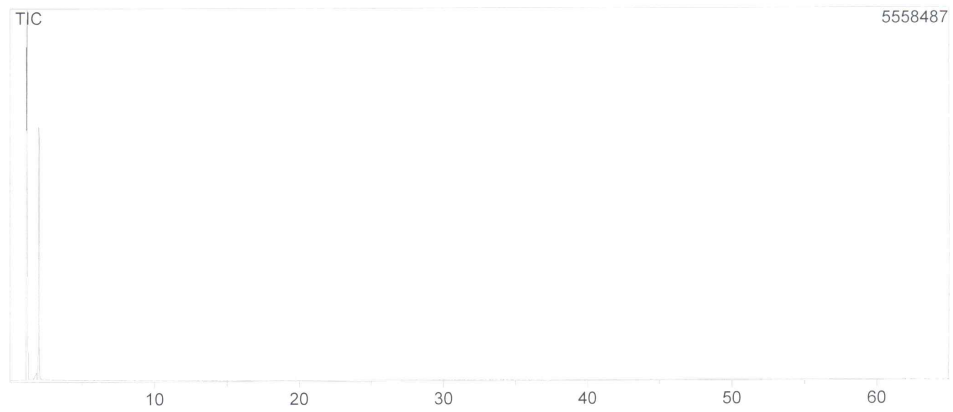
- 접착제만 도포된 필름의 탈취 평가

*** CLASS-5000 *** Report No. = 1 Data : 0.D01 16/05/19 11:14:48
Sample : 0%
Operator : Hongjh
Method File Name : 160518.MET

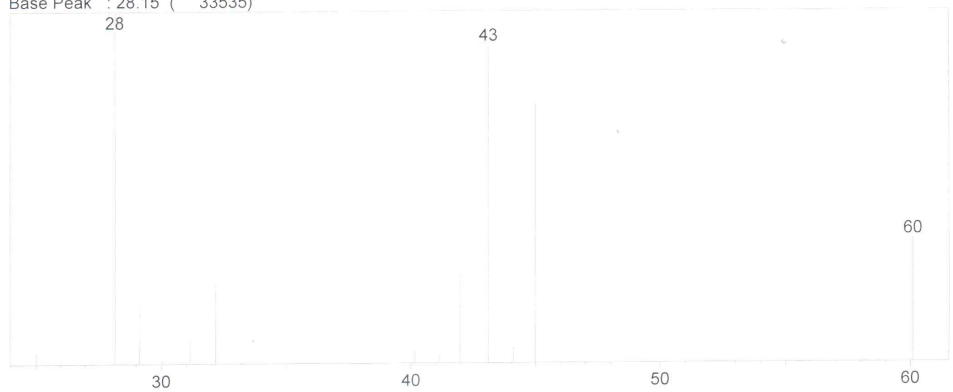


- 베이킹 소다가 1 wt% 첨가 접착제가 도포된 필름의 탈취 평가

*** CLASS-5000 *** Report No. = 1 Data : 1.D01 16/05/19 12:30:21
Sample : 1%
Operator : Hongjh
Method File Name : 160518.MET

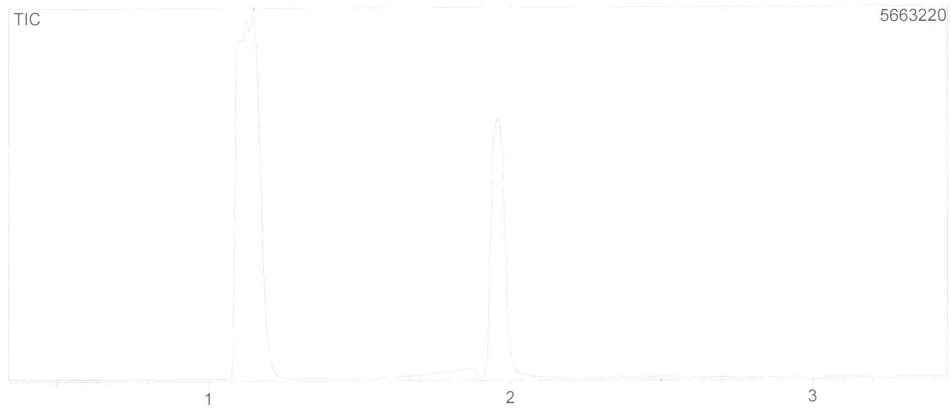
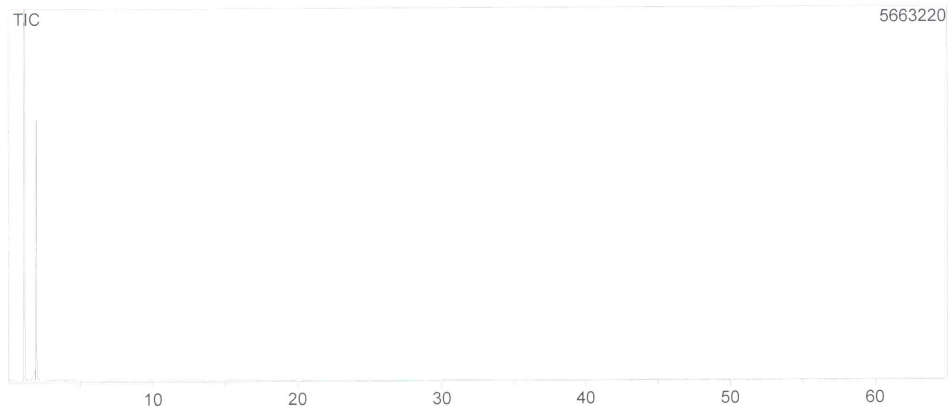


Scan # : (223 - 224)
Mass Peak # : 14 Ret. Time : (1.853 - 1.865)
Base Peak : 28.15 (33535)

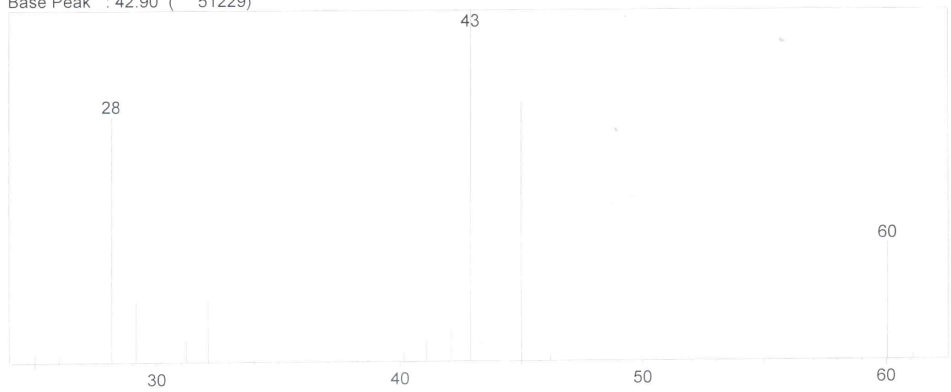


- 베이킹 소다가 3 wt% 첨가 접착제가 도포된 필름의 탈취 평가

*** CLASS-5000 *** Report No. = 1 Data : 3.D01 16/05/19 14:30:58
Sample : 3%
Operator : Hongjh
Method File Name : 160518.MET

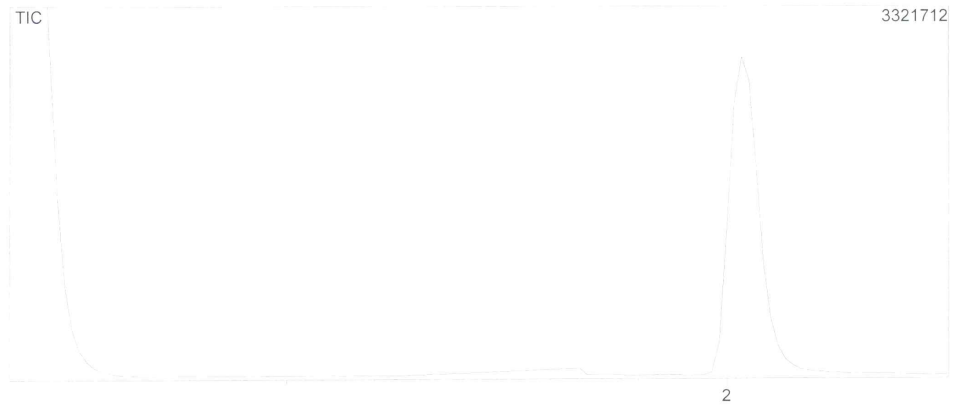
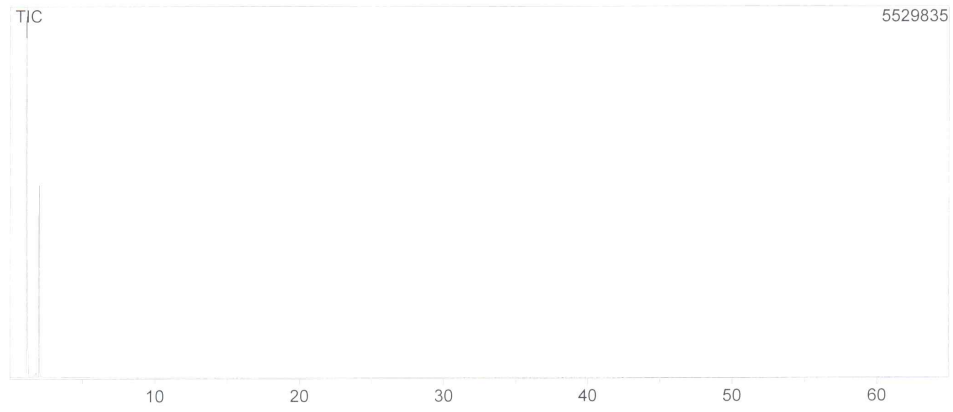


Scan # : (223 - 224)
Mass Peak # : 15 Ret. Time : (1.853 - 1.866)
Base Peak : 42.90 (51229)

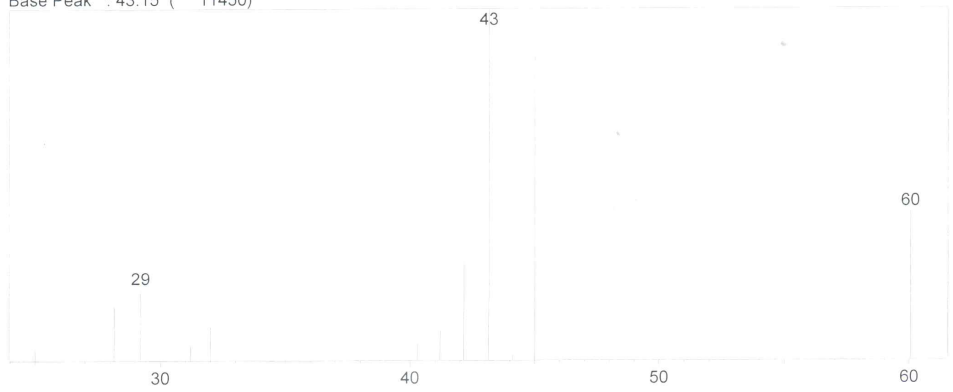


- 베이킹 소다가 5 wt% 첨가 접착제가 도포된 필름의 탈취 평가

*** CLASS-5000 *** Report No. = 1 Data : 5.D01 16/05/19 16:13:03
Sample : 5%
Operator : Hongjh
Method File Name : 160518.MET



Scan # : (218 - 219) B.G. Scan # : (195 - 229)
Mass Peak # : 12 Ret. Time : (1.817 - 1.825)
Base Peak : 43.15 (11450)



- 베이킹 소다 첨가량에 따른 접착제 도포 필름의 주요 성분 면적 비교

표 63. 베이킹 소다 첨가량에 따른 접착제 도포 필름의 주요 성분 면적 비교

| Sample name | Area of Main components (AAc & PS) |
|--|------------------------------------|
| Adhesive coated film | 17,131,287 |
| Baking soda 1 wt% adhesive coated film | 12,419,290 |
| Baking soda 3 wt% adhesive coated film | 12,405,049 |
| Baking soda 5 wt% adhesive coated film | 6,784,304 |

- 위의 그림에서와 같이 acetic acid와 propylene sulfide의 GC 분석 결과 retention time이 2 min에 측정되어짐
- 베이킹 소다의 첨가량이 증가할수록 2분대의 GC 분석 peak 면적이 줄어들음을 확인
- 베이킹 소다를 접착제에 분산시켜 필름에 도포하여도 탈취 효과를 확인할 수 있음
- 대량의 필름에 유효하게 도포하기 위하여, 상용의 (주)오공 수성 프라이머 HP2000를 구입하여 6월 초 그라비아 인쇄 공정을 통해 탈취 기능 필름 제조 예정

나. 천연 탈취제와 범용수지 복합체 제조를 통한 중층 도입 필름 개발

- 천연소재 탈취기능 물질 (베이킹 소다)를 필름에 코팅하여, 비천공 레이저 가공 부위에 접합하는 방법은 추후 권취 과정에서 어려움이 예상되어 추가적인 방안 모색
- 그 중 첫 번째 방법은 천연 소재 탈취 기능 물질과 범용 수지 복합화하여 김치 포장재 중층으로 사용하는 방법
- 제2협동기관인 세계김치연구소에서 베이킹 소다와 LLDPE compound 실시하여 탈취 성능 분석

표 64. 베이킹 소다의 열처리 전과 후의 시간에 따른 탈취율 변화

| Sample | Deodorization Function (%) | | | | | |
|-----------------------------|----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 0 h | 0.5 h | 1.0 h | 1.5 h | 2.0 h | 2.5 h |
| Baking Soda | 0 | 31.3±1.3 | 61.33.8 | 70.0±5.0 | 81.3±1.3 | 86.3±1.3 |
| Thermal treated Baking Soda | 0 | 95.0±0.0 | 97.5±2.9 | >99.9 | >99.9 | >99.9 |

표 65. 베이킹 소다 함유 탈취 필름의 조성 및 시간에 따른 탈취율 변화

| Sample | Deodorization Function (%) | | | | | |
|--------------|----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 0 h | 0.5 h | 1.0 h | 1.5 h | 2.0 h | 2.5 h |
| LLDPE/BS 0% | 0 | 14.2±4.2 | 11.2±7.2 | 2.0±2.1 | 6.1±2.1 | 12.2±4.1 |
| LLDPE/BS 1% | 0 | 12.3±3.8 | 9.2±2.8 | 17.4±2.6 | 18.4±3.6 | 30.8±5.1 |
| LLDPE/BS 3% | 0 | 8.0±4.0 | 7.0±1.0 | 20.0±2.0 | 22.0±2.0 | 36.0±4.1 |
| LLDPE/BS 5% | 0 | 20.8±0.8 | 16.8±2.8 | 22.8±1.2 | 28.7±4.7 | 41.6±1.1 |
| LLDPE/BS 10% | 0 | 9.0±1.0 | 22.0±0.0 | 35.0±1.0 | 41.0±1.0 | 45.0±1.1 |
| LLDPE/BS 20% | 0 | 18.5±1.5 | 35.1±1.1 | 45.3±0.7 | 50.5±0.6 | 57.7±0.1 |

- 이 결과를 바탕으로 대량 베이킹소다/LLDPE 복합체 제조
- Twin extruder(Ø 55 mm, L/D = 32:1, rpm max = 800)를 이용
- Twin extruder에 넣기 전에 균일한 배합을 위해 헨셀믹서를 이용, 왕겨, LDPE, Zn-st 및 PE Wax을 배합하였으며, 헨셀믹서 온도는 80°C로 하여 고속으로 2분 간 배합
- 첨가제는 PE-wax와 Zn-stearate만을 일정 비율로 사용하였으며, 이들은 마스터배치 제조 공정에서 compound를 원활하게 이루어지도록 활제와 윤활제로 사용하고 있으며, 분산성 향상과 같은 기능성은 나타내지 않음
- 대륜포장산업(주)에서 두께 30 µm로 10 wt%, 5 wt%로 blow machine을 통해 필름 제조
- 베이킹 소다 10 wt%의 마스터배치의 열분석을 통해 질량감소 및 열적 특성 분석

그림 223. 베이킹 소다 10 wt%+LLDPE 마스터배치의 열분석

- 열분석 결과 약 120 °C 부근부터 질량 감소가 일어나는 것은 베이킹 소다의 분해에 의한 이산화탄소 발생으로 보임
- 약 390 °C 부근부터 질량 감소 변화가 커지기 시작하여, 500 °C에서 가장 큰 질량 감소 변화를 보이고 있음을 DTG를 통해 확인 가능
- 약 515 °C 부근에서 급격한 질량 감소는 끝나고, 이후 회분 등의 분해가 이루어지는 것으로 판단됨
- 압출기에서 베이킹 소다와 LLDPE 마스터배치의 복합화 및 필름 형성은 200 °C 이상에서 수행하는 것이 바람직할 것으로 사료됨
- 베이킹 소다 10 wt%의 마스터배치를 sheet로 제조하여 표면 및 단면의 FE-SEM 분석을 통해 분산성 확인

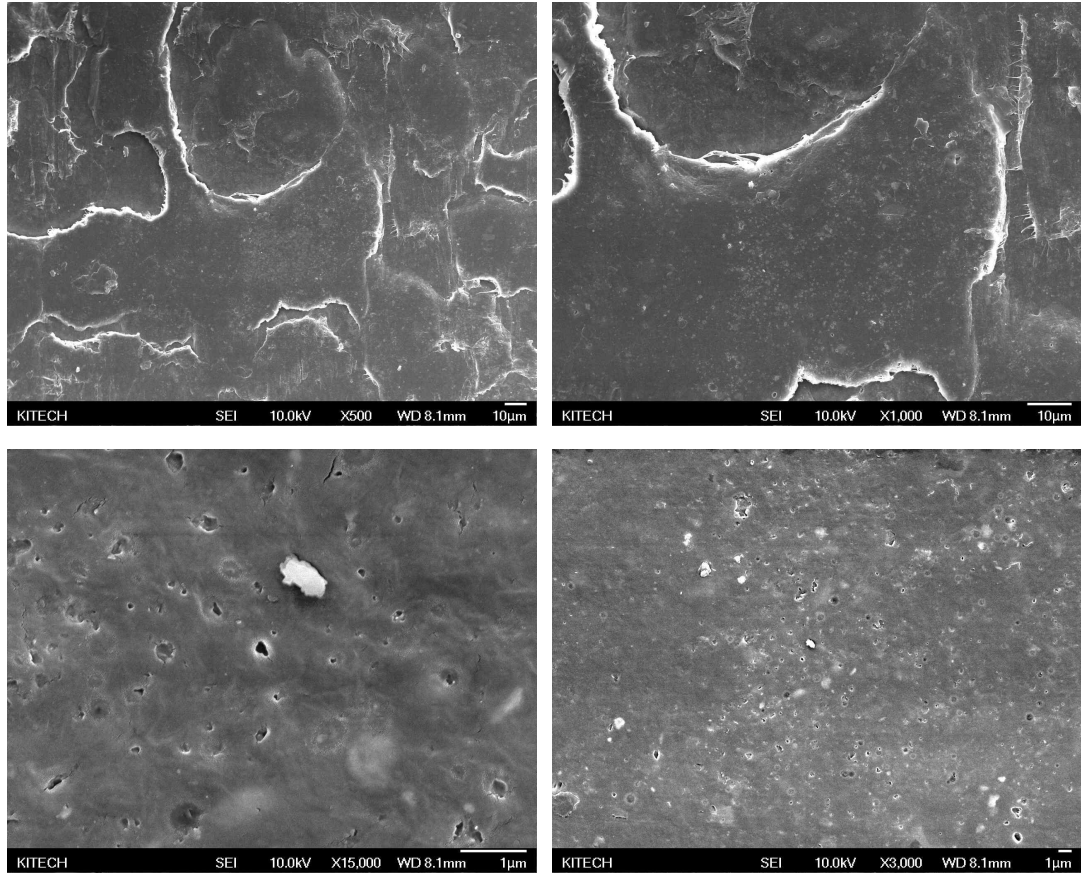


그림 224. 베이킹 소다가 10 wt% 첨가된 LLDPE sheet 표면 FE-SEM

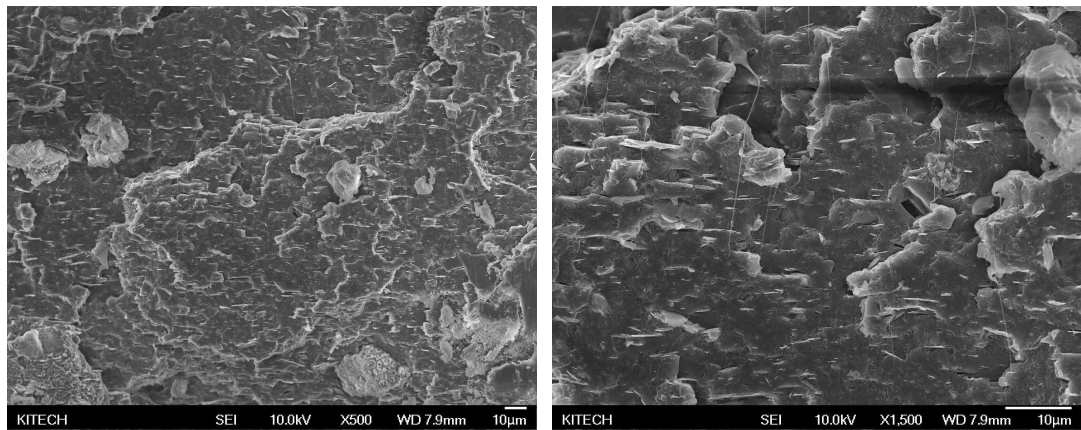


그림 225. 베이킹 소다가 10 wt% 첨가된 LLDPE sheet 단면 FE-SEM

표 66. 베이킹 소다 10 wt% 포함 LLDPE 마스터 배치의 물성 측정

| 시료 번호 | 시편 크기 | 단면적 mm ² | 최대 하중 kg _f | 인장강도 kg _f /mm ² | 항복 하중 kg _f | 항복강도 kg _f /mm ² | 표점 mm | 최대 변위 mm | 연신율 % |
|----------|----------|------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|--|----------|----------------|----------|
| | mm | | | | | | | | |
| 1 | 10×1 | 10 | 12.94 | 1.294 | 12.915 | 1.291 | 25 | 209.42 | 837.68 |
| 2 | 10×1 | 10 | 13.13 | 1.313 | 13.13 | 1.313 | 25 | 191.95 | 767.8 |

| | | | | | | | | | |
|------|------|----|--------|-------|--------|-------|----|--------|--------|
| 3 | 10×1 | 10 | 13.32 | 1.332 | 13.32 | 1.332 | 25 | 136.21 | 544.84 |
| 4 | 10×1 | 10 | 13.86 | 1.386 | 13.86 | 1.386 | 25 | 167.92 | 671.68 |
| 5 | 10×1 | 10 | 15.035 | 1.503 | 14.725 | 1.473 | 25 | 213.69 | 854.76 |
| Avr. | | 10 | 13.657 | 1.366 | 13.59 | 1.359 | 25 | 183.84 | 735.35 |

- 5월 말경 이들을 포장 필름 중층 도입으로 합지 및 추후 탈취 성능 평가 실시 예정

다. 알칼리성 고분자 이용 인쇄 가능 조성물 개발

- 천연소재 탈취기능 물질 (베이킹 소다)를 필름에 코팅하여, 비천공 레이저 가공 부위에 접합하는 방법은 추후 권취 과정에서 어려움이 예상되어 추가적인 방안 모색
- 그 중 두 번째 방법은 인쇄 가능한 알칼리성 고분자를 이용하여 외층의 내부 인쇄 시 잉크 조성물로 사용하는 방법
- 재료로는 St(styrene)과 VBC(vinylbenzyl chloride)를 공단량체로 사용하고, 개시제로 AIBN(2,2'-azobisisobutyronitrile)을 사용하여, toluene 내에서 solution 중합 실시
- 중합방법 및 조건은 이중자켓 반응기 (double jacket reactor)에 150 g의 toluene 및 St와 VBC를 각각 36.45 g과 22.90 g (0.26 mole과 0.15 mole, molar ratio : 6.3:3.7)을 넣고, 질소를 purge하며, 65 °C 온도 유지 및 200 rpm으로 교반 실시
- AIBN 0.25 g을 10 g의 toluene이 있는 다른 용기에 넣어 상온에서 용해시키고, 이중자켓 반응기에 주사기를 이용하여 투입하고, 12시간 반응 실시
- 반응 결과물은 황색 계통의 투명한 용액으로 methanol을 추가하여 침전시킨 (precipitation) 후 다시 THF (tetrahydrofuran)을 투입하여 용해시킨 후 또 methanol을 추가하여 재침전 (reprecipitation) 시켜 Poly(St-VBC) 고분자 분리
- 분리된 poly(St-VBC)를 DMF (N,N'-dimethylformamide)에 5~10 wt% 용해시키고, 100 mm × 100 mm 크기의 유리판에 casting 후 80 °C dry oven에서 24시간 건조하여 필름 형성
- 형성된 필름을 상온의 potassium hydroxide 1.0 N의 수용액 및 trimethylamine 및 N,N,N',N'-tetraethylhexane-1,6-diamine 1.0 N 수용액에 각각 넣어 24시간 방치 후 D.I. water로 세척한 다음 60 °C dry oven에서 건조를 통해 알칼리성 고분자 제조

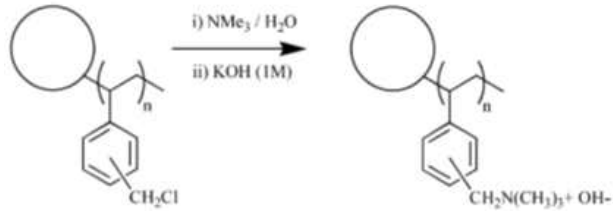


그림 226. Poly(St-VBC)의 KOH 이온교환

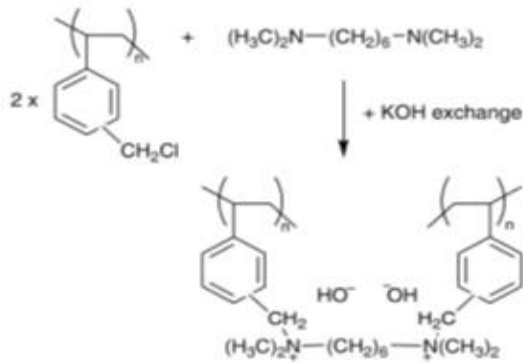


그림 227. Poly(St-VBC)의 amine 이온교환

- 현재 필름 형성 완료 및 이온교환 완료하였으며, 이들의 탈취 성능 분석을 위해 GC/MS 분석 실시 중 (냄새 물질: acetic acid, propylene sulfide)
- 2차년도 말 및 3차년도에 이들의 대량생산을 통해 그라비아 인쇄 공정에 적용 계획

■ [제2협동]: 세계김치연구소

(1) 연구목표

- 다양한 천연물질을 이용하여 김치냄새 탈취 성분 물질 발굴
- 탈취제 적용 소재의 냄새 중화도 측정 연구
- 비석유계 천연물질 무 가공 필름의 김치 포장재 적용 김치 발효 특성 연구

(2) 연구내용

1. 다양한 천연물질을 이용하여 김치냄새 탈취 성분 물질 발굴 연구

가. 연구개요

1) 기존 김치 포장의 문제점

- 김치의 경우, 발효, 숙성 과정에서 여러 가지 이화학적 변화를 일으키며 이에 따른 휘발성분이 생성
- 냄새 대부분은 산성 특성을 지니며, 김치의 주요한 휘발성 성분은 methyl allylsulfide, dimethyl disulfide, diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide, methyl 2-propenyldisulfide, di-propenyldisulfide 등의 황함유 성분과 ethanol, acetic acid, allyl mercaptan, 2,4-diisocyanato-1-methylbenzene, 2-phenylethyl isothiocyante, 1,2-benzenedicarboxylic acid 등이 있음 [1,2]
- 이러한 휘발성분들로 인하여 과숙한 김치는 신맛이 강할 뿐만 아니라 휘발성 냄새성분이 현저하게 증가하여 냄새도 강하게 느끼게 됨
- 특히, 외국인들은 김치가 가지는 독특한 냄새를 싫어하는 것으로 알려져 있어 김치의 냄새가 억제된 제품의 개발이 필요
- 또한, 플라스틱 포장재에 김치의 이취 성분이 migration 되어 필름 또는 용기를 세척한 후에도 그 냄새가 여전히 남아있어 이를 재사용 하는데 어려움 있음

2) 이취 저감 방법

- 이취를 감소시키기 위해서 다양한 방법들이 활용되었으며, 그 중 Masking에 의한 저감화는 이취 냄새보다도 향이 강한 물질을 첨가함으로써 기존의 이취를 비교적 적게 감추어버리는 것을 의미
- 이러한 masking을 통한 이취 저감화 방안에는 여러 가지 방법들이 있는데 그 종류는 향신료로 사용되는 허브류 조리 시 사용되는 양념류 이외에 향이 강한 식재료들로 구분할 수 있음

표 1. 이취 저감화를 위한 masking에 활용된 식재료

| 구분 | Masking을 통한 이취 저감화 식재료 |
|--------|---|
| 허브류 | 로즈마리, 라벤더, 페퍼민트, 녹차, 세이지, 카모마일, 오레가노, 바질, 월계수 잎 등 |
| 양념류 | 마늘, 파, 양파, 고추, 생강, 후추, 간장, 식초, 와사비 등 |
| 기타 식재료 | 술잎, 인산, 톳, 들깨풀, 함초, 유자액, 미나리, 부추, 쪽갓, 파슬리, 산초, 계피가루 |

- 이들은 모두 비교적 냄새가 강한 물질들로써 식품 특유의 냄새를 감소시키지만

그 물질 자체의 냄새가 강하여 이들을 첨가할 경우 본래의 전통 식품의 향과 맛에 영향을 끼칠 가능성이 있으며 이러한 식품 자체가 이취의 문제점을 안고 있기 때문에 적당한 양의 첨가가 무엇보다 중요

- 다른 물질을 첨가하여 결합(binding) 시킴으로써 이취를 감소시키는 방법은 강한 향을 이용하여 이취를 감소시키는 masking과는 다르게 냄새가 나지 않은 물질과의 반응으로 인하여 휘발성을 떨어뜨려 이취가 감소되는 방법을 말함
- 이들 중에는 활성탄이나 숯 등을 이용하여 흡착제 역할을 하는 경우와 카라기난 등과 같은 검류를 통한 결합 효과를 예로 들 수 있음
- 이 외에도 다양한 물질이 있으나, 식품에 직접 첨가하기에는 가격도 비쌀 뿐 아니라 사람들에게 첨가물이라는 인식이 있어 실질적으로 쓰이기에는 어려움이 있음
- 이렇듯 결합 효과는 첨가로 인한 식품 자체의 물성이나 관능적인 면의 변화를 고려해야 하며, 식품에 첨가하는 것이기 때문에 거부감이 들지 않는 범위 내에서 첨가하는 것이 중요

3) 탈취 포장

- 기존의 식품 포장(food packaging)은 외부의 유해 인자들로부터 식품을 보호하고, 식품을 담은 역할을 하며 소비자에게 영양성분 및 원료에 대한 정보를 제공하는 역할만을 수행 [3].
- 그러나, 식품의 품질유지 및 선도유지를 위해 다양한 기능성 물질을 첨가하여 흡수, 가스조절, 습도조절, 향균 효과, 탈취효과 등의 기능을 가진 기능성 포장재가 개발되어 사용되고 있음 [4,5].
- 포장재 내부에 삽입된 탈취 제거제는 휘발성 물질, 미생물로 인한 대사물질, 호흡 부산물 또는 식품 자체의 냄새 등과 같은 원치 않는 이취들을 제거해줌
- 탈취제거 시스템은 이취 물질의 물질 이동 메커니즘을 기반으로 하며, 주로 패키징 내부에 파우치 형태로 삽입되거나, 포장재와 결합되어 사용
- 이취 물질을 제거하기 위하여, carbon, silica, alumina, zeolites, α -tocopherol,

charcoal pack 등이 연구되었으며, 더 나아가 gallate나 sesamol 같은 페놀류에 대한 연구도 활발히 진행 중[5,6].

4) 연구 개발의 필요성

: 김치 이취 제거를 위한 탈취 물질 함유 기능성 포장재 개발이 필요

- 본 연구에서는 김치 고유 냄새는 구성 성분을 특정 짓지 않고 모두 제거하고자 한다. 이를 위해 다양한 이취저감 방법 및 물질에 대해 검토한 후, 흔히 알려진 천연 탈취제 4종을 선정

- 베이킹 소다 : 베이킹 소다로 흔히 알려진 탄산수소나트륨(NaHCO_3)는 가장 많이 사용 되는 탈취 물질 중 하나로서, 약알칼리성 천연물질로 냄새분자를 중화시켜 휘발성 물질 및 중독성 화합물 제거에 효과적으로 알려져 있음
- 커피찌꺼기 : 커피 향을 내면서 탈취 기능을 발휘하지만, 곰팡이가 발생할 수 있어 건조 과정이 반드시 필요
- 녹차 : 우려낸 녹차 찌꺼기를 활용 가능하며, 탈취 성능도 탁월하다고 알려져 있다. 녹차 성분 중 카테킨이 우수한 탈취 효과가 있는 것으로 알려져 있으며, 다른 성분들 역시 폴리페놀 구조로 탈취 효과 및 항산화 효과가 있음
- 숯, 다공성 실리카, 활성탄, 돌가루 등: 다공질 구조로 냄새 분자의 흡착 기능이 탁월

- 본 연구에서는 선정한 탈취 물질 4종 중 김치 이취 제거에 최적 물질을 파악하고, 이를 김치 포장재에 적용 시켜 탈취 기능성 김치 포장소재를 개발하고자 함

나. 재료 및 방법

1) 재료

- 베이킹 소다는 탄산수소나트륨 99%, 명반 1%로 구성된 베이킹 소다를 Recipia, (주)청은에프엔비에서 구매하여 사용
- 커피찌꺼기는 커피원두 100%(콜롬비아산 70% 브라질산 10%, 에디오피아산 10%외) 콜롬비아 블렌드 원두가 사용되었으며, 롯데쇼핑(주)에서 구매하여 커피를 내리고 남은 찌꺼기를 24시간 이상 충분히 건조하여 사용
- 녹차는 “현미 지리산 가루녹차(녹차 70%, 현미 30%)“ 제품을 (주)동서식품에서

구매하여 사용

- 숯 분말은 “명작 참숯가루”를 주식회사한새에서 구매하여 사용하였으며, 300mesh 분말크기의 제품을 사용

2) 연구 수행 방법

① 모폴로지 및 입도크기

- 탈취물질에 대한 모폴로지를 알아보기 위해 FEI사의 Scanning Electron Microscope (Quanta 250) 이미지를 측정하였으며, 입도크기는 Mastersizer 2000 (Hydro 2000MU(A))를 사용하여 분석

② 전자코를 이용한 향기패턴 분석

- 탈취 물질에 따른 김치의 향기패턴은 전자코시스템(Centum tech, 모델명, 나라)을 이용하여 분석하였으며 믹서로 마쇄한 김치에 대한 분석 조건은 표 2과 같음

표 2. 전자코 분석 조건

| Parameters | Headspace analysis |
|-----------------------------|------------------------|
| Headspace generation | |
| Vial | 20 ml |
| Sample mass | 1 g |
| Incubation temperature | 50 °C |
| Incubation time | 15 min |
| Injector | |
| Injected volume | 2500 µl |
| Injection speed | 250 µl/s |
| Injector temperature | 200 °C |
| Injection duration | 15 s |
| Trap | |
| Trap initial temperature | 25 °C |
| Split | 10 ml/min |
| Trapping duration | 30 s |
| Trap final temperature | 240 °C |
| Colume temperature | |
| Initial isotherm | 40 °C (5 s) |
| Temperature program | 3 °C/s - 270 °C (30 s) |
| Acquisition duration | 112 s |
| Detector | |
| Detector temperature | 270 °C |
| Gain FID | 12 |
| Trap final temperature | 240 °C |

③ 아세트산에 대한 탈취시험

- 1차년도에 진행한 김치의 유기산 분석을 통해 김치의 숙성과정 중 lactic acid와 acetic acid가 증가하는 것을 확인하였으며, 이 중 김치의 이취는 휘발성 물질인 acetic acid에 기인하는 것을 확인

- 따라서, 본 연구에서는 선정된 4 가지 탈취물질의 acetic acid(아세트산)에 대한 탈취효과를 알아보기 위해 가스검지관법을 사용하여 분석하였으며, 자세한 시험 방법은 다음과 같음

■ 시험편 : 1.0 g

■ 가스백 : 5 L

■ 가스백 내 가스량 : 3 L

■ 측정시간 : 30분, 60분, 90분, 120분, 150분 경과 후

■ 초기농도 : 아세트산(50 ppm)

■ 탈취율(%) : $((C_b - C_s)/C_b) \times 100$

- C_b : Blank, n분 경과 후 시험가스백안에 남아 있는 시험가스의 농도

- C_s : 시료, n분 경과 후 시험가스백안에 남아 있는 시험가스의 농도

- 탈취물질의 고온·고압의 용융 및 압출 공정에서의 활용을 위해 기존 필름 제조 시 온도 및 시간과 동일하게 180℃에서 10분간 열처리 후 기존 물질과의 탈취율 변화를 비교 분석

④ GC/MS를 이용한 김치 내 휘발성 성분의 동정 및 정량을 통한 탈취능력 평가

- 탈취물질에 따른 김치 내 휘발성 성분의 변화를 확인하기 위해, 아무 것도 처리하지 않은 김치 시료와 탈취물질과 같이 보관한 김치시료를 비교 분석

- 이때, 시료의 준비는 김치 시료와 4종의 탈취 물질을 밀폐 용기 내에 넣어 24시간 보관 한 후 김치 내 휘발 성 성분 변화를 측정

- 김치 내 휘발성 성분은 마쇄한 김치시료 3.8 g를 취하여 IS(fluorobenzene) 100ppb 10 μ l를 각각 vial에 넣어 표 3의 조건하에서 분석

표 3. GC/MS 분석조건

| | |
|---|--|
| GC : Agilent Technologies (Agilent Tech, USA) 6890N GC system | |
| Column | Agilent J&W GC colume DB-5ms (30X0.25X0.25) |
| Inlet temp | 280 °C |
| Injection volume | 1 ml |
| Incubate temp | 70 °C (30 min) |
| Syringe temp | 90 °C |
| Split | 30 |
| Oven temp | 30 °C(10 min) → 100 °C(0 min) → 200 °C(2 min) 5 °C/min 25 °C/min |
| MS : LECO Pegasus IV (LECO, MI, USA) Time of flight mass spectrometry | |
| Ionization | Electron impact(EI) |
| Electron energy | -70eV |
| Electron multiplier voltage | 1750V |
| Ion source temp | 220 °C |

다. 연구 결과

1) 모폴로지 및 입도크기

- 모폴로지와 폴리머 내의 필러의 분산성은 다양한 물리적 성질에 영향을 준다. 특히, 열적 강도, 기계적 강도, 배리어성 등에 영향을 미치므로 중요한 요소 중 하나임 [7,8].
- 필름의 물성 향상을 위해서 탈취물질의 형상 및 크기는 중요한 인자가 되기 때문에 SEM 분석 및 입도 크기 분석을 실시하였으며 그림 1에 나타냄
- 표면특성 및 입도분석 결과 커피찌꺼기의 경우 평균 481.5 μ m로 필름 제조 시 고른 표면을 얻을 수 없어 적합하지 않다고 판단
- 베이킹 소다, 숯, 녹차의 경우 평균 입도크기가 약 50~140 μ m 으로 필름 제조 시 분산성이나 공정성 확보 등이 용이할 것으로 판단





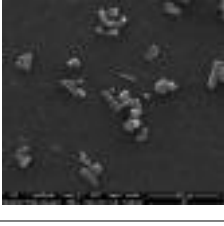
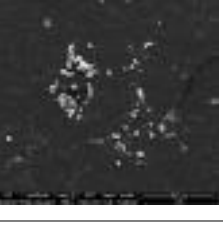


| | 베이킹 소다 | 숯 | 커피찌꺼기 | 녹차 |
|---------|---|---|--|---|
| 외관 |  |  |  |  |
| SEM |  |  |  |  |
| 평균 입도크기 | 137.4 μ m | 61.8 μ m | 481.5 μ m | 50.8 μ m |

그림 1. 탈취 물질 4 종의 표면특성 및 입도분석 결과

2) 전자코를 이용한 향기패턴 분석

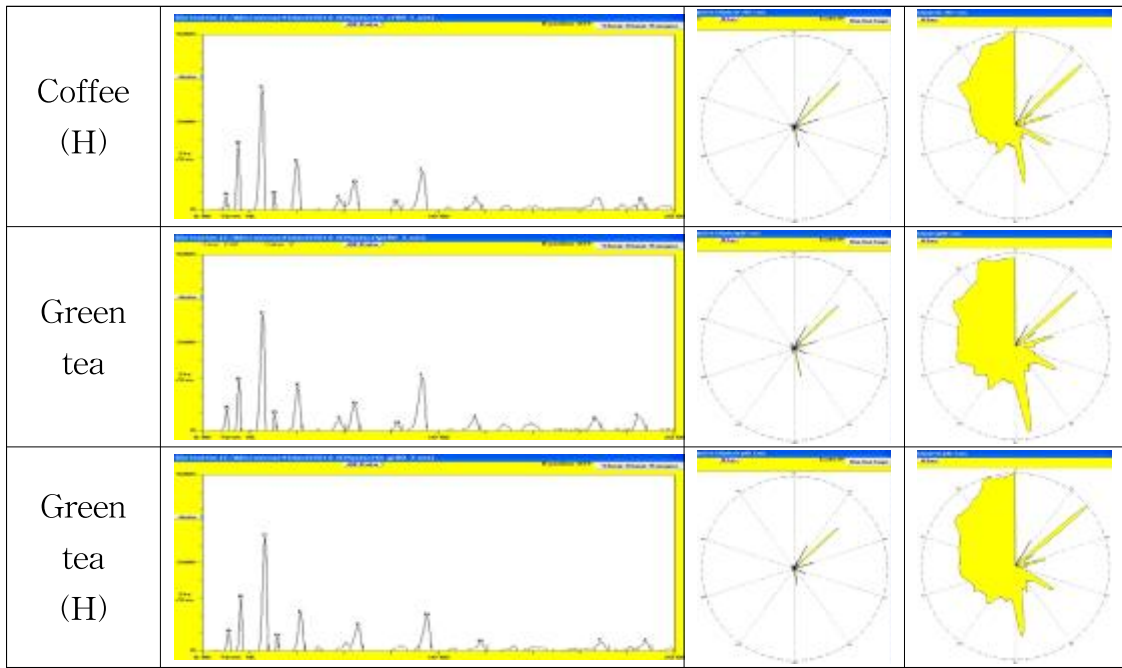
- 전자코는 인간의 후각 인지 체계를 모방한 패턴 인식 소프트웨어를 이용하여 냄새를 감별하는 장치로, GC 등과 같이 성분 하나하나를 분리하여 향을 분석하는 것이 아니라 인간이 감지하는 것처럼 제품에 배합된 전체의 향을 감지하는 특성이 있음 [9].
- 내장된 센서가 휘발성 물질과 반응하여 특징적 향기패턴 (냄새의 fingerprint)을 보여주므로 패턴을 그대로 비교하여 제품을 구분할 수 있음 [9].
- 따라서 전자코는 식품의 냄새분석에 간편하면서 유력한 수단이 될 수 있으며, 최근 각종 식품의 향기성분 분석, 식품의 품질관리 뿐 만 아니라 식품의 원산지 확인, 식품의 유통기간에 따른 향의 변화 등의 여러 분야에 활용 되고 있음 [10].
- 전자코 분석장치에 의한 탈취 물질에 따른 김치 향기성분의 분석결과는 표 4와 같으며, Derivative chromatogram, Polar derivative pattern, Polar frequency pattern으로 나타내었음
- Derivative chromatogram은 머무름 시간에 따라 센서로부터 얻어진 진동수의 변화를 미분하여 나타낸 크로마토그램

- Vapor print는 머무름 시간을 각변수(angular variables)로 전자코의 응답정도를 반경변수(radial variable)로 사용하여 초기의 머무름 시간으로부터 마지막 성분이 검출된 머무름 시간까지를 360° 원형모양으로 이미지화한 것
- Polar frequency pattern은 frequency 그래프를 Vapor Print로 이미지화한 것으로, 머무름 시간이 0초 일 때의 초기 값을 0°로, 마지막 머무름 시간의 성분을 360°로 나타낸 것이며 머무름 시간에 따라 센서로부터 얻어진 진동수의 변화를 herz 단위로 나타낸 패턴 이미지로, 개개의 성분의 농도에 따라 각기 다른 peak의 높이로 나타내어져 있음
- Polar derivative pattern은 frequency를 미분하여 나타낸 패턴 이미지
- 처리 전 김치시료(Blank)의 경우, 피크 모습이 여러 가지 휘발성분이 다량 발생한 것으로 보이며 이를 통해 이취가 심한 것을 짐작 할 수 있음
- 탈취물질 4종로 처리한 김치 시료의 경우, 피크가 전체적으로 감소하는 경향을 보였고, 일부 향기성분 패턴이 변화하는 모습을 보임
- 베이킹 소다의 경우, 열처리 전후 시료 모두 향기 강도의 변화가 보였으며, 특히 열처리 한 시료에서 큰 차이를 보임
- 숯은 열처리 전후 시료 모두 향기 강도에 큰 차이가 있었으며, 4 가지 탈취 물질 중 가장 큰 변화가 있었음
- 커피와 녹차 역시 열처리 유무에 관계없이 향기 강도에 차이를 보였다. 녹차는 4 가지 물질 중 가장 적은 변화를 보임
- 이를 통해, 4종의 탈취 물질 및 열처리한 시료 모두 처리 전 김치 시료와 비교하였을 때, 향기의 강도에 있어서 차이를 나타내었으며, 향기성분의 패턴에 있어서 큰 차이는 보이지 않는 것을 확인
- 하지만 특정 탈취물질로 처리하였을 때, 향기 강도의 변화가 크게 일어났다고 하더라도, 전자코의 경우 특정 peak가 나타내는 향이 어떤 성분인지 구체적으로 파악하지 못하므로, 실제 김치 이취 제거에 어떤 물질이 효과적인지 정량적인 평가는 불가능

- 따라서, 전자코 실험 결과를 통해 탈취물질 4종이 김치의 이취에 영향을 주는 것을 확인하였으나, 정량적인 분석을 위해 GC/MS 및 탈취시험을 추가 분석할 필요가 있음을 확인

표 4. 열처리 전후의 탈취물질 4종 및 김치시료의 향기패턴 분석

| Sample | Derivative chromatogram | Vapor print | |
|-----------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| | | Polar derivative pattern | Polar frequency pattern |
| Blank | | | |
| Baking soda | | | |
| Baking soda (H) | | | |
| Charcoal | | | |
| Charcoal (H) | | | |
| Coffee | | | |



3) GC/MS를 이용한 김치 내 휘발성 성분의 동정 및 정량을 통한 탈취능력 평가

- 김치의 휘발성냄새성분은 김치의 산미와 함께 김치의 관능적 특성에 가장 큰 영향을 미치는 요소 가운데 하나
- Hawer (2001)에 의하면 김치에서는 약 40종의 휘발성성분이 확인되었으며 대부분이 sulfide이었다. 이들 sulfides는 alkyl, allyl 및 alkyl allyl sulfide가 대부분이었으며 이들 물질은 배추에 함유된 sulfoxides, thioglucosides, sulfur-containing amino acids 그리고 sulfonium compound 등의 전구물질로부터 분리된 것으로 추정[1,2].
- 탈취 물질 4종의 첨가에 따른 김치의 주요한 휘발성냄새성분 7종 (ethanol, allyl mercaptan, methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, methyl trisulfide, diallyl disulfide) 및 기타 성분들의 변화는 표 5에 나타냄 [1,2].
- GC/MS를 통해 얻어진 peak area를 표준물질 (Benzene, fluoro-)의 peak area로 나누어 각 시료간의 차이를 비교 분석
- 김치의 주요한 휘발성 냄새성분의 분석결과를 보면, ethanol은 4 가지 탈취 물질 중 베이킹 소다로 처리한 시료에서만 감소
- 마늘로부터 유래한다고 알려져 있는 allyl mercaptan 성분은 3 가지 시료 모두

감소하였으나, 특히 숯으로 처리한 샘플에서 크게 감소하는 경향을 보였다. 커피의 경우 기존 시료보다 증가하는 경향

- methyl allyl sulfide 역시 3 가지 시료 모두 감소하였으나, 커피에서는 증가하는 경향
- dimethyl disulfid, methyl trisulfide, diallyl disulfide는 4 가지 탈취 물질 모두 효과가 있었으며, 그와 반대로 diallyl sulfide 에는 영향을 주지 못함
- 이를 통해, 김치의 휘발성분으로 알려져 있는 7가지 휘발 성분 중 3 가지 성분이 탈취 물질 종류와 상관없이 크게 감소하는 것을 확인하여 4 가지 탈취 물질이 김치의 이취 제거에 효과가 있을 것으로 판단
- 열처리한 탈취 물질 4종으로 처리한 김치의 주요 휘발성 냄새성분 7종 및 기타 성분들의 변화는 표 6에 나타냄
- 열처리 후 베이킹 소다, 숯, 녹차, 커피는 각각 3, 4, 2, 2개의 주요 성분을 감소시키는 것을 확인
- 그러나, 열처리 전후의 탈취 물질 모두 기존 김치 시료에서는 보이지 않았던 성분의 증가를 가져옴
- 특히 녹차의 경우 5 가지의 새로운 성분이 발견 되었으며, 커피는 9종이 발견
- 4 가지 탈취 물질 중, 녹차와 커피는 강한 향으로 인해 적용이 힘들다고 판단하여 베이킹 소다와 숯을 최적 물질로 선정
- 특히 베이킹 소다와 숯의 경우 7종의 휘발성 냄새 성분 중 6종에 효과가 있어 김치의 이취제거에 가장 적합하다고 판단

표 5. 탈취 물질 4종에 따른 김치 향기 성분 변화

(Unit : Peak area/Benzene, fluoro- peak area)

| NO | Compound name | RT ¹⁾ | MF ²⁾ | Sample | | | | |
|----|---------------|------------------|---------------------------------|--------|-------------|----------|--------|-----------|
| | | | | Blank | Baking soda | Charcoal | Coffee | Green tea |
| 1 | Ethanol | 115.0 | C ₂ H ₆ O | 40.35 | 32.43 | 43.42 | 52.55 | 57.20 |

| | | | | | | | | |
|----|---|--------|--|-------|-------|-------|------|-------|
| 2 | 1-Propanol | 145.6 | C ₃ H ₈ O | 13.04 | 15.36 | 10.96 | 3.96 | 20.26 |
| 3 | Allyl mercaptan | 165.8 | C ₃ H ₆ S | 1.49 | 1.31 | 0.30 | 2.31 | 0.88 |
| 4 | 2-Butanol, (R)- | 170.9 | C ₄ H ₁₀ O | 1.62 | 0.89 | 0.93 | 0.42 | 2.02 |
| 5 | Ethyl Acetate | 179.0 | C ₄ H ₈ O ₂ | 0.83 | 0.18 | - | 1.09 | 0.24 |
| 6 | Benzene, fluoro- | 246.4 | C ₆ H ₅ F | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 7 | Sulfide, allyl methyl | 280.2 | C ₄ H ₈ S | 0.91 | 0.39 | 0.15 | 1.32 | 0.27 |
| 8 | Carbamimidithioic acid, methyl ester | 286.6 | C ₂ H ₆ N ₂ S | 0.53 | 0.65 | - | - | - |
| 9 | Methyl thiolacetate | 288.1 | C ₂ H ₆ N ₂ S | - | - | 0.02 | 0.26 | 0.17 |
| 10 | n-Propyl acetate | 320.9 | C ₅ H ₁₀ O ₂ | 0.09 | 0.27 | - | 0.01 | 0.01 |
| 11 | Disulfide, dimethyl | 386.4 | C ₂ H ₆ S ₂ | 0.23 | 0.17 | 0.05 | 0.11 | 0.06 |
| 12 | Methallyl cyanide | 462.4 | C ₅ H ₇ N | - | - | - | 0.09 | - |
| 13 | S-Methyl propanethioate | 599.0 | C ₄ H ₈ OS | 0.01 | - | - | - | - |
| 14 | Diallyl sulfide | 843.5 | C ₆ H ₁₀ S | 0.07 | 0.22 | 0.06 | 0.46 | 0.10 |
| 15 | Propane, 1-(ethynylsulfinyl)- | 850.4 | C ₅ H ₈ OS | 1.04 | - | 0.16 | - | 0.33 |
| 16 | 4-Penten-2-one | 852.0 | C ₅ H ₈ O | - | - | - | 0.33 | - |
| 17 | 5-Cyano-1-pentene | 864.4 | C ₆ H ₉ N | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.10 | 0.01 |
| 18 | Ethanethioic acid, S-(1-methylethyl) ester | 890.5 | C ₅ H ₁₀ OS | 0.12 | - | - | - | - |
| 19 | Ethanethioic acid, S-propyl ester | 892.4 | C ₅ H ₁₀ OS | - | 0.18 | 0.01 | 0.03 | 0.02 |
| 20 | 1-(1-Propenylthio)propane | 897.5 | C ₆ H ₁₂ S | - | - | - | 0.01 | - |
| 21 | 1,3-Dithiane | 1023.8 | C ₄ H ₈ S ₂ | 0.11 | - | - | - | 0.02 |
| 22 | Disulfide, methyl 2-propenyl | 1025.4 | C ₄ H ₈ S ₂ | - | 0.16 | 0.02 | 0.20 | - |
| 23 | Allyl thiopropionate | 1134.4 | C ₆ H ₁₀ OS | 0.02 | - | - | - | - |
| 24 | Dimethyl trisulfide | 1163.1 | C ₂ H ₆ S ₃ | 0.01 | - | - | - | - |
| 25 | 1-Butene, 4-isothiocyanato- | 1203.1 | C ₅ H ₇ NS | - | - | - | 0.06 | - |
| 26 | Heptane, 2,2,4,6,6-pentamethyl- | 1225.4 | C ₁₂ H ₂₆ | 0.01 | - | - | 0.05 | 0.02 |
| 27 | Diallyl disulphide | 1425.1 | C ₆ H ₁₀ S ₂ | 0.03 | 0.02 | - | - | 0.01 |
| 28 | Hexanoic acid, 1-cyclopentylethyl ester | 1427.5 | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ | - | - | - | 0.24 | - |
| 29 | 1-Propene, 1-(methylthio)-, (E)- | 1515.2 | C ₄ H ₈ S | 0.01 | - | - | - | 0.01 |
| 30 | Trisulfide, methyl 2-propenyl | 1516.2 | C ₄ H ₈ S ₃ | - | - | - | 0.02 | - |
| 31 | Benzoic acid | 1533.4 | C ₇ H ₆ O ₂ | - | 0.02 | 0.01 | - | 0.00 |
| 32 | Camphene | 1674.1 | C ₁₀ H ₁₆ | 0.20 | 0.01 | 0.01 | 0.39 | 0.27 |
| 33 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester | 1744.6 | C ₁₆ H ₂₂ O ₄ | - | - | - | - | 0.01 |
| 34 | Phthalic acid, hex-3-yl isobutyl ester | 1744.5 | C ₁₈ H ₂₆ O ₄ | - | - | 0.01 | - | - |
| 35 | Ethanone, 2,2-dimethoxy-1,2-diphenyl- | 1769.6 | C ₁₆ H ₁₆ O ₃ | - | - | - | - | 0.01 |

¹⁾Retention time, ²⁾Molecular formula

표 6. 열처리한 탈취 물질 4종에 따른 김치 향기 성분 변화

(Unit : Peak area/Benzene, fluoro- peak area)

| NO | Compound name | RT ¹⁾ | MF ²⁾ | Sample | | | | |
|----|---|------------------|--|--------|-------------|----------|--------|-----------|
| | | | | Blank | Baking soda | Charcoal | Coffee | Green tea |
| 1 | Ethanol | 115.0 | C ₂ H ₆ O | 40.35 | 105.73 | 43.82 | 57.75 | 58.85 |
| 2 | 1-Propanol | 145.6 | C ₃ H ₈ O | 13.04 | 38.28 | 2.97 | 3.67 | 4.24 |
| 3 | Allyl mercaptan | 165.8 | C ₃ H ₆ S | 1.49 | 1.21 | 1.75 | 1.83 | 2.41 |
| 4 | 2-Butanol, (R)- | 170.9 | C ₄ H ₁₀ O | 1.62 | 2.02 | 0.44 | 1.42 | 1.97 |
| 5 | Ethyl Acetate | 179.0 | C ₄ H ₈ O ₂ | 0.83 | 0.75 | 1.00 | 0.33 | 0.67 |
| 6 | Benzene, fluoro- | 246.4 | C ₆ H ₅ F | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 7 | Sulfide, allyl methyl | 280.2 | C ₄ H ₈ S | 0.91 | 1.16 | - | 1.02 | 1.44 |
| 8 | Carbamimidithioic acid, methyl ester | 286.6 | C ₂ H ₆ N ₂ S | 0.53 | - | - | - | - |
| 9 | Methyl thiolacetate | 288.1 | C ₂ H ₆ N ₂ S | - | 0.76 | 0.16 | 0.08 | 0.30 |
| 10 | n-Propyl acetate | 320.9 | C ₅ H ₁₀ O ₂ | 0.09 | - | 0.01 | - | - |
| 11 | Disulfide, dimethyl | 386.4 | C ₂ H ₆ S ₂ | 0.23 | 0.09 | 0.05 | 0.113 | 0.25 |
| 12 | Methallyl cyanide | 462.4 | C ₅ H ₇ N | - | 0.33 | 0.09 | 0.06 | - |
| 13 | S-Methyl propanethioate | 599.0 | C ₄ H ₈ OS | 0.01 | 0.06 | - | - | - |
| 14 | Diallyl sulfide | 843.5 | C ₆ H ₁₀ S | 0.07 | - | 0.28 | 0.35 | 0.47 |
| 15 | Propane, 1-(ethynylsulfanyl)- | 850.4 | C ₅ H ₈ OS | 1.04 | 0.20 | 0.24 | 0.28 | 0.35 |
| 16 | 4-Penten-2-one | 852.0 | C ₅ H ₈ O | - | 1.01 | - | - | - |
| 17 | 5-Cyano-1-pentene | 864.4 | C ₆ H ₉ N | 0.01 | - | 0.09 | 0.11 | 0.13 |
| 18 | Ethanethioic acid, S-(1-methylethyl) ester | 890.5 | C ₅ H ₁₀ OS | 0.12 | 0.03 | - | - | - |
| 19 | Ethanethioic acid, S-propyl ester | 892.4 | C ₅ H ₁₀ OS | - | - | 0.01 | 0.02 | 0.04 |
| 20 | 1-(1-Propenylthio)propane | 897.5 | C ₆ H ₁₂ S | - | 0.13 | - | - | - |
| 21 | 1,3-Dithiane | 1023.8 | C ₄ H ₈ S ₂ | 0.11 | - | - | - | - |
| 22 | Disulfide, methyl 2-propenyl | 1025.4 | C ₄ H ₈ S ₂ | - | 0.15 | 0.13 | 0.24 | 0.27 |
| 23 | Allyl thiopropionate | 1134.4 | C ₆ H ₁₀ OS | 0.02 | 0.04 | - | - | - |
| 24 | Dimethyl trisulfide | 1163.1 | C ₂ H ₆ S ₃ | 0.01 | 0.01 | - | - | - |
| 25 | 1-Butene, 4-isothiocyanato- | 1203.1 | C ₅ H ₇ NS | - | - | 0.04 | 0.06 | 0.07 |
| 26 | Heptane, 2,2,4,6,6-pentamethyl- | 1225.4 | C ₁₂ H ₂₆ | 0.01 | - | 0.03 | - | 0.08 |
| 27 | Diallyl disulphide | 1425.1 | C ₆ H ₁₀ S ₂ | 0.03 | 0.03 | - | 0.24 | - |
| 28 | Hexanoic acid, 1-cyclopentylethyl ester | 1427.5 | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ | - | - | - | - | - |
| 29 | 1-Propene, 1-(methylthio)-, (E)- | 1515.2 | C ₄ H ₈ S | 0.01 | - | - | - | 0.03 |
| 30 | Trisulfide, methyl 2-propenyl | 1516.2 | C ₄ H ₈ S ₃ | - | 0.01 | 0.02 | 0.02 | - |
| 31 | Benzoic acid | 1533.4 | C ₇ H ₆ O ₂ | - | - | - | - | - |
| 32 | Camphene | 1674.1 | C ₁₀ H ₁₆ | 0.20 | 0.01 | 0.01 | 0.94 | - |
| 33 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester | 1744.6 | C ₁₆ H ₂₂ O ₄ | - | 0.01 | - | - | - |
| 34 | Phthalic acid, hex-3-yl isobutyl ester | 1744.5 | C ₁₈ H ₂₆ O ₄ | - | - | - | - | - |
| 35 | Ethanone, 2,2-dimethoxy-1,2-diphenyl- | 1769.6 | C ₁₆ H ₁₆ O ₃ | - | - | - | - | - |

¹⁾Retention time, ²⁾Molecular formula

4) 아세트산에 대한 탈취시험

- 김치는 숙성이 진행됨에 따라 상큼한 신맛과 특유의 냄새가 생기고 이는 김치의 숙성과정 중 생성되는 유기산 함량의 증가에 큰 영향을 받음
- 김치의 숙성과정 중의 유기산의 변화를 보면, 유기산을 생성하는 균들은 성질과 그 생리작용이 다르므로 숙성조건, 즉 배합원료의 종류, 숙성온도와 시기 및 소금의 농도에 따라 발효과정 중에 번식하는 균의 종류와 수요가 다르고, 양분의 소비상태 및 생성된 유기산의 종류와 양도 달라 짐 [11].
- 김치가 발효되기 이전에는 유기산이 free acid의 형태보다는 salt form으로 많이 존재하며, 충분한 발효에 의해 free acid의 함량이 증가한다고 보고됨 [11].
- 1차 년도에 분석한 유기산 분석 결과, 발효 시에는 모든 유기산이 유리된 형태로 생성되며, 비휘발성 유기산 lactic acid와 휘발성 유기산 acetic acid는 충분한 발효과정이 진행되면서 생성되는 반면에 다른 유기산들은 충분히 발효가 일어나기 이전에 이미 상당량 존재하는 것으로 사료됨
- 김치의 여러 휘발성 유기산 들 중 acetic acid는 hererofermentative lactic acid bacteria인 *Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobacillus brevis* 등에 의해 생성 [11].
- 본 연구에서는, 김치의 숙성과정 중 생성 되는 유기산 중 휘발성 성분인 acetic acid의 증가로 인하여 김치의 신맛 및 냄새에 영향을 주었다고 판단
- 따라서, 탈취물질 4 종이 김치의 이취 제거에 효과가 있는 지를 확인하기 위하여 아세트산을 표준물질로 하여 탈취시험을 실시
- 탈취시험은 가스검지관법으로 시행하였으며, 탈취물질 4 종 및 이를 열처리한 시료의 시간에 따른 탈취율 변화는 표 7에 나타냄
- 분석결과, 베이킹 소다의 경우 열처리 전에는 시험 시작 후 150분 경과 후 86.3%의 탈취율을 보였으나, 열처리 후 탈취율이 증가하여 30분경과 후부터 95% 이상의 높은-탈취율을 보였으며 특히 90분부터는 99.9% 이상의 우수한 탈취율을 보임

- 숯의 경우 열처리와 관계없이 모두 99.9% 이상의 높은 탈취율을 보임
- 고온·고압의 압출공정과 동일하게 열처리 후 실험 시 천연물질인 녹차와 커피찌꺼기의 경우 탈취기능이 저하됨을 확인
- 아세트산에 대한 탈취효과 분석을 통해 숯과 베이킹 소다가 김치의 이취 제거에 효과가 있을 것으로 판단하였으며, 특히 베이킹 소다의 경우 열처리가 탈취효과를 증가 시키는 것을 확인

표 7. 탈취 물질 4 종의 시간에 따른 탈취율 변화

| Sample | Deodorization function(%) | | | | | |
|-----------------|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0min | 30min | 60min | 90min | 120min | 150min |
| Baking soda | 0 | 31.3±1.3 | 61.3±3.8 | 70.0±5.0 | 81.3±1.3 | 86.3±1.3 |
| Baking soda (F) | 0 | 95.0±0.0 | 97.5±2.9 | >99.9±0.0 | >99.9±0.0 | >99.9±0.0 |
| Charcoal | 0 | >99.9±0.0 | >99.9±0.0 | >99.9±0.0 | >99.9±0.0 | >99.9±0.0 |
| Charcoal(F) | 0 | >99.9±0.0 | >99.9±0.0 | >99.9±0.0 | >99.9±0.0 | >99.9±0.0 |
| Coffee | 0 | 19.2±2.0 | 24.0±1.0 | 32.7±0.0 | 36.5±2.0 | 47.1±1.0 |
| Coffee(F) | 0 | 15.2±3.2 | 24.3±4.3 | 30.4±6.4 | 32.3±6.4 | 38.4±0.4 |
| Green tea | 0 | 58.0±2.0 | 71.0±1.0 | 79.0±1.0 | 80.0±0.0 | 82.0±2.0 |
| Green tea(F) | 0 | 60.4±0.4 | 68.3±1.7 | 74.3±1.8 | 78.2±1.8 | 80.2±0.2 |

라. 결론 및 활용

- 검토한 4종의 물질 중 탈취 효과는 숯과 베이킹 소다가 가장 효과가 좋게 나타남
- 하지만, 숯의 경우 식품 첨가 시 안전성 문제가 있으며, 색상 및 가루날림 등으로 인해 공정성 확보가 어려워 **베이킹 소다가 김치포장 적용 시 적합할 것으로 판단**

표 8. 천연 탈취물질 4종의 물성평가 및 최적 물질 파악

| | 베이킹소다 | 숯 | 커피찌꺼기 | 녹차 |
|---------------------------|---|---|--|---|
| 외관 |  |  |  |  |
| SEM |  |  |  |  |
| 평균 입도크기 | 137.4 μ m | 61.8 μ m | 481.5 μ m | 50.8 μ m |
| 색상 | White | Black | Brown | Green |
| GC/MS | 김치 이취성분 7종 중 6종 감소 | 김치 이취성분 7종 중 6종 감소 | 김치 이취성분 7종 중 5종 감소 | 김치 이취성분 7종 중 3종 감소 |
| GC/MS <열처리 후> | 김치 이취성분 7종 중 3종 감소 | 김치 이취성분 7종 중 4종 감소 | 김치 이취성분 7종 중 2종 감소 | 김치 이취성분 7종 중 2종 감소 |
| 전자코 | 향기패턴: 변화X 향기강도: 변화O | 향기패턴: 변화X 향기강도: 변화O | 향기패턴: 변화X 향기강도: 변화O | 향기패턴: 변화X 향기강도: 변화O |
| 전자코 <열처리 후> | 향기패턴: 변화X 향기강도: 변화O | 향기패턴: 변화X 향기강도: 변화O | 향기패턴: 변화X 향기강도: 변화O | 향기패턴: 변화X 향기강도: 변화O |
| 탈취시험 (아세트산) | 86.3% | 99.9% | 47.1% | 82% |
| 탈취시험 (아세트산) <열처리 후> | 99.9% | 99.9% | 38.4% | 80.2% |
| 기타 | | 식품첨가 시 안전성 문제 | | |
| 결론 | 최종선정 | | | |

2. 탈취제 적용 소재의 냄새 중화도 측정 연구

가. 베이킹 소다의 용융·압출 공정 적용 가능성 평가

1) 연구개요

- 베이킹 소다로 흔히 알려진 탄산수소나트륨(NaHCO_3)는 가장 많이 사용 되는 탈취 물질 중 하나로서, 약알칼리성 천연물질로 냄새분자를 중화시켜 휘발성 물질 및 중독성 화합물 제거에 효과적으로 알려져 있음 [12,13].

- 베이킹 소다는 백색 분말 형태로 일상생활에서 세척, 탈취, 발효, 중화, 소화 등에 폭넓게 사용 할 수 있는 천연 미네랄 물질
- 유기화합물의 경우, 높은 탈취 효과를 지니고 있지만 식품에 전이 되어 안정성 문제를 일으킬 수 있기 때문에, 소비자들에게 안전하고, 친환경적인 이미지를 부여하기 위해서 천연 물질에 대한 연구가 많이 이루어짐
- 하지만, 천연 물질의 경우 친환경성, 안정성 등 다양한 장점에도 불구하고 고온에서의 성능 저하로 인해 용융 및 압출 공정에서 사용이 제한되어져 왔으며, 특히 패키징 적용을 위해선 내열성, 식품 접촉 시 용해성, 기능 지속성 등의 물성 확인이 필요
- 일반적으로 가공온도는 기능성 물질의 항균성·항산화성과 같은 성능발현과 밀접한 연관이 있음
- 압출 및 사출 시에 열안정성이 낮아 휘발성이 커서 많은 함량이 필요하고, 별도의 공정이 추가 필요하여, 경제성이 낮으며, 다양한 포장분야로의 적용에 어려움이 있음
- 따라서, 본 연구에서는 베이킹 소다의 열분해에 따른 탈취율 변화를 분석 하고 기능이 지속적으로 발현 할 수 있는 최적 공정온도를 파악하고자 함

2) 재료 및 방법

가) 재료

- 베이킹 소다는 탄산수소나트륨 99%, 명반 1%로 구성된 베이킹 소다를 Recipia, (주)청은에프엔비에서 구매하여 사용

나) 연구수행 방법

① 전처리

- 용융 및 압출 공정에서의 열분해로 인한 기능성 소실을 확인하기 위해 일반적인 압출 온도 및 공정 시간과 비슷한 환경으로 열처리를 해줌
- 퍼니스를 사용하여 180℃에서 10분동안 열처리 한 후 실험에 사용하였으며, 열처리(Heating)한 샘플의 경우 (H)로 표기하여 구분

② 모폴로지

- 베이킹 소다의 모폴로지를 확인하기 위하여, SEM 이미지와 Particle size analyzer가 사용
- FEI사의 Scanning Electron Microscope (Quanta 250)을 이용하여 분석하였으며, platinum(Pt)로 박막 코팅 한 후 측정
- 입도 크기는 Mastersizer 2000 (Hydro 2000MU(A))를 사용하여 측정

③ 화학적 구조분석

- 일반적으로 FT-IR 분석의 경우 특정 피크의 생성 유무, 피크의 세기, 그리고 피크의 이동을 통해서 합성 및 상호작용을 확인할 수 있으며, 다양한 방법으로 변형시킨 물질의 제조확인을 위해 사용
- 열처리를 통해 화학적 변화가 일어났는지를 알아보하고자 FT-IR 분석을 실시
- 이에 본 연구에서는, 베이킹 소다의 열처리 전 후 화학적 구조 변화를 통해 열 분해 반응이 일어났는지를 확인하고자 NICOLET iS50 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) (Thermo Fisher Scientific Inc., USA)를 이용하여 4000 ~ 400 cm^{-1} 의 범위에서 측정

④ 열적 특성 분석

- 베이킹 소다의 열적 특성을 분석하고자 METTLER TOLEDO사의 Analyzer TGA/DSC 1 을 이용하여 승온 속도 20°C/min, 질소 환경 하에서 측정

⑤ 탈취효과 분석

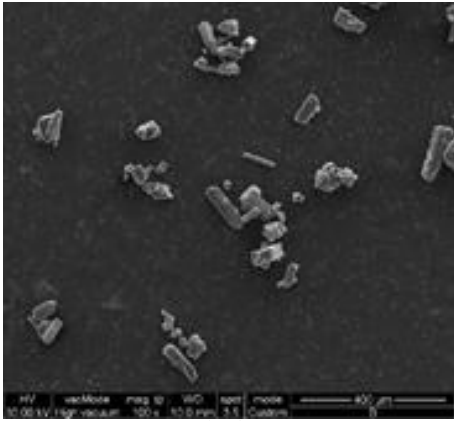
- Acetic acid(아세트산)에 대한 탈취효과를 알아보기 위해 가스검지관법을 사용하여 분석

3) 연구 결과

가) 모폴로지

- 모폴로지와 폴리머 내의 필러의 분산성은 다양한 물리적 성질에 영향을 준다. 특히, 열적 강도, 기계적 강도, 배리어성 등에 영향을 미치므로 중요한 요소 중 하나 [7,8].

- 베이킹 소다의 형태학적 특징은 그림 2에 나타내었으며, 이를 통해 베이킹 소다가 원통형의 형태 및 균일한 입도 크기 $137.4\mu\text{m}$ 를 가지는 것을 확인



(A)



(B)

그림 2. 베이킹소다 SEM image(A) 와 Photograph(B)

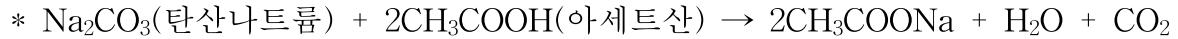
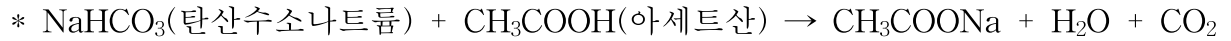
나) 베이킹 소다의 열분해

- 일반적으로 가공온도는 기능성 물질의 성능발현과 밀접한 연관이 있다. 가장 많이 이용되는 압출 공정은 그 온도 조건이 높기 때문에 가공 과정에서 첨가되는 기능성 물질의 성능발현이 소실됨 [14,15,16].
- 베이킹 소다의 용융·압출 공정 적용 가능성을 확인하고 최적 공정 온도를 설정하기 위하여 TGA&DSC을 사용하여 열분석을 실시하였으며, 그 결과를 그림 3 와 그림 4에 나타냄
- 베이킹 소다는 $90\text{--}100^\circ\text{C}$ 와 $120\text{--}120^\circ\text{C}$ 에서 2-step 열분해 패턴을 보였으며, 134.2°C 에서 3% 중량감소가 일어나는 것을 확인하였으며, Tm은 173.2°C 로 나타났다
- 일반적으로 탄산수소나트륨 (베이킹소다)은 $100\text{--}180^\circ\text{C}$ ($373\text{--}453\text{K}$)에서 열분해에 의해 탄산나트륨과 물, 이산화탄소로 분해된다고 알려져 있으며, 시간과 온도 모두 영향을 주는 것으로 알려짐 [17,18].



- 탄산수소나트륨과 탄산나트륨은 아세트산과 반응하여 아세트산나트륨과 물, 이

산화탄소를 생성 [17,18].



- 따라서, 베이킹 소다 (탄산수소나트륨)가 용융 및 압출 공정에서 탄산나트륨으로 열분해가 일어나며, 아세트산과 더 많은 반응을 할 수 있어 김치의 이취 제거에 효과 적일 것으로 예상
- 이를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 통해 화학적 구조 변화가 일어나는지 확인하였다. 이를 위해, 일반적인 용융 및 압출 공정과 비슷한 온도 및 시간으로 열처리한 시료 및 무처리 시료를 비교 분석
- 분석 결과는 그림 3에 나타내었다. 열처리 전 베이킹 소다(탄산수소나트륨)에서 3425, 3042, 2900, 2500, 2045, 1900, 1669, 1410, 1240, 1016, 1000, 979, 838, 653, 642 cm^{-1} 피크가 확인
- 열처리 후 베이킹 소다에서는 sodium carbonate의 대표적인 피크인 2500, 1770, 1413, 878, 851, 700 cm^{-1} 피크가 발견 [19].
- 이를 통해, 베이킹 소다가 용융 및 압출 공정에서 열분해를 통해 sodium carbonate로 바뀌는 것을 확인
- 일반적으로 가공온도는 기능성 물질의 항균성·항산화성과 같은 성능발현과 밀접한 연관이 있으며, 가장 많이 이용되는 압출 공정은 그 온도 조건이 높기 때문에 가공 과정에서 첨가되는 기능성 물질의 성능발현이 소실
- 그러나, 일반적인 물질과 달리 베이킹 소다의 경우 50 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도범위부터 탄산수소나트륨(NaHCO_3)에서 탄산나트륨(Na_2CO_3)로 열분해를 통해 분해되며, 분자 당 아세트산 제거 효과가 더 높아 탈취율이 증가
- 이는 앞서 분석한 아세트산에 대한 탈취효과 분석결과, 열처리 시 탈취효과가 증가했던 분석 결과와도 일치하여 베이킹 소다 (탄산수소나트륨)이 고온·고압의 용융 및 압출 공정에 적합할 것으로 판단

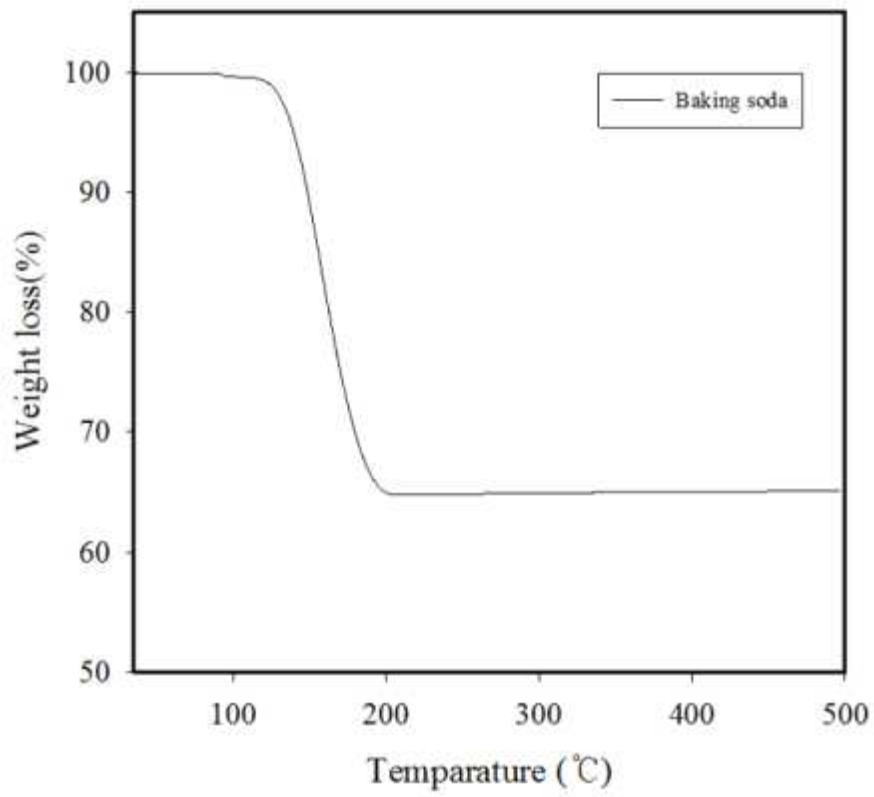


그림 3. TGA

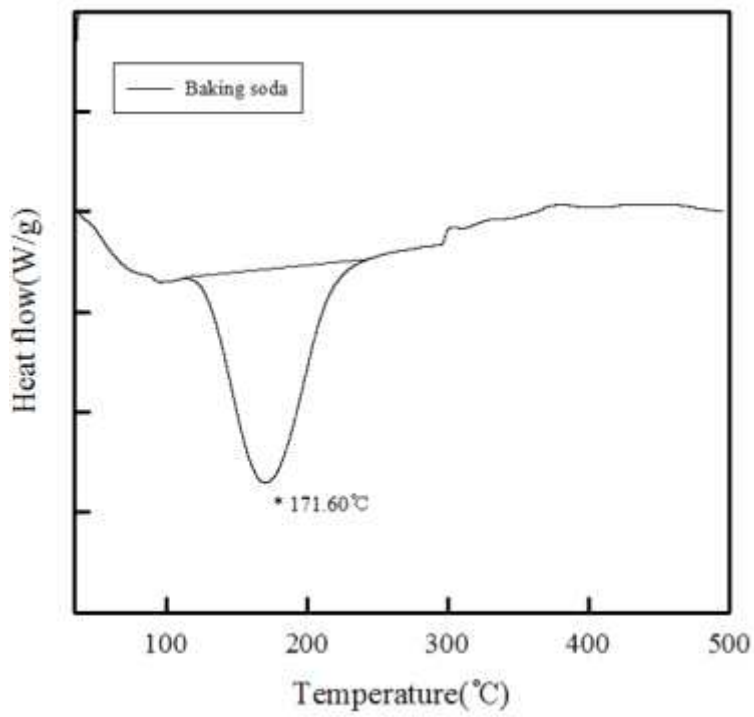


그림 4. DSC

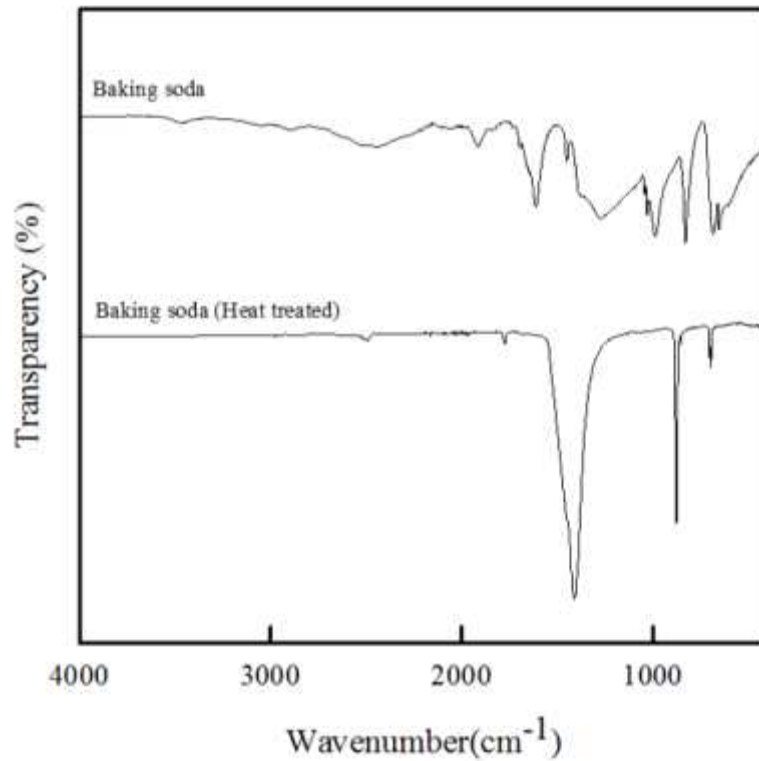


그림 5. 베이킹 소다의 열처리 전 후 화학적 구조분석

표 9. 베이킹소다의 열적 특성

| Sample code | Thermal properties | | | | | |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | T _{1%} (°C) ^a | T _{3%} (°C) ^b | T _{5%} (°C) ^c | T _{10%} (°C) ^d | T _g (°C) ^e | T _m (°C) ^f |
| Baking soda | 124.8±1.3 | 134.2±0.9 | 139.4±0.8 | 148.2±1.0 | 93.3±1.1 | 173.2±2.0 |

All values are mean ± S.D.

^{a,b,c,d} Temperatures at 1, 3, 5 and 10% weight loss of sample, respectively

^{e,f} Temperatures at glass transition(T_g)andmeltingpoint(T_m),respectively

다) 탈취효과

- 베이킹 소다의 아세트산에 대한 탈취효과는 가스 검지관 법을 사용하여 측정하였으며 표 10에 나타냄
- 열처리에 상관없이 시간에 따라 증가하는 추세를 보였으며, 측정 종료 시에 탈취율은 열처리한 베이킹 소다가 99.9%로 열처리 전 86.3%에 비해 증가하는 경향

- 특히, 열처리한 시료의 경우 측정 초기부터 95% 이상의 높은 탈취율을 보여 짧은 시간 동안에도 김치의 이취를 제거할 수 있을 것으로 판단

표 10. 탈취 물질 4 종의 시간에 따른 탈취율 변화

| Sample | Deodorization function(%) | | | | | |
|-----------------|---------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0min | 30min | 60min | 90min | 120min | 150min |
| Baking soda | 0 | 31.3±1.3 | 61.3±3.8 | 70.0±5.0 | 81.3±1.3 | 86.3±1.3 |
| Baking soda (H) | 0 | 95.0±0.0 | 97.5±2.9 | >99.9±0.0 | >99.9±0.0 | >99.9±0.0 |

4) 결론 및 활용

- 최적 물질로 선정된 베이킹 소다의 포장재 적용 가능성을 확인하기 위하여, 구조 분석 및 열적 특성 분석을 실시
- 아세트산에 대한 화학적 구조 분석 및 열분석 결과를 통해, 베이킹 소다(탄산수소나트륨)는 탄산나트륨으로 열분해 되는 것을 확인
- 용융 및 압출 공정과 비슷한 환경에서 열처리 후 탈취율을 비교한 결과, 열처리 후의 샘플이 더 높은 탈취율
- 특히, 열처리 후의 베이킹 소다의 경우 측정 초기부터 95% 이상의 높은 탈취율을 보여 짧은 시간 동안에도 김치의 이취를 제거할 수 있을 것으로 판단
- 따라서, 베이킹 소다의 경우 일반적인 용융·압출 공정이나 사출 공정에 적용할 경우 열처리를 통해 기능이 소실되는 일반적인 천연물질과 달리, 더 높은 탈취율을 보일 것으로 판단

나. 탈취기능성 마스터배치 및 탈취필름 개발

1) 연구개요

- 고농도의 마스터배치(M/B)의 경우 압출이나 사출 등의 방법으로 가공 성형하는 플라스틱 제품에 대한 특수한 기능을 효율적으로 발현할 뿐만 아니라 분산성 및 작업성을 확보하는 장점이 있음
- 또한, 고농도 (수십%)의 M/B를 제조한 다음 포장소재에 적정량 (수%)으로 혼합시켜 다양한 적용제품군에 맞게 기능이 발현 가능
- 본 연구에서는 아세트산에 대한 탈취효과가 및 열적 특성이 확보된 베이킹 소

다를 이용하여 고농도의 M/B 및 필름 개발을 실시

- 베이킹 소다의 내열성 및 온도에 따른 탈취효과 실험을 바탕으로 폴리머의 가공온도, 폴리머의 MI를 최적화하였으며, 폴리머 내 베이킹 소다의 분산성 및 작업성을 검토

2) 재료 및 방법

가) 재료

- 베이킹 소다는 탄산수소나트륨 99%, 명반 1%로 구성된 베이킹 소다를 Recipia, (주)청은에프엔비에서 구매하여 사용
- LDPE(Low density polyethylene)은 SKY GREEN PN200을 SK 케미칼에서 구입하여 사용하였으며, MFI(Melt flow index) 3.0g/10min을 사용

나) 연구 수행 방법

① 탈취 기능성 마스터 배치 및 필름 제조

- 본 연구에서는 앞서 확보한 최적 탈취물질(베이킹 소다)의 폴리머내 분산성 및 혼화성 향상을 위하여 범용 폴리머(LDPE)를 활용하여 탈취 기능성 마스터배치(이하 M/B) 및 복합필름 6종을 제조하였으며, 최적 공정조건을 확보
- Twin screw extruder 배럴 (barrel)의 압력은 29.0 kgf/cm²이며, 온도는 Header 175 °C, Zone1~5 (Metering and Compression Zone) 175 °C, Zone 6 (Metering and Compression Zone) 140 °C, Zone 7 (Feed Zone)에서 100 °C의 조건으로 20% 마스터배치를 제조 한 후, 이를 희석하여 복합필름을 제조
- 베이킹 소다 함량에 따른 복합필름의 물성을 확인하기 위해서 대조군 필름과 4 조성의 Baking soda+LDPE 복합필름을 (주)바우테크사의 Twin screw extruder system을 이용하여 제조하였고 이때 온도는 마스터배치 제조 온도와 동일
- Baking soda와 LDPE를 2:8 비율로 혼합하여 고농도 마스터배치(base polymer(BP)로 칭함)를 제조
- 필름 제조를 위해서 Twin screw extruder를 사용하였고, 대조 필름으로 사용하

기 위하여 100% LDPE 필름을 제조

- Baking soda와 LDPE를 2:8 비율로 혼합하여 제조된 고농도 마스터배치(base polymer(BP)로 칭함)를 희석시켜서, 1%, 3%, 5%, 10% baking soda 함유 복합 필름으로 제조하였다. 조성비는 표 11에 나타냄
- $70 \pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께로 Baking soda+LDPE의 복합필름을 제조하였다. 필름의 두께는 Mitutoyo사의 Digimatic Micrometer로 확인

표 11. Baking soda+LDPE 복합필름의 조성

| Sample code | Base polymer(g, baking soda+LDPE) | LDPE(g) | TOTAL(g) |
|-------------|--------------------------------------|---------|----------|
| 0% BP | 0 | 400 | 400 |
| 1% BP | 4 | 396 | 400 |
| 3% BP | 12 | 388 | 400 |
| 5% BP | 20 | 380 | 400 |
| 10% BP | 40 | 360 | 400 |

② 필름 제조 확인을 위한 구조분석

- 제조한 복합필름의 폴리머와 베이킹 소다의 상호작용을 확인하기 위하여 NICOLET iS50 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) (Thermo Fisher Scientific Inc., USA)를 이용하여 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 측정

③ 아세트산에 대한 탈취시험

- 제조한 탈취필름의 acetic acid(아세트산)에 대한 탈취효과를 알아보기 위해 가스검지관법을 사용하여 분석하였으며, 자세한 시험방법은 다음과 같음

■ 시험편 : $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 시험편 5장

■ 가스백 : 5 L

■ 가스백 내 가스량 : 3 L

■ 측정시간 : 30분, 60분, 90분, 120분, 150분 경과 후

■ 초기농도 : 아세트산(50 ppm)

■ 탈취율(%) : $((C_b - C_s)/C_b) \times 100$

- C_b : Blank, n분 경과 후 시험가스백안에 남아 있는 시험가스의 농도

- C_s : 시료, n분 경과 후 시험가스백안에 남아 있는 시험가스의 농도

④ 복합필름에 대한 관능평가

- 제조한 필름은 10×10cm²로 잘라 관능검사에 사용하였다. 관능검사패널은 연구소 내에서 패널 15명을 선정하여 본 검사에 참여하도록 함
- 여러 개의 샘플을 제공하여 각각에 대한 느낌강도를 여러 개의 항목 가운데서 선택하도록 요구하는 척도인 항목척도를 이용하였고, 전체적인 기호도는 선호도를 점수화 하여 나타냄
- 평가항목은 투명도, 색의 명확도(흰정도), 플라스틱 (첨가) 냄새, 표면의 거친정도, 필름의 딱딱한 정도, 전체적인 기호도를 실시
- 9점 항목 척도를 이용하였으며 전체적인 기호도는 주관적으로 평가하였고, 나머지 항목들은 객관적 평가를 실시

⑤ 기계적 강도

- 제조한 복합필름의 베이킹 소다 함량에 따른 기계적 강도(인장강도)를 확인하기 위하여 Instron 3366 (Instron Engineering Corp., USA)를 이용하여 ISO 1924 규격에 따라 인장강도를 분석하였으며, 속도 100 mm/min, 표점 거리 100 mm, 폭 10 mm로 실험을 실시

⑥ 김치 포장 적용 시 안전성 검증을 위한 용출시험

- 식품공전에 따르면, 기구 및 용기·포장은 물리적 또는 화학적으로 내용물이 오염되기 쉬운 구조이면 안 됨
- 복합필름의 안전성 및 포장 필름으로서의 적용가능성을 알아보기 위해 <식품공전 제 7. 기구 및 용기·포장의 기준·규격>에 따라 용출테스트를 진행

⑦ 통계처리

- 유의성 검증은 IBM SPSS Statistics 19(SPSS Inc., 2011, Chicago, USA)을 사용하여 평균값과 표준편차를 산출하였으며, Two-way ANOVA test 및 Duncan의 다범위 검정(Duncan's multiple range test)을 통하여 유의적인 차이를 p <0.05수준으로 분석

3) 연구 결과

가) 필름 제조 확인

- Baking soda+LDPE 복합필름은 베이킹 소다 함량에 따라 성공적으로 제조되었으며, 필름의 두께는 $70\pm 2\mu\text{m}$ 로 균일한 표면 및 분산성을 갖게 제조
- 그림 6과 같이, 제조한 필름의 투명성 및 색상을 확인하기 위하여 인쇄된 종이 위에 필름을 $5\times 5\text{cm}^2$ 로 잘라 올렸음.
- 제조한 필름은 전체적으로 투명하게 제조 되었으며, 베이킹 소다 함량 증가에 따라 폴리머 내 흰색 입자가 증가하면서 투명성이 저하되는 경향을 보였음
- LDPE 매트릭스와 베이킹소다의 결합을 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 실시하였으며, 그림 7에 나타내었음.
- LDPE의 경우 , 2847 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ symmetric stretching), 2913cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ anti symmetric deformation), 1604cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ symmetric deformation), 1470cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ symmetric deformation), 1376cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ anti symmetric deformation), 729cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ Rocking vibration) 피크가 일반적으로 나타남 [20]
- Baking soda+LDPE 복합필름의 경우 pure LDPE 에선 발견되지 않았던 피크가 $1413, 878, 700\text{cm}^{-1}$ 에서 발견되었으며, 베이킹 소다 함량 증가에 따라 증가하는 경향을 보였음
- 이를 통해, 용융 및 압출 공정에서 베이킹 소다의 열분해가 일어났음을 확인할 수 있었으며, Baking soda+LDPE 복합필름이 함량별로 제조되었음을 확인



그림 6. 개발한 탈취기능성 마스터배치 및 필름

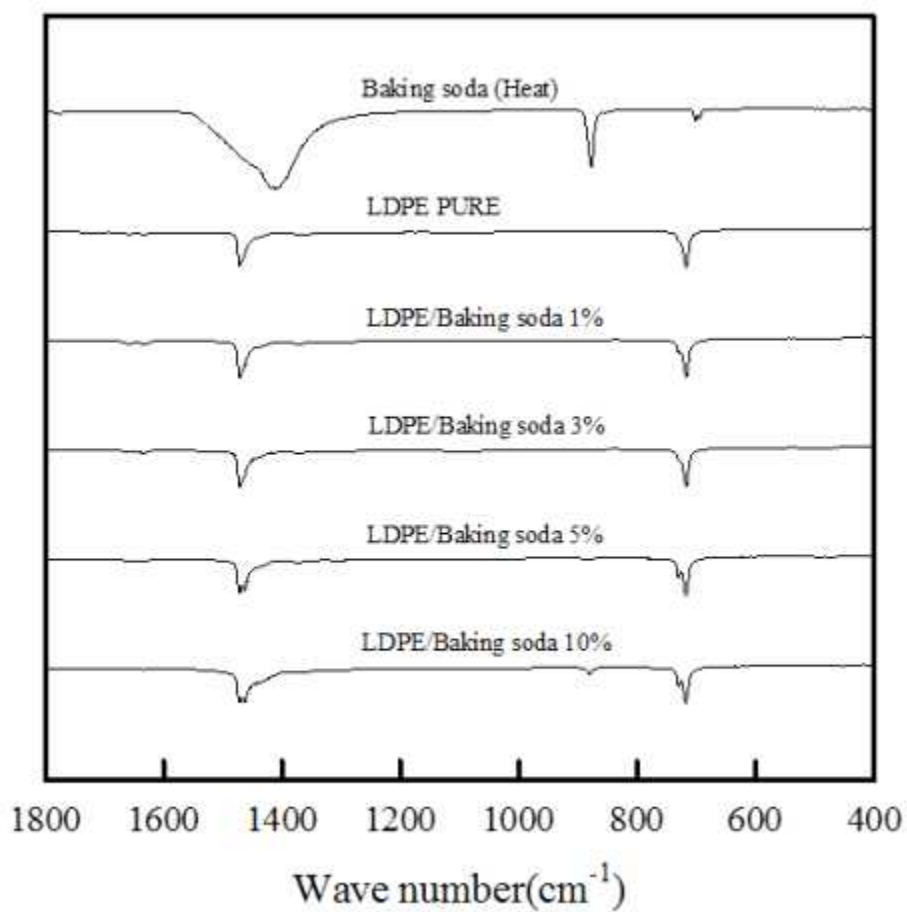


그림 7. 베이킹 소다 함유 탈취필름의 화학적 구조

나) 아세트산에 대한 탈취시험

- 복합필름의 조성 및 시간에 따른 탈취율 변화는 표 12에 나타냄
- 아세트산에 대한 탈취효과 분석결과, 조성 및 시간이 증가함에 따라 탈취율이 증가함을 확인
- 이를 통해 제조한 베이킹 소다 함유 복합필름이 김치 이취 제거에 효과가 있을 것으로 판단되며, 현재까지는 약 50% 정도의 탈취율을 보이지만 조성 및 분석 시간에 영향을 받는 만큼 고함량의 필름 제조 또는 분석 시간을 늘린다면 보다 높은 탈취율을 보일 것으로 예상
- 또한, Composite film의 경우 일반적으로 기능성 물질의 분산 및 혼화성에 따라 그 기능발현이 다르게 나타남
- 따라서, 본 연구를 통해 개발한 탈취 필름의 경우 분산 및 혼화성을 향상시켜 고함량으로 제조할 경우 더 높은 효과를 가져 올 것으로 예상
- 이를 확인하기 위하여, 베이킹 소다 20% 함량의 필름을 추가 제조하였으며 탈취율이 57.7%로 증가하는 것을 확인하였지만, 충분한 기계적 강도를 낼 수 없어 식품 포장에 적용이 힘들다고 판단
- 혼화성과 분산성이 좋지 않아 이러한 현상이 발생한 것으로 판단되며, 이러한 문제가 해결 된다면 식품 포장재로서의 충분히 사용 가능할 것으로 사료
- 특히, Multi layer로 적용할 경우 고함량의 필름 역시 다양한 분야에서 사용 될 수 있을 것으로 판단

표 12. 베이킹 소다 함유 탈취필름의 조성 및 시간에 따른 탈취율 변화

| Sample | Deodorization function(%) | | | | | |
|-------------------------|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 0min | 30min | 60min | 90min | 120min | 150min |
| Baking soda+LDPE 0% | 0 | 14.2±4.2 | 11.2±7.2 | 2.0±2.1 | 6.1±2.1 | 12.2±4.2 |
| Baking soda+LDPE 1% | 0 | 12.3±3.8 | 9.2±2.8 | 17.4±2.6 | 18.4±3.6 | 30.8±5.3 |
| Baking soda+LDPE 3% | 0 | 8.0±4.0 | 7.0±1.0 | 20.0±2.0 | 22.0±2.0 | 36.0±4.0 |
| Baking soda+LDPE 5% | 0 | 20.8±0.8 | 16.8±2.8 | 22.8±1.2 | 28.7±4.7 | 41.6±1.6 |
| Baking soda+LDPE 10% | 0 | 9.0±1.0 | 22.0±0.0 | 35.0±1.0 | 41.0±1.0 | 45.0±1.0 |
| Baking soda+LDPE 20% | 0 | 18.5±1.5 | 35.1±1.1 | 45.3±0.7 | 50.5±0.6 | 57.7±0.3 |

All values are mean±S.D.

다) 복합필름에 대한 관능평가

- 제조한 Baking soda+LDPE의 소비자 기호도를 알아보기 위하여 관능평가를 실시하였으며, 평가 항목은 투명도, 색의 명확도(흰 정도), 플라스틱(첨가) 냄새, 표면의 거친정도, 필름의 딱딱한 정도, 전체적인 기호도를 분석
- 복합필름에 대한 관능평가 결과는 표 13에 나타내었으며, 분석결과 투명도는 베이킹 소다 함량 증가에 따라 감소하는 경향을 보임
- 색의 명확도 (흰 정도), 표면의 거친 정도, 필름의 딱딱한 정도는 베이킹 소다 함량 증가에 따라 증가하는 경향을 보임
- 이를 통해, 흰색을 띠는 베이킹 소다의 첨가로 인해 함량이 증가함에 따라 투명도가 저하하고, 색의 명확도 (흰 정도)가 증가했다고 사료되며, 함량에 따라 필름이 제조되었음을 확인
- 그러나, particle 증가에 따라 거친 정도와 필름의 딱딱한 정도가 증가하여, 소비자 기호도에 좋지 않은 영향을 주는 것으로 나타남
- 이는 베이킹 소다의 폴리머 내 분산 및 입도 크기 조절을 통해 해결 가능할 것으로 판단

- 본 연구에서 가장 중점적으로 생각하는 냄새의 경우 베이킹 소다 함량 증가에 따라 플라스틱 (첨가) 냄새가 감소하는 경향으로 나타남
- 따라서, 베이킹 소다의 첨가로 인해 불쾌한 냄새가 추가 되지 않음을 확인하였고, 기존의 플라스틱 냄새 또한 저감시키는 것을 확인

표 13. 베이킹 소다 함유 탈취필름에 대한 관능평가

| 항목 | 0% | 1% | 3% | 5% | 10% |
|--------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 투명도 | 8.76 ± 0.44 ^A | 6.12 ± 1.32 ^B | 5.76 ± 1.35 ^{BC} | 4.76 ± 1.56 ^C | 3.29 ± 1.31 ^D |
| 색의 명확도(흰 정도) | 1.71 ± 1.36 ^A | 4.94 ± 1.60 ^B | 4.94 ± 1.71 ^B | 6.00 ± 1.46 ^{BC} | 6.94 ± 1.48 ^C |
| 플라스틱(첨가)냄새 | 6.94 ± 1.75 ^A | 5.18 ± 1.55 ^{BC} | 5.59 ± 1.58 ^B | 4.88 ± 1.22 ^{BC} | 4.18 ± 1.47 ^C |
| 표면의 거친 정도 | 1.53 ± 1.18 ^A | 4.59 ± 2.18 ^B | 5.06 ± 2.14 ^B | 5.47 ± 2.43 ^{BC} | 7.06 ± 1.71 ^C |
| 필름의 딱딱한 정도 | 3.82 ± 2.65 ^A | 5.29 ± 1.83 ^{AB} | 5.41 ± 1.46 ^B | 5.47 ± 1.62 ^B | 5.88 ± 2.03 ^B |
| 전체적인 기호도 | 6.18 ± 1.55 ^A | 5.12 ± 1.11 ^B | 5.12 ± 1.27 ^B | 5.29 ± 1.61 ^B | 5.00 ± 1.46 ^B |

All values are mean±S.D.

A-D Means sharing different letters in the same row are significantly different (p <0.05)

라) 인장강도

- 인장특성은 일정 시편에 외력(인장하중)을 가하여 그 재료가 파괴될 때까지의 응력과 변형의 관계로 표시되는 기계적 성질임 [21,22].
- 이는 플라스틱의 기계적 물성 시험 중 가장 일반적인 항목으로, 충분한 기계적 강도가 나오지 않는다면, 저장 및 유통 과정에서 제품이 받는 충격 및 진동 등에 의해 제품이 손상 될 가능성이 높기 때문에 매우 중요 [23].
- 본 연구에서는 개발한 베이킹 소다 함유에 따라 기계적 강도 변화를 확인하고자 Instron을 사용하여 기계적 강도를 분석하였으며, 분석결과를 표 14에 나타냄.
- 분석 결과 필름의 인장강도와 연신율은 베이킹소다 첨가에 따라 모두 변화하였으나, 함량에 따른 영향은 거의 보이지 않았음
- 베이킹 소다 첨가에 따라 연신율은 기존 LDPE 필름에 비해 감소하였으나, 시중에 유통 중인 김치 포장재와 비교하였을 때 높은 연신율을 보였음
- 인장강도의 경우 베이킹 소다 첨가로 인해 감소하는 경향을 보였으며, 일반적인

김치 포장재의 인장강도와 비교하였을 때도 낮은 수치를 보였음

- 이는 베이킹 소다의 함량에 따라 무기물의 함량이 함께 증가하면서 기계적강도의 저하를 일으킨 것으로 판단된다. 또한, 폴리머 매트릭스 내 베이킹 소다의 혼화성과 분산성 문제로 연신율과 인장강도가 감소했다고 판단

표 14. 베이킹 소다 함유 탈취 필름의 기계적 강도

| Sample | 연신율 | 인장강도 |
|----------------------|----------------------------|-------------------------|
| LDPE PURE | 273.19±5.58 ^A | 1.94±0.10 ^A |
| Baking soda+LDPE 1% | 174.68±4.51 ^B | 1.62±0.02 ^B |
| Baking soda+LDPE 3% | 142.15±20.59 ^{BC} | 1.52±0.01 ^C |
| Baking soda+LDPE 5% | 183.47±15.26 ^B | 1.48±0.10 ^C |
| Baking soda+LDPE 10% | 142.37±6.15 ^C | 1.67±0.03 ^{BC} |
| Kimchi packaging_A | 50±1.1 ^D | 2.76±0.17 ^D |
| Kimchi packaging_B | 72±1.72 ^E | 4.2±0.75 ^E |

All values are mean±S.D.

A-E Means sharing different letters in the same column are significantly different (p <0.05)

마) 김치 포장 적용 시 안전성 검증을 위한 용출시험

- 식품공전에 따르면, 기구 및 용기·포장은 물리적 또는 화학적으로 내용물이 오염되기 쉬운 구조이면 안 됨
- 복합필름의 안전성 및 포장 필름으로서의 적용가능성을 알아보기 위해 <식품공전 제 7. 기구 및 용기·포장의 기준·규격>에 따라 용출테스트를 진행
- 용출시험 결과, 베이킹 소다를 함유하지 않은 Pure LDPE 및 베이킹 소다 함유 탈취 필름 4종 모두 기준치 이하의 용출량을 보여 식품 포장재로 사용 가능함을 확인

4) 결론 및 활용

- 베이킹 소다의 내열성 및 온도에 따른 탈취능 시험 데이터를 바탕으로 폴리머의 가공온도, 레진의 MI 등을 최적화하였다. 이를 통해 다음과 같은 결론에 도달

① 가공 온도 : 베이킹 소다의 내열성 및 온도에 따른 탈취시험 결과를 바탕으로 가공온도를 최적화 하였으며, 열화에 의한 탈취능 저하를 방지하기 위

시험성적서

성적서번호 : CT16-053145

7. 시험결과

1) LDPE PURE

| 시험항목 | 단위 | 기준치 | 시험방법 | 시험결과 | 비 고 |
|-----------------|------|--------|------|------|-----|
| 중금속 납(Pb) | mg/L | 1 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 과망간산칼륨소비량 | mg/L | 40 이하 | (1) | 1 | - |
| 중금속 총중금속량 4% 초산 | mg/L | 30 이하 | (1) | 3 | - |
| 중금속 총중금속량 불 | mg/L | 30 이하 | (1) | 2 | - |
| 중금속 총중금속량 n-헥산 | mg/L | 150 이하 | (1) | 5 | - |
| 중금속 1-헥산 4% 초산 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 불 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 n-헥산 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 4% 초산 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 불 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 n-헥산 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |

▶ 재료 : Polyethylene

시험성적서

성적서번호 : CT16-053146

7. 시험결과

1) LDPE/Baking soda 1%

| 시험항목 | 단위 | 기준치 | 시험방법 | 시험결과 | 비 고 |
|-----------------|------|--------|------|------|-----|
| 중금속 납(Pb) | mg/L | 1 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 과망간산칼륨소비량 | mg/L | 40 이하 | (1) | 1 | - |
| 중금속 총중금속량 4% 초산 | mg/L | 30 이하 | (1) | 3 | - |
| 중금속 총중금속량 불 | mg/L | 30 이하 | (1) | 3 | - |
| 중금속 총중금속량 n-헥산 | mg/L | 150 이하 | (1) | 35 | - |
| 중금속 1-헥산 4% 초산 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 불 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 n-헥산 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 4% 초산 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 불 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 n-헥산 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |

▶ 재료 : Polyethylene

시험성적서

성적서번호 : CT16-053147

7. 시험결과

1) LDPE/Baking soda 3%

| 시험항목 | 단위 | 기준치 | 시험방법 | 시험결과 | 비 고 |
|-----------------|------|--------|------|------|-----|
| 중금속 납(Pb) | mg/L | 1 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 과망간산칼륨소비량 | mg/L | 40 이하 | (1) | 1 | - |
| 중금속 총중금속량 4% 초산 | mg/L | 30 이하 | (1) | 4 | - |
| 중금속 총중금속량 불 | mg/L | 30 이하 | (1) | 3 | - |
| 중금속 총중금속량 n-헥산 | mg/L | 150 이하 | (1) | 8 | - |
| 중금속 1-헥산 4% 초산 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 불 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 n-헥산 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 4% 초산 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 불 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 n-헥산 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |

▶ 재료 : Polyethylene

시험성적서

성적서번호 : CT16-053148

7. 시험결과

1) LDPE/Baking soda 5%

| 시험항목 | 단위 | 기준치 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|----------------|------|--------|------|------|----|
| 중금속 (Pb) | mg/L | 1 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 6-팔간산칼륨용액 | mg/L | 10 이하 | (1) | 5 | - |
| 중금속 중중금속 4% 초산 | mg/L | 30 이하 | (1) | 4 | - |
| 중금속 중중금속 불 | mg/L | 30 이하 | (1) | 3 | - |
| 중금속 중중금속 n-헥산 | mg/L | 150 이하 | (1) | 4 | - |
| 중금속 1-헥산 4% 초산 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 불 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 n-헥산 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 4% 초산 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 불 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 n-헥산 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |

▶ 재료 : Polyethylene

시험성적서

성적서번호 : CT16-053149

7. 시험결과

1) LDPE/Baking soda 10%

| 시험항목 | 단위 | 기준치 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|----------------|------|--------|------|------|----|
| 중금속 (Pb) | mg/L | 1 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 6-팔간산칼륨용액 | mg/L | 10 이하 | (1) | 5 | - |
| 중금속 중중금속 4% 초산 | mg/L | 30 이하 | (1) | 4 | - |
| 중금속 중중금속 불 | mg/L | 30 이하 | (1) | 4 | - |
| 중금속 중중금속 n-헥산 | mg/L | 150 이하 | (1) | 5 | - |
| 중금속 1-헥산 4% 초산 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 불 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 n-헥산 | mg/L | 3 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 4% 초산 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 불 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |
| 중금속 1-헥산 n-헥산 | mg/L | 15 이하 | (1) | 불검출 | - |

하여 가공시간은 5~10분 이내로 설정

- ② 레진의 흐름성 : 레진의 흐름성이 높을수록 분산성 향상, 가공시간 단축, 저온공정에 의한 M/B의 탈취능 저하를 방지할 수 있다.
 - ③ 최적 조성비확보 : 압출과 사출 시 가공 성형하는 플라스틱 제품에 대한 기능성, 분산성 및 작업성의 효율적 확보가 가능한 고농도(20%)의 M/B 및 조성에 따른 복합필름을 제조
 - ④ 건조 조건 : 수분흡수가 많은 분말일수록 공정 시 기포가 많이 발생하여 성공적인 M/B 제조가 힘들다. 따라서, 건조는 필수적이며, 수분에 대한 영향을 최소화하기 위해서 Al-bag, 수분흡수제와 함께 보관해야한 함
- 개발한 Baking soda+LDPE 복합필름의 아세트산에 대한 탈취효과 분석결과, 조성 및 시간이 증가함에 따라 탈취율이 증가함을 확인

- 이를 통해, 베이킹 소다를 실제 포장 소재에 적용 하였을 때도 탈취 기능발현이 가능함을 확인하였으며, 아세트산에 대한 탈취 효과를 바탕으로 김치 이취 제거에 효과가 있을 것으로 판단
- 고탍량 필름의 경우 탈취율이 증가함을 확인하였으나, 혼화성과 분산성이 좋지 않아 충분한 기계적 강도를 내지 못하였다. 추후 이러한 문제가 해결 된다면 식품 포장재로서의 충분한 사용 가능성이 보임
- 특히, Multi layer로 적용할 경우 고탍량의 필름 역시 다양한 분야에서 사용 될 수 있을 것으로 판단

3. 비석유계 천연물질 무 가공 필름의 김치 포장재 적용 김치 발효 특성 연구

가. 연구개요

1) 비석유계 천연물질 필름의 필요성

- 플라스틱 고분자 재료는 현대인의 일상생활과 산업 발달에 큰 공헌을 해 온 반면, 폐기 시 매립에 따른 환경호르몬 누출, 맹독성의 다이옥신 검출, 폐기물의 불완전 연소에 의한 대기오염 발생 등과 같은 심각한 환경오염의 원인으로 대두되고 있음
- 폐플라스틱 문제를 해결하기 위해서는 생활환경의 변화나 재활용 사용 추진, 소각, 매립 등 처리기술의 개발도 필요하지만 소재면에서도 환경에 부담을 덜어 주기 위한 사후 처리가 쉬운 소재의 개발이 진행되고 있음
- 따라서, 비석유계 천연물질을 필름 제조 시 마스터배치로 도입하여, 석유계 물질인 고분자의 사용량을 줄여, 친환경적인 김치 포장재용 필름을 제조하고자 함

2) 비석유계 천연물질 필름 개발의 기대성과

- 비석유계 천연물질을 활용한 김치 포장용 필름 제조 기술 개발로, 환경오염의 주된 원인인 석유계 플라스틱 사용 비율을 낮추고, 김치 포장 필름의 고급화를 통해 기업의 이미지 개선과 국가 녹색 성장에 도움을 줄 수 있을 것으로 기대
- 고급화된 가스 배출 기능 및 비석유계 천연물질 함유와 탈취 기능이 접목된 완제품 포장재로 즉시 적용 가능한 수준의 물성과 품질 특성을 유지할 수 있어 시장 진입이 가능한 포장재 완제품으로 산업화가 가능

- 비석유계 천연물질 필름 개발로 인한 친환경적인 김치 포장재 개발과 동시에 김치냄새 탈취 효과가 있는 천연물질 선택으로 인해 유통 중 김치 냄새 탈취 효과를 기대
- 비석유계 천연물질 필름에 비천공 레이저 가공 기술을 더하여 유통 중 김치 포장재의 팽창을 지연시키고 김치의 품질을 향상시켜줄 것으로 기대

나. 연구방법

1) 연구목적

- 실제 유통 온도인 4°C와 15°C에 저장 중, 김치 발효로 인해 생성되는 가스로 인한 김치 포장 내 대기 조성 변화/압력 변화 측정한 후 적합한포장재 조건을 규명하고자 함
- 석유계 필름과, 비석유계 천연물질을 포함한 필름, 비석유계 물질에 비천공 레이저 가공 처리를 한 필름의 김치 포장재로 이용 시 김치 저장기간에 따른 pH, 산도, 환원당, 색도, 염도, 총 균수, 젖산균수 측정을 통하여 김치 저장 중 김치의 발효 특성을 비교하려 함

2) 분석 시료

- 석유계 가공 필름과, 비석유계 천연물질인 왕겨를 함유한 필름, 비석유계 천연물질에 비천공 정도(레이저 가공 수, 넓이, 깊이)를 달리한 필름 3종, 총 5종의 김치 포장 필름

3) Film pouch samples

- 김치 파우치는 (주)대룡포장산업에서 제공한 석유계 가공 필름과, 천연물질 무가공 필름, 천연물질에 레이저로 가공된 필름을 사용, 5종류의 샘플명은 다음과 같음

| 샘플명 | 비고 |
|-----|---------------------------------------|
| A | 석유계 필름 |
| B | 비석유계 필름 |
| C | 비석유계 필름, 1000 cc/m ² · day |
| D | 비석유계 필름, 3000 cc/m ² · day |
| E | 비석유계 필름, 5000 cc/m ² · day |

4) 시료 준비 및 저장방법

- 김치는 당일 제조한 김치(김치쿠를, 맛김치)를 구매하여 사용하였으며, 5종의 김치 포장 필름에 김치 시료를 500 g 정량하여 sealing한 후, 비천공 정도에 따른 김치의 발효 패턴을 분석하기 위하여 포장된 김치는 각각 4 °C에서 8주, 15 °C에서 20일 동안 저장
- 4 °C에서 저장된 김치는 1주차, 2주차, 4주차, 8주차에 실험을 진행하였고, 15 °C에서 저장된 김치는 2~3일 간격으로 실험을 진행. 실제 국내 김치 유통 온도인 4°C와 15°C를 실험 온도 조건으로 설정

5) 실험방법

① 대기조성

- 김치 파우치의 포장에 따른 기체조성분석은 Headspace Gas Analyser(GS3 Micro, illinois systech instruments)를 이용하여 포장 내 Headspace Gas를 측정하였으며, 이 때 대기의 기체 조성은 O₂ 20.9%, CO₂ 0.3%, N₂ 78.8% 기준으로 측정
- 3개의 시료로 반복 실험 하였으며, 1개의 시료에서 2번 측정하여 총 6회 반복 측정

② 압력

- 포장 내 압력은 Headspace pressure gauge(UTK-P5000, ULTRA TEC KOREA)를 이용하여 포장 내 압력을 측정하였으며, 이 때 대기압은 1.011을 기준함. 기체조성과 마찬가지로 총 3개의 시료로 반복 실험하였으며 1개의 시료에서 2번 측정하여 최종적으로는 총 6회 반복 측정

③ 염도

- Blender로 간 반죽상태의 시료 약 1 g을 정확히 달아 적당히 회석(약 100배)하여 여과(Adventec no. 1)한 후 여과액 10 mL를 취하고, 2% potassium chromate 1 mL를 넣어 0.02 N AgNO₃ 용액으로 적정
- 별도로 증류수에 대한 바탕시험을 실시하여 다음 식에 따라 계산

$$\text{염도}(\%) = \frac{(A - B) \times 0.00117 \times f \times D}{S} \times 100$$

A : 본 시험에 소비된 0.02 N AgNO₃ 용액의 mL수

B : 바탕시험에 소비된 0.02 N AgNO₃ 용액의 mL수

f : 0.02 N AgNO₃ 용액의 역가

D : 희석배수
 S : 시료채취량(g)

④ pH 및 산도

- 시료 단위 무게당 정확한 pH나 산도를 측정하기 위하여 다음과 같이 측정
- pH는 blender로 간 반죽상태의 시료에 pH electrode를 직접 넣어 측정
- 적정산도는 blender로 간 반죽상태의 시료 약 1 g을 정확히 달아 희석(100 mL)하여 여과(HYUNDAI Micro No.10, HYUNDAI Micro., Ltd., Seoul, Korea)한 후 여과액 20 mL에 0.01N NaOH 용액으로 pH가 8.3이 될 때까지 적정
- 별도로 증류수에 대한 바탕시험을 실시하여 다음 식에 따라 계산

$$\text{적정산도(\%)} = \frac{(A - B) \times 0.0009 \times f \times D}{S} \times 100$$

A : 본 시험에 소비된 0.01 N NaOH 용액의 mL수
 B : 바탕시험에 소비된 0.01 N NaOH 용액의 mL수
0.0009: 0.01 N NaOH 1 mL에 상당하는 lactic acid(g)
 f : 0.01 N NaOH 용액의 역가
 D : 희석배수
 S : 시료채취량(g)

⑤ 미생물

- 무균적으로 시료를 10g을 취한 후 멸균된 0.85% saline용액으로 10배 희석하여 stomacher(bagmixer R400, Interscience, Saint Nom, France)로 균질화한 후 단계 희석하여 실험을 실시
- 일반세균수의 경우 plate count agar(PCA Difco, Franklin Lakes, NJ, USA) 배지를 사용하여 단계별로 희석한 시료를 접종한 후 도말하여 30 °C에서 48시간 배양하여 계수함
- 젖산균의 경우, MRS(*Lacto-bacilli* MRS Agar, Difco) 배지에 BCP (bromocresol

purple) 지시약 25 ppm을 넣어 제조한 BCP배지를 사용하여 단계별로 희석한 시료를 접종한 후 도말하여 30 °C에서 48시간 배양, 이 때 노란색을 띄는 colony(유산 생성균)를 계수함

- 김치 젖산균인 *Lactobacillus* spp.속과 *Leuconostoc* spp.속을 구별하기 위해 분별배지인 MRS-BPB(Difco)에 지시약 Bromo-phenolblue 0.002% w/v을 첨가하여 배지로 사용하였다. 제조한 BPB 배지에 단계별로 희석한 시료를 접종하고 접종한 후 도말하여 30°C에서 48시간 배양하였다. Colony의 형태를 보고 *Lactobacillus* spp.속과 *Leuconostoc* spp.속을 구별하여 계수함
- 효모 및 곰팡이 균은 YPD(Yeast agar, Difco, Franklin Lakes, NJ, USA) 배지를 사용하여 단계별로 희석한 시료를 접종한 후 도말하여 26°C에서 48시간 배양하여 계수함
- 대장균균은 계수용 film(*E. coli*/coliform Count palte, 3M Microbiology Products)에 시료를 접종한 후 35°C ~ 37°C에서 24시간 배양 후 붉은 집락 중 주위에 기포를 형성하고 있는 집락수를 계수, 계수한 균의 집락 수는 colony forming unit(log CFU/g)로 표시

⑥ 관능평가

- 관능평가 패널은 연구소 내에서 훈련된 패널 15명을 선정하여 본 검사에 참여함
- 전 시료에 대한 관능 특성이 다음 시료에 영향을 주지 않도록 하기 위해 각 시료의 검사 전에는 입안을 헹구도록 하였으며 물과 크래커를 제공함
- 평가항목으로는 전체적인 기호도, 색, 냄새, 맛, 조직감으로 구성하였으며, 9점 항목 척도를 이용하여 전체적인 기호도를 제외한 나머지 항목들에 대해 객관적으로 평가 실시



그림 7. 묘사분석실

⑦ 김치의 물성 측정

- 김치의 물성은 4°C에 저장한 김치 시료를 0주차, 1주차, 2주차, 4주차, 8주차 총 5회 측정함
- 김치시료의 물성(경도, 탄성도)은 Texture analyzer (Model CT3 Texture Analyzer, Brookfield, USA)를 사용하여 측정
- 배추대에서 약 5cm 아래의 줄기 부분을 도려낸 후, 줄기 부분만을 시료로 사용
- 경도는 Cylinder를 사용하여 시료의 중앙 부분에서부터 100 % 통과하면서 받

김치 관능검사 설문지

일시 : 2016. 01. 27.

성명 : _____

제시한 시료의 품질 및 기호도를 보기에서 골라 점수로 평가하여 주시기 바랍니다.

| 점수 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----|--------|--------|-----|--------|------|--------|-----|--------|--------|
| 색 | 매우 어둡다 | 아주 어둡다 | 어둡다 | 약간 어둡다 | 보통이다 | 약간 밝다 | 밝다 | 아주 밝다 | 매우 밝다 |
| 품질 | 매우 약하다 | 아주 약하다 | 약하다 | 약간 약하다 | 보통이다 | 약간 강하다 | 강하다 | 아주 강하다 | 매우 강하다 |
| 기호도 | 매우 나쁘다 | 아주 나쁘다 | 나쁘다 | 약간 나쁘다 | 보통이다 | 약간 좋다 | 좋다 | 아주 좋다 | 매우 좋다 |

※ 스타(*)마크가 있는 항목은 품질기준의 척도이니 확인하여 주시기 바랍니다.

| 시료 항목 | | 992 | 110 | 563 | 462 | 183 |
|-----------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 색 | | | | | | |
| 냄새 | 잘 익은 냄새 | | | | | |
| | 이취 | | | | | |
| 맛 | 신맛 | | | | | |
| | 짠 맛 | | | | | |
| | 이미 | | | | | |
| | 기호도 | | | | | |
| 조직감 | 아삭한 정도 | | | | | |
| 전체적인 기호도* | | | | | | |

참여해주셔서 감사합니다.

그림 9. 관능검사 설문지
 는 최대강도를 측정한다. 김치시료 처리구당 10회 반복하여 측정 후 평균값을 구함

- 탄성도는 Compression platen을 사용하여 압착시켰을 때, 힘-거리 곡선으로부터

터 측정하였고, 김치시료 처리구당 10회 반복하여 측정 후 평균값을 구하였음

⑧ 유기산 분석(아세트산분석)

- 분쇄된 김치시료 약 1 g을 정밀히 취하여 HPLC용 water 1 mL로 25배 희석하여 20분간 sonication한 후 0.2 μm filter로 여과한 용액을 HPLC(Dionex Ultimate3000 (USA) 분석용 시료로 사용
- 표준품으로는 oxalic acid, malonic acid, acetic acid, tartaric acid, lactic acid, succinic acid, malic acid, fumaric acid, citric acid를 사용하였으며, 시험용액 및 표준용액을 각각 10 μL 씩 주입하여 얻은 피크의 높이를 구하여 검량선을 작성한 후 시험용액의 유기산 함량을 계산, 유기산 분석을 위한 HPLC 분석조건은 표와 같음

표 15. 유기산 분석을 위한 HPLC 조건

| 항 목 | 유기산 |
|--------------------|--|
| HPLC System | Agilent Technologies (Agilent 1260 infinity, Germany) |
| Detector | Dionex Ultimate3000 (USA) |
| Wavelength | 210nm |
| Column | Organic Acid Analysis column Bio-Rad, Aminex HPX-87H column, 300×7.8 mm, USA) |
| Column temperature | 50℃ |
| Injection volume | 10 μL |
| Flow rate | 0.6 mL/min |
| Mobile phase | 0.008N H ₂ SO ₄ |

⑨ Water Vapor Transmission Rate (WVTR)

- 김치 파우치의 수분투습도는 water vapor permeability tester (Mocon, permatran-W 3/33)이용하여 측정
- 필름의 투습도는 ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of materials 표준방법을 사용하여 측정하였다.
- 실험조건은 다음과 같음
 - Temp Setpoint/Actual: Auto: 37.8 / 37.8 °C.
 - Barometric Pressure: Manual: 760.00 mmHg
 - Flow Rate:Auto: 97.96 SCCM
 - Ambient Temp: Manual: 23.0 °C.
 - Using Method: ASTM F-1249
 - Sample Type: Film: 5 cm², 1 mil
 - Control Params: Infinite

⑩ 통계처리

- 유의성 검증은 IBM SPSS Statistics 19(SPSS Inc., 2011, Chicago, USA)을 사용하여 Duncan의 다범위 검정(Duncan's multiple range test)을 통하여 유의적인 차이를 p<0.05수준으로 분석

다. 연구결과 및 고찰

1) 15°C 저장한 비석유계 천연물질 무 가공 필름의 김치 포장재 적용 김치 발효 특성

① 가스조성

- 석유계 필름, 비석유계 천연물질 무 가공 필름, 비석유계 천연물질 가공 필름으로 포장한 김치의 저장 중 파우치 내의 대기가스 조성을 분석한 결과는 다음과 같음
- 저장 초기의 내부의 대기가스 조성은 모든 처리구에서 비슷한 경향을 나타냈고, 저장 기간 동안 파우치 내부의 산소와 질소의 양은 감소하는 경향을 보였으며, 반면에 이산화탄소의 발생량을 점차 증가하는 경향을 보였음
- 저장기간 동안의 산소 조성은 저장 3일차에 석유계 필름과 비석유계 무 가공 필름이 6.98±2.02%, 6.63±1.53%로 비슷한 수치로 가장 낮게 나타났고, 레이저 가공 필름은 D(비석유계, 3000 cc/m² · day) > E((비석유계, 5000 cc/m² · day) > C(비석유계, 1000 cc/m² · day)순의 산소 조성을 나타냄

- 저장 6일차 이후부터는 E(비석유계, 5000 cc/m² · day)를 제외한 나머지 처리구에서 비슷한 결과를 나타냈고, 저장 12일차에는 B(비석유계 무 가공 필름)로 저장한 샘플을 포장재가 팽창하여 파손되어 측정이 불가능하였고, A(석유계 필름)를 제외한 나머지 처리구는 비슷한 조성을 가짐
- 저장 18일차에는 A(석유계 필름)과 C(비석유계, 1000 cc/m² · day)는 0%의 산소 조성을 가졌고, D(비석유계, 3000 cc/m² · day)는 2.44±0.10%, E(비석유계, 5000 cc/m² · day)는 1.73±0.26%의 수치를 나타냄
- 이 결과, 무 가공 처리한 석유계 필름과 비석유계 필름 중 비석유계 필름의 산소 조성이 더 낮은 결과를 나타냈다. 그러나 비석유계 필름에 레이저 가공처리를 한 경우 산소 감소율이 적은 것으로 나타남
- 또한, 레이저 가공 처리한 샘플 중 D(비석유계, 3000 cc/m² · day)가 가장 산소 감소율이 적은 것으로 나타남
- 저장기간 동안의 이산화탄소 조성 변화는 저장 후 3일차에 A, B, C 처리구가 30.45%~40.50로 비슷한 양상을 보였으며, D, E 처리구는 22.23~24.33%로 더 낮은 결과가 나타남
- 저장 6일차에 이산화탄소의 양이 급격하게 증가하여 67.08~72.43%으로 모든 처리구가 비슷한 경향을 보였으며, A 처리구가 72.43%로 가장 이산화탄소 함량이 높았으며, E 처리구가 67.08%로 가장 낮았다. 이 결과, 레이저 가공 처리에 의해 이산화탄소 발생량이 낮아지는 것을 알 수 있음
- 12일 이후 B 처리구는 팽창으로 인한 파손으로 대기조성 측정이 불가능했으며, 이때, A 처리구의 이산화탄소량은 88.30%로 가장 높았으며, 레이저 가공 처리한 파우치내부의 이산화탄소량은 C > D > E순으로 73.28%~79.05%를 나타냄
- 저장 18일차에 처리구 A의 경우 파우치에 미세한 구멍이 생겨 이산화탄소의 양이 79.98%로 감소하였으며, 나머지 처리구는 12일차와 비슷한 양상을 나타냄
- 저장 기간 동안의 질소의 함량은 초기 78.80%에서 점점 감소하는 경향을 나타냈으며, 초기 저장 단계에는 무가공 필름으로 포장한 파우치 내의 질소 조성이 레이저 가공필름으로 포장한 파우치보다 감소곡선이 완만한 경향을 보임

- 모든 처리구에서 질소 조성이 감소하다 저장 3일에서 6일 사이에 대부분 급격하게 감소하고 이후에는 모든 처리구가 비슷한 양상으로 감소하는 경향을 보임
- 김치는 발효가 진행되면서 미생물의 양이 증가하고 여러 가지 대사과정에서 이산화탄소가 발생하는데 김치 발효로부터의 CO₂ 발생은 상당히 많은 부분이 이질젖산발효균인 *Lueconostoc mesenteroides*으로부터 기인하는 것으로 알려져 있으며 이는 김치에 탄산미와 같은 풍미를 주는 역할을 하는 반면, 포장의 팽창이나 압력발생을 유발시키기도 한다. 김치는 숙성 초기에 *Lueconostoc*속과 *Lactobacillus*속 등의 이질발효 젖산균이 증식하면서 발효 부산물인 CO₂가스를 생성하는데, 이는 포장 내부의 O₂농도는 감소시키고 CO₂농도는 증가. 김치의 저장 중 미생물 특성과 pH, 산도 결과를 보면 레이저가공 처리한 파우치의 샘플이 발효가 천천히 진행되는 것을 알 수 있다. 미생물이 생성되는 양이 작기 때문에 다른 처리구에 비해 CO₂의 발생량도 적은 것을 알 수 있음 [24,25].
- 파우치 내의 대기조성을 측정한 결과 이산화탄소의 발생량은 비석유계 필름에 레이저 처리를 한 C, D, E 처리구가 낮았으며, D(비석유계, 3000 cc/m² · day) > E(비석유계, 5000 cc/m² · day) > C(비석유계, 1000 cc/m² · day)으로 나타남
- 석유계 무 가공 필름과, 비석유계 무 가공 필름의 이산화탄소 발생량이 많고 팽창으로 인한 파손이 일어난 것으로 보아 레이저 가공처리를 한 파우치 사용으로 인해 유통 중 김치 파우치 팽창 및 파손을 예방할 수 있는 효과가 있는 것으로 보임

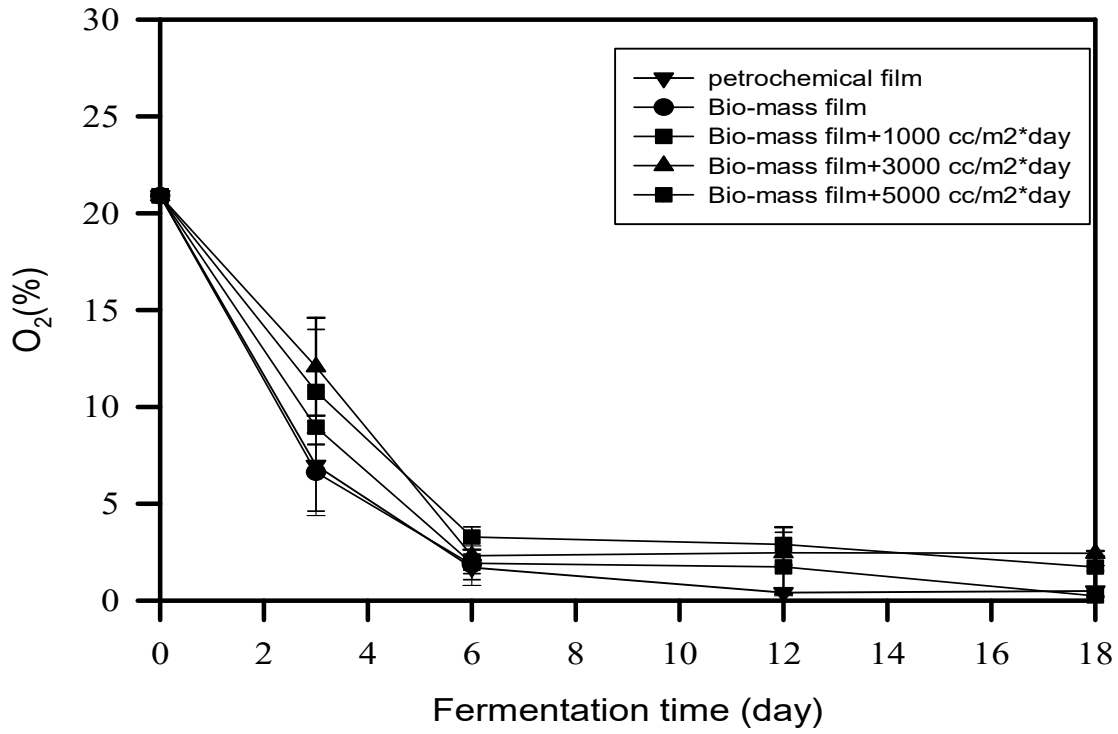


그림 10. 15°C로 저장 된 김치 파우치 내부의 산소 조성 변화

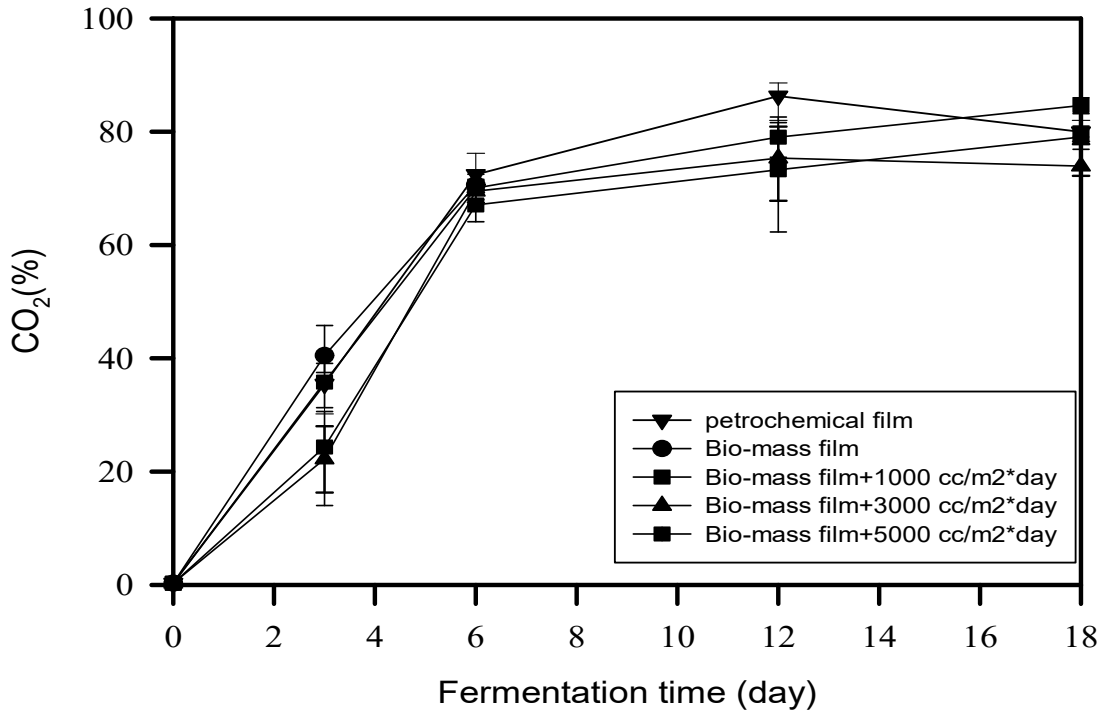


그림 11. 15°C로 저장 된 김치 파우치 내부의 이산화탄소 조성 변화

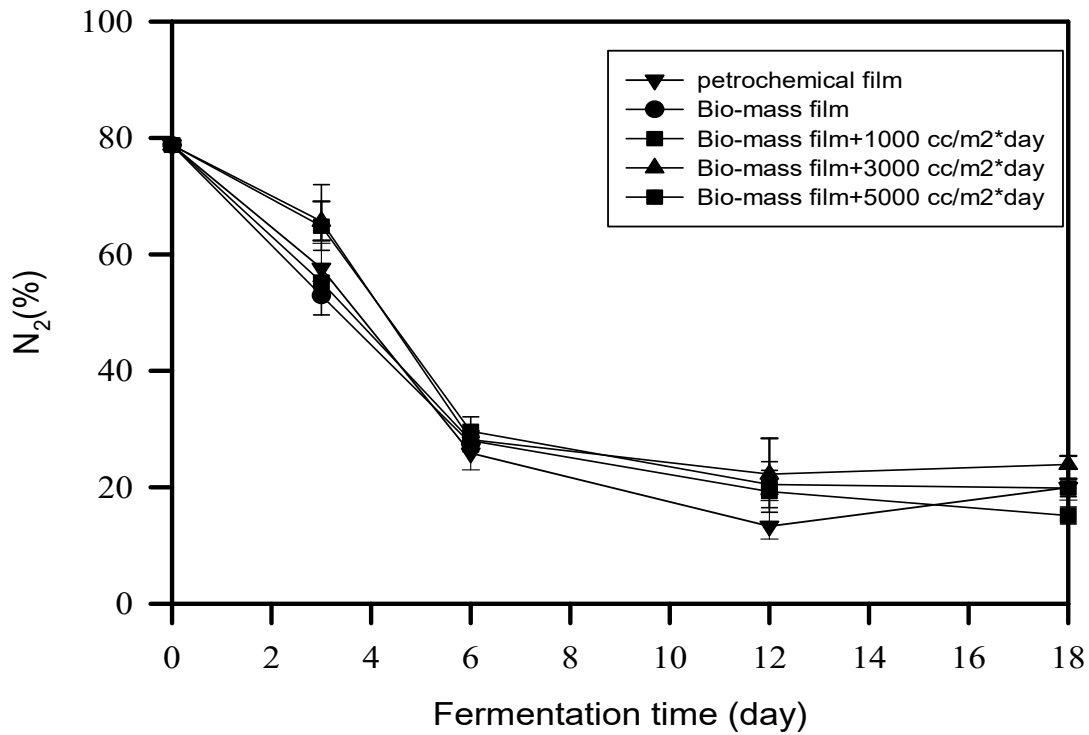


그림 12. 15°C로 저장 된 김치 파우치 내부의 질소 조성 변화

② 압력

- 저장 기간 동안 파우치 내부의 압력은 모든 처리구에서 점차적으로 증가하는 경향을 보임
- 저장 0일에서 3일 동안까지는 저장 중 압력의 큰 변화는 보이지 않았으며, 저장 6일차에 처리구 D, E 초기 압력인 1.011 atm을 유지하였고, 나머지 처리구의 파우치 내부의 압력이 급격하게 증가하는 경향을 보임
- 저장 6일차의 가장 높은 압력을 나타내는 처리구는 B(비석유계 무 가공 필름)로 1.974atm의 수치로 가장 높았으며, 이 처리구는 저장 12일차에 파우치 내부의 압력을 견디지 못하고 팽창하여 파손됨

- 저장 12일차와 18일차에도 비슷한 양상으로 증가하였으며, 저장 18일차에 처리구 A(석유계 무 가공 필름)도 압력을 견디지 못하고 팽창하여 파손되었으며, 비석유계 가공 필름의 경우 파우치 내부의 압력은 C(비석유계, 1000 cc/m² · day) > D(비석유계, 3000 cc/m² · day) > E(비석유계, 5000 cc/m² · day) 순으로 나타나 레이저 가공 처리가 파우치내의 팽창 속도를 지연시키는 것을 알 수 있음

③ 염도

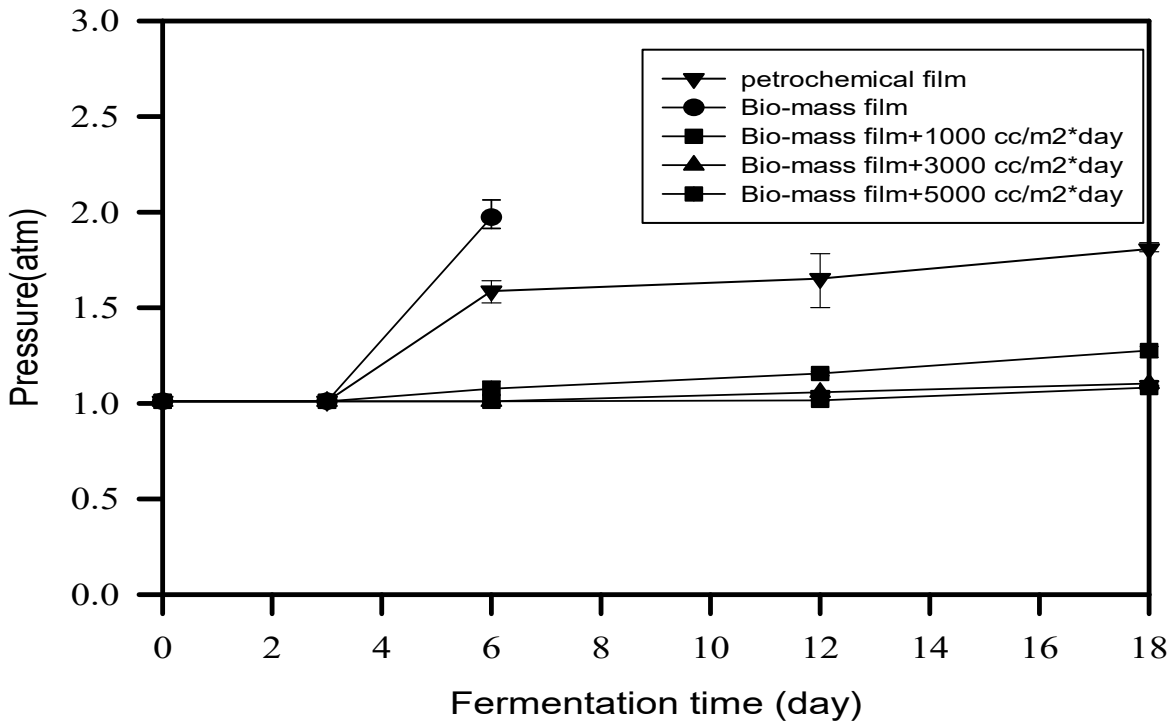


그림 13. 15°C로 저장 된 김치 파우치 내부의 압력

- 김치의 발효 기간 동안의 김치의 염 농도는 거의 변화가 없었고, 약간의 차이가 나타나는 것은 맛김치로 제조된 김치의 경우 배추의 부위에 따라 배추조직 내의 염농도가 다르기 때문인 것으로 보임
- 김치에서 염 농도는 삼투압 작용으로 유해 미생물 생육을 억제할 뿐만 아니라, 내염성의 젖산균이 선택적으로 성장하도록 조절하는 역할을 한다. 5종의 김치 모두 시간에 따른 염도의 변화는 미미. 염도의 변화가 비교적 적은 이유는 발효 초기에 배추조직 내로 소금이 확산되어 탈수와 침투를 반복해 가기 때문이며, 발효 속성이 진행됨에 따라 김치 국물과 배추 조직 사이에서 소금 농도의 평형이 이루어 졌기 때문이라고 판단 [26,27].

④ pH 및 산도

- 김치의 숙성 중 각종 효소와 미생물에 의해 생성된 유기산 등은 김치 특유의

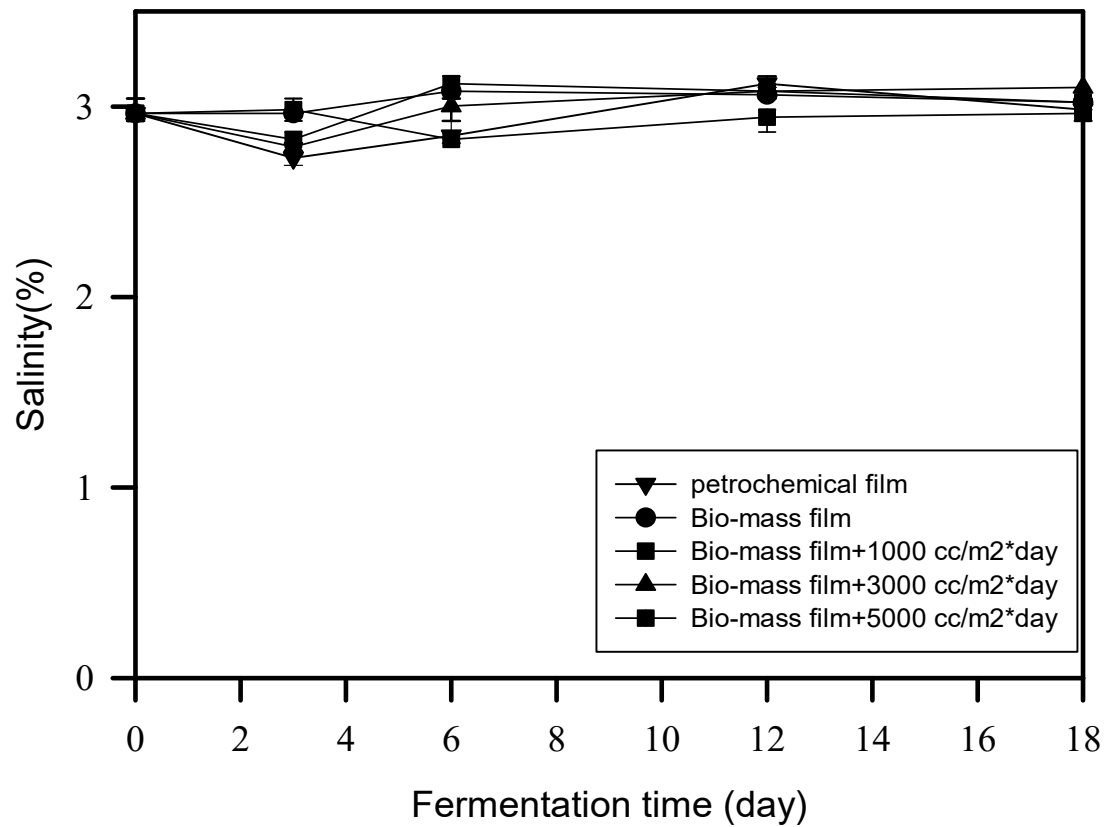


그림 14. 15°C로 저장 된 김치의 염도 변화
 신선한 맛을 주게 되며, 이에 따라 김치의 pH는 감소하고 산도는 증가하여 김치의 숙성정도를 짐작할 수 있는 중요한 지표가 됨. 김치의 발효가 진행됨에 따라 pH는 낮아지고 산도는 증가하는 일반적인 김치의 발효양상과 일치하였으며, 일반적인 김치의 담근 직후의 pH는 5.8으로 나타나는데 처리구의 담근 직후의 pH는 5.57 ± 0.04 로 약간 낮은 결과를 나타냄.

- 김치의 발효 기간 중 pH가 4.2, 산도가 0.65%일때를 가장 맛이 좋은 적숙김치라고 하는데 저장 3일차에 처리구 A의 김치의 pH는 4.29 ± 0.05 로 적숙기에 접어들었으며, 나머지 처리구는 3일차에 4.35~4.58 사이의 값을 나타내고, 6일차에 4.02~4.15의 값을 나타낸 것으로 보아 3일~6일 사이에 적숙기에 접어들었음을 알 수 있음.
- 김치의 발효 기간 중 처리구별 차이는 저장 12일차에는 유의적인 차이가 있었지만 12일 이후에는 유의적인 차이가 나타나지 않았음. pH의 변화를 통해 유산균의 생육이나 김치의 발효도를 예상할 수 있으며, 김치는 발효 과정에서 다양한 유산균이 관여하여 이형발효 (heterofermentation) 와 동형발효 (homofermentation)의 혼합된 형태로 진행되는데, 주로 발효 초기에는 Leuconostoc, Weisella 등에 의해 이형발효가 진행되고, 숙성 적기가 지나면 내산성이 강한

Lactobacillus 균종에 의한 동형발효가 진행 되어 젖산 생성량이 증가하는 것으로 알려져 있음 [24].

- pH의 변화와는 반대로 저장 중 산도는 증가하였으며, 석유계 무 가공 필름 저장김치에 비해 비석유계 필름 저장 김치의 산도가 더 낮게 나타났으며, 특히 레이저 가공 처리한 처리구인 C, D, E의 산도가 더 낮게 나타났음. 저장 18일차에는 모든 처리구가 1.21~1.24%의 수치를 나타냈으며, 처리구간 유의적인 차이는 없었음.
- 김치의 발효 기간 중 산도는 저장 초기에는 산도가 낮고, 점차 젖산균의 활동이 강해지면서 산도가 급격하게 빠른 속도로 높아지는데 이때, 발생하는 유기산에 의해 초기 김치에서 발견된 잡균의 활동이 미약해짐.
- 저장 중 젖산균에 의한 발효가 진행되면서 유기산이 생성되어 김치의 산도가 높아지게 됨. 또한, 이때 생성된 유기산은 pH를 낮아지게 하며 김치 특유의 감칠맛과 신맛에 영향을 주는 것으로 알려져 있음 [28].

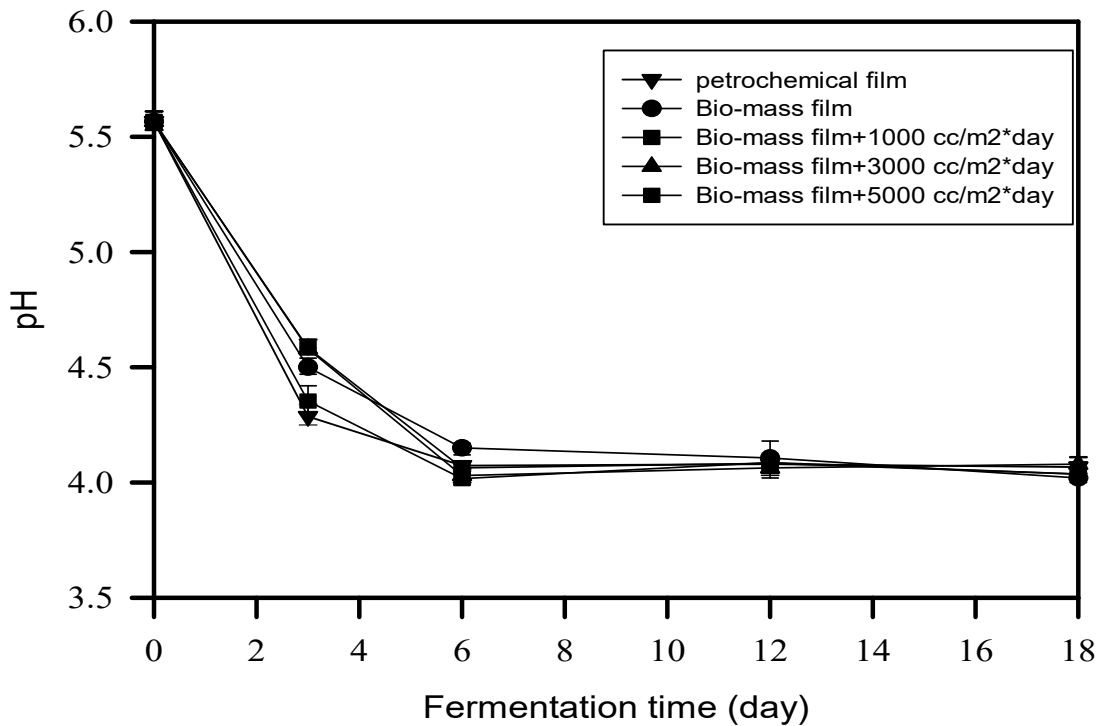


그림 15. 15°C로 저장 된 김치의 pH 변화

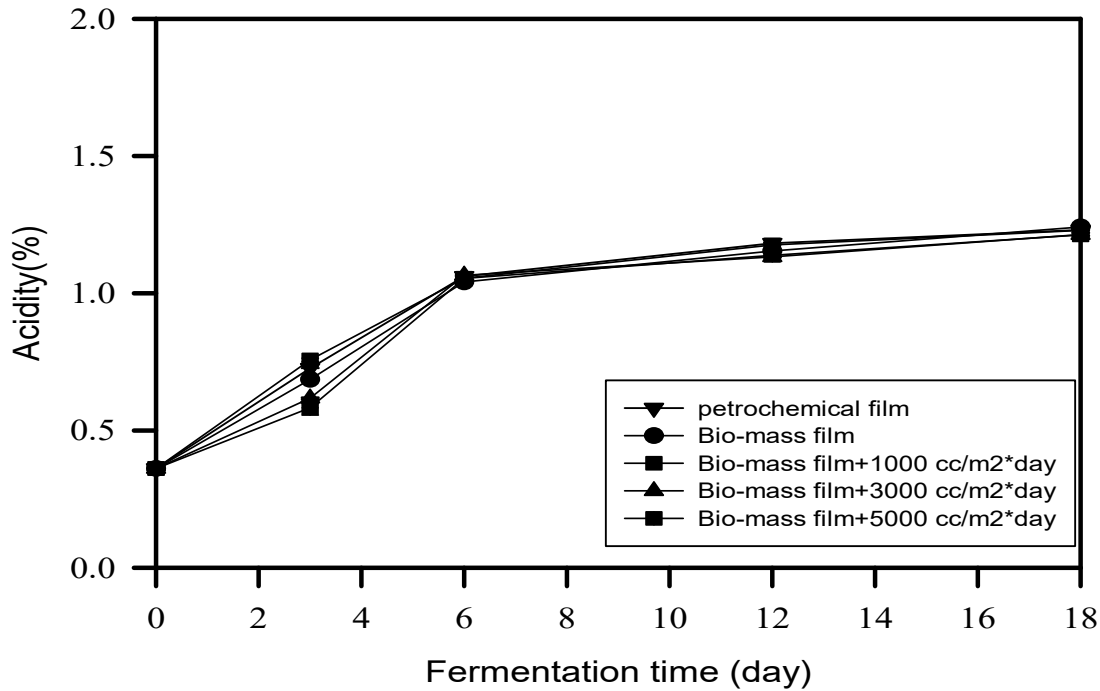


그림 16. 15°C로 저장 된 김치의 산도 변화

- 김치는 채소 등 여러 가지 재료를 소금 절임 하여 양념류와 함께 버물려 자연 발효 시킨 것으로, 김치의 미생물은 당연히 재료에 있는 미생물들의 영향을 받지만, 김치의 제조과정 및 김치 발효과정 중의 환경조건에 따라 미생물의 생육과정은 다른 양상을 보임 [25].
- 김치를 담근 직후의 총균수는 $6.16 \pm 0.02 \log \text{CFU/g}$, 총 젖산균은 $6.56 \pm 0.02 \log \text{CFU/g}$ 로 분석되었으며, *Lactobacillus spp.*은 $6.00 \pm 0.01 \log \text{CFU/g}$, *Leuconostoc spp.*은 $6.23 \pm 0.01 \log \text{CFU/g}$, 대장균군은 $2.69 \pm 0.01 \log \text{CFU/g}$ 의 수치를 나타냄.
- 김치의 제1 발효단계에서는 산도가 낮고, 총균수가 작으며, 젖산균비와 젖산비가 매우 낮다. 이때는 미생물의 생육이 시작되지 않은 시기로서 총균수의 50~60%가 잡균으로 나타남.
- 모든 처리구에서 0일에서 2일 사이의 젖산균수가 미미하게 증가한 것으로 보아 이때, 제1 발효단계가 진행된 것으로 보임. 김치의 제 2 발효단계에서는 총균수가 급속하게 증가하는 시기로 미생물의 번식이 아주 빠르게 일어나며, 젖산균의 활동이 강해지면서 산도와 젖산비가 빠른 속도로 높아짐. 저장 기간 동안의 젖산균의 미생물수 측정 결과 김치의 모든 처리구에서 저장 기간 2일~6일 사이에 제2 발효단계가 진행됨을 알 수 있음 [29-32].

- 처리구 A, B, C는 저장 6일차에 총균수가 가장 높은 수치를 나타냈으며, 총균수는 석유계 무 가공 필름인 A 처리구에서 $8.40 \pm 0.05 \log \text{CFU/g}$ 로 가장 높았으며, 처리구 B가 $8.09 \pm 0.20 \log \text{CFU/g}$, 처리구 C가 $7.37 \pm 0.01 \log \text{CFU/g}$ 순으로 높았음. 처리구 D는 가장 높은 총균수의 수치는 저장 18일차로 $7.76 \pm 0.08 \log \text{CFU/g}$ 의 수치를 나타냈으며, 처리구 E는 저장 12일차에 $7.86 \pm 0.08 \log \text{CFU/g}$ 로 가장 높았음.
- 김치 발효 초기에는 이질젖산발효형(heterofermentative)인 *Leuconostoc mesenteroides*과 *Lactobacillus brevis*가 많이 번식하여 젖산, 에탄올, CO₂등이 생성됨. 이들 발효산물에 의해 김치가 산성화되고 발효조건은 혐기상태로 되어 호기성균의 성장이 억제되며, 발효 후기에는 동질젖산발효형(homofermentative)인 *Lactobacillus plantarum*이 많이 분포되는데, 이 시기 중 *Leuconostoc mesenteroides*수가 감소하고 *Lactobacillus plantarum*의 수가 최대로 될 때를 김치가 완전히 시었다고 간주됨 [25].
- 대장균군은 담근 직후 $2.69 \pm 0.01 \log \text{CFU/g}$ 수치를 나타내었으나, 저장 6일차 이후 모든 처리구에서 검출되지 않음.
- 김치 저장 12일까지는 석유계 무 가공 처리된 필름으로 저장된 김치의 미생물 총균, 젖산균의 수치가 높았지만 12일부터는 비석유계 레이저로 가공된 파우치에 저장된 처리구의 김치가 더 높은 수치를 나타냄. 이러한 결과는 무가공 처리된 파우치에 저장된 김치가 레이저로 가공된 파우치에 저장된 김치 보다 적숙기 과숙기에 더 빨리 도달하며, 결과적으로 산패기에 더 빨리 진행하게 되어 김치 품질을 저하시킴을 알 수 있음.
- 파우치 내부의 대기 조성을 측정한 결과 레이저로 처리된 파우치가 무가공 처리한 파우치보다 이산화탄소 함량이 낮은 것으로 보아 레이저로 가공된 파우치가 김치의 발효를 지연시키는 것으로 보임.

표 16. 15 °C로 저장된 김치의 미생물 특성 분석

(Unit : log CFU/g)

| | Period (day) | A | B | C | D | E |
|-------------------------------|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| <i>Total aerobic bacteria</i> | 0 | 6.16±0.02 ^{Ae} | 6.16±0.02 ^{Ad} | 6.16±0.02 ^{Ac} | 6.16±0.02 ^{Ad} | 6.16±0.02 ^{Ae} |
| | 3 | 8.19±0.06 ^{Ac} | 7.48±0.05 ^{Bb} | 7.10±0.01 ^{Cb} | 6.86±0.01 ^{Eb} | 6.96±0.01 ^{Dd} |
| | 6 | 8.40±0.05 ^{Aa} | 8.09±0.20 ^{Bc} | 7.37±0.01 ^{Bb} | 6.96±0.02 ^{Cd} | 7.14±0.13 ^{Bc} |
| | 12 | 8.26±0.03 ^{Ab} | 7.07±0.06 ^{Cc} | 7.12±0.01 ^{Cb} | 7.00±0.02 ^{Dc} | 7.86±0.08 ^{Ba} |
| | 18 | 7.66±0.03 ^{Ad} | 7.74±0.02 ^{Ca} | 7.88±0.01 ^{Ca} | 7.76±0.08 ^{Da} | 7.70±0.05 ^{Bb} |
| <i>Lactic acid bacteria</i> | 0 | 6.56±0.02 ^{Ae} | 6.56±0.02 ^{Ad} | 6.56±0.02 ^{Ac} | 6.56±0.02 ^{Ad} | 6.56±0.02 ^{Ae} |
| | 3 | 6.98±0.01 ^{Dd} | 7.00±0.01 ^{Dc} | 7.75±0.01 ^{Aab} | 7.37±0.02 ^{Cb} | 7.51±0.00 ^{Bd} |
| | 6 | 7.37±0.04 ^{Ac} | 7.95±0.03 ^{Ab} | 7.75±0.05 ^{Ab} | 6.74±0.13 ^{Bc} | 7.71±0.06 ^{Ac} |
| | 12 | 7.93±0.04 ^{ABb} | 7.87±0.01 ^{Ba} | 7.77±0.10 ^{Cab} | 6.87±0.01 ^{Dc} | 7.98±0.04 ^{Ab} |
| | 18 | 7.80±0.14 ^{ABa} | 7.86±0.03 ^{Ba} | 7.91±0.05 ^{Ca} | 8.07±0.07 ^{Da} | 8.82±0.05 ^{Aa} |
| <i>Lactobacillus spp.</i> | 0 | 6.00±0.01 ^{Ae} | 6.00±0.01 ^{Ad} | 6.00±0.01 ^{Ac} | 6.00±0.01 ^{Ac} | 6.00±0.01 ^{Ae} |
| | 3 | 6.86±0.02 ^e | 6.10±0.01 ^c | 6.06±0.01 ^c | 6.04±0.01 ^c | 6.08±0.01 ^d |
| | 6 | 7.27±0.02 ^{Ac} | 7.060±0.03 ^{Ce} | 7.13±0.07 ^{Cd} | 6.15±0.21 ^{Cd} | 6.54±0.09 ^{Bc} |
| | 12 | 7.40±0.02 ^{Db} | 7.50±0.01 ^{Cb} | 7.56±0.08 ^{Ba} | 7.67±0.02 ^{Ab} | 7.57±0.03 ^{Bb} |
| | 18 | 7.73±0.10 ^{Da} | 7.73±0.01 ^{Ca} | 7.02±0.03 ^{Bb} | 7.91±0.05 ^{Aa} | 7.66±0.08 ^{Ba} |
| <i>Leuconostoc spp</i> | 0 | 6.23±0.01 ^{Ae} | 6.23±0.01 ^{Ad} | 6.23±0.01 ^{Ad} | 6.23±0.01 ^{Ad} | 6.23±0.01 ^{Ac} |
| | 3 | 6.98±0.01 ^d | 6.65±0.05 ^c | 6.98±0.01 ^{bc} | 6.62±0.05 ^c | 7.09±0.02 ^b |
| | 6 | 7.52±0.08 ^{Ac} | 7.05±0.02 ^{Aa} | 7.60±0.03 ^{Aab} | 6.72±0.17 ^{Bc} | 7.57±0.07 ^{Aa} |
| | 12 | 7.70±0.01 ^{Bb} | 7.58±0.09 ^{Ca} | 7.47±0.05 ^{Da} | 7.83±0.03 ^{Aa} | 7.52±0.03 ^{CDa} |
| | 18 | 7.05±0.14 ^{Aa} | 7.13±0.02 ^{Db} | 6.65±0.07 ^{Ec} | 7.55±0.05 ^{Bb} | 7.24±0.02 ^{Cb} |
| <i>Coliform Bacteria</i> | 0 | 2.69±0.01 ^A | 2.69±0.01 ^A | 2.69±0.01 ^A | 2.69±0.01 ^A | 2.69±0.01 ^A |
| | 3 | 1.93±0.04 | 1.70±0.00 | 1.63±0.21 | 1.45±0.21 | 1.90±0.08 |
| | 6 | 1.00±0.00 ^C | 1.30±0.00 ^C | 1.00±0.00 ^C | 1.30±0.00 ^A | 1.15±0.21 ^B |
| | 12 | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D |
| | 18 | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D |

1) all value : Average ±S.D

2) N.D : Not detected.

3) ^{A-e} Means sharing different letters in the same row are significantly different ($p < 0.05$)

^{a-e} Means sharing different letters in the same columns ate significantly different ($p < 0.05$)

4) A=식육계필름, B=비식육계필름, C=비식육계필름, 1000 cc/m²-day D=비식육계필름, 3000 cc/m²-day, E=비식육계필름 5000 cc/m²-day

⑥ 관능평가

- 김치의 관능적 특징을 결정짓는 요소는 미생물, 산도, 염도, pH 등이 있다. 발효 중 여러 유기산들이 생성되어 김치에 산미를 부여함과 동시에 김치의 각종 부재료들로부터 용출된 여타의 맛성분들이 조화를 이루며 김치 고유의 맛을 지니게 되며, 이들 유기산 중에서 가장 중요한 것은 젖산으로 패균류의 생육을 억제시켜 김치 변질을 방지한다. 또한 생성된 유기산은 pH를 떨어뜨려 polyphenol 성분과 ascorbic acid의 산화를 방지하는 역할도 함 [32].

- 15°C에 저장된 김치의 관능평가 결과를 보면 저장 기간에 따른 유의적인 차이는 없었고 처리구간 관능적 차이가 있었음(P<0.05).

- 저장 기간에 따른 김치의 색에 대한 관능평가는 모든 처리구에서 유의한 차이를

나타내지 않았다. 또한, 처리구별 색에 대한 선호도도 유의한 차이를 나타내지 않았다.

- 잘 익은 냄새는 시간에 지남에 따라 높아지는 결과를 보였고, 김치 발효로부터의 CO₂ 발생은 상당히 많은 부분이 이상젖산발효균인 *Lueconostoc mesenteroides*에 기인할 것으로 추정되며 이는 저장 유통 중 포장의 팽창이나 압력발생을 유발시키는 부정적인 점과는 반대로 김치의 탄산미와 함께 좋은 풍미를 줌 [25].
- 잘 익은 냄새는 김치가 발효되면서 나타나는 신냄새로 저장 12일차까지는 석유계 무 가공 필름에 저장 한 김치의 점수가 높았으나, 저장 12일 이후로는 레이저 가공 처리한 파우치에 저장된 김치의 점수가 더 높았음.
- 전체적인 기호도는 저장 6일차까지 비석유계 천연물질 무 가공 필름에 저장한 처리구 B의 선호도가 6.07±1.22로 가장 높았으며, 저장 6일 이후에는 석유계 무 가공 필름(B)과 비석유계 필름, 5000 cc/m²·day로 처리한 처리구(E)가 높은 수치를 나타냈음.

표 17. 15 °C로 저장된 김치의 관능적 특성 분석

| 항목 | time (day) | A | B | C | D | E |
|----|---------------|---|---|---|---|---|
|----|---------------|---|---|---|---|---|

| | | | | | | |
|-------------|----|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 색 | 0 | 4.87±1.06 ^{Aa} | 4.87±1.06 ^{Aa} | 4.87±1.06 ^{Aa} | 4.87±1.06 ^{Aa} | 4.87±1.06 ^{Aa} |
| | 3 | 4.93±0.88 ^{Aa} | 5.00±1.07 ^{Aa} | 5.13±0.92 ^{Aa} | 4.73±0.96 ^{Aab} | 5.33±1.05 ^{Aa} |
| | 6 | 4.67±1.18 ^{Aa} | 5.13±0.99 ^{Aa} | 4.73±1.03 ^{Aa} | 4.86±0.95 ^{Aab} | 4.67±0.72 ^{Aab} |
| | 12 | 4.53±1.19 ^{Aa} | 3.80±0.94 ^{BCb} | 3.40±0.83 ^{Cb} | 4.20±0.86 ^{ABb} | 4.27±0.70 ^{ABb} |
| | 18 | 4.47±1.13 ^{Aa} | N.D | 4.73±0.96 ^{Aa} | 4.33±1.23 ^{Aab} | 4.27±1.44 ^{Ab} |
| 잘익은 냄새 | 0 | 3.07±2.12 ^{Aa} | 3.07±2.12 ^{Aa} | 3.07±2.12 ^{Aab} | 3.07±2.12 ^{Aab} | 3.07±2.12 ^{Aab} |
| | 3 | 6.13±1.60 ^{Aa} | 5.73±1.58 ^{Aa} | 5.47±1.64 ^{Ab} | 5.40±1.92 ^{Ab} | 5.53±1.51 ^{Ab} |
| | 6 | 6.00±1.36 ^{Aa} | 5.80±0.94 ^{Aa} | 6.13±0.92 ^{Aab} | 5.71±0.91 ^{Aab} | 5.93±0.96 ^{Aab} |
| | 12 | 6.27±0.80 ^{Aa} | 6.07±1.16 ^{Aa} | 6.13±1.25 ^{Aab} | 6.20±1.21 ^{Aab} | 6.33±0.98 ^{Aab} |
| | 18 | 6.40±1.59 ^{Aa} | N.D | 6.60±1.76 ^{Aa} | 6.47±1.41 ^{Aab} | 6.53±1.13 ^{Ab} |
| 이취 | 0 | 2.80±1.42 ^{Aa} | 2.80±1.42 ^{Aa} | 2.80±1.42 ^{Aa} | 2.80±1.42 ^{Aa} | 2.80±1.42 ^{Aa} |
| | 3 | 2.67±1.54 ^{Aa} | 2.47±1.55 ^{Aa} | 2.80±1.57 ^{Aa} | 3.00±1.56 ^{Ab} | 2.60±1.35 ^{Aa} |
| | 6 | 2.80±1.57 ^{Aa} | 2.67±1.63 ^{Aa} | 3.07±1.98 ^{Aa} | 2.71±1.68 ^{Aab} | 2.60±1.68 ^{Aa} |
| | 12 | 3.27±1.53 ^{Aa} | 3.27±1.71 ^{Aa} | 2.87±1.41 ^{Aa} | 3.07±1.49 ^{Ab} | 2.80±1.42 ^{Aa} |
| | 18 | 3.73±2.40 ^{Aa} | N.D | 4.00±2.39 ^{Aa} | 4.00±2.17 ^{Aab} | 3.73±2.12 ^{Aa} |
| 신맛 | 0 | 2.47±1.51 ^{Ab} | 2.47±1.51 ^{Abc} | 2.47±1.51 ^{Abc} | 2.47±1.51 ^{Ab} | 2.47±1.51 ^{Ab} |
| | 3 | 5.13±1.60 ^{Ac} | 5.07±1.98 ^{Ac} | 5.07±1.71 ^{Ac} | 4.07±1.44 ^{Ac} | 4.00±1.41 ^{Ac} |
| | 6 | 6.67±1.23 ^{Aab} | 6.73±1.16 ^{Ac} | 6.67±1.18 ^{Aab} | 6.57±1.45 ^{Aab} | 6.27±1.39 ^{Ab} |
| | 12 | 7.20±0.94 ^{Aa} | 7.00±0.93 ^{Aab} | 6.93±1.62 ^{Aa} | 7.40±1.35 ^{Aa} | 7.07±1.16 ^{Aa} |
| | 18 | 7.20±1.08 ^{Aa} | N.D | 7.47±0.99 ^{Aa} | 7.47±1.19 ^{Aa} | 7.13±1.13 ^{Aa} |
| 짠맛 | 0 | 6.40±0.91 ^{Aab} | 6.40±0.91 ^{Aa} | 6.40±0.91 ^{Aa} | 6.40±0.91 ^{Aa} | 6.40±0.91 ^{Aa} |
| | 3 | 5.73±1.49 ^{ABab} | 5.80±1.47 ^{ABa} | 6.27±1.39 ^{Aa} | 5.07±1.69 ^{Bb} | 6.07±1.33 ^{Aa} |
| | 6 | 6.67±0.90 ^{Aa} | 6.33±0.90 ^{Aa} | 6.07±0.96 ^{Aa} | 6.57±1.34 ^{Aa} | 6.53±0.92 ^{Aa} |
| | 12 | 5.67±1.45 ^{Ab} | 5.93±1.28 ^{Aa} | 6.27±1.44 ^{Aa} | 6.13±1.25 ^{Aa} | 6.00±1.69 ^{Aa} |
| | 18 | 5.60±1.12 ^{Ab} | N.D | 5.47±1.13 ^{Aa} | 5.80±1.42 ^{Aab} | 5.87±0.92 ^{Aa} |
| 이미 | 0 | 2.93±1.33 ^{Aa} | 2.93±1.33 ^{Aa} | 2.93±1.33 ^{Aa} | 2.93±1.33 ^{Aa} | 2.93±1.33 ^{Aa} |
| | 3 | 3.60±1.72 ^{Aa} | 3.13±1.60 ^{Aa} | 3.47±1.60 ^{Aa} | 3.47±2.13 ^{Aa} | 3.13±1.92 ^{Aa} |
| | 6 | 4.40±2.10 ^{Aa} | 3.33±1.99 ^{Aa} | 3.67±2.29 ^{Aa} | 3.14±2.25 ^{Aa} | 4.00±2.62 ^{Aa} |
| | 12 | 3.47±2.03 ^{Aa} | 3.33±1.76 ^{Aa} | 4.20±2.34 ^{Aa} | 3.87±1.85 ^{Aa} | 3.27±2.19 ^{Aa} |
| | 18 | 4.13±2.03 ^{Aa} | N.D | 4.20±2.11 ^{Aa} | 4.07±1.91 ^{Aa} | 3.33±1.91 ^{Aa} |
| 맛의 기호도 | 0 | 6.00±1.31 ^{Aa} | 6.00±1.31 ^{Aab} | 6.00±1.31 ^{Aa} | 6.00±1.31 ^{Aa} | 6.00±1.31 ^{Aa} |
| | 3 | 5.27±1.33 ^{ABa} | 5.87±1.46 ^{Aa} | 4.73±0.96 ^{Bab} | 5.00±1.69 ^{ABab} | 4.87±1.06 ^{ABa} |
| | 6 | 4.60±1.24 ^{Aa} | 5.53±0.74 ^{Aab} | 5.47±1.30 ^{Aa} | 5.14±1.66 ^{Aab} | 5.13±1.55 ^{Aa} |
| | 12 | 5.27±1.62 ^{Aa} | 4.80±1.21 ^{ABb} | 3.80±1.47 ^{Bb} | 4.07±1.71 ^{ABb} | 4.93±1.71 ^{ABa} |
| | 18 | 4.67±1.54 ^{Aa} | N.D | 4.60±1.35 ^{Aab} | 5.00±1.25 ^{Aab} | 5.40±1.68 ^{Aa} |
| 아삭한 장도 | 0 | 6.53±1.19 ^{Aab} | 6.53±1.19 ^{Aa} | 6.53±1.19 ^{Aa} | 6.53±1.19 ^{Aa} | 6.53±1.19 ^{Aab} |
| | 3 | 5.73±0.88 ^{Aa} | 5.73±1.10 ^{Aa} | 5.47±1.51 ^{Aa} | 5.53±1.51 ^{Aa} | 5.60±1.18 ^{Aa} |
| | 6 | 5.73±1.03 ^{Aa} | 5.13±1.25 ^{Aa} | 5.73±1.22 ^{Aa} | 4.71±1.27 ^{Aa} | 5.20±0.94 ^{Aab} |
| | 12 | 5.80±1.42 ^{Aa} | 5.07±1.39 ^{Aa} | 5.20±1.15 ^{Aa} | 4.87±1.60 ^{Aa} | 5.27±1.33 ^{Aab} |
| | 18 | 4.53±1.60 ^{Ab} | N.D | 4.67±1.54 ^{Aa} | 4.47±1.19 ^{Aa} | 4.40±1.55 ^{Ab} |
| 전체적인 기호도 | 0 | 6.53±1.13 ^{Aa} | 6.53±1.13 ^{Aab} | 6.53±1.13 ^{Aa} | 6.53±1.13 ^{Aa} | 6.53±1.13 ^{Aa} |
| | 3 | 5.53±1.19 ^{ABa} | 6.07±1.22 ^{Aa} | 5.27±1.44 ^{ABab} | 4.93±1.33 ^{Bab} | 4.80±1.26 ^{Ba} |
| | 6 | 4.67±1.11 ^{Aa} | 5.40±1.24 ^{Aab} | 5.40±1.06 ^{Aab} | 5.00±1.96 ^{Aa} | 5.20±1.37 ^{Aa} |

| | | | | | | |
|--|----|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | 12 | 5.27±1.53 ^{Aa} | 4.73±1.28 ^{ABb} | 3.67±1.35 ^{Cc} | 3.87±1.30 ^{BCb} | 4.80±1.42 ^{ABa} |
| | 18 | 4.87±1.55 ^{Aa} | N.D | 4.53±1.41 ^{ABc} | 4.80±1.32 ^{Aab} | 5.40±1.76 ^{Aa} |

1) all value : Average ±S.D

2) N.D : Not detected.

3) ^{A-e} Means sharing different letters in the same row are significantly different ($p < 0.05$)

^{a-e} Means sharing different letters in the same columns are significantly different ($p < 0.05$)

4) A=석유계필름, B=비석유계필름, C=비석유계필름, 1000 cc/m²·day

D=비석유계필름, 3000 cc/m²·day, E=비석유계필름, 5000 cc/m²·day

⑦ 유기산 분석

- 김치는 젖산 발효 식품의 하나지만, 젖산 외에 여러 유기산들이 동시에 생성되며, 유기산은 산미를 부여함과 동시에 짠맛과 각종 부재료들로부터 여타의 맛성분들과 조화를 이루며 김치 조직 내부까지 침투하여 김치 고유의 맛을 지니게 됨 [25, 33]
- 유기산은 pH를 떨어뜨려 polyphenol 성분과 ascorbic acid의 산화를 방지하는 역할을 하며, 김치내에 각종 유기산들의 생성정도를 총산도 또는 적정산도로 표시할 수 있음. 김치는 숙성이 진행됨에 따라 상큼한 신맛이 생기고 이러한 신맛은 김치의 숙성과정 중 생성되는 유기산 함량의 증가에 큰 영향을 받음.
- 석유계 필름과 비석유계 천연물질 필름, 천연물질 필름에 레이저 처리가 된 파우치의 유기산 발효 패턴을 알아보기 위해 숙성온도를 15℃로 하여 숙성과정 중의 유기산의 변화를 알아보았다. 유기산 함량을 확인하기 위하여 Oxalic acid, Citric acid, Malic acid, Fumaric acid, Lactic acid, Acetic acid, EtOH 총 7가지의 유기산을 표준 물질로 사용.
- 김치를 담근 직후 확인된 유기산 성분은 Oxalic acid, Citric acid, Malic acid, Fumaric acid, Lactic acid, Acetic acid, EtOH 총 7종이며 저장 6일차에 Citric acid, Malic acid 성분은 나타나지 않았음.
- Oxalic acid는 모든처리구에서 저장 기간동안 감소하였으며, 처리구간 유의적인 차이는 없었다($P > 0.05$). Citric acid 성분은 처리구 E를 제외하고 저장 6일차 이후 나타나지 않았으며, 0, 3, 6일차에 처리구 E가 가장 높은 값을 나타낸 것으로 보아, 초기 발효에 중요한 유기산인 citric acid가 처리구 E는 6일차에도 나타났음으로 타 처리구에 비해 초기 발효 기간이 긴 것으로 보여짐. 발효 초기 발생되는 malic acid도 citric acid와 같은 경향을 보였음.

- Fumaric acid는 저장 기간 동안 수치가 거의 비슷하였으며, 처리구간 기간별 유의적인 차이는 없었다($P>0.05$). 김치의 유기산 중 가장 함량이 높으며, 김치 발효에 가장 많은 영향을 주는 lactic acid는 저장 기간 동안 점차적으로 증가하였으며, lactic acid는 비휘발성 유기산으로 김치의 신맛과 감칠맛의 주된 역할을 하였음 [25].
- 모든 처리구에서 저장 기간에 따라 lactic acid의 함량은 증가하였으며, 처리구간 유의적인 차이가 있었는데($P<0.05$), 처리구 C가 저장 기간 동안 가장 높은 함량을 나타냈으며 저장 18일차에 8112.61mg/100g으로 처리구 B가 7248.59 mg/100g인 것에 비해 상당히 높은 수치를 나타냄.
- 대표적인 휘발성 유기산인 Acetic acid는 저장 기간 동안 증가하는 경향을 나타내며, 과숙기의 신맛과 신내는 Acetic acid에 의해 발생함. 모든 처리구에서 함량이 증가하였으며, 처리구간 유의적인 차이를 보이지 않고($P>0.05$), 대부분 비슷한 수치를 나타냄.
- 김치의 숙성과정 중의 유기산의 변화를 보면, 유기산을 생성하는 균들은 성질과 그 생리작용이 다르므로 숙성조건, 즉 배합원료의 종류, 숙성온도와 시기 및 소금의 농도에 따라 발효과정 중에 번식하는 균의 종류와 수효가 다르고, 양분의 소비상태 및 생성된 유기산의 종류와 양도 달라짐.
- 이러한 현상으로 볼 때 김치의 발효 시에는 모든 유기산이 유리된 형태로 생성되며, 비휘발성 유기산 lactic acid와 휘발성 유기산 acetic acid는 충분한 발효과정이 진행되면서 생성되는 반면에 다른 유기산들은 충분히 발효가 일어나기 이전에 이미 상당량 존재하는 것으로 사료됨. 김치의 여러 휘발성 유기산 들 중 acetic acid는 hererofermentative lactic acid bacteria인 *Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobacillus brevis* 등에 의해 생성됨 [34].

표 18. 15°C 로 저장된 김치의 유기산 분석

(Unit : log CFU/g)

| Period (day) | A | B | C | D | E |
|--------------|---|---|---|---|---|
| | | | | | |

| | | | | | | |
|--------------|----|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Oxalic acid | 0 | 23.06±0.36 ^a | 23.06±0.36 ^a | 23.06±0.36 ^a | 23.06±0.36 ^a | 23.06±0.36 ^a |
| | 3 | 20.38±0.57 ^{Ab} | 21.82±1.17 ^{Aa} | 16.69±1.65 ^{Bb} | 17.36±0.94 ^{Bb} | 17.53±1.40 ^{Bb} |
| | 6 | 11.83±0.94 ^{ABc} | 11.98±1.18 ^{ABb} | 12.42±0.20 ^{Ac} | 10.49±0.30 ^{Bc} | 11.55±1.14 ^{ABc} |
| | 12 | 10.82±1.07 ^{ABCc} | 10.17±1.00 ^{BCc} | 12.24±0.75 ^{Ad} | 9.80±0.27 ^{Cc} | 11.45±0.15 ^{ABc} |
| | 18 | 10.69±0.93 ^{Ac} | 9.58±0.55 ^{Ac} | 9.90±0.55 ^{Ae} | 10.83±0.70 ^{Ac} | 10.43±0.65 ^{Ac} |
| Citric acid | 0 | 1243.47±14.60 ^a | 1243.47±14.60 ^a | 1243.47±14.60 ^a | 1243.47±14.60 ^a | 1243.47±14.60 ^a |
| | 3 | 256.00±4.30 ^{Cb} | 519.65±22.48 ^{Bb} | 218.30±8.06 ^{Db} | 580.69±3.54 ^{Ab} | 602.20±11.05 ^{Ab} |
| | 6 | N.A ^{Bc} | N.A ^{Bc} | N.A ^{Bc} | N.A ^{Bc} | 29.33±3.51 ^{Ac} |
| | 12 | N.A ^c | N.A ^c | N.A ^c | N.A ^c | N.Ad |
| | 18 | N.A ^c | N.A ^c | N.A ^c | N.A ^c | N.Ad |
| Malic acid | 0 | 1403.11±34.98 ^a | 1403.11±34.98 ^a | 1403.11±34.98 ^a | 1403.11±34.98 ^a | 1403.11±34.98 ^a |
| | 3 | 802.17±50.56 ^{Cb} | 864.98±11.29 ^{Bb} | 739.98±19.22 ^{Db} | 1009.55±5.43 ^{Ab} | 983.24±36.50 ^{Ab} |
| | 6 | N.A ^c | N.A ^c | N.A ^c | N.A ^c | N.Ac |
| | 12 | N.A ^c | N.A ^c | N.A ^c | N.A ^c | N.Ac |
| | 18 | N.A ^c | N.A ^c | N.A ^c | N.A ^c | N.Ac |
| Fumaric acid | 0 | 34.95±0.48 ^b | 34.95±0.48 ^a | 34.95±0.48 ^b | 34.95±0.48 ^a | 34.95±0.48 ^b |
| | 3 | 32.33±0.24 ^{BCc} | 34.62±1.52 ^{Aa} | 34.27±0.26 ^{Ac} | 33.58±0.25 ^{ABc} | 31.28±0.51 ^{Cc} |
| | 6 | 36.74±0.11 ^{Ba} | 33.17±0.23 ^{Eb} | 35.85±0.12 ^{Ca} | 34.35±0.06 ^{Db} | 37.62±0.01 ^{Aa} |
| | 12 | 36.78±0.10 ^{Aa} | 30.69±0.13 ^{Dc} | 31.73±0.05 ^{Cd} | 34.97±0.30 ^{Ba} | 35.30±0.28 ^{Bb} |
| | 18 | 34.49±0.10 ^{Ab} | 28.87±0.15 ^{Dc} | 28.27±0.04 ^{Ee} | 33.06±0.02 ^{Be} | 30.84±0.10 ^{Cc} |
| Lactic acid | 0 | 1547.79±31.79 ^e | 1547.79±31.79 ^e | 1547.79±31.79 ^e | 1547.79±31.79 ^e | 1547.79±31.79 ^e |
| | 3 | 4695.51±13.61 ^{Bd} | 4367.98±57.33 ^{Cd} | 4860.30±10.30 ^{Ad} | 3663.00±14.13 ^{Dd} | 3533.28±39.35 ^{Ed} |
| | 6 | 6617.63±35.85 ^{CDc} | 6650.04±22.30 ^{Cc} | 7000.23±73.04 ^{Ac} | 6850.38±18.08 ^{Bc} | 6568.86±26.60 ^{Dc} |
| | 12 | 7710.19±80.57 ^{Ab} | 7748.21±29.09 ^{Ab} | 7758.21±29.09 ^{Ab} | 7410.38±54.75 ^{Cb} | 7563.35±66.61 ^{Bb} |
| | 18 | 8070.13±74.64 ^{Ba} | 7248.59±75.58 ^{Aa} | 8112.61±105.59 ^A Ba | 8019.86±60.67 ^{Ba} | 8015.58±86.21 ^{Ba} |
| Acetic acid | 0 | 647.79±30.72 ^e | 647.79±30.72 ^d | 647.79±30.72 ^e | 647.79±30.72 ^d | 647.79±30.72 ^e |
| | 3 | 2878.07±24.96 ^{Bd} | 2532.32±24.52 ^{Cc} | 3009.99±14.73 ^{Ad} | 2159.28±51.97 ^{Dc} | 2024.57±22.54 ^{Ed} |
| | 6 | 4542.56±46.04 ^{Ac} | 4338.22±5.20 ^{Cb} | 4354.15±51.97 ^{Cc} | 4474.64±7.37 ^{Bb} | 4492.13±4.40 ^{ABc} |
| | 12 | 4959.17±5.49 ^{Ab} | 4948.49±54.32 ^{ABa} | 4856.45±19.69 ^{CDb} | 4901.09±24.92 ^{Bc} | 4832.81±5.03 ^{Db} |
| | 18 | 5019.60±2.23 ^{Aa} | 4989.24±21.01 ^{Aa} | 4923.99±30.03 ^{Ba} | 4939.76±5.28 ^{Ba} | 4881.06±33.63 ^{Ca} |
| EtOH | 0 | 613.17±7.63 ^e | 613.17±7.63 ^d | 613.17±7.63 ^e | 613.17±7.63 ^d | 613.17±7.63 ^d |
| | 3 | 972.12±9.03 ^{Bd} | 1032.20±11.84 ^{Ac} | 1042.74±10.88 ^{Ad} | 1028.01±15.49 ^{Ac} | 1034.52±8.30 ^{Ac} |
| | 6 | 1054.24±5.80 ^{Bc} | 1040.39±14.67 ^{BCc} | 1087.71±17.01 ^{Ac} | 1041.76±15.08 ^{BCbc} | 1016.41±14.49 ^{Cc} |
| | 12 | 1305.41±31.80 ^{Cb} | 1381.83±27.27 ^{Bb} | 1214.17±1.89 ^{Db} | 1084.83±21.93 ^{Eb} | 1772.99±20.40 ^{Ab} |
| | 18 | 4019.79±57.73 ^{Da} | 10219.41±139.20 ^{Aa} | 8303.89±46.36 ^{Ba} | 3163.52±45.78 ^{Ea} | 4958.07±97.38 ^{Ca} |

1) all value : Average ± S.D

2) N.D : Not detected.

3) ^{A-e} Means sharing different letters in the same row are significantly different ($p < 0.05$)

^{a-e} Means sharing different letters in the same columns are significantly different ($p < 0.05$)

4) A=석유계필름, B=비석유계필름, C=비석유계필름, 1000 cc/m²-day

D=비석유계필름, 3000 cc/m²-day, E=비석유계필름, 5000 cc/m²-day

⑧ 15°C로 저장된 김치 파우치 외관 변화

| Sample | 저장 6일차 | | 저장 12일차 | | 특이사항 |
|--|---|---|---|--|---|
| | 정면 | 측면 | 정면 | 측면 | |
| A 석유계 무 가공 필름 |  |  |  |  |  포장재 아랫부분이 저장 12일차에 일부 터짐 |
| B 비석유 계 무 가공 필름 |  |  |  |  |  포장재 아랫부분이 저장 6일차에 터짐 |
| C 비석유 계필름 1000cc/ m ² · da y |  |  |  |  | |
| D 비석유 계필름 3000 cc/m ² · day |  |  |  |  | |

| | | | | | |
|--|---|---|--|--|--|
| E 비석유 계 필름 5000 cc/m ² · day |  |  |  |  | |
| A-E 외관 비교 |  | |  | | |

표 19. 15°C 저장 김치의 외관 비교(저장 18일차)

| 시료명 | 정면 | 측면 |
|----------------------|---|--|
| A 석유계 무 가공 필름 |  |  |
| B 비석유계 무 가공 필름 | 파우치 터짐 | |

C
비석유계필름
1000cc/m² · day



D
비석유계필름
3000 cc/m² · day



E
(5000 cc/m² · day)



A-E
외관비교
(파우치 B는 터짐)



2) 4°C 저장한 비석유계 천연물질 무 가공 필름의 김치 포장재 적용 김치 발효 특성

① 가스조성

- 석유계 필름, 비석유계 천연물질 무 가공 필름, 비석유계 천연물질 가공 필름으로 포장한 김치의 4°C 저장 중 파우치 내의 대기가스 조성을 분석한 결과는 다음과 같음.
- 저장 초기의 내부의 대기가스 조성은 모든 처리구에서 비슷한 경향을 나타냈고, 저장 기간 동안 파우치 내부의 산소와 질소의 양은 감소하는 경향을 보였으며, 반면에 이산화탄소의 발생량을 점차 증가하는 경향을 보임.
- 저장기간 동안의 산소 조성은 저장 7일차에 석유계 필름과 비석유계 무 가공 필름이 $10.80 \pm 1.07\%$, $11.65 \pm 0.62\%$ 로 비슷한 수치로 가장 낮게 나타났고, 레이저 가공 필름은 D(비석유계, $3000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$) > C(비석유계, $1000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$) > E(비석유계, $5000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$)순으로 처리구 D의 산소 함량이 가장 높게 나타남.
- 저장 7일차 이후부터는 E(비석유계, $5000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$)를 제외한 나머지 처리구에서 비슷한 결과를 나타냈고, 저장 28일차에는 A(석유계 필름), B(비석유계 무 가공 필름)로 저장한 샘플을 포장재 내부의 산소 함량은 $1.30 \sim 1.49\%$ 로 산소가 거의 없었음. 저장 28일부터는 E(비석유계, $5000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$) 처리구의 산소함량이 가장 높았으며, 저장 56일차에는 처리구 A~D 처리구의 산소 함량은 $0.05 \sim 1.44\%$ 로 매우 적은 반면 처리구 E(비석유계, $5000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$)는 $6.37 \pm 0.86\%$ 의 수치를 나

타내었으며, 외관으로 관찰시에도 포장재 내부의 팽창이 거의 일어나지 않았음.

- 이 결과, 무 가공 처리한 석유계 필름과 비석유계 필름 중 비석유계 필름의 산소 조성이 더 낮은 결과를 나타냄. 그러나 비석유계 필름에 레이저 가공처리를 한 경우 산소 감소율이 적은 것으로 나타났다. 또한, 레이저 가공 처리한 샘플 중 E(비석유계, 5000 cc/m² · day)가 가장 산소 감소율이 적은 것으로 나타났다.
- 저장기간 동안의 이산화탄소 조성 변화는 저장 후 7일차에 A, B처리구가 14.15~14.55%로 비슷한 양상을 보였으며 C, D, E 처리구는 10.35~10.45%로 더 낮은 결과가 나타났다.
- 저장 14일차에 이산화탄소의 양이 급격하게 증가하여 47.28~50.40%으로 모든 처리구가 비슷한 경향을 보였으며, D 처리구가 50.40%로 가장 이산화탄소 함량이 높았으며, E 처리구가 47.28%로 가장 낮았다. 이 결과, 레이저 가공 처리에 의해 이산화탄소 발생량이 낮아지는 것을 알 수 있음.
- 28일 이후 A, B 처리구는 육안으로도 포장재의 팽창이 보여졌으며, 이산화탄소의 함량은 68.03~68.05%로 거의 같은 수치를 나타냄. 레이저 가공 처리한 파우치내부의 이산화탄소양은 C > D > E순으로 47.80%~56.65%를 나타냈다. 저장 56일차에는 처리구 A, B의 이산화탄소 함량은 72.37%, 71.90%로 높은 수치를 나타냈고, 처리구 C는 67.20%, 처리구 D는 58.38%의 순이었으며, 처리구 E는 49.33%로 가장 낮은 수치를 보였음.
- 모든 처리구에서 질소 조성이 감소하다 저장 7일에서 14일 사이에 대부분 급격하게 감소하고 이후에는 모든 처리구가 비슷한 양상으로 감소하다 저장 중기인 28일 이후부터는 질소 조성이 일정해지는 것을 볼 수 있음.
- 김치는 숙성초기에 *Leu. Mesenteroides* 등과 같은 이상발효 (Hetero-fermentative) 젖산균이 급격히 증식하면서 발효부산물인 CO₂가스를 생성하므로 포장 내부의 O₂ 농도는 감소하고 CO₂ 농도는 증가하는 기체조성을 갖게 됨. 기체 조성의 변화는 김치 발효에 관여하는 미생물 또는 미생물군의 동적인 변화와 관계가 있으며, 본 실험에서는 파우치의 종류에 따른 기체투과성에 기인하는 결과가 나타남.
- 저장 중기까지는 김치의 발효 진행에 따라 생성된 CO₂가 포장 내부에 누적되었

지만, 중기 이후에는 파우치의 기체투과도의 영향이 크게 작용하는 것으로 보인다. 저장 중기까지 CO₂의 농도가 증가하다가 점차 일정해 지는 것은 외부의 O₂가 포장재 내부로 계속 투과되었기 때문이다.

- 특히, D(비석유계, 3000 cc/m² · day), E((비석유계, 5000 cc/m² · day) 처리구는 저장 중기 이후 CO₂의 증가가 거의 일어나지 않았으며, 이는 생성된 발효가스가 포장재를 통해 투과, 배출되었기 때문으로 보인다. 따라서, 저온 저장시 포장의 팽창을 상당히 억제할 수 있음을 확인할 수 있음 [25,34,35].
- 4°C로 저장한 포장 김치의 파우치 내의 대기조성을 측정한 결과 이산화탄소의 발생량은 비석유계 필름에 레이저 처리를 한 C, D, E 처리구가 낮았으며, 15°C에 저장한 포장 김치의 파우치와는 달리 C(비석유계,1000 cc/m² · day) > D(비석유계, 3000 cc/m² · day) > E((비석유계, 5000 cc/m² · day) > 으로 나타났음. 석유계 무 가공 필름과, 비석유계 무 가공 필름의 이산화탄소 발생량이 많고 팽창이 레이저 가공처리를 한 파우치 사용으로 인해 유통 중 김치 파우치 팽창 및 파손을 예방할 수 있는 효과가 있는 것으로 보임.

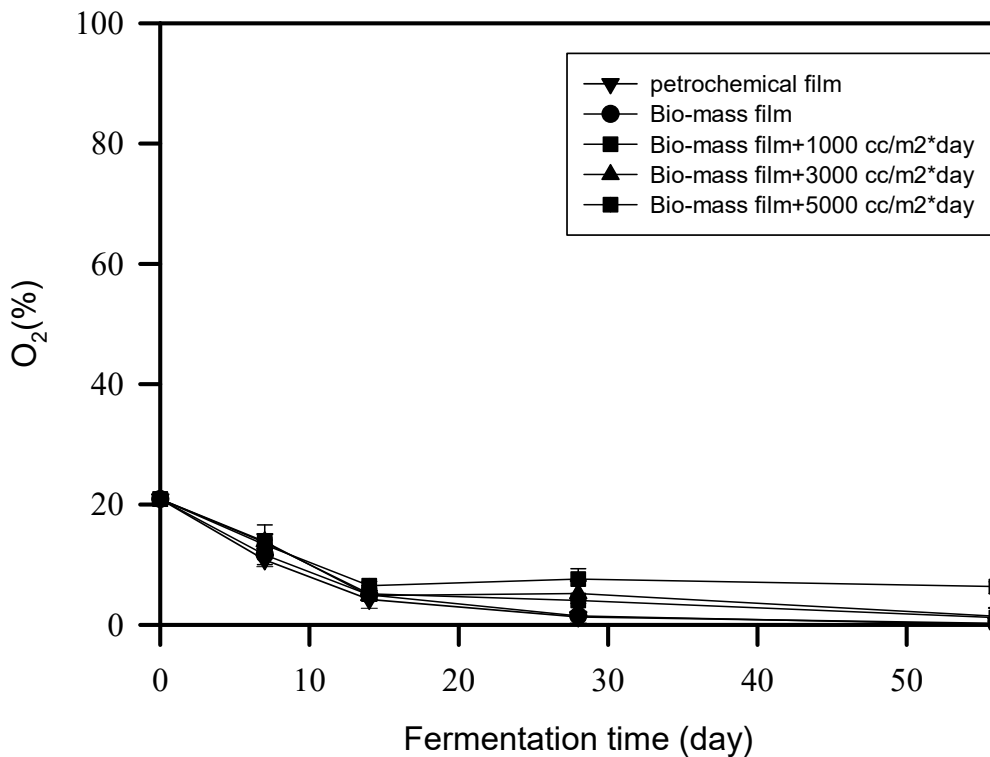


그림 17. 4°C로 저장 된 김치 파우치 내부의 산소 조성 변화

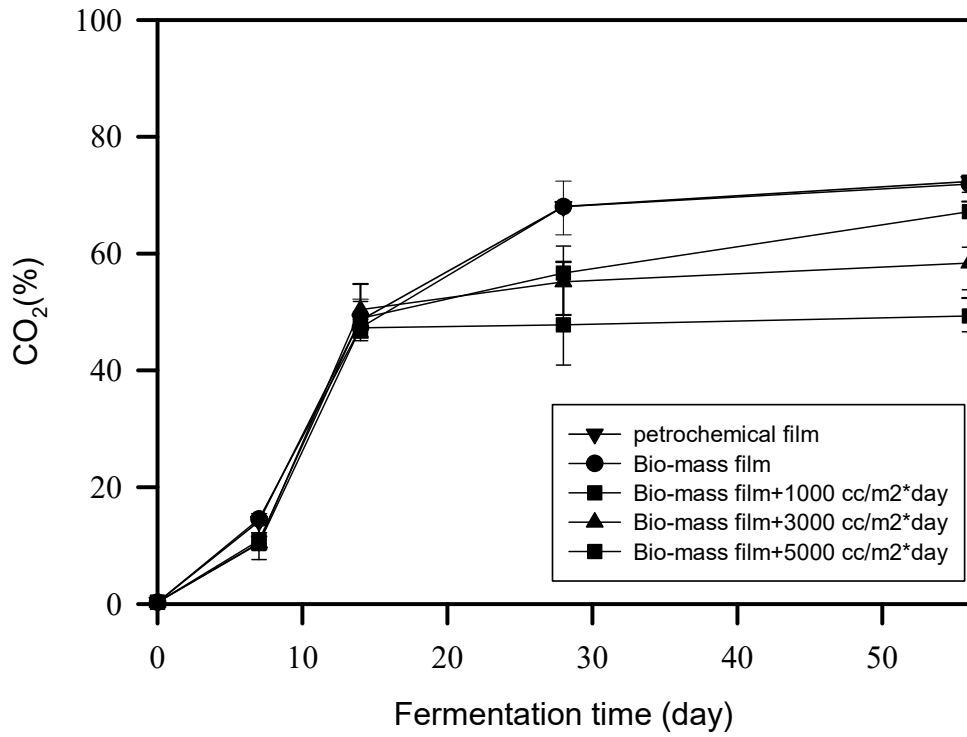


그림 18. 4°C로 저장 된 김치 파우치 내부의 이산화탄소 조성 변화

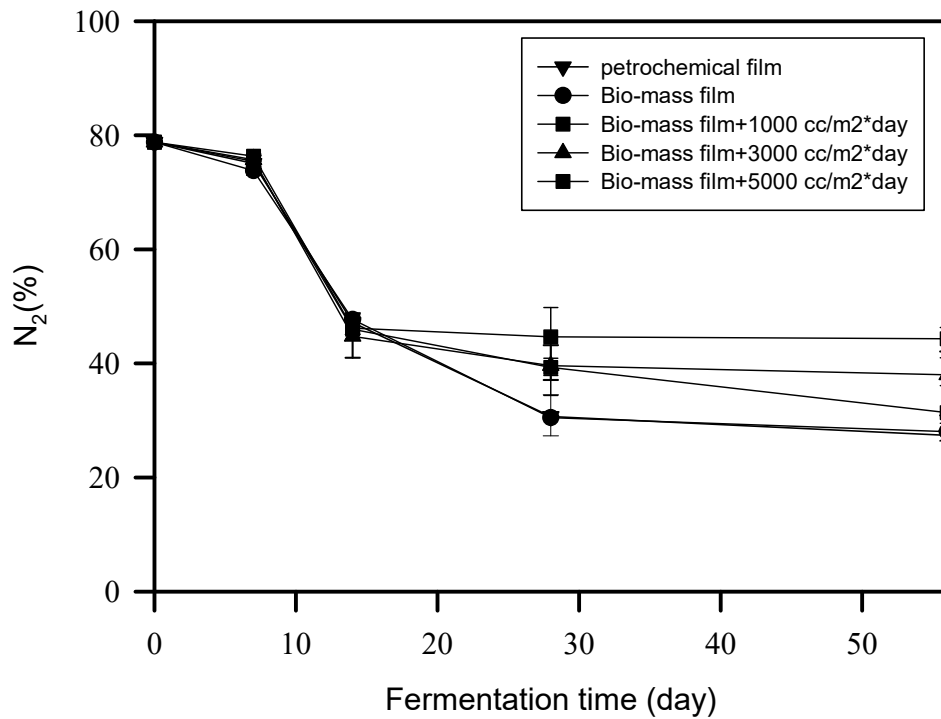


그림 19. 4°C로 저장 된 김치 파우치 내부의 질소 조성 변화

② 압력

- 저장 기간 동안 파우치 내부의 압력은 모든 처리구에서 점차적으로 증가하는 경향을 보였음.
- 저장 0일에서 14일 동안까지는 저장 중 압력의 큰 변화는 보이지 않았으며, 저장 28일차에 처리구 C, D, E는 초기 압력인 1.011 atm을 유지하였고, 나머지 처리구의 파우치 내부의 압력이 완만하게 증가하는 경향을 보인다, 저장 56일차에 처리구 A(석유계 무 가공 필름), B(비석유계 무 가공 필름), C(비석유계, 1000 cc/m² · day)에서 압력이 급격하게 증가하는 경향을 보였음.
- 저장 28일차의 가장 높은 압력을 나타내는 처리구는 B(비석유계 무 가공 필름)로 1.279atm의 수치로 가장 높았으며, 처리구 A가 1.204atm 수치로 두 번째로 높았고, 처리구 C, D, E는 초기 압력과 거의 차이를 보이지 않았음.
- 저장 56일차에도 비슷한 양상으로 증가하였으며, 저장 56일차의 처리구 A(석유계 무 가공 필름)의 값은 1.865atm로 매우 팽창하였으며, 비석유계 가공 필름인 처리구 B의 경우 파우치 내부의 압력은 1.621atm 으로 이 처리구 또한 팽창한 것을 알 수 있음. 레이저 가공 처리가 된 처리구의 포장재 내의 압력은 C(비석유계, 1000 cc/m² · day) > D(비석유계, 3000 cc/m² · day) > E(비석유계, 5000 cc/m² · day) 순으로 나타나 레이저 가공 처리가 파우치내의 팽창 속도를 지연시키는 것을 알 수 있음.
- 일반적인 김치 포장재의 경우 밀봉한 후에는 기체가 차단되며, 발효가스의 생성에 의해 포장내 자유용적이 증가하여 포장용기가 팽창되면서 동시에 내부 압력이 증가하게 됨. 김치의 발효가 진행됨에 따라 CO₂가 생성되며 용기내에 압력이 발생하게 되는데, 내부의 압력 변화는 김치 포장재의 팽창 정도를 나타내는 수치로 작용함. 15℃에 저장한 김치 포장재의 내부압력은 급격하게 증가하는 반면 4℃에 저장한 김치 포장재는 완만하게 증가하는 것을 볼 수 있음. 따라서 저장온도의 증가에 따라 포장재 내부의 자유용적이 증가하게 되며 이에 따라 압력의 변화율이 커지는 것을 알 수 있음. 레이저 가공 처리된 파우치의 경우 미세한 기공을 통해 기체가 투과되어 압력의 증가가 미비한 것을 알 수 있음. 따라서, 레이저 가공 처리된 파우치의 경우 기체가 투과되어 포장내부의 용적을 감소시켜 포장재 내부의 팽창을 저하시키는 것을 알 수 있음.

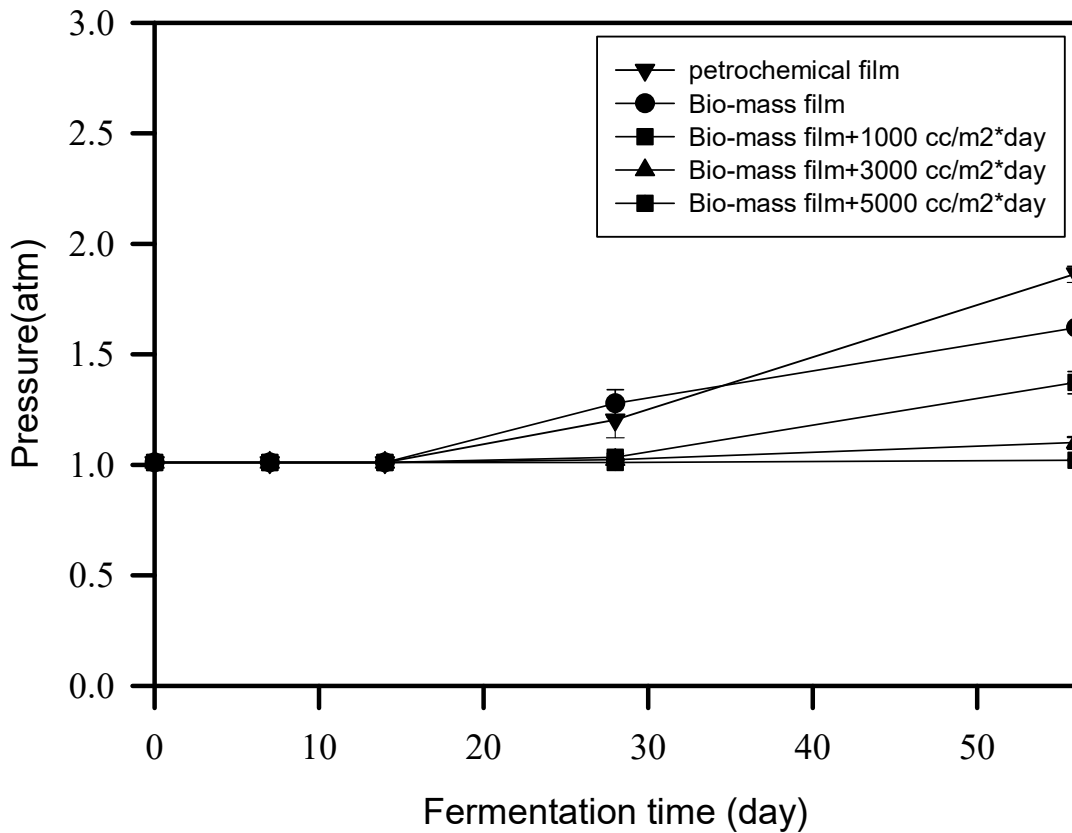


그림 20. 4°C로 저장 된 김치 파우치 내부의 압력 변화

③ 염도

- 4°C에 저장한 김치의 발효 기간 동안의 김치의 염 농도는 거의 변화가 없었고, 15°C에 저장한 김치와 마찬가지로 약간의 차이가 나타나는 것은 맛김치로 제조된 김치의 경우 배추의 부위에 따라 배추조직 내의 염농도가 다르기 때문인 것으로 보임.
- 김치에서 염은 부패현상을 줄이고 저장성을 향상시키는 역할을 하는데, 염의 농도는 미생물의 생육작용과 김치의 발효 과정 중 생성되는 유기산에 영향을 줌. 김치발효에 있어서 온도가 같으면 소금농도가 높을수록 젖산균수는 감소됨. 그 결과, 소금의 농도가 낮을수록 유기산 생성 속도가 빨라져 유기산에 의해 산도는(%) 높아짐. 본 실험에서 염의 농도의 변화가 5개 처리구 모두 변화가 거의 없는 것으로 보아, 포장재의 종류와, 레이저가공처리에 따른 염의 변화는 없음을 알 수 있음 [25].

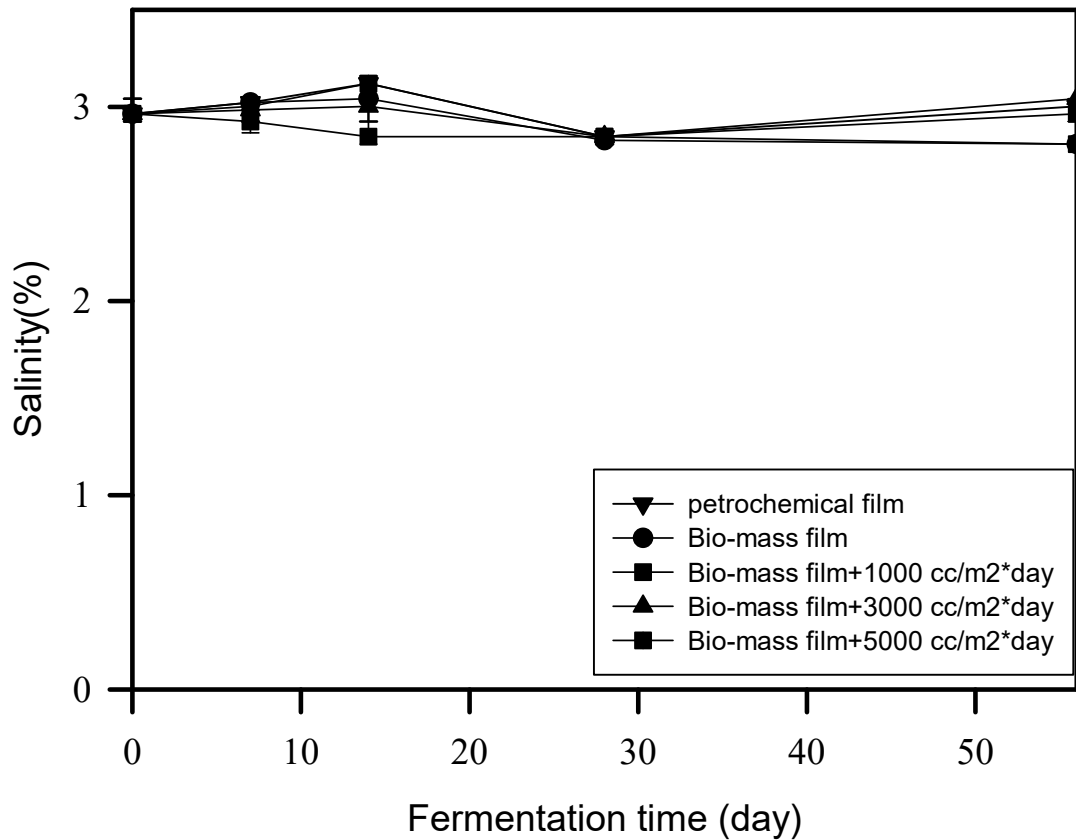


그림 21. 4°C로 저장 된 김치의 염도 변화

④ pH 및 산도

- 김치의 숙성 중 각종 효소와 미생물에 의해 생성된 유기산 등은 김치 특유의 신선한 맛을 주게 되며, 이에 따라 김치의 pH는 감소하고 산도는 증가하여 김치의 숙성정도를 짐작할 수 있는 중요한 지표가 됨.
- 김치의 발효가 진행됨에 따라 pH는 낮아지고 산도는 증가하는 일반적인 김치의 발효양상과 일치하였으며, 일반적인 김치의 담근 직후의 pH는 5.8으로 나타나는데 처리구의 담근 직후의 pH는 5.57 ± 0.04 로 약간 낮은 결과를 나타냄.
- 김치의 발효 기간 중 pH가 4.2, 산도가 0.65%일때를 가장 맛이 좋은 적숙김치라고 하는데 저장 14일차에 처리구 모든처리구의 pH는 4.33~4.40, 산도(%) 0.68~0.84로 적숙기에 접어들었으며 14일~28일 사이에 산도가 0.8%에서 1.0%로 증가한 것으로 보아 이 시기에 과숙기에 접어들었음을 알 수 있음.
- 김치의 발효 기간 중 처리구별 차이는 저장 7일차에는 유의적인 차이가 있었지만 7일 이후에는 유의적인 차이가 나타나지 않았음. pH는 김치 발효환경에 있어서 미생물의 생육은 물론 생화학적 활성에도 영향을 미치게 되는데, 젖산균 및 유기산에 의해 pH가 빠르게 저하됨. 처리구 A의 경우 다른 젖산균 함량이

8.51±0.00 log CFU/g로 다른 처리구보다 높은 것을 알 수 있는데, 이 결과 저장 7일차의 pH가 가장 낮은 값을 나타낸다. 김치 발효에 있어서 젖산균은 매우 중요한 영향을 하며, 이 젖산균의 생육에 영향을 주는 것은 pH로 pH가 김치의 품질에 영향을 준다는 것을 알 수 있음.

- pH의 변화와는 반대로 저장 중 산도는 증가하였으며, 석유계 무 가공 필름 저장김치에 비해 비석유계 필름 저장 김치의 산도가 더 낮게 나타났으며, 특히 레이저 가공 처리한 처리구인 C, D, E의 산도가 더 낮게 나타났다. 처리구간 유의적인 차이는 없었음.
- 김치의 발효 기간 중 산도는 저장 초기에는 산도가 낮고, 점차 젖산균의 활동이 강해지면서 산도가 급격하게 빠른 속도로 높아지는데 이때, 발생하는 유기산에 의해 초기 김치에서 발견된 잡균의 활동이 미약해짐. 저장 중 젖산균에 의한 발효가 진행되면서 유기산이 생성되어 김치의 산도가 높아지게 됨. 또한, 이때 생성된 유기산은 pH를 낮아지게 하며 김치 특유의 감칠맛과 신맛에 영향을 주는 것으로 알려져 있음 [25].

⑤ 미생물

- 김치는 주재료인 배추 등의 채소류와 향신료인 고추, 파, 마늘 조미료인 젓갈류, 소금을 원료로 하여 발효시킨 발효식품. 원료의 각종 미생물들이 다양한 환경 조건의 영향을 받으면서 원료의 특성에 따라 상호작용하여 발효과정을 겪으며, 발효과정 중 생성되는 미생물에 의해 김치의 맛과 저장성에 영향을 줌.
- 김치를 담근 직후의 총균수는 6.16±0.02 log CFU/g, 총 젖산균은 6.56±0.02 log CFU/g로 분석되었으며, *Lactobacillus spp.*은 6.00±0.01 log CFU/g, *Leuconostoc spp.*은 6.23±0.01 log CFU/g, 대장균군은 2.69±0.01 log CFU/g의 수치를 나타냄.
- 김치의 발효 초기에는 김치내의 소금농도의 영향으로 호기성 미생물이 생성되며 산도가 낮고, 총균수가 작으며, 젖산균비와 젖산비가 매우 낮음.
- 김치의 제 2 발효단계인 저장 7일~14일에는 미생물의 생육이 증가하는 시기로 미생물의 번식이 아주 빠르게 일어나며, 젖산균의 활동이 강해지면서 산도와 젖산비가 빠른 속도로 높아짐. 저장 7일차에 모든 처리구가 가장 높은 젖산균 수

치를 나타냈으며 특히, 처리구 A는 $8.51 \pm 0.05 \log \text{CFU/g}$ 값으로 가장 높은 값을 나타냈음. 나머지 처리구에서도 $8.30 \sim 8.46 \log \text{CFU/g}$ 로 높은 값을 나타냄.

- 처리구 A~E 모두 저장 14일차에 가장 높은 총균수 수치를 나타냈으며, 총균수는 C 처리구에서 $8.93 \pm 0.02 \log \text{CFU/g}$ 로 가장 높았으며, 처리구 D가 $8.89 \pm 0.01 \log \text{CFU/g}$, 처리구 E가 $8.87 \pm 0.02 \log \text{CFU/g}$ 순으로 높았음. 처리구 A, B는 비슷한 수치를 나타냄.
- 김치 발효 초기에는 이질젖산발효형(heterofermentative)인 *Leuconostoc mesenteroides*과 *Lactobacillus brevis*가 많이 번식하여 젖산, 에탄올, CO_2 등이 생성됨. 이들 발효산물에 의해 김치가 산성화되고 발효조건은 혐기상태로 되어 호기성균의 성장이 억제되며, 발효 후기에는 동질젖산발효형(homofermentative)인 *Lactobacillus plantarum*이 많이 분포되는데, 이 시기 중 *Leuconostoc mesenteroides*수가 감소하고 *Lactobacillus plantarum*의 수가 최대로 될 때를 김치가 완전히 시었다고 간주 됨 [29-32].
- 대장균군은 담근 직후 $2.69 \pm 0.01 \log \text{CFU/g}$ 수치를 나타내었으나, 저장 7일차에 처리구 E를 제외한 나머지 처리구에서는 검출 되지 않았음. 처리구 E에서 $2.74 \pm 0.06 \log \text{CFU/g}$ 검출 되었으며, 처리구 E도 저장 14일차부터는 나타나지 않았음.
- 김치 저장 7일까지는 석유계 무 가공 처리된 필름으로 저장된 김치의 미생물 총균, 젖산균의 수치가 높았지만 14일부터는 비석유계 레이저로 가공된 파우치에 저장된 처리구의 김치가 더 높은 수치를 나타냄. 이러한 결과는 무가공 처리된 파우치에 저장된 김치가 레이저로 가공된 파우치에 저장된 김치 보다 적숙기 과숙기에 더 빨리 도달하며, 결과적으로 산패기에 더 빨리 진행하게 되어 김치 품질을 저하 시킴을 알 수 있음.
- 파우치 내부의 대기 조성을 측정한 결과 레이저로 처리된 파우치가 무가공 처리한 파우치보다 이산화탄소 함량이 낮은 것으로 보아 레이저로 가공된 파우치가 김치의 발효를 지연시키는 것으로 보임.

표 20. 4°C로 저장된 김치의 미생물 특성 분석

(Unit : log CFU/g)

| | Period (day) | A | B | C | D | E |
|-------------------------------|--------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| <i>Total aerobic bacteria</i> | 0 | 7.16±0.02 ^{Ae} | 7.16±0.02 ^{Ae} | 7.16±0.02 ^{Ae} | 7.16±0.02 ^{Ae} | 7.16±0.02 ^{Ae} |
| | 7 | 8.14±0.04 ^{Cb} | 8.18±0.04 ^{Cb} | 8.49±0.02 ^{Ab} | 8.37±0.01 ^{Ba} | 8.33±0.10 ^{Bb} |
| | 14 | 8.40±0.02 ^{Da} | 8.45±0.02 ^{Ca} | 8.93±0.02 ^{Aa} | 8.89±0.01 ^{Bb} | 8.87±0.02 ^{Ba} |
| | 28 | 7.44±0.03 ^{Dc} | 7.36±0.05 ^{Ec} | 7.97±0.03 ^{Ac} | 7.88±0.01 ^{Bc} | 7.81±0.03 ^{Cc} |
| | 56 | 6.67±0.00 ^{Bd} | 6.39±0.10 ^{Dd} | 6.79±0.05 ^{Ad} | 6.81±0.02 ^{Ad} | 6.58±0.05 ^{Cd} |
| <i>Lactic acid bacteria</i> | 0 | 6.56±0.02 ^e | 6.56±0.02 ^e | 6.56±0.02 ^e | 6.56±0.02 ^e | 6.56±0.02 ^c |
| | 7 | 8.51±0.00 ^{Aa} | 8.30±0.03 ^{Ba} | 8.46±0.06 ^{Aa} | 8.37±0.07 ^{Ba} | 8.30±0.13 ^{Ba} |
| | 14 | 8.10±0.01 ^{Bb} | 8.07±0.01 ^{Bb} | 8.10±0.04 ^{Bb} | 8.06±0.03 ^{Bb} | 8.17±0.04 ^{Ab} |
| | 28 | 7.88±0.01 ^{Cc} | 7.89±0.01 ^{BCc} | 7.97±0.12 ^{Bc} | 7.95±0.01 ^{BCc} | 8.10±0.05 ^{Ab} |
| | 56 | 6.88±0.05 ^{Bd} | 6.89±0.01 ^{Bd} | 7.04±0.05 ^{Ad} | 6.77±0.03 ^{Cd} | 6.59±0.10 ^{Dc} |
| <i>Lactobacillus spp.</i> | 0 | 6.00±0.01 ^d | 6.00±0.01 ^c | 6.00±0.01 ^c | 6.00±0.01 ^c | 6.00±0.01 ^c |
| | 7 | 7.65±0.07 ^{Cb} | 7.77±0.10 ^{ABb} | 7.85±0.00 ^{CaAa} | 7.74±0.06 ^{BCb} | 7.65±0.07 ^{Cb} |
| | 14 | 7.88±0.04 ^{Ca} | 7.93±0.02 ^{Ba} | 7.89±0.04 ^{Ca} | 7.97±0.04 ^{Ba} | 8.24±0.02 ^{Aa} |
| | 28 | 7.70±0.12 ^{Ab} | 7.70±0.10 ^{Ab} | 7.67±0.07 ^{Ab} | 7.68±0.12 ^{Ab} | 7.61±0.01 ^{Ab} |
| | 56 | 5.63±0.21 ^{BCd} | 6.02±0.09 ^{Ac} | 5.87±0.12 ^{Ad} | 5.69±0.12 ^{Bd} | 5.49±0.09 ^{Cd} |
| <i>Leuconostoc spp</i> | 0 | 6.23±0.01 ^e | 6.23±0.01 ^e | 6.23±0.01 ^e | 6.23±0.01 ^e | 6.23±0.01 ^e |
| | 7 | 8.46±0.02 ^{ABa} | 8.19±0.06 ^{Ca} | 8.49±0.06 ^{Aa} | 8.41±0.07 ^{Ba} | 8.24±0.05 ^{Ca} |
| | 14 | 7.88±0.02 ^{Bb} | 7.79±0.02 ^{Cb} | 7.99±0.01 ^{Ab} | 7.81±0.01 ^{Cb} | 7.88±0.02 ^{Bb} |
| | 28 | 7.55±0.05 ^{Ac} | 7.44±0.03 ^{Bc} | 7.60±0.09 ^{Ac} | 7.59±0.06 ^{Ac} | 7.55±0.01 ^{Ac} |
| | 56 | 6.52±0.12 ^{Bd} | 6.52±0.03 ^{Bd} | 6.65±0.14 ^{Ad} | 6.44±0.03 ^{Bd} | 6.41±0.10 ^{Bd} |
| <i>Coliform Bacteria</i> | 0 | 2.69±0.01 | 2.69±0.01 | 2.69±0.01 | 2.69±0.01 | 2.69±0.01 |
| | 7 | N.D | N.D | N.D | N.D | 2.74±0.06 |
| | 14 | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D |
| | 28 | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D |
| | 56 | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D |

1) all value : Average ±S.D

2) N.D : Not detected.

3) ^{A-e} Means sharing different letters in the same row are significantly different ($p < 0.05$)

^{a-e} Means sharing different letters in the same columns are significantly different ($p < 0.05$)

4) A=식육계필름, B=비식육계필름, C=비식육계필름, 1000 cc/m²-day D=비식육계필름, 3000 cc/m²-day, E=비식육계필름, 5000 cc/m²-day

⑥ 관능평가

- 김치의 관능적 특성은 외관, 향미, 조직감 3요소로 구분할 수 있으며, 김치가 가지고 있는 일반적인 특성은 양념으로 인한 화려한 색깔, 그리고 양념과 발효에 의한 맛과 향기 그리고 조직감이 있음. 맛은 신맛, 짠맛, 매운맛 등이 조화를 이루고 있으며 덜 익었을 때는 짜며 풋내가 나고 과숙한 것은 신맛이 나며 신내와 군덕내가 남. 김치의 조직감은 적당한 정도와 아삭아삭 씹히는 특징을 주며 과숙한 것은 물러지는 현상을 나타냄 [25].

- 4°C에 저장된 김치의 관능평가 결과를 보면 저장 기간에 따른 유의적인 차이는 없었고 처리구간 관능적 차이(P<0.05).

- 저장 기간에 따른 김치의 색에 대한 관능평가는 모든 처리구에서 유의한 차이를

나타내지 않았음. 또한, 처리구별 색에 대한 선호도도 유의한 차이를 나타내지 않았음.

- 잘 익은 냄새는 시간에 지남에 따라 높아지는 결과를 보였고, 김치의 휘발성 향기성분으로는 유기산, ethanol, methanol, allyl alcohol, n-hexanol, acetaldehyde, acetone 등이 주요한 성분이며 이 성분들이 강한 향기를 나타냄. 특히 김치가 익을수록 유황화합물 중 methyl allyl sulfide가 생성되면서 김치의 신냄새를 발생하는데 이는 잘 익은 김치의 향미에 대한 숙성 지표로 이용 [25, 37].
- 잘 익은 냄새는 김치가 발효되면서 나타나는 신냄새로 저장 28일차까지는 석유계 무 가공 필름에 저장 한 김치의 점수가 높았으나, 저장 28일 이후로는 레이저 가공 처리한 파우치에 저장된 김치의 점수가 더 높았음.
- 김치의 신맛은 저장 14일차까지는 모든 처리구가 비슷한 값을 나타냈으나 저장 28일에는 처리구 A, E 가 다른 처리구에 비해 높은 점수를 나타냄.
- 짠맛과 아삭한 정도는 저장기간과 처리구에 따른 유의적인 차이는 나타나지 않았으며, 이미 항목의 경우 저장 56일차에 처리구 E가 5.33 ± 1.54 로 다른 처리구에 비해 높은 점수를 나타내었다. 이 결과, 레이저 가공 처리로 인해 기체투과도가 높아 맛의 변화를 가져온 것으로 보임.
- 전체적인 기호도는 저장 7일차까지 비석유계 천연물질 무 가공 필름에 저장한 처리구 B의 선호도가 5.07 ± 1.67 로 가장 높았으며, 저장 14일 부터는 비석유계 무 가공 필름(B)과 $3000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 로 처리한 처리구(D)가 높은 수치를 나타냄. 저장 56일차에는 처리구 C(비석유계, $1000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$)가 5.93 ± 1.67 로 가장 높은 점수를 받아 다른 처리구들과 유의적인 차이를 나타냄($p < 0.05$).

표 21. 4°C로 저장된 김치의 관능적 특성 분석

| 항목 | time (day) | A | B | C | D | E |
|-----------|---------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 색 | 0 | 4.87±1.06 ^{Aab} | 4.87±1.06 ^{Aa} | 4.87±1.06 ^{Aa} | 4.87±1.06 ^{Aab} | 4.87±1.06 ^{Aa} |
| | 7 | 4.73±0.88 ^{Aab} | 4.73±1.39 ^{Aa} | 4.80±0.94 ^{Aa} | 5.53±1.06 ^{Aa} | 5.07±0.88 ^{Aa} |
| | 14 | 5.13±1.06 ^{Aa} | 5.20±1.21 ^{Aa} | 4.87±1.13 ^{Aa} | 4.87±1.30 ^{Aabc} | 4.87±1.51 ^{Aab} |
| | 28 | 4.47±0.99 ^{Aab} | 4.27±0.70 ^{Aa} | 4.13±1.06 ^{Aa} | 4.20±1.01 ^{Ac} | 4.07±0.96 ^{Ab} |
| | 56 | 4.27±1.28 ^{Aa} | 4.60±1.40 ^{Aa} | 4.33±1.05 ^{Aa} | 4.60±1.06 ^{Abc} | 4.07±1.16 ^{Ab} |
| 잘익은 냄새 | 0 | 3.07±2.12 ^{Ac} | 3.07±2.12 ^{Ab} | 3.07±2.12 ^{Ab} | 3.07±2.12 ^{Aa} | 3.07±2.12 ^{Ab} |
| | 7 | 2.93±1.67 ^{Ac} | 3.00±1.60 ^{Ab} | 2.93±1.49 ^{Ab} | 3.40±1.96 ^{Ab} | 3.20±1.82 ^{Ac} |
| | 14 | 5.67±1.18 ^{Ab} | 5.93±1.10 ^{Aa} | 5.53±0.92 ^{Aa} | 5.93±1.53 ^{Aa} | 5.67±1.50 ^{Ab} |
| | 28 | 7.07±1.10 ^{Aa} | 6.20±1.37 ^{ABa} | 6.07±1.39 ^{Ba} | 6.00±1.00 ^{Ba} | 6.80±1.08 ^{ABa} |
| | 56 | 6.60±1.18 ^{Aab} | 6.20±1.70 ^{Aa} | 6.27±1.39 ^{Aa} | 6.67±1.18 ^{Aa} | 6.87±1.25 ^{Aa} |
| 이취 | 0 | 2.80±1.42 ^{Aa} | 2.80±1.42 ^{Aa} | 2.80±1.42 ^{Aa} | 2.80±1.42 ^{Aa} | 2.80±1.42 ^{Ab} |
| | 7 | 2.93±1.67 ^{Aa} | 3.00±1.93 ^{Aa} | 2.73±1.67 ^{Aa} | 2.73±1.67 ^{Aa} | 3.13±1.92 ^{Aab} |
| | 14 | 2.40±1.12 ^{Aa} | 2.60±1.72 ^{Aa} | 3.00±1.60 ^{Aa} | 3.87±5.51 ^{Aa} | 2.73±1.71 ^{Ab} |
| | 28 | 2.53±1.06 ^{Aa} | 2.53±1.06 ^{Aa} | 3.33±1.84 ^{Aa} | 2.80±1.21 ^{Aa} | 2.67±1.05 ^{Ab} |
| | 56 | 3.00±1.60 ^{ABa} | 3.00±1.56 ^{Aa} | 2.73±1.75 ^{Ba} | 3.53±1.64 ^{ABa} | 4.20±1.93 ^{ABa} |
| 신맛 | 0 | 2.47±1.51 ^{Ac} | 2.47±1.51 ^{Ac} | 2.47±1.51 ^{Ab} | 2.47±1.51 ^{Ab} | 2.47±1.51 ^{Ab} |
| | 7 | 2.27±1.10 ^{Ac} | 2.67±1.68 ^{Ac} | 2.67±1.40 ^{Ab} | 2.53±1.46 ^{Ac} | 2.80±1.78 ^{Ac} |
| | 14 | 5.87±1.25 ^{Ab} | 5.67±1.35 ^{Ab} | 6.13±1.06 ^{Aa} | 6.27±1.16 ^{Aab} | 5.27±1.49 ^{Ab} |
| | 28 | 7.20±1.08 ^{Aa} | 6.87±1.30 ^{Aa} | 6.47±1.30 ^{Aa} | 6.87±1.30 ^{Aa} | 7.13±0.92 ^{Aa} |
| | 56 | 7.27±1.16 ^{Aa} | 7.00±1.25 ^{Aa} | 7.00±1.13 ^{Aa} | 6.93±1.49 ^{Aa} | 7.80±1.15 ^{Aa} |
| 짠맛 | 0 | 6.40±0.91 ^{Aa} | 6.40±0.91 ^{Aa} | 6.40±0.91 ^{Aa} | 6.40±0.91 ^{Aa} | 6.40±0.91 ^{Aa} |
| | 7 | 6.13±1.85 ^{Aa} | 6.07±1.16 ^{Aa} | 5.60±2.16 ^{Aa} | 6.73±2.02 ^{Aa} | 6.40±1.68 ^{Aa} |
| | 14 | 6.20±0.68 ^{Aa} | 5.93±0.88 ^{Aa} | 5.73±1.28 ^{Aa} | 5.67±1.50 ^{Aa} | 5.87±0.83 ^{Aa} |
| | 28 | 6.27±1.75 ^{Aa} | 6.27±1.39 ^{Aa} | 6.27±1.39 ^{Aa} | 6.20±1.26 ^{Aa} | 6.73±1.16 ^{Aa} |
| | 56 | 6.27±0.80 ^{Aa} | 6.27±1.03 ^{Aa} | 5.73±0.88 ^{Aa} | 6.20±0.94 ^{Aa} | 6.33±1.23 ^{Aa} |
| 이미 | 0 | 2.93±1.33 ^{Aa} | 2.93±1.33 ^{Aa} | 2.93±1.33 ^{Aa} | 2.93±1.33 ^{Aa} | 2.93±1.33 ^{Ab} |

| | | | | | | |
|-------------|----|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | 7 | 2.87±1.88 ^{Aa} | 3.27±2.28 ^{Aa} | 3.53±2.00 ^{Aa} | 3.27±1.91 ^{Aa} | 3.00±2.04 ^{Ab} |
| | 14 | 3.47±2.10 ^{Aa} | 3.13±1.64 ^{Aa} | 3.73±2.05 ^{Aa} | 3.07±1.75 ^{Aa} | 3.53±1.60 ^{Ab} |
| | 28 | 3.33±1.84 ^{Aa} | 3.47±1.30 ^{Aa} | 3.47±1.36 ^{Aa} | 3.47±1.68 ^{Aa} | 3.47±1.81 ^{Ab} |
| | 56 | 3.33±1.80 ^{Ba} | 3.20±1.70 ^{Ba} | 3.07±1.79 ^{Ba} | 3.80±1.61 ^{Ba} | 5.33±1.54 ^{Aa} |
| 맛의 기호도 | 0 | 6.00±1.31 ^{Aa} | 6.00±1.31 ^{Aa} | 6.00±1.31 ^{Aa} | 6.00±1.31 ^{Aa} | 6.00±1.31 ^{Aab} |
| | 7 | 4.47±1.51 ^{Ab} | 4.67±1.50 ^{Ab} | 4.07±1.62 ^{Ac} | 3.73±0.96 ^{Ab} | 4.33±1.50 ^{Abc} |
| | 14 | 5.33±1.11 ^{Aab} | 5.87±0.99 ^{Aa} | 5.20±1.21 ^{Aab} | 5.73±1.28 ^{Aa} | 5.60±1.12 ^{Aa} |
| | 28 | 5.00±1.60 ^{Aab} | 4.56±0.99 ^{Ab} | 4.87±1.46 ^{Abc} | 4.73±1.71 ^{Aa} | 4.73±1.62 ^{Aabc} |
| | 56 | 4.93±1.28 ^{ABab} | 5.13±1.30 ^{Aab} | 5.53±1.30 ^{Aab} | 5.13±1.41 ^{Aa} | 4.07±1.39 ^{Bc} |
| 아삭한 장도 | 0 | 6.53±1.19 ^{Aa} | 6.53±1.19 ^{Aa} | 6.53±1.19 ^{Aa} | 6.53±1.19 ^{Aa} | 6.53±1.19 ^{Aa} |
| | 7 | 5.87±1.06 ^{Aab} | 5.80±1.32 ^{Aab} | 5.47±1.46 ^{Aa} | 5.53±1.46 ^{Aa} | 5.73±1.28 ^{Aa} |
| | 14 | 5.53±1.13 ^{Ab} | 5.87±0.92 ^{Aab} | 5.33±0.98 ^{Ab} | 5.93±1.28 ^{Aa} | 5.40±1.88 ^{Aa} |
| | 28 | 5.20±1.15 ^{Ab} | 5.40±0.83 ^{Ab} | 5.07±0.88 ^{Ab} | 5.13±1.13 ^{Aa} | 4.87±1.36 ^{Aa} |
| | 56 | 5.07±1.53 ^{Ab} | 5.07±1.67 ^{Ab} | 5.33±1.54 ^{Ab} | 5.20±1.37 ^{Aa} | 5.07±1.39 ^{Aa} |
| 전체적인 기호도 | 0 | 6.53±1.13 ^{Aa} | 6.53±1.13 ^{Aa} | 6.53±1.13 ^{Aa} | 6.53±1.13 ^{Aa} | 6.53±1.13 ^{Aa} |
| | 7 | 4.93±1.75 ^{Ab} | 5.07±1.67 ^{Ab} | 4.60±1.68 ^{Ac} | 4.27±1.22 ^{Ab} | 4.60±1.80 ^{Aab} |
| | 14 | 5.67±1.23 ^{Aab} | 5.80±1.08 ^{Aab} | 5.33±1.18 ^{Abc} | 5.93±1.44 ^{Aa} | 5.60±1.30 ^{Aa} |
| | 28 | 4.93±1.58 ^{Ab} | 4.80±0.86 ^{Ab} | 4.80±1.26 ^{Ac} | 5.00±1.65 ^{Aab} | 4.67±1.59 ^{Aab} |
| | 56 | 5.20±1.37 ^{Ab} | 5.27±1.44 ^{Ab} | 5.93±1.67 ^{Aab} | 5.33±1.29 ^{Aa} | 4.13±1.51 ^{Bb} |

1) all value : Average ±S.D

2) N.D : Not detected.

3) ^{A-e} Means sharing different letters in the same row are significantly different ($p < 0.05$)

^{a-e} Means sharing different letters in the same columns ate significantly different ($p < 0.05$)

4) A=식육계필름, B=비식육계필름, C=비식육계필름, 1000 cc/m²day D=비식육계필름, 3000 cc/m²day, E=비식육계필름, 5000 cc/m²day

⑦ 물성측정

- 김치와 같은 고체식품의 조직감 특성은 침투실험(puncture test)을 실시하며, 배추김치의 경우 배추 줄기부분의 유관속 세포와 유조직 세포의 불균일한 배열 상태에 영향을 받지 않는 절단 시험이 바람직하며, 그때의 기계적 측정 지표는 절단강도(cutting force)를 측정하였음.
- 일반적으로 김치의 절단강도는 저장 직후에 비해 40~70% 수준으로 감소하며, 발효를 촉진시키는 젖산 첨가에 의하여 감소 속도가 증가하고, potassium sorbate나 CaCl₂의 첨가는 절단강도 감소속도를 현저하게 지연시킴.

- 본 실험 결과 초기 배추김치의 절단강도는 $3.559 \pm 0.99 \text{kg}$ 이었으나 선행연구와 마찬가지로 저장 기간 동안 감소하는 경향을 보임. 처리구 A, E의 절단강도는 저장 56일차에 2.4kg 으로 67%정도 감소하였고, 처리구 B는 2.69kg 으로 약 75% 감소하였음. 처리구 C는 절단강도 값이 3.21kg 으로 초기의 약 90%로 가장 높은 값을 나타냄. 처리구 D의 절단강도 값은 3.07kg 으로 초기의 86% 값을 나타내며 절단 강도는 처리구간 유의적인 차이가 있음($p < 0.05$).
- 발효의 진행에 따른 이러한 변화는 미생물의 작용에 의하기도 하지만, 삼투압에 의한 조직액의 용출 및 소금의 침투로 인한 조직의 변화에 주로 기인하며, 발효 온도가 높을수록 조직감의 변화가 큼.
- 김치가 시어지는 발효의 말기 단계에서는 김치에 풍미를 주기보다는 이취(균덕내)를 내면서 김치에 산막을 형성하며 펙틴분해효소(polygalacturonase, pectinesterase)를 생성하여 김치의 조직감을 파괴시키고 물러지는 연부현상을 일으킨다고 알려져 있음. 즉, 김치가 시어지면서 출현빈도가 높아지는 효모는 펙틴분해효소를 분비하여 연부현상을 나타냄으로 결코 긍정적인 현상이 될 수 없음. 김치류의 발효과정에서 증식된 젖산균에 의해 젖산을 비롯한 유기산이 생성되고 이러한 유기산의 생성으로 pH가 낮아짐으로써 젖산균보다 효모의 생육에 적합한 조건을 제공하게 됨.
- 따라서, 결과적으로 김치의 조직감에 영향을 주는 요소는 pH이며, 저장 기간동안의 pH 측정 결과 저장 7일차에 처리구 C는 pH 5.13, 처리구 D는 pH 5.03으로 다른 처리구의 pH값인 4.87~4.94에 비해 높은 값을 나타내는 것을 볼 수 있음. 따라서 저장 초기 pH값이 조직의 연화작용을 지연시켜 절단강도의 감소속도가 적음을 알 수 있음.

표 22. 4°C로 저장된 김치의 조직감 특성 분석

| | Period (day) | A | B | C | D | E |
|--|--------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <i>cuttin</i> <i>g</i> <i>force</i> <i>(kg)</i> | 0 | 3.559 ± 0.990^{Aa} | 3.559 ± 0.990^{Aa} | 3.559 ± 0.990^{Aa} | 3.559 ± 0.990^{Aa} | 3.559 ± 0.990^{Aa} |
| | 7 | 2.985 ± 1.001^{Bb} | 2.897 ± 0.889^{Cbd} | 3.135 ± 0.867^{Ad} | 3.085 ± 0.780^{Bc} | 2.795 ± 1.014^{Db} |
| | 14 | 2.688 ± 0.981^{Cc} | 2.579 ± 0.427^C | 3.039 ± 0.599^{Ae} | 2.965 ± 0.640^{Bc} | 2.481 ± 0.768^{Dc} |
| | 28 | 2.641 ± 0.843^{Cc} | 2.647 ± 0.982^{Cc} | 3.450 ± 1.107^{Ab} | 3.183 ± 1.215^{Bb} | 2.218 ± 0.805^{Dd} |
| | 56 | 2.415 ± 0.694^{Dd} | 2.692 ± 1.365^{Cc} | 3.212 ± 0.825^{Ac} | 3.068 ± 1.138^{Bc} | 2.486 ± 1.204^{Dc} |

- 1) all value : Average \pm S.D
- 2) N.D : Not detected.
- 3) ^{A-e} Means sharing different letters in the same row are significantly different ($p < 0.05$)
^{a-e} Means sharing different letters in the same columns are significantly different ($p < 0.05$)
- 4) A=석유크필름, B=비석유크필름, C=비석유크필름, 1000 cc/m²·day
D=비석유크필름, 3000 cc/m²·day, E=비석유크필름, 5000 cc/m²·day

⑧ 유기산 분석

- 유기산은 원래 재료에 함유된 것보다는 주로 발효 과정 중 미생물 특히 젖산균들에 의해 생성되며, 따라서 발효 조건에 따라 다양한 유기산들이 생성. 유기산 생성과 그 변화에 미치는 주요 요인은 재료, 미생물, 소금농도, 저장온도, pH 등으로 유기산의 과도한 생성은 산패의 원인이 됨으로 김치의 발효 관리가 중요.
- 4℃에 저장한 김치의 초기 발효에는 비휘발성 유기산인 malic acid, lactic acid가 주성분이며 발효 기간이 경과함에 따라 함량의 차이가 생김. Oxalic acid는 15℃ 저장한 김치와 마찬가지로 모든 처리구에서 저장 기간 동안 감소하였으며, 처리구간 유의적인 차이는 없었음($P > 0.05$). Citric acid 성분은 모든 처리구에서 저장 14 이후 나타나지 않았으며, 15℃에 저장된 김치와 달리 저장기간별 처리구별 유의적인 차이는 보이지 않았음($P > 0.05$).
- Malic acid는 처리구중 높은 함량을 나타내는 E를 기준으로 했을 때, 저장온도가 낮을 때에는(4℃) 저장 7일차에 최대 함량이 2491.12mg/100g에 비해 저장 온도가 높을 때에는(15℃) 최대 1403.11mg/100g으로 낮은 온도에서 저장한 김치에서 높은 함량을 나타냄. Malic acid는 발효 초기에 발생하는 유기산으로 낮은 온도에 저장 시 김치의 저장 기한이 늦춰지므로 발효 초기 기간이 길어지고 이에 따라 malic acid의 함량도 높아지는 것을 알 수 있음. Fumaric acid는 저장 기간 동안 수치가 거의 비슷하였으며, 처리구간 기간별 유의적인 차이는 없었음($P > 0.05$).
- 적정산도로 김치의 숙성정도 즉, 발효의 진행정도를 짐작할 수 있지만, 김치의 품질을 판단할 수 있는 척도로서는 미흡하며 결과적으로 유기산의 구성과 젖산의 비율로 김치의 품질을 평가함. 발효기간 중 급격하게 증가하는 것은 젖산 lactic acid이며, 젖산의 산도가 급격하게 증가하는 시기에는 젖산의 함량이 크게 증가 [25]. 저장 기간 동안 lactic acid의 함량은 저장 7일차에 일시적으로 감소하였다가 저장 14일 차에 급격하게 증가하는데 이때, 산도값도 급격하게 증가하는 것을 알 수 있음. 7일차 14일차에 lactic acid 함량이 가장 높은 처리구 A의 경우 저장 0일차에 1547.79mg/100g에서 저장 7일차에 293.45mg/100g 으로 감소하였다가 저장

14일차에 4923.63mg/100g으로 급격하게 증가하였음.

- 김치의 과숙기의 신맛과 신냄새를 발생하는 Acetic acid는 처리구간, 저장기간별 차이는 15℃에 저장된 김치와 비슷한 경향을 나타내었으나, 전체적인 함량은 4℃가 더 낮게 나타난 것으로 보아 4℃에 저장한 김치의 과숙기가 저장 56일차에도 진행되고 있는 것으로 보임. 김치의 불쾌한 냄새를 일으키는 acetic acid의 함량이 비석유계 필름에 저장한 김치인 처리구 A가 가장 높게 나타난 것으로 보아, 친환경 필름으로 김치를 저장할 경우 탈취효과를 일으키며 이는 높은 온도 저장 시 효과가 더 큰 것으로 보임.
- 발효 초기의 유기산 함량은 138.8mg%이며, 숙성김치는 473.5mg%으로 증가하고 이때 주요 구성 유기산은 citric acid, lactic acid, malic acid 순이며, 발효 말기에 김치의 주요 구성 유기산은 lactic acid, acetic acid 순으로 높아짐. 이 실험 결과 저장온도 4℃로 저장된 포장재를 달리한 김치의 유기산 함량은 처리구간 유의적인 차이를 나타나지 않는 것으로 보이며(p>0.05), 저장 온도에 따른 차이는 나타남.

표 23. 4℃로 저장된 김치의 유기산 분석

(Unit : log CFU/g)

| Organic acid | Period (day) | A | B | C | D | E |
|--------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Oxalic acid | 0 | 23.06±0.36 ^a | 23.06±0.36 ^a | 23.06±0.36 ^a | 23.06±0.36 ^a | 23.06±0.36 ^a |
| | 7 | 12.75±1.16 ^{Ac} | 12.59±0.68 ^{Ac} | 11.63±0.66 ^{Ab} | 11.75±1.82 ^{Ab} | 12.84±0.77 ^{Ab} |
| | 12 | 16.87±1.71 ^{Ab} | 15.36±1.51 ^{Ab} | 12.88±4.13 ^{Ab} | 11.39±1.13 ^{Ab} | 10.93±0.71 ^{Ad} |
| | 28 | 13.33±1.15 ^{Ac} | 10.55±1.59 ^{Bc} | 10.96±0.55 ^{Ab} | 11.03±1.75 ^{ABb} | 12.27±0.84 ^{ABbc} |
| | 56 | 13.71±0.71 ^{Ac} | 11.72±1.70 ^{Aa} | 11.47±1.69 ^{Ab} | 12.63±1.42 ^{Ab} | 11.25±0.72 ^{Ac} |
| Citric acid | 0 | 1243.47±14.60 ^a | 1243.47±14.60 ^a | 1243.47±14.60 ^a | 1243.47±14.60 ^a | 1243.47±14.60 ^a |
| | 7 | 1217.14±11.18 ^{Ab} | 1194.46±9.71 ^{ABb} | 1215.18±20.53 ^{Ab} | 1150.97±15.58 ^{Cb} | 1182.09±15.91 ^{Bb} |
| | 14 | 96.23±0.87 ^{Ac} | 80.32±8.63 ^{ABc} | 58.88±10.77 ^{Ac} | 148.91±36.02 ^{Cc} | 112.08±5.22 ^{Bc} |
| | 28 | N.D ^d | N.D ^d | N.D ^d | N.D ^d | N.D ^d |
| | 56 | N.D ^d | N.D ^d | N.D ^d | N.D ^d | N.D ^d |
| Malic acid | 0 | 1403.11±34.98 ^b | 1403.11±34.98 ^b | 1403.11±34.98 ^b | 1403.11±34.98 ^b | 1403.11±34.98 ^b |
| | 7 | 2541.67±15.85 ^{Aa} | 2434.67±42.60 ^{Aa} | 2537.14±53.27 ^{Aa} | 2491.12±51.56 ^{Aa} | 2491.31±90.32 ^{Aa} |
| | 14 | 739.51±35.78 ^{Ac} | 673.26±89.80 ^{Ac} | 591.94±155.46 ^{Ac} | 697.78±199.02 ^{Ac} | 757.11±36.49 ^{Ac} |
| | 28 | 396.51±31.24 ^d | 305.86±25.19 ^d | 394.81±25.32 ^d | 347.55±19.28 ^d | 334.44±15.48 ^d |
| | 56 | N.D ^e | N.D ^e | N.D ^e | N.D ^e | N.D ^e |
| Fumaric acid | 0 | 34.95±0.48 ^a | 34.95±0.48 ^a | 34.95±0.48 ^a | 34.95±0.48 ^a | 34.95±0.48 ^a |
| | 7 | 19.81±0.13 ^{Cc} | 21.05±0.02 ^{Ab} | 20.89±0.56 ^{ABbc} | 19.91±0.99 ^{BCb} | 21.78±0.39 ^{Ac} |
| | 14 | 21.67±1.06 ^{Cb} | 21.04±1.05 ^{Ab} | 22.31±1.37 ^{ABb} | 19.92±1.80 ^{BCb} | 22.56±0.27 ^{Ab} |
| | 28 | 22.22±0.43 ^{Ab} | 21.52±0.24 ^{Ab} | 20.21±0.51 ^{Bc} | 20.61±0.29 ^{Bb} | 21.49±0.51 ^{Abc} |
| | 56 | 20.03±0.18 ^{Bc} | 20.67±1.31 ^{Bb} | 20.65±0.66 ^{Bc} | 20.64±0.25 ^{Bb} | 22.23±0.32 ^d |

| | | | | | | |
|-------------|----|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Lactic acid | 0 | 1547.79±31.79 ^d | 1547.79±31.79 ^c | 1547.79±31.79 ^c | 1547.79±31.79 ^c | 1547.79±31.79 ^d |
| | 7 | 293.45±23.05 ^{Ae} | 462.33±6.61 ^{ABd} | 300.09±3.56 ^{Ad} | 366.22±1.95 ^{Cd} | 353.30±1.88 ^{Be} |
| | 14 | 4923.63±27.89 ^{Ac} | 4639.12±522.17 ^{Cb} | 4200.82±941.09 ^{Cb} | 4085.91±1093.56 ^{Bb} | 4874.57±34.24 ^{Bc} |
| | 28 | 6207.22±20.33 ^{Ab} | 6294.32±76.06 ^{Aa} | 6114.31±20.60 ^{ABa} | 5971.02±201.46 ^{Ba} | 6268.84±66.98 ^{Ab} |
| | 56 | 6370.35±105.29 ^{Ba} | 6546.43±361.62 ^A Ba | 6266.40±53.82 ^{Ba} | 6775.59±126.89 ^{Aa} | 6563.32±201.98 ^A Ba |
| Acetic acid | 0 | 647.79±30.72 ^d | 647.79±30.72 ^c | 647.79±30.72 ^c | 647.79±30.72 ^c | 647.79±30.72 ^d |
| | 7 | 151.36±15.64 ^{Ce} | 223.22±9.85 ^{Ad} | 180.57±18.64 ^{Bc} | 203.98±10.74 ^{Ac} | 205.54±1.71 ^{Ae} |
| | 14 | 3027.65±6.28 ^{Cc} | 2847.53±314.59 ^{Ab} | 2683.91±591.69 ^{Bb} | 2423.65±625.00 ^{Ab} | 2987.85±5.11 ^{Ac} |
| | 28 | 4011.49±8.78 ^{Cb} | 4134.70±23.53 ^{ABa} | 4058.24±52.45 ^{BCa} | 4041.00±61.33 ^{Ca} | 4194.03±67.15 ^{Ab} |
| | 56 | 4312.95±110.52 ^{Ba} | 4362.62±171.95 ^{Ba} | 4308.96±56.91 ^{Ba} | 4453.99±55.85 ^{Ba} | 4733.85±137.88 ^{Aa} |
| EtOH | 0 | 613.17±7.63 ^c | 613.17±7.63 ^d | 613.17±7.63 ^c | 613.17±7.63 ^d | 613.17±7.63 ^d |
| | 7 | 829.28±34.49 ^{Bd} | 915.66±43.03 ^{Abc} | 831.60±34.58 ^{Bb} | 851.94±28.07 ^{AB} c | 863.14±25.55 ^{ABc} |
| | 14 | 927.10±16.29 ^{Ac} | 882.72±77.24 ^{Ac} | 880.08±183.10 ^{Ab} | 771.25±156.31 ^{Ac} | 952.94±9.08 ^{Ab} |
| | 28 | 979.73±8.80 ^{ABb} | 990.94±12.36 ^{Ab} | 902.52±14.17 ^{Cb} | 994.27±28.24 ^{Ab} | 952.97±17.74 ^{Bb} |
| | 56 | 1572.06±12.53 ^{Ca} | 1361.29±47.58 ^{Da} | 1914.19±23.11 ^{Ba} | 1258.44±18.42 ^{Ea} | 2045.37±86.28 ^{Aa} |

1) all value : Average ±S.D









2) N.D : Not detected.

3) ^{A-e} Means sharing different letters in the same row are significantly different ($p < 0.05$)

^{a-e} Means sharing different letters in the same columns are significantly different ($p < 0.05$)

4) A=석유계필름, B=비석유계필름, C=비석유계필름, 1000 cc/m²·day D=비석유계필름, 3000 cc/m²·day, E=비석유계필름, 5000 cc/m²·day

⑨ 4°C로 저장된 김치 파우치 외관 변화

| Sample | 저장 28일차 | | 저장 56일차 | |
|-------------------------|---|---|--|---|
| | 정면 | 측면 | 정면 | 측면 |
| A 석유계 무 가공 필름 |  |  |  |  |
| B 비석유계 무 가공 필름 |  |  |  |  |




| | | | | |
|---|--|--|---|--|
| <p>C 비석유계 필름 1000cc/m² · day</p> |  |  |  |  |
| <p>D 비석유계 필름 3000 cc/m² · da y</p> |  |  |  |  |
| <p>E 비석유계 필름 5000 cc/m² · da y</p> |  |  |  |  |
| <p>A-E 외관비교</p> |  | | | |

표 24. 4°C 저장 김치의 외관 비교(저장 56일차)

| 시료명 | A (석유계 무 가공 필름), E(5000 cc/m ² · day) 비교 |
|-----|--|
| 정면 |  |
| 측면 |  |

| | |
|------------|--|
| <p>하부</p> |  |
| <p>시료명</p> | <p>B(비석유계 무 가공 필름), E(5000 cc/m² · day) 비교</p> |
| <p>정면</p> |  |
| <p>측면</p> |  |

하부



3) 석유계 무 가공 필름, 비석유계 천연물질 무 가공 필름, 비석유계 천연물질 가공 필름의 김치 포장재 특성 분석

① 수분투습도

- ㈜대룡포장산업에서 제작된 파우치 5종의 수분투습도 결과 포장지 단면적의 수분투습율은 처리구 A(석유계 무 가공 필름), B(비석유계 무 가공 필름)에서는 0.01 ± 0.00 g/m²/day로 측정되었으며, C(비석유계 필름, 1000cc/m²·day)값은 0.04 ± 0.00 , D(3000 cc/m²·day)값은 0.95 ± 1.26 , E(비석유계 필름 5000 cc/m²·day)값은 0.69 ± 0.93 로 매우 낮은 값을 나타내었음. 일반적으로 과일과 채소 포장재의 수분투습도가 100-1000 cc/m²·day 나타내는 것에 비해 상대적으로 매우 낮은 값을 알 수 있음. 통계처리 결과 처리구간 유의적인 차이는 나타나지 않았음($p > 0.05$).
- 대량 생산으로의 김치 산업이 발전하게 되고, 특히 소포장된 포장 김치가 시장에 많이 공급되어 지고 있음. 포장재는 김치를 물리적 충격으로부터 보호해주는 역할을 할 뿐만 아니라 수분, 산소, 미생물과 같이 신선도에 나쁜 영향을 주는 요소들로부터 차단하거나 변패미생물의 증식을 억제하여 신선도 유지 기능을 함. 김치의 경우 조직의 수분 함량 감소로 인해 품질 저하가 유발될 수 있는데, 따라서, 필름 포장 시 수분투습도가 중요하게 작용함.
- 친환경 소재로 주목을 받고 있는 바이오 플라스틱은 환경 친화적이라는 장점이 있지만, 필름의 소재로 사용되는 단백질과 탄수화물은 대부분이 친수성을 나타내므로 수증기의 투과에 대해서는 비교적 낮은 저항성을 가짐. 그러나 본 실험에 사용된 포장재는 가열건조에 의해 가교결합을 형성시키고, 비천공 레이저 가공처리로 인해 투습계수가 향상된 것이라고 판단.

(Unit : gm / [m² /day])

| WVTR of film-pouch-samples | | | | | |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sample | A | B | C | D | E |
| WVTR | 0.01±0.00 | 0.01±0.00 | 0.04±0.00 | 0.95±1.26 | 0.69±0.93 |

1) all value : Average ±S.D

2) ^{A-e} Means sharing different letters in the same row are significantly different ($p < 0.05$)

^{a-e} Means sharing different letters in the same columns are significantly different ($p < 0.05$)

3) A=석유계필름, B=비석유계필름, C=비석유계필름, 1000 cc/m²·day D=비석유계필름, 3000 cc/m²·day, E=비석유계필름, 5000 cc/m²·day

라) 결론 및 활용

- 본 실험은 석유계 포장재와 비석유계 포장재, 비석유계 포장재에 레이저 가공처리를 한 필름에 김치를 저장하여 김치 발효 시 이화학적, 미생물학적, 물리적, 관능적인 발효특성을 비교.
- 김치 포장재의 팽창을 일으키는 CO₂ 가스의 생성은 저장 기간 중 계속 증가하였으며 석유계 포장재의 CO₂의 생성량이 가장 많다. 파우치 내의 대기조성을 측정 한 결과 이산화탄소의 발생량은 비석유계 필름에 레이저 처리를 한 C, D, E 처리구가 낮았으며, 석유계 무 가공 필름과, 비석유계 무 가공 필름의 이산화탄소 발생량이 많고 팽창으로 인한 파손이 일어난 것으로 보아 레이저 가공처리를 한 파우치 사용으로 인해 유통 중 김치 파우치 팽창 및 파손을 예방할 수 있는 효과가 있는 것으로 보임
- 김치 저장 초기에는 석유계 무 가공 처리된 필름으로 저장된 김치의 미생물 총균, 젖산균의 수치가 높았지만 저장 중기 이후부터는 비석유계 레이저로 가공된 파우치에 저장된 처리구의 김치가 더 높은 수치를 나타냄. 이러한 결과는 무가공 처리된 파우치에 저장된 김치가 레이저로 가공된 파우치에 저장된 김치 보다 적숙기 과숙기에 더 빨리 도달하며, 결과적으로 산패기에 더 빨리 진행하게 되어 김치 품질을 저하 시킴을 알 수 있음.
- 비석유계 천연물질 필름에 비천공 레이저 가공 기술을 더하여 유통 중 김치 포장재의 파손을 방지하고 팽창현상을 지연시킴으로 김치 유통 기한을 연장 할 수 있으며, 유통 기간 중 김치의 품질도 향상될 것으로 기대됨.

3절. 3차년도 연구 수행 내용 및 결과

[제1 주관기관] ㈜대릉포장산업

(1) 연구목표

- 비석유계 천연물질 포함 비천공 레이저 가공 필름의 상용화 기술 최적화 및 개발
- 탈취기능 천공 레이저 가공 필름 제조 기술 개발
- 김치 포장용 비석유계 천연물질 필름의 비천공 레이저 가공 필름의 양산을 위한 시제품 제작

(2) 연구내용

- 비석유계 천연물질 포함 비천공 레이저 가공 필름의 상용화 기술 최적화 및 개발
- 개발된 기술을 바탕으로 비석유계 천연물질 포함 비천공 레이저 기술 상용화 및 연속 공정 제조 기술 개발



그림. 인쇄공정, T-die 공정, 레이저 공정 사진

- 인쇄, T-die 공정은 일반 김치파우치를 제작하는 방법이며, 김치파우치 재질사양으로 PET+ink+A.C+PE+A.C+AL+A.C+PE+A.C+LLDPE 구성이 되어있음.
- 3차년 연구과제로 비석유계 천연물질 합지 및 레이저 기술 상용화 개발 목표로 하여, 비석유계 천연물질을 사용한 김치 파우치를 제작할수 있게 합지 공정부터 연구개발을 진행함.
- 비석유계 천연물질 원단 최종면으로 합지가공 시 원단의 Sealing성, 접착성이 약해 김치파우치 제작의 어려움이 있어 중간층으로 합지, 최종면 LLDPE 합지하여 내충격성 및 안정성을 고려하여 합지 공정을 개발함, 재질사양으로 PET12 μ m+ink+A.C+PE15 μ m+A.C+AL6 μ m+PE15 μ m+A.C+비석유계원단+A.C+LLDPE35 μ m(김치포장지 400~500g 파우치) 구성하였음.



그림. 김치 파우치 합지원단

- 위 원단 구성 방법으로 비석유계, 열처리1, 열처리3(중조), Sodium 총 4가지 원단을 합지함.
- 개발된 비석유계, 열처리1, 열처리3(중조), Sodium 원단을 가지고 레이저 비천공 가공 기술 개발을 진행함.



그림. 합지한 비석유계 천연물질 원단 레이저 비천공 가공 사진.

- 합지한 비석유계 천연물질 원단 비석유계, 열처리 1, 열처리 3, Sodium 등 각각 원단별 레이저 가공 진행.
- 각 원단별 레이저기기로 천공 작업을 하여 원단별 조사량, 홀사이즈, 형상확인
- 원단별 조사량 확인 후 레이저 비천공 가공 진행.
- 레이저 비천공 가공 후 검증 방법
 - ①관능검사 : 레이저 가공 부위 유성펜으로 발라 A4용지 부착하여 잉크 전의확인



-레이저 hole 확인



-레이저 hole 매직 확인 관능검사



-천공 시 매직 묻어 나옴.



-비천공 시 종이 흔적 없음.

그림. 레이저 비천공 관능검사 방법

- ②계측검사 : 투과도 측정(설정된 투과도값 확인),광학현미경 측정(홀형상 및 크기)



그림. 제1세부에서 보유 중인 산소투과도 측정기 및 광학 현미경

- ③압력검사 : 레이저 가공된 합지 원단을 간의 파우치로 제작하여, 압력 test 기기

넣어 확인

* 물속에 파우치를 넣는 형식의 측정 기기이며, 레이저 가공 부위에 기포가 발생 시 천공, 기포가 미발생시 비천공 제품 확인하는 test.



그림. 레이저 가공 김치파우치 압력test 진행

- 윗 관능검사, 계측검사, 압력검사 3가지로 검증을 진행하여 레이저 비천공 기술 개발 진행함.
- 연속 공정을 위한 레이저 가공 시 레이저 조사 면적, 조사량 등의 용인들 조절을 통한 상용화 기술 최적화
- 비석유계 천연물질 원단 4가지와 과 일반 원단LLDPE , 총 5가지 원단을 가지고 연구를 진행함, 레이저 비천공 목표투과도 6,000cc, 8,000cc, 10,000cc 총 3가지로 설정하여 레이저 비천공에 적합한 투과도를 연구함.

| 레이저 가공방향 | | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| 1번 일반LLDPE | 2번 비석유계 | 3번 열처리1 | 4번 열처리3 | 5번 Sodium |
| ✓ PET 12 μ m | ✓ PET 12 μ m | ✓ PET 12 μ m | ✓ PET 12 μ m | ✓ PET 12 μ m |
| ✓ PE 20 μ m | ✓ PE 15 μ m | ✓ PE 15 μ m | ✓ PE 15 μ m | ✓ PE 15 μ m |
| ✓ AL 6 μ m | ✓ AL 6 μ m | ✓ AL 6 μ m | ✓ AL 6 μ m | ✓ AL 6 μ m |
| ✓ PE 20 μ m | ✓ PE 15 μ m | ✓ PE 15 μ m | ✓ PE 15 μ m | ✓ PE 15 μ m |
| ✓ LLDPE 65 μ m | ✓ 비석유계 40 μ m | ✓ 열처리1 40 μ m | ✓ 열처리3 40 μ m | ✓ Sodium 40 μ m |
| | ✓ PE 35 μ m | ✓ PE 35 μ m | ✓ PE 35 μ m | ✓ PE 35 μ m |

그림. 비석유계 천연물질 원단과 일반LLDPE 합지원단 레이저 가공 방향

- 각 합지원단 외면 기준으로 레이저 비천공, 목표투과도 6,000cc, 8,000cc, 10,000cc 3가지 타입으로 연구 진행.
- 각 합지원단의 특성 파악을 위해 레이저 천공 작업을 하였으며, 천공된 레이저 펄스를 확인 및 레이저 홀 사이즈 측정 후에 각 원단에 맞는 레이저 펄스를 계산하여 레이저 비천공 가공을 진행함.
- 또한 각 원단별 레이저 비천공 홀 사이즈 관리 규격 3 μ m으로 관리하여 6,000cc, 8,000cc, 10,000cc 제작함.

| 재질 | 레이저펄스 | 홀개수 | 홀사이즈 | | 재질 | 레이저 펄스 | 홀개수 | 홀사이즈(μ m) | |
|--------|-------|-------|------|------|------|--------|-------|----------------|------|
| | | | 1 | 2 | | | | 1 | 2 |
| LLDPE | 120P | 300ea | 1.19 | 2.38 | 열처리1 | 160P | 300ea | 1.19 | 2.38 |
| 비석유계 | 48P | 300ea | 1.19 | 2.38 | 열처리3 | 60P | 300ea | 1.19 | 2.38 |
| Sodium | 160P | 300ea | 1.19 | 2.38 | | | | | |

그림. 비석유계 천연물질 원단과 일반LLDPE 합지원단 레이저펄스 및 홀사이즈

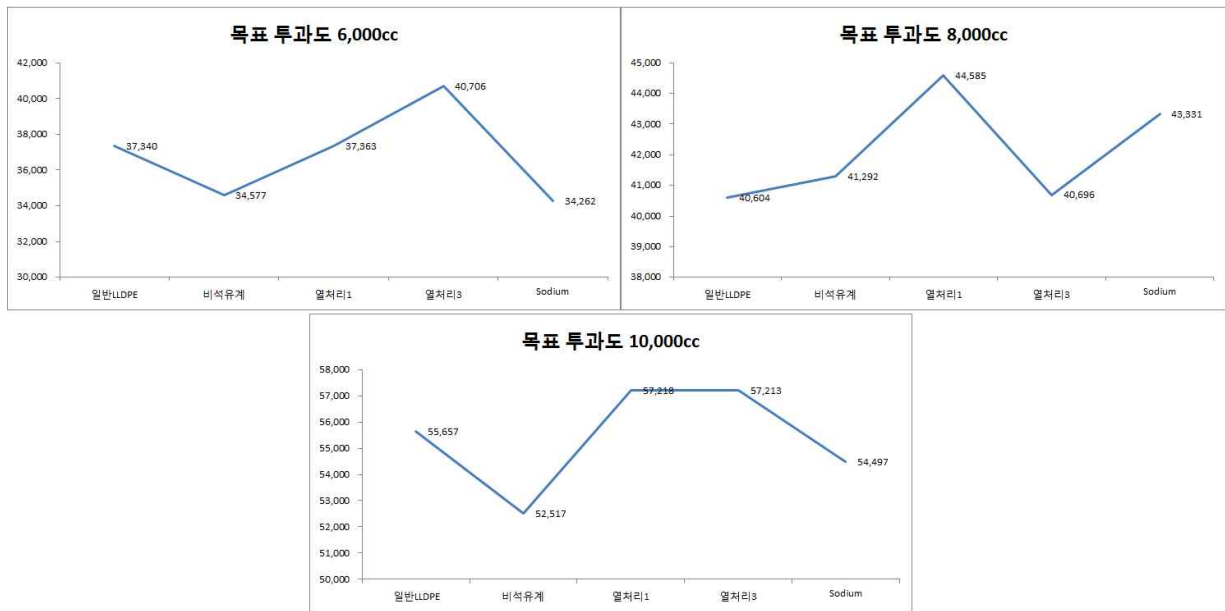


그림. 비석유계 천연물질 원단과 일반LLDPE 합지원단 비천공 투과도 측정data (투과도 관리규격 6,000cc \pm 15%, 8,000cc \pm 15%, 10,000cc \pm 15%)

- 비석유계 천연물질, 일반LLDPE 합지원단 6,000cc, 8,000cc, 10,000cc 투과도 측정 결과 오차범위 안으로 제작된 것을 확인할 수 있으며, 10,000cc 제품이 6,000cc, 8,000cc 제품보다 편차가 낮고, 높은 투과도가 나와, 김치의 1일 생산하는 이산화탄소량과 부풀음 방지에 적합한 제품으로 보여짐.

- ① 목표 투과도 6,000cc = 실투과도 36,000cc ± 20%
- ② 목표 투과도 8,000cc = 실투과도 48,000cc ± 20%
- ③ 목표 투과도 10,000cc = 실투과도 56,000cc ± 20%



그림. 비석유계 천연물질과 일반LLDPE 합지원단 투과도 및 홀 크기 세부 자료

- 최적 레이저 가공 수, 면적, 깊이 등을 고려한 가공 기술 개발
- 비석유계 천연물질과 일반LLDPE 합지원단 레이저 비천공 투과도 10,000cc 가공하여 면적, 깊이 분석

| 구분 | 깊이 | 10,000cc SEM Hole Size | | | 평균 SEM size µm | 구분 | 깊이 | 10,000cc SEM Hole Size | | | 평균 SEM size µm |
|--------|--------|------------------------|-----|-----|----------------|-------|--------|------------------------|-----|-----|----------------|
| LLDPE | 73.6µm | 252 | 254 | 249 | 253 | 열처리 1 | 27.8µm | 215 | 210 | 216 | 214 |
| 비석유계 | 16.2µm | 199 | 210 | 201 | 204 | 열처리 3 | 63.4µm | 258 | 276 | 263 | 268 |
| Sodium | 61.6µm | 291 | 288 | 295 | 283 | | | | | | |

그림. 비석유계 천연물질과 일반LLDPE 합지 주사전자현미경, 깊이 측정 data

- 레이저 면접 분석으로 주사전자현미경으로 측정 비석유계, 열처리1, 열처리3, Sodium, 일반LLDPE 총 5가지의 원단 레이저 비천공 10,000cc 가공의 면적을 확인함.
- 전체적으로 면적 형성은 200~300 μ m이며, 비석유계와 열처리3 다른 원단보다 면적의 차이가 남, 면적의 차이로 레이저 가공 펄스값이 달라 면적의 차이가 있는 걸 확인할 수가 있음.

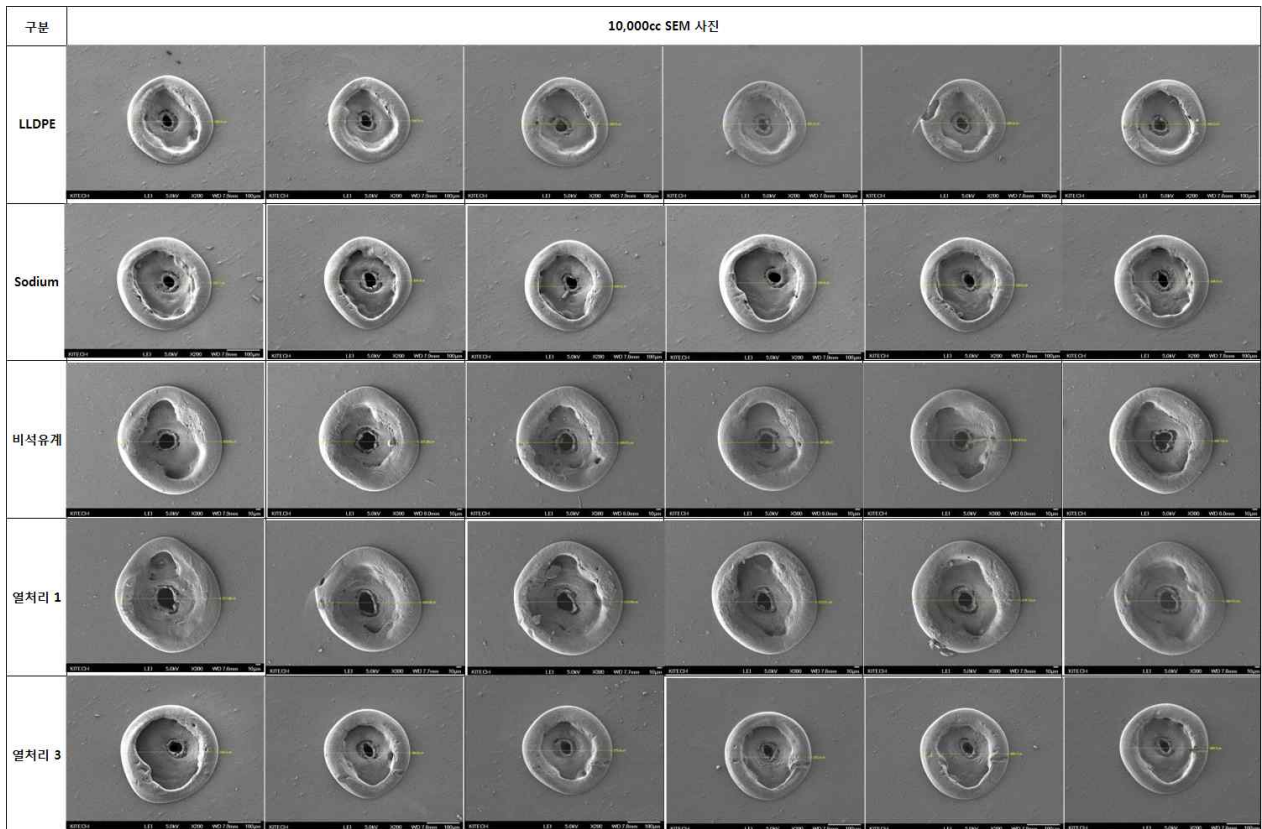


그림. 비석유계 천연물질 및 일반LLDPE 주사현미경 측정 data

- 비석유계 천연물질과 일반LLDPE 합지원단 레이저 비천공 홀 형상 동일함.
- 비석유계 천연물질과 일반LLDPE 합지원단 레이저 비천공 깊이 분석

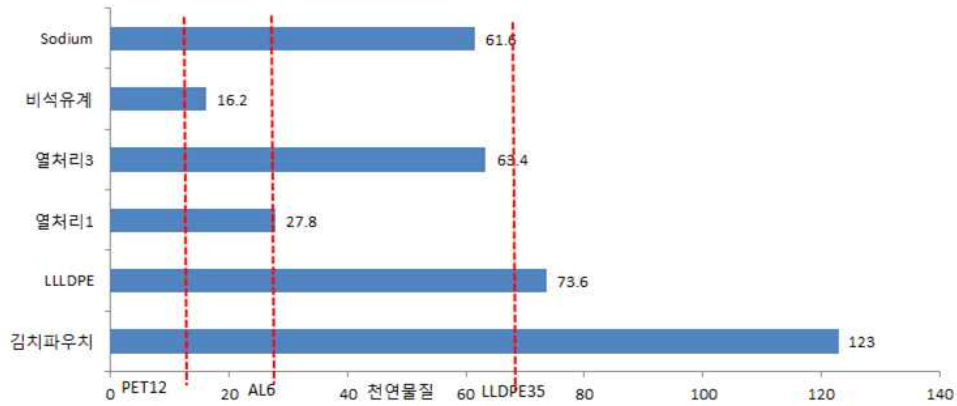


그림. 레이저 비천공 가공 10,000cc 비석유계, 열처리1, 열처리3, Sodium, 일반LLDPE 5가지 필름 깊이 분석.

- 김치파우치 총 두께 123 μm 이며, 깊이 측정 dtat 확인 시 LLDPE, 열처리1, 열처리3 Sodium 원단 비천공을 목표한 AL층 이상 LLDPE면 전까지의 레이저 가공이 된 것을 확인 할수 있음.
- 다른 원단에 비해 비석유계 원단 PET층/PE층 까지 깊이가 형성이 되었으나, 투과도 data와, 투습도, 이산화탄소, 질소투과도 확인 시 AL층 이상 가공된 것으로 판단됨.
- 최종 비석유계 천연물질 및 일반LLDPE 레이저 비천공 가공 개발을 함.

Executive Summary

- 개요 : 김치 포장 관련 홀 깊이 측정 의뢰
- 분석 대상 : 김치 포장재 5종
- 분석 내용
 - 필름 Sample의 잔공(타공) 깊이 측정 요청

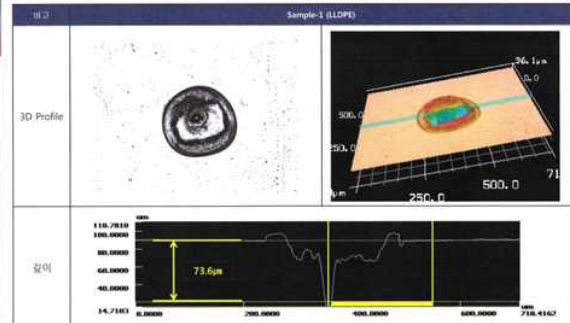


| 구분 | 비명 | 홀 깊이 |
|----------|--------|--------------|
| Sample 1 | LLDPE | 73.6 μ m |
| Sample 2 | 열처리 1번 | 27.8 μ m |
| Sample 3 | 열처리 3번 | 63.4 μ m |
| Sample 4 | 비석유계 | 16.2 μ m |
| Sample 5 | Sodium | 61.6 μ m |

분석 결과(Sample - 1, LLDPE)

■ 3D Profile

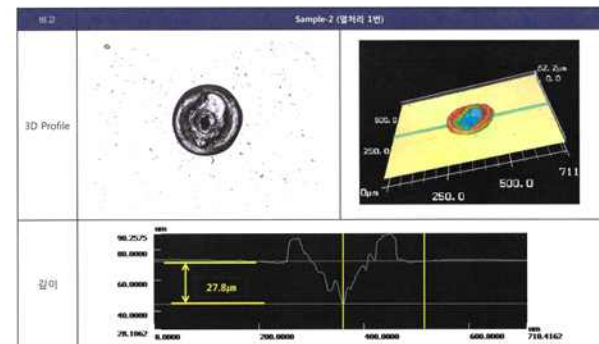
- 분석 결과 Sample 1(LLDPE)의 경우 홀 깊이 73.6 μ m를 나타내고 있음.



분석 결과(Sample - 2, 열처리 1번)

■ 3D Profile

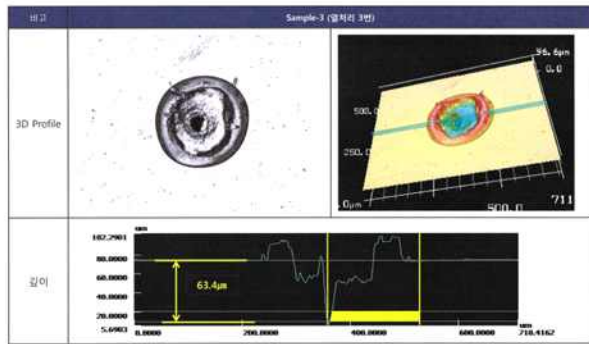
- 분석 결과 Sample 2(열처리 1번)의 경우 홀 깊이 27.8 μ m를 나타내고 있음.



분석 결과(Sample - 3, 열처리 3번)

■ 3D Profile

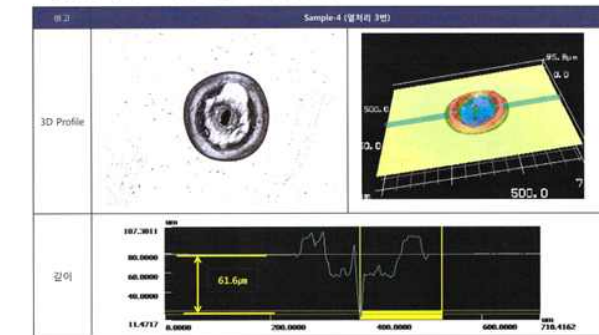
- 분석 결과 Sample 3(열처리 3번)의 경우 홀 깊이 63.4 μ m를 나타내고 있음.



분석 결과(Sample - 5, Sodium)

■ 3D Profile

- 분석 결과 Sample 5(Sodium)의 경우 홀 깊이 61.6 μ m를 나타내고 있음.



분석 결과(Sample - 4, 비석유계)

■ 3D Profile

- 분석 결과 Sample 4(비석유계)의 경우 홀 깊이 16.2 μ m를 나타내고 있음.

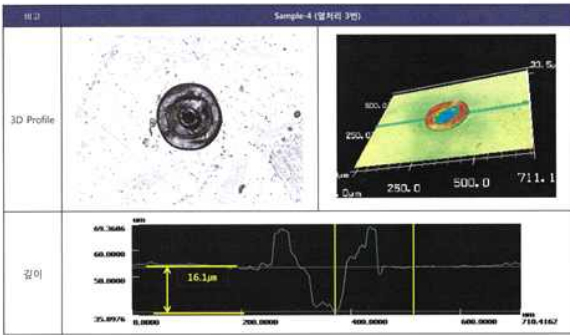


그림. 비석유계 천연물질, 일반LLDPE 합지원단 깊이측정 세부 data

- 김치 포장 내의 가스 배출 최적화 모델 개발 및 상용화 공정 규격화
- 레이저 비천공 10,000cc 제품 투과도 data, 깊이, 홀 크기, 형상, 투습도, 이산화탄소, 질소투과도 등 측정data 확인 시 김치파우치 적합한 제품으로 판단됨.

| 구분 | 투과도cc | 투습도 g/(m ² · 24h) | 이산화탄소 cm ³ /(m ² · day · atm) | 질소투과도 cm ³ /(m ² · day · atm) | 비고 |
|--------|--------|---------------------------------|--|--|----|
| Sodium | 10,000 | 25 | 8,000초과(측정한계 8,000) | 8,000초과(측정한계 8,000) | |
| 비석유계 | 10,000 | 10 | 8,000초과(측정한계 8,000) | 8,000초과(측정한계 8,000) | |
| 열처리 1 | 10,000 | 22 | 8,000초과(측정한계 8,000) | 8,000초과(측정한계 8,000) | |
| 열처리 3 | 10,000 | 22 | 8,000초과(측정한계 8,000) | 8,000초과(측정한계 8,000) | |

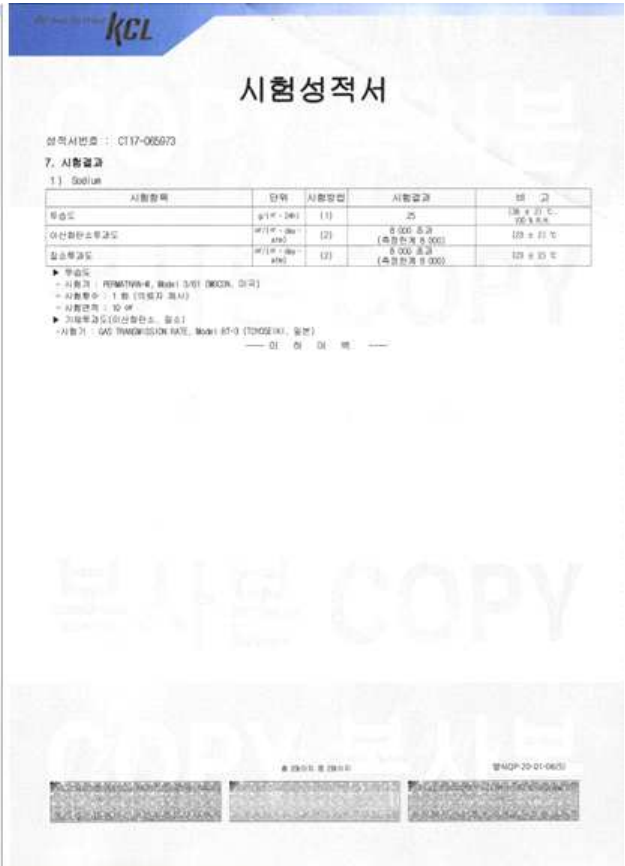
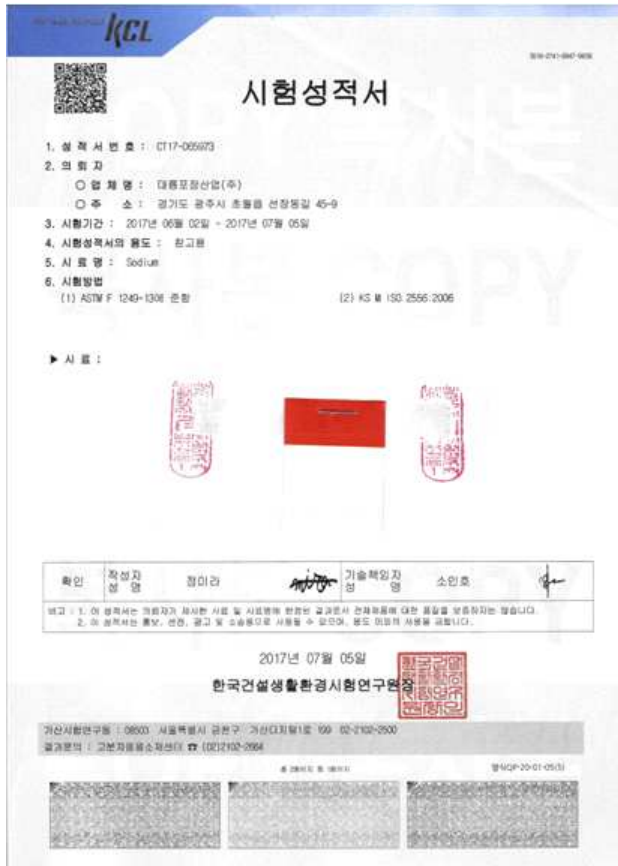


그림. Sodium 투습도, 이산화탄소, 질소투과도 측정 data

KCL 시험성적서

1. 성적서 번호 : CT17-066970

2. 의뢰자
 ○ 업체명 : 대흥포장산업(주)
 ○ 주소 : 경기도 광주시 순흥읍 선광로길 45-9

3. 시험기간 : 2017년 06월 02일 ~ 2017년 07월 05일

4. 시험성적서의 용도 : 참고용

5. 시료명 : 비석유계

6. 시험방법
 (1) ASTM F 1249-1308 준환 (2) KS M ISO 2556-2005

▶ 시료 :



비천
신선

| | | | | |
|----|------|-----|--------|-----|
| 확인 | 작성자명 | 장마라 | 기술책임자명 | 소인호 |
|----|------|-----|--------|-----|

2017년 07월 05일
한국건설생활환경시험연구원

가산시험연구원 : 05503 서울특별시 광진구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
 본과문의 : 02-2102-2664
 품질보증팀 (내부) : 02-2102-2503
 품질보증팀 (외부) : 02-2102-2503



KCL 시험성적서

성적서번호 : CT17-066970

7. 시험결과

1) 비석유계

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|----------|---------------|------|--------------------------|----------------------|
| 투습도 | g/(㎡·24h) | (1) | 10 | [M, P] 10, 200.0 g/h |
| 이산화탄소투과도 | ㎡/(㎡·day·atm) | (2) | 8.000 투과 (투과수량 8.000) | [D] 8.21 10 |
| 질소투과도 | ㎡/(㎡·day·atm) | (2) | 8.000 투과 (투과수량 8.000) | [D] 8.21 10 |

▶ 투습도
 - 시험기 : 44001906-8, Model 3111 (NOCON, 미국)
 - 시험형식 : 1 시험 (비열차 재A1)
 - 시험온도 : 10 10

▶ 이산화탄소투과도(이산화탄소, 질소)
 - 시험기 : G47 TRANSMISSION RATE, Model 87-3 (TOPCEK, 일본)

— 이 령 대 령 —

복사본 COPY

품질보증팀 (내부) : 02-2102-2503
 품질보증팀 (외부) : 02-2102-2503





그림. 비석유계 투습도, 이산화탄소, 질소투과도 측정 data

KCL
시험성적서

1. 성적서 번호 : CT17-06971
 2. 의뢰자
 ○ 업체명 : 대풍도점산업(주)
 ○ 주소 : 경기도 광주시 초월읍 선장동길 49-9
 3. 시험기간 : 2017년 06월 02일 ~ 2017년 07월 05일
 4. 시험성적서의 용도 : 참고용
 5. 시료명 : 열처리 1번 베이킹
 6. 시험방법
 (1) ASTM F 1249-13에 준함 (2) KS M ISO 2556:2006

▶ 시료 :




| | | | | |
|----|------|-----|-------|-----|
| 확인 | 작성일자 | 점미라 | 기술책임자 | 소인호 |
|----|------|-----|-------|-----|

2017년 07월 05일
 한국건설생활환경시험연구원

가산시험연구원 : 00503 서울특별시 광진구 가산디지털로 199 02-2102-2600
 결과문의 : 고객지원팀소장연락처 (02)2102-2664

시험일자 : 2017년 07월 05일
 열처리 1번 베이킹



KCL
시험성적서

성적서번호 : CT17-06971
 7. 시험결과
 1) 열처리 1번 베이킹

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|----------|----------------------------|------|---------------------------|--------------|
| 투습도 | g/m ² ·24h | (1) | 02 | (300 ± 50) % |
| 이산화탄소투과도 | ml/m ² ·day·atm | (2) | 0.000 투과 (투과 한계 0.000) | (20 ± 2) % |
| 질소투과도 | ml/m ² ·day·atm | (2) | 0.000 투과 (투과 한계 0.000) | (20 ± 2) % |

▶ 투습도 :
 - 시료기 : PPSM7000-9, Model 3101 (MOCON, 미국)
 - 시험항수 : 1 회 (오류차 제거)
 - 시험면적 : 10 cm²
 ▶ 이산화탄소투과도(이산화탄소, 질소)
 - 시료기 : GAC TRANSMISSION RATE, Model BT-3 (TOXEK), 일본

— O K —




그림. 열처리1 투습도, 이산화탄소, 질소투과도 측정 data



그림. 열처리3 투습도, 이산화탄소, 질소투과도 측정 data

- 상용화 공정으로 제품안전성 맞게 T-die(수지코팅)+DRY Lamination 적합하여공정 규격화 완료함.
- 탈취기능 천공 레이저 가공 필름 제조 기술 개발
 - 탈취 기능의 탈취제 최적 코팅 양 선정 및 이들을 이용한 천공 가공 후 비석유계 천연물질 비천공 레이저 가공 필름 부착 기술 개발 및 최적화
 - 탈취 기능이 최적 코팅량 선정.
 - 비석유계, 열처리1, 열처리3, Sodium 원료 탈취 기능의 최적의 코팅량으로 40 μ m 으로 선정, 김치파우치 재질 구성의 맞는 두께로 설정하였음.
 - 탈취 기능포함 원단 구성으로 PET12+AL6+탈취원단 4중+LLDPE35 μ m, 원단폭 530mm 구성함.



그림. Sodium, 비석유계, 열처리1, 열처리3, 일반LLDPE 원단 표면 광학현미경촬영

■ 2.탈취기능 천공 레이저 가공 및 필름 부착 기술 개발.

- 1차 합지 방법으로 T-die(PE수지코팅) 진행하였으며, 1차 합지 구성으로 PET12+A.C+PE20+AL6+A.C+PE20 μ m 합지함, 재질의 부착력을 좋게 하기 위해 숙성작업을 하였고, 숙성 조건사항 경화실 온도 40 ~ 45 $^{\circ}$ C 설정, 숙성 24Hr 이상으로 하여 1차 합지를 함. 24hr 후 1차 합지된 원단 레이저 천공 작업을 진행함.
- 레이저 천공 작업 시 홀 크기 관리 사항으로 4~5 μ m 설정, 탈취 합지된 필름 동일한 방법으로 작업함.



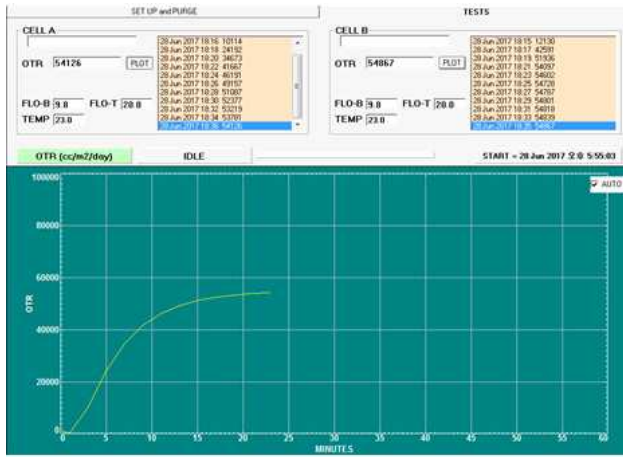
그림. Sodium, 비석유계, 열처리1, 열처리3, 일반LLDPE 원단 표면 광학현미경촬영

- 레이저 천공 가공된 필름과 일반LLDPE 40 μ m 2가지 원단을 DRY Lamination 공정 방법으로 최종 합지 작업을 하였으며, 필름 부착 방법으로 목판 175目사용 속경화성 접착제 33~35%로 하여 2가지 원단을 합지 하였으며, 원단의 부착력을 높이기 위해 숙성작업을 함. 숙성 조건 온도40~45 $^{\circ}$ C 24hr 보관하여 최종 김치 파우치 원단 개발을 완료함.

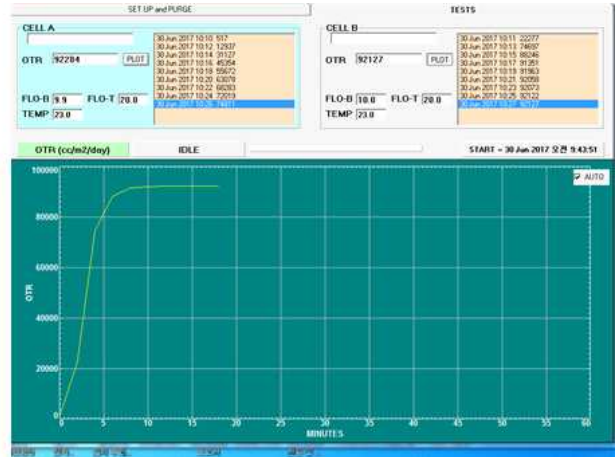


- 탈취 필름과 김치 포장재 필름의 열 접합 등 다양한 방법을 모색하여 투과성의 탈취 기능 필름을 김치 포장재 적용할 수 있는 방법 개발 및 이들의 성능평가 실시
 - 탈취 필름 T-dir(수지코팅)과 DRY Lamination 방법으로 탈취 기능 필름 부착에 성공하였으며, 최종 김치 파우치 170*250+45mm 제작함. 최종 제작된 탈취 필름 비석유계, 열처리1, 열처리3, Sodium 4가지 파우치 + 대조군 일반 김치 포장지 총 5가지 제작 하여 세계김치연구소 발송하여 성능평가함.
- 탈취 필름 천공 기술 및 이들의 김치 포장재 부착 방법과 이에 따른 탈취 기능의 특허 출원
- 탈취제 코팅 필름의 부착 방법 규격화 및 부피에 따른 grade 개발
 - 탈취제 필름 T-dir(수지코팅) 합지 방법으로 PET12+A.C+PE+AL+A.C+PE 1차 합지 방법으로 설정.
 - 합지 후 숙성작업 24Hr 보관온도 40~45℃
 - 레이저 가공 후 최종 DRY Lamination 합지방법으로 목판 175目, 고휘분 33~35%
 - 합지 후 숙성작업 24Hr 보관온도 40~45℃ 규격화 완료
 - 3.부피에 따른 grade 개발 사항으로 윗와 같은 합지 방법으로 투과도 제품

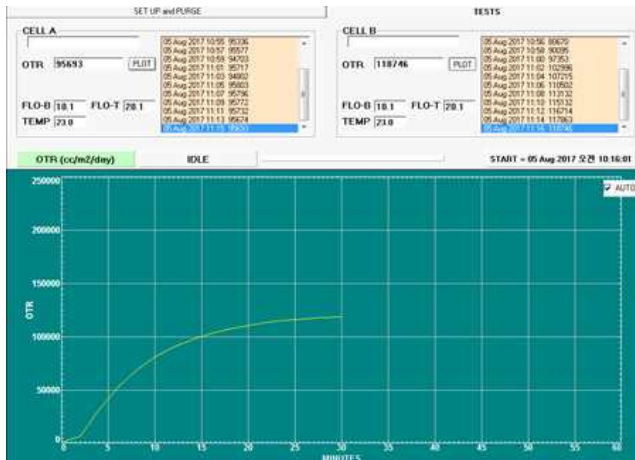
20,000cc, 30,000cc, 40,000cc 3가지 사양 개발함.



목표투과도20,000cc제품(실투과 50,000cc)



목표투과도30,000cc제품(실투과 90,000cc)



목표투과도40,000cc제품(실투과 110,000cc)

- 김치 포장용 비석유계 천연물질 필름의 비천공 레이저 가공 필름의 양산을 위한 시제품 제작
- 개발된 기술을 바탕으로 다양한 grade의 시제품 제작
 - 비석유계 천연물질 필름 비천공 레이저 가공을 하여 3가지 grade 제품 제작
 - 제품 사이즈 : 170 * 250 + 45mm
 - 비천공 투과도 : 20,000cc, 30,000cc, 40,000cc



그림. 비석유계 천연물질 비천공 가공 시제품

- 제조된 시제품의 김치 저장 실험 실시
 - 시제품 제작하여 김치연구소 전달, 김치 저장 실험.
- 김치 발효에 따른 포장재 부피 변화 관찰을 제 1협동 기관과 공동 수행
 - 김치 발효에 따른 포장재 부피 변화 관찰 김치연구소 수행.

[제1 협동기관] 한국생산기술연구원

(1) 연구목표

- 비석유계 천연재료를 포함하는 비천공 필름 제조를 위한 마스터배치 최적화 및 양산화
- 천연탈취제의 코팅 필름용 코팅액 제조를 위한 천연탈취제 조성 개발 및 탈취 필름의 코팅 두께 최적화
- 비석유계 천연재료 마스터배치를 이용한 비천공 필름과 천연탈취제가 코팅된 천공 필름의 열접착 공정 개발

(2) 연구내용

- 비석유계 천연재료를 포함하는 비천공 필름 제조를 위한 마스터배치 최적화 및 양산화
- 김치 포장 비천공 필름용 레이저 가공을 위한 마스터배치의 최적 조성 개발 및 비석유계 천연재료 고분산 필름 제조를 위한 최적 그래프트 마스터배치 공정 개발
 - 왕겨는 대한민국에서 매년 수백만 톤, 전 세계적으로는 15억 톤이 생산 [1]
 - 왕겨의 조성물은 silica 20 wt%, cellulose 35-45 wt%, hemicellulose 19-25 wt%, lignin 20 wt%, 그리고 wax 14-17 wt%로 알려져 있음 [2-5]
 - 본 연구에서는 왕겨의 NaOH를 이용한 mercerize, acetic acid를 이용한 acetylation을 주로 다룸
 - mercerize와 acetylation을 통해 RH/LLDPE 복합체의 물리 화학적 특성 분석 실시
- 재료:
 - 왕겨 (평택, 송탄) (ACM을 이용하여 입경이 0.32-79.62 μm , 평균 입경 6.3 μm), NaOH (삼전순약, 98%), acetic acid (sigma-aldrich, 99.7%), 탈이온수, LLDPE (롯데케이칼, M.I. 1.2 g/10 min), Zn-stearate (신원화학), PE wax (대한유화)
- 왕겨의 NaOH mercerize 처리
 - NaOH 6 Kg을 탈이온수 200 리터에 녹이며 30분 교반
 - 20 Kg 왕겨를 NaOH 수용액에 투입하고, 상온에서 30분 교반
 - 왕겨를 필터를 이용하여 거르고, 탈이온수로 세척, 3회 반복
 - 필터링된 왕겨를 트레이에 얇게 펴서 건조 오븐에서 80 $^{\circ}\text{C}$, 24시간 건조

- 왕겨의 acetic acid를 이용한 acetylation 처리
 - acetic acid 6 Kg을 200 리터 탈이온수에 용해 및 교반 30분 실시
 - 30 Kg 왕겨를 acetic acid 수용액에 넣고 30분 동안 상온에서 교반 실시
 - 왕겨를 부흐너 깔때기를 이용하여 거르고, 탈이온수를 흘려 세척 실시
 - 걸러진 왕겨를 트레이에 얇게 펴서 건조 오븐에서 80 °C, 24시간 건조
 -
- 왕겨 및 LLDPE의 마스터 배치 복합화
 - 복합화 장비
 - 고속 믹서: SHR-10A high speed mixer, 난징 지우 린 기계공업
 - Twin 압출기: XL20 twin screw extruder machine, 난징 지우 린 기계공업, L/D = 32:1, 55 mm screw 직경
 - 압출 온도: hopper 130 °C, heating chamber 140, 150, 160, 170, 180, 190 °C, Die 190 °C
 - 평균 압출 속도: 800 rpm
 - Pelletizer: 3~4 mm pelletizing

- 왕겨 및 LLDPE 복합화 비율

| | LLDPE(Kg) | RH(Kg) | RH-m(Kg) | RH-ac(Kg) | 합계(Kg) | 비고(%) |
|-------------|------------|--------|-----------|-----------|---------|-------|
| RH/LLDPE | 96 | 24 | | | 120 | 20 |
| RH-m/LLDPE | | | 24 | | 120 | 20 |
| RH-ac/LLDPE | | | | 24 | | 120 |

- 개질 전과 후의 왕겨를 전체 양에 20% 복합화 하기 위하여 왕겨 (RH), mercerized 왕겨 (RH-m), acetylation 왕겨 (RH-ac)를 각각 24 Kg 투입하고, LLDPE를 96 Kg 복합화 하였음
- Zn-stearate와 PE wax는 각각 1.2 Kg 투입하여 전체 양의 1 wt% 사용하였음
- 마스터 배치를 이용한 필름 제조 공정
 - 필름 제조 blowing machine
 - SMC film blowing machine, 장지강 시 리안지양 기계
 - 압출기: single extruder 30 mm (L/D = 7:1)
 - 온도: 200, 180, 180, 150 °C
 - 필름 두께: 120 ± 3 μm

• 필름 제조 조성

| | LLDPE(Kg) | M-RH (Kg) | M-RH-m (Kg) | M-RH-ac (Kg) | 합계(Kg) | 비고(%) |
|-------------------|---------------|--------------|----------------|-----------------|------------|-------|
| F-RH/LLDPE | 100 | 100 | | | 200 | 10 |
| F-RH-m/ LLDPE | | | 100 | | 200 | 10 |
| F-RH-ac/ LLDPE | | | | | 100 | 200 |

- 비석유계 성분인 왕겨의 조성이 10 wt%가 되게 하기 위해 앞서 제작된 마스터 배치와 LLDPE를 1:1 비율로 혼합하여 필름 제조

■ 개질 비석유계 바이오매스와 이를 이용한 필름의 물리 화학적 분석

▪ TGA 분석

• 분석 조건

- 분석 장비: TGA-50, 시마즈
- RH, RH-m 및 RH-ac를 각각 약 10 mg 사용하여 TGA 분석 실시
- 분석 온도: 30 °C에서 600 °C 까지 10 °C/min 승온 속도
- 질소 분위기

• 분석 결과

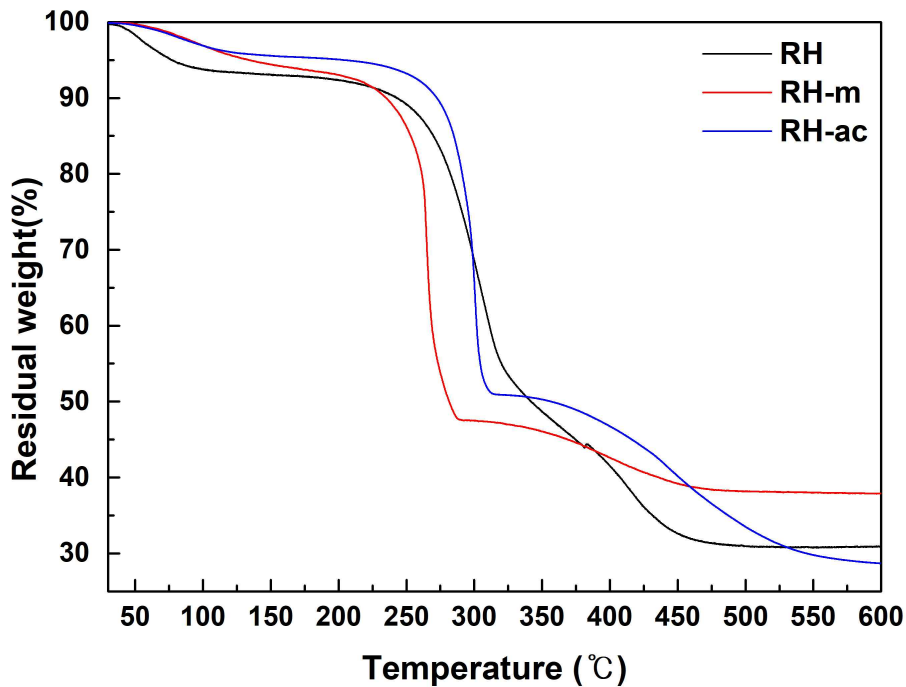


그림. 왕겨, mercerized 왕겨, acetylation 왕겨의 열분해 곡선

- RH, RH-m, RH-ac의 열분해 곡선에서는 3가지의 다른 분해 단계를 보임
- RH의 경우 1단계: 32-140 °C, 2단계: 141-378 °C, 3단계: 379-480 °C
- 열분해 후 약 29%가 남음
- 1단계는 흡착된 수분 제거 및 hemicellulose의 분해와 dehydration을 나타냄 [11, 15]
- 2단계는 amorphous cellulose와 부분적인 hemicellulose 분해가 200 °C에서 일어나며, hemicellulose 분해는 290 °C까지 일어남 [4]
- 문헌에 따르면, amorphous cellulose분해는 crystalline cellulose와 lignin의 분해보다 더 쉽게 일어남
- 3단계는 남은 cellulose, crystalline cellulose, lignin의 분해가 관찰됨
- RH-m의 경우 1단계: 34-166 °C, 2단계: 167-289 °C, 3단계: 290-478 °C
- 열분해 후 약 38%가 남음
- RH와 비교하여, 2단계 중점 온도는 89 °C가 낮고, 3단계 중점 온도는 2 °C 낮게 나타나고 있으며, 이 이유는 열적 안정성이 낮기 때문임 [4]
- RH-m은 2단계에서 분해로 인한 중량 손실에 더 민감하여 알칼리 용액에서 hemicellulose의 부분 분해를 나타내며, 이에 따라 더 낮은 온도에서 2단계 중점

을 유도함

- RH-ac의 경우 1단계: 34-150 °C, 2단계: 151-313 °C, 3단계: 314-540 °C
- RH와 비교하여, 2단계 및 3단계 종점 온도가 증가
- RH-ac의 경우 crystalline cellulose와 lignin의 분해가 동시에 일어남 [6]

▪ XRD 분석

• 분석 조건

- 분석 장비: D8 advance (Bruker AXS GmbH)
- RH, RH-m 및 RH-ac 분석
- 상온에서 실시
- monochromatic CuK α radiation source ($\lambda=0.1542$ nm)
- stepping mode, 2θ angle range $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$, step size 0.03° , scanning time 5.0 min

• 분석 결과

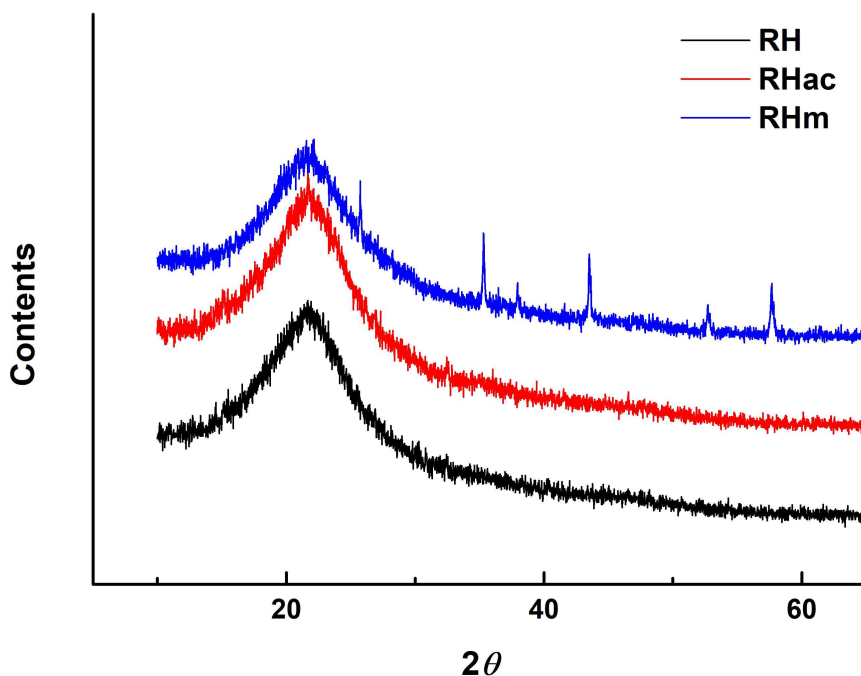


그림. 왕겨, mercerized 왕겨, acetylation 왕겨의 결정성 분석을 위한 XRD 곡선

- RH는 amorphous 및 crystalline cellulose, hemicellulose, lignin 및 silica를 포함함
- RH, RH-m 및 RH-ac의 모든 샘플은 $2\theta = 22^{\circ}$ 에서 넓은 확산 피크를 보여

amorphous 구조를 나타냄

- $2\theta = 23.7^\circ$ 에서의 peak는 부분적으로 crystalline cellulose로부터 발생하는 것으로 알려져으며, 다른 샘플에 비해 RH-m은 NaOH가 natural fats, wax, silica, lignin 및 hemicellulose를 제거하기 때문에 비교적 날카로운 피크를 나타냄 [7]
- RH의 패턴과 비교하여, cellulose I의 비정질 구조가 농축 알칼리에서 재생과 팽창을 시작하기 때문에 amorphous 구조를 갖는 $2\theta = 22^\circ$ 에서의 RH-m의 피크가 감소됨 [8]
- RH-m은 25.7° , 35.3° 및 38.0° 에서 추가 peak를 보여 주며 NaOH 가수 분해 후 재결정을 나타냄 [9]

▪ X-ray photoelectron spectroscopy 분석

• 분석 조건

- ESCA 2000 (Thermo Scientific)
- RH, RH-m 및 RH-ac 분석
- 분석 면적: $600 \mu\text{m}^2$
- 0-3 KV 에너지, MgK α (0.7 eV)와 AlK α (0.85 eV)

• 분석 결과

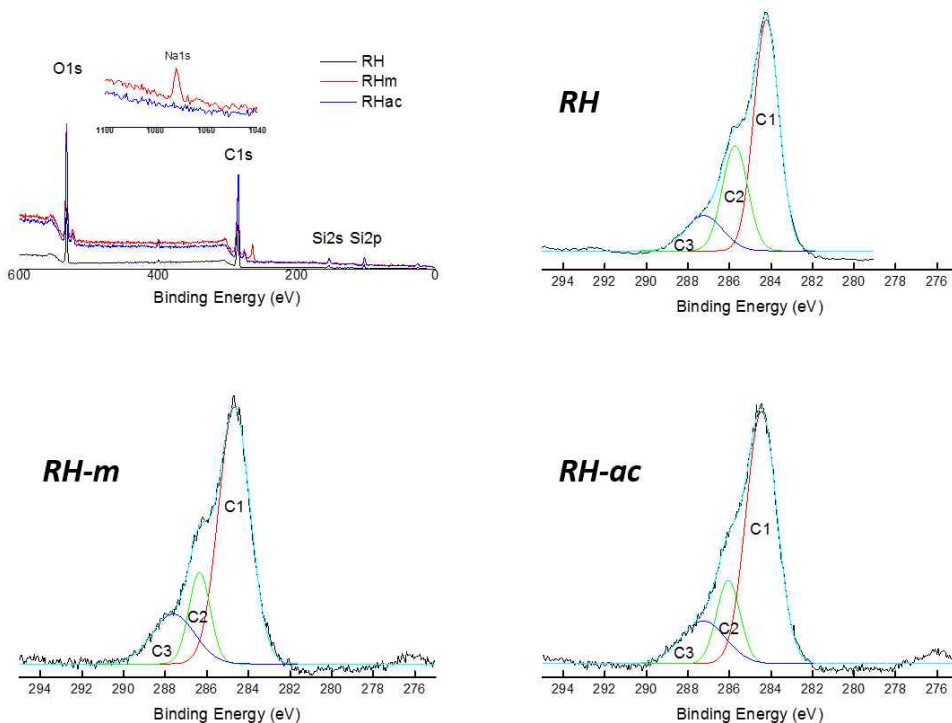


그림. 왕겨, mercerized 왕겨, acetylation 왕겨의 조성 분석을 위한 XPS 곡선

- 모든 시료는 탄소 (284eV에서의 C 1s), 산소 (532eV에서의 O 1s), 질소 (400eV에서의 N 1s) 및 실리콘 (152eV에서의 Si 2s, 103eV에서의 Si 2p) [10, 11]에 peak 를 나타냄
- 가수 분해 때문에, Na 이온 (1070eV에서 Na1s)은 RH-m 샘플에서만 관찰됨
- RH와 비교하여 RH-m은 cellulose와 lignin이 주요 성분으로 남아있는 부분 partial hemicellulose의 분해로 낮은 탄소 함량과 더 높은 규소 함량 (Si2s와 Si2p)을 나타냄 [3]
- Mercerization 공정은 RH 표면으로부터 natural fats, wax, lignin 및 hemicellulose를 제거하며 이를 아래 식에 나타냄
- 이러한 표면 불순물을 제거하면 cellulose fiber와 입자 모두의 표면 거칠기가 개선됨
- Cellulose - OH + NaOH → Cellulose - ONa + H₂O+impurities
- RH와 비교하여 RH-ac는 탄소가 적고 실리콘이 훨씬 더 많이 나타남
- 이 결과는 AA에 의한 acetylation이 산성 용해 lignin을 분해함을 나타냄 [12]
- RH에서의 산성 용해 lignin은 acetylation 시 추출되어 세척 중에 제거됨
- 위의 관측을 확인하기 위해 탄소 중심의 하이브리드 화를 검증하기 위해 C 1s 스펙트럼을 추가로 분석 실시
- RH, RH-m 및 RH-ac에 대해 (C2, 286.3eV)에서 (C1, 284.6eV), C-O 및 C-N에서 C-C, C = C, 및 C-H 피크를 관찰되고 [36-38], O-C가 (C 3, 287.6 eV)에서 각각 나타남 [13, 14]
- RH의 C1s 영역은 59.1 %의 C1 함량, 27.3 %의 C2 및 13.6 %의 C3를 나타냄
- RH에 비해 RH-m의 탄소 함유량은 66.5 %, C2는 16.0 %, C3는 17.5 %임
- 이것은 NaOH에 의한 hemicellulose의 분해로부터 C-O 결합이 적고 C-C 결합이 적다는 것을 나타냄
- RH-m에 대해 얻은 결과와 유사하게 RH-ac에 대한 C1 내용량이 66.7 %이고, C2가 16.8 %이고, C3가 16.4 %임
- 앞서 언급했듯이, 이러한 결과는 acetic acid에 의한 lignin 분해에 기인
- CP/MAS ¹³C NMR 분석
 - 분석 조건
 - 분석 장비: Bruker 400 MHz solid state FT-NMR sepctrometer (Bruker)
 - RH, RH-m 및 RH-ac 분석
 - ¹³C의 operating frequency: 100.62 MHz.

- 왕겨 샘플의 rotors는 12kHz spun과 4 μ s의 90° pulse, 2ms의 contact time, 3s의 repetition time을 가짐

• 분석 결과

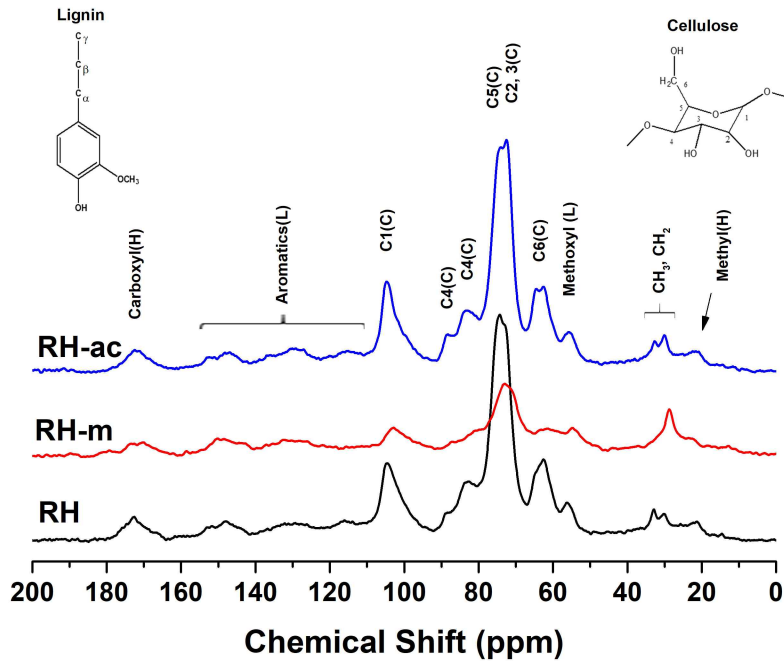


그림. 왕겨, mercerized 왕겨, acetylation 왕겨의 구조 및 성분 분석을 위한 CP/MAS ¹³C solid state NMR 분석 곡선

- RH의 주성분인 cellulose, hemicellulose 및 lignin의 구조 표시
- 탄수화물의 탄소 원자는 일반적으로 50-100ppm 범위임
- 21 ppm에서의 peak는 hemicellulose acetyl group의 methyl 탄소에 상응
- 이것은 대부분의 hemicellulose가 NaOH에 의해 분해되기 때문에 RH-m의 스펙트럼에는 나타나지 않음
- hemicellulose의 carboxyl 탄소 원자는 175ppm에서 나타남 [15, 16]
- cellulose의 탄소 원자는 105ppm에서 C1, 89ppm에서 crystalline cellulose의 C4, 84ppm에서 amorphous cellulose의 C4, 75ppm에서의 C5, 73ppm에서의 C2 및 C3, 및 64ppm에서의 C6로 나타남
- lignin의 탄소 원자는 methoyl 그룹에서 57 ppm으로, 방향족 탄소에서는 115-150 ppm으로 나타남
- lignin의 탄소 원자는 31ppm과 33ppm에서 나타남

- RH와 비교하여, RH-m은 cellulose의 탄소 구조에서 유의한 차이를 보임
 - C4 및 C6 peak의 현저한 감소는 NaOH에 의한 mercerization에서 관찰되며, 이는 α - crystalline cellulose의 수소 결합을 감소시키고 결정 구조와 부분적으로 간섭함 [17]
 - 또한 RH-ac는 cellulose와 hydroxide의 반응으로 설명할 수 있는 C6 신호의 62에서 64ppm으로의 이동을 보여줌 [15, 16, 18]
 - 이것은 acetylation 및 coupling reaction을 통해 cellulose (hydroxyl part) 상에 부가된 methoxyl group의 증가를 생성하고, 따라서 RH와 비교할 때, 감소된 C5와 증가한 C2 및 C3가 관찰됨
- FT-IR 분석
 - 분석 조건
 - 분석 장비: FT/IR 620 신코
 - RH, RH-m 및 RH-ac 분석
 - transmittance method
 - $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$
 - resolution 4 cm^{-1} , 20 scan
 - KBr powder 이용 1% 왕겨 펠렛 제조 사용

• 분석 결과

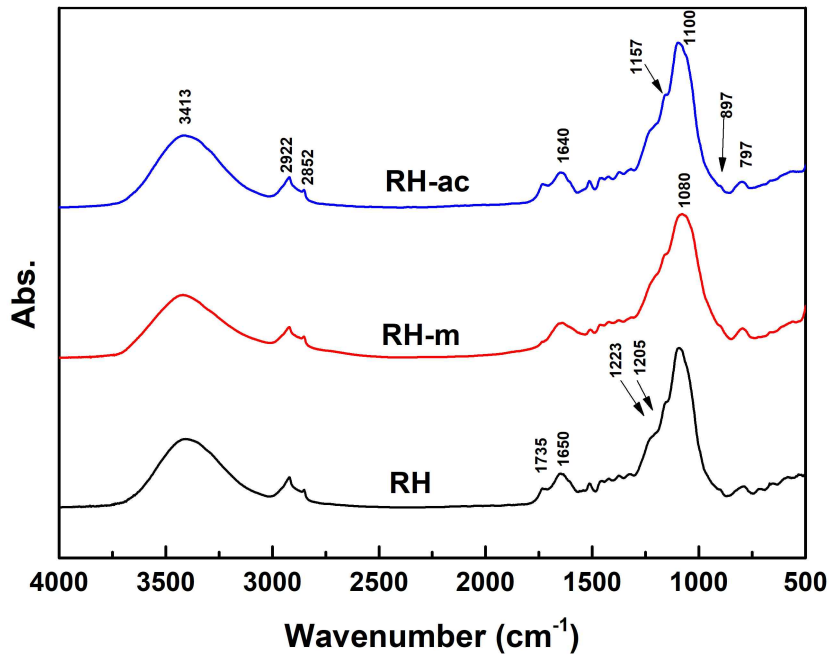


그림. 왕겨, mercerized 왕겨, acetylation 왕겨의 작용기 분석을 위한 FT-IR 곡선

- RH의 FT-IR 스펙트럼은 3300 cm^{-1} 에서 cellulose의 분자간 수소 결합의 O-H 스트레칭 진동 (3600-3250 cm^{-1} 에서 중첩 됨)의 3413 cm^{-1} 에서의 cellulose의 O-H 신축 진동 cellulose 및 lignin에서 각각 2922 및 2852 cm^{-1} 에서의 CH_3 및 CH_2 에서의 비대칭 및 대칭 C-H 연신이 나타남
- 또한, lignin의 carbonyl group의 C = O 신축은 1735 cm^{-1} 로 표시
- 1223 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} 및 1100 cm^{-1} 의 peak는 C-O-C 및 C-O (-H) 스트레칭 진동을 나타냄
- 또한 대칭 (877 cm^{-1})과 비대칭 (797 cm^{-1}) Si-O 신축 신호가 모두 관찰됨[4, 6, 11, 17].
- RH-m 샘플은 RH에 비해 1735 cm^{-1} 에서 더 낮은 강도 피크를 나타내어 알칼리 처리 후 lignin에서 carbonyl group의 분해 및 제거를 나타냄
- 또한 1223 cm^{-1} 의 shoulder는 실리카 결합과 NaOH 사이의 반응으로 1205 cm^{-1} 로 이동함
- 797 cm^{-1} 에서의 Si-O 결합 peak의 감소는 알칼리 용액에서 silica 결합의 가수분해에 기인[2, 4, 7, 19]
- RH-ac 샘플은 AA와의 acetylation 후에 acetyl group을 cellulose에 첨가 한 것에서부터 RH에서와 비교하여 1735 cm^{-1} 에서 증가된 peak를 나타냄

- 1157 cm^{-1} 에서의 peak는 acetyl group의 ester에 의해 증가됨 [6]

▪ FE-SEM 분석

• 분석 조건

- 분석 장비: JEOL JSM-6701F

- RH, RH-m 및 RH-ac 분석 및 이들을 이용한 필름 분석

- Gold coating 후 분석 실시

• 분석 결과

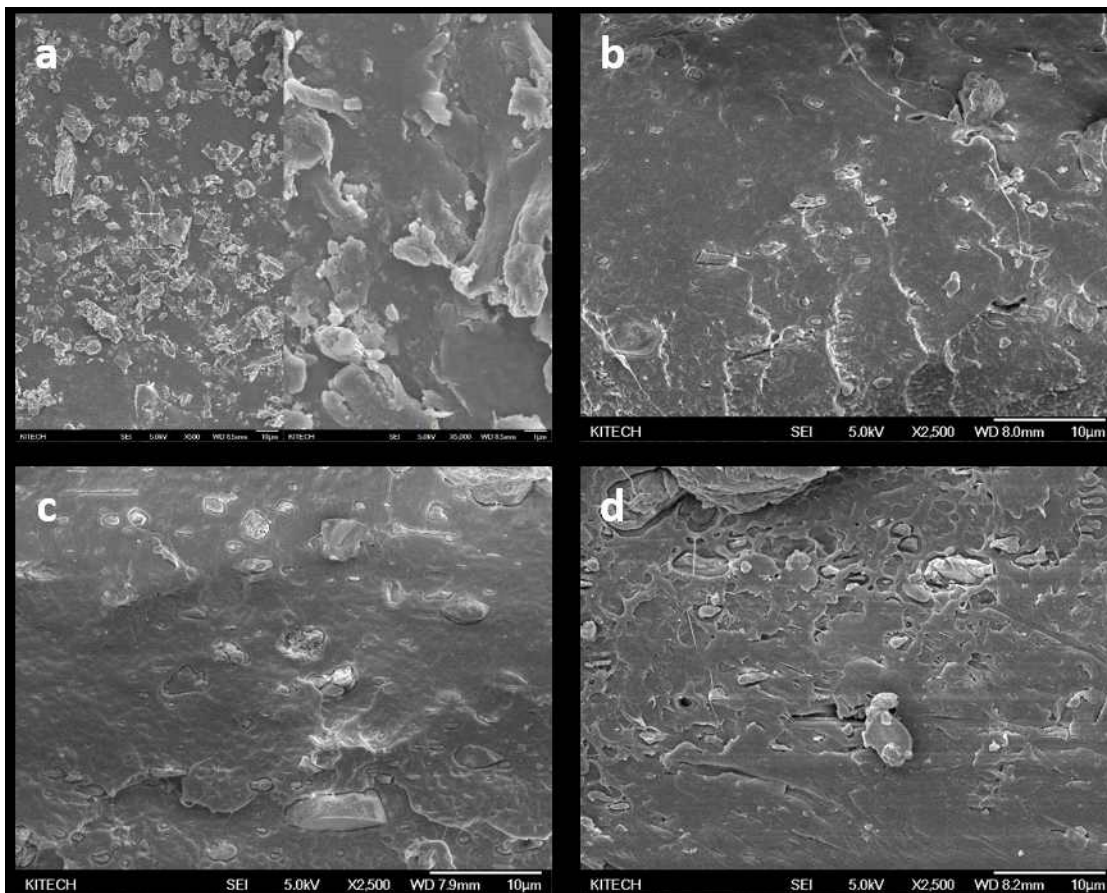


그림. 왕겨, mercerized 왕겨, acetylation 왕겨를 이용한 필름의 morphology 분석을 위한 SEM 사진

- RH는 다양한 지름의 돌출 된 모양을 보여주며, 또한, RH의 내부 및 외부는 분쇄 공정 중에 혼합됨

- 따라서 LLDPE와 배합하여 표면 처리 전후에 분말을 사용하여 복합 필름을 제조하고 그 형태를 분석 실시

- 복합 필름 샘플에서 LLDPE와 RH 사이의 표면 갭 (원형 내)의 존재를 확인 가능

하며, 이것은 기계적 특성에 영향을 미침

- RH-m / LLDPE 복합 필름의 경우, 샘플은 RH-m과 LLDPE 사이의 치밀한 결합을 나타내므로 필름 형성에 대한 우수한 호환성을 나타냄
- RH-ac를 갖는 얻어진 복합 필름은 LLDPE와의 계면에서 공극을 갖는 RH 복합 필름과 유사한 특징을 나타냄
- 그러나 RH-ac / LLDPE matrix interface에서 나사 모양의 연결 재료를 관찰되며, 이들은 acetylation에 의한 표면처리일 수 있음

▪ UTM 분석

• 분석 조건

- 분석 장비: QM 100SE (QMESYS)
- RH, RH-m 및 RH-ac을 이용한 필름 분석
- tensile strength, elongation, Young's modulus, tear strength 분석
- 20 N load cell 사용
- 50 mm/min 인장 시험
- 각 샘플당 5시료 측정 후 평균

• 분석 결과

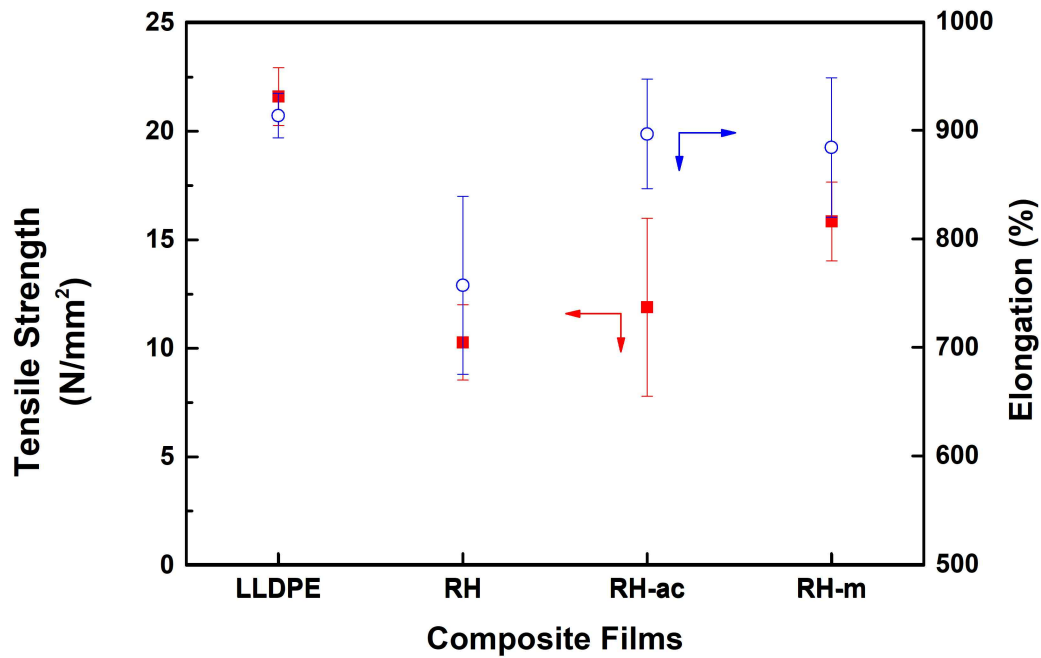


그림. 왕겨, mercerized 왕겨, acetylation 왕겨를 이용한 필름의 tensile strength 및 elongation

- LLDPE의 인장 강도는 평균 $21.9 \pm 1.3 \text{ N/mm}^2$ 이며 연신율은 $913 \pm 20 \%$ 로 나타남
- 한편, RH/LLDPE, RH-m/LLDPE 및 RH-ac/LLDPE 복합 필름은 인장 강도가 각각 10.27 ± 1.74 , 15.85 ± 1.81 및 $11.89 \pm 4.10 \text{ N/mm}^2$ 이고 연신율은 757 ± 82 , 884 ± 64 , $896 \pm 50 \%$ 로 나타남

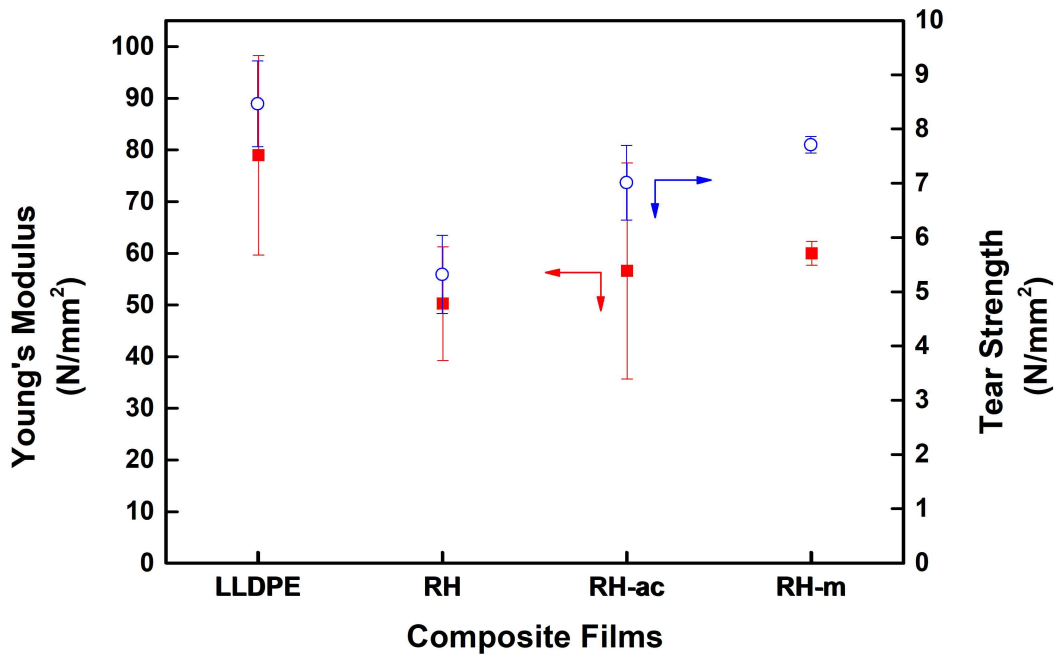



그림. 왕겨, mercerized 왕겨, acetylation 왕겨를 이용한 필름의 Young's modulus 및 Tear strength

- Young 's modulus와 인열강도는 LLDPE 필름의 경우 $78.96 \pm 19.31 \text{ N/mm}^2$, RH/LLDPE 필름의 경우 $50.26 \pm 11.00 \text{ N/mm}^2$, RH/LLDPE 필름의 경우 $5.32 \pm 0.72 \text{ N/mm}^2$, $60.01 \pm 2.33 \text{ N/mm}^2$ 및 RH-m/LLDPE 필름에 대해서는 $7.71 \pm 0.15 \text{ N/mm}^2$ 이고, RH-ac/LLDPE 필름에 대해서는 $56.60 \pm 20.93 \text{ N/mm}^2$ 및 $7.01 \pm 0.69 \text{ N/mm}^2$ 로 나타남
- 이 결과를 비교해 보면 NaOH 처리 후 표면 처리 된 샘플의 인장 강도, 연신율, 영률 및 인열강도가 증가한 것으로 나타났음
- 복합 재료 중 RH-m/LLDPE 복합 필름은 XRD, XPS 및 FT-IR 분석에 따라 비교적 높은 결정성 및 낮은 carbonyl 함량으로 설명되는 현저한 개선을 보여줌
- 또한, RH-m/LLDPE에서 C=O 결합이 적게 검출되어 RH-ac/LLDPE 복합 필름 보다 높은 형태학적 밀도를 생성함
- 게다가, RH-m/LLDPE 복합 필름은 RH/LLDPE 및 RH-ac/LLDPE 복합 필름보다 높은 인장 강도, 영률 및 인열강도를 가짐
- 이는 RH-m이 mercerize 가공 중에 팽창하고 재결정되기 때문임
- 인열 강도는 포장에 적용된 필름의 중요한 특성임
- RH-m/LLDPE 복합 필름의 신율은 RH-ac/LLDPE 복합 필름의 신장률보다 작음

- RH-ac/LLDPE 복합 필름의 경우 cellulose의 acetylation에 의해 RH/LLDPE 복합 필름에 비해 상용성이 향상됨
- 그럼에도 불구하고, RH-ac와 LLDPE 사이의 계면에서의 갭 형성은 복합 필름의 가장 낮은 인장 강도와 연신율을 유도함



- 비석유계 천연재료를 포함하는 마스터배치의 품질 안전성 향상 및 유해성 분석 등 공인규격의 분석 기관을 통한 공인성적서 발급

the way to trust **KCL**



시험성적서



3653-6306-3959-7173

1. 성적서 번호 : CT17-022233
2. 의뢰자
 - 업체명 : 한국생산기술연구원
 - 주소 : 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
3. 시험기간 : 2017년 02월 13일 ~ 2017년 02월 22일
4. 시험성적서의 용도 : 연구 및 보관용
5. 시료명 : Film sample #1
6. 시험방법

| | |
|----------------------|----------------------|
| (1) IEC 62321-5:2013 | (2) IEC 62321:2008 |
| (3) IEC 62321-4:2013 | (4) IEC 62321-6:2015 |


KCL

| | | | | | | |
|----|----------|-----|---|-------------|-----|---|
| 확인 | 작성 자명 | 이세진 |  | 기술책임자 성명 | 조훈식 |  |
|----|----------|-----|---|-------------|-----|---|

비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.
2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.




위 성적서는 국제시험기관인정협력체 (International Laboratory Accreditation Cooperation) 상호인정협정 (Mutual Recognition Arrangement)에 서명한 한국인정기구 (KOLAS)로부터 공인받은 분야에 대한 시험결과입니다.

2017년 02월 22일

한국인정기구 인정 **한국건설생활환경시험연구원** 

가산시험연구동 : 08503 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
 결과문의 : 정밀화학분석센터 ☎ (02)2102-2676

총 3페이지 중 1페이지 양식QP-20-01-01(5)

시험성적서



성적서번호 : CT17-022233

7. 시험결과

1) Film sample #1

| 시험항목 | 단위 | 시험방법 | 시험결과 | 비고 |
|--|-------|------|-----------------|----|
| √Pb | mg/kg | (1) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Cd | mg/kg | (1) | 불검출 (검출한계 1) | - |
| √Cr ⁶⁺ | mg/kg | (2) | 불검출 (검출한계 1) | - |
| √Hg | mg/kg | (3) | 불검출 (검출한계 1) | - |
| √Polybrominated Biphenyls(PBBs) | - | (4) | - | - |
| √Bromobiphenyl | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Dibromobiphenyl | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Tribromobiphenyl | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Tetrabromobiphenyl | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Pentabromobiphenyl | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Hexabromobiphenyl | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Heptabromobiphenyl | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Octabromobiphenyl | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Nonabromobiphenyl | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Decabromobiphenyl | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Polybrominated Diphenyl Ethers(PBDEs) | - | (4) | - | - |
| √Bromodiphenyl ether | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Dibromodiphenyl ether | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Tribromodiphenyl ether | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Tetrabromodiphenyl ether | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Pentabromodiphenyl ether | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Hexabromodiphenyl ether | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Heptabromodiphenyl ether | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Octabromodiphenyl ether | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
| √Nonabromodiphenyl ether | mg/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |

총 3페이지 중 2페이지

양식QP-20-01-02(5)



시험성적서



성적서번호 : CT17-022233

| | | | | |
|---------------------------|-------|-----|-----------------|---|
| √ Decabromodiphenyl ether | ng/kg | (4) | 불검출 (검출한계 5) | - |
|---------------------------|-------|-----|-----------------|---|

"√" 표시항목은 당 시험연구원에서 KOLAS인증을 받은 항목입니다.

— 이 하 여 백 —

KCL

총 3페이지 중 3페이지

양식QP-20-01-02(5)



○ 천연탈취제를 이용한 김치 포장 필름 최적화

■ 김치 냄새 주요 성분 및 냄새 제거 방법

- 김치는 야채를 발효시켜 만든 한국 전통 식품으로 중국 배추를 주재료로 삼고 조미료로 사용되는 미량 성분으로 고추 가루, 생강, 마늘, 무, 생선 소스 등을 사용
- 김치의 성분은 발효 전에 다듬고, 자르고, 소금에 절여서 맛을 냄 (Codex [20-22])
- 최근 몇 년 동안 김치는 항암 효과와 항암 효과가있는 기능성 식품으로 인기를 얻고 있음 [23, 24]
- 그러나 그 효과에도 불구하고 김치의 냄새 (특히과 발효의 경우 강한)는 세계적인 인기를 얻지 못하고 있음
- 과 발효 김치의 알려진 휘발성분 조성은 황 함유 화합물 (7 종), 테르펜 (8 종), 에스테르 (5 종), 산 (8 종), 알콜 (15 종), 니트릴 (2 종), 케톤 (2 종), 지방족 탄화수소 (11 종) 및 기타 화합물 (4 종) [25]로 알려져 있음
- 김치의 과 발효는 유산균 (LAB)의 활성으로 인해 과도한 산성화 (신맛)를 일으키고 질감의 연화 및 색상 확산을 수반
- 과 숙성 또는 썩은 냄새 단계에서 과 발효 김치의 산도는 Codex [26]에 따라 0.9 % 이상임
- 알칼리 물질은 알킬 황화물 [26], 테르펜 [27], 지방족 알데히드 (Cannizzaro 반응) [28], 지방족 카르복실 산 (중화 반응)과 같은 냄새가 나는 휘발성 물질을 제거

■ 천연 탈취 필름 제조

■ 재료

- 베이킹 소다 탈취제를 제조하기 위해 sodium bicarbonate (99 + %, Natural Soda LLC, CO, USA)과 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE, 950 등급, ASTM D1238 용융 지수 7.5, 한화 케미칼)
- 알칼리 폴리머를 제조하기 위해 styrene (St, Aldrich, ReagentPlus®, 100 ppm 4-tert-butyl catechol 함유), vinyl benzyl chloride (VBC, Aldrich, 3-, 4- isomer, 700-1100 ppm nitromethane, 100 ppm 4-tert-butyl catechol) 및 vinyl benzyl trimethyl ammonium chloride (VBTMAC, Aldrich)를 사용
- column을 통해 중합 금지제를 제거
- 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN, Daejung Co., Ltd.), potassium persulfate (KPS, Aldrich)는 개시제로 사용됨
- toluene (Daejung, 99.5 %), methanol (Aldrich, 99.8 %), tetrahydrofuran (THF,

100ml), dimethylether (DEE, Daejung), N, N'- dimethylformamide (DMF, Aldrich, 무수) 및 탈 이온수 (DI water) (Dream Plus II 시스템 사용)를 용매로서 사용

- 준비된 고분자 필름을 polystyrene (PS, Aldrich, Mw 280,000)과 혼합하고 glutaraldehyde (GA, 250g / Kg 수용액, Junsei) 및 1M potassium hydroxide in ethanol (Fluka)으로 처리하여 수산기를 도입

▪ baking soda와 LDPE 복합화를 통한 탈취 필름

- 소형 twin 압출기 (ϕ 55 mm, L/D = 32 : 1, 최대 rpm = 800)를 사용
- 베이킹 소다/LDPE 마스터 배치 (100 g / Kg 베이킹 소다)
- 온도: 6 개의 heating zone (호퍼 : 160 ° C), 170 ° C, 180 ° C, 180 ° C, 185 ° C 가열 chamber, die (190 ° C)
- Zn-stearate 및 PE wax (LDPE에 대해 각각 1 중량 %)를 각각 안정제 및 활성제로서 첨가
- Single 30mm 압출기 (L/D = 7:1, 400rpm)를 사용하여 LDPE와 블렌딩하여 1, 4 및 8 wt% baking soda/LDPE 필름을 제조
- Film blowing machine을 이용 (각 샘플은 별도로 준비 됨)
- 온도 조절은 200, 190, 185 및 100 ° C에서 4 개의 heating zone을 설정
- 생성 된 필름의 두께는 $30 \pm 3 \mu\text{m}$

▪ baking soda와 LDPE 복합화를 통한 탈취 필름 특성 분석

- baking soda, pre-thermal treated baking soda (120 ° C에서 24시간 열처리) 및 LDPE가 포함된 8 wt% baking soda 탈취제를 이산화탄소 버블을 시키기 전과 후를 각각 XPS [ESCA 2000 (Thermo Scientific)] 분석 실시
- 분석 영역은 에너지가 0-3 kV이고, Mg Ka (0.7 eV)와 Al Ka (0.85 eV)의 분해능을 가진 600 μm 임
- 샘플을 양면 테이프를 사용하여 홀더에 장착, 10-8 Pa의 압력이 1.0 eV의 에너지와 함께 사용되고 21 eV의 통과 에너지가 측량 스캔을 위해 사용됨
- 열 중량 분석기 (TGA-50, SHIMADZU)를 TGA에 사용
- TGA 분석에서는 baking soda, pre-thermal treated baking soda, 이산화탄소 버블 유무에 따른 baking soda와 LDPE를 함유 한 탈취 필름을 각각 30 ° C에서 600 ° C까지 10 ° C / min의 속도로 고순도 질소 분위기 (N₂ 99.99 %, 50 ml / min) 조건에서 분석

- baking soda와 LDPE 복합화를 통한 탈취 필름 특성 분석 결과
- 이산화탄소 버블 전의 baking soda, 열처리된 baking soda 및 이산화탄소 버블 후 8 wt% baking soda-LDPE 탈취제 필름의 XPS 분석 실시

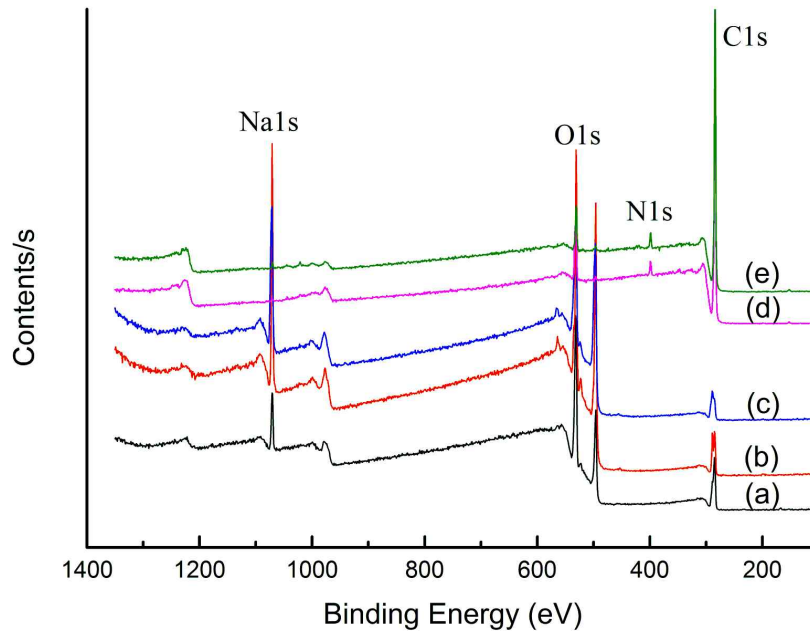


그림. 이산화탄소 버블 전의 baking soda, 열처리된 baking soda 및 이산화탄소 버블 후 8 wt% baking soda-LDPE 탈취제 필름의 XPS

- Na1s 원자의 피크, O1s 원자의 피크, C1s 원자의 피크, N1s 원자의 피크는 각각 약 1070eV, 530eV, 285eV 및 400eV로 나타남
- 각 원자의 비율에서 baking soda (sodium bicarbonate)와 sodium carbonate의 전이를 이해할 수 있음
- 중탄산 나트륨으로서 베이킹 소다는 Na1s 원자 비가 적고, 탄산나트륨은 Na1s 원자 비가 더 큼
- 탄산 나트륨이 베이킹 소다의 열 전처리로부터 전이된 것으로 판단되며 탄산 나트륨은 물 속에서 이산화탄소의 버블을 통해 중탄산 나트륨으로 전환됨 [29]
- $2\text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

표. 이산화탄소 버블 전과 후 baking soda 및 열처리 베이킹 소다의 원소별 조성

| Names | Baking soda (Sodium bicarbonate) | Thermal pretreated baking soda | Thermal pretreated Baking soda with CO ₂ bubbling | Baking soda/LDPE films | Baking soda/LDPE films with CO ₂ bubbling |
|-------|----------------------------------|--------------------------------|--|------------------------|--|
| Na1s | 8.53 | 24.25 | 22.03 | 0.45 | 0.12 |
| O1s | 43.30 | 43.86 | 43.64 | 6.30 | 8.71 |
| C1s | 47.47 | 31.89 | 34.33 | 89.90 | 88.57 |
| N1s | 0.70 | | | 3.35 | 2.60 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

- 김치에는 물이 존재하며 김치 발효 과정에서 이산화탄소가 생성됨
- 표에서 Na1s 원자의 베이킹 소다 비율은 열 전처리를 통해 극적으로 증가
- 이러한 이유로 베이킹 소다가 탄산나트륨, 이산화탄소 및 물로 분해되기 때문
- 열처리 된 이산화탄소를 물에 버블 시킨 열처리 베이킹 소다는 베이킹 소다로 부분적으로 바뀌었고, 이것은 표에서 감소 된 Na1s 원자 비율로 결정되었음
- 베이킹 소다/LDPE 필름은 고온에서 압출 및 blowing을 통해 탄산나트륨 및 중탄산 나트륨을 함유하고 있음
- 이산화탄소를 물에 버블 후, 탄산나트륨에서 베이킹 소다로의 전이는 표의 Na1s 원자 비로 확인
- XPS의 결과에서 볼 수 있듯이 고온의 베이킹 소다는 탄산나트륨, 이산화탄소 및 물로 분해
- 이산화탄소 버블 전후 8 wt% 베이킹 소다, 열처리된 베이킹 소다 및 베이킹 소다/LDPE 탈취제 필름을 온도가 증가함에 따라 측정

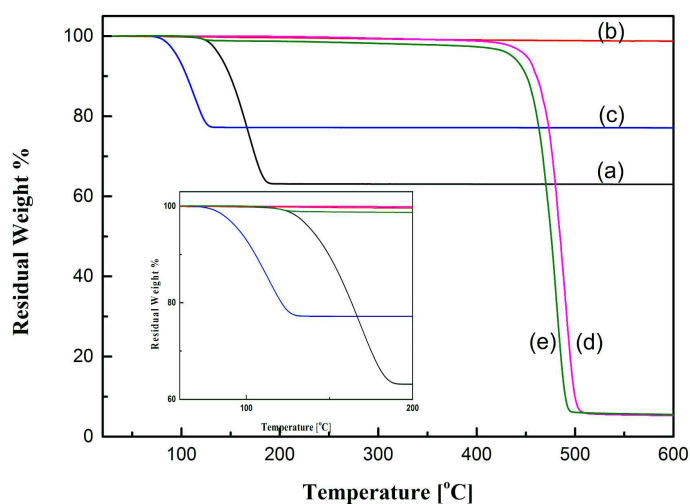


그림. 이산화탄소 버블 전후 8 wt% 베이킹 소다, 열처리된 베이킹 소다 및 베이킹 소다/LDPE 탈취제 필름 TGA 곡선

- 베이킹 소다의 분해 시작 온도는 약 105 °C였고, 종말점은 약 200 °C임
 - 베이킹 소다의 손실 무게는 37 %
 - 이산화탄소를 버블 후 열처리된 베이킹 소다 분해 시작점과 종점은 각각 약 68 °C와 136 °C
 - 열처리된 베이킹 소다의 이산화탄소 손실 중량은 23 %
 - 베이킹 소다와 비교하여, 이산화탄소 버블 후 열처리 된 베이킹 소다의 손실 중량 시작점과 종점이 낮아진 이유는 완전한 화학 결합을 달성하지 못하는 것으로 판단
 - 베이킹 소다/LDPE 탈취제 필름의 분해 시작점과 종료점은 375 °C와 525 °C 였으므로 LDPE의 조성을 나타냄
 - 이산화탄소를 버블 링하는 베이킹 소다/LDPE 탈취 필름은 107 °C에서 133 °C 사이의 작은 손실 무게를 가지고 있음
 - 이 이유는 탄산 나트륨으로 부터 전환된 베이킹 소다의 분해 때문
- Acetic acid의 증기에 노출된 베이킹 소다 탈취 필름의 FT-IR 분석
- 8 중량 % 베이킹 소다 필름, 아세트산 증기에 노출 된 필름 및 아세트산 수용액 중의 침지된 이산화탄소에 노출된 필름의 FT-IR 스펙트럼을 도시

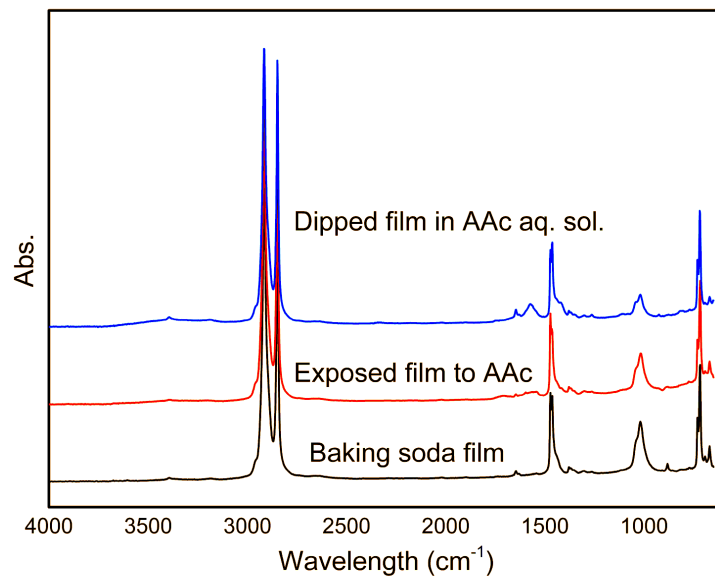


그림. 8 중량 % 베이킹 소다 필름, 아세트산 증기에 노출 된 필름 및 아세트산 수용액 중의 침지된 이산화탄소에 노출된 필름의 FT-IR 스펙트럼

- 이들의 스펙트럼은 강한 CH stretching ($3000 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$) 및 bending ($1480 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) 진동, OH stretching (3400 cm^{-1}), LDPE의 CH_2 rocking vibration (730 cm^{-1}), C-O (1020 cm^{-1}), C=O 연신 (1646 cm^{-1}) 및 베이킹 소다 필름에서 평면 carbonate의 CO_3^{2-} ν_2 의 plane bending (883 cm^{-1})들이 나타남
- 아세트산 증기에 노출된 8 % 베이킹 소다 필름의 스펙트럼은 탄산 이온 shoulder 피크 (1413 cm^{-1})로 나타남
- 또한, 이산화탄소 버블 아세트산 수용액에서 8 % 베이킹 소다 필름의 스펙트럼은 CO_3^{2-} ν_3 스트레칭 (1571 cm^{-1})과 carbonic ion shoulder 피크 (1413 cm^{-1})를 보다 확실하게 나타냄 [30-32]
- 이 이유는 온도 또는 존재하는 물과 이산화탄소에 따라 탄산나트륨에서 중탄산나트륨으로의 화학적 교환 때문임

■ 탈취 필름인 poly(styrene-co-vinylbenzyl chloride) (PS-VBC) and poly(styrene-co-vinylbenzyl trimethylammonium chloride) (PS-VBTMAC)의 중합

- PS-VBC 및 PS-VBTMAC는 각각 용액 및 유화 중합을 이용하여 제조
- PS-VBC의 합성을 위해, circulator, 기계식 교반기, 질소 가스 주입 바늘 및 응축기가 장착된 500mL 이중 자켓 유리 반응기에 toluene (150g) 및 단량체 혼합물 (St : VBC 몰비 7 : 3 (36.45 g : 22.90 g)) 투입
- 반응기 온도를 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 증가시키고, 이어서 200rpm에서 1 시간 동안 교반
- 반응기에 toluene (10 mL)에 용해된 개시제 용액 (AIBN (0.8 g))을 주입하고, 12 시간 동안 중합을 수행
- 반응기를 상온으로 냉각시켜 얻어진 중합체를 침전시킴
- 제조된 중합체를 THF/methanol에 여러 번 용해하고 재 침전시킨 다음 진공 오븐에서 건조
- 이 과정의 개략도가 그림에 표기

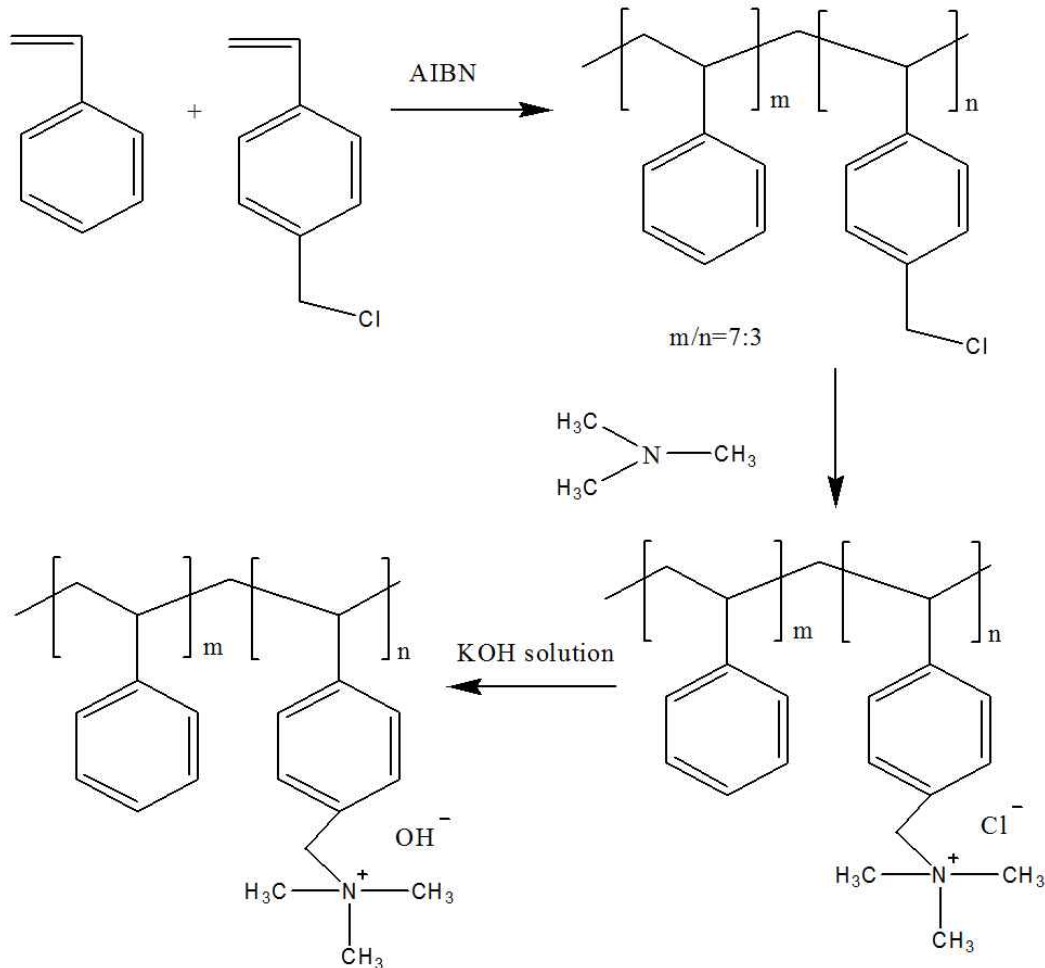


그림. 김치 냄새 탈취 용 필름인 알칼리성 고분자 필름 제조 모식도

- PS-VBTMAC를 제조하기 위해, St (18.8g) 및 VBTMAC (4.2g)를 DI. water (200g)를 함유하는 유리 반응기에 옮기고, 반응기에 circulator, 기계식 교반기, 질소 가스 주입 바늘 및 응축기를 장착
- 반응기 온도를 70 °C로 증가시키고, 이어서 200rpm에서 1 시간 동안 교반
- 반응기에 개시제 용액 (KPS (0.2g)을 DI. water (10mL)에 용해)을 주입하고 6 시간 동안 중합 실시
- 반응기를 실온으로 냉각시키고, 얻어진 중합체를 강제 순환식 오븐 및 진공 오븐에서 연속적으로 건조

■ PS-VBC and PS-VBTMAC 필름 형성 및 수산화기 도입

- PS-VBC 또는 PS-VBTMAC (4g) 및 PS (4g)을 chloroform 85g에 용해시키고, 얻어진 용액을 자석 교반기로 8 시간 동안 교반 한 후, doctor blade method로 teflon sheet 위에 casting
- 얻어진 필름을 상온 상압 조건 하에서 15 분 동안 건조시킨 후 진공 오븐에서

24시간 건조

- PS-VBC 필름의 경우, trimethylamine으로 amination 및 수화를 사용하여 이온 교환을 수행
- PS-VBC 필름 샘플 (0.3 g)을 trimethylamine 수용액 (100 mL, 45 wt %)에 48 시간 동안 담근 후 DI. water에 2 시간 이상 담금
- 필름을 DI. water에 48 시간 동안 추가로 침지시키고, D.I. water를 수차례 교체 실시 및 탈수를 방지하기 위해 물에 추가로 저장
- amination된 필름을 과량의 KOH 수용액 (1M)에 48 시간 동안 담그고, 이후 DI. water를 이용하여 자주 교체하며 48 시간 동안 담금
- 이온 교환 된 필름을 진공 오븐에서 12 시간 이상 동안 건조시켜 PS-VBOH를 확보
- glutaraldehyde와 KOH를 사용하여 PS-VBTMAC 필름의 가교 결합 및 이온 교환을 수행
- 0.3g PS-VBTMAC 필름 샘플을 acetone에 담그고, 이어서 glutaraldehyde 수용액 (100mL; glutaraldehyde:DI. water = 1 : 9 중량비)를 첨가
- 얻어진 필름을 30 분 동안 건조 오븐 (100 °C)에 두고, 생성 된 가교 PS-VBTMAC 필름을 탈 이온수로 세척, 과량의 KOH 수용액 (1M)에 48 시간 동안 침지, 이어서 DI. water에 48 시간 동안 담금
- 필름을 진공 오븐에서 12 시간 이상 건조하여 PS-VBTMAOH를 확보

■ 합성된 고분자에 수산화기 도입의 특성 분석

- 수산기의 도입을 확인하기 위해, FT-IR 분광 분석 수행
- ATR (attenuated total reflection) 방법을 사용
- PS-VBC, PS-VBOH, PS-VBTMAC 및 PS-VBTMAOH를 각각 4000 ~ 400 cm^{-1} 의 범위 분석
- 시차 주사 열량계 (DSC) 및 열 중량 분석기 (TGA) 분석

■ 합성된 고분자에 수산화기 도입의 특성 분석 결과

- PS-VBC, PS-VBTMAC 및 해당 수산기 교환 필름의 FT-IR 스펙트럼

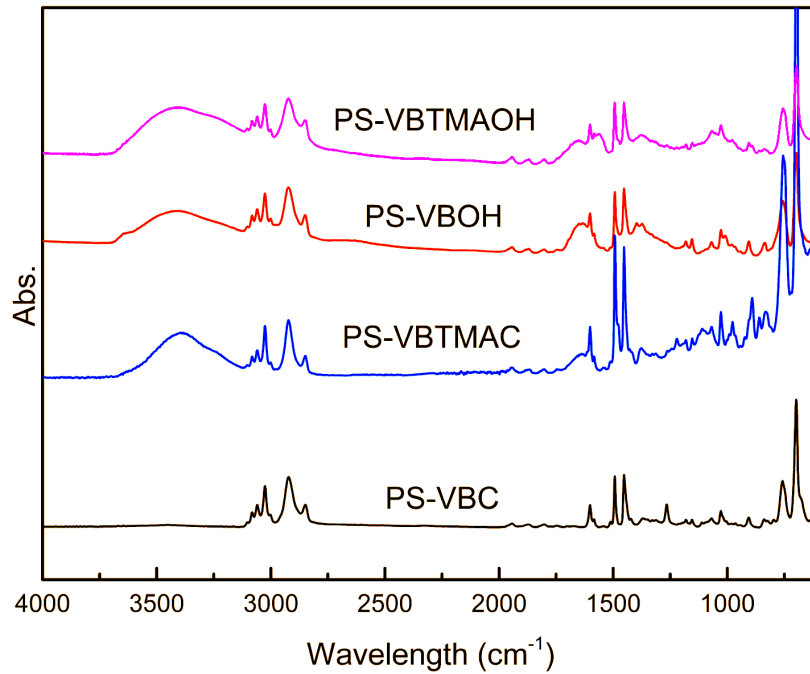


그림. PS-VBC, PS-VBTMAC 및 해당 수산기 교환 필름의 FT-IR 스펙트럼

- PS-VBC와 PS-VBTMAC의 스펙트럼은 벤젠 고리의 C-H 신축 진동 ($3100 \sim 3020 \text{ cm}^{-1}$), CH_2 그룹의 C-H stretching ($2920 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$), C=C 공명구조의 stretching (1603 cm^{-1}), CH_2 변형 진동 (1491 과 1449 cm^{-1}), 그리고 현저한 C-Cl 결합 피크 (1267 cm^{-1})를 보임
- 또한, PS-VBTMAC의 스펙트럼은 아민 그룹에 기인한 3400 cm^{-1} 에서 피크를 나타냄
- PS-VBOH 및 PS-VBTMAOH의 FT-IR 스펙트럼은 3430 cm^{-1} 에서 수소 결합 hydroxyl group의 넓은 피크를 나타내며, 1267 cm^{-1} 에서 C-Cl 피크는 관찰되지 않았음
- 또한, 2차 암모늄 양이온에 기인하는 피크가 1660 cm^{-1} 에서 관찰됨

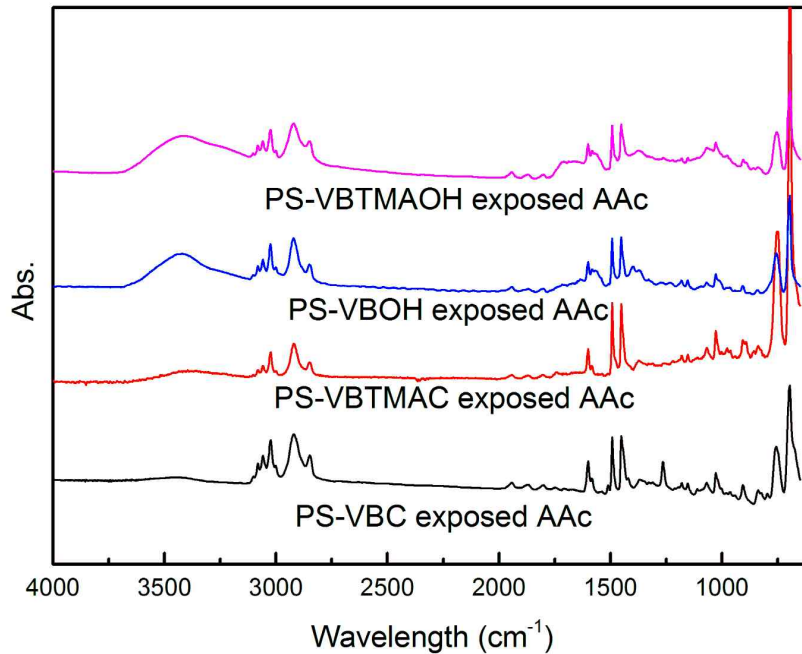


그림. 아세트산 증기에 노출 된 알칼리 이온 교환 PS-VBOH 및 PS-VBTMAC의 FT-IR 스펙트럼

- 그림은 아세트산 증기에 노출 된 알칼리 이온 교환 PS-VBOH 및 PS-VBTMAC의 FT-IR 스펙트럼을 보여줌
- 이러한 스펙트럼에서 1660 cm^{-1} 에서 2차 암모늄 이온의 피크는 관찰되지 않았고, 수산기가 아세트산과의 중화 반응에서 소비되기 때문에 3400 cm^{-1} 에서 hydroxyl 및 amine group bend의 강도가 감소하고, 아민 그룹은 2차 암모늄 이온의 중화에 이어 세척 중에 제거됨

■ 제조된 필름에 의한 김치의 아세트산 탈취

- 아세트산은 냄새의 원인이 되는 김치에 들어있는 휘발성 유기산 중 하나임
- 처음에는 결핍되긴 하지만, 이 화합물은 김치 발효가 길어지는 동안 생산됨 [20]
- 이 연구에서는 준비된 필름을 표 2에 나열된 결과와 함께 발색 가스 검출 튜브를 사용하여 아세트산의 소취 효율을 측정하여 분석
- PS-VBOH 및 PS-VBTMAOH 필름의 소취 효율은 각각 98.5 및 97.1 % 통계적으로 가장 높은 것으로 나타남 ($p < 0.05$, Duncan의 multiple range test)
- 대조적으로, PS-VBC 및 PS-VBTMAC 필름의 탈취 효율은 각각 37.5 % 및 49.6 %로 상기 값보다 2 배 이상 높음

표. 김치 내 acetic acid 탈취를 위한 제조된 필름의 탈취율

| Sample | Deodorization rate (%) |
|---------------------|---------------------------|
| PS-VBOH film | 98.5±0.82 ^{1),a} |
| PS-VBC film | 37.5±1.96 ^g |
| PS-VBMAOH film | 97.1±1.77 ^a |
| PS-VBMAC film | 49.6±3.19 ^c |
| 0% Baking soda film | 40.5±1.31 ^f |
| 1% Baking soda film | 70.5±3.33 ^d |
| 4% Baking soda film | 80.4±0.90 ^c |
| 8% Baking soda film | 83.4±2.72 ^b |

1) mean±S.D.

2) ^{a-g}value with different small letters within the column are significantly different at $p < 0.05$ based on Duncan's multiple range test.

- 이는 염소 이온을 함유한 것과 비교하여, hydroxyl ion이 도입된 PS-VB 및 PS-VTMA 양이온 필름이 아세트산과 중화 반응으로 물과 염이 생성 되었기 때문
- 베이킹 소다 필름의 탈취 효율은 베이킹 소다 함량이 증가함에 따라 증가
- 베이킹 소다의 강력한 탈취 효과는 0과 1 wt% 베이킹 소다의 LDPE 필름의 효율이 각각 40.5와 70.5 %인 경우에 분명해짐
- 베이킹 소다 또는 중탄산 나트륨은 냄새의 원인이 되는 분자를 중성화시키고 휘발성 및 독성 물질을 제거할 수 있는 잘 알려진 탈취 특성을 가진 천연 물질임 [33]
- 50 °C 이상에서 필름을 생산하는 동안 베이킹 소다는 탄산나트륨, 물 및 이산화탄소로 분해됨
- 탄산나트륨은 발효 중에 김치에서 생성된 이산화탄소와 반응하여 중탄산 나트륨을 생성하고, 베이킹 소다와 일반 산들 사이의 중화 반응은 다음식과 같음 [34]
- $\text{RCOOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- RCOOH는 지방족 카르복실 산임
- PS-VBOH, PS-VBTMAOH 및 1, 4, 8 % 베이킹 소다 필름 샘플을 물에 노출 시키면 1.264, 0.748, 0.119, 0.476 및 0.952 mmol의 hydroxyl ion이 각각 이론적으로 생성 될 수 있음
- trimethyl amine의 pK_b 는 4.19이었고, 중탄산 나트륨에서 생성 된 탄산의 물과

접촉 한 pK_a 는 6.35로 알려져 있음 [35]

- 따라서, 계산된 pK_b 는 7.65와 같았으며, 베이킹 소다는 산의 중화를 위해 많은 수산기 이온을 제공 할 수 있음

■ 베이킹 소다를 이용한 탈취 필름 사진

- 20 wt% 베이킹 소다/LDPE 마스터배치 단독 필름 제조 사진



그림. 20 wt% 베이킹 소다/LDPE 마스터배치 단독 필름, 압출 및 blowing 시 높은 온도로 인하여 발포가 일어난 필름 형상

■ 베이킹 소다 이용 시트 사진

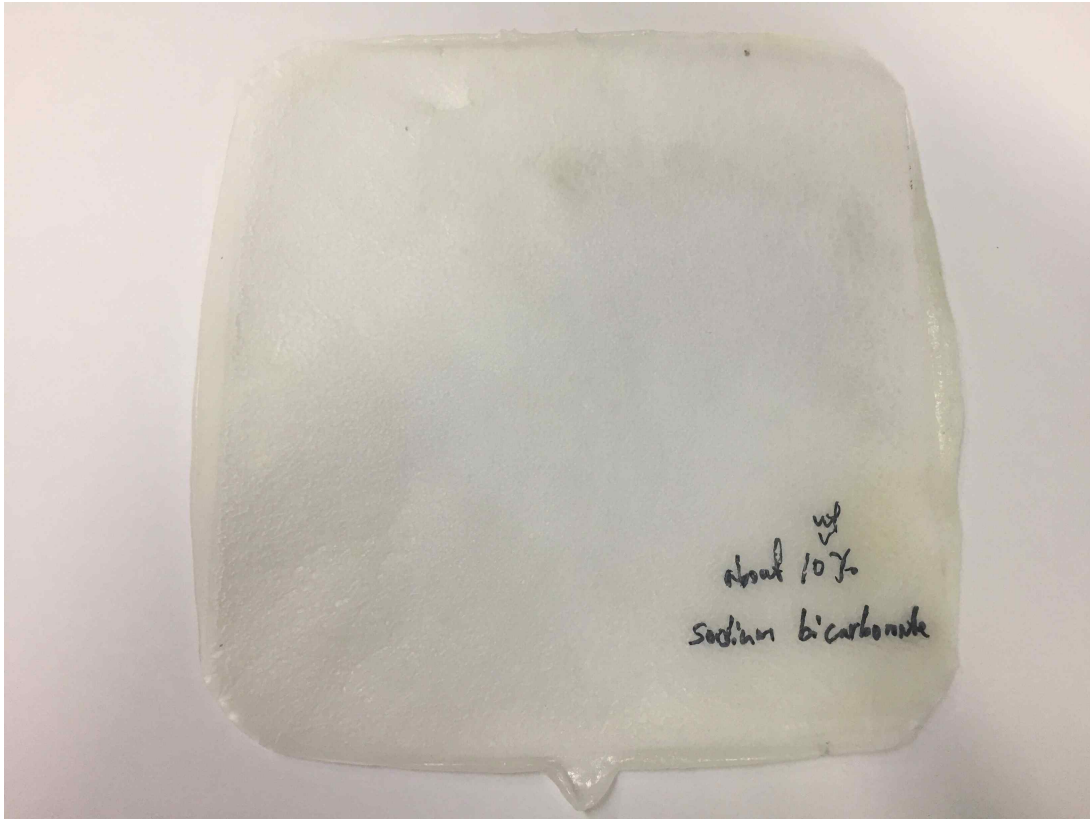


그림. 베이킹소다 10 wt% LDPE 복합 시트 사진, 발포 규모는 작으나, 발포로 인하여 표면이 울퉁불퉁함

■ 탄산 나트륨 이용 시트 사진

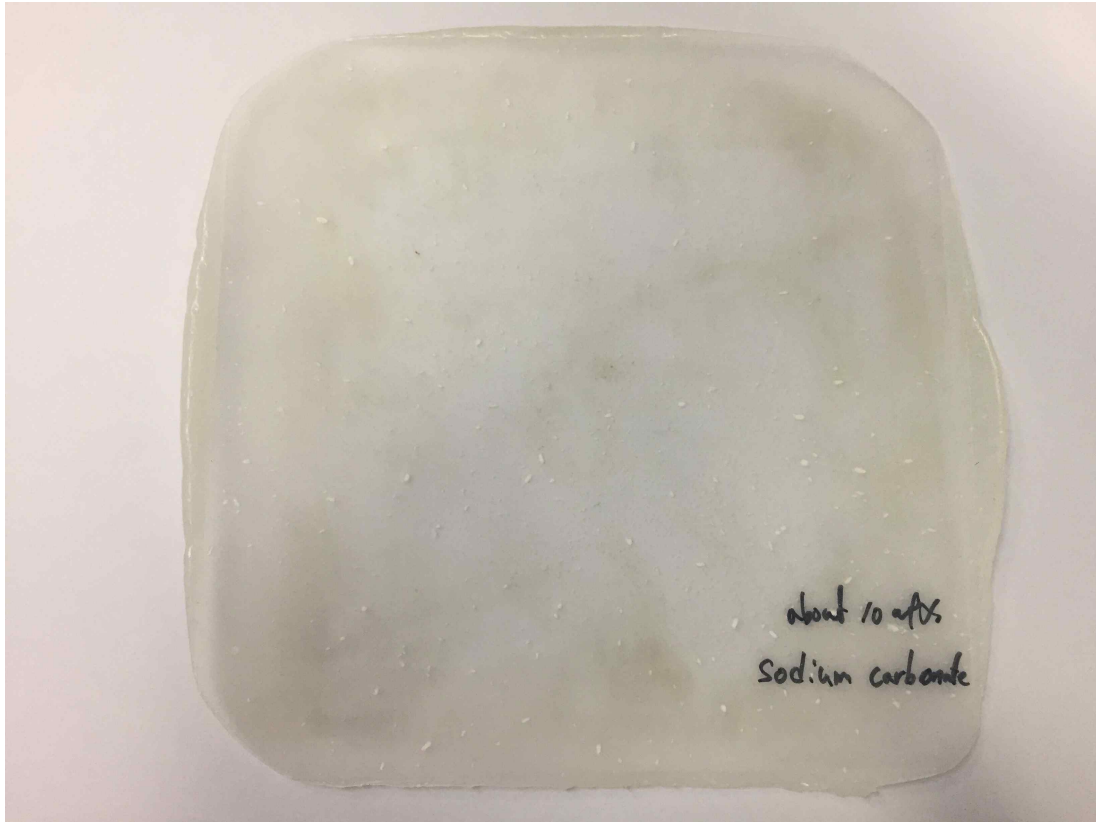


그림. 탄산 나트륨 이용 시트 사진, 전반적인 표면 거칠기는 양호하나, 탄산 나트륨이 분산되지 못함

- 열처리 베이킹 소다 이용 시트 사진

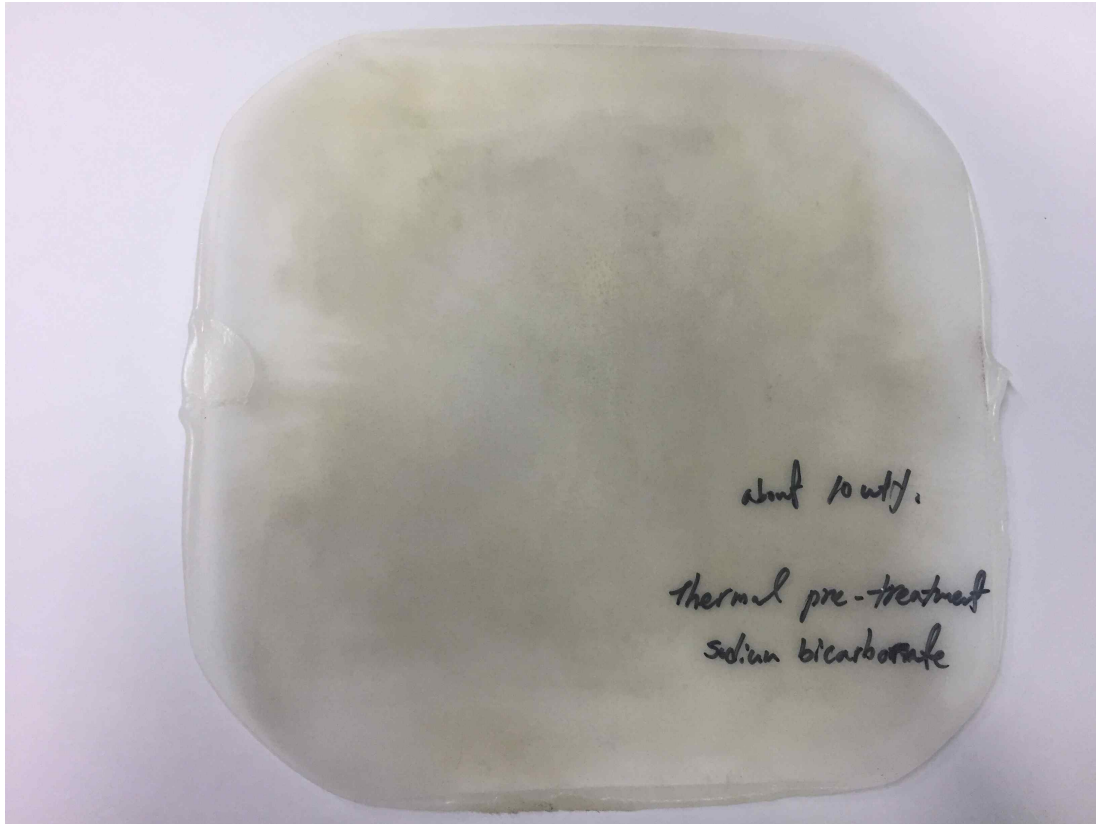


그림. 열처리 베이킹 소다 이용 시트 사진, 표면 및 분산성 양호

- 비석유계 및 베이킹 소다를 이용한 탈취 필름 사진

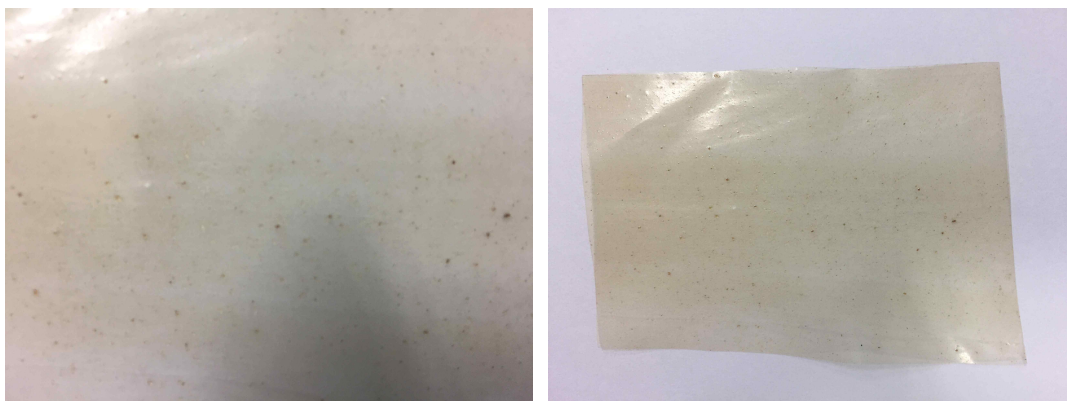


그림. 비석유계 10 wt% 첨가 LDPE 사진

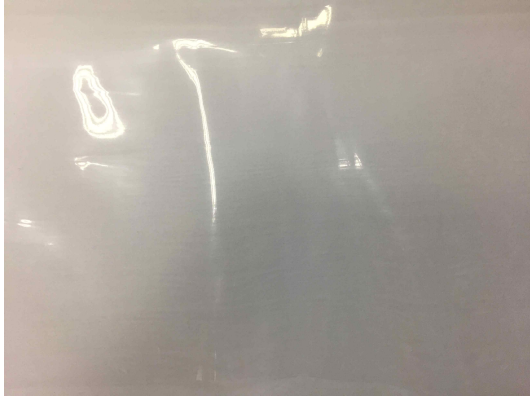


그림. LDPE 필름 사진

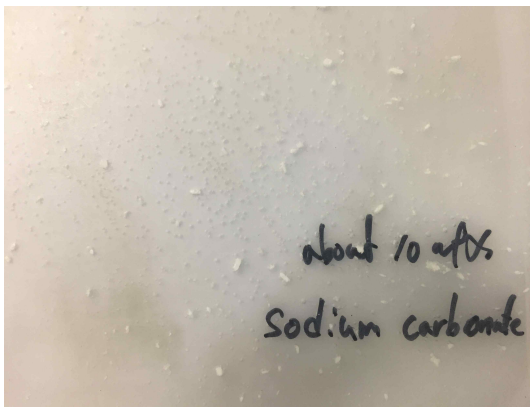


그림. sodium carbonate/LDPE 필름 사진

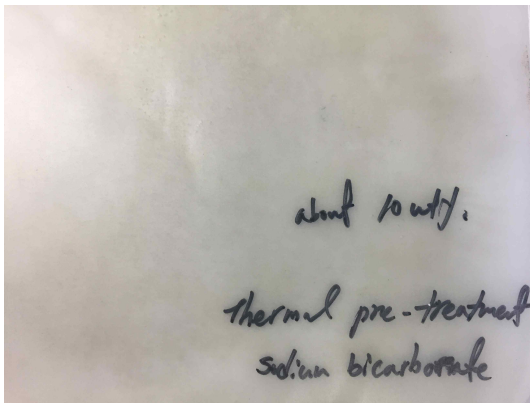


그림. 열처리 베이킹 소다/LDPE 필름 사진

- 김치 포장용 다층 필름 사진
- 김치 포장용 다층 필름 도입에 있어서 외층부터 PET / ink / Al / LDPE / LLDPE로 구성
- 여기에서 LDPE 층에 비석유계 필름으로 왕겨/LDPE 복합체 필름 또는 탈취 기능의 베이킹소다/LDPE 복합체 필름을 대체



그림. 왼쪽 상단부터 시계 방향으로, 중층이 LDPE, RH/LDPE, 열처리 베이킹소다/LDPE, 베이킹소다 LDPE 필름 사용

- 시제품 제작 및 레이저 비천공 가공
- 시제품 제작 사진



그림. 시제품 제작 사진

- 비천공 레이저 가공
- (주)대륜포장산업에서 외면층의 PET, Al 및 LDPE, 경우에 따라 내면층의 LLDPE 까지 레이저 식각을 통해 투과도 조절

- LDPE, 비석유계/LDPE, 베이킹소다/LDPE 필름을 이용한 김치 포장제의 물성

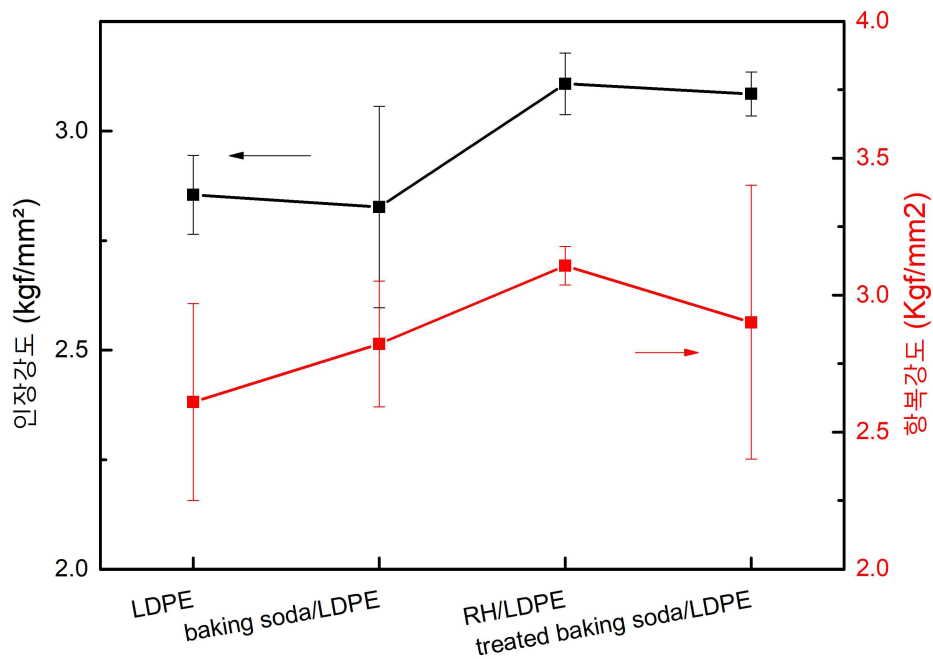


그림. 개발 김치 포장제의 인장강도 및 항복 강도

- 김치 포장재 중층에 LDPE를 사용한 제품의 인장강도와 항복 강도는 2.855 Kg_f/mm²과 2.61 Kg_f/mm²을 각각 나타냄
- 베이킹소다/LDPE, 비석유계/LDPE, 열처리 베이킹소다/LDPE의 인장강도는 2.827, 3.108, 3.085 Kg_f/mm²을 각각 나타냈으며, 항복강도는 2.822, 3.108, 2.901 Kg_f/mm²을 각각 나타냄
- 중층에 LDPE만을 사용한 제품 보다 베이킹소다/LDPE, 비석유계/LDPE, 열처리 베이킹소다/LDPE를 사용한 제품의 인장강도 및 항복 강도는 증가하였음

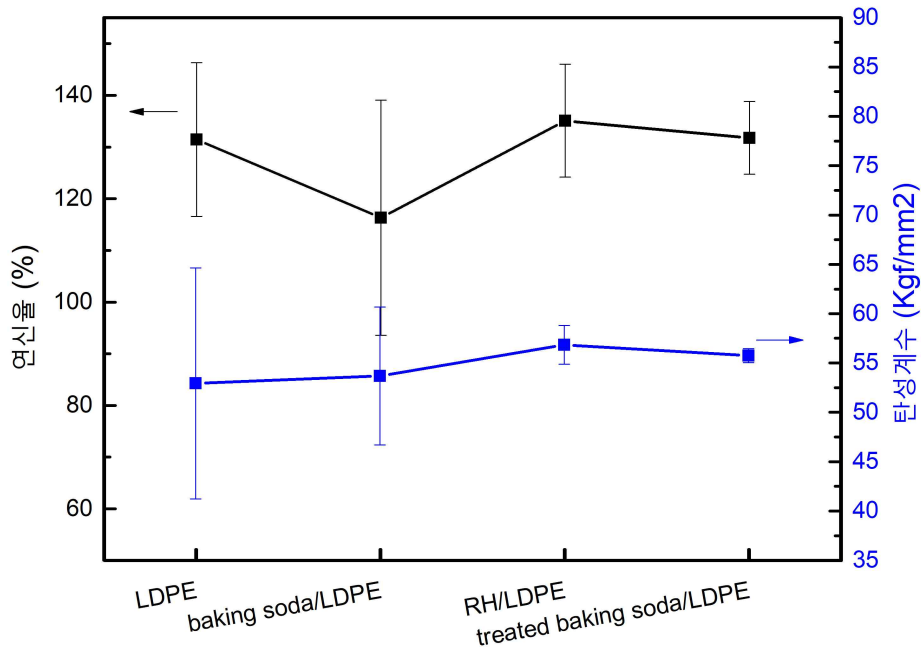


그림. 개발 김치 포장재의 연신율 및 탄성 계수

- 김치 포장재 중층에 LDPE를 사용한 제품의 연신율과 탄성계수는 131.44% 및 52.933 Kg_f/mm²을 각각 나타냄
- 베이킹소다/LDPE, 비석유계/LDPE, 열처리 베이킹소다/LDPE의 연신율은 116.32, 135.1, 131.78%를 각각 나타냈으며, 탄성계수는 53.694, 56.844, 55.745 Kg_f/mm²을 각각 나타냄
- 중층에 베이킹소다/LDPE 필름을 사용한 제품은 LDPE만을 사용한 제품에 비해 연신율은 다소 낮아졌으나, 그 차이가 크지 않음
- 반면, 탄성 계수는 LDPE만을 사용한 제품에 비해 베이킹소다/LDPE, 비석유계/LDPE, 열처리 베이킹소다/LDPE를 사용한 제품 모두 증가하였음

[제2 협동기관] 세계김치연구소

(1) 연구목표

- 탈취제 코팅 비석유계 천연물질 가공 필름의 김치 이취 성분 중화도 측정 연구
- 김치포장 적용을 위한 천연 탈취제 최적 용량 및 형태 연구
- 개발 포장재를 적용한 포장 김치의 관능평가 등을 통한 김치 품질 유지 기한 설정 연구

(2) 연구내용

○ 탈취제 코팅 비석유계 천연물질 가공 필름의 김치 이취 성분 중화도 측정 연구

■ 연구개요

- 베이킹 소다로 알려진 탄산수소나트륨(NaHCO_3)은 세척, 탈취, 발효, 중화, 소화 등 폭넓게 많이 사용되는 탈취 물질 중 하나로서, 냄새 분자를 중화시켜 휘발성 물질 및 중독성 화합물 제거에 효과적인 천연물질임
- 높은 탈취 효과를 지닌 많은 물질들이 존재하지만, 식품 포장재에 이용할 경우 식품에 전이가 된다면 안전성 문제가 발생할 수 있기 때문에, 소비자들에게 안전하고 친환경적인 물질을 식품 포장재에 적용하는 연구가 많이 필요함
- 본 연구에서는 친환경 물질인 베이킹 소다를 김치 포장재에 적용하기 위해 베이킹 소다를 함유한 필름을 제조하였으며, 베이킹 소다를 함유한 제조 필름이 탈취력을 가지는지 얼마큼의 성능이 있는지 살펴보고자 하고, 베이킹 소다의 함유량에 따른 탈취력을 살펴봄으로써 적정 사용량을 판단하고자 함

■ 재료 및 방법

▪ 탈취필름

- 본 연구의 탈취필름은 베이킹 소다와 LDPE를 혼합하여 0, 1, 4, 8% 베이킹 소다 함유 복합필름으로 제조하였으며 필름의 두께는 0.1 ± 0.01 mm임

▪ 가스검지관법을 통한 아세트산 탈취력 확인

- 김치의 주요 이취 성분 중 하나인 아세트산에 대한 필름의 탈취 능력을 확인하고자 가스검지관법 (Gastec No.81, Gastec Co., Kanagawa, Japan)으로 측정
- 5 L의 Tedlar bag(Takesue, Inc., Tokyo, Japan) 안에 acetic acid(extra pure>99.5%, Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Siheung, Korea) 3 L와 가공 필름 0.5 g을 넣고 150분 경과 후 시험 가스백 안에 남아 있는 시험 가스의 농도를 측정
- 측정된 값은 계산식을 이용하여 탈취율(%)으로 나타냄

$$\text{탈취율(\%)} = \{(C_b - C_s)/C_b\} \times 100$$

C_b : Blank, 150분 경과 후 시험 가스백 안에 남아 있는 시험 가스의 농도

C_s : 시료, 150분 경과 후 시험 가스백 안에 남아 있는 시험 가스의 농도

■ 관능검사

- 관능검사는 잘 훈련된 패널 10명을 선정하여 9점 척도법으로 실시
- 시중에서 구입한 김치 (제조 후 6개월, 온도 5°C에서 저장, Kimchicool, Kwangju, Korea)를 일정한 크기로 자른 후 3 L polyester odor bag(Top Trading ENG Co. Ltd., Seoul, Korea)에 100 g을 취하였고, 1 cm의 odor bag 입구에 0.1 g 탈취필름을 넣은 후 흡입마스크를 통해 향을 맡으며 검사를 실시
- 김치 100 g만 넣은 것을 대조구로 정하여 다른 시료와 함께 평가
- 김치 향, 이취(플라스틱 향)를 평가항목으로 선정하였으며 김치향의 경우 점수가 낮을수록 탈취효과가 높고, 이취의 경우 높은 점수일수록 이취(플라스틱 향)의 강도가 강한 것으로 나타냄

■ 전자코를 이용한 향기패턴 분석

- 전자코 분석은 두 개의 columns(MXT-5 10m×0.18mm×0.40 μ m, MXT-1701 10m×0.18mm×0.40 μ m, Restek Co., PA, USA)이 장착된 Heracles electronic nose (Alpha Mos, Toulouse, France)를 이용하여 김치 (제조 후 6개월, 온도 5°C에서 저장, Kimchicool, Kwangju, Korea)의 향을 측정
- 시료의 측정용 blender(Pure Essentials Collection Hand Blender, Koninklijke Philips N.V., Netherlands)로 분쇄한 김치 1 g과 탈취필름 0.1g을 20 mL vial에 넣은 후, 4°C의 tray에서 auto-sampler(HS 100, Alpha Mos, Toulouse, France)를 이용하여 실시
- Incubation은 전자코 장비 내에 내장된 incubation에서 50°C, 15 min간 실시되었으며 시료의 휘발성 성분 2500 μ l를 250 μ l/s의 속도로 주입
- injector temperature은 200°C, injection duration은 15s임
- Trap의 조건은 trap initial temperature 25°C, split 10 ml/min, trapping duration 30 s, trap final temperature 240°C임
- column oven의 온도는 40°C에서 5 s간 유지하였다가, 초당 3°C만큼 증가시켜 270°C에 도달한 후 30 s간 유지시킴
- 전자코 분석을 통해 얻은 데이터는 중요한 peak를 선정하고 전자코 프로그램 (AlphaSoft version 12.4, Alpha Mos, Toulouse, France)을 이용하여 주성분 분석법(principal component analysis; PCA)(Abdi et al. 2010)으로 도식화함
- Kovats standard 시약을 이용하여 전자코 프로그램의 library와 매칭시킴으로써

분석을 통해 얻은 데이터 peak의 성분을 추적 실시

- 향기패턴 분석할 때 대조구는 vial에 분쇄된 김치 1g만 넣어 실시

■ 통계분석

- 가스검지관법과 관능평가를 통해 얻은 데이터는 SPSS statistics version 19.0(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하였으며, 시료간의 유의성 검증을 위해 one-way ANOVA를 실시한 후, Duncan's multiple range test로 $p < 0.05$ 수준에서 유의성 검정을 실시

■ 연구 결과

■ ① 가스검지관법을 통한 아세트산 탈취력 확인

- acetic acid는 김치 휘발성 유기산 중 하나임

- acetic acid는 김치의 저장 및 숙성 중 점차 증가하며 김치의 이취를 발생시키는 물질 중 하나임[36]

- 필름의 베이킹 소다 함유량에 따른 아세트산에 대한 탈취 효과를 분석하였으며 그 결과는 표 1에 나타냄

- 0% 베이킹 소다 함유 복합 필름의 아세트산에 대한 탈취력은 40.5%인데 반해 1% 베이킹 소다 함유 복합 필름의 아세트산 탈취력은 70.5%로 소량의 베이킹 소다 함유만으로도 탈취효과가 높아지는 것을 확인하였으며, 베이킹 소다의 함유량이 증가할수록 아세트산의 탈취효과는 점점 높아지는 것으로 나타남

- 베이킹 소다는 약알칼리성 천연물질로 냄새 분자를 중화시켜 휘발성 물질 및 중독성 화합물에 효과적인 것으로 알려져 있으며[37], 본 연구에서 제작한 베이킹 소다 함유 복합 필름 역시 아세트산 제거에 효과적인 것으로 나타냄

표. 아세트산에 대한 필름의 탈취력 결과

| Sample | Deodorization rate (%) |
|---------------------------|------------------------|
| Baking soda(0%)-LDPE film | 40.5±1.31f |
| Baking soda(1%)-LDPE film | 70.5±3.33d |
| Baking soda(4%)-LDPE film | 80.4±0.90c |
| Baking soda(8%)-LDPE film | 83.4±2.72b |

1) mean±S.D.

2) a-gvalue with different small letters within the column are significantly different at

p<0.05 based on Duncan's multiple range test.

▪ ② 관능검사

- 김치의 냄새는 여러 가지 냄새 성분들로 구성되어 있기 때문에 한 가지 중요한 성분의 제거력 뿐만 아니라 전체적인 김치향에 대한 베이킹 소다를 함유한 복합 필름의 탈취 평가가 이루어져야 함
- 김치향에 대한 탈취효과와 필름의 이취 평가는 표 2에 나타냄
- 김치향의 탈취효과는 베이킹 소다의 함유량이 높아질수록 강해지는 것으로 확인 됨
- 반면, 이취는 모든 시료에서 유의적인 차이를 나타내지 않음
- 관능검사를 통해 베이킹 소다를 함유한 필름은 탈취력이 있으며, 특히 8%의 베이킹 소다 함유는 우수한 김치향 제거력을 보여줌
- 필름의 이취가 거의 없기 때문에 개발한 베이킹 소다 함유 필름을 김치 포장재에 적용하기에 적합하다고 판단되며, 우수한 기능성 포장재가 될 것으로 사료됨

표. 복합필름의 탈취력 확인을 위한 김치 향 및 이취에 관한 관능평가 결과

| Sample | Kimchi odor (deodorizing effects) | off-odor (plastic odor) |
|------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| kimchi(control group) | 5.4±1.3a | 2±1.3a |
| Baking soda(0%)-LDPE film | 4.9±2.2a | 2.6±1.6a |
| Baking soda(1%)-LDPE film | 4.4±1.7ab | 2.5±1.8a |
| Baking soda(4%)-LDPE film | 4.2±1.7ab | 2.4±1.8a |
| Baking soda(8%)-LDPE film | 2.8±1.5b | 2.4±1.6a |

1) mean±S.D.

2) a-cvalue with different small letters within the column are significantly different at p<0.05 based on Duncan's multiple range test.

▪ ③ 전자코를 이용한 향기패턴 분석

- 전자코 분석은 시료의 향기성분을 인간의 후각시스템 대신 분석할 수 있어 주관적일 수 있는 관능평가의 단점을 보완할 수 있음[38, 39]
- 전자코 분석은 시료의 전처리 과정 없이 휘발성 성분을 그대로 분석할 수 있어 손실을 최소화하며, 시료의 종합적인 향기패턴 분석이 가능한 특징을 지님[40]
- 본 연구에서 복합필름의 탈취력 분석을 위해 전자코 분석을 실시하였으며, 그 결과는 PCA(Principal component analysis)로 처리하여 그림 1에 나타냄

- 그림 1의 PCA에서 PC1과 PC2의 누적기여율이 95% 이상인 높은 값을 보여 향기패턴의 주요 정보 대부분을 포함하고 있음을 알 수 있음
- PCA에서 각 시료 군집의 분포 위치가 다르면 서로 향기패턴에 차이가 있는 것을 의미함
- PCA의 가로축인 PC1에서 김치만 있는 시료는 마이너스 값인 왼쪽에 분포하였고 필름과 김치를 함께 분석한 시료는 플러스 값인 오른쪽에 위치하여, 필름을 넣는 것만으로도 김치의 향기 패턴 분포가 달라짐을 확인
- PC1의 플러스 값에 위치한 필름들의 분포를 살펴보면, 0% 베이킹 소다와 1, 4, 8% 베이킹 소다의 필름 분포가 나뉘어져 있어 베이킹 소다의 함유 유무에 따라 분포가 차이 남을 확인
- 베이킹 소다 1, 4, 8% 필름의 분포는 베이킹 소다 함량이 증가함에 따라 약간씩 오른쪽으로 이동하는 듯 보이나 큰 차이는 없는 것으로 보임
- 앞서 기술한 가스검지관법과 관능평가의 결과를 통해 PC1에서 control인 김치보다 오른쪽에 분포할수록 탈취효과가 뛰어난 것으로 추측
- 전자코 장비 내의 library matching을 통해 탈취효과를 보인 주요 peak의 예측성분은 표에 나타냄
- 전자코 분석을 통해 살펴본 필름의 탈취효과는 약 12종의 성분을 감소시켰으며, 특히 앞서 살펴본 acetic acid 역시 탈취효과가 있음을 확인할 수 있었음

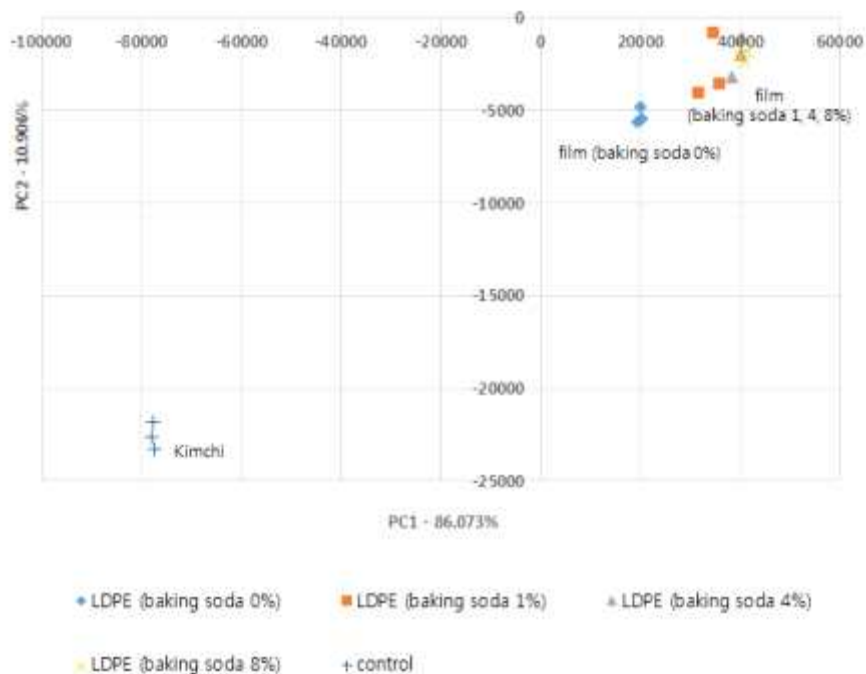


그림. 전자코 분석을 통해 필름의 김치향 탈취력에 관한 주성분 분석

표 3. 전자코 분석으로 예측한 휘발성 성분

| Detector | RT | compound | Control | (unit: peak area) | | | |
|----------------|-----------------------|--------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | | | LDPE (Baking soda 0%) | LDPE (Baking soda 1%) | LDPE (Baking soda 4%) | LDPE (Baking soda 8%) |
| MXT-5 -FID1 | 13.63 | acetaldehyde | 17,544 ±1,689 | 8,509 ±154 | 2,235 ±3,871 | 0±0 | 0±0 |
| | 19.06 | 2-methylfuran | 13,168 ±713 | 6,359 ±166 | 4,007 ±1,194 | 4,668 ±395 | 3,887 ±983 |
| | 19.92 | chloroform | 34,673 ±4,324 | 14,993 ±1,185 | 12,161 ±2,506 | 8,555 ±1,935 | 9,788 ±1192 |
| | 25.48 | propyl acetate | 54,649 ±2,198 | 14,985 ±195 | 8,883 ±504 | 7,353 ±349 | 6,491 ±184 |
| | 29.38 | 2-methyl-1-butan ol | 72,519 ±398 | 17,784 ±240 | 10,513 ±328 | 8,440 ±497 | 7,283 ±185 |
| | 42.54 | 2-acetyl-1-pyrroli ne | 25,939 ±904 | 4,824 ±122 | 3,960 ±118 | 3,945 ±369 | 3,554 ±529 |
| | 53.52 | linalool | 11,262 ±391 | 3,119 ±139 | 2,940 ±202 | 3,232 ±110 | 2,863 ±266 |
| | MXT-170 1 -FID2 | 23.61 | ethyl acetate | 25,957 ±734 | 1,1976 ±328 | 9,126 ±444 | 8,499 ±392 |
| 28.77 | | ethyl propanoate | 40,115 ±1,419 | 9,832 ±159 | 6,185 ±411 | 4,881 ±331 | 4,549 ±193 |
| 30.35 | | acetic acid | 24,524 ±880 | 20,107 ±372 | 10,823 ±1,451 | 8,381 ±1,383 | 9,235 ±1816 |
| 34 | | pyrazine | 69,857 ±568 | 18,887 ±180 | 11,789 ±1,771 | 8,054 ±396 | 7,505 ±384 |
| 47.17 | | 2,3-dimethylpyraz ine | 27,233 ±1,185 | 4,521 ±38 | 3,677 ±219 | 3,661 ±343 | 3,589 ±628 |
| 58.1 | | linalool | 9,230 ±770 | 1,257 ±95 | 4,983 ±666 | 4,803 ±446 | 5,771 ±966 |

1) mean±S.D.

■ 결론 및 활용

- 탈취력을 지니고 있는 베이킹 소다가 레진과 결합하여 필름으로 만들어졌을 때에도 김치에 대한 탈취력을 지니는지 살펴보고자 0, 1, 4, 8%의 베이킹 소다 복합필름을 제조하여 분석을 실시
- 가스검지관법과 관능검사 그리고 전자코 분석을 통해 베이킹 소다를 함유한 복합필름이 김치향에 대한 탈취력을 가지고 있음을 확인하였다. 이에 베이킹 소다 복합 필름은 김치향을 제거하기 위한 포장재로서 사용 가능할 것이라 판단됨

○ 김치포장 적용을 위한 천연 탈취제 최적 용량 및 형태 연구

■ 연구개요

- 상품김치에서 저장 유통과정 중 가장 많이 발생하는 문제점은 포장재의 팽창 및 파손이며 그로 인해 부차적으로 발생하는 문제점으로 김치냄새가 새어나와 소비자에게 불쾌감을 줌. 이에 따라 김치의 냄새를 제거해주고 포장재의 팽창을 억제시키기 위한 많은 연구가 이루어지고 있으나 아직 완전한 해결이 이뤄지지 않고 있음
- 탈취제는 많은 종류들이 있으나 식품에 전이되어도 인체에 무해하고 안전한 물질을 사용하는 것이 중요, 때문에 천연 물질을 사용한 연구가 필요함
- 본 과제에서는 천연 물질로 왕겨, 베이킹 소다 등을 연구해 왔으며, 연구의 결과물로 최종 김치 포장재에 적용하고자 하였음
- 김치 포장재에 적용하였을 때 김치의 탈취성능 뿐 아니라 궁극적으로 포장재의 팽창 제어가 우선이 되어야하기 때문에 비천공 기술을 적용, 개발하였으며 개발한 김치 포장재의 대기 조성과 압력 분석을 통해 팽창 정도를 살펴보고자 하였음

■ 재료 및 방법

■ 탈취제의 최적 용량과 형태를 적용한 김치 포장재 개발

- 김치 포장 필름을 제조할 때 첨가한 재료는 왕겨, 중조, 열처리한 중조, 베이킹 소다 이며, 대조구(무첨가)까지 총 5가지의 종류를 제조하였음
- 제조한 필름 5종에 각각 비천공 레이저 가공을 실시하여, 비천공 레이저 가공 안한 필름 5종, 비천공 레이저 가공한 필름 5종 총 10가지 필름을 제조하였음
- 필름을 만들 때 사용된 레진은 LLDPE를 이용하였음

■ 김치 시료

- 김치는 뜨레찬(Gwangju, Korea)에서 당일 제조한 맛김치로 구입하였으며, 김치의 재료 및 함량은 배추 68%, 부재료 (마늘, 생강, 양파, 찹쌀풀, 고춧가루, 새우젓, 액젓, 멸치젓, 사과, 배) 32% 이었음

■ 대기조성 분석

- 김치 포장재에 따른 기체조성분석은 Headspace Gas Analyser(GS3 micro, Systech Illinois, Johnsbury, Ill., USA)를 이용하여 포장 내 headspace gas를 측정하였으며, 이 때 대기의 조성은 O₂ 20.9%, CO₂ 0.3%, N₂ 78.8% 기준으로 측정되었음
- 김치 포장재는 4℃에 저장하며 분석에 사용되었음

■ 압력

- 포장 내 압력은 headspace pressure gauge(UTK-P5000, Ultra Tec, Seoul, Korea)

를 이용하여 포장 내 압력을 측정하였으며, 이때 대기압은 1.011을 기준임
 - 김치 포장재는 4℃에 저장하며 분석에 사용되었음

■ 연구 결과

■ 탈취제의 최적 용량과 형태 설정 및 김치 포장재 개발

- 탈취제의 최적 용량은 앞서 선행되었던 결과들과 조건들을 고려하여 중조, 열처리된 중조, 베이킹 소다는 최종 4%, 왕겨는 10%로 결정하였음
- 김치 포장재를 만들기 위한 탈취제 적용 형태는 필름을 적합한 파우치로 결정
- 탈취 필름은 중조, 열처리된 중조, 베이킹 소다는 10%의 고농도 마스터배치를 만들었으며, 왕겨는 20%의 고농도 마스터배치를 만들었고 고농도의 마스터배치와 LLDPE 레진을 혼합하여 4% 필름과 10% 필름으로 제조
- 제조된 필름의 두께는 40 μm
- 제조된 필름으로 김치 포장재에 적용하기 위해 파우치형 김치 포장재에 적합하였으며, 김치 포장재의 원단은 바깥에서 안쪽으로 PET, PE, Al, PE, LLDPE의 순으로 이루짐
- 천연 탈취물질은 김치 포장재 원단의 제일 안쪽면인 LLDPE에 혼합되어 적용
- 개발된 김치 포장재에서 비천공 가공은 산소 투과도 40,000 cc로 가공



그림. 탈취제의 용량과 형태를 최적화하여 개발한 김치 포장재 외관

■ 개발한 김치 포장재의 김치 숙성 중 포장재 내의 대기조성 분석

- 김치는 미생물에 의해 발효가 진행되며, 미생물의 호흡과정 등을 통해 발효 가스가 발생[41]
- 김치의 발효가 진행됨에 따라 이형젓산발효균에 의해 이산화탄소가 생성되며, 김치 포장재 내의 산소 농도는 감소하게 됨
- 김치의 발효 숙성 중 발생하게 되는 이산화탄소는 김치 포장재의 파손 및 내용물 누출의 원인이 되며, 내용물 누출로 인해 바깥으로 김치 냄새를 퍼트리게 함

- 이에 본 연구에서는 이산화탄소를 제어하는 비천공 기술과 김치의 냄새를 제어하는 탈취제를 함께 적용하여 김치 포장재로 만들었으며, 이에 대한 김치 적용 후 포장재 내의 대기조성을 분석 실시
- 김치 포장재 내의 대기 조성 분석 결과 산소, 이산화탄소는 그림에 나타냄
- 그림의 산소의 결과에서 비천공 가공을 하지 않은 포장재 5종은 7일 이후부터 낮은 산소 농도를 보고, 반면, 비천공 가공을 한 포장재는 꾸준히 높은 산소 농도를 유지함
- 비천공 가공을 한 포장재에서 무첨가 포장재는 28일 저장 기간 동안 일정한 농도를 꾸준히 유지하였지만, 탈취물질을 첨가한 포장재들은 조금씩 산소 감소를 보였으며, 베이킹 소다를 첨가한 포장재의 산소 농도가 그 중 가장 낮은 수치를 나타냄
- 이산화탄소의 결과(그림 4), 비천공 가공을 하지 않은 포장재는 가공을 한 포장재보다 높은 이산화탄소 농도를 나타냄
- 김치의 이산화탄소 발생은 2단계로 나눌 수 있으며, 1단계는 최적 적숙기까지 이며, 이때 이산화탄소의 급격한 증가를 나타내고, 2단계는 적숙기 이후 발효 후반기를 말하며, 완만한 이산화탄소 증가를 보임. 이와 같은 경향은 그림 4의 비천공 가공을 하지 않은 포장재 시료들을 통해 확인할 수 있음
- 비천공 가공한 포장재는 이산화탄소의 농도가 저장 기간 동안 낮은 것을 확인할 수 있으며, 비천공 기술을 통해 제어 가능함을 보여줌
- 특히나, 무첨가 포장재는 낮은 이산화탄소 농도를 보여주고 있지만 저장 기간 동안 꾸준히 상승하여 40% 이상까지 상승함
- 이에 반해 탈취제를 첨가한 포장재들은 꾸준히 낮은 농도를 유지하고 있어 탈취효능뿐 아니라 이산화탄소 흡수력이 있다고 판단
- 탈취제를 첨가한 비천공 포장재 중 베이킹 소다를 첨가한 포장재가 가장 이산화탄소 제어력이 높음을 보임

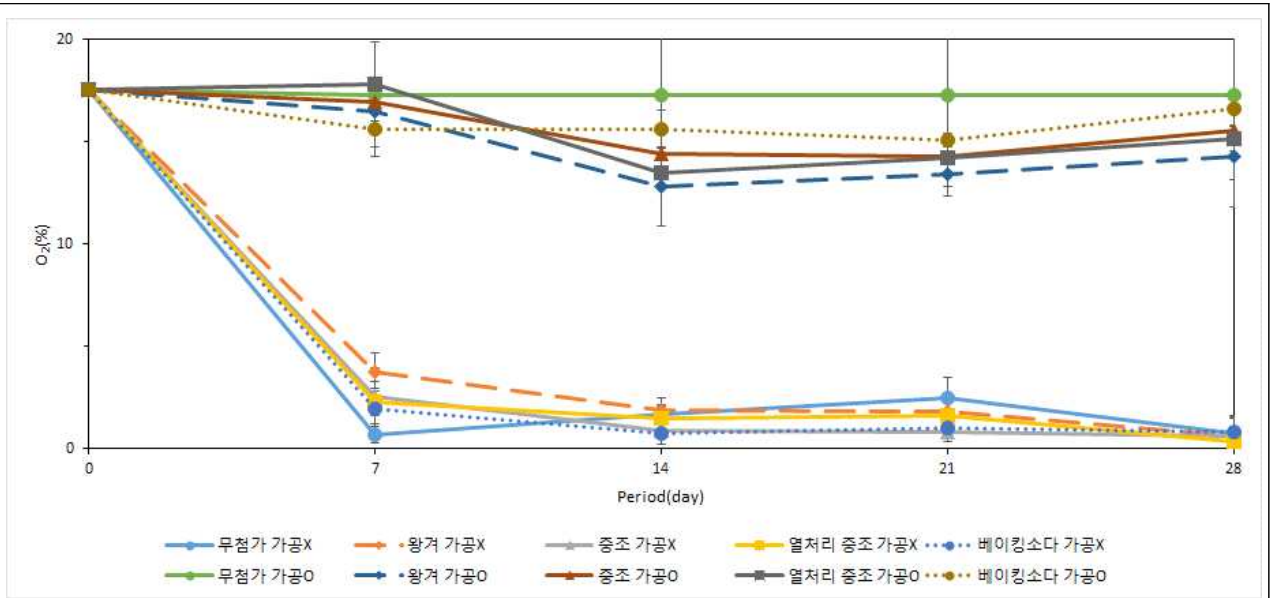


그림. 저장 중 포장재 내의 산소 조성 변화

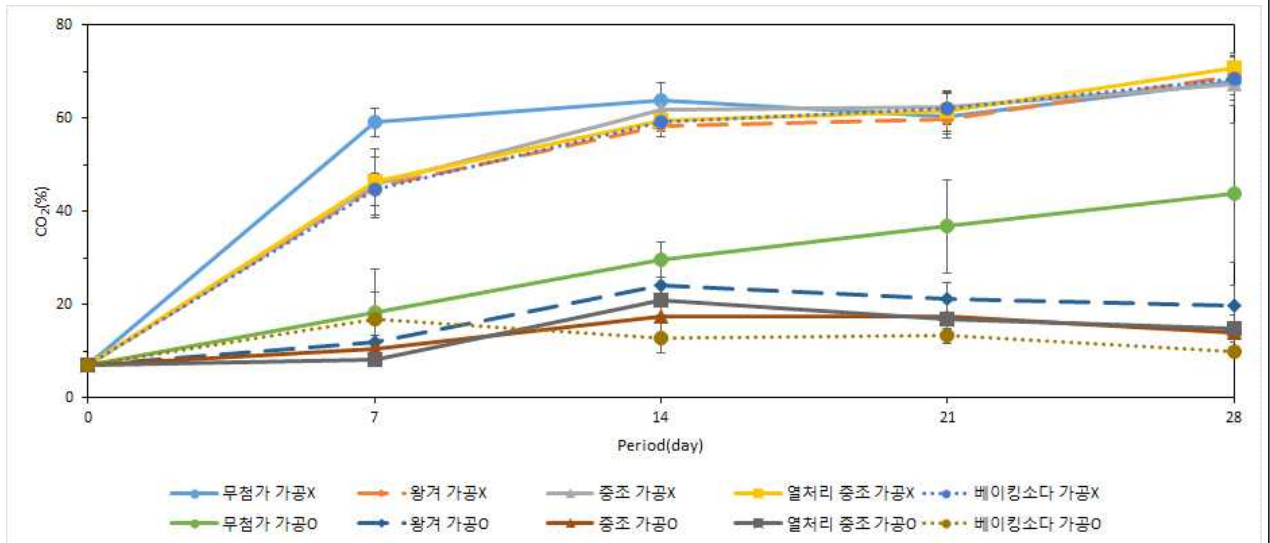


그림. 저장 중 포장재 내의 이산화탄소 조성 변화

■ 개발한 김치 포장재의 김치 숙성 중 포장재 내의 압력 분석

- 김치는 발효하면서 여러 발효 부산물을 생성하며, 그 중 이산화탄소를 발생시킴
- 김치의 발효 중 발생하는 이산화탄소에 의해 김치의 용기에 압력을 가하게 되어 결국 용기 손상을 초래
- 김치 저장 중 개발한 포장재 내의 압력 변화 분석 결과는 표 4에 나타냄
- 공기의 압력은 1.011bar를 기준으로 하였고, 포장재가 1.011 bar보다 낮은 것은 처음 진공포장을 하였기 때문
- 김치 포장재는 파우치이며, 연포장이기 때문에 이산화탄소가 발생하더라도 부피가 변하여 쉽게 1.011 bar보다 높은 압력은 나타내지 않는 것으로 생각되며, 1.0 bar 이하의 압력은 외관상 별 특이점이 없는 것으로 사료

- 개발 포장재의 압력 분석 결과, 비천공 가공을 하지 않은 포장재가 저장 할수록 더욱 압력이 가해지는 것을 알 수 있었고, 특히나 비천공 가공을 하지 않은 포장재 중에서 무첨가 포장재가 28일차에 가장 높은 압력을 나타내어, 탈취제를 첨가하는 것만으로도 압력 감소의 효과가 있는 것으로 판단됨
- 김치 저장 중 포장재의 외관 변화 모습은 그림5에 나타내었으며, 수치로 확인할 수 있었던 압력 분석처럼 외관 사진을 통해 직관적으로 김치 포장재의 팽창 현상을 확인 가능함
- 비천공 가공을 한 포장재의 경우, 약간 팽창을 한 것처럼 보였으나 문제없어 보임
- 하지만 비천공 가공을 하지 않은 포장재들 중 일부는 심한 팽창을 나타냄
- 이에 비천공 가공이 포장재의 팽창을 억제해주고 있음을 눈으로 확인할 수 있음

표. 김치 저장 중 포장재 내의 압력 변화 분석 결과

| 시료 | (bar) | | | | | |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------|
| | 0 day | 7 day | 14 day | 21 day | 28 day | |
| 무첨가 가공X | 0.932±0.068 | 0.976±0.035 | 0.997±0.003 | 1.006±0.003 | 1.338±0.506 | |
| 무첨가 가공O | 0.932±0.068 | 0.987±0.005 | 1.011±0.007 | 1.006±0.001 | 1.010±0.000 | |
| 왕겨 가공X | 0.932±0.068 | 0.969±0.013 | 0.995±0.006 | 1.011±0.011 | 1.200±0.230 | |
| 왕겨 가공O | 0.932±0.068 | 0.978±0.011 | 1.002±0.021 | 1.008±0.010 | 1.015±0.002 | |
| 중조 가공X | 0.932±0.068 | 0.969±0.023 | 1.005±0.008 | 1.012±0.003 | 1.044±0.013 | |
| 중조 가공O | 0.932±0.068 | 0.978±0.013 | 1.023±0.002 | 0.994±0.016 | 1.013±0.004 | |
| 열처리 중조 | 0.932±0.068 | 0.987±0.005 | 1.004±0.008 | 1.006±0.001 | 1.233±0.296 | |
| 열처리 중조 | 0.932±0.068 | 0.994±0.016 | 1.017±0.014 | 1.002±0.006 | 1.015±0.002 | |
| 베이킹 소다 | 0.932±0.068 | 0.988±0.019 | 1.007±0.001 | 1.002±0.005 | 1.020±0.013 | |
| 베이킹 소다 | 0.932±0.068 | 0.984±0.012 | 1.012±0.012 | 1.000±0.008 | 1.028±0.051 | |
| 가공O | | | | | | |
| 시료 | 앞면 | 0 day | 7 day | 14 day | 21 day | 28 day |

| | | | | | | |
|--------------------|--|--|--|--|--|--|
| <p>무첨가 가공X</p> | | | | | | |
| <p>무첨가 가공O</p> | | | | | | |
| <p>왕겨 가공X</p> | | | | | | |
| <p>왕겨 가공O</p> | | | | | | |
| <p>중조 가공X</p> | | | | | | |
| <p>중조 가공O</p> | | | | | | |



그림 5. 저장 기간 중 김치 포장재의 외관 사진

■ 결론 및 활용

- 천연 탈취물질을 활용하여 탈취력을 높이고 비천공 기술을 적용하여 팽창을 억제하는 김치 포장재 개발에 성공
- 김치 포장재는 파우치형으로 제조하였으며, 포장재의 원단은 밖에서 안쪽으로 PET, PE, Al, PE, LLDPE의 순으로 구성
- 천연 탈취물질은 LLDPE에 혼합하여 김치 포장재의 안쪽면에 적용
- 개발 포장재의 팽창 정도를 확인하고자 포장재에 김치를 넣어 4℃에 저장하면서 살펴보았고, 그 결과, 비천공 가공을 하지 않은 포장재에서는 높은 이산화탄소 농도와 낮은 산소 농도를 보였으며, 반대로 비천공 가공을 한 포장재에서는 낮은 이산화탄소 농도와 높은 산소 농도를 나타냄

- 특히, 비천공 가공을 한 포장재 중 무침가 포장재는 다른 비천공 가공한 포장재 보다 상대적으로 높은 이산화탄소 농도를 보였으며, 천연 탈취물질을 함유한 비천공 가공 포장재는 상대적으로 낮은 이산화탄소 농도를 나타냄
- 이는 천연 탈취물질이 김치향의 탈취뿐만 아니라 이산화탄소까지 흡수하는 것으로 보이며, 천연 탈취물질 중에서 베이킹 소다 함유한 포장재가 가장 낮은 이산화탄소 농도를 나타냄
- 압력과 외관에서도 비천공 가공한 필름은 두드러진 팽창을 보이지 않았으나, 비천공 가공을 하지 않은 몇몇 포장재들은 28일 후 과도한 팽창을 보여 비천공 가공이 팽창을 억제하는 것에 아주 효과적인 기술임을 확인 가능

○ 개발 포장재를 적용한 포장 김치의 관능평가 등을 통한 김치 품질 유지 기한 설정 연구

■ 연구개요

- 상품김치의 유통 중 발생하는 문제점은 포장재의 팽창 및 파손이지만 파손 되지 않은 채 구입되어진 김치는 소비자의 입맛에 알맞아야 하며, 건강에 해롭지 않은 안전한 상태이어야 함
- 개발한 김치 포장재에서 물질들이 용출되어 식품에 전이되는 것은 안전성에 큰 타격을 주는 것이므로, 아무리 팽창 제어 및 탈취력이 뛰어나더라도 무의미한 포장재가 되며, 이에 개발한 포장재가 인체에 안전한지 확인을 하고자 식품공전에 따른 용출 분석을 실시
- 포장재의 개발은 기존 포장재에서 발생하는 문제점을 해결하면서 김치의 품질을 유지하는데 있음
- 이에 개발한 식품포장재가 김치의 품질 특성에서 기존의 포장재와 다른 특성 변화를 나타내는지 알아보려고 하였으며, 첨가 물질과 가공처리에 따라 김치의 품질 특성에 어떤 영향을 미치는지 알아보려고 함

■ 재료 및 방법

■ 재료

- 본 연구에서 개발한 필름을 적용하여 김치의 저장 중 품질 변화를 관찰하고자 당일 제조한 맛김치(뜨레찬, 광주)를 구입하여 김치 포장 필름에 500 g씩 정량하여 sealing 후 4℃에 저장하며 분석 실시
- 구입한 김치는 주재료인 배추(68%)와 부재료(32%)인 마늘, 생강, 양파, 참쌀풀, 고춧가루, 새우젓, 액젓, 멸치젓, 사과, 배로 만들어졌음
- 김치 포장 필름은 5가지의 물질(무침가, 왕겨, 중조, 열처리된 중조, 베이킹 소다)을 각각 첨가하여 필름 5종을 제조하였으며, 필름 5종에 각각 비천공 레이저 가공을 하여 총 10가지 필름을 제조하여 김치 포장에 사용

- 김치는 미생물, pH, 산도, 염도, 관능평가에 사용
 - 안전성 분석(용출분석)
 - 제조된 10가지 필름을 적용한 포장재의 안전성을 확인하기 위해 기구 및 용기포장 공전의 시험법에 따라 용출 분석을 실시
 - 미생물
 - 시료는 김치를 blender로 갈아서 무균적으로 10 g 취하였고 생리식염수로 10배 희석하여 stomacher (bagmixer R400, Interscience, Saint Nom, France)로 균질화한 후 단계 희석하여 실험을 실시
 - 미생물 분석은 단계별로 희석한 시료 0.1mL를 plate 배지에 접종한 후 spreading culture method를 실시하였고, 30°C에서 48시간 배양하여 계수하였음
 - 일반세균의 경우 PCA(Plate count agar, KisanBio, Seoul, Korea) 배지를 사용하였고, 젖산균의 경우 MRS(KisanBio, Seoul, Korea) 배지를 이용
 - 대장균군은 petri film EC(3M, MN, USA)를 이용하였으며, 필름에 희석액 1 mL를 분주한 후 30°C에서 48시간 배양하여 계수
 - pH
 - 포장된 김치를 모두 blender로 마쇄한 후, 4점의 거즈로 짠 시료액을 pH meter를 사용하여 3회 반복하여 측정
 - 산도
 - 포장된 김치를 모두 blender로 마쇄한 후, 4점의 거즈로 짠 시료액 10 mL에 0.1 N NaOH 용액으로 pH가 8.3이 될 때까지 적정하였으며 3회 반복 측정
 - 이때 소비된 0.1 N NaOH 용액의 소비량을 구한 후 다음의 식으로 산도를 계산

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

- 염도
 - blender로 간 반죽상태의 시료 약 1 g을 달아 100배 희석하여 여과한 여과액 10 mL를 취하여 측정
 - 시료에 2% potassium chromate 1 mL를 넣어 0.02 N AgNO₃으로 적정하고 아래 식을 이용하여 계산하였으며, 이때 단위는 %(w/v)임

$$\text{염도}(\%) = \frac{\text{소비된 } AgNO_3(mL) \times 0.00117 \times AgNO_3factor \times \text{희석배수}}{\text{시료채취량}(g)} \times 100$$

■ 관능검사

- 관능검사는 연구소 내에서 맛에 민감하고 잘 훈련된 패널 8명을 선발하여 실시하였으며, 9점 척도법을 이용하여 각 항목에 대해 느끼는 강도 또는 기호도를 기입하도록 함
- 검사 시료는 포장재 내의 맛 김치를 적당량 50 g씩 용기에 담아 제공하였으며, 물과 크래커를 제공하여 시료의 관능 특성이 다음 시료에 영향을 주지 않도록 함
- 평가항목은 외관 특성의 밝은 정도, 냄새 특성의 잘 숙성된 냄새, 맛 특성의 신맛과 탄산미, 조직감 특성의 아삭한 정도 그리고 전체적인 기호도로 구성함

■ 연구 결과

■ 김치 포장재의 안전성 검증을 위한 용출분석

- 개발 김치 포장재에 대한 안전성 검증을 위해 실시한 용출시험 결과는 표 5에 나타냄
- 식품용 기구 및 용기 포장 공전에 따르면 용출 시험의 기준치는 납은 1 이하, 과망간산칼륨소비량은 10 이하, 총용출량 4% 초산과 총 용출량 물은 30 이하, 총용출량 n-헵탄은 150 이하, 1-헥센 4% 초산, 1-헥센 물, 1-헥센 n-헵탄은 3 이하, 1-옥텐 4% 초산, 1-옥텐 물, 1-옥텐 n-헵탄은 15 이하이며 단위는 mg/L임
- 본 연구의 용출시험 결과는 모든 시료에서 기준치 이하의 용출량을 보여 식품 포장재로 사용 가능함을 확인

표. 개발한 김치 포장재의 용출분석 결과

| | | (mg/L) | | | | | | | | | |
|---------|-----|------------|------------|---------|------------|------------|--------|-----------|------------|--------|-----------|
| 시료 | 납 | 과망간산칼륨 소비량 | 총용출량 4% 초산 | 총 용출량 물 | 총 용출량 n-헵탄 | 1-헥센 4% 초산 | 1-헥센 물 | 1-헥센 n-헵탄 | 1-옥텐 4% 초산 | 1-옥텐 물 | 1-옥텐 n-헵탄 |
| 무첨가 가공X | 불검출 | 1 | 6 | 2 | 10 | 불검출 | 불검출 | 불검출 | 불검출 | 불검출 | 불검출 |
| 무첨가 가공O | 불검출 | 1 | 8 | 4 | 12 | 불검출 | 불검출 | 불검출 | 불검출 | 불검출 | 불검출 |
| 왕겨 가공X | 불검출 | 1 | 8 | 2 | 11 | 불검출 | 불검출 | 불검출 | 불검출 | 불검출 | 불검출 |
| 왕겨 가공O | 불검 | 1 | 7 | 3 | 10 | 불검 | 불검 | 불검 | 불검 | 불검 | 불검 |

| | | | | | | | | | | | |
|------------|---------|---|---|---|----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 중조 가공X | 출 불검 | 1 | 8 | 4 | 10 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 |
| 중조 가공O | 출 불검 | 1 | 8 | 2 | 10 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 |
| 열처리 중조 가공X | 출 불검 | 1 | 5 | 2 | 7 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 |
| 열처리 중조 가공O | 출 불검 | 1 | 6 | 2 | 10 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 |
| 베이킹 소다 가공X | 출 불검 | 1 | 4 | 2 | 8 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 |
| 베이킹 소다 가공O | 출 불검 | 1 | 7 | 3 | 10 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 | 출 불검 |

■ 미생물

- 김치는 절임 채소에 양념을 섞은 후 자연발효 시킨 것으로, 살균과정을 하지 않기 때문에 각종 재료로부터 유래된 미생물이 공존하게 됨
- 김치의 소금 농도 영향으로 대부분의 미생물 생육이 억제되지만, 내염성균의 생육은 활발해져 초기 김치발효를 주도하게 됨[42]
- 발효과정에서 미생물 대사활동에 의한 유기산 등의 생산으로 김치의 생육 환경은 산성으로 되어져가고 내산성, 내염성 미생물의 생육이 활발해지면서 김치가 알맞게 숙성 됨[42]
- 김치의 발효 후기에 이르면 호기성균과 효모 곰팡이에 의한 연부 현상이 발생하게 됨
- 본 연구에서 김치의 포장재에 따른 저장 중 일반세균(표 6), 젖산균(표 7), 대장균군(표 8)에 대한 분석을 실시
- 일반세균의 경우, 김치를 담근 직후는 7.48 log CFU/mL로 분석되었으며, 1~2주차에 8.2~8.5 log CFU/mL까지 증식하여 최고치에 달하고 이후 점차 감소하는 경향을 보임
- 일반세균이 최고치에 달하는 시기가 시료마다 조금 차이가 있으나 최고치에 달할 때 김치가 가장 알맞게 익은 때라고 판단
- 젖산균은 그람 양성의 편성혐기성이며, 당을 발효하여 50% 이상의 젖산을 생성하는 균들을 총칭[42]
- 젖산균은 발효산물에 따라 동질발효젖산균과 이형발효젖산균으로 나뉘며, 동질발효젖산균은 당으로부터 젖산만을 생성하는 균이고, 이형발효젖산균은 젖산 외 다른 유기산이나 알콜, 이산화탄소 등을 생산
- 김치에서 젖산균은 발효를 주도하는 가장 중요한 균이며, 대표적으로 *Leuconostoc mesenteroides*와 *Lactobacillus plantarum* 이 알려져 있지만 수많은 종이 김치 발효에 관여
- 젖산균의 분석결과는 표 7과 같고, 젖산균은 일반세균의 생육 양상과 비슷한 모

습을 나타내었으며, 일반세균보다 약간 더 높은 수치를 나타냄

- 젖산균의 경우, 비천공 가공을 하지 않은 시료들은 2주차에서 최고치를 보였으나, 비천공 가공을 한 시료들은 1주차에 최고치를 나타내어, 비천공 가공한 시료들의 빠른 젖산균 증식을 확인
- 대장균군의 경우(표 8), 초기 모든 시료에서 4 log CFU/mL 수준을 나타내었으나, 발효가 진행되면서 김치의 환경이 산성화되면서 점차 검출되지 않음

표. 4°C 저장 중 포장재에 따른 일반세균 분석 결과

| 시료 | (log CFU/mL) | | | | |
|------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0주차 | 1주차 | 2주차 | 3주차 | 4주차 |
| 무첨가 가공X | 7.48±0.04 | 8.09±0.06 | 8.30±0.10 | 7.15±0.14 | 7.23±0.16 |
| 무첨가 가공O | 7.48±0.04 | 8.37±0.03 | 8.32±0.10 | 7.54±0.16 | 7.25±0.25 |
| 왕겨 가공X | 7.48±0.04 | 8.38±0.01 | 8.29±0.22 | 7.57±0.21 | 7.40±0.14 |
| 왕겨 가공O | 7.48±0.04 | 8.24±0.06 | 8.22±0.11 | 6.93±0.20 | 6.94±0.01 |
| 중조 가공X | 7.48±0.04 | 8.25±0.15 | 8.22±0.19 | 7.85±0.33 | 7.36±0.30 |
| 중조 가공O | 7.48±0.04 | 8.14±0.01 | 8.34±0.06 | 7.27±0.16 | 6.93±0.01 |
| 열처리 중조 가공X | 7.48±0.04 | 8.33±0.02 | 8.35±0.02 | 7.37±0.08 | 7.21±0.23 |
| 열처리 중조 가공O | 7.48±0.04 | 8.46±0.00 | 8.32±0.16 | 7.03±0.37 | 7.20±0.04 |
| 베이킹 소다 가공X | 7.48±0.04 | 8.19±0.06 | 8.56±0.25 | 7.40±0.34 | 7.20±0.28 |
| 베이킹 소다 가공O | 7.48±0.04 | 8.34±0.11 | 8.18±0.02 | 7.69±0.38 | 7.06±0.19 |

표. 4°C 저장 중 포장재에 따른 젖산균 분석 결과

| 시료 | (log CFU/mL) | | | | |
|------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0주차 | 1주차 | 2주차 | 3주차 | 4주차 |
| 무첨가 가공X | 7.88±0.13 | 8.50±0.08 | 8.65±0.17 | 7.73±0.08 | 7.49±0.09 |
| 무첨가 가공O | 7.88±0.13 | 8.82±0.05 | 8.47±0.10 | 7.59±0.50 | 7.79±0.02 |
| 왕겨 가공X | 7.88±0.13 | 8.60±0.02 | 8.78±0.04 | 8.03±0.01 | 7.70±0.08 |
| 왕겨 가공O | 7.88±0.13 | 8.95±0.11 | 8.54±0.13 | 7.71±0.45 | 7.65±0.05 |
| 중조 가공X | 7.88±0.13 | 8.59±0.05 | 8.83±0.08 | 7.72±0.38 | 8.02±0.13 |
| 중조 가공O | 7.88±0.13 | 9.17±0.05 | 8.73±0.03 | 7.90±0.05 | 7.75±0.03 |
| 열처리 중조 가공X | 7.88±0.13 | 8.76±0.03 | 8.97±0.08 | 7.85±0.36 | 7.76±0.03 |
| 열처리 중조 가공O | 7.88±0.13 | 8.88±0.10 | 8.74±0.10 | 7.78±0.32 | 7.96±0.02 |
| 베이킹 소다 가공X | 7.88±0.13 | 8.75±0.05 | 8.96±0.04 | 7.91±0.12 | 8.41±0.25 |
| 베이킹 소다 가공O | 7.88±0.13 | 9.39±0.30 | 8.69±0.01 | 7.96±0.38 | 8.13±0.18 |

표. 4°C 저장 중 포장재에 따른 대장균군 분석 결과

| 시료 | (log CFU/mL) | | | | |
|------------|--------------|-----------|-----------|-----|-----|
| | 0주차 | 1주차 | 2주차 | 3주차 | 4주차 |
| 무첨가 가공X | 4.07±0.16 | 3.19±0.16 | 2.25±0.16 | - | - |
| 무첨가 가공O | 4.07±0.16 | 3.19±0.16 | 3.16±0.09 | - | ND |
| 왕겨 가공X | 4.07±0.16 | 3.24±0.05 | ND | - | ND |
| 왕겨 가공O | 4.07±0.16 | 3.24±0.05 | 2.04±0.14 | - | - |
| 중조 가공X | 4.07±0.16 | 2.92±0.15 | - | - | - |
| 중조 가공O | 4.07±0.16 | 2.92±0.15 | ND | ND | - |
| 열처리 중조 가공X | 4.07±0.16 | 2.99±0.09 | ND | - | - |
| 열처리 중조 가공O | 4.07±0.16 | 4.72±0.02 | ND | - | - |
| 베이킹 소다 가공X | 4.07±0.16 | 3.46±0.10 | ND | ND | - |
| 베이킹 소다 가공O | 4.07±0.16 | 3.36±0.03 | 2.26±0.08 | - | - |

▪ pH 및 산도

- 김치의 저장 및 숙성 중 여러 미생물들은 발효대사과정을 거치면서 탄수화물을 분해하여 유기산 등을 생성
- 이러한 유기산 등은 김치의 환경을 약알칼리성에서 산성으로 바꾸게 되는데 이 때, pH는 감소하고 산도는 반대로 증가하게 됨
- 본 연구에서 살펴본 결과, 모든 시료에서 김치의 전형적인 발효패턴과 동일한 양상을 나타냄
- 김치의 pH와 산도는 그 수준에 따라 김치의 숙성 정도와 유산균의 생육 정도를 파악할 수 있기 때문에 김치의 대표적이고 중요한 품질 지표로 여겨지고 있음
- 김치의 초기 pH는 본 연구에서 5.55를 나타내고 있고, 이는 일반적인 김치의 초기 pH가 5.8정도임을 감안할 때 약간 낮은 수치이며, 한 여름에 제조 및 포장하는 과정에서 소요되는 시간에 의해 오차가 생기면서 조금의 숙성이 진행 되었을 것이라 사료
- 김치의 적숙기는 pH가 4.2~4.3, 산도가 0.6~0.8%일 때라 보고됨[43]
- 본 연구의 pH와 산도 분석 결과, pH는 7~14일 사이에 4.2~4.3에 도달하였고, 산도는 0~7일 사이에 0.6~0.8%에 이르렀기 때문에 본 실험의 김치는 7일 전후에 김치의 최적 숙성 정도에 도달했을 것이라 판단
- 14일 이전에 김치의 pH가 가파르게 낮아지고, 적정산도는 가파르게 증가하는 것을 살펴볼 수 있는데, 이 시기에 김치 내의 잡균들은 사멸하게 되며, 젖산균에 의한 발효로 김치의 재료들이 더욱 어울려지고, 김치의 특유의 산미와 감칠맛을 내게 됨

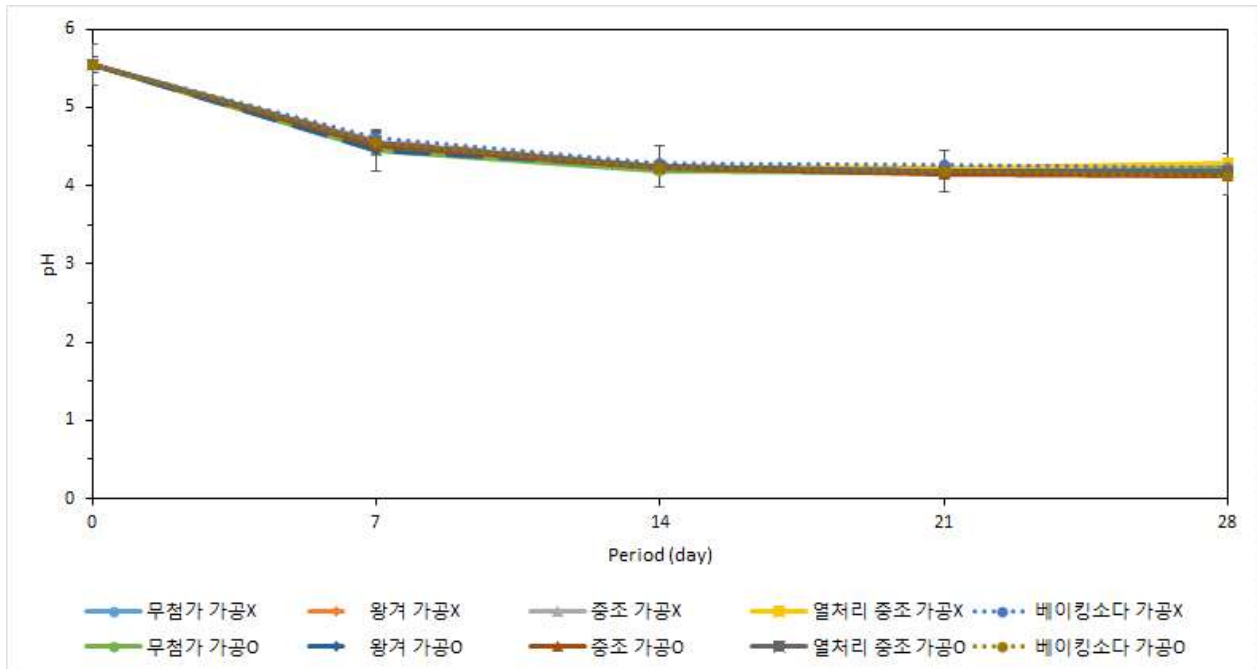


그림. 김치 저장 중 pH 변화 분석 결과

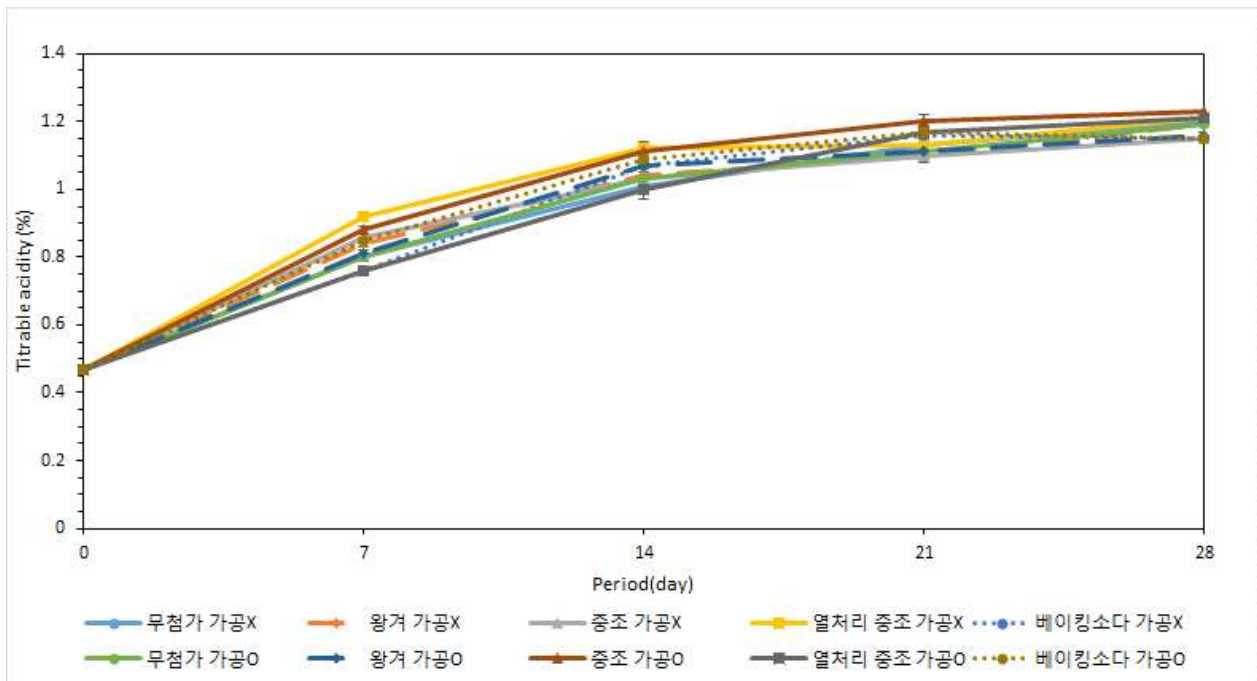


그림. 김치 저장 중 적정산도 변화 분석 결과

■ 염도

- 김치 발효는 소금의 삼투작용으로 시작되며, 소금 절입은 세포(채소 및 기타 미생물)의 탈수 및 영양성분을 빠져나오게 하여 원형질분리 현상이 일어나게 되며 빠져나온 성분을 토대로 내염성 균인 젖산균의 생육을 활발히 촉진시켜줌

- 또한 부패균의 생육을 억제시켜주고 소금이 조직 내로 침투하여 저장성을 높여 줌
- 또한, 소금은 산소의 용해도를 감소시켜 호기성 세균의 생육을 억제시키며, 각종 효소들에 의한 자기소화작용이 발생하고, 배추조직이 유연하게 되면서 양념의 맛 성분이 배추조직 내부로 침투하여 김치의 맛과 향을 내게 해줌
- 또한 소금은 배추의 펙틴과 결합하여 아삭한 맛을 내게 해주는 등 여러 유용한 기능을 지니는 것으로 보고됨[44-47]
- 본 연구에서 염도 측정의 결과는 표 9에 나타내었음
- 초기 염도는 1.82%를 나타내었으며, 저염 김치의 분위기에 맞춰 과거보다 김치의 염도가 낮아진 것으로 보임
- 염 농도는 김치의 발효에 영향을 미치며, 염 농도가 낮을수록 산도가 숙성 중 빠르게 증가하고, 젖산균의 생육을 활성화시켜준다는 보고가 있어 염 농도를 파악하는 것은 중요한 의미를 지님[48]
- 김치의 저장 중 염 농도 변화는 1.82%에서 최대 2.16%까지 증가하였지만 큰 변화를 나타내지는 않았으며, 염도 변화가 미미한 이유는 김치 국물과 배추 조직 사이에서 소금 농도의 평형이 이루어 졌기 때문으로 판단

표. 4°C 저장 중 포장재에 따른 염도 분석 결과

| 시료 | 염도 (%) | | | | |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0주차 | 1주차 | 2주차 | 3주차 | 4주차 |
| 무첨가 가공X | 1.82±0.05 | 1.79±0.02 | 1.86±0.01 | 1.87±0.02 | 2.16±0.03 |
| 무첨가 가공O | 1.82±0.05 | 1.79±0.02 | 1.77±0.02 | 1.92±0.09 | 2.15±0.01 |
| 왕겨 가공X | 1.82±0.05 | 1.88±0.02 | 1.76±0.02 | 1.72±0.03 | 1.99±0.08 |
| 왕겨 가공O | 1.82±0.05 | 1.83±0.01 | 1.86±0.02 | 1.83±0.03 | 1.98±0.05 |
| 중조 가공X | 1.82±0.05 | 1.72±0.04 | 1.76±0.04 | 1.79±0.07 | 1.79±0.01 |
| 중조 가공O | 1.82±0.05 | 1.78±0.03 | 1.77±0.01 | 1.84±0.04 | 1.95±0.05 |
| 열처리 중조 가공X | 1.82±0.05 | 1.79±0.01 | 1.79±0.03 | 1.87±0.04 | 2.11±0.01 |
| 열처리 중조 가공O | 1.82±0.05 | 1.64±0.01 | 1.63±0.01 | 1.90±0.01 | 2.15±0.04 |
| 베이킹 소다 가공X | 1.82±0.05 | 1.62±0.02 | 1.65±0.01 | 1.72±0.03 | 1.74±0.03 |
| 베이킹 소다 가공O | 1.82±0.05 | 1.74±0.01 | 1.68±0.01 | 2.02±0.03 | 2.02±0.04 |

■ 관능검사

- 관능검사는 객관적인 실험분석과 달리 사람이 맛보고 평가하는 것이기 때문에 환경과 사람의 기호에 따라 영향을 받을 수 있는 주관적인 평가 방법임
- 하지만 제품의 구매를 결정함에 있어서 소비자가 판단하고 선호하여 구입하기 때문에 사람에 의한 김치의 종합적인 평가는 꼭 필요

- 관능평가를 실시한 결과는 표 10에 나타냄
- 외관 특성에서 밝은 정도는 초기 5.58점에서 4주 저장 후 4.00~5.11점으로 다소 어두워지는 경향을 나타냄
- 냄새 특성으로 숙성된 정도는 초기 2.75점에서 4.89~6.11점으로 당연히 높아진 점수 변화를 보임
- 특히 비천공 가공처리를 하지 않은 시료들은 4.89~5.56점을 나타내었지만 비천공 가공처리를 한 시료들은 5.67~6.11점을 받아 비천공 가공으로 인해 냄새로 인한 숙성된 정도는 더 높은 것으로 평가됨
- 맛 특성의 경우, 신맛은 초기 2.50점에서 숙성함에 따라 높은 점수를 받았지만, 몇몇 시료에서 패널들이 2주차 점수를 4주차 점수보다 더 높게 배점
- 김치는 숙성함에 따라 pH가 낮아지고 산도는 높아지는데, 2주에서 4주 사이동안 앞선 실험에서 pH가 약간 낮아지고 산도가 높아진 결과를 얻었기 때문에 신맛이 더 강해지는 것이 올바른 것으로 사료
- 따라서 신맛에 대한 결과는 패널들이 평가함에 있어 점수의 정도를 잘못 생각한 것이라 판단
- 조직감 특성의 경우, 저장기간이 지남에 따라 물러지는 경향이 있는 것으로 평가
- 전체적인 기호도의 경우, 4주차에서 무첨가한 시료의 비천공 가공은 가공하지 않은 것보다 낮은 점수를 얻었지만, 왕겨와 베이킹 소다의 첨가 시료는 비천공 가공한 것이 안 한 것 보다 높은 점수를 나타내어, 탈취제를 첨가함으로써 좀 더 맛있게 김치가 익었다고 평가 받음

표. 저장 기간 중 포장재 내 김치의 관능적 특성 변화

| 항목 | | 저장기간 (week) | 시료명 | | | | | | | | | |
|-------------|--------------------|----------------|---------------|---------------|---------------|------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|------------------|------------------|
| | | | 무첨가 가공X | 왕겨 가공X | 중조 가공X | 열처리 중조 가공X | 베이킹 소다 가공X | 무첨가 가공O | 왕겨 가공O | 중조 가공O | 열처리 중조 가공O | 베이킹 소다 가공O |
| 외관 | 밝은 정도 | 0 | 5.58± 1.16 | 5.58± 1.16 | 5.58± 1.16 | 5.58± 1.16 | 5.58± 1.16 | 5.58± 1.16 | 5.58± 1.16 | 5.58± 1.16 | 5.58± 1.16 | 5.58± 1.16 |
| | | 2 | 5.38± 1.06 | 4.63± 2.00 | 5.38± 1.13 | 6.38± 0.92 | 5.63± 0.92 | 4.50± 1.85 | 5.50± 0.93 | 3.88± 1.13 | 4.63± 0.74 | 5.00± 1.41 |
| | | 4 | 4.33± 1.58 | 4.67± 1.58 | 4.89± 1.69 | 4.56± 1.24 | 5.00± 1.22 | 4.00± 1.32 | 5.11± 1.83 | 5.00± 1.41 | 4.75± 1.20 | 4.67± 1.22 |
| 냄새 | 잘 숙성 된 냄새 | 0 | 2.75± 1.36 | 2.75± 1.36 | 2.75± 1.36 | 2.75± 1.36 | 2.75± 1.36 | 2.75± 1.36 | 2.75± 1.36 | 2.75± 1.36 | 2.75± 1.36 | 2.75± 1.36 |
| | | 2 | 5.50± 1.77 | 5.88± 1.13 | 5.38± 0.92 | 5.50± 1.60 | 7.13± 1.13 | 5.5±1 .51 | 6.13± 0.83 | 5.13± 1.89 | 5.50± 1.60 | 5.38± 1.51 |
| | | 4 | 5.56± 1.10 | 4.89± 2.15 | 5.44± 1.51 | 5.22± 1.39 | 5.11± 1.62 | 5.78± 1.64 | 5.78± 1.79 | 5.78± 1.09 | 6.11± 1.62 | 5.67± 1.73 |
| 맛 | 신맛 | 0 | 2.50± 1.98 | 2.50± 1.98 | 2.50± 1.98 | 2.50± 1.98 | 2.50± 1.98 | 2.50± 1.98 | 2.50± 1.98 | 2.50± 1.98 | 2.50± 1.98 | 2.50± 1.98 |
| | | 2 | 6.50± 1.31 | 6.25± 1.49 | 6.50± 1.31 | 6.13± 1.46 | 6.63± 1.06 | 6.00± 1.07 | 6.38± 1.19 | 5.38± 1.77 | 6.63± 1.06 | 6.29± 1.80 |
| | | 4 | 6.33± 1.12 | 5.22± 1.56 | 5.78± 1.20 | 5.56± 1.15 | 5.89± 1.27 | 6.22± 2.17 | 5.67± 1.22 | 5.78± 1.20 | 5.67± 1.87 | 6.11± 1.27 |
| | 탄산 미 | 0 | 2.33± 1.30 | 2.33± 1.30 | 2.33± 1.30 | 2.33± 1.30 | 2.33± 1.30 | 2.33± 1.30 | 2.33± 1.30 | 2.33± 1.30 | 2.33± 1.30 | 2.33± 1.30 |
| | | 2 | 4.63± 1.77 | 5.75± 1.39 | 4.50± 2.20 | 4.75± 2.05 | 5.88± 1.36 | 4.25± 1.49 | 4.88± 1.46 | 4.75± 2.05 | 5.75± 2.25 | 5.00± 1.51 |
| | | 4 | 4.44± 2.35 | 3.67± 2.00 | 4.67± 1.22 | 3.78± 1.72 | 4.11± 2.03 | 3.78± 1.99 | 4.11± 1.90 | 4.22± 1.56 | 3.89± 1.54 | 3.89± 1.45 |
| 조식 감 | 아삭 한 정도 | 0 | 6.67± 1.07 | 6.67± 1.07 | 6.67± 1.07 | 6.67± 1.07 | 6.67± 1.07 | 6.67± 1.07 | 6.67± 1.07 | 6.67± 1.07 | 6.67± 1.07 | 6.67± 1.07 |
| | | 2 | 5.13± 1.25 | 6.25± 1.28 | 5.00± 2.07 | 5.88± 1.64 | 5.25± 2.12 | 5.25± 1.49 | 5.50± 1.69 | 5.38± 1.85 | 5.38± 2.77 | 5.00± 2.45 |
| | | 4 | 4.22± 1.30 | 4.89± 1.69 | 5.67± 1.00 | 5.22± 1.09 | 4.67± 1.58 | 4.67± 1.22 | 5.00± 1.12 | 5.89± 1.17 | 5.11± 2.03 | 5.00± 1.58 |
| 전체적인 기호도 | 0 | 4.92± 1.83 | 4.92± 1.83 | 4.92± 1.83 | 4.92± 1.83 | 4.92± 1.83 | 4.92± 1.83 | 4.92± 1.83 | 4.92± 1.83 | 4.92± 1.83 | 4.92± 1.83 | |
| | 2 | 4.88± 1.55 | 6.50± 0.93 | 5.00± 1.41 | 4.38± 1.69 | 5.00± 1.51 | 4.38± 1.69 | 5.63± 0.74 | 5.75± 2.12 | 5.38± 2.33 | 5.25± 2.05 | |
| | 4 | 4.67± 1.32 | 5.00± 1.00 | 5.67± 1.58 | 4.78± 1.09 | 4.67± 1.73 | 4.22± 2.28 | 5.67± 1.22 | 5.56± 1.67 | 4.67± 2.55 | 5.33± 1.66 | |

■ 결론 및 활용

- 개발한 김치 포장재가 실제 김치를 포장하여 저장하였을 때 김치 발효 시 이화학적, 미생물학적, 관능적 발효특성을 살펴보고자 하였음
- 가장 먼저 개발한 김치 포장재가 식품에 적용하였을 때 안전한지 알아보려고 식품 공전에 의거한 용출 분석을 실시하였으며, 모든 항목에서 안전한 결과를 얻음

- 김치의 발효 시 이화학적, 미생물학적, 관능적 발효특성은 모든 시료에서 전형적인 김치 발효 패턴을 보였으며, 시료 간에 눈에 띄는 차이를 발견하지 못하였음
- 이에 비천공 가공을 한 포장재 그리고 천연 탈취제를 첨가한 포장재들이 일반 포장재처럼 김치에 적용하여 사용 가능함을 확인
- 개발한 김치 포장재는 김치의 품질 열화를 일으키지 않으면서 포장재의 팽창을 억제하고 김치향에 대한 탈취력을 지니고 있어 상품김치의 저장 및 유통 과정에서 유통기한을 연장하여 경제적으로 큰 이익을 얻을 수 있을 것 이라 기대

3-1. 최종 결론

■ 바이오매스 기반 필름

- 바이오매스 원료인 왕겨를 이용하여 김치 포장재 다층 복합 필름의 중층 이용
- 왕겨의 전처리 과정으로 NaOH 수용액을 이용한 mercerized 왕겨 이용
- 전처리된 왕겨 20% + LLDPE 80% 복합화 및 필름 제조
- 인장강도와 연신율은 LLDPE 21.9 N/mm², 913%와 비교하여, 전처리 왕겨 20% 이용 시 15.85 N/mm², 884%로 나타나 필름 적용에 큰 문제 시 되지 않은 물성을 보임
- 복합 필름의 경우 합지된 필름의 박리가 필요하고, 박리 후 포장 재질에 따라 재활용이 이뤄짐, 상대적으로 비석유계 필름의 경우 재활용과 폐기의 부담이 적음

■ 천연 탈취 필름

- 베이킹소다 (sodium bicarbonate)를 열처리를 통해 온도 증가에 따른 이산화탄소 발생을 사전에 제거하고, 1, 4, 8% LDPE에 혼합
- LDPE의 인장강도와 연신율은 각각 2.86 Kg_f/mm², 131.44%인 반면, 열처리 베이킹소다 1% 혼합 필름은 3.085 kg_f/mm², 131.78%로 증가하여 나타남
- 김치 탈취율은 LDPE와 비교하여 1% 베이킹소다 필름은 70%, 4% 이상 베이킹소다 필름은 80%의 탈취 효율을 보임
- 복합 필름에서는 기존 김치 포장재 대비 55% 탈취율이 증가함을 보임
- 이 때, 레이저가공은 40,000 cc/m²·day로 실시
- 탈취율 유효 성능 발휘 기간은 측정 가능한 범위인 28일까지 측정

■ 레이저 가공 김치 포장재

- 비석유계, 석유계 포함, 탈취필름, 석유계+탈취 필름을 적용한 복합 다층 필름에 레이저 가공을 통한 40,000 cc/m²·day 투과도 김치 포장재 제조
- 무가공 김치 포장재 대비 레이저 가공을 통한 김치 포장재의 부풀음이 시험 4주차 까지 발생하지 않음

■ 김치 시험

- 식품 공전의 안전성 용출 시험에 따라 포장재 안전성 분석 결과 모두 불용출
- 미생물, pH, 산도, 염도, 관능검사 실시, 결과 미생물 검사에서는 기존 무가공 김치 포장재의 결과와 유사, 타 검사는 모두 14일 이후 안정적 결과를 보임
- 현재 수출 포장에 현장 실증 시험 시행 중

■ 실용화 및 사업화 방안

- 현재 olefin 계열의 수지 가격은 석유 가격 상승으로 인해 Kg 당 2,500원에 이름

- 왕겨 가격은 Kg 당 500원에 이르며, 전처리 공정을 거쳐 Kg 당 1,000원에 이릅니다
- 베이킹 소다는 Kg 당 2,000원이며, 열처리를 통하여 Kg 당 2,200까지 상승하나, 추후 대량 생산을 통해 가격을 더 낮출 수 있음
- 외곽 및 내면 층을 제외한 중층 필름 가격 분석에서 1% 베이킹소다+ 20% 비석유계 복합 필름 가격은 Kg 당 2,197원
- 레이저 가공 시 발생하는 비용은 1 Kg으로 약 1,000m² 생산, 이에 레이저 가공 비용 1Kg 당 약 300원
- 최종 Kg 당 레이저 가공 김치 포장재는 2,498원으로 기존 olefin 계 김치 포장재와 거의 유사.
- 기존 무가공 김치 포장재는 가스 흡수제 투입으로 이에 대한 가격 경쟁력을 가짐
- 실용화 방안으로 김치 제조 업체가 관심을 가지는 탈취와 레이저 가공 필름을 우선 선정하여 실증화 실험을 통한 검토 후 산업화 실시
- 현재 대상, 풀무원, 한성 등과 긍정적인 기술 검토가 이어지는 상황이며, 추후 공정 증축을 통한 중소기업에까지 시장 확보

4. 목표달성도 및 관련분야 기여도

| | | 코드번호 | D-06 | |
|---|-------|--|---|-----|
| 4-1. 목표달성도 | | | | |
| ○ 연구 개발 목표의 세부 성과 목표 및 평가 방법에 대한 개발 내용 및 범위 | | | | |
| 구분 | 연도 | 연구개발 목표 | 성과목표 및 평가방법 | 가중치 |
| | | 개발 내용 및 개발 범위 | | 달성도 |
| 1차년도 | 2014년 | <ul style="list-style-type: none"> 김치 포장용 상용 필름을 이용한 숨 쉬는 필름 제조를 위한 비천공 레이저 가공 기술 개발 비천공 레이저 가공 수, 넓이, 깊이 등 분석을 통한 김치 포장재 내 가스 배기 최적화 상용 필름을 이용한 불량률 감소 및 양산 속도 최적화 | <ul style="list-style-type: none"> 상용필름 사용 비천공 레이저 가공 부분의 가스 투과도 $5,000 \pm 1,000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 레이저 가공 시 천공률 5/1000 가공 이하 레이저 가공 후 FE-SEM을 통한 형상 분석 실시 | 10 |
| | | <ul style="list-style-type: none"> 레이저의 강도, 조사 시간 등에 따른 상용 필름의 식각 형상 분석 및 산소, 이산화탄소 등 가스의 투과도 측정 비천공 레이저 가공 시 비석유계 천연물질의 damage (burning, 수축, 산화 등)에 대한 분석 및 이들의 최소화 조절 기술 개발 비석유계 천연물질과 범용수지 혼합 및 PET 등의 합지 필름에 따라 비천공 레이저 가공을 통한 김치 포장재 적용 최적화 제2협동기관에서 개발된 탈취제 코팅 필름을 상용 또는 비석유계 천연 물질 김치 포장재 필름에 부착 후 탈취제 코팅 필름은 천공시키고, 김치 포장재 필름은 비천공으로 숨 쉬는 레이저 가공 기술개발 가공 레이저의 조사량, 조사 시간 등 다양한 변수를 활용하여 기술 개발 탈취제 코팅 필름 및 김치 포장재 필름의 접합 후 김치 저장에 따른 압력 변화에 배기에 대한 평가로 가스 투과율 측정 제1협동기관과 함께 탈취제 코팅 필름 접합 비천공 레이저 가공 포장재의 김치 저장 평가 실시 | | 100 |
| | | <ul style="list-style-type: none"> 비석유계 천연재료인 바이오매스 소재와 범용수지의 그래프트 결합 형성 연구 비석유계 천연재료 함량 증대를 위한 고분산 마스터배치 제조 연구 비석유계 천연재료와 범용수지의 마스터배치 요구물성 평가 연구 | <ul style="list-style-type: none"> 범용수지 내 비석유계 천연재료의 분산성 평가 비석유계 천연재료 마스터배치의 물성평가 | 10 |
| | | <ul style="list-style-type: none"> 김치 포장용 비천공 필름 제조를 위한 최적 마스터배치 개발 비천공 필름 제조 시(레이저 가공) 발생될 수 있는 문제점 파악 (주관기관과 공동 수행) 및 이들의 해결 방법 모색 김치 포장 비천공 필름을 투과한 가스 중 냄새를 일으키는 물질의 탈취를 위한 천연탈취제 조사 흔히 알려진 천연 탈취제에 대한 탈취 성능 평가 연구 탈취 기능 최대 발현을 위한 코팅 기술 개발 | | 100 |
| | | <ul style="list-style-type: none"> 기존 무 가공 필름의 김치 포장재 적용 김치 발효에 따른 김치 포장재 내의 대기 조성 및 압력 변화 연구 비천공 레이저 가공 필름으로 포장된 김치의 발효 패턴 연구 탈취제 연구에 필요한 김치 고유 냄새의 구성 성분 파악 및 정량화 연구 | <ul style="list-style-type: none"> 김치 포장 내의 시간과 온도에 따른 압력 변화 Headspace Gas Analyser 가스 성분 분석 pH, 젓산, 색도, 염도 등 관찰을 통한 발효 패턴 연구(비천공 가공 필름) | 10 |

| | | | | |
|------|-------|--|--|----|
| | | <ul style="list-style-type: none"> 김치 포장 비천공 비석유계 천연재료 필름을 투과한 김치 냄새를 일으키는 물질의 탈취를 위한 천연탈취제 조사 천연 탈취제에 대한 탈취 성능 평가 연구 효율적인 탈취제 적용을 위한 탈취제 조성 비율 연구 탈취제와 김치 이취 반응시 pH 측정 및 산-염기의 중화적정 곡선 그래프화 전자코를 이용한 김치 발효에 따른 탈취 효과 구명 관능평가를 통한 탈취제 적용 소재의 냄새 중화도 측정 연구 비석유계 천연물질 포함 무 가공 필름 김치 포장재 이용 김치 저장 중 김치 발효 특성 분석 비석유계 천연물질 포함 비천공 레이저 가공 필름 김치 포장재 이용 김치 발효로 인한 pH, 산도, 환원당, 색도, 염도, 총 균수, 젖산균수 측정 | 100 | |
| 2차년도 | 2015년 | <ul style="list-style-type: none"> 김치 포장용 비석유계 천연물질 포함 필름을 이용한 숨 쉬는 필름 제조를 위한 비천공 레이저 가공 기술 개발 비천공 레이저 가공 수, 넓이, 깊이 등 분석을 통한 김치 포장재 내 가스 배기 최적화 탈취제가 코팅된 필름의 비천공 레이저 가공 기술개발 | <ul style="list-style-type: none"> 비석유계 천연 물질 필름 사용 비천공 레이저 가공 부분의 가스 투과도 $5,000 \pm 1,000$ cc/m²·day 레이저 가공 시 천공률 5/1000 가공 이하 레이저 가공 후 FE-SEM을 통한 형상 분석 실시 탈취제 코팅 필름의 레이저 가공 기술 개발 | 15 |
| | | <ul style="list-style-type: none"> 레이저의 강도, 조사 시간 등에 따른 상용 필름의 식각 형상 분석 및 산소, 이산화탄소, 질소 등 가스의 투과도 측정 비천공 레이저 가공 필름의 수분 및 산소 투과도뿐만 아니라 이산화탄소 및 질소 투과도를 2차년도에 연구를 통한 data 확보 계획 추가 비천공 레이저 가공 시 비석유계 천연물질의 damage (burning, 수축, 산화 등)에 대한 분석 및 이들의 최소화 조절 기술 개발 비석유계 천연물질과 범용수지 혼합 및 PET 등의 합지 필름에 따라 비천공 레이저 가공을 통한 김치 포장재 적용 최적화 제2협동기관에서 개발된 탈취제 코팅 필름을 상용 또는 비석유계 천연 물질 김치 포장재 필름에 부착 후 탈취제 코팅 필름은 천공시키고, 김치 포장재 필름은 비천공으로 숨 쉬는 레이저 가공 기술개발 1차년도 미 확보된 천연 소재 필름의 WVTR 및 OTR data 확보 가공 레이저의 조사량, 조사 시간 등 다양한 변수를 활용하여 기술 개발 탈취제 코팅 필름 및 김치 포장재 필름의 접합 후 김치 저장에 따른 압력 변화에 배기에 대한 평가로 가스 투과율 측정 제1협동기관과 함께 탈취제 코팅 필름 접합 비천공 레이저 가공 포장재의 김치 저장 평가 실시 | 100 | |
| | | <ul style="list-style-type: none"> 김치 포장용 필름 제조를 위한 비석유계 천연재료 마스터배치 최적화 및 필름 제조 기술 연구 김치 포장용 탈취 기능 적합 소재 조사 및 이들의 평가 범용 수지 필름에 김치 포장용 탈취 기능 소재의 코팅 기술 개발 | <ul style="list-style-type: none"> 비석유계 천연물질을 포함하는 마스터배치를 이용하여 김치포장용 필름 제조한 필름의 물성 평가 탈취기능 코팅용액의 점도, 조성, 코팅 적용 두께 등 평가 | 10 |

| | | | | |
|--|-------|---|---|-----|
| | | <ul style="list-style-type: none"> • 탈취 성능 평가 | | |
| | | <ul style="list-style-type: none"> • 김치 포장용 비천공 필름 제조를 위한 최적 마스터배치 개발 • 비천공 필름 제조 시(레이저 가공) 발생될 수 있는 문제점 파악 (주관기관과 공동 수행) 및 이들의 해결 방법 모색 • 김치 포장 비천공 필름을 투과한 가스 중 냄새를 일으키는 물질의 탈취를 위한 천연탈취제 조사 • 흔히 알려진 천연 탈취제에 대한 탈취 성능 평가 연구 • 탈취 기능 최대 발현을 위한 코팅 기술 개발 | 100 | |
| | | <ul style="list-style-type: none"> • 다양한 천연물질을 이용하여 김치냄새 탈취 성분 물질 발굴 • 탈취제 적용 소재의 냄새 중화도 측정 연구 • 비석유계 천연물질 무 가공 필름의 김치 포장재 적용 김치 발효 특성 연구 | <ul style="list-style-type: none"> • 중화도 측정을 통한 탈취제 성분 성능 평가 • pH, 젖산, 색도, 염도 등 관찰을 통한 발효 패턴(비석유계 천연물질 무가공 필름) • 전자 코를 이용한 탈취 성능 평가 | 10 |
| <ul style="list-style-type: none"> • 김치 포장 비천공 비석유계 천연재료 필름을 투과한 김치 냄새를 일으키는 물질의 탈취를 위한 천연탈취제 조사 • 천연 탈취제에 대한 탈취 성능 평가 연구 • 효율적인 탈취제 적용을 위한 탈취제 조성 비율 연구 • 탈취제와 김치 이취 반응시 pH 측정 및 산-염기의 중화적정 곡선 그래프화 • 전자코를 이용한 김치 발효에 따른 탈취 효과 구명 • 관능평가를 통한 탈취제 적용 소재의 냄새 중화도 측정 연구 • 비석유계 천연물질 포함 무 가공 필름 김치 포장재 이용 김치 저장 중 김치 발효 특성 분석 • 비석유계 천연물질 포함 비천공 레이저 가공 필름 김치 포장재 이용 김치 발효로 인한 pH, 산도, 환원당, 색도, 염도, 총 균수, 젖산균수 측정 | | 100 | | |
| 3차년도 | 2016년 | <ul style="list-style-type: none"> • 비석유계 천연물질 포함 비천공 레이저 가공 필름의 상용화 기술 최적화 및 개발 • 탈취기능 천공 또는 비천공 레이저 가공 필름 제조 기술 개발 • 김치 포장용 비석유계 천연물질 필름의 비천공 레이저 가공 필름의 양산을 위한 시제품 제작 | <ul style="list-style-type: none"> • 비천공 레이저 가공 부분의 가스 투과도 5,000±1,000 cc/m²·day, 레이저 가공 시 천공률 5/1000 가공 이하의 최적 공정 규격화 및 기술 개발 • 시제품 생산 및 이들의 김치 포장 적용 | 15 |
| | | <ul style="list-style-type: none"> • 인쇄, T-die 공정을 통한 일반 김치파우치를 제작하는 방법으로 PET + ink + A.C + PE + A.C + AL + A.C + PE + A.C + LLDPE 구성 • 비석유계 천연물질 원단 최종면으로 합지가공 시 원단의 Sealing성, 접착성이 약해 김치파우치 제작의 어려움이 있어 중간층으로 합지, 최종면 LLDPE 합지하여 내충격성 및 안정성을 고려하여 합지 공정을 개발 • 비석유계 필름 및 탈취 필름으로 열처리1, 열처리3(중조), Sodium 등 총 4가지 원단을 합지 • 각 원단별 레이저기기로 천공 작업을 하여 원단별 조사량, 홀사이즈, 형상확인 • 관능검사, 계측검사, 압력검사 3가지로 검증을 진행하여 레이저 비천공 기술 개발 진행 • 레이저 비천공 목표투과도 6,000cc, 8,000cc, 10,000cc 총 3가지로 설정하여 레이저 비천공에 적합한 투과도를 연구 • 원단별 레이저 비천공 홀 사이즈 관리 규격 3μm으로 관리하여 6,000cc, 8,000cc, 10,000cc 제작 • 레이저 비천공 10,000cc 제품 투과도 data, 깊이, 홀 크기, 형상, 투습도, 이산화탄소, 질소투과도 등 측정data 확인 시 김치파우치 적합한 제품으로 판단 | | 100 |

| | | | |
|----|--|--|-----|
| | <ul style="list-style-type: none"> 비석유계 천연재료를 포함하는 비천공 필름 제조를 위한 마스터배치 최적화 및 양산화 천연탈취제의 비천공 필름 적용을 통한 천연탈취제 조성 및 코팅 두께 최적화 비석유계 천연재료 마스터배치를 이용한 비천공 필름과 천연탈취제가 적용된 비천공 필름 공정 개발 | <ul style="list-style-type: none"> 천연 탈취제이용 최적 탈취 필름 평가 비천공 필름의 김치 저장적용을 통한 탈취 기능 평가 비석유계 천연재료 마스터배치를 이용한 비천공 필름과 천연탈취제가 적용된 비천공 필름 적용 김치 포장재 | 10 |
| | <ul style="list-style-type: none"> 왕겨의 NaOH를 이용한 mercerize, acetic acid를 이용한 acetylation 실시 개질 전과 후의 왕겨를 전체 양에 20% 복합화를 통한 마스터배치 제조 비석유계 성분인 왕겨의 조성이 10 wt%가 되도록 하여 필름 제조 개질 비석유계 바이오매스와 이를 이용한 필름의 물리 화학적 분석 천연 탈취제로 sodium bicarbonate 및 sodium carbonate 선정 복합화 탈취 필름 개발 baking soda와 LDPE 복합화를 통한 탈취 필름 특성 분석 Acetic acid의 증기에 노출된 베이킹 소다 탈취 필름의 FT-IR 분석 중합을 통한 탈취 필름 제조 및 이들의 탈취 성능 평가 비석유계 및 탈취 기능의 필름이 접목된 다층 필름 개발 레이저 비천공 목표투과도 6,000cc, 8,000cc, 10,000cc 총 3가지로 설정 필름 개발 비석유계 천연재료 및 탈취 기능의 필름에 대한 유해성 분석 등의 공인성적서 발급 | | 100 |
| | <ul style="list-style-type: none"> 탈취제 적용 비석유계 천연물질 가공 필름의 냄새 중화도 측정 김치포장 적용을 위한 최적 탈취제 용량 및 형태 최적화 연구 개발 포장재를 이용하여 관능평가 등을 통한 포장 김치의 품질 유지 기한 설정 연구 | <ul style="list-style-type: none"> KFDA의 안전성 평가 합격을 위한 유해물질 용출 평가 전자코 분석 및 소비자 평가를 통한 탈취 기능 검증 | 10 |
| | <ul style="list-style-type: none"> 가스검지관법을 통한 아세트산 탈취력 확인 관능검사 및 전자코를 이용한 향기패턴 분석 김치 포장 필름을 제조할 때 첨가한 재료는 왕겨, 중조, 열처리한 중조, 베이킹 소다 이며, 대조구(무첨가)까지 총 5가지의 종류를 제조 김치 포장을 통한 시간별 대기조성, 압력 분석 평가 김치의 저장 중 품질 변화를 관찰하고자 당일 제조한 맛김치(뜨레찬, 광주)를 구입하여 김치 포장 필름에 500 g씩 정량하여 sealing 후 4℃에 저장하며 분석 안전성 분석, 미생물, pH, 산도, 염도, 관능검사 등을 통한 품질 유지 기한 설정 연구 수행 | | 100 |
| 최종 | <ul style="list-style-type: none"> 가스투과 제어 및 탈취 기능이 복합화된 김치 포장용 친환경 필름 개발 | | 100 |
| | | | 100 |

4-2. 관련분야 기여도

- 김치 제조 기업 (CJ, 대상, 한성 등)에서는 유통과정 중 김치 포장재의 부풀어 오름에 대한 뚜렷한 해결 방안이 없음
- 이에, 세계김치연구소를 통해 (주)대룡포장산업의 포장재 활용을 위해 접촉 시도 중
- (주)대룡포장산업에서는 본 기술 개발 과제를 통해 김치 포장재의 최적 가스 투과도 조절 기술 개발
- 2차년도까지 양산의 문제가 대두되었음
- 최근 (주)대룡포장산업에서는 김치 제조 기업의 요구에 따른 양산 시스템 구축 완비
- 김치 포장재로써 추가적인 화학 첨가제 추가 없이 물리적 기술을 통한 가스 투과도 조절 기술은 국내외기술개발 현황에 있어서 독보적
- 본 연구 개발과제의 기여도는 약 90% 이상을 차지함
- 최근 타 국가로의 김치 배송을 통한 유통과정 중 김치 포장재 성능 시험 실시 중임
- 국내외적으로 가스 투과 조절 기술은 대부분 필름의 천공을 통해 조절하고 있거나, 화학 첨가제의 필름 제조 공정 중 첨가를 통한 방법을 사용 중임
- 이에 필름 제조비용 증대 또는 안전성 문제 대두
- 최근 가스 투과도 제어 등을 위해 clay 등을 필름 제조 시 첨가하여, clay의 팽윤에 의한 가스 투과도 조절 기술 시도
- 그러나, 비용 증대 및 clay 팽윤 모델링의 문제와 비용 증대 문제에 따라 본 기술에 비해 어렵고, 생산 비용 증대에 따른 경쟁력 다소 낮음
- 이산화탄소 흡착 소재활용을 통한 김치 포장재 제조는 그 비용이 엄청 높으며, 이산화탄소 흡착이 포화가 이뤄지면, 그 효율이 급격하게 낮아져, 경쟁력 약화
- 탈취 기능에 있어서, 천연 소재를 활용한 탈취 기능으로 안전성 확보와 세계 시장 진출의 교두보 역할 확보
- 비속유계 물질 사용에 따른 소비자 이미지 개선 및 탄소 배출 소재 사용 감소 효과 기대

5. 연구결과의 활용계획

| | |
|------|------|
| 코드번호 | D-07 |
|------|------|

- 포장 김치의 유통과정 중 발효에 의해 생성되는 이산화탄소로 포장재 팽창으로 인한 포장재 파손 등의 문제점 발생을 예방하고, 석유계 플라스틱 사용 비율을 낮추며, 소비자들에게 김치 냄새의 불쾌감을 줄일 수 있는 포장재 개발, 생산 및 산업화를 통해 주요 김치 생산 기업의 접촉 진행 중

표. 과제 수행 중 선행 마케팅이 가능한 예상 수요처

| 예상 수요처 | 적용방식 | 비고 (예상판매처) |
|------------|---------|---------------|
| 청정원 | 필름, 파우치 | 세미산업 |
| CJ | 필름, 파우치 | (주)원지 |
| 풀무원 | 필름, 파우치 | 천일 |
| 기타 중소 김치업체 | 필름, 파우치 | - |

- 현재 실생활에 사용되고 있는 포장재중, 일회용 포장재 또는 소모성 플라스틱 제품은 대부분 폐기되는 실정인 점으로 감안하여 향후 일부 포장재는 환경을 고려하여 비석유계 천연물질 소재로 설계, 제품화 활용
- 가격경쟁력이 있는 비천공 숨 쉬는 김치 포장재를 김치 종류별 소재 특성을 고려하여 김치 산업 전 분야뿐만 아니라 농산물 등 다양한 식품 포장에 걸친 포장재로 활용
- 자연에서 유래한 천연물들을 주원료로 하고 가격적인 면에서도 경쟁력이 있는 비천공 레이저 가공 숨 쉬는 김치 포장재의 개발을 통하여 다양한 산업분야에 적용하여 궁극적으로 소비자가 안심하고 사용할 수 있도록 활용
- 식품 산업체 및 일반 소비자 판매용 상품 방법 개발, 오염을 억제하여 저장식품의 질적, 양적 피해 최소화, 식품안전성 확보 등 화학약제 사용의 경감 및 환경보존 효과를 기대할 수 있으며, 김치 관련 기업뿐만 아니라 식품기업의 제품에서 유통기한 연장 및 탈취 기능 확보로 각광받을 것으로 기대

6. 연구과정에서 수집한 해외과학기술정보

| | 코드번호 | D-08 |
|--|------|------|
| <ul style="list-style-type: none"> ○ 학술대회 참석과 인터넷 (구글 등)을 통한 기술자료 수집 ○ Kpris와 구글 검색을 통해 국내외 특허 분석 실시 ○ 연구개발과정에서 수집한 국내외 논문 및 특허 정보를 제 2장에 정리하여 기술하였다. (p. 15) | | |

7. 연구개발결과의 보안등급

| | 코드번호 | D-09 |
|---|------|------|
| <ul style="list-style-type: none"> ○ 일반 공개 | | |

8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

| | | | | | 코드번호 | D-10 | | |
|-------------------|----------------|------------------------|----|-------------|---------------|--------------------------|------------------|----------------|
| 구입 기관 | 연구시설/ 연구장비명 | 규격 (모델명) | 수량 | 구입 연월일 | 구입 가격 (천원) | 구입처 (전화번호) | 비고 (설치 장소) | NTIS장비 등록번호 |
| 한국생산 기술연구 원 | 실험실용 압출기 | 30mm일체형 컴파운드 압출기 | 1 | 2014.10.15. | 4,697,000 | 아남기계 031-357-82 18 | 실험1동 318호 | |

9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전조치 이행실적

| | 코드번호 | D-11 | | | | | | | | | | | | |
|--|-------|--|------|------|-------|-----|-------|--|-----|------|-----------------------------------|-----|------|----------------------------|
| <p>[제1세부: 대륜포장산업(주)]</p> <p>* 생산 현장 및 부설연구소 내 안전 확보를 위하여 중소기업 실험실 안전조치를 아래와 같이 시행</p> <p>① 각 화학약품별 MSDS를 비치하고 작업자 및 연구원들에게 약품별 특성과 응급조치사항 등 교육을 실시</p> <p>② 각종 화학약품은 성상별(인화성, 급수성, 독성 등)로 분류하여 보관하고 특히 독성약품은 별도 보관함에 시건하여 보관</p> <p>③ 유리병에 든 화학약품과 유리플라스크 등은 1.5m 이하 높이에 보관하고 보관대에는 가이드를 설치하여 실수로 떨어뜨려 깨지는 일이 없도록 조치</p> | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>[제1협동: 한국생산기술연구원]</p> <p>1. 연구실 안전 점검 체계 및 실시</p> <p>1) 연구실 안전 점검</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 15%;">위험등급</th> <th style="width: 15%;">점검주기</th> <th style="width: 70%;">분류 기준</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A등급</td> <td>매일 1회</td> <td>가연성가스, 인화성 시약, 유해화학물질, 다량의 폐액배출, 독극물, 위험성이 높은 기계장비</td> </tr> <tr> <td>B등급</td> <td>주 1회</td> <td>일반시약, 소규모 인화성 시약, 불연성가스, 소량의 폐수발생</td> </tr> <tr> <td>C등급</td> <td>월 1회</td> <td>이화학실험을 수행하지 않는 전기, 설계, 컴퓨터</td> </tr> </tbody> </table> <p>2) 연구실 정밀안전진단 실시</p> <p>: 연구실안전관리규정에 의거 연구실의 위험정도에 따라, A,B,C로 관리등급을 분류하여, 연구실환경 안전점검을 실시하며, 안전점검실시 결과 실험실의 재해예방과 안전성 확보 등을 위하여 필요하다고 인정되는 경우에는 전문기관에 의뢰하여 정밀 안전진단을 실시함. 그 외 한국생산기술연구원 내부 규정(연구실안전보건관리 규정 제3장 제14조)에 의거 원내 자체 정밀안전점검 분기별 시행함</p> <p>2. 교육 훈련</p> <p>1) 관련근거 : 연구실 안전환경 조성에 관한 법령 제 18조, 동법 시행령 제 17조 및 동법 시행규칙 제 9조 실험실 안전관리 규정 제 16조(안전교육), 제 17조(안전교육의 관리)</p> <p>2) 교육대상 : 연구실을 출입하는 모든 이용자 (수석연구원, 선임연구원, 전문가, 연구별정, 학생연구원, 이 외 연구실을 정기적으로 출입하는 이용자)</p> <p>3) 안전교육 시간 및 수료인정기간</p> <ul style="list-style-type: none"> - 한국생산기술연구원 내부 규정(연구실 안전 보건 관리 규정 제 3장 제 18조)에 의거 안전교육을 받아야 하며, 1년에 8시간 이상 교육이수 필수 - 수료인정기간은 수료증의 수료인정기간 까지(유효기간이 지나면 재교육 이수) <p>3. 보험 현황</p> <ul style="list-style-type: none"> - 한국생산기술연구원 내부 규정(연구실 안전 보건 관리 규정 제 3장 제 16조)에 의거 연구활동 종사자는 원으로부터 일괄적으로 보험 적용 <p>4. 안전관리추진계획</p> <ul style="list-style-type: none"> - 연구실 내부 점검실시 후 실험등급 지정 표찰 부착 - 시약의 보건안전수칙 비치 및 위험물 표시 부착 - 위험요소가 있는 기기 및 장비의 주의 표시 부착 및 사용 설명서 비치 | | | 위험등급 | 점검주기 | 분류 기준 | A등급 | 매일 1회 | 가연성가스, 인화성 시약, 유해화학물질, 다량의 폐액배출, 독극물, 위험성이 높은 기계장비 | B등급 | 주 1회 | 일반시약, 소규모 인화성 시약, 불연성가스, 소량의 폐수발생 | C등급 | 월 1회 | 이화학실험을 수행하지 않는 전기, 설계, 컴퓨터 |
| 위험등급 | 점검주기 | 분류 기준 | | | | | | | | | | | | |
| A등급 | 매일 1회 | 가연성가스, 인화성 시약, 유해화학물질, 다량의 폐액배출, 독극물, 위험성이 높은 기계장비 | | | | | | | | | | | | |
| B등급 | 주 1회 | 일반시약, 소규모 인화성 시약, 불연성가스, 소량의 폐수발생 | | | | | | | | | | | | |
| C등급 | 월 1회 | 이화학실험을 수행하지 않는 전기, 설계, 컴퓨터 | | | | | | | | | | | | |
| <p>[제1협동: 세계김치연구소]</p> <p>* 연구실 안전 확보를 위하여 실험실 안전과 관련된 필수용품(소화기, 방독면, 구급함, MSDS 등)을</p> | | | | | | | | | | | | | | |

구비하였으며 주기적으로 연구실 안전점검을 실시하고 있음. 또한 이와는 별도로 연구실 안전관리 매뉴얼을 보급 및 관련 내용의 교육훈련을 병행하고 있으며, 매월 1회 건강검진을 실시하는 등 연구실 안전을 위해 노력하고 있음

10. 연구개발과제의 대표적 연구실적

| 번호 | 구분 (논문 /특허 /기타) | 논문명/특허명/기타 | 소속 기관명 | 역할 | 논문게재지/ 특허등록국 가 | 코드번호 | | D-12 | |
|----|--------------------------|--|-----------|----|----------------------------------|------------------|-----------------|------------------------------|----------------------------|
| | | | | | | Impact Factor | 논문게재일 /특허등록일 | 사사여부 (단독사사 또는 중복사사) | 특기사항 (SCI여부/인 용횟수 등) |
| 1 | 논문 | Use of laser-etched pouches to control the volume expansion of kimchi packages during distribution: Impact of packaging and storage on quality characteristics | 세계김치연구소 | | Journal of Food Science | 1.82 | 2017.06.02. | | SCI |
| 2 | 논문 | Preparation and properties of sodium bicarbonate incorporated LDPE films with deodorizing function for kimchi packaging | 세계김치연구소 | | Packaging Technology and science | 1.32 | 2017.08.10. | | SCI |
| 3 | 논문 | Kimchi packaging Technology: an overview | 세계김치연구소 | | 한국포장학회지 | | 2016.12.30. | | 등재후보지 |
| 8 | 논문 | The packaging of dairy products | 세계김치연구소 | | 식품저장과학기술 | | 2016.11.28. | | 비SCI |
| 4 | 특허 등록 | 탈취능이 부여된 마스터배치 및 이를 사용한 필름 및 용기의 제조방법 | 세계김치연구소 | | 한국 | | 2017.01.31. | | |
| 5 | 기술 이전 | 탈취능을 갖는 포장소재 | 세계김치연구소 | | 한국 | | 2017.04.18 | | 정액10,000천원 |
| 6 | 보도 자료 | 세계김치연구소, '김치 포장 부패방지 기술' 본격 상용화 | 세계김치연구소 | | 한국 | | 2016.12.06 | | |

| | | | | | | | | | |
|---|----------|---|-----------------|--|---------------|--|------------|--|-------|
| 7 | 보도 자료 | 세계김치연구소, 포장 용기로 김치 냄새 잡는다 | 세계김 치연구 소 | | 한국 | | 2017.05.19 | | |
| 9 | 학회 | Deodorizing effects of natural deodorants on the kimchi smells | 세계김 치연구 소 | | 한국식품영 양과학회 | | 2016.10.04 | | 포스터발표 |

11. 기타사항

| | 코드번호 | D-13 |
|------|------|------|
| ○ 없음 | | |

12. 참고문헌

| | 코드번호 | D-14 | | |
|---|------|------|--|--|
| <p>[1] Park, B.-D., Wi, S. G., Lee, K. H., Singh, A. P., Yoon, T.-H. and Kim, Y. S., Biomass and Bioenergy. 25, 319 (2003).</p> <p>[2] Kim, H.-S., yang, H.-S., Kim, H.-J. and Park, H.-J., Journal of thermal analysis and Calorimetry. 76, 395 (2004).</p> <p>[3] Yeh, S.-K., Hsieh, C.-C., Chang, H.-C., Yen, C. C. C. and Chang, Y.-C., Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 68, 313 (2015).</p> <p>[4] Ndazi, B. S., Karlsson, S., Tesha, J. V. and Nyahumwa, C. W., Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 38, 925 (2007).</p> <p>[5] Imoisili, P. E., Olunlade, B. A. and Tomori, W. B., The Pacific Journal of Science and Technology. 13, 457 (2012).</p> <p>[6] Salmah, H., Amri, F. and Kamarudin, H., Polymer-Plastics Technology and Engineering. 51, 86 (2012).</p> <p>[7] Chakraborty, S., Chowdhury, S. and Das Saha, P., Carbohydrate Polymers. 86, 1533 (2011).</p> <p>[8] Liu, Y. and Hu, H., Fibers and Polymers. 9, 735 (2008).</p> <p>[9] Lu, P. and Hsieh, Y.-L., Carbohydrate Polymers. 82, 329 (2010).</p> <p>[10] Park, B.-D., Wi, S. G., Lee, K. H., Singh, A. P., Yoon, T.-H. and Kim, Y. S., Biomass and Bioenergy. 27, 353 (2004).</p> <p>[11] Morsi, S. M., Pakzad, A., Amin, A., Yassar, R. S. and Heiden, P. A., J Colloid Interface Sci. 360, 377 (2011).</p> <p>[12] Simon, M., Brostaux, Y., Vanderghem, C., Jourez, B., Paquot, M. and Richel, A., Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 89, 128 (2014).</p> | | | | |

- [13] Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J. M., Olayo, R. and Herrera-Franco, P. J., *Composites: Part B Engineering*. 30, 321 (1999).
- [14] Zarrouk, A., Hammouti, B., Lakhlifi, T., Traisnel, M., Vezin, H. and Bentiss, F., *Corrosion Science*. 90, 572 (2015).
- [15] Freitas, J. C. C., Bonagamba, T. J. and Emmericha, F. G., *Carbon*. 39, 535 (2001).
- [16] Teixeira Tarley, C. R., Costa Ferreira, S. L. and Zezzi Arruda, M. A., *Microchemical Journal*. 77, 163 (2004).
- [17] Fávaro, S. L., Lopes, M. S., Vieira de Carvalho Neto, A. G., Rogério de Santana, R. and Radovanovic, E., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 41, 154 (2010).
- [18] Miura, K. and Nakano, T., *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 53, 189 (2015).
- [19] Luduena, L., Fasce, d., alvarez, V. A. and Stefani, P. M., *BioResources*. 6, 1440 (2011).
- [20] C Amadoro, F Rossi, M Piccirilli, G Colavita. *Tetragenococcus koreensis* is part of the microbiota in a traditional Italian raw fermented sausage. *Food Microbiol*2015; 50, pp. 78–82, DOI: 10.1016/j.fm.2015.03.011.
- [21] A Sanchez, M Coton, E Coton, M Herrero, LA Garcia, M Diaz. Prevalent lactic acid bacteria in cider cellars and efficiency of *Oenococcus oeni* strains. *Food Microbiol*2012; 32, pp. 32–7, DOI: 10.1016/j.fm.2012.02.008.
- [22] JY Chang, HC Chang. Growth inhibition of foodborne pathogens by kimchi prepared with bacteriocin-producing starter culture. *J Food Sci*2011; 76, pp. M72–8, DOI: 10.1111/j.1750-3841.2010.01965.x.
- [23] J Kang, H Lee, S Min, D Min. Changes of Volatile Compounds, Lactic Acid Bacteria, pH, and Headspace Gases in Kimchi, a Traditional Korean Fermented Vegetable Product. *Journal of Food Science*2003; 68, pp. 849–854.
- [24] B Kim, J-L Song, J-H Ju, S-A Kang, K-Y Park. Anticancer effects of kimchi fermented for different times and with added ingredients in human HT-29 colon cancer cells. *Food Science and Biotechnology*2015; 24, pp. 629–633, DOI: 10.1007/s10068-015-0082-3.
- [25] J Kim, E Park, Y Kim. Characterization of Volatile Compounds in Low-Temperature and Long-Term Fermented Baechu Kimchi. *Korean Journal of Food Culture*2006; 21, pp. 319–324.
- [26] A Hynes, P Wine, D Semmes. Kinetics and Mechanism of OH Reactions with Organic Sulfides. *Journal of Physical Chemistry*1986; 90, pp. 4148–4156.
- [27] S BC, R nA. Kinetics of the Gas-Phase Reactions of OH and NO₃ Radicals

with 2-Carene, 1,8-Cineole, p-Cymene, and Terpinolene. *Environmental Science and Technology*1990; 24, pp. 1497–1502.

[28] C Swain, A Powell, W Sheppard, C Morgan. Mechanism of the Cannizzaro Reaction. *Journal of the American Chemical Society*1979; 101, pp. 3576–3583.

[29] Y Wu, S Shih. Intrinsic kinetics of the thermal decomposition of sodium bicarbonate. *Thermochimica Acta*1993; 223, pp. 177–186.

[30] ZS Nickolov, O Ozcan, JD Miller. FTIR analysis of water structure and its significance in the flotation of sodium carbonate and sodium bicarbonate salts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*2003; 224, pp. 231–239, DOI: 10.1016/s0927-7757(03)00317-0.

[31] ME Fleet, X Liu. Coupled substitution of type A and B carbonate in sodium-bearing apatite. *Biomaterials*2007; 28, pp. 916–26, DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.11.003.

[32] M JG, A PJ, G Price. An Infrared and Raman Study of Carbonate Glasse: Implications for the Structure of Carbonatite Magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*1995; 59, pp. 927–937.

[33] JH Lamb. Sodium Bicarbonate: An Excellent Deodorant. *Journal of Investigative Dermatology*1946; 7, pp. 131–133, DOI: 10.1038/jid.1946.13.

[34] P KH, D D, K SA, D C, E L, P B. A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate. *Thermochimica Acta*1995; 255, pp. 255–272.

[35] X-x Wang, H Fu, D-m Du, Z-y Zhou, A-g Zhang, C-f Su, K-s Ma. The comparison of pKa determination between carbonic acid and formic acid and its application to prediction of the hydration numbers. *Chemical Physics Letters*2008; 460, pp. 339–342, DOI: 10.1016/j.cplett.2008.05.074.

[36] Lee DS, Paik HD. 1997. Use of a pinhole to develop an active packaging system for Kimchi, a Korean fermented vegetable. *Packag Technol Sci* 10: 33 - 43.

[37] YW Kim et al. 2009. Effect of Permeability-Controlled poly ethylene film on extension of shelf life of brined baechu cabbage. *J Korean Soc Food sci nutr*

[36] Ryu JY, Lee HS, Rhee HS. Changes of organic acids and volatile flavor compounds in Kimchis fermented with different ingredients. *Korean J. Food Sci. Technol.* 1984, 16, 169–174.

[37] Lamb JH. Sodium bicarbonate: An excellent deodorant. *J. Invest. Dermatol.* 1946, 131–133

[38] Ampuero S, Bosset JO. The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sens. Actuators B Chem.* 2003, 94, 1–12.

- [39] Schaller E, Bosset JO, Escher F. 'Electronic noses' and their application to food. *Food Technol.* 1998, 31, 305-316.
- [40] Han HJ, Park SW, Jung HY, Kim JS, Dong H, Noh BS. Analysis of off-flavor generated from a polyethylene terephthalate water bottles and caps by using an electronic nose. *Korean J. Food Sci. Technol.* 2015, 47(4), 425-430.
- [41] Kang JH, Lee JH, Min S, Min DB. Changes of volatile compounds, lactic acid bacteria, pH, and headspace gases in kimchi, a traditional Korean fermented vegetable product. *J. Food Sci.* 2003, 68(3), 849-854.
- [42] Cheigh HS. *Kimchi: Fermentation and food science*. Busan, Korea: Hyoil publishing. 2004.
- [43] Bae MS, Lee SC. Preparation and characteristics of kimchi with added *Styela clava*. *Korean J. Food Cookery Sci.* 2008, 24(5), 573-579.
- [44] Kim SJ, Kim HL, Ham KS. Characterization of Kimchi fermentation prepared with various salts. *Korean J. Food Preserv.* 2005, 12(4), 395-401.
- [45] Kim MJ, Kim SD. The fermentation control of kimchi. *J. East Asian Soc. Diet. Life.* 1994, 4(2), 75-91.
- [46] Han KY, Noh BS. Characterization of Chinese cabbage during soaking in sodium chloride solution. *Korean J. Food Sci. Technol.* 1996, 28(4), 707-713.
- [47] Oh YA, Kim SD. Effect of salting in salt solution added calcium chloride on the fermentation of baech kimchi. *J. East Asian Soc. Diet. Life.* 1995, 5(3), 287-298.
- [48] Woo KJ, Koh KH. A study on the texture and taste of kimchi in various saltings. *Korean J. Soc. Food Sci.* 1989, 5(1), 31-41.

<별첨작성 양식>

[별첨 1]

연구개발보고서 초록

| | | | | | |
|--|---|-----------|----------------------------|---|----|
| 과 제 명 | (국문) 가스투과 제어 및 탈취 기능이 복합화된 김치 포장용 친환경 비천공 필름 개발 (영문) Development of eco-friendly Kimchi packaging non-perforated films with functions of gas permeation control and kimchi smell deodorization | | | | |
| 주관연구기관 | (주)대룡포장산업 | | 주 관 연 구 책 임 자 | (소속) (주)대룡포장산업 | |
| 참 여 기 업 | (주)대룡포장산업 | | 총 연 구 기 간 | (성명) 김 영 재 2014. 8. 1~ 2017. 7. 31. (3년) | |
| 총연구개발비 (1,000,002천원) | 계 | 1,000,002 | 총 참 연 구 원 수 | 총 인 원 | 48 |
| | 정부출연 연구개발비 | 750,000 | | 내부인원 | 48 |
| | 기업부담금 | 250,002 | | 외부인원 | |
| | 연구기관부담금 | 0 | | | |
| <p>○ 연구개발 목표 및 성과</p> <p>■ 김치의 유통 과정에서 발생하는 가스(CO2 등)의 투과량 제어와 외부로 유출되는 고유 냄새의 제거 기능이 복합화된 김치 포장용 친환경 비천공 필름 개발</p> <p>[제1세부]</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ 비천공 레이저 가공기술을 이용한 김치 포장용 탈취 기능이 부여된 숨 쉬는 친환경 필름 개발 <p>[제1협동]</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ 비석유계 천연재료를 포함하는 저가형 소재 및 김치의 이취 방지 시스템 개발 <p>[제2협동]</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ 김치 이취성분 탈취물질 발굴 및 친환경 비천공 필름의 김치 적용 최적화 연구 <p>○ 연구내용 및 결과</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ 비석유계 천연물질을 포함하는 비천공 레이저 기술 상용화 및 연속 공정 제조 기술 개발 ■ 재질사양으로 PET12μm+ ink + A.C+ PE15μm+ A.C+ AL6μm+ PE15μm+ A.C+ 비석유계원단 + A.C+ LLDPE35μm(김치포장지 400~500g 파우치) 구성 ■ 천연소재 적용 탈취 필름을 적용한 김치 포장 다층 필름 개발 ■ 탈취 기능 김치 포장 필름으로 PET12+ A.C+ PE20+ AL6+ A.C+ PE20μm 합지 ■ 비석유계 천연물질 원단 4가지와 일반 원단LLDPE , 총 5가지 원단을 가지고 연구를 진행함, 레이저 비천공 목표투과도 6,000cc, 8,000cc, 10,000cc 총 3가지로 설정하여 레이저 비천공에 적합한 투과도를 연구 ■ 개발된 기술을 바탕으로 다양한 grade(20,000 cc, 30,000 cc, 40,000 cc 투과도)의 시작품 제작 ■ 비석유계 바이오매스 개질을 통한 범용 수지 내 분산성 및 물성 개선 연구 수행 | | | | | |

- 천연 소재를 활용한 탈취 기능 복합화 필름 제조 기술 개발
 - 무가공, 레이저 가공, 비석유계, 탈취 기능의 다층 필름들의 물성 분석
 - 각 다층 필름으로 제조된 시제품의 이화학적, 미생물학적, 관능적 발효특성 분석
 - 시간에 따른 비천공 가공 및 무가공 필름의 팽창 여부 분석
- 연구성과 활용실적 및 계획
- 본 연구개발과제를 통하여 개발된 기술을 바탕으로 국내 김치 제조 기업들의 상용화 요구가 있고, 다양한 접촉을 시도하고 있음
 - 본 연구팀은 본 기술 개발 결과물의 최종 유통 안전성 확보를 위해, 타국의 수출용 컨테이너에 김치를 포장하여 적재 및 배송 중이며, 이 결과를 바탕으로 김치 제조 기업에 김치 포장재를 상용화할 계획임
 - 타 식품 분야 및 의약품 등의 포장재 적용 기술 확보로 추후 시장 확대 계획

[별첨 2]

자체평가의견서

1. 과제현황

| | | | | | |
|---------------------|--|-------------------|---------|---------|-----------|
| | | | 코드번호 | D-15 | |
| | | | 과제번호 | 114008 | |
| 사업구분 | 사업 | | | | |
| 연구분야 | 식품포장 | 과제구분 | | 단위 | |
| 사업명 | 고부가가치식품기술개발사업 | | | 주관 | |
| 총괄과제 | 기재하지 않음 | | 총괄책임자 | 기재하지 않음 | |
| 과제명 | 가스투과 제어 및 탈취 기능이 복합화된 김치 포장용 친환경 비천공 필름 개발 | | 과제유형 | 개발 | |
| 연구기관 | (주)대룡포장산업, 한국생산기술연구원, 세계김치연구소 | | 연구책임자 | 김 영 재 | |
| 연구기간 연구비 (천원) | 연차 | 기간 | 정부 | 민간 | 계 |
| | 1차년도 | 2014.08.~2015.07. | 250,000 | 83,334 | 333,334 |
| | 2차년도 | 2015.08.~2016.07. | 250,000 | 83,334 | 333,334 |
| | 3차년도 | 2016.08.~2017.07. | 250,000 | 83,334 | 333,334 |
| | 계 | 2014.08.~2017.07. | 750,000 | 250,002 | 1,000,002 |
| 참여기업 | (주)대룡포장산업 | | | | |
| 상대국 | - | 상대국연구기관 | - | | |

※ 총 연구기간이 5차년도 이상인 경우 셀을 추가하여 작성 요망

2. 평가일 : 2017년 8월 28일

3. 평가자(연구책임자) :

| | | |
|-----------|----|-------|
| 소속 | 직위 | 성명 |
| (주)대룡포장산업 | 이사 | 김 영 재 |

4. 평가자(연구책임자) 확인 :

본인은 평가대상 과제에 대한 연구결과에 대하여 객관적으로 기술하였으며, 공정하게 평가하였음을 확약하며, 본 자료가 전문가 및 전문기관 평가 시에 기초자료로 활용되기를 바랍니다.

| | |
|-----|---|
| 확 약 |  |
|-----|---|

I. 연구개발실적

※ 다음 각 평가항목에 따라 자체평가한 등급 및 실적을 간략하게 기술(200자 이내)

1. 연구개발결과의 우수성/창의성

■ 등급 : 아주우수

- 레이저 가공을 통한 김치 포장재의 가스 투과도 조절 기술 확립에 따른 김치의 유통 과정 중 포장재의 안전성, 김치 맛의 적정성 등 기술 확립
- 김치 제조 기업 등에서 다양한 방법으로 상용화 접촉 중
- 탈취 및 비석유계 필름에 의해 소비자 인식 개선을 통한 상용화 가능성 증대

2. 연구개발결과의 파급효과

■ 등급 : 아주우수

- 김치 제조 기업 등에서 다양한 방법으로 상용화 접촉 중
- 의약품 시장 진출에 가능성 확보를 통해 시장 확대 예상
- 김치 이외의 시장 진출 분야 다양성 확보 (콩나물, 야채 등)

3. 연구개발결과에 대한 활용가능성

■ 등급 : 아주우수

- 국내 김치 유통시장뿐만 아니라 해외 수출 김치 시장 선점 가능
- 타 식품 분야 (야채 및 의약품) 등에 적용 가능성 확대
- 독자적 기술 확보를 통한 시장 선점 가능

4. 연구개발 수행노력의 성실도

■ 등급 : 아주우수

- 본 연구 개발은 크게 세가지 목표를 지님 - 레이저 가공을 통한 가스 투과도 조절 기술, 김치 냄새의 탈취 필름 제조 기술, 비석유계를 이용한 필름 제조 기술
- 주관기관 및 협동 기관은 이들 목표에 이르기 위해 잦은 교류와 협력을 통하여 최적 김치 포장재 필름 기술 개발 완료

5. 공개발표된 연구개발성과(논문, 지적소유권, 발표회 개최 등)

■ 등급 : 아주우수

- 논문: 목표 대비 성과 초과로 인한 실적 우수 (미개제된 논문 포함)
- 지적재산권: 목표대비 성과 초과로 인한 기술 선점
- 발표회 및 홍보: 목표 대비 적정한 성과 달성

II. 연구목표 달성도

| 세부연구목표 (연구계획서상의 목표) | 비중 (%) | 달성도 (%) | 자체평가 |
|---|-----------|------------|--|
| <ul style="list-style-type: none"> 김치 포장용 상용 필름을 이용한 숨 쉬는 필름 제조를 위한 비천공 레이저 가공 기술 개발 비천공 레이저 가공 수, 넓이, 깊이 등 분석을 통한 김치 포장재 내 가스 배기 최적화 상용 필름을 이용한 불량률 감소 및 양산 속도 최적화 | 10 | 100 | <ul style="list-style-type: none"> 상용필름 사용 비천공 레이저 가공 부분의 가스 투과도 $5,000 \pm 1,000$ cc/m²·day 레이저 가공 시 천공률 5/1000 가공 이하 레이저 가공 후 FE-SEM을 통한 형상 분석 실시 |
| <ul style="list-style-type: none"> 비석유계 천연재료인 바이오매스 소재와 범용수지의 그래프트 결합 형성 연구 비석유계 천연재료 함량 증대를 위한 고분산 마스터배치 제조 연구 비석유계 천연재료와 범용수지의 마스터배치 요구물성 평가 연구 | 10 | 100 | <ul style="list-style-type: none"> 범용수지 내 비석유계 천연재료의 분산성 평가 비석유계 천연재료 마스터배치의 물성 평가 |
| <ul style="list-style-type: none"> 기존 무 가공 필름의 김치 포장재 적용 김치 발효에 따른 김치 포장재 내의 대기 조성 및 압력 변화 연구 비천공 레이저 가공 필름으로 포장된 김치의 발효 패턴 연구 탈취제 연구에 필요한 김치 고유 냄새의 구성 성분 파악 및 정량화 연구 | 10 | 100 | <ul style="list-style-type: none"> 김치 포장 내의 시간과 온도에 따른 압력 변화 Headspace Gas Analyser 가스 성분 분석 pH, 젓산, 색도, 염도 등 관찰을 통한 발효 패턴 연구(비천공 가공 필름) |
| <ul style="list-style-type: none"> 김치 포장용 비석유계 천연물질 포함 필름을 이용한 숨 쉬는 필름 제조를 위한 비천공 레이저 가공 기술 개발 비천공 레이저 가공 수, 넓이, 깊이 등 분석을 통한 김치 포장재 내 가스 배기 최적화 탈취제가 코팅된 필름의 비천공 레이저 가공 기술개발 | 15 | 100 | <ul style="list-style-type: none"> 비석유계 천연 물질 필름 사용 비천공 레이저 가공 부분의 가스 투과도 $5,000 \pm 1,000$ cc/m²·day 레이저 가공 시 천공률 5/1000 가공 이하 레이저 가공 후 FE-SEM을 통한 형상 분석 실시 탈취제 코팅 필름의 레이저 가공 기술 개발 |
| <ul style="list-style-type: none"> 김치 포장용 필름 제조를 위한 비석유계 천연재료 마스터배치 최적화 및 필름 제조 기술 연구 김치 포장용 탈취 기능 적합 소재 조사 및 | 10 | 100 | <ul style="list-style-type: none"> 비석유계 천연물질을 포함하는 마스터배치를 이용하여 김치포장용 필름 제조한 필름의 물성평가 탈취기능 코팅용액의 점도, 조성, 코팅 |

| | | | |
|---|------|-----|--|
| 이들의 평가 • 범용 수지 필름에 김치 포장용 탈취 기능 소재의 코팅 기술 개발 | | | 적용 두께 등 평가 • 탈취 성능 평가 |
| • 다양한 천연물질을 이용하여 김치냄새 탈취 성분 물질 발굴 • 탈취제 적용 소재의 냄새 중화도 측정 연구 • 비석유계 천연물질 무 가공 필름의 김치 포장재 적용 김치 발효 특성 연구 | 10 | 100 | • 중화도 측정을 통한 탈취제 성분 성능 평가 • pH, 젓산, 색도, 염도 등 관찰을 통한 발효 패턴(비석유계 천연물질 무가공 필름) • 전자 코를 이용한 탈취 성능 평가 |
| • 비석유계 천연물질 포함 비천공 레이저 가공 필름의 상용화 기술 최적화 및 개발 • 탈취기능 천공 또는 비천공 레이저 가공 필름 제조 기술 개발 • 김치 포장용 비석유계 천연물질 필름의 비천공 레이저 가공 필름의 양산을 위한 시제품 제작 | 15 | 100 | • 비천공 레이저 가공 부분의 가스 투과도 $10,000 \pm 1,000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$, 레이저 가공 시 천공률 5/1000 가공 이하의 최적 공정 규격화 및 기술 개발 • 시제품 생산 및 이들의 김치 포장 적용 |
| • 비석유계 천연재료를 포함하는 비천공 필름 제조를 위한 마스터배치 최적화 및 양산화 • 천연탈취제의 비천공 필름 코팅을 위한 천연탈취제 조성 및 코팅 두께 최적화 • 비석유계 천연재료 마스터배치를 이용한 비천공 필름과 천연탈취제가 코팅된 비천공 필름의 열접착 공정 개발 | 10 | 100 | • 천연 탈취제이용 코팅 두께, 조성 평가 • 비천공 필름의 김치 저장적용을 통한 탈취 기능 평가 • 비석유계 천연재료 마스터배치를 이용한 비천공 필름과 천연탈취제가 코팅된 비천공 필름의 열접착 후 접합강도 평가 |
| • 탈취제 코팅 비석유계 천연물질 가공 필름의 냄새 중화도 측정 • 김치포장 적용을 위한 최적 탈취제 용량 및 형태 최적화 연구 • 개발 포장재를 이용하여 관능평가 등을 통한 포장 김치의 품질 유지 기한 설정 연구 | 10 | 100 | • KFDA의 안전성 평가 합격을 위한 유해물질 용출 평가 • 전자코 분석 및 소비자 평가를 통한 탈취 기능 검증 |
| 합계 | 100점 | 100 | |

III. 종합의견

1. 연구개발결과에 대한 종합의견

- 본 연구 개발은 크게 세가지 목표를 지님 - 레이저 가공을 통한 가스 투과도 조절 기술, 김치 냄새의 탈취 필름 제조 기술, 비석유계를 이용한 필름 제조 기술
- 주관기관 및 협동기관은 본 연구개발 목표를 달성하기 위하여 성실히 과제에 임하였으며, 잦은 교류 및 협력을 통하여 목표를 달성하였음

2. 평가시 고려할 사항 또는 요구사항

- 본 연구개발과제를 통하여 개발된 기술을 바탕으로 국내 김치 제조 기업들의 상용화 요구가 있고, 다양한 접촉을 시도하고 있음
- 본 연구팀은 본 기술 개발 결과물의 최종 유통 안전성 확보를 위해, 타국의 수출용 컨테이너에 김치를 포장하여 적재 및 배송 중이며, 이 결과를 바탕으로 김치 제조 기업에 김치 포장재를 상용화할 계획임
- 이러한 부분을 고려하여 본 연구개발과제의 최종 평가를 당부드림
- 탈취 코팅 기술을 접목은 필름 제조 후 권취에 문제 발생을 고려하여 복합화 필름으로 대체하였음

3. 연구결과의 활용방안 및 향후조치에 대한 의견

- 본 연구개발과제를 통하여 개발된 기술을 바탕으로 국내 김치 제조 기업들의 상용화 요구가 있고, 다양한 접촉을 시도하고 있음
- 본 연구팀은 본 기술 개발 결과물의 최종 유통 안전성 확보를 위해, 타국의 수출용 컨테이너에 김치를 포장하여 적재 및 배송 중이며, 이 결과를 바탕으로 김치 제조 기업에 김치 포장재를 상용화할 계획임
- 타 식품 분야 및 의약품 등의 포장재 적용 기술 확보로 추후 시장 확대 계획

[별첨 3]

연구성과 활용계획서

1. 연구과제 개요

| | | | | |
|-------------------|---|---------|---------|-----------|
| 사업추진형태 | <input checked="" type="checkbox"/> 자유응모과제 <input type="checkbox"/> 지정공모과제 | | 분 야 | 식품 포장 |
| 연구과제명 | 가스투과 제어 및 탈취 기능이 복합화된 김치 포장용 친환경 비천공 필름 개발 | | | |
| 주관연구기관 | (주)대룡포장산업 | | 주관연구책임자 | 김 영 재 |
| 연구개발비 (단위, 천원) | 정부출연 연구개발비 | 기업부담금 | 연구기관부담금 | 총연구개발비 |
| | 750,000 | 250,002 | 0 | 1,000,002 |
| 연구개발기간 | 2014.08.01. ~ 2017.07.31.(3년) | | | |
| 주요활용유형 | <input type="checkbox"/> 산업체이전 <input type="checkbox"/> 교육 및 지도 <input type="checkbox"/> 정책자료 <input checked="" type="checkbox"/> 기타(자체사업화) | | | |
| | <input type="checkbox"/> 미활용 (사유:) | | | |

2. 연구목표 대비 결과

| 당초목표 | 당초연구목표 대비 연구결과 |
|--|--|
| ① 김치의 유통 과정에서 발생하는 가스(CO ₂ 등)의 투과량 제어와 외부로 유출되는 고유 냄새의 제거 기능이 복합화된 김치 포장용 친환경 비천공 필름 개발 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ 비천공 레이저 가공을 통한 김치 포장재의 가스 투과도 조절 기술 확보 및 김치 고유 냄새 제거 기능의 친환경 포장 필름 개발 완료 |
| ② 비천공 레이저 가공기술을 이용한 김치 포장용 탈취 기능이 부여된 숨 쉬는 친환경 필름 개발 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ 비천공 레이저 가공을 통한 김치 포장재의 가스 투과도 조절 기술 확보 ▪ 탈취 기능의 김치 포장재 필름 제조 기술 확보 ▪ 비석유계 필름 도입 김치 포장재 기술 확보 |
| ③ 비석유계 천연재료를 포함하는 저가형 소재 및 김치의 이취 방지 시스템 개발 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ 탈취 기능의 김치 포장재 필름 제조 기술 확보 ▪ 비석유계 필름 도입 김치 포장재 기술 확보 |
| ④ 김치 이취성분 탈취물질 발굴 및 친환경 비천공 필름의 김치 적용 최적화 연구 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ 비천공 레이저 가공 필름의 김치 적용 시험 완료 ▪ 탈취 기능 필름의 김치 냄새 제거 성능 분석 완료 |

* 결과에 대한 의견 첨부 가능

3. 연구목표 대비 성과

| 성과 목표 | 사업화지표 | | | | | | | | | | 연구기반지표 | | | | | | | | |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|------------------|---------------|---------|--------------|------------------|----------|----------|------------------|------------------|--------------------|
| | 지식 재산권 | | | 기술 실시 (이전) | | 사업화 | | | | | 기술 인증 | 학술성과 | | | 교육 지도 | 인력 양성 | 정책 활용-홍보 | | 기 타 (포 상) |
| | 특 허 출원 | 특 허 등록 | 품 종 등록 | 건 수 | 기 술 료 | 제 품 화 | 매 출 액 | 수 출 액 | 고 용 창 출 | 투 자 유 치 | | 논문 | | 학 술 발 표 | | | 정 책 활 용 | 홍 보 전 시 | |
| | | | | | | | | | | | | SC I | 비 SC I | | | | | | |
| 단위 | 건 | 건 | 건 | 건 | 백만원 | 백만원 | 백만원 | 백만원 | 명 | 백만원 | 건 | 건 | 건 | 건 | 명 | 건 | 건 | 건 | |
| 가중치 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 최종목표 | 2 | 2 | | | | 3 | | | | | 4 | 1 | | 6 | | 9 | | 2 | |
| 연구기간 내 달성실적 | 4 | 1 | | 2 | 24. 2 | 1 | 5.7 5 | | | | 3 (+2) | 2 | | 10 | 2 | 11 | | 4 | 3 |
| 달성율(%) | 200 | 50 | | | | 33. 3 | | | | | 75 | 200 | | 167 | | 122 | | 200 | |

가. 지식재산권

지식재산권[발명특허, 실용신안, 의장, 상표, 규격], **신품종, 프로그램개발** 등으로 구분하고, 세부적으로 전부(건별로) 기록하며, 국외인 경우 반드시 국명을 기록합니다]

| 구 분 | 지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재) | 국 명 | 출원 | | | 등 록 | | | 기 타 |
|--------|---|--------|-----------------|-----------------|---------------------|-------------|-----------------|------|--------|
| | | | 출원인 | 출원일 | 출원번호 | 등록인 | 등록일 | 등록번호 | |
| 발명특허 | 김치포장 부풀음 방지방법 | 대한민국 | 세계김 치연구 소 | 2015.05. 22. | 10-2015-0 071814 | | | | |
| 발명특허 | 산소투과 방지와 가스배출 기능을 구비한 포장지용 필름 | 대한민국 | 대룡포 장산업 | 2016.03. 08 | 10-2016-0 027658 | | | | |
| 발명특허 | 산소투과 방지와 가스배출 기능을 구비한 포장지용 필름 제조방법 | 대한민국 | 대룡포 장산업 | 2016.03. 08 | 10-2016-0 027659 | | | | |
| 발명특허 | 탈취능이 부여된 마스터배치 및 이 를 사용한 필름의 제조방법 | 대한민국 | 세계김 치연구 소 | 2016.05. 17. | 10-2016-0 060163 | 세계김치 연구소 | 2017.01 .31. | | |

나. 논문게재 및 학술회의 발표

(1) 논문게재 :

| No | 논문명 | 학술지명 | 주저자명 | 호 | 국명 | 발행기관 | SCI여부 (SCI/비SCI) | 게재일 | 등록번호 |
|----|---|----------------------------------|----------|-----------------------|----|--------------------------|---------------------|----------|------|
| 1 | Water-vapor permeability, morphological properties, and optical properties of variably hydrolyzed poly(vinyl alcohol)/linear low-density polyethylene composite films | Kor. J. chem. Eng. | 황기섭 | 34 | 한국 | Springer | SCI | 2017.02. | |
| 2 | Use of laser-etched pouches to control the volume expansion of kimchi packages during distribution: Impact of packaging and storage on quality characteristics | Journal of Food Science | 이현규, 유승란 | 82(8):1876-1884 | 미국 | Wiley (John wiley&S ons) | SCI | 2017.08. | |
| 3 | Preparation and properties of sodium bicarbonate incorporated LDPE films with deodorizing function for kimchi packaging | Packaging Technology and Science | 정수연, 유승란 | DOI: 10.1002/pts.2333 | 미국 | Wiley (John wiley&S ons) | SCI | 2017.09. | |
| 4 | Kimchi packaging Technology: an overview | 한국포장학회지 | 정수연, 유승란 | Vol. 22, No. 3 1~7 | 한국 | 한국포장학회 | 등재후보지 | 2016.12. | |
| 5 | The packaging of dairy products | 식품저장과 가공산업 | 유승란 | Vol. 22, No. 2 | 한국 | 한국식품저장유통학회 | 비SCI | 2016.11. | |
| 6 | Physicochemical analysis of linear low-density polyethylene composite films containing | Kor. J. chem. Eng. | 황기섭 | minor revision | 한국 | | | | |

| | | | | | | | | | |
|---|---|----------------------------------|-----|-----------|----|--|--|--|--|
| | chemically treated rice husk | | | | | | | | |
| 7 | Deodorizing effect of films induced hydroxyl ion materials for Kimchi Packaging | Packaging Technology and science | 황기섭 | submitted | 미국 | | | | |

(2) 국내 및 국제 학술회의 발표

| 국내 및 국제 학술회의 발표 (학술회의명을 세부적으로 전부(건별로) 기록하고, 국외인 경우 반드시 국명을 기록. 본 연구과제의 수행결과로 발표한 것만 기재합니다.) | | | | | |
|---|------------------------------|--|--------------------|--------------|------|
| 번호 | 회의명칭 | 발표자 | 발표일시 | 장소 | 국명 |
| 1 | 한국고분자학회 2015년도 춘계 학술대회 | 황기섭, 박희영, 이준영, 정세민, 권혁준 | 2015년 4월 10일 | 대전컨벤션 센터 | 대한민국 |
| 2 | 2015 한국공업화학회 춘계 학술대회 | 황기섭, 이준영, 박희영, 박재중, 정세민, 권혁준 | 2015년 5월 1일 | 부산 벅스코 | 대한민국 |
| 3 | Nano Korea 2015 Symposium | Kiseob Hwang, Hee Young Park, Jae Jung Park, Hyuk Yun Kwon, Se Min Jeong, Ju-Young Lee | 2015년 7월 1일 ~3일 | 서울 엑스코 | 대한민국 |
| 4 | 한국포장학회 | 송혜연, 이상일, 황기섭, 이준영, 김영재, 김영환, 유승란 | 2015년 4월 23일 | 일산 Kintex | 대한민국 |
| 5 | 한국산업식품공학회 | 이혜진, 송혜연, 한용수, 유승란 | 2015년 5월 8일 | 세종대학교 | 대한민국 |
| 6 | 한국산업식품공학회 | 조경래, 이혜진, 한용수, 유승란 | 2015년 5월 8일 | 세종대학교 | 대한민국 |
| 7 | 2015 한국공업화학회 추계 총회 및 학술대회 | 권혁준 | 2015.11.05. | 제주, ICC | 대한민국 |
| 8 | (사)한국포장학회 | 정수연, 유승란 | 2016.04.28. | 일산 킨텍스 | 대한민국 |
| 9 | 한국식품영양과학회 | 정수연, 유승란 | 2016.10.04 | 제주, ICC | 대한민국 |
| 10 | 2017 한국공업화학회 춘계 학술대회 | 황기섭, 유승란, 이현규 | 2017.05.12. | 김대중 컨벤션센터 | 대한민국 |

다. 기술거래 및 기술료

| 기술거래(이전) | | | | | |
|----------|----------|------------------|---------------|--------------|---------------------------|
| 번호 | 기술이전 유형 | 기술실시계약명 | 기술실시 대상기관 | 기술실시 발생일자 | 기술료 (당해연도 발생액) |
| 1 | 국내 전용실시권 | 김치포장 부풀음 방지방법 | 대룡포장산업 (주) | 2015.12.14. | 정액 13,200천원 (V.A.T.포함) |
| 2 | 통상 실시권 | 탈취능을 갖는 포장소재 | (주)싱싱캔 | 2017.04.18 | 정액11,000천원 (V.A.T.포함) |

라. 교육 및 지도활동 내역

| 교육 및 지도활동 내역 | | | | |
|--------------|--------------------------------|--------|---|------|
| 번호 | 교육명 | 교재명 | 주요내용 | 활동년도 |
| 1 | 공압출 합지 공정 과 Dry 합지 공정 지도 | 교재명 없음 | (주)대룡포장산업의 합지 장비 도입으로 이와 관 련된 기술 지도 실시 | 2014 |
| 2 | 김치 포장 종류 및 수지 선정 방법 지 도 | 교재명 없음 | (주)광주김치 감칠배기에 서 김치 제조 공정 견학 후 김치 종류 및 양에 따른 포장재 선정에 대 한 기술 지도 | 2015 |

마. 사업화

| 기술사업화 | | | | | | | | |
|-------|-----------------|--------------------------------------|-----------|-----------|------------|-----------|----------|------------|
| 번호 | 제품(상품)명 | 제품(상품)설명 | 활용 업체명 | 사업화 여부 | 매출 발생여부 | 제품 매출액 | 고용 창출 | R&D 기여율 |
| 1 | 투과도 제어 김치포장제 | 비천공 레이저 가공 가스 투과 제어 김치 포장 제 | 울진로하스 | 사업화 | 발생 | 5.75 | | 80 |

바. 인력활용/양성

| 연구인력 활용/양성 성과 | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|------------|------|---------|----|----|----|----|---|-----|-----|-----|-----|----|
| 번호 | 분류 | 기준년도 | 인력양성 현황 | | | | | | | | | | |
| | | | 학위별 | | | | 성별 | | 지역별 | | | | |
| | | | 박사 | 석사 | 학사 | 기타 | 남 | 여 | 수도권 | 충청권 | 영남권 | 호남권 | 기타 |
| 1 | 연구인력 활용 | 2015 | | 1 | 3 | | 4 | | | 4 | | | |
| | | 2016 | | 1 | 2 | | 3 | | | 3 | | | |
| | | 2017 | 1 | 3 | | | 4 | | | 4 | | | |

사. 홍보/전시

(1) 홍보실적

| 홍보실적(신문, 방송, 저널 등) | | | | |
|--------------------|------|-----------|-----------------------------------|------------|
| 번호 | 홍보유형 | 매체명 | 홍보내용 | 홍보일자 |
| 1 | 신문 | 동아일보 외 8건 | 세계김치연구소, '김치 포장 부풀음 방지 기술' 본격 상용화 | 2016.12.06 |
| 2 | 신문 | 중앙일보 외 9건 | 세계김치연구소, 포장 용기로 김치 냄새 잡는다 | 2017.05.19 |

(2) 전시회 등 참여

| 전시회 등 참여(전시회, 박람회, 제품설명회 등) | | | | | |
|-----------------------------|-----|-------------|----------------|---------|------|
| 번호 | 유형 | 행사명 | 전시품목 | 장소 | 활용년도 |
| 1 | 전시회 | 국제포장전시회 | 가스 투과성 김치 포장재 | 일산 킨텍스 | 2016 |
| 2 | 전시회 | 한국식품과학회 전시회 | 가스투과 탈취 김피 포장재 | 제주, ICC | 2017 |

아. 기타

(1) 포상 및 수상 실적

| 포상 및 수상실적 | | | | | |
|-----------|------------------|--------------------------------|-------|-------------|---------|
| 종류 | 포상명 | 포상 내용 | 포상 대상 | 포상일자 | 포상기관 |
| 포상 | 중소기업지원상 | 중소기업이 직면하는 기술·경영적 현장 애로 해결 지원 | 유승란 | 2015.12.30 | 세계김치연구소 |
| 포상 | 지식재산권상(기술이전) | 연구 개발 및 상품화를 위한 지식재산권(기술이전) 수행 | 유승란 | 2015.12.30. | 세계김치연구소 |
| 포상 | 학술대회 포스터 부문 최우수상 | 학술대회 포스터 부문 최우수상 | 정수연 | 2016.04.28. | (사)포장학회 |

4. 핵심기술

| 구분 | 핵심기술명 |
|----|------------------------------|
| ① | 가스 투과도 조절이 가능한 비천공 레이저 가공 기술 |
| ② | 비석유계 물질을 이용한 필름 제조 기술 |
| ③ | 천연 소재를 활용한 탈취 필름 제조 기술 |

5. 연구결과별 기술적 수준

| 구분 | 핵심기술 수준 | | | | | 기술의 활용유형(복수표기 가능) | | | | |
|-------|---------|-------|---------|------------|------------|-------------------|-------------|---------|-------|----|
| | 세계 최초 | 국내 최초 | 외국기술 복제 | 외국기술 소화·흡수 | 외국기술 개선·개발 | 특허 출원 | 산업체이전 (상품화) | 현장으로 해결 | 정책 자료 | 기타 |
| ①의 기술 | | √ | | | | √ | | | | |
| ②의 기술 | | | | | √ | | | √ | | |
| ③의 기술 | | | | | | √ | √ | | | |

* 각 해당란에 v 표시

6. 각 연구결과별 구체적 활용계획

| 핵심기술명 | 핵심기술별 연구결과활용계획 및 기대효과 |
|-------|--|
| ①의 기술 | <ul style="list-style-type: none"> 김치의 국내 유통 및 수출 유통 과정 중 발생하는 가스를 투과시켜 부풀어 오름 현상 방지를 통해 소비자 만족도 증대 타 식품군 및 의약품의 접목 가능한 기술 개발을 통한 시장 확대 계획 |
| ②의 기술 | <ul style="list-style-type: none"> 비석유계를 활용한 탄소 배출 감소 및 소비자 인식 개선 효과 |
| ③의 기술 | <ul style="list-style-type: none"> 김치 고유의 냄새 제거를 통한 소비자 인식 개선 및 타 식품군 적용 가능성 확보 |

7. 연구종료 후 성과창출 계획

| 성과목표 | 사업화지표 | | | | | | | | | | 연구기반지표 | | | | | | | | |
|----------------|--------|------|-----------|----|------|-----|------|-----|------|------|--------|---------|---------|------|------|----------|------|---------------|-------|
| | 지식 재산권 | | 기술실시 (이전) | | 사업화 | | | | | 기술인증 | 학술성과 | | | 교육지도 | 인력양성 | 정책 활용·홍보 | | 기타 (타 연구활용 등) | |
| | 특허출원 | 특허등록 | 품종등록 | 건수 | 기술료 | 제품화 | 매출액 | 수출액 | 고용창출 | | 투자유치 | 논문 SC I | 논문 SC I | | | 논문 평균 IF | 학술발표 | | 정책 활용 |
| | 건 | 건 | 건 | 건 | 백만원 | 건 | 백만원 | 백만원 | 명 | 백만원 | 건 | 건 | 건 | 건 | 명 | | | | |
| 가중치 | 10 | 10 | | 10 | | 40 | | | | | | | 10 | | 10 | | 10 | | |
| 최종목표 | 2 | 2 | | | | 3 | | | | | 4 | 1 | | 6 | | 9 | | 2 | |
| 연구기간내 달성실적 | 4 | 1 | | 2 | 24.2 | 1 | 5.75 | | | | 3 (+2) | 2 | | 10 | 2 | 11 | | 4 | 3 |
| 연구종료 후 성과창출 계획 | | 1 | | | | 2 | | | | | 1 | | | | | | | | |

8. 연구결과의 기술이전조건(산업체이전 및 상품화연구결과에 한함)

| 핵심기술명 ¹⁾ | 김치포장부풀음 방지방법 | | |
|--------------------------|---|-----------------------|----------|
| 이전형태 | <input type="checkbox"/> 무상 <input checked="" type="checkbox"/> 유상 | 기술료 예정액 | 12,000천원 |
| 이전방식 ²⁾ | <input type="checkbox"/> 소유권이전 <input checked="" type="checkbox"/> 전용실시권 <input type="checkbox"/> 통상실시권 <input type="checkbox"/> 협의결정 <input type="checkbox"/> 기타() | | |
| 이전소요기간 | 3 개월 | 실용화예상시기 ³⁾ | 2016.12 |
| 기술이전시 선행조건 ⁴⁾ | 기술지도 진행 중 | | |

| 핵심기술명 ¹⁾ | 탈취능을 갖는 포장소재 | | |
|--------------------------|---|-----------------------|----------|
| 이전형태 | <input type="checkbox"/> 무상 <input checked="" type="checkbox"/> 유상 | 기술료 예정액 | 25,000천원 |
| 이전방식 ²⁾ | <input type="checkbox"/> 소유권이전 <input type="checkbox"/> 전용실시권 <input checked="" type="checkbox"/> 통상실시권 <input type="checkbox"/> 협의결정 <input type="checkbox"/> 기타() | | |
| 이전소요기간 | 3 개월 | 실용화예상시기 ³⁾ | 2018.4 |
| 기술이전시 선행조건 ⁴⁾ | 기술지도 진행 중 | | |

- 1) 핵심기술이 2개 이상일 경우에는 각 핵심기술별로 위의 표를 별도로 작성
- 2) 전용실시 : 특허권자가 그 발명에 대해 기간·장소 및 내용을 제한하여 다른 1인에게 독점적으로 허락한 권리
 통상실시 : 특허권자가 그 발명에 대해 기간·장소 및 내용을 제한하여 제3자에게 중복적으로 허락한 권리
- 3) 실용화예상시기 : 상품화인 경우 상품의 최초 출시 시기, 공정개선인 경우 공정개선 완료시기 등
- 4) 기술 이전 시 선행요건 : 기술실시계약을 체결하기 위한 제반 사전협의사항(기술지도, 설비 및 장비 등 기술이전 전에 실시기업에서 갖추어야 할 조건을 기재)