

최 종  
연구보고서

다기능성 무기질 재료를 함유한 고품질 안전성  
포장재 개발 및 활용에 관한 연구

Development and Application of Packaging Film  
Containing Multi-functional Inorganic Material

연구 기관

서울 대학교

농 립 부

## 제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “다기능성 무기질 재료를 함유한 고품질 안전성 포장재 개발 및 활용에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2004년 9월 일

주관연구기관명 : 서울대학교

총괄연구책임자 : 박 중 신

세부연구책임자 : 박 중 신

연 구 원 : 나 성 기

연 구 원 : 이 기 훈

연 구 원 : 김 대 현

협동연구기관명 : 수원대학교

협동연구책임자 : 정 용 찬

협동연구기관명 : 원예연구소

협동연구책임자 : 정 대 성

참 여 기 업 : 에덴산업

참여기업대표 : 이 혁 훈

# 요 약 문

## I. 제 목

다기능성 무기질 재료를 함유한 고품질 안전성 포장재 개발 및 활용에 관한 연구

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

적절한 무기질 재료를 선택하고 이의 표면을 개질하여 선택적 기체 흡착, 악취제거, 습도조절, 항균, 산화방지, 향기발산 등의 기능을 갖는 기능성 농산물 포장재료를 개발하는 것을 목적으로 한다. 우리나라의 영세한 농가의 입장을 고려할 때 관리비용이 많이 필요한 CA (controlled atmosphere) 저장시설 등은 바로 적용이 곤란하므로, 본 연구에서와 같이 기능성 포장재료를 이용한 유통기간의 연장만으로도 상당한 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대되므로 이의 개발이 필요하다. 또한 선도유지 포장재료가 개발된다면, 20~45%인 우리나라의 농산물 수확 후 중량감모율을 선진국 수준인 20% 이하로 줄여서 자원절약, 쓰레기 발생량 감소, 농가 소득증대로 이어질 수 있다.

## III. 연구개발 내용 및 범위

### 1 차 년도 개발내용

- ① 무기질 첨가물 재료의 선정 및 표면 개질
- ② 시제품에 대한 기계적, 형태학적 성질 분석
- ③ 시제품 필름 구조 및 열분석
- ④ 기능성 필름의 가스제거 기능 측정
- ⑤ 성능평가 방법 확립 및 일반 포장재와의 비교 분석

### 2차년도 개발내용

- ① 무기질의 종류 및 함량 변화에 따른 선도유지기능 기초자료 정립
- ② 기능성 함유 포장재 제조 및 성능 검사
- ③ 시제품에 대한 원예산물 포장 실증실험 실시
- ④ 기능성 필름의 가스제거 기능 측정

## IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

시제품들은 농가 및 연구소의 실증시험을 거쳐 대상 작목에 따른 특성에 따라 적용.

## SUMMARY

### I. Title

Development and application of high-quality and reliable packaging film containing multi-functional inorganic material

### II. Objective and necessity

Our research is aimed at the development of special produce packaging films having such functions as selective gas-absorption, bad odor-removal, moisture control, antiseptic, anti-oxidant, and odor-evaporation by using surface-modified inorganic material. Because the CA (controlled atmosphere) storage facility is not practical in consideration of high expense, the functional packaging film that can maintain, for a longer period, the freshness of produce under normal atmosphere condition needs to be developed. Such packaging film can reduce the waste percentage of produce after harvest from 20-45 % to 20 %, a developed country level, thus resulting in the effects such as material saving, waste reduction, and high income of farmer.

### III. Research area

First year research area

- ① Selection of inorganic and surface modification
- ② Mechanical and morphology test of films
- ③ Thermomechanical analysis of films
- ④ Comparison with PE films

Second year research area

- ① Effect of different inorganics on the film function
- ② Preparation of functional film and test
- ③ Produce packaging experiment
- ④ Gas-absorption test of films

### IV. Future plan

The developed films, depending on the target produce, are planned to be tested by other researchers and farmers.

# CONTENTS

Chapter 1. Introduction	6
1. Objective	6
2. Importance of the research	6
3. Research area	10
Chapter 2. Related technologies	14
1. Technological trend	14
2. Weak points	16
3. Prospect	16
Chapter 3. Results	18
1. Principles and Methods	18
2. First year results	25
Division 1	25
Division 2	36
Division 3	51
3. Second year results	56
Division 1	63
Division 2	90
Division 3	118
4. Conclusions	
Chapter 4. Achievement of research goal and contribution to packaging area	120
Chapter 5. Future plan	121
Chapter 6. Recent foreign technological developments	122
Chapter 7. References	124
Chapter 8. Publication	126

## 목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	6
제 1 절 연구개발의 목표	6
제 2 절 연구개발의 필요성	6
제 3 절 연구개발의 범위	10
제 2 장 국내외 기술개발 현황	14
제 1 절 국내외 기술동향	14
제 2 절 현 기술상태의 취약점	16
제 3 절 앞으로 전망	17
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	18
제 1 절 연구의 내용 및 방법	18
제 2 절 1차 년도 연구수행 내용 및 결과	25
1. 제 1 세부과제	25
2. 제 1 협동과제	36
3. 제 2 협동과제	51
제 3 절 2 차년도 연구수행 내용 및 결과	56
1. 제 1 세부과제	56
2. 제 1 협동과제	63
3. 제 2 협동과제	90
제 4 절 종합결론	118
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	120
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	121
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	122
제 7 장 참고문헌	124
제 8 장 연구실적	126

## 제 1 장 연구개발과제의 개요

### 제 1 절 연구개발의 목표

적절한 무기질 재료를 선택하고, 이의 표면을 개질하여 선택적 기체 흡착, 악취제거, 습도조절, 항균, 산화방지, 향기발산 등의 기능을 갖는 기능성 농산물 포장재료를 개발하는 것을 목표로 한다.

### 제 2 절 연구개발의 필요성

#### 1. 기술적 측면

포장 산업에는 지류, 합성수지, 금속, 도자기 등이 이용되고 있으며, 이 중에서 합성수지 포장이 약 40%를 점유하고 있는데, 이는 합성수지의 우수한 물리적 특성에 기인한다. 합성수지 중 농업용으로 많이 쓰이는 LDPE의 생산량은 2000년 기준으로 약 1,600톤이고 소비량은 약 800톤인데, LDPE의 소비가 경기에 따라 민감하게 늘어나기 때문에 반드시 생산이 과잉이라고 판단하기는 어려우나 과거 과잉 생산되는 양은 주로 중국 등지로의 수출에 의존하였다. 한편, 합성수지 포장재의 원재료는 주로 대기업에서 생산되는 반면, 포장필름은 중소기업 고유업종으로 전국에 산재한 소규모 중소기업에서 각각 생산되기 때문에 품질의 향상은 기대하기가 어려우며, 본 연구에서와 같은 기능성 포장필름의 개발 여력이 거의 없는 실정이다. 따라서 기존의 포장필름 시장 확대, 피포장물의 보호, 기초 포장기술의 확보 측면뿐만 아니라, 요즘과 같은 외국산 수입 농산물과의 자유경쟁체계에서 한국산 농산물의 대외 경쟁력을 제고하기 위해서는 품질 및 상품적인 가치에서 우위를 차지하여야 하므로 저장성 및 상품성을 증진시킬 수 있는 저장 및 유통기술의 개발이 필요하다. 현재 과채류 등은 수확기에만 집중적으로 출하되어 낮은 가격으로 판매되고 있으며, 비수확기에는 소비자에게 고가로 공급되며 보관방법이 낙후되어 변패되기가 쉽기 때문에 포장기간을 연장시킬 수 있는 기능성 포장재료의 개발이 요구되고 있다. 따라서 우리나라의 여건상 저렴하고 단순한 처리저장기술을 개발하여 산지농가에 보급 활용케 함으로써 과채류의 수확시기나 유통수에 상관없이 년 중 내내 신선도를 유지한 과채류를 공급할 수 있는 기술이 시급히 요

구되는 상황이 도래하고 있다.

본 연구에서는 피포장물 중에서 농산물의 선도유지기능을 갖는 기능성 포장필름의 개발에 중점을 두도록 하고자 한다. 농산물의 신선한 저장 및 포장을 위해서 대사 메카니즘을 간략히 살펴보면 다음과 같다. 대부분의 신선 농산물은 수확 후에도 살아 있는 유기체로서 물질대사와 일반 생리작용을 환경조건에 적합하게 진행하면서 조직의 성장과 발육을 계속 진행하는데, 이러한 대사작용은 농산물의 품질변화를 일으키는 주요한 요인이 되기 때문에 과채류의 신선도를 유지하기 위해서는 이러한 요인들의 조절이 반드시 필요하다. 구체적으로 신선도에 영향을 미치는 인자로는 온도, 습도, 산소 농도, 이산화탄소 농도, 기계적 진동이나 충격, 병원성 미생물, 빛 등을 들 수 있다. 이 중 온도는 호흡 속도에 영향을 주는 수확 후 손쉽게 조절할 수 있는 가장 중요한 인자 중의 하나로 저온 유통시 냉해를 받는 일부 과채류도 있지만 일반적으로는 적정 저온에서 유지되는 것이 매우 유리하며, 초기의 신선도를 유지하기 위해서는 가능한 수확 후 빨리 예냉시키는 것이 유리하다. 과채류의 수분함량은 80~95% 정도인데, 그 내부는 수분으로 포화되어 있지만 이를 둘러싼 공기는 건조하여 과채류의 수분이 쉽게 증발되어 표면이 시들시들해 지고, 조직감도 떨어지며, 무게가 감소되어 상품성이 크게 감소되기 때문에 신선도 유지를 위해서는 주변의 상대습도를 과채류 내부와 비슷하게 유지시켜 주는 것이 필요하다. 또한 포장재 내부의 공기 조성을 일정비율로 조절하여 호흡의 속도를 늦춰 대사 및 노화작용을 억제하기도 하는데, 이러한 CA (controlled atmosphere) 저장은 선진국에서 사과 등의 장기저장에 이미 사용되고 있다. CA 저장을 위한 적정 환경 기체 조성비는 과채류의 종류와 품종에 따라 차이가 있는데, 이러한 환경조건을 적절히 조절하여 여러 가지 생리장해를 감소시킬 수 있는 반면에 시설비 및 유지비의 부담이 크고, 일단 적정 기체조성을 갖는 환경조건을 갖추고 나면 저장고를 자주 열어 저장물의 품질상태를 확인하는 것에 어려움이 있다. 따라서, 이와 유사한 MA (modified atmosphere) 효과를 과채류의 개별포장에 적용할 수 있는 연구도 많이 진행되고 있다. MA 저장의 원리는 농산물 자체의 호흡 작용을 통한 산소 농도의 감소 및 이산화탄소 농도의 증가로부터 자체적으로 호흡을 억제하고 양분의 분해를 억제하여 좀 더 오랜 기간 선도를 유지하게 한다. 예를 들면, 개별 포장하는 과채류의 종류와 수량에 맞도록 적당한 두께의 필름을 사용하여 수동적으로 환경기체를 조절하여 간이 CA 혹은 MA 효과를 나타내는 방법이 알려져 있으며, 현재는 MA 효과를 한층 더 높이기 위해 산소와 이산화탄소를 선택적으로 투과시키는 포장재의 개발이 진행되고 있다. 그러나, 이런 방법에 있어서 필름 내부의 기체조성은



주위 온도에 매우 민감하게 영향을 받기 때문에 상당한 주의를 요한다. 따라서, 관리 비용이 많이 필요한 CA(controlled atmosphere) 저장시설 등은 우리나라의 영세한 농가의 입장을 고려할 때 바로 적용이 곤란하며, 본 연구에서와 같은 기능성 포장재료를 이용한 유통기간의 연장만으로도 상당한 효과를 기대할 수 있다고 판단된다.

한편, 농산물의 호흡작용 결과 생성된 수분과 증산작용으로 세포 조직 내에서 발산된 수분들이 포장내의 습도를 매우 습한 조건으로 변화시키기 때문에 농산물의 수분이탈에 따른 위조현상이나 감모율을 억제하는 효과는 있으나, 수분이 과하게 되면 부패세균의 번식을 초래하거나 피포장물 내부의 에틸렌가스의 발산을 촉진시켜 노화를 촉진시키기도 하기 때문에 습도조절기능 또한 포장재 자체가 갖추어야 할 중요한 기능 중에 하나이다. 이러한 MA 포장기술은 범용성, 경제성, 편의성 등의 측면에서 우수한 장점을 발휘하나 선도유지효과에는 어느 정도의 한계를 지니고 있는 실정이다.

농산물은 숙성에 따라 이미 언급한 에틸렌 가스를 방출하는데, 에틸렌은 거의 모든 식물의 성장이나 발육에 여러 가지 영향을 미치기 때문에 하나의 식물 호르몬으로 인정받고 있다. 이러한 에틸렌이 식물체에 미치는 가장 대표적인 영향은 조직의 노화 현상을 촉진하는 것으로 신선도가 요구되는 농산물의 경우 에틸렌은 반드시 흡수 제거되어야 한다. 현재까지 에틸렌 가스를 제거하기 위해서 다공질의 응회석, 제오라이트, 실리카 등의 무기물이나 과망간산 칼륨, 브롬 화합물, 활성탄 재료가 주로 이용되어 왔으며, 이와 더불어 녹두 단백질, 노송 추출물(히노키치올) 등도 에틸렌 생성 억제효과가 있는 물질로 알려져 왔다. 그러나, 농산물의 신선도 유지에는 많은 인자가 관련되어 있고 농산물의 종류에 대한 조건이 각기 다르기 때문에 최근에는 각종 선도유지 기능을 조합한 시스템을 통하여 새로운 기능을 추구하고 있다. 농산물 포장용 필름 분야에서도 최근 기능성 포장재료를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 여기에는 신선도 유지, 선택 투과성, 전자렌지적성, 고차단성, 항균성, 흡수, 흡습성 등의 기능성이 포함되며, 특히 최근 주목받고 있는 신선도 유지 포장재로 야채, 과일용으로는 에틸렌, 암모니아 등에 대한 흡착기능을 갖는 포장재가 주로 사용되고 있으며, 이들 또한 야채, 과일, 식품의 종류에 따라 구별되어 사용되고 있다. 최근 들어 유기물질과 무기물질이 혼합된 유무기 복합재료에 대한 연구가 여러 분야에서 활발히 진행되고 있는데, 이는 유기물과 무기물들의 장단점에 대한 시너지효과를 통하여 더욱 향상된 기능성을 얻고자 하는 취지에서 나타나게 되었다. 이런 관점에서 본 연구개발도 유기물인 포장필름에의 무기질 재료의 첨가를 통한 기능성 부여기술이라고 할 수 있는데, 이에는 포장필름 가공시 필요한 높은 온도, 기계적 충격, 공기중 산화에 대한 안정성 등을 고려한 적절한 무기질

재료의 선택이 필수적이다. 또한 기능성을 발휘하는 물질들은 포장 필름과 잘 용화될 수 있도록 충분히 작은 입자의 크기(마이크론 수준)와 밀도, 표면의 극성, 열안정성, 공극의 크기 등을 가져야 하며, 재질에 따라 표면의 극성, 공극의 크기 등을 고려하여 선도유지기능 외에 용도에 따른 열고자 하는 기능, 예를 들면 냄새저감, 향기발산, 기체투과도 조절, 분자의 방출속도 조절 등에 탄력적으로 이용될 수 있다.

## 2. 경제·산업적 측면

농산물의 생산량은 기후의 변화에 크게 영향을 받는 반면 소비량은 연중 꾸준히 발생하기 때문에, 농산물 가격의 등락이 극심하여 농산물 저장의 필요성이 일찍이 대두되었다. 그러나, 현재 우리나라 농촌의 실정으로 볼 때 대부분의 농가가 저장기술이 부족하여 농산물 수급 및 가격안정에 큰 문제가 되고 있으며, 어떻게 저장을 해야 농산물이 원래 갖고 있던 영양분을 잃지 않고 생산되었을 당시의 형태와 신선도를 유지할 수 있는가 하는 것이 저장의 중요한 과제이다. 농산물 특히 과채류는 수확 후 저장 중에 호흡작용, 증산작용 등의 생리작용 뿐만 아니라 곰팡이를 비롯한 식물병리미생물의 오염 및 성장으로 부패현상을 일으키고, 과채류 자체의 경도가 저하되면, 수분, 비타민, 유기산, 당분, 색소함량 등이 떨어져서 제값을 받을 수 없게 된다. 최근 언론매체의 홍보효과로 과채류의 소비가 계속적으로 증가하고, 시설 원예의 발달로 생산량이 늘어가고 있는 상황에서 저온 저장시설이 제대로 갖추어져 있지 않은 농촌실정 때문에 매년 수확기에 일시적으로 홍수 출하되는 많은 양의 과채류를 병충해로 폐기처분 하거나 변패되기 전에 낮은 가격으로나마 수확 즉시 신속하게 판매처리 해야 할 어려움에 직면하고 있다. 따라서 저렴하면서도 간편한 처리저장기술을 개발하여 산지농가에 보급 활용케 함으로써 과채류의 수확시기나 횟수에 상관없이 년 중 내내 신선도를 유지한 과채류를 공급할 수 있는 기술이 시급히 요구되는 상황이 도래하고 있다. 그러나, 관리비용이 많이 필요한 CA 저장시설 등은 영세한 농가의 입장을 고려할 때 바로 적용이 곤란하며, 본 연구에서와 같이 기능성 포장재료를 이용한 유통기간의 연장만으로도 상당한 효과를 기대할 수 있다. 또한 포장재료를 이용한 병해충 발생 처리기술의 실용화에 따른 내수 및 수출 유통에 파급효과가 클 것으로 판단된다. 우리나라 농산물의 수확 후 중량 감모율은 20~45% 선으로 이를 선진국 수준인 20% 이하로 줄인다면 자원절약, 쓰레기 발생량 감소, 농가 소득증대로 이어져 산업전반에 경쟁력을 제고시킬 수 있게 된다.

### 3. 사회·문화적 측면

날로 소득수준이 높아짐에 따라 농산물의 안정성, 신선도, 건강유지기능 등에 대한 인식이 제고되고, 육류보다는 과채류의 소비가 늘어나면서 소비자의 선택기준도 점점 높아져 우수한 농산물의 보관 및 포장방법이 이제는 시급히 개발되어야 할 단계에 와 있다. 그러나 아직도 포장 기술수준은 단순히 물품을 포장하는 낮은 단계에 머물고 있고, 첨단 기능성포장재료들은 수입에 의존하고 있으나 가격이 비싸서 실용화되지는 못하고 있는 실정이다. 따라서 원천기술의 개발로 기능성 포장재의 개발이 이루어진다면 낮은 가격으로 상품화되어 농산물의 안전한 보관 및 수송으로 농산물의 인식 개선, 소비자 만족, 이로 인한 삶의 질 향상으로 이어질 수 있으리라 생각된다. 또한 유통과정 중 쉽게 변질되는 농산물은 국민건강증진을 위해서라도 반드시 개발되어야 한다고 생각된다. 기능성 첨가물로서는 주로 국내에 매장이 확인되고 있는 재료를 사용함으로써 국내 부존자원 개발로 인한 지역 경제 활성화, 국가의 균형적 발전, 그리고 이로 인한 사회적 안정화에 기여할 수 있을 것이다.

## 제 3 절 연구개발의 범위

본 연구과제는 3개의 세부과제로 구성되었으며, 각 세부과제는 해당 실험실의 특성에 맞추어 상호 유기적으로 구성하였는데, 기능성 필름 제조 및 특성 분석, 무기질 첨가물의 표면개질 및 분석, 그리고 원예작물에 대한 기능성 평가부분 등 3 부분으로 나눌 수 있다. 연구진 구성과 각 담당연구분야를 보면, 먼저 고분자 필름에 대해서 다년간 연구 경험이 있는 박종신 교수가 기능성 필름의 기계적 형태학적 특성과 성형성 전반에 대한 연구를 담당하고, 수원대의 정용찬 교수는 무기물 첨가물에 대한 전반적인 분석, 선정, 표면처리 기술에 대해서 연구를 하고, 원예연구소의 정대성 박사는 상기 기능성 필름의 원예작물에 대한 포장실험 및 성능평가를 통해 선도유지기능을 점검한다. 한편 본 연구과제에 참여하는 중소기업인 (주)에덴산업에서는 10여 년 간의 필름 생산 경력을 가지고 있는 이혁훈 사장을 중심으로 기능성 폴리에틸렌 필름의 시생산 및 가공조건 확립을 담당하게 된다.

### 1. 분석 부분

분석 부분은 크게 다음의 세 부분으로 나뉘며 각 부분별 추진 전략 및 목표는 다음과 같다.

#### 가. 기능성 필름의 소재 특성과 성형성 연구 (세부과제)

우선 1차 년도에는 기존 일반 필름 및 알려진 소수의 선도유지 필름의 구성 소재에 대한 성분 분석, 기계적, 형태학적 물성 분석을 시행한다. 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 통한 base resin의 용융온도( $T_m$ ), 유리전이온도( $T_g$ ) 등을 조사하고, 이에 따른 수지 선정에 필요한 기본 data base를 구축한다. 또한 밀도 및 M.I. 측정을 통해서 수지의 성형 가공성 등을 평가하고, 이를 바탕으로 에덴산업의 이혁훈 사장에게 적정 수지에 대한 선정을 통보한다. 폴리에틸렌과 무기질 첨가물을 이용하여 제조된 폴리에틸렌 기능성 필름에 대한 유변학적 성질 조사를 통해서 첨가물의 폴리에틸렌 수지내의 최적 분산조건을 정립하고, 이를 토대로 참여기업에서 제작한 1차 시제품에 대한 기계적, 형태학적 물성을 분석한다. 이에 대한 결과를 다시 다른 세부과제에 feedback시켜 2차 년도의 품질향상에 반영하도록 한다. 즉, 이 결과를 제 2 세부과제 책임자인 수원대 정용찬 교수와 제 3 세부과제 책임자인 원예연구소의 정대성 박사에게 통보하여 이들의 연구 결과와 유기적인 협조 체제를 구성한다. 제 2차 년도에서는 폴리에틸렌 기능성 필름에 대한 기계적, 형태학적 물성 및 성형성 조사결과를 통해서 제 2, 3 세부과제 책임자와의 유기적인 협조관계를 구축하면서 최적 필름 성형성 조건에 대한 연구를 진행한다.

#### 나. 첨가제의 종류에 따른 기능성 필름의 포장 특성 연구 (제 1 협동연구과제)

기존의 기능성 첨가물에 대한 물성 및 조성 분석을 TGA, EDS 등의 기기를 이용하여 측정하고, 첨가물의 종류 및 함량 변화에 따른 폴리에틸렌 필름에 대한 악취제거, 향기발전, 수분조절, 항균기능, 선도유지, 휘발성 항균물질 발산 등의 포장기능 특성을 연구한다. 특히 이 단계에서 표면개질에 이용된 양이온 또는 계면활성제 중 항균 및 수분조절 기능이 우수한 첨가물을 선정하고, 이 결과를 참여기업인 에덴산업의 이혁훈 사장과 제 1 세부과제의 박종신 교수에게 통보하여 이들의 연구와 유기적 협조체제를 구축한다. 특히 휘발성 항균물질 및 향기 등의 방향성 물질 주입을 통한 기능성 제품 개발에 중점을 두도록 한다. 2차 년도에서는 기능성 포장재 첨가물에 대한 표면 처리 기술을 이용하여 폴리에틸렌 수지와 상용성을 측정한다. 이에 따른 선도유지 등의 기능성을 조사하여 포장필름의 포장기간 연장에 필요한 제반 특성 연구를 진행한다.

#### 다. 기능성 필름의 원예작물에 대한 시험 (제 2 협동연구과제)

1차 년도에는 원예산물에 대한 부패 발생 및 중량 감소 조사, 관능 및 기기 검사를 실시하여 기능성 포장재의 원예산물에 대한 장기보존성, 항균 및 습도조절 기능의 우수성을 평가한다. 또한, 원예산물의 내부성분 및 발생된 기체에 대한 관능 및 기기분석을 통하여 기능성 포장재의 원예산물에 대한 악취제거 및 노화촉진 가스 제거 기능, 원예산물의 장기보존성 등의 우수성을 평가한다. 2차 년도에는 딸기, 사과, 오이, 복숭아 등을 대상작물로 하여 농가 실증 실험을 실시하여, 실용화에 따르는 문제점 등을 점검한다. 대상 작물별로는 사과, 복숭아 등의 과실류에 대해서는 개질된 제올라이트를 포함한 기능성 필름을 적용하고, 딸기, 오이 등에 대해서는 휘발성 천연 향균물질을 포함한 구조토 필름을 이용한다.

#### 2. 제조 및 성능 평가 부분

본 부분은 다음과 같이 크게 두 부분으로 나뉘며 각 부분별 추진 전략 및 목표는 다음과 같다.

##### 가. 기능성 필름의 시제품 생산 (참여기업)

본 세부과제의 1차 년도에는 제올라이트, 실리카, 알루미늄, 이산화티타늄, 구조토 등의 첨가물을 제 2 세부과제에서 표면개질시킨 후 1차적으로 PE 필름 제조에 첨가하여 시제품을 생산하는 것을 목표로 한다. 이를 통해서 필요한 최적화된 기능성을 갖는 시제품에 대한 기초 제조 기술을 확립하는 것을 주목표로 한다. 또한 생산된 기능성 폴리에틸렌 필름을 개선하여 시제품을 생산하고, 이를 제 3세부과제 책임자인 농촌진흥청 원예연구소의 정대성 박사에게 전달한 후 과채류 대상 포장시험 결과를 통보 받고 이를 감안하여 2차 년도에는 우수한 성능을 갖는 기능성 폴리에틸렌 포장 필름을 생산하는 것을 목표로 한다.

##### 나. 기능성 필름 시제품의 시험평가

본 세부과제는 농촌진흥청 원예연구소의 정대성 박사팀이 주관해서 수행한다. 1차

년도에는 기존 일반용 PE 필름 및 약 3가지의 10%의 첨가물 조성비를 갖는 기능성 필름을 이용하여 기능성 필름의 사용 유무에 따른 향균 및 습도조절 기능을 앞서 언급한 작물 외에 상추, 버섯 등의 산물에 대하여 평가하고, 이 결과를 2차 년도에서 수행될 시제품 평가에 기초자료로 이용한다. 특히 포장재의 천공여부, 두께 등에 따른 무게 감소율, 수분함량, 병충해 발생율 등을 비교 조사한다. 기능성 포장재의 원예산물에의 악취 제거기능 및 노화촉진 가스 제거 실험을 관능검사 및 정량적 (예를 들면, 가스크로마토그래피, 색도계 등을 사용)으로 평가한 후 문제점을 종합하여 각 세부과제 책임자에게 전달하여 다음 시제품 생산에 도움이 되도록 한다. 2차 년도에서는 시제품에 대한 포장실험 결과를 통해서 제조된 기능성 필름의 비교 평가를 한 후 실증 검사를 통하여 최적 성능을 갖는 기능성 폴리에틸렌 포장 필름 적용법을 구축하는 것을 목표로 한다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1 절 국내외 기술동향

현재까지 기능성 포장재료의 하나인 신선도를 유지할 수 있는 포장용 재료에 관련된 해외의 동향을 살펴보면 다음과 같다. 미국은 냉장조절보관 및 냉장물류시스템이 확립되어 과채류의 신선도를 잘 유지하고 있다. 이러한 CA 저장만큼 과채류의 신선도 연장에 좋은 메카니즘은 아직은 없지만 이 방법의 단점은 설치 유지비가 고가라는 점이다. 이에 반해, MA(modified atmosphere) 또는 MAP(modified atmosphere packaging)는 CA에 비해 선도유지라는 단순명제에서는 효과가 떨어지나 경제성 개념이 도입되면 더 매력에 있는데 산지에서부터 소비자 단위 포장을 하여 소비자의 냉장고까지 직접 전달될 수 있으며 가격이나 상품성 및 쓰레기 발생에 따른 환경문제 등 상당히 많은 잇점을 갖고 있기 때문이다. 이 분야에서 선도적 역할을 하고 있는 UC Davis의 과실재배학 실험실에서는 MAP 관련 보고서가 연간 15여편 나오고 있으며 미시간 주립대는 원예학과, 포장학부, 식품공학과에서 10여편의 논문이 나오고 있다. 기능성 포장 필름의 개발에 있어서 일찍이 앞서가는 일본의 경우에는 원적외선 관련 세라믹이 생의학계에 치료용으로 실용화되어, 원적외선이 생체의 생리대사에 좋은 영향을 미친다는 것을 바탕으로 과채류에도 영향을 미칠 것으로 간주하여 포장재에 세라믹 소재를 혼합하여 필름으로 만들었다. 일본의 신선도 유지 관련 연구는 식품종합연구소와 농림연구센터(쓰쿠바 소재)가 이 분야에 많은 연구를 하고 있는데 폴리프로필렌 소재에 CaCO<sub>3</sub>, 제올라이트, 세라믹스를 충전시킨 폴리프로필렌 필름이 개발된 것으로 알려져 있다. 폴리에틸렌 포장 필름에 무기질 재료를 충전시켜 기능성을 부여한 제품으로는 은이온 치환된 제올라이트를 연입한 필름, 계면활성제를 이용한 방담필름, 아릴이소시아네이트를 함유한 cyclodextrin을 함유한 향균성 필름, 노송추출물 (히노키치올), 겨자추출물, 마늘의 향미성분을 천연향균제로 사용한 필름, 에틸렌 흡착필름 등 다양한 제품을 농산물의 특성에 맞게 제품화시키고 있는 실정이다. 그러나 이러한 기능성 포장필름은 주변의 환경에 따라 선도유지기능의 재현성이 떨어질 수 있어서 좀 더 발전된 형태의 제품수준이 요구된다.

국내에서 지난 몇 년간 이 분야에 관련한 국내의 연구성과를 살펴보면 저장관련 연구문헌 중에서 포장재를 사용한 연구는 불과 수 편에 불과하다. 국내 K사는 외국의

기술을 도입해 신선도 유지용 소재 개발을 해 포장박스, 쌀포대, 막걸리병 등을 제조하고 있다. 국내 I사도 연구소의 기술지원으로 선도유지용 필름을 개발하였으나 아직 실용화는 되지 않고 있다. 또한 종이를 이용한 선도유지용 기능성 항균성 포장지 개발이라는 과제를 통해서 상기와 유사한 기능을 갖는 포장지를 개발한 것으로 알려져 있다. 방법을 간단히 소개하면 목초액, 키토산, 제올라이트, 활성탄 등을 이용하여서 천연 항균 물질을 선발하였고, 그 다음에는 이를 포장지에 도포하는 방식으로 기능성 항균 포장지를 제조한 것으로 알려져 있다. 무기질 재료 (예를 들면 제올라이트)를 폴리에틸렌 포장필름에 혼입하여 농산물의 선도유지기능을 조사한 연구결과가 발표되었는데 여기서는 천연제올라이트를 단순히 분쇄하여 수지와 적절한 비율로 혼합한 후 필름을 제조한 경우로 제올라이트의 다공성, 흡습성, 구조적 안정성 등을 이용한 것으로 표면 개질을 통한 부가적인 기능향상을 보여주지는 못 하였다. 또 다른 연구로서는 PE 필름의 표면을 미세천공 (micro-perforation)하여 포장내의 기체투과도를 향상시켜 에틸렌과 같은 노화촉진 가스의 배출을 원활히 하고, 산소 및 탄산가스농도를 일정수준 유지시켜 과채류의 선도유지를 부여하는 포장방법이 있다. 이 방법은 미세천공을 통한 수분 및 가스의 투과도를 높인 방법이고 포장필름 자체의 기능성 부여와는 거리가 있는 기술이라고 할 수 있겠다.

한편 본 연구진들은 지난 수년간 계속해서 굴 및 조개 등의 껍질(패각)을 이용하여 이를 분쇄 후 충전제로 하여 폴리에틸렌 필름 제조시 이용하는 연구를 수행하였다. 이러한 패각 역시 무기질 재료로서 다른 무기질 재료와 유사한 구조를 갖는 동시에 본 실험에 이용하려고 하는 무기질 재료의 평균 입자 크기가 2-3  $\mu\text{m}$  정도로 이는 본 연구팀에서 사용하였던 패각 분말의 평균 입자 크기와 거의 유사하다. 따라서 향후 무기질재료를 이용한 포장용 필름 개발시 지금까지의 연구결과가 큰 도움이 될 수 있다고 사료된다. 또한 형상기억고분자 등의 기능성 고분자 재료의 연구를 지난 10 여 년간 수행하여 고분자필름 개발에 풍부한 기술 경험을 갖고 있어서 연구수행에 필요한 기반기술을 충분히 확보하고 있다고 생각된다. 본 연구진에서는 고분자 표면의 개질을 통하여 다양한 고분자지지 촉매를 개발한 경험도 있으므로 본 연구에서 진행하고자 하는 무기질 재료의 표면을 개질하는 부분에 있어서 시행착오를 줄일 수 있으리라 생각된다.



## 제 2 절 현기술상태의 취약점

지금까지 개발된 기능성 포장필름의 기술상태를 보면 일본의 경우는 폴리프로필렌 수지를 기본으로 하여 CaCO<sub>3</sub>, 제올라이트, 세라믹스를 충전시킨 제품이 있는데 이는 단순히 상기의 물질들을 혼합하여 섞은 것으로서 본 개발과제에서 시도하려고 하는 무기질의 표면 개질에 의한 특정기능성 부여기술과 비교해서는 기술수준이 떨어진다. 그리고 이 기술은 폴리프로필렌을 이용한 기술이기 때문에 본 과제에서 개발하고자 하는 폴리에틸렌을 이용한 기술과는 차이가 있다. 한편 국내에서 시도된 종이포장재로의 향균성을 갖는 물질의 도포는 기술자체가 물리적인 도포기술이기 때문에 효과의 장기 지속성 여부가 의심된다. 우리 나라의 현재의 기술상태에서 가장 취약한 부분은 적용하고자 하는 피포장 재료의 특성에 맞는 적합한 포장재와 포장방법, 저장방법의 선택을 신중하고 정확히 하는 부분이다. 육가공품이나 어묵 등의 수산가공품의 경우는 통조림이나 진공포장 혹은 적절한 wrapping이 적합한 포장방법이지 이들 재료로 MAP를 이용하여 포장하는 것은 넌센스일 수도 있다. 또한 경제성에 대한 고려가 없다는 점이다. 보존기간이 연장되어 얻어지는 이익보다 폐기하는 측의 손실이 훨씬 적은 경우에 고가의 포장재료를 사용하여 포장하는 것은 합당하지 않다.

## 제 3 절 앞으로 전망

세계 각 국에서는 식품에 접촉하는 포장재료나 포장용기에 대해 위생면에서 규제를 하고 있다. 우리나라의 경우 식품위생법에 의해서 기구 및 용기포장의 규격, 기준이 규정되어 있다. 해외의 경우 미국에서는 FDA, 독일에서는 BGA, 영국에서는 BPA 규정 등을 통하여 식품용 플라스틱 포장재료에 대한 위생적 측면에서 규제가 이루어지고 있다. 예를 들어 플라스틱용기에서는 잔류 단량체(염화비닐, 아크릴로니트릴, 스티렌 등), 첨가제(금속계 안정제, 산화방지제, 가소제 등), 잔류축매(금속, 과산화물 등) 및 잔류용제 등이 옮겨지기 쉽다. 만약 표면개질을 통한 선택적 흡착능을 갖는 무기질 재료를 포장재 생산시 충전제로 활용할 경우 상기 유해물질의 흡착기능을 통한 제거가 가능하다. 따라서 향후 포장재에 대한 위생규제가 더욱 강화되는 추세를 감안할 때 무기질 재료를 활용한 포장재의 개발이 반드시 필요할 것이다.

이에 따라, 각각의 무기질 재료들은 이온교환, 습도조절, 기체분리, 악취제거, 살균기

능, 방향기능 등 다양한 기능을 지니고 있으므로 앞으로 새로운 분야로 응용성을 넓혀 나아갈 수 있을 것으로 전망된다. 특히 포장재료로서 가스의 선택적 투과기능, 악취의 흡착을 통한 제거, 산화방지, 미생물 증식억제, 내용물의 신선도 유지, 습도조절을 통한 유통기간 연장 등의 여러 가지 복합기능을 갖춘 포장재료의 개발이 가능하리라 생각된다. 특히 이들 무기질 재료들은 다른 화학시약 들에 비해 원가가 매우 저렴하여 기존의 포장재료의 급격한 원가 상승 없이도 제품 개발이 가능하므로 가격 경쟁력도 충분하다. 모든 상품의 포장재료로 이용될 수 있으므로 원천기술의 확보를 통하여 앞으로 고부가가치의 다양한 포장재료의 개발에 이용될 수 있다. 특히 다양한 표면 개질 물질을 선택하여 포장재료의 기능성을 다양화 할 수 있고, 더불어 내용물의 요구조건을 충족할 수 있을 것이다

또한, 우리의 생활수준 및 문화수준의 향상과 더불어 물가 특히 식료품 가격의 상승으로 인하여 보다 장기간 보존할 수 있는 설비 및 포장재료에 대한 요구가 점차 증가하고 있으므로 곧 이러한 추세에 부응하여 MA나 CA 등은 물론 포장재료의 시장과 이에 따른 성능, 디자인에 대한 시장이 확대될 것으로 예측된다. 따라서 농산물 및 최소가공식품의 보존 향상을 위한 선도유지 기능 포장재 더 나아가서 악취제거능을 갖는 고급공산품 포장재, 서방성 향기발산기능을 갖는 생활용품 포장재, 그리고 부가가치에 비하여 보존성이 낮은 생체화합물들에 대한 장기보존 방안과 이에 대한 포장재에 대한 관심과 기술개발이 함께 요구될 것으로 전망된다.

# 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

## 제 1 절 연구의 내용 및 방법

전하가 큰 양이온 및 사슬의 길이가 다른 계면활성제 등으로 표면개질 된 제올라이트, 규조토 등의 무기질 재료를 이용하여 마스터배치를 제조하고, 이를 이용하여 기능성 필름을 제조한 후 농산품에 대한 신선도 유지, 공산품에 대한 악취제거, 수분조절 등의 기능을 조사하며, 부가적으로 휘발성 천연항균물질, 향발산 물질 등을 첨가한 기능성 필름의 서방성 발산 효과를 조사하여, 기능성 필름의 물리적, 화학적 특성 및 농산품에 대한 포장효과를 비교 분석한다. 이를 수행하기 위한 구체적인 연구의 내용은 아래와 같다.

### 1. 무기질 재료의 표면개질 및 특성 분석

무기질 재료들의 입자크기, 입도분포, 밀도 등의 물리적 특성을 측정하고, 표면을 개질하여 무기질 재료의 특성 변화를 조사한다. 본 연구에서 사용하고자 하는 무기질 재료들은 대량 생산되어 가격이 낮으며, 물리적 및 화학적 성질이 균질하고, 이물질이 적으며, 수용액 상태에서 쉽게 표면개질 된다. 동공의 구경 및 분포, 입자크기, 양이온의 종류 등을 고려하여 패각, 규조토, 펄라이트, 실리카, 알루미늄 등의 재료를 가지고 실험을 진행한다. 무기질의 표면은 수산화기가 표면에 고르게 분포되어 있어서 원하는 양이온으로 표면 치환하여 개질이 가능하다. 예를 들면, 표면에  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  등의 전하가 높은 이온으로 교환하여 음이온, 에틸렌, 탄산가스 등의 흡착을 높일 수 있다. 무기질 재료의 표면개질을 위해서는 2차 증류수에 미리 세척한 무기질재료를 넣고 치환하고자하는 이온을 약 0.1M 정도로 넣어주고 교반기를 이용하여 3일간 교반한다. 치환이 완료된 무기질 재료들은 Buchner funnel을 이용하여 여과하고, 2차 증류수로 세척하며 150°C 오븐에서 24시간 건조한다. 소량의 표면개질된 무기질 재료에 대해 적정을 이용하여 이온교환 속도를 조사한 결과, 무기질 재료의 이온교환반응은 1시간 이내에 90% 이상 완료됨을 알 수 있었으나, 본 연구에서는 이온교환 반응을 충분히 시켜주기 위해 3일간 교반한다. 또한, 표면의 금속 양이온 대신 탄화수소의 긴 사슬을 갖는 양이온성 계면활성제 (trimethylalkylammonium salt)를 이온교환을 통해 흡착하면

표면의 극성을 낮추어 비극성의 에틸렌, 프로필렌, 부탄가스 등의 흡착 기능을 높일 수 있을 뿐만 아니라 비극성의 합성수지 필름과 무기질 재료의 용화도를 높여서 무기질 재료의 첨가로 인한 물성 저하를 예방할 수 있다. 또한 사슬의 길이를 조절하여 표면의 극성을 조절할 수 있다. 이들 계면활성제들은 화학시약이지만 가격이 저렴하여 원가부담요인으로 작용하지 않으며, 무기질 표면과 이온결합으로 단단히 결합되어 있어서 내용물에 의한 오염 및 폐기시 수계오염 등의 가능성이 매우 적을 것으로 예상된다. 표면의 양이온 대신에 PEG (polyethyleneglycol) 등을 치환시킬 경우에는 표면이 양쪽성을 띄어 극성인 탄산가스, 알콜, 아민, 황화합물 등의 흡착뿐만 아니라 비극성인 에틸렌, 프로필렌의 흡착도 높일 수도 있다. 무기질 표면의 개질 정도는 원소분석, 킬레이션화합물을 이용한 적정, 무게증가 등으로 치환 정도를 예측할 수 있다. 이와 같이 다양하게 표면개질 된 무기질 재료를 이용하여 고분자 포장재료에 기능성 부여하고자 한다.

## 2. 무기질 재료를 이용한 기능성 필름의 제조 및 기계적 물성 분석

폴리에틸렌과 표면개질 된 무기질 재료로부터 2축 연신혼련기(twin screw extruder)를 이용하여 무기질 입자가 고르게 분산되어 있는 마스터배치를 제조한다. 제조된 무기질 함유 폴리에틸렌 마스터배치의 무기질 조성은 20wt%로 하며, 제조된 마스터배치 내부의 무기질 분산상태를 주사전자현미경(SEM, Scanning electron microscope)을 이용하여 조사한다. 마스터배치와 폴리에틸렌 수지와의 조성을 변화시켜 무기질 함유량이 3, 5, 10wt%인 폴리에틸렌 포장 필름을 single screw blown film extruder를 이용하여 제조하며, 비교를 위해 무기질이 함유되지 않은 일반 폴리에틸렌 필름도 제조한다. 제조된 무기질 함유 기능성 필름에 대해서는 인장 및 인열강도 등의 기계적 물성을 측정하고, 무기질 함량변화에 따른 조성-물성 간의 상관관계를 수립한다. 또한 같은 조성의 경우 표면개질 무기질 재료간의 물성변화를 측정한다. 이 과정을 통하여 최적 기계적 물성을 갖는 필름 조성을 확립한다.

## 3. 무기질 함유 기능성 필름의 기능성 분석

전 단계에서 확립한 조성의 필름 시제품을 이용한 농산물의 포장시 요구되는 필름의 에틸렌 제거효과, 기체투과율 등의 기능성을 분석한다. 특히 기체투과도의 정확한

측정을 위해서는 ASTM의 규격에 맞는 측정장비를 구축하는 것이 가장 손쉬운 방법이나 이는 고가의 설비비를 요구하므로 필름의 기체투과도 측정을 위한 장치를 직접 제작하여 응용한다. 이를 위하여 투과셀, 항온조, 가스크로마토그래피(GC, Gas Chromatography) 등을 구비하도록 한다. 필름의 기체투과도는 투과셀에 삽입된 필름을 기준으로 셀내부에 상압의 혼합기체를 채우고 외부는 대기 하에서 시간이 지남에 따라 필름을 통해 투과된 가스(질소, 산소, 이산화탄소 등)에 의해 변화하는 기체의 분포비를 GC로부터 측정하여 투과도를 구한다. 측정 시스템이 안정화되면 우선 개발필름의 매트릭스로 사용될 LDPE의 단층 필름에 대한 기체투과도를 측정하여 수지의 특성을 파악하고 공기와 같은 혼합기체의 투과도를 측정하여 혼합기체내의 각 성분애 따른 선택적 투과도를 측정한다. 본 연구는 선택적 투과도를 지닌 포장필름의 설계 및 제조에 대한 기본 자료로 활용될 수 있다. 일반적으로 농산물은 호흡작용에 의해 생화학반응이 진행되고 열에 의한 증산작용으로 수분이 증발해 시들어서 조직이 약해지며, 곰팡이나 세균이 발육해 부패가 진행된다. 야채를 부패, 변패시키는 미생물에는 에르비니아 아로이디아(*Erwinia aroideae*), 에르비니아 에트로셉터(*Erwinia atrosepta*)의 부패세균과 푸자리움(*Fusarium*)속, 보트리티스(*Botrytis*)속의 곰팡이류가 있다. 무기질 재료에 치환된  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ , surfactant 등은 항균효과를 예상할 수 있으므로 개질된 필름의 항균효과를 조사하여 농산물 운반시 유통기간을 늘리도록 한다.

한편, 무기질 재료 중에서 폐각을 필름제조에 이용하게 되면 주로 악취제거 효과를 예상할 수 있는데, 이에 대한 간단한 설명과 실험방법을 아래와 같다. 일반적으로 포장내부에서 발생하는 각종 냄새물질은 인간의 호흡시 후각을 통하여 감지되므로 곧 반응을 나타내게 된다. 악취의 주 원인물질은 황화수소, 암모니아, 멜캅탄류, 아민류 등이고, 감지한계농도가 ppm 단위로 매우 낮다. 포장물 내에서 악취가 발생하면 소비자에게 감각적으로 불쾌감, 혐오감을 줄 수 있으며, 악취를 제거하는 방법으로 산화법, 효소분해법, 흡착법, 그리고 단순히 악취를 은폐시키는 마스킹 법 등이 있다. 본 연구에서 사용되는 기능성 필름 등은 흡착에 해당되며 자세한 원리 및 기능을 도식적으로 나타내면 아래의 그림 1과 같은데, 아민류의 화합물은 염기성으로 필름 표면의 양이온과 이온성의 결합으로 인하여 흡착이 되고, 황화합물들은 약산성으로서 표면의 음이온과 마찬가지로 이온성 인력에 의해 흡착이 된다. 또한 극성인 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 화합물들도 표면의 이온들과 전자의 편재현상으로 인한 극성물질 사이의 인력으로 인하여 필름 표면에 흡착이 가능하다. 한편, BTX(Benzene, Toluene, Xylene) 등의 유기휘발성 물질은 표면에 치환시킨 계면활성제에 의해 hydrophobic interaction로 인

하여 표면에 흡착되게 한다. 이런 현상들은 일종의 평형반응으로 내용물에서 계속적으로 악취가 발생하면 이에 대응해서 악취분자들의 표면흡착이 계속 일어나게 되고, 악취발생이 줄어들면 이에 따라 흡착량도 줄어들어 포장 내의 악취는 평형농도에 도달할 때까지 지속적으로 줄어들게 된다.

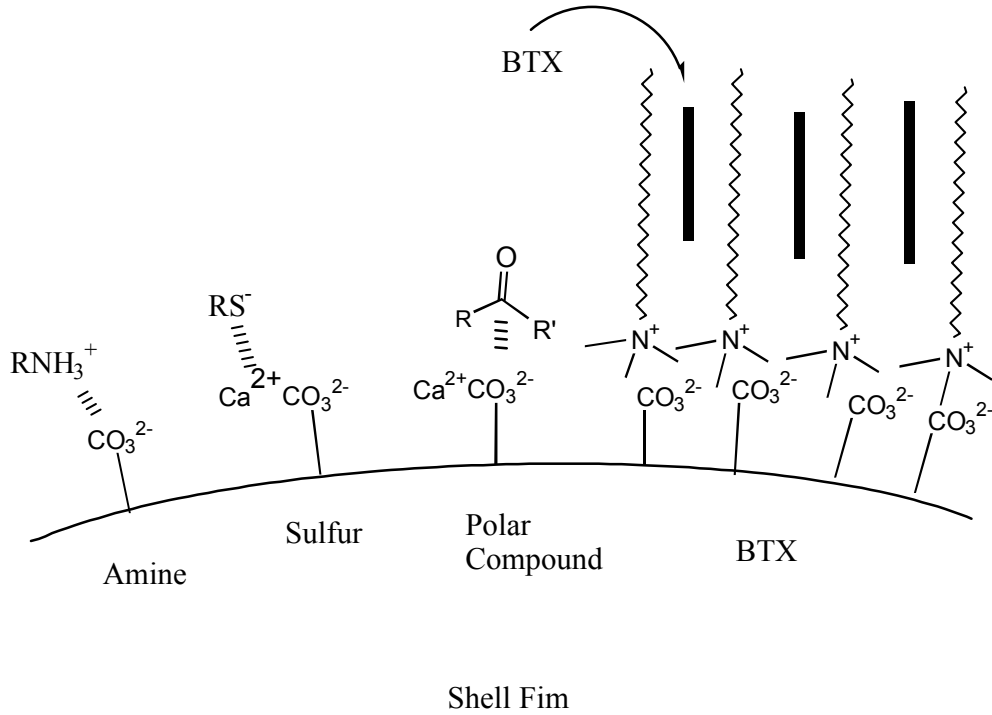


그림 1. 기능성필름의 악취제거 모형도

악취측정분석법에는 직접 관능법, 공기희석 관능법, 기기 분석법 등이 있는데, 직접 관능법은 악취가 발생하는 부근에서 건강한 사람의 후각을 이용하여 악취의 취기 강도를 측정하는 방법이다. 공기희석 관능법은 발생원에서 채취한 공기시료를 시험실로 운반한 후 희석 배수를 단계적으로 증가시키면서 냄새를 느낄 수 없을 때까지 희석하여 해배수(악취감지한계 희석배수)를 구하는 방법이다. 이러한 방법은 주관적인 요소가 작용할 여지가 높으므로 본 연구에서는 기기분석법을 이용한다. 기기로서는 GC (Gas Chromatography)를 사용하며, 검출기로는 일반적인 유기물 검출을 위해 감도가 높은 FID (Flame Ionization Dectector) 혹은 황화물의 검출을 위해 FPD (Flame

Photometric Detector)를 이용한다. 제조된 악취제거능을 갖는 포장용 필름을 이용하여 내부에 과채류 등의 농산물을 포장한 후 일정한 시간 간격으로 밀봉된 포장필름 내부의 기체농도 및 조성 변화를 측정한다. 기능성 포장재의 악취제거 기능 측정을 위한 장치의 모형도는 아래의 그림 2와 같으며, 내부 가스 채취를 위해 주사기 삽입구가 장착된 포장 실험용 백을 여러 가지의 조성별 필름으로 제조하여 변화량을 측정하며, 각 필름의 효과적인 악취물질 제거기능을 비교 분석하여 우수한 조성의 기능성 필름을 찾아낸다.

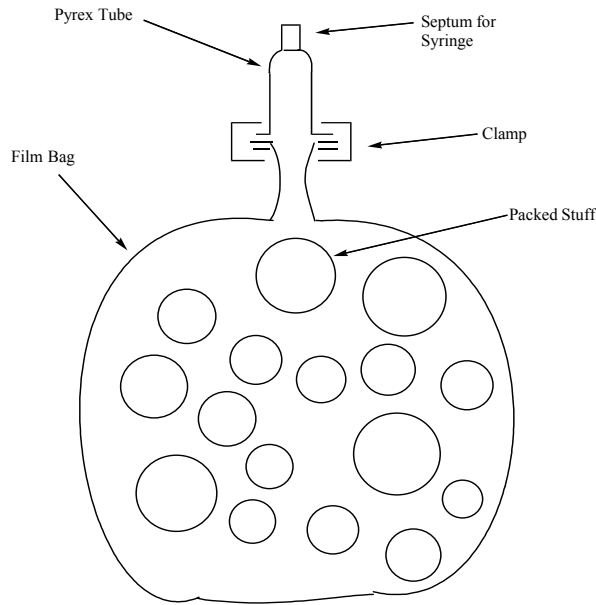


그림 2. 기능성 포장용 폴리에틸렌 필름의 기능 측정 실험모형도

규조토가 함유된 필름의 향균물질 발산 원리를 구체적으로 살펴보면, 아래의 그림 3과 같다. 규조토 혹은 펄라이트는 미생물이 퇴적되고 분해되면서 생기는 상당히 큰 크기의 공동(氣孔)을 가지고 있다. 이러한 특징은 제올라이트나 기타 다른 광물들에서는 볼 수 없는 특징으로, 분자의 크기가 수십 Å에 이르는 향기 발산입자들을 포집하기에 공동의 크기가 충분히 크기 때문에, 향균물질 발산을 위한 용도로는 규조토가 적당하다. 아래의 그림에서와 같이 규조토 내부에는 빈공간이 많으므로 필름제조 후 상당량의 향기 입자들을 공동내부로 침투시켜 가두어 둘 수 있다. 이렇게 가두어진 향기분자들은 밀봉되어 제품포장 전까지는 그대로 농도를 유지하다가, 제품 포장 개봉 후부터는

서서히 가두어진 향기분자들이 확산에 의해 빠져나와 공기 중으로 방출된다. 한편, 향기분자들이 상당량 빠져나간 후 공동에는 다른 기체 화학물질들이 들어와 채워져서 포장내의 악취 또한 제거될 수 있다. 이와 같은 간단한 원리를 이용하여 자연상태의 농도균형에 따른 방출 및 포집 효과를 이용하여 향기발산 및 화학물질 제거의 기능을 수행할 수 있다.

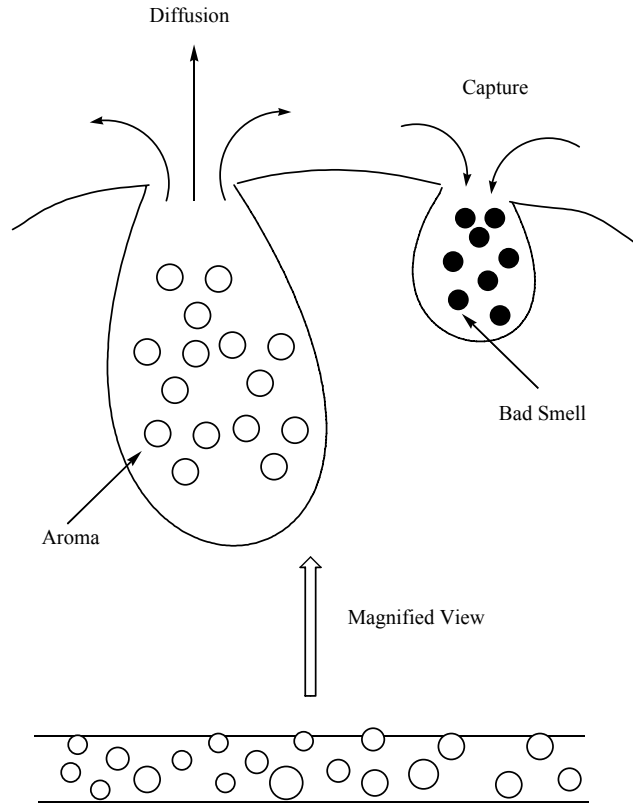


그림 3. 구조도가 함유된 필름의 향균물질 발산원리의 모형도

이와 같이, 기능성 필름에 향기발산 효과를 부여하기 위해 구조도를 이용하며, 상기 악취제거 실험방법에 따라 향기발산 기능을 측정한다. 우선, 구조도 함유 포장용 필름을 제조하고 구조도 내부에 향기분자들이 침투하여 스며들도록 한 다음 이를 이용하여 내부에 과채류 등의 농산물을 포장한 후 일정 시간 간격으로 밀봉된 포장필름내부의 향기분자를 비롯한 기체들의 분포 변화를 시간대별로 조사한다. 내부 가스 채취를 위해 위의 그림과 같은 가스 시료 채취용 주사기 삽입구 (septum)를 장착한 포장 실



협용 백을 여러 가지 필름별로 제조한 후 동시에 변화량을 측정한다. 측정용 포장 필름 백은 일정한 규격으로 절단하여 열처리로 밀봉하여 제작한다. 시간대별 잔류 내부 기체의 변화량을 측정하여 이를 아래의 가스투과도 이론에 따른 식을 이용하여 투과도 값을 측정하고, 필름의 재질, 다공성 물질의 비율, 다공성 물질의 종류, 측정용 백의 표면적 등의 조건에 따른 차이점을 비교 분석한다.

$$P = \frac{Q \cdot X}{A \cdot t \cdot \Delta P} = \frac{(\text{ml or g}) \cdot m}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

P= 투과도 (Permeability), g/mm<sup>2</sup> · s · Pa

Δp= 필름 양면의 가스 또는 수증기 분압차 (Pa)

Q = 필름을 통과한 가스 또는 수증기의 양, ml or g

X= 필름두께 (m)    A= 필름면적 (m<sup>2</sup>)    t= 시간 (s)

이상과 같이, 각 필름의 효과적 향기발산 및 화학물질 제거기능을 비교 분석하여 우수한 조성의 기능성 필름을 개발하며, 개발된 향기발산기술을 이용하여 농산물의 자체의 고유의 향이 일시에 방출되는 것보다 유통기간중 서서히 방출되게 함으로써 포장물의 제품 인지도를 높임과 동시에 휘발성항균물질의 응용에도 적용하고자 한다. 예를 들면, 다공성 무기물질 중에서도 비교적 거대한 세공을 지닌 규조토 등의 무기질의 내부에 천연 휘발성 항균물질의 추출액을 주입하여 일정 기간 동안 서서히 휘발성의 천연항균물질의 발산이 가능한 필름재료를 개발한다.

#### 4. 기능성 포장재의 원예산물에의 포장 실증 분석

다기능성을 지닌 포장필름을 이용하고 딸기, 사과, 오이, 복숭아, 토마토, 버섯 등을 대상작물로 하여 원예산물에의 포장 실증실험을 실시한다. 이때, 각각의 농산물에 대한 저장기간별 포장내 산소 및 이산화탄소 농도, 저장중 미생물 총균수, 탄산가스 배출량, 저장 농산물의 경도 및 색도, 중량감모율, 아스코르브산의 함량변화, 부패율 등의 품질조사를 실시하며, 이를 바탕으로 기능성 포장재의 원예산물에 대한 선도유지 및 향균, 습도조절, 악취 및 노화촉진 가스 제거 기능 및 효과를 평가한다. 이상과 같은 무기질 재료를 함유한 기능성 필름의 개발은 선도유지, 악취제거, 향기발산 등과 같은 기능성 환경친화적 농산물 포장재료 개발에 도움을 주리라 확신한다.

## 제 2 절 1차 년도 연구개발수행 내용 및 결과

### 1. 제 1 세부과제 (연구기관: 서울대학교, 연구책임자: 박종신 교수)

#### 가. 제올라이트를 이용한 마스터배치 제조

제 1협동과제에서 제조한 개질된 제올라이트를 이용하여 PE 마스터배치를 제조하고, 본 사업의 참여업체인 에텐산업에서 제올라이트 필름을 제조하였다. 구체적으로는 화학적으로 개질된 제올라이트 분말과 LDPE를 이용하여 2축 혼련기(twin screw extruder)에서 제올라이트 기준 20wt%의 마스터배치(M/B)를 제조하였다. 이때의 온도 조건은 feeder zone에서는 180°C, 그리고 mixing zone 및 metering zone 에서는 200°C 정도로 유지하였다. 제조한 마스터배치를 이용하여 개질한 제올라이트가 PE속에 잘 분산되어 있는지 알아보기 위해서 bulk 시편을 제조하여 액체질소 하에서 파단 후 그 파단면을 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM 5200)을 이용하여 관찰하였는데, 미세한 제올라이트 분말들이 LDPE 기지내에 균일하게 잘 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

#### 나. 마스터배치를 이용한 선도유지필름 시제품 제조

직경 30mm의 single screw blown film extruder를 이용하여 폭 40cm, 두께 40 $\mu$ m의 필름을 제조하였다. 이때, 상기 제조된 마스터배치와 일반 LDPE를 일정 비율로 혼합하여 전체 제올라이트 함유량이 3, 5, 10wt%가 되도록 필름을 제조하였으며, 생산된 필름의 종류는 각각의 표면개질된 제올라이트 종류 당 3가지 종류의 함유량, 즉, 이온 개질 21종 (7가지 이온 ( $Al^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ag^{+}$ ,  $Na^{+}$ ) x 3가지 함량 (3, 5, 10 wt%)= 21종), 계면활성제 개질 9종 (3가지 계면활성제 (N-16, N-12, N-16,16) x 3가지 함량= 9 종)으로서 총 30종의 필름이었으며, 비교 평가를 위한 기준으로서 제올라이트가 함유되지 않은 일반 LDPE 필름 등 총 31가지의 필름을 생산하였다.

제조된 필름 속에 함유되어 있는 제올라이트의 비율이 실제로 맞는지 알아보기 위해 열중량분석기(Thermal Gravimetric Analysis, TGA, STA 409C)를 이용하여 승온속도 25°C/분에서 800°C까지 열분석을 실시하였는데, 그림 4에서 보이는 바와 같이 약 500°C 이상의 온도에서 LDPE가 완전히 열분해된 이후, 잔사율이 3.25%, 5.38%,

9.53%로 표면개질을 위해 첨가된 이온의 함량과 잘 일치하는 결과를 보여주고 있다.

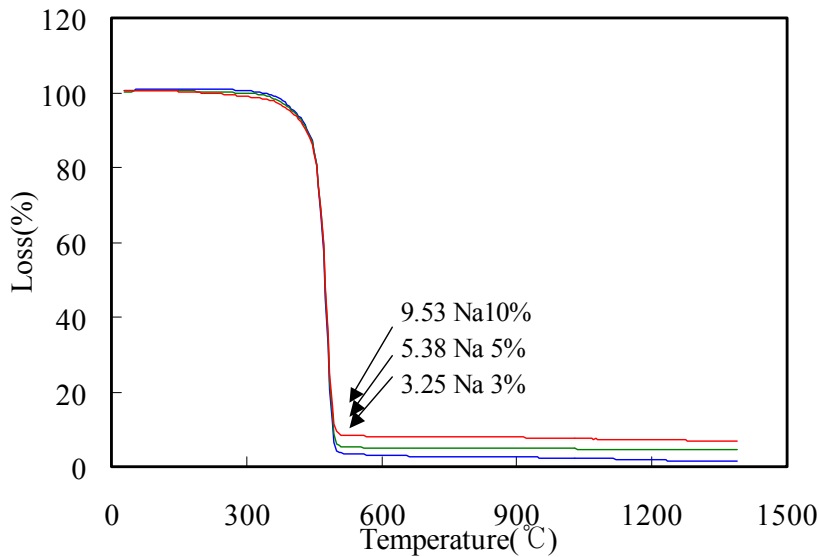


그림 4. Na<sup>+</sup>으로 표면개질 된 제올라이트를 3, 5, 10wt% 함유한 LDPE 필름의 열중량 분석 결과

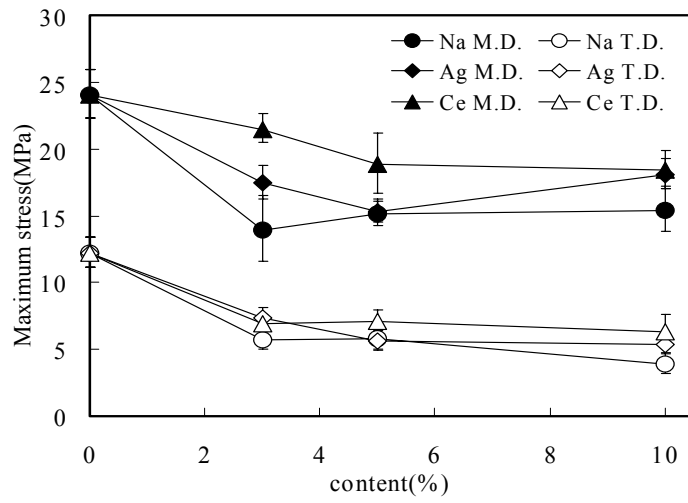
#### 다. 제올라이트 필름에 대한 기계적 물성 평가

상기 생산된 개질 제올라이트 함유 선도유지 필름에 대한 인장 및 인열 강도를 측정하였다. 인장 강도는 Lloyd사의 LR50K를 이용하여 상온, 상대 습도 60%의 표준 조건하에서 각 필름 당 기계 방향 (M.D.) 및 횡 방향 (T.D.)에서 실시하였으며, 각각 10개의 시편을 측정하여 그 평균값을 취하였으며, 95%의 신뢰도 구간에서 편차를 표시하였다. 한편 인열 강도는 Toyo Seiki사의 Elmendorf tear tester기를 이용하여 측정하였고, 인장과 마찬가지로 각각 10개의 시료를 이용하여 평균값 및 편차를 취하였다.

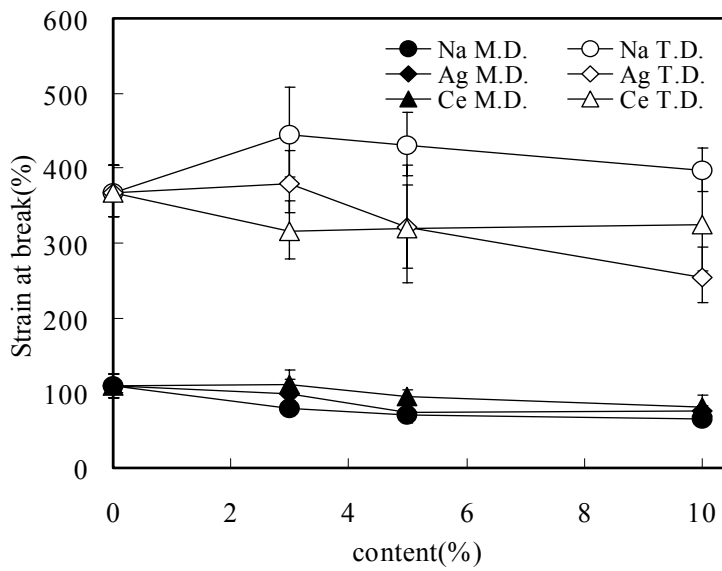
금속양이온에 의해 표면개질된 제올라이트를 함유한 필름에 대한 인장시험 결과는 그림 5와 6에 나타내었다. 제올라이트를 함유하지 않은 일반 LDPE 필름은 M.D. 방향과 T.D. 방향에서 각각 약 24MPa와 12MPa의 최대응력과 약 120%와 370%의 파단신도를 나타내었다. 이에 반해, 일반 제올라이트 및 이온개질된 제올라이트를 함유한 필

름에서는 개질에 이용된 이온의 종류 및 제올라이트의 함량에 따라 일반 LDPE 필름에 비해 최대응력과 파단신도가 다소 감소하는 경향을 보여주었다. 최대응력은 제올라이트 함량이 3~10중량%로 증가함에 따라 일반 제올라이트( $\text{Na}^+$ )를 함유한 LDPE 필름에서는 M.D.와 T.D. 방향에서 각각 13.5~15.0MPa와 5.8~3.6MPa로 크게 감소하였다. 그러나, 이온개질된 제올라이트를 함유한 LDPE 필름에서는 개질에 사용된 이온의 종류에 따라 M.D.와 T.D. 방향에서 각각  $\text{Ag}^+$ 가 15.1~17.8MPa와 7.2~5.3MPa,  $\text{Ce}^{4+}$ 가 21.2~18.0MPa와 6.8~6.2MPa,  $\text{Mg}^{2+}$ 가 17.5~17.0MPa와 6.5~7.7MPa,  $\text{Ca}^{2+}$ 가 21.2~18.0MPa와 7.2~6.5MPa,  $\text{Cu}^{2+}$ 가 18.2~17.5MPa와 6.2~4.2MPa,  $\text{Al}^{3+}$ 가 18.2~13.7MPa와 6.2~4.3MPa로 일반 제올라이트를 함유한 LDPE 필름보다 높은 값을 가졌으며, 대체로 M.D.와 T.D. 방향 모두에서  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Ce}^{4+}$ 로 개질된 제올라이트를 함유한 필름에서 가장 높은 최대응력을 보여주었다. 파단신도는 개질에 사용된 이온의 종류 및 제올라이트의 함량이 3~10중량%로 변화함에 따라 M.D. 방향에서는 120~50%, T.D. 방향에서는 440~240%까지 다양하게 변화하면서 증가 혹은 감소하는 경향을 보여주었으며, T.D. 방향에서는  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Cu}^{2+}$ 로 개질된 제올라이트를 함유한 필름이 대체로 높았으나, M.D. 방향으로는 대체로 유사한 값을 보였다.

계면활성제로 치환된 제올라이트를 함유한 필름에 대한 인장 시험 결과는 그림 7에 나타내었는데, 이온개질된 제올라이트를 함유한 LDPE 필름보다 월등히 우수하면서도 일반 LDPE 필름과 유사한 인장 특성을 나타내었다. 즉, DHAB로 개질된 제올라이트를 함유한 LDPE 필름(N-16,16)은 제올라이트 함량이 3~10중량%로 증가함에 따라 M.D.와 T.D. 방향에서의 최대응력이 23.5~22.7MPa와 12.0~8.0MPa, 파단신도가 90~85%와 345~305%, DODAB로 개질된 제올라이트를 함유한 LDPE 필름(N-12)은 M.D.와 T.D. 방향에서의 최대응력이 19.5~20.5MPa와 9.0~9.5MPa, 파단신도가 120~100%와 330~355%, CTAB로 개질된 제올라이트를 함유한 LDPE 필름(N-16)은 M.D.와 T.D. 방향에서의 최대응력이 21.5~22.0MPa와 8.0~9.0MPa, 파단신도가 110~90%와 310~320%로, 이온으로 개질된 제올라이트를 함유한 필름들보다 높은 값을 나타내었다. 특히 계면활성제의 탄화수소의 사슬길이가 더 긴 N-16이 N-12보다, 그리고 탄화수소 사슬이 2개인 N-16,16이 더 우수한 인장 특성을 나타내었는데, 이는 계면활성제로 개질된 제올라이트의 경우 소수성의 긴 탄화수소 사슬에 의해 LDPE 필름과의 상용성이 더욱 증가되어 제올라이트 입자와 LDPE 기지간 상분리가 극복되었기 때문인 것으로 여겨지며, 이로 인해 제올라이트의 함량이 증가하더라도 LDPE 필름이 물성에 큰 변화 없이 일정한 값을 유지할 수 있었던 것으로 여겨진다.

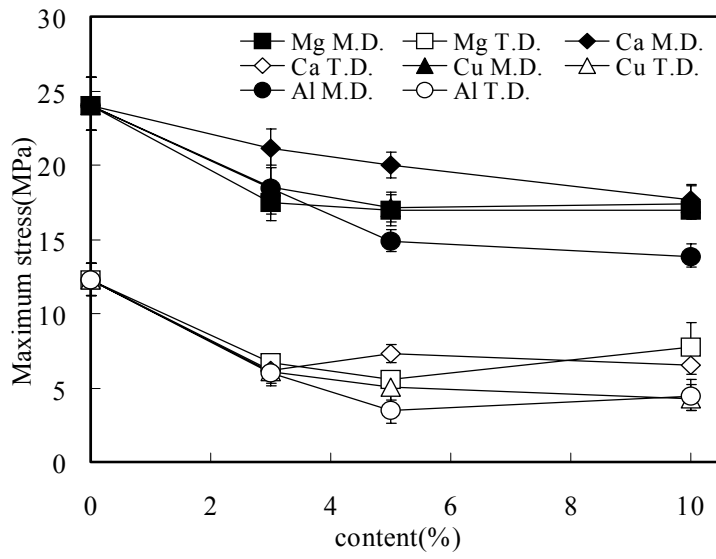


(a)

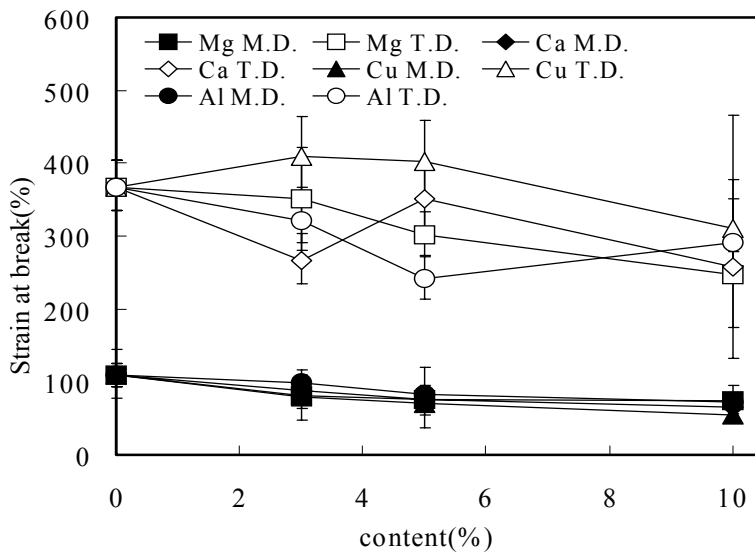


(b)

그림 5. 금속양이온( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ )으로 표면개질된 제올라이트 함유 PE 필름의 인장 성질 (a) 최대응력, (b) 파단신도

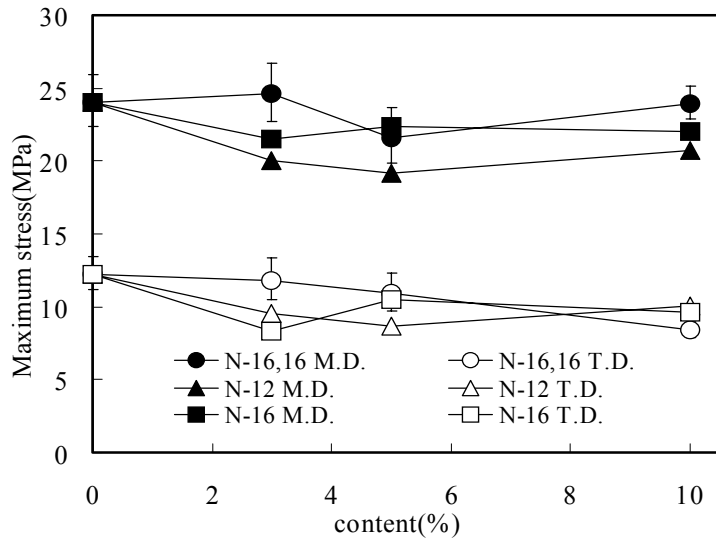


(a)

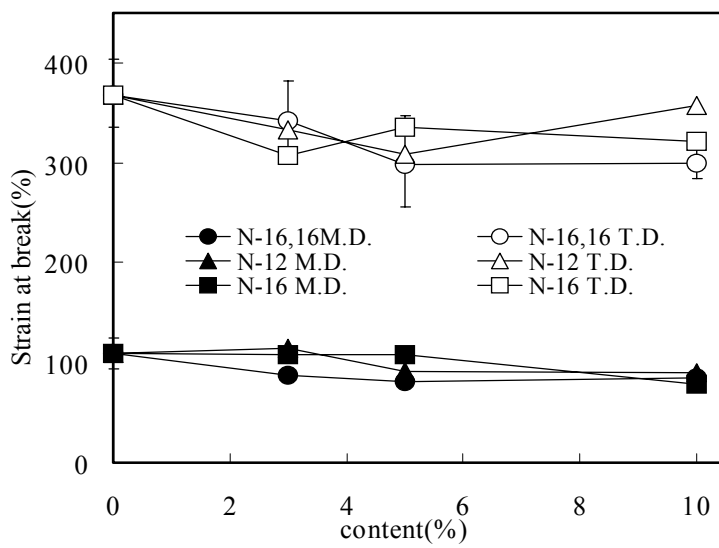


(b)

그림 6. 금속양이온( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ )으로 표면개질된 제올라이트 함유 PE 필름의 인장 성질 (a) 최대응력, (b) 파단신도



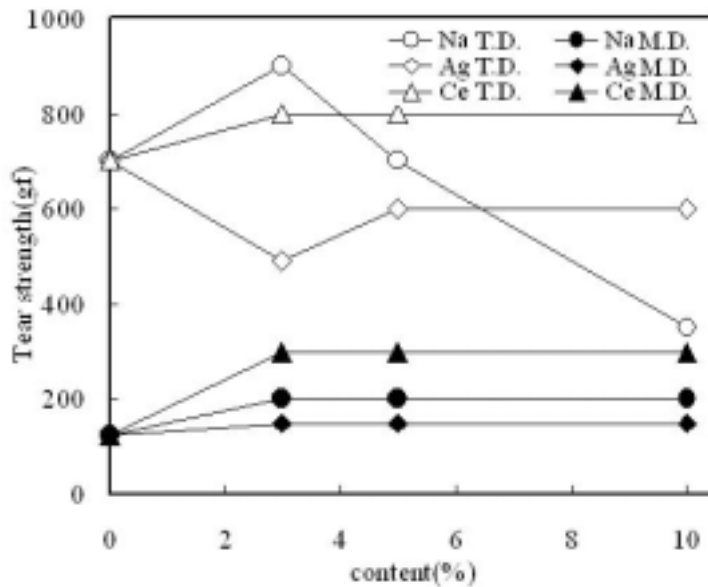
(a)



(b)

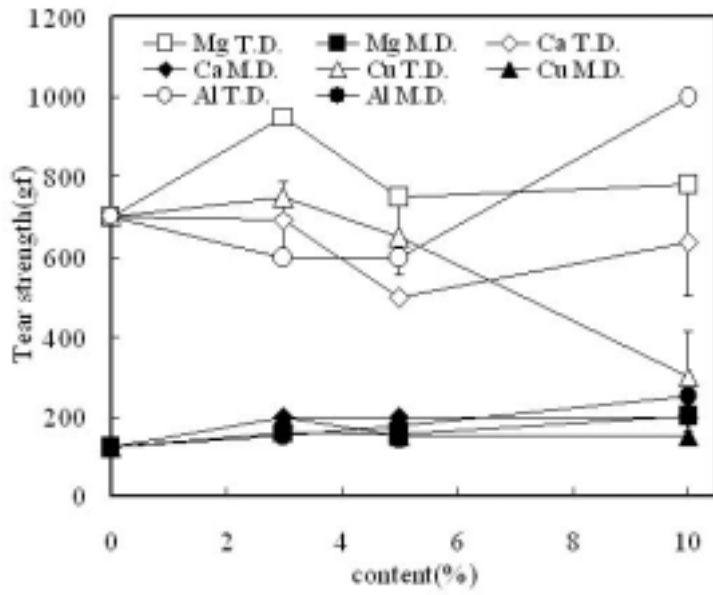
그림 7. 계면활성제로 표면개질된 제올라이트 함유 PE 필름의 인장 성질 (a) 최대응력, (b) 파단신도

금속양이온과 계면활성제로 표면개질 된 제올라이트를 함유한 필름에 대한 인열강도는 그림 8에 나타내었다. 제올라이트가 포함되지 않은 일반 LDPE 필름은 M.D. 방향에서는 약 120gf, T.D. 방향에서는 약 700gf의 인열강도를 나타내었다. 이에 반해 표면개질된 제올라이트를 함유한 필름에서는 개질에 이용된 금속양이온과 계면활성제의 종류 및 제올라이트의 함량에 따라 다소 상이한 경향을 나타내었다. M.D. 방향으로는 제올라이트를 함유하지 않은 일반 LDPE 필름에 비해 인열강도가 대체로 증가하였는데, 제올라이트 함량이 3~10중량%로 증가함에 따라  $\text{Na}^+$ 는 200~210gf,  $\text{Ag}^+$ 는 140~155gf,  $\text{Ce}^{4+}$ 는 300~320gf,  $\text{Mg}^{2+}$ 는 180~220gf,  $\text{Ca}^{2+}$ 는 200~210gf,  $\text{Cu}^{2+}$ 는 200~150gf,  $\text{Al}^{3+}$ 는 140~240gf, N-16,16는 240~340gf, N-12는 380~390gf, N-16은 200~300gf를 나타내었으며, 이온 개질에서는  $\text{Ce}^{4+}$ , 계면활성제 개질에서는 N-12가 가장 높은 값을 나타내었다. T.D. 방향으로는  $\text{Na}^+$ 는 900~340gf,  $\text{Ag}^+$ 는 380~610gf,  $\text{Ce}^{4+}$ 는 780~785gf,  $\text{Mg}^{2+}$ 는 950~780gf,  $\text{Ca}^{2+}$ 는 700~480gf,  $\text{Cu}^{2+}$ 는 750~300gf,  $\text{Al}^{3+}$ 는 320~1000gf, N-16,16는 1100~820gf, N-12는 880~620gf, N-16은 1100~880gf를 나타내었으며, 이온 개질에서는  $\text{Ce}^{4+}$ , 계면활성제 개질에서는 N-16,16이 가장 높은 값을 나타내었다. 인장 특성과 마찬가지로 인열강도에서도 계면활성제로 개질된 제올라이트를 함유한 LDPE 필름이 이온개질된 제올라이트를 함유한 LDPE 필름보다 다소 더 높은 값을 나타내었다.

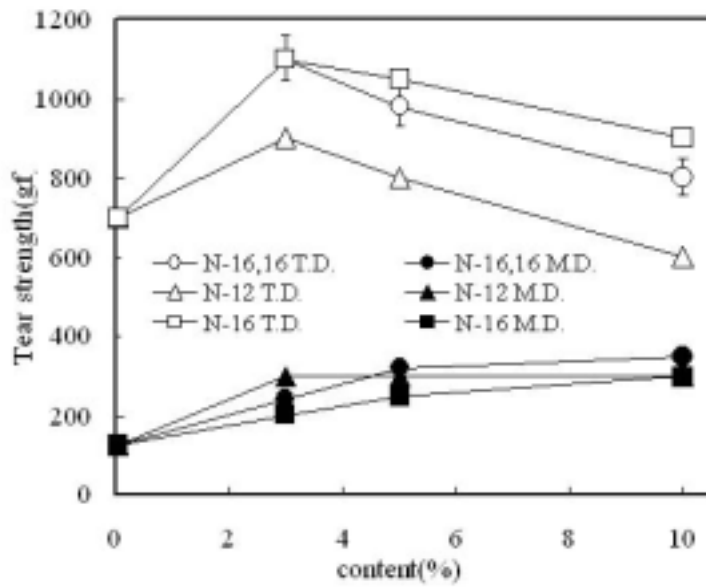


(a)





(b)



(c)

그림 8. 금속양이온 및 계면활성제로 표면개질된 제올라이트를 함유한 PE 필름의 인열강도 (a)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ , (b)  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , (c) 계면활성제

#### 다. 표면개질 규조토를 이용한 마스터배치 제조

제 1협동과제에서 개질된 규조토를 이용하여 LDPE와 마스터배치를 제조하고, 본 사업의 참여업체인 에텐산업에서 규조토 필름을 제조하였다. 구체적으로는 화학적으로 개질된 폐각 분말과 LDPE를 이용하여 2축 혼련기 (twin screw extruder)에서 폐각 기준 20wt%의 마스터배치(M/B)를 제조하였다. 이때의 온도조건은 feeder zone에서는 180°C, 그리고 mixing zone 및 metering zone 에서는 200°C 정도로 유지하였다.

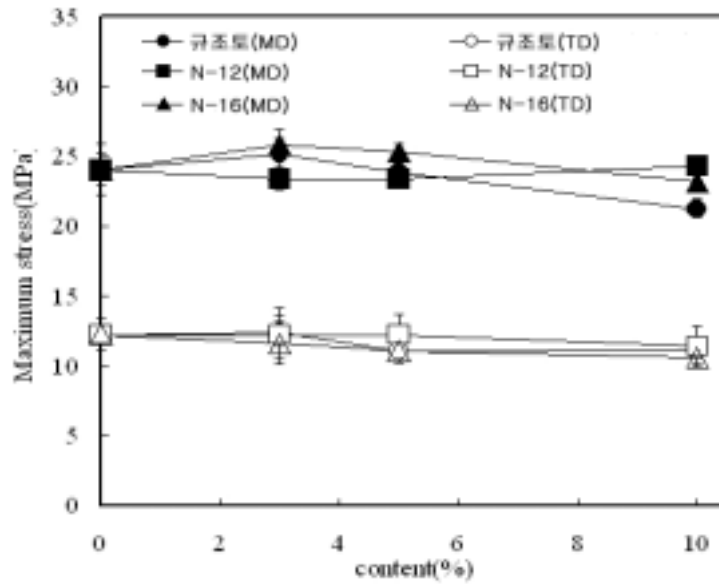
#### 라. 마스터배치를 이용한 규조토 필름 시제품 제조

직경 30mm의 single screw blown film extruder를 이용하여 폭 40cm, 두께 40 $\mu$ m의 필름을 제조하였다. 이때, 상기 제조된 마스터배치와 일반 LDPE를 일정 비율로 혼합하여 전체 규조토 함유량이 3, 5, 10wt%가 되도록 필름을 제조하였으며, 일반 규조토 및 표면개질 된 규조토 종류 당 3가지 종류의 함유량을 갖는 9가지의 규조토 함유 필름과 규조토를 포함하지 않는 일반 LDPE 필름 등 총 10 가지의 필름을 생산하였다.

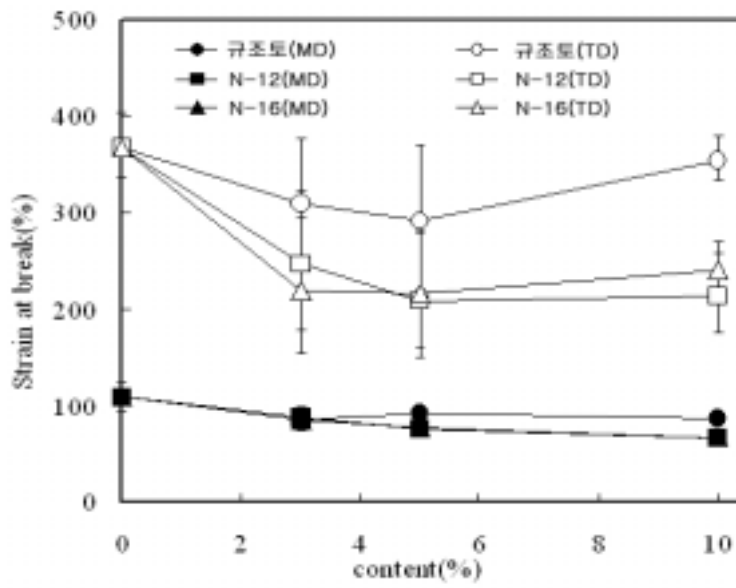
#### 마. 규조토 필름에 대한 기계적 물성 평가

상기 생산된 규조토 함유 필름에 대한 인장 및 인열 강도를 측정하였다. 인장 강도는 Lloyd사의 LR50K를 이용하여 상온, 상대 습도 60 %의 표준 조건 하에서 각 필름 당 기계 방향(M.D.) 및 횡 방향(T.D.)에서 실시하였으며, 각각 10개의 시편을 측정 후 그 평균값을 취하였으며, 95%의 신뢰도 구간에서 편차를 표시하였다. 한편 인열 강도는 Toyo Seiki사의 Elmendorf tear tester기를 이용하여 측정하였고, 인장과 마찬가지로 각각 10 개의 시료를 이용하여 평균값 및 편차를 취하였다.

일반 규조토와 계면활성제로 개질된 규조토를 함유한 필름에 대한 인장시험 결과는 그림 9에 나타내었다. 최대응력은 규조토 함량이 3~10중량%로 증가함에 따라 일반 규조토를 함유한 LDPE 필름은 M.D.와 T.D. 방향에서 각각 24.5~20.5MPa와 12.5~11.5MPa, DODAB (N-12)로 개질된 규조토를 함유한 LDPE 필름에서는 23.0~23.8MPa와 12.5~11.5MPa, CTAB (N-16)로 개질된 규조토를 함유한 LDPE 필름에서는 25.5~22.5MPa와 11.5~11.0MPa로 제올라이트가 함유된 LDPE 필름에 비해 월등히 높으면서 일반 LDPE 필름과 대체로 유사한 값을 나타내었다.



(a)



(b)

그림 9. 계면활성제로 개질된 규조토를 함유한 LDPE 필름의 인장시험 결과 (a) 최대 응력, (b) 파단신도

과단신도 또한 규조토 함량이 3~10중량%로 증가함에 따라 일반 규조토를 함유한 LDPE 필름은 M.D.와 T.D. 방향에서 각각 90~100%와 310~350%, DODAB (N-12)로 개질된 규조토를 함유한 LDPE 필름에서는 90~78%와 240~215%, CTAB (N-16)로 개질된 규조토를 함유한 LDPE 필름에서는 88~78%와 215~235%로 일반 LDPE 필름에 비해 큰 변화없이 유사한 값을 나타내었다. 그림 10에는 계면활성제로 개질된 규조토를 함유한 LDPE 필름에 대한 인열강도를 나타내었는데, 일반 규조토를 함유 필름에서는 M.D. 방향으로의 인열강도가 235~225gf로 크게 증가하였으나 T.D. 방향으로로는 730~710gf로 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나, DODAB와 CTAB로 개질된 규조토를 함유한 LDPE 필름에서는 M.D. 방향으로의 인열강도가 각각 ~100gf로 큰 변화가 없는 반면, T.D. 방향으로로는 520~470gf와 510~470gf로 다소 감소하였으며, 제올라이트가 함유된 LDPE 필름에 비해 다소 낮은 값을 나타내었다.

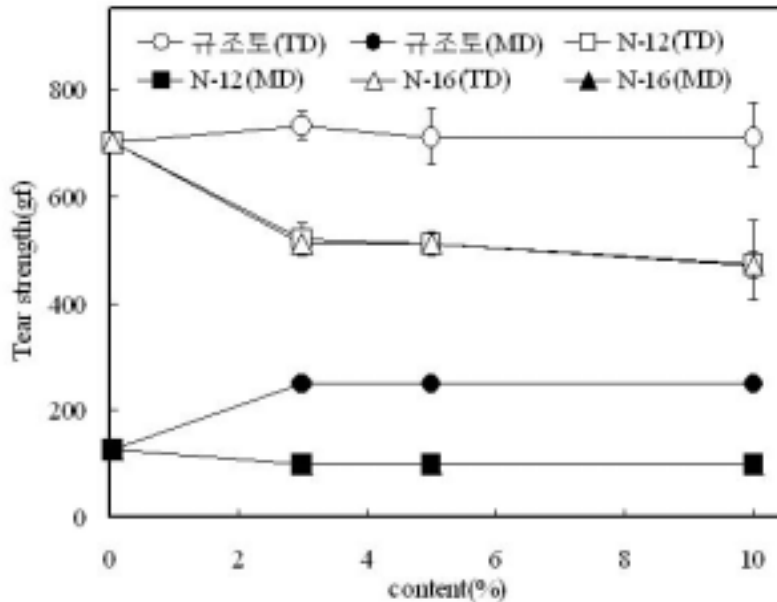


그림 10. 계면활성제로 개질된 규조토를 함유한 LDPE 필름의 인열강도

## 2. 제 1 협동과제 (연구기관: 수원대학교, 연구책임자: 정용찬)

### 가. 제올라이트 선정 및 전처리

상업적으로 과잉 생산되는 제올라이트의 활용도를 높이고, 선도유지기능을 갖는 기능성 필름의 개발을 위해 제올라이트를 선도유지의 중심적인 역할을 하는 재료로 선택하였다. 단순히 제올라이트를 포함시켜 선도유지효과를 기대하는 것 보다 본 연구에서는 좀 더 효과를 높이기 위해 제올라이트의 표면을 높은 전하를 갖는 양이온과 계면활성제로 치환하여 조성을 달리하여 필름 제조에 이용하였다. 제조된 다양한 종류의 필름에 대해 과채류를 대상으로 선도유지기능을 조사하여 우수한 선도유지기능을 지닌 필름을 개발할 수 있었다. 제올라이트분말은 충남 아산에 위치한 (주)애경소재에서 구입하였고, 입자의 크기는 3-5 $\mu\text{m}$  정도이어서 PE 필름 제조에 적합하였다. 제올라이트 분말은 알루미늄과 실리카를 강염기 상태에서 고온 반응시켜 제조하였다. 포장상태의 제올라이트는 본 실험실에서는 완전한 중성을 유지하기 위해 제올라이트 1kg당 1L의 2차 증류수 사용하여 상온에서 하루동안 교반하여 중성이 되도록 세척하고, 여과하여 회수하였다. 이 과정을 2회 정도 반복하여 얻어진 정제된 제올라이트 분말을 150°C의 오븐에서 하루동안 건조하여 수분을 제거하였다. 이러한 정제과정을 통하여 합성과정 중 잔존하는 알칼리와 염들을 제거할 수 있었으며, 표면의 백색도를 더욱 높일 수 있었다.

### 나. 제올라이트 입자의 분석

#### 1) 입도분석

위의 세척과정을 거친 제올라이트 분말의 입자크기를 측정하기 위해 입도분석기 (Malvern Mastersizer)를 이용하여 입도분포를 얻을 수 있었는데, 입자의 크기는 표면 개질에 무관하게 평균적으로 3-5  $\mu\text{m}$ 의 크기임을 알 수 있었다.

#### 2) 표면적 및 동공크기 분석

제올라이트 분말의 표면적과 동공의 크기(pore diameter)는 표면적 측정장치(Gemini

II 2370)를 이용하여 측정하였다. 일정한 온도에서 고체에 흡착하는 기체의 흡착량을 나타내는 아래의 BET 흡착등온식(Brunauer-Emmett-Teller adsorption isotherm)을 이용하여 계산된 제올라이트 분말의 표면적은  $4.4255\text{m}^2/\text{g}$ 으로 대단히 넓었으며, 동공의 크기는  $11.9865\text{\AA}$ 으로 작은 기체분자의 포집이 가능할 것으로 판단된다.

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \frac{p}{p_0}, \quad C \approx e^{(E_1 - E_L)/RT}$$

$v$ : 흡착된 기체의 부피,  $p$ : 기체의 압력

$p_0$ : 측정온도 T에서의 기체의 증기압력

$v_m$ : 흡착면을 단분자층으로 가정할 경우 흡착 기체의 부피

$E_1$ : 다분자층이 흡착층일 경우, 제1층에서의 기체 몰당 흡착열

$E_L$ : 기체의 액화열  $R$ : 기체상수

### 3) X-선 회절 분석

제올라이트 분말에 대한 X-선 회절 분석은 광각 X-선 회절 분석기(Rigaku Max 2C)를 이용하여 측정하였으며, 그 결과는 아래의 그림 11에 나타내었다. 아래의 그림에서 제올라이트 분말은 여러 개의 2 $\theta$  값에서 sharp peak들을 보여주고 있는데, 이로부터 제올라이트 분말은 결정화도가 매우 높은 규칙적인 배열의 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

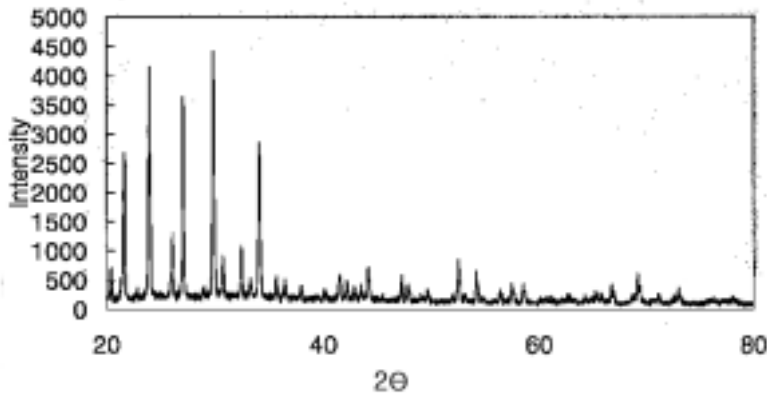


그림 11. 제올라이트 분말의 X-선 회절분석 spectrum

4) 주사전자현미경에 의한 미세구조 관찰

제올라이트 분말의 미세구조는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM, JEOL JSM 5200)을 이용하여 관찰하였으며, 제올라이트 분말이 앞의 입도분석에서와 유사한 입자크기를 가짐을 알 수 있었다. 제올라이트 입자는 정육면체의 형상을 가지고 있었으며, 표면에 동공이 다수 존재함을 확인할 수 있었다.

5) 원적외선 방사효과 측정

본 개발에 사용된 제올라이트 분말의 원적외선 방사효과를 한국원적외선협회에 의뢰하여 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 원적외선 방사율은 물체의 원적외선에 대한 흡수 혹은 반사의 정도를 나타내는 것으로, 숲과 같은 흑체의 방사율을 1로 하였을 때의 물체의 상대적인 방사율을 나타내며, 반짝이는 금속표면에서는 0의 값을 갖는다. 방사율은 특정 온도의 물체가 에너지를 복사하는 율을 나타내는 아래의 Stefan-Boltzmann의 복사법칙을 이용하여 측정할 수 있다. 측정결과 일반 제올라이트 분말과 표면개질된 제올라이트 분말 모두 높은 방사율을 보였으며, 체온 정도의 온도에서 소량의 원적외선 방사효과를 탐지할 수 있었다. 그러나, 표면개질에 따른 방사에너지의 차이는 관찰되지 않았다.

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = e\sigma AT^4$$

□: Stefan-Boltzmann 상수(=5.67×10<sup>-8</sup> W/m<sup>2</sup>K<sup>4</sup>)

e: 방사율로 0과 1사이

표 1. 일반 제올라이트 분말과 계면활성제로 표면 개질된 제올라이트 분말의 원적외선 방사효과의 비교

Sample	방사율 (5-20 μm)	방사에너지 (W/m <sup>2</sup> ·μm, 37°C)
제올라이트	0.919	3.54 x 10 <sup>2</sup>
계면활성제 (CTAB) 개질 제올라이트	0.915	3.53 x 10 <sup>2</sup>

다. 표면개질

무기질분말의 표면개질을 위해 다음과 같은 방법으로 진행하였다.

1) 계면활성제를 이용한 개질

제올라이트분말은 주로 실리카 (SiO<sub>2</sub>)와 알루미나 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 주성분이어서 표면에 음이온성의 전하(OH)를 가지고 있으며, 전기적 안정성을 위해 일반적으로 반대이온인 Na<sup>+</sup>이 정전기적 인력으로 결합되어있는 형태이다. 표면의 Na<sup>+</sup> 대신에 항균성, 기체흡착성, 약취 (또는 휘발성 유기물) 흡수성이 높은 다른 이온으로 개질 시킴으로써 제올라이트의 기능성을 높일 수 있다. 제올라이트를 이용한 수용액상의 이온교환 또는 토양의 이온 개질에서도 이러한 특성을 이용하고 있다. 먼저 계면활성제의 표면치환을 위해서는 표면의 음전하와 결합할 수 있는 양이온성 계면활성제를 선택하였고, 이 중에서 비교적 많이 이용되며, 가격경쟁력 및 재현성, 안정성이 높은 DODAB (n-dodecyltrimethylammonium bromide), CTAB (n-cetyltrimethylammonium bromide)를 사용하였다. 추가적으로 CTAB와 구조가 유사한 탄화수소의 사슬이 2개인 DHAB (n-hexadecyldimethylammonium bromide)를 비교를 위해 사용하여 총 3 가지의 양이온성 계면활성제를 사용하였다. 계면활성제들은 Aldrich Chemical 또는 TCI 사의 제품을 사용하였고, 순도는 99% 이상이었다. 계면활성제로 표면개질된 제올라이트 분말을 제조하기 위해, 위의 정제된 제올라이트 분말 1kg을 0.1M 의 계면활성제 수용액 1L에 넣고, 3일 동안 서서히 교반하면서 표면에 계면활성제가 치환되도록 하였으며, 여과하여 제올라이트분말을 회수한 뒤, 150°C에서 건조하였으며, 사용된 계면활성제의 구조와 각각의 양은 표 2와 같다.

표 2. 제올라이트 분말의 표면개질을 위해 사용된 양이온성 계면활성제의 구조와 양

계면활성제 종류	DODAB(N-12)	CTAB(N-16)	DHAB(N-16,16)
계면활성제 구조	$(\text{CH}_3)_3\overset{\text{Br}^-}{\underset{+}{\text{N}}}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\overset{\text{Br}^-}{\underset{+}{\text{N}}}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\overset{\text{Br}^-}{\underset{+}{\text{N}}}[(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]_2$
계면활성제 사용량 (g/물 1L)	30.8	36.4	57.4



상기 개질된 제올라이트 표면에 치환된 계면활성제의 양을 측정하기 위해 100mg의 표면 개질된 제올라이트 분말을 0.1M KNO<sub>3</sub> 수용액에 분산시킨 뒤, 수용액상으로 분리되어 나오는 계면활성제를 AOT를 이용한 역적정 방법으로 조사하였는데, 계면활성제의 표면 치환된 양은 0.1mmole/g 정도이었다.

## 2) 양이온치환에 의한 표면이온 개질

계면활성제의 치환방법과 마찬가지로 표면의 Na<sup>+</sup> 대신에 다음과 같은 양이온으로 치환하여 주었다. 치환에 사용된 시약들은 시약용으로서 수용액의 농도를 0.1M로 하였고, 사용량은 아래의 표 3과 같으며, 치환방법은 계면활성제와 동일하다.

표 3. 제올라이트 분말의 표면개질을 위해 사용된 양이온 함유 시약의 양

양이온종류	Ce <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>
시약						
시약 사용량 (g/물 1L)	33.2	10.1	24.7	7.4	24.2	16.9

## 라. 제올라이트 필름의 분석

### 1) 적외선 분광분석

적외선 분광광도계(FT-IR spectrophotometer)를 이용하여 선도유지 필름을 분석한 결과 제올라이트를 함유하는 PE 필름에서는 일반 PE 필름과는 달리 제올라이트 표면의 OH기에 의한 3300cm<sup>-1</sup>와 1000cm<sup>-1</sup>에서의 흡수 peak가 관찰되었다. 또한, 일반 PE 필름과 제올라이트가 함유된 필름 모두에서 탄화수소의 C-H에 의한 2900cm<sup>-1</sup>(C-H stretching), 1400cm<sup>-1</sup>(C-H bending), 720cm<sup>-1</sup>(C-H rocking)에서의 peak들이 공통으로 나타났다. 특히, 제올라이트를 함유한 필름에 대해 필름의 위치를 이동하면서 측정한 결과, 동일한 spectrum을 얻을 수 있었으며, 이로부터 필름 내부에 제올라이트 입자가 고르게 분포되었음을 알 수 있었다.

## 2) 산소투과 특성

일반 PE 필름 및 제올라이트 함유 필름에 대한 산소투과 특성을 한국생활용품시험 연구원에 의뢰하여 측정하였으며, 그 결과를 아래의 표 4에 나타내었는데, 제올라이트의 첨가에 따른 기체투과도에는 큰 변화가 관찰되지 않았다. 따라서 제올라이트 첨가로 인한 물성변화, 투과도 변화가 별로 관찰되지 않음으로 기능성 부여와 더불어 기존 LDPE의 특성을 대부분 유지할 수 있었다.

표 4. 일반 PE 필름 및 제올라이트 함유 필름의 산소투과도 시험 결과

필름	NaA type (10%) 제올라이트 필름	NaX type (10%) 제올라이트 필름	LDPE 필름
산소투과도 <sup>1)</sup> (Cm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> , 24hrs, atm)	6560	6490	6595

1) 시험방법 : KS M 3052-95 (22±2°C)

## 3) 제올라이트 필름의 항균력 측정

5개의 금속양이온(Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>)과 CTAB로 표면개질된 6개의 제올라이트 함유 필름의 대장균에 대한 항균력 시험은 아래와 같은 방법으로 실시하였으며, 그 결과를 그림 12에 나타내었다.

1. *E. coli*를 Trypticase Soy Broth(TSB) 수용액에 접종하여 37°C에서 배양한다.
2. 10<sup>6</sup> colony forming units(CFU)/ml이 되게 희석한다.
3. Tryptic Soy Agar(TSA, 1.5% agar) 5ml에 100μl를 넣고 잘 섞어준다.
4. TSA plate위에 뿌린다.
5. 배지 위에 준비된 필름 시편 (6mm)를 놓는다.
6. 37°C 에서 배양한다.

그림에서 대체로 배지 전체에 걸쳐 *E. Coli*가 잘 자라고 있는 것을 확인할 수 있다. 그러나, Ag<sup>+</sup>로 개질된 제올라이트를 함유한 필름 주변에서는 *E. Coli*가 성장하지 못하는 것을 확인할 수 있다. 즉, Ag<sup>+</sup>의 항균효과가 제일 높은 것으로 나타났으며, CTAB

도 약간의 항균효과를 보여주었다. 다른 제올라이트 필름의 항균효과는 매우 약하게 나타났다.

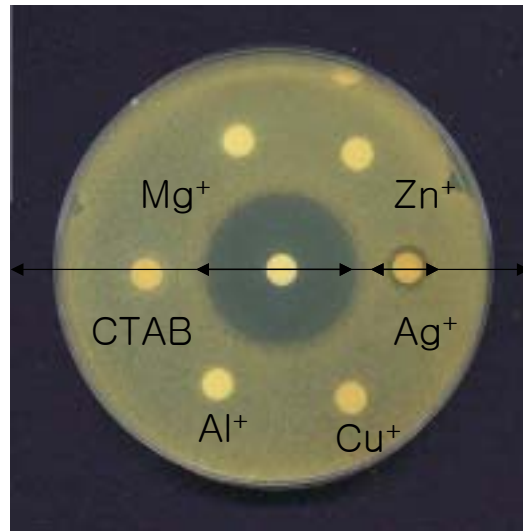


그림 12. *E. coli* (KCTC1682)에 대한 제올라이트 함유 필름의 항균력 시험 결과

#### 마. 규조토의 입수 및 전처리

규조토 분말(Celatom Diatomite)은 한국세라이트사의 제품을 구입하였는데, 입자의 크기가 3~5 $\mu\text{m}$  정도이어서 PE 필름 제조에 적합하였다. 이 규조토 분말은 제품 출하 전에 충분한 세척, 건조 과정을 거쳤으며, 추가적으로 세척 및 고온 건조(700 $^{\circ}\text{C}$ )를 통하여 염분, 조류, 미생물의 제거 및 살균과정을 거쳐 미분형태로 분쇄되어 제조되었다. 본 연구에서는 입수된 규조토 분말을 규조토 1kg 당 1L의 2차 증류수를 사용하여 상온에서 하루동안 교반하여 세척하고, 여과하여 회수하였으며, 이 과정을 3회 정도 반복하여 얻어진 정제된 패각분말은 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 하루 동안 건조하여 수분을 완전히 제거하여 주었다. 이러한 정제과정을 거친 패각 분말은 외견상으로 좀 더 무색으로 되었고, 염분 및 바다냄새는 거의 감지되지 않았으며, 세척된 용액의 pH도 중성을 유지하였다. 따라서 필름에 기능성을 부여하게 될 규조토의 성능을 높이기 위해서는 세척 및 건조의 전처리 과정이 필수적이라고 생각된다.

## 바. 규조토 표면개질

정제된 규조토 분말의 표면개질은 다음과 같은 방법으로 진행하였다. 규조토 분말은 주로 실리카, 알루미나, 그리고 소량의 무기질 등이 주성분이어서 표면에 음이온성의 전하를 갖고 있고, 전기적 안정성을 위해 반대이온인 금속이온이 정전기적 인력으로 결합되어 있다. 이외에도 규조토 분말에는 다른 성분으로  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  등의 금속 이 미량으로 포함되어 있다. 표면의 금속이온 대신에 항균성, 기체흡착성, 약취(또는 휘발성 유기물) 흡수성이 높은 다른 이온으로 개질시킴으로서 규조토에 기능성을 부여할 수 있겠으나, 본 연구에서는 극성물질의 흡착이 아니라 비극성 휘발성 물질의 흡착을 요구하므로 금속 치환 대신 계면활성제 치환에 주력하였다. 먼저 계면활성제의 표면치환을 위해서는 표면의 음전화와 결합할 수 있는 양이온성 계면활성제를 선택하였고, 이 중에서 비교적 많이 이용되며, 가격경쟁력, 재현성, 안정성이 높은 DTAB와 CTAB를 사용하였다. 추가적으로 CTAB와 구조가 유사한 DHAB를 비교를 위해 사용하고자 계획하였으나, DHAB는 가격에 비해 CTAB와 유사한 효과 밖에 나타내지 못한다는 것을 예비실험을 통하여 알 수 있어서 DHAB는 본 연구 대상에서 제외하였다. 따라서 2가지의 양이온성 계면활성제를 사용하였다. 계면활성제는 Tokyo Kasei사의 제품을 사용하였고, 순도는 99% 이상이었다. 계면활성제로 표면 개질된 규조토 분말을 얻기 위해, 우선 위의 정제된 규조토 분말을 50mM의 계면활성제 수용액 1L에 넣고 3일 동안 서서히 교반하면서 표면에 계면활성제가 치환되도록 하였으며, 여과하여 규조토 분말을 회수한 뒤, 150°C에서 건조하였다. 규조토의 표면개질을 위해 사용된 각각의 계면활성제의 양은 아래의 표 5와 같다.

표 5. 규조토 분말의 표면개질을 위해 사용된 계면활성제의 종류와 양

계면활성제 종류	DTAB (N-12)	CTAB (N-16)
계면활성제 사용량 (g/물 1L)	15.4	18.2

## 사. 개질된 규조토 필름의 분석

적외선 분광광도계를 이용하여 향기발산 필름을 분석한 결과, 규조토를 함유하는

PE 필름에서는 일반 PE 필름과는 달리  $3400\text{cm}^{-1}$ 와  $1000\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 흡수 peak가 관찰되었는데, 이는 규조토의 주성분인 실리콘화합물의 Si-O 결합에 의한 결과이다. 또한, 제올라이트 함유 필름에서와 마찬가지로 일반 PE 필름과 규조토가 함유된 필름 모두에서 탄화수소의 C-H에 의한  $2900\text{cm}^{-1}$ (C-H stretching),  $1400\text{cm}^{-1}$ (C-H bending),  $720\text{cm}^{-1}$ (C-H rocking)에서의 peak들이 공통으로 나타났으며, 규조토를 함유한 필름에 대해 필름의 위치를 이동하면서 측정한 결과, 동일한 spectrum을 얻을 수 있었는데, 이로부터 필름 내부에 제올라이트 입자가 고르게 분포되었음을 알 수 있었다.

#### 아. 규조토 필름의 향발산 지속성 측정

규조토 필름의 향기발산기능을 조사하기 위해 완성된 여러 가지 규조토 필름을 아래의 그림 13에 나타낸 모형( $15\text{cm}\times 15\text{cm}$ )대로 열접착기 ((주)타워인더스트리 TH 300)를 이용하여 제조하였고, 실제 모형은 가스로 충전된 필름백의 모습을 담은 사진과 같다.

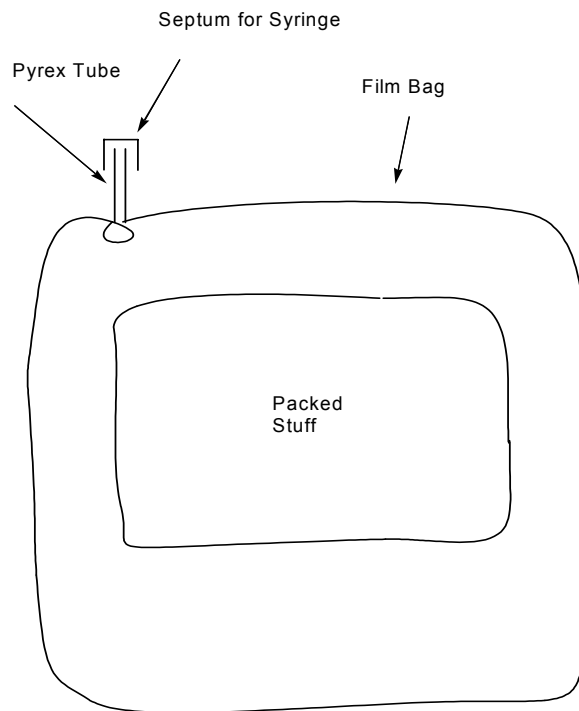
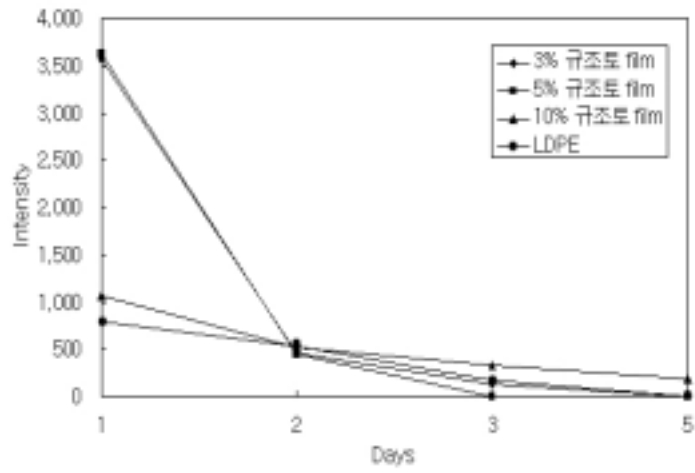


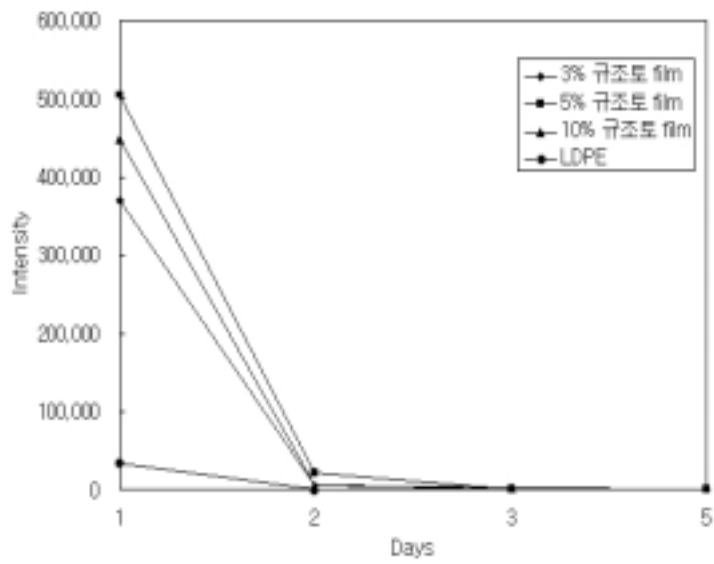
그림 13. 향발산기능 측정용 필름백의 모형도

내용물로는 바나나, 사과, 딸기, 한불화농제품 등의 향료원액을 methanol로 희석하여 준비하고, 상기 제조된 구조토 필름을 정사각형 모양(10cmx5cm)으로 재단하여 향료액이 담긴 메스실린더에 넣고 밀봉한 후 3일간 향료가 구조토 내부에 스며들게 하였으며, 동시에 일반 PE 필름도 같이 향료액에 침지시켜 향료가 스며들게 하였다. 이와 같이 향이 주입된 구조토 필름을 상기의 필름백에 넣고서 매일 백 내부의 가스 농도변화를 관찰하였다. 가스농도 측정을 위해 필름 백 내부의 가스를 주기적으로 밀봉주사기 (gas-tight syringe, Hamilton)를 이용하여 1ml 씩 채취하여 FID 검출기를 갖춘 가스 크로마토그래피 (Gas Chromatography, HP 5890 series II)를 이용하여 검출되는 peak 면적의 변화를 이용하여 필름백 내부의 가스 농도변화를 조사하였다. 이때 사용된 컬럼으로는 HP-5(crosslinked 5% Ph Me silicone)을 사용하였으며, 운반기체로는 수소(20psi), 질소(50psi), 공기(40psi)를 사용하였다.

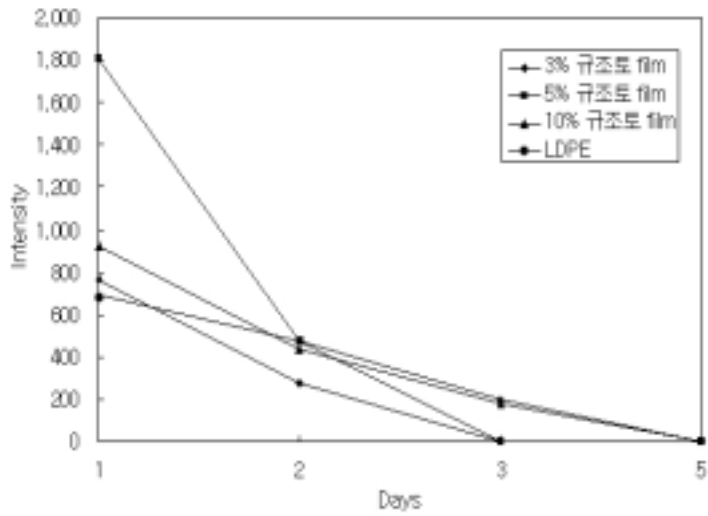
그림 14에서는 일반 구조토 필름의 향기 발산기능을 비교하여 나타내었는데, 1주일 이내에 향기가 대부분 발산되어 향기 발산기능이 예상보다 너무 단기간이었으며, 일반 PE 필름이 오히려 향발산 지속기능의 더 길게 나타나서 실험 측정과정에 문제점이 있음을 알 수 있었다. 또한 세가지 종류의 향에서 대부분 향발산 기간은 길지 않았다. 1차 실험 결과 문제로 예상되었던 점은 측정용 포장백으로 사용되고 있는 PE 필름 자체의 향분자의 투과도가 매우 높아서 내부의 구조토 필름이 향분자를 지속적으로 방출한다고 하더라도 PE 필름 백 자체가 발산되는 향분자를 가두지 못하고 바로 백 외부로 방출하기 때문이라고 생각되었다. 즉 백 외부로 향분자가 발산되는 속도가 워낙 빨라서 내부의 구조토 필름에서는 포집기능과 관계없이 비정상적으로 빠른 속도로 향분자가 필름 외부로 사라진다고 판단되었다. 따라서 본 연구에서는 2차 실험을 위해 측정용 용기를 개조해야한다는 판단아래 아래의 그림 15와 같은 유리기구를 사용하게 되었다.



(a)



(b)



(c)

그림 14. 일반 PE 필름과 글리콜 함유 필름의 향기발산 기능 비교 (a) 바나나향(1%), (b) 사과향(1%), (c) 딸기향(1%)

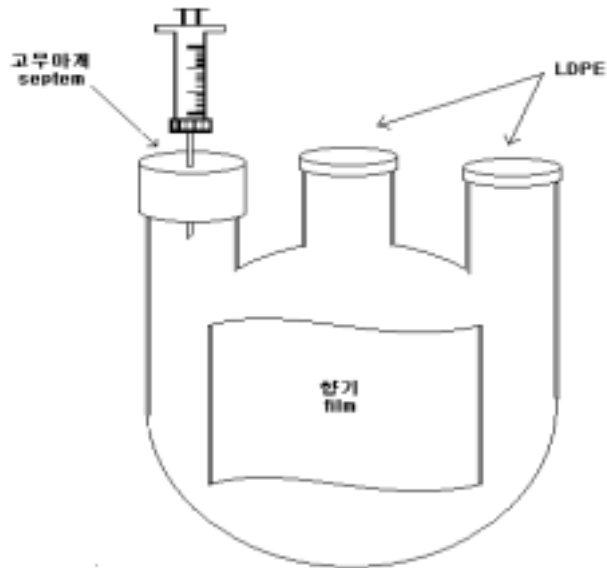
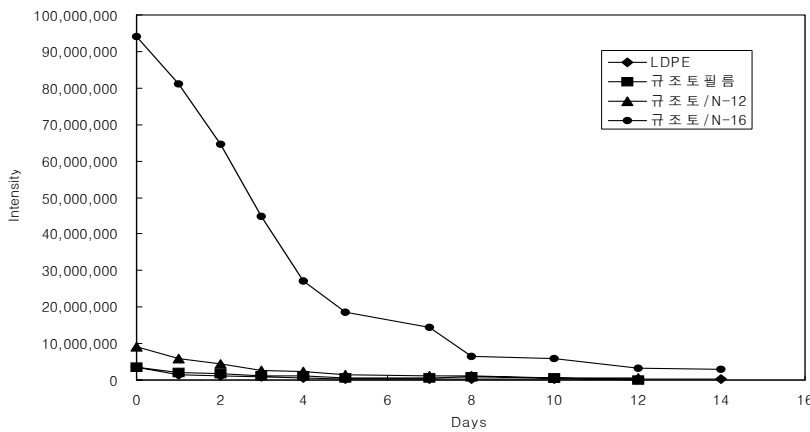


그림 15. 유리기구를 이용한 개선된 향발산 기능 측정 방법의 모형도

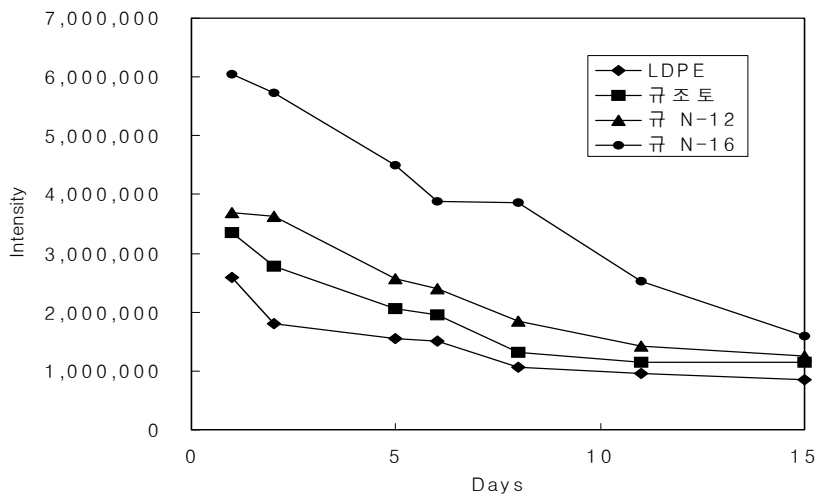


위의 측정기구를 이용한 향발산능 측정 방법은 아래와 같다. 먼저 향기원료 원액을 Methanol로 희석하여 5% 용액을 제조하고, 여기에 규조토 필름 (계면활성제 치환된 필름 포함) 또는 PE 필름을 하루 동안 침지시켜 향분자가 침투하도록 한다. 필름에 일부 묻어있는 methanol을 질소를 불어주어 일부 제거하고, 이를 그림과 같이 위의 측정기구 속에 넣고 밀봉하여 주기적으로 내부의 가스 농도 변화를 GC를 이용하여 측정한다. 기구의 3통로 중 하나는 septum으로 밀봉하고, 나머지 2곳은 PE 필름으로 밀봉한다. Septum은 주사기의 채취구로서 사용되고, PE 필름은 내부가스의 방출통로로 이용된다. 측정기구의 대부분은 유리기구로 제조되어 있어서 1차 실험 경우와 같이 백에서 투과되어 사라지는 향분자의 양은 매우 적을 것이다. 매일 주기적으로 100 $\mu$ l의 내부가스를 채취하여 농도를 조사하였다.

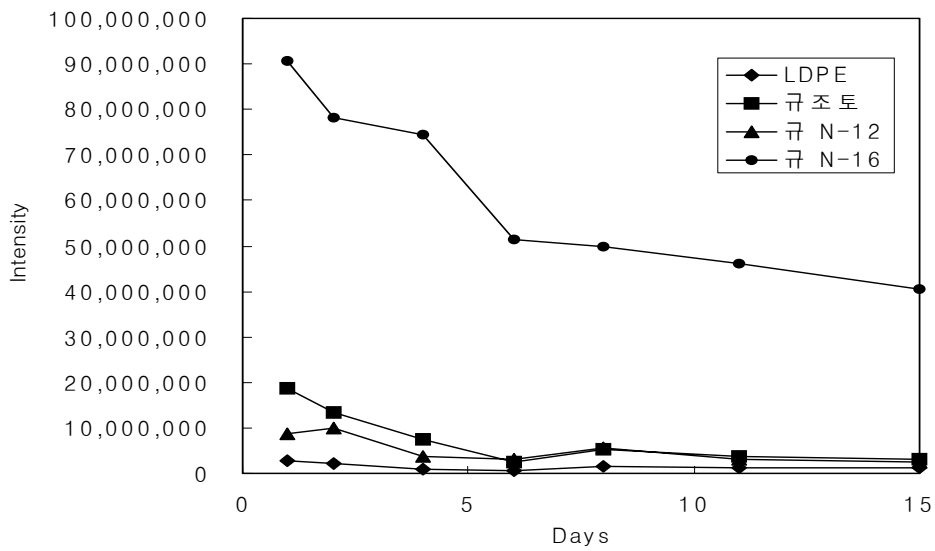
2차 측정기구를 이용한 실험 결과는 그림 16에 나타내었는데, 1차 결과와 매우 다른 모습을 보여주고 있다. 2차 측정에서는 분석결과의 명확성을 위해 10%의 규조토를 함유한 필름만을 이용하였고, 계면활성제 표면개질 필름 2가지 (N-12, N-16), 표면개질되지 않은 규조토 필름, 그리고 LDPE를 합하여 총 4가지를 가지고 실험하였다. 먼저 바나나 향을 이용한 경우, PE 필름에 비해 표면개질된 필름이 향의 초기농도 및 지속기능이 우수하였는데, 특히 N-16으로 표면개질된 필름의 경우는 다른 필름에 비해 월등히 우수한 향 포집 및 지속기능을 보여주고 있다. N-16 표면개질 규조토 필름은 PE 필름에 비해 27 배의 우수한 향 포집 능력을 보여주고 있고, 14일 후에도 PE 필름에 비해 8배의 우수한 향 지속기능을 나타내었다.



(a)



(b)



(c)

그림 16. 일반 규조토 및 표면개질된 규조토 함유 필름의 향기발산 기능 비교 (a) 바나나향(5%), (b) 딸기향(5%), (c) 사과향(5%)

결론적으로 양이온성 계면활성제로 표면개질 된 규조토 필름에서 시험된 향들에 대한 가장 우수한 향포집 및 향발산 지속기능을 나타내어 계면활성제로 표면개질된 규조토의 효과를 잘 설명해 주고 있다. 같은 양이온성 계면활성제에서도 탄화수소 사슬의 길이가 탄소 4개의 길이만큼 더 긴 N-16이 N-12보다 놀랄만한 향발산 지속능을 보여주고 있다. 따라서 양이온성 계면활성제의 적절한 탄화수소 사슬의 길이, 표면의 양이온, 대량공급가능성 및 낮고 안정된 가격의 계면활성제를 선택하는 것이 매우 중요함을 알 수 있다. 또한, 일반 규조토 자체만을 함유한 필름의 경우에도 단순히 첨가를 통해서 PE 필름 보다 우수한 향발산 기능을 발휘할 수가 없기 때문에 무기질 표면의 분자구조 단위 특성의 충분한 이해를 바탕으로 필요한 표면개질을 통하여 기능을 향상시켜야 함으로 본 연구를 통해 알 수 있었다. 따라서 단순히 기능성이 있다고 알려진 물질을 첨가하여 효과를 기대하기 보다, 물질의 구조적 특성을 바로 이해하고 개선하여 포장필름에 적용하는 기술이 필요하며, 앞으로 표면개질 된 규조토의 우수한 향기 발산기능을 바탕으로 개발된 기술을 악취제거용, 팬시제품용, 농산품 포장용, 화학약품용, 생활용품용 등의 다양한 분야에서 포장재료로 적용이 가능할 것으로 사료된다.

3. 제 2 협동과제 (연구기관: 원예연구소, 연구책임자: 정대성 박사)

가. 제올라이트 필름의 선도유지기능

농산물에 대한 선도유지기능을 조사하기 위해 제조된 여러 가지 표면개질 제올라이트 필름을 아래의 그림 17에 나타낸 모형(30cmx30cm)대로 열접착기 ((주)타워인더스트리 TH 300)를 이용하여 제조하였다. 내용물로는 과채류로서 단기간에 부패될 수 있는 배추, 상추, 시금치, 토마토, 사과 등을 대상으로 이들을 농수산물 시장에서 구입하여 정사각형 모양(30cmx30cm)으로 재단하여 내부에 넣고 밀봉한 후 필름 백 내부의 가스를 주기적으로 밀봉주사기(gas-tight syringe, Hamilton)를 이용하여 1ml 씩 채취하여 FID 검출기를 갖춘 가스크로마토그래피 (Gas Chromatography, HP 5890 series II)를 이용하여 검출되는 peak 면적의 변화로 필름백 내부의 가스 농도변화를 조사하였다. 이때 사용된 컬럼으로는 HP-5 (crosslinked 5% Ph Me silicone)을 사용하였으며, 운반기체로는 수소 (20 psi), 질소 (50 psi), 공기 (40 psi)를 사용하였다. 과채류의 부패시 발생하는 가스의 농도는 초기에는 매우 작았으나, 부패발생이 육안으로 확인될 시점에서는 GC상 가스농도가 급격히 증가하였다. 이와 동시에 포장백 내부의 탄산가스 발생농도를 측정하기 위해 본 연구에서는 TCD 검출기를 갖춘 다른 GC를 이용하여 동시에 탄산가스의 농도변화를 조사하였다.

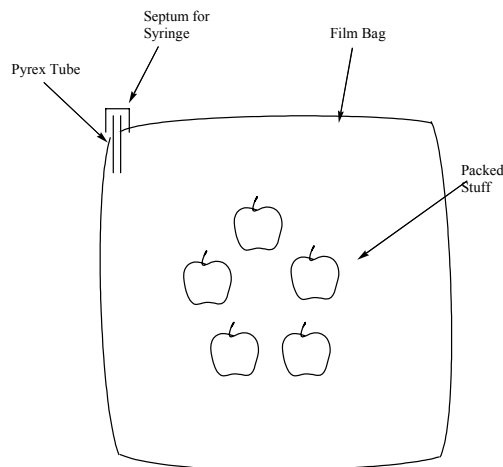
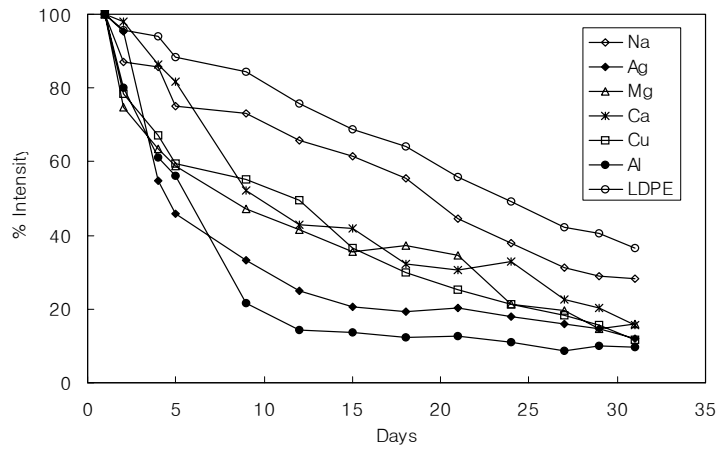


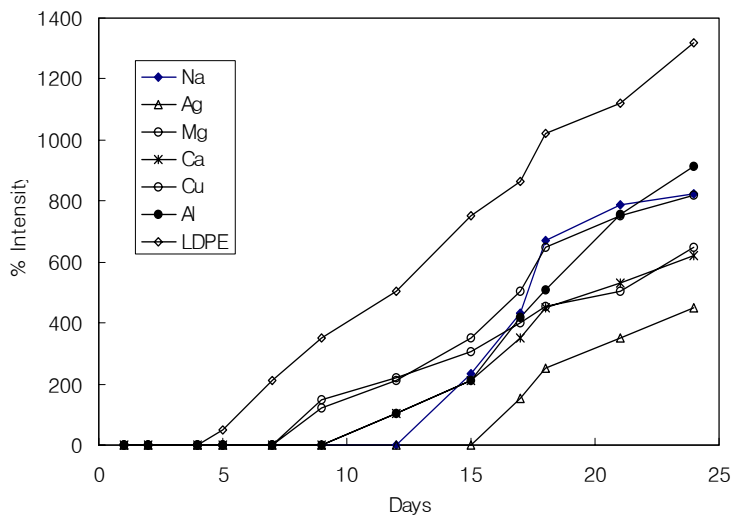
그림 17. 선도유지기능 측정용 필름백의 모형도

그림 18에서는 과채류 포장백 내부의 기체 농도 변화를 GC로 측정된 결과를 비교하였다. 포장백 내부의 기체 성분은 에틸렌 등의 유기물 가스가 주를 이루고 있는데, 사과 포장에서는 초기에는 유기물 가스의 농도가 높으나 시간이 경과함에 따라 전반적으로 농도의 감소를 관찰할 수 있었다. 특히,  $Ag^+$ ,  $Al^{3+}$  등으로 표면 개질된 제올라이트 필름들의 경우 다른 필름들에 비해 농도 감소가 빠르게 나타났으며 LDPE의 경우 농도 감소가 가장 더디게 일어났다. 기타 이온들에서는 전하의 크기에 관계없이 비슷한 농도감소를 보여주었다. 에틸렌 등의 유기가스 등은 사과의 경우 특히 많이 배출되었는데 제올라이트 필름들은 내부에서 발생하는 소량의 가스들을 흡착함으로써 내부의 가스 농도를 낮추어 주는 반면, LDPE는 발생 가스 대부분이 내부에 남아있거나 일부 기공을 통해 외부로 느리게 방출되므로 상대적으로 내부 가스농도가 느리게 감소된 것으로 판단된다. 한편, 배추의 경우는 사과에 비해 표면이 연약하여 쉽게 부패되는 경향이 있어서 측정 조건 ( $40^{\circ}C$ , 암실, 상대습도 70 %)에서 관찰기간 동안 대부분이 악취를 발생하며 부패되는 것을 육안으로도 관찰할 수 있었다. 따라서 배추의 경우는 시간이 경과함에 따라 유기물 악취가스의 농도가 점차 증가되었는데,  $Ag^+$ 로 개질된 제올라이트 필름의 경우 부패속도가 가장 느리고 LDPE의 경우 가장 빠른 부패가스의 농도 증가가 관찰 되었다. 기타 이온개질 제올라이트 필름의 경우는 비슷한 가스 농도 증가를 보여주었다. 한편, 계면활성제로 표면개질 된 제올라이트 필름을 이용한 배추 포장내 유기물 가스의 농도변화를 그림 19에 나타내었는데, 탄화수소 사슬의 길이에 따른 가스흡착 기능의 증가로 인한 가스농도 억제효과는 별로 관찰되지 않았으나, LDPE보다는 가스농도 증가를 억제하는 효과가 다소 높게 나타났다.

버섯류는 특히 부패가 빨리 진행되어 단기간에 포장필름의 효과를 비교할 수 있기 때문에, 본 실험에서는 느타리 버섯을 구입하여 각각의 필름에 대한 포장실험을 실시하였으며, 그 결과를 그림 20에 나타내었다. 각각의 포장필름에 따라 다양한 가스농도 증가곡선을 보여주고 있는데,  $Al^{3+}$ , N-16 등으로 표면개질된 제올라이트 필름의 경우에는 비교적 낮은 가스증가속도를 보여주고 있으나, LDPE의 경우에는 다른 과채류의 경우와 마찬가지로 가스증가속도가 가장 높게 나타났다.



(a)



(b)

그림 18. 금속 양이온으로 표면개질된 제올라이트 함유 필름을 이용한 농산물 포장내 유기물 가스의 시간에 따른 농도(FID) 변화 (a) 사과, (b) 배추

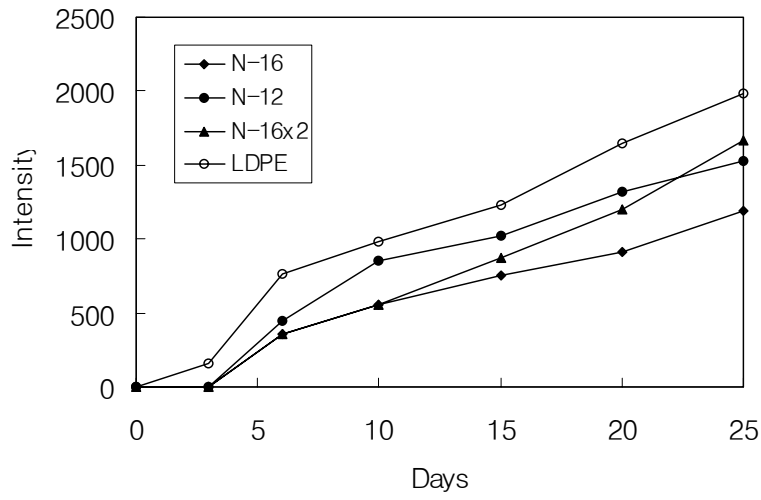


그림 19. 계면활성제로 표면개질 된 제올라이트 함유 필름을 이용한 배추 포장내 유기물 가스의 시간에 따른 농도(FID) 변화

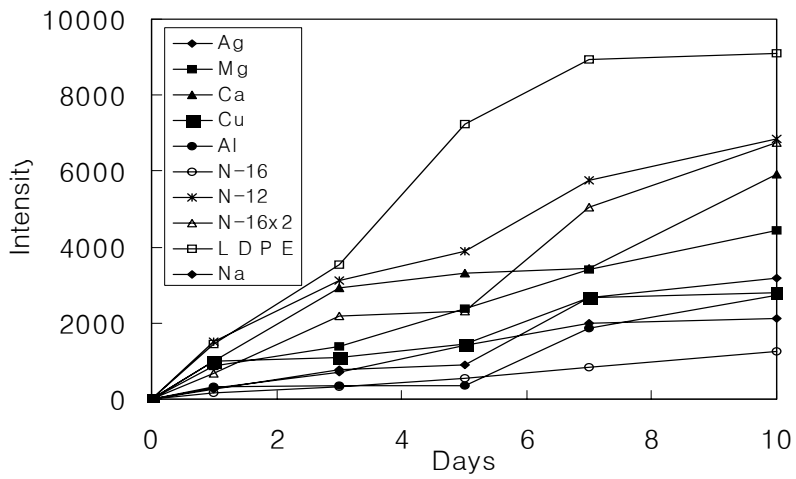


그림 20. 금속양이온 및 계면활성제로 표면개질 된 제올라이트 함유 필름을 이용한 느타리버섯 포장내 가스농도(FID)의 변화

GC에 의한 가스농도 측정과 더불어 시험기간 종료 후 과채류의 상태를 살펴보면, LDPE로 포장한 배추의 경우 상당한 부패정도를 관찰할 수 있으나, 제올라이트 필름 (N-16)으로 포장한 경우에는 외관상 부패가 별로 관찰되지 않았다. 사과와 감의 경우  $Ag^+$ 로 개질된 제올라이트 필름은 포장시험 후 싱싱한 사과모양을 보여주고 있는 반면 LEPE 포장의 경우 부패가 상당히 진척된 모습을 보여주고 있다. 토마토의 경우 같은 제올라이트 필름이지만  $Al^{3+}$ 로 개질된 경우가  $Ca^{2+}$ 로 개질된 것 보다 우수한 선도유지 기능을 보여주고 있다. 결론적으로 각종 과채류를 대상으로 포장실험한 결과 양이온 또는 계면활성제로 개질된 제올라이트 필름을 사용함으로써 LDPE 보다 우수한 선도유지 기능을 얻을 수 있었고, 과채류의 종류에 따라 개질이온 또는 계면활성제를 달리 함으로써 좀 더 우수한 선도유지기능을 얻을 수 있다고 예상된다. 앞으로 제올라이트의 선도유지기능을 더욱 발전시키기 위해서는 동공의 크기,  $Si/Al^{3+}$  비, 기타 무기질의 혼합 등을 고려한 필름의 개발이 필요하다고 생각한다.



## 제 3 절 2차 년도 연구개발수행 내용 및 결과

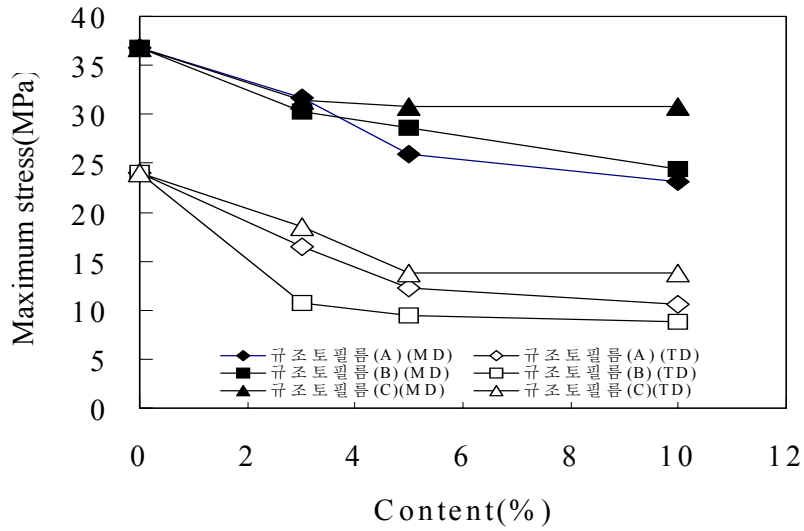
### 1. 제 1 세부과제 (연구기관: 서울대학교, 연구책임자: 박종신 교수)

#### 가. 기능성 구조토 필름의 제조 및 물성 평가

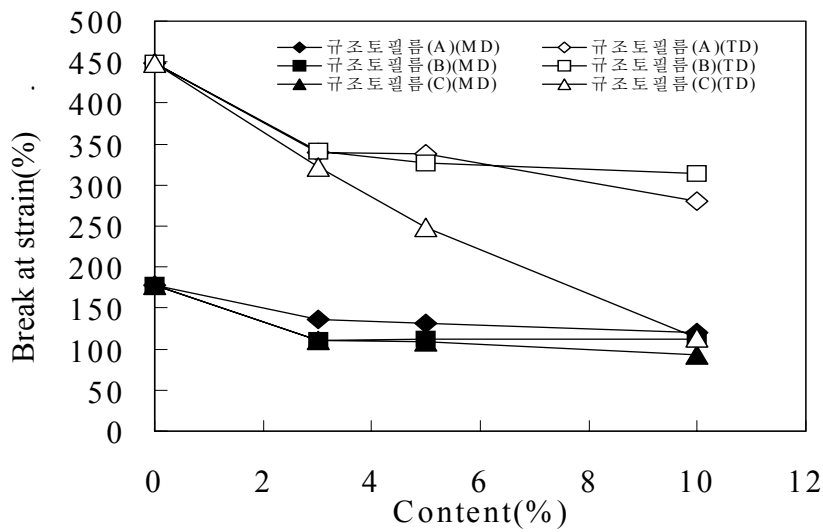
1차 년도 연구방법에서와는 달리 선도유지효과를 높이기 위해 다양한 이온이나 계면활성제를 이용하여 표면개질 하는 방식 대신 2 가지 이상의 무기질을 첨가하여 기능성의 시너지 효과를 나타내도록 하였다. 즉 단순한 무기질 첨가만으로는 만족할 만한 기능성 발휘가 어렵다고 판단되어, 구조토 등의 무기질은 첨가물질의 고정화에 기여하고 다른 무기질은 항균력 증진 등 기능성 발휘를 하도록 하였다. 또한 1차 년도에 개발된 구조토 필름 자체는 일부 실험에서와 같이 우수한 향보유능력과 장기간 향발산기능을 갖추고 있기 때문에 여기에 천연향 (솔향, 쑥향, 정향 등)을 발산할 수 있는 필름으로 활용하여 과채류의 선도유지에 이용될 수 있도록 하였다. 제조된 구조토 필름의 종류를 편의상 구조토필름 (A), (B), (C) 등으로 표기하였다. 각 필름에는 구조토가 10중량% 함유된 외에 다음과 같은 첨가물이 각각 1중량% 함유되어 있다. 구조토 필름 (A)는 무기질 (주요성분: 아연 및 티타늄 계 항균물질), 구조토 필름 (B)는 유기물 항균물질 (주요성분: 사이아졸 계열의 항균물질), 구조토 필름 (C)는 무기질 첨가물 (주요성분: 세라이트계 천연광물질)을 함유하고 있다. 또한 요즘 신비의 효능으로 인하여 각광을 받고 있는 숯을 이용한 숯필름 2종을 제조하였다. 숯필름 (A)는 숯분말만 함유한 필름이고, 숯필름 (B)는 숯분말과 첨가제 (A) (구조토 필름 A의 첨가제)를 함유한 필름이다. 필름의 제조는 참여업체인 에덴산업에서 제조하였고, 기계적 물성 측정 방법은 1차 년도와 같은 방식으로 진행하였다.

구조토 무기질 재료가 첨가된 필름의 인장시험 결과는 그림 21에 나타내었다. 2차 년도에 제작된 일반 LDPE 필름은 M.D.와 T.D. 방향에서 각각 37.0MPa와 23.5MPa의 최대응력과 175%와 450%의 파단신도를 갖고 있었다. 이에 반해, 구조토의 함유량이 3~10중량%로 증가함에 따라 구조토 A를 함유한 필름은 M.D.와 T.D. 방향에서 각각 31.5~22.5MPa와 16.5~10.5MPa, 구조토 B는 30.5~24.5MPa와 11.0~8.0MPa, 구조토 C는 31.0~30.5MPa와 18.0~13.5MPa의 최대응력을 나타내었으며, 파단신도는 M.D.와 T.D. 방향에서 구조토 A가 135~125%와 340~280%, 구조토 B가 110~115%와 340~315%, 구조토 C가 110~95%와 320~110%를 나타내었다. 즉, 최대응력은 M.D.와 T.D.

방향 모두에서 일반 LDPE 필름에 비해 규조토 필름 (C)가 규조토 필름 (A)와 (B)보다 덜 감소한 반면, 파단신도에 있어서는 규조토 함량 증가에 따라 규조토 필름 (C)가 규조토 필름 (A)와 (B) 보다 상당히 감소되는 결과를 얻었다.



(a)



(b)

그림 21. 규조토가 함유된 필름의 인장시험 결과 (a) 최대응력, (b) 파단신도

규조토 필름의 인열강도는 그림 22에 나타내었다. 일반 LDPE 필름은 M.D.와 T.D. 방향에서 각각 360gf와 900gf의 인열강도를 나타낸 반면, 규조토 필름 (A)는 270~160gf와 520~415gf, 규조토 필름 (B)는 310~180gf와 600~450gf, 규조토 필름 (C)는 240~200gf와 700~250gf를 나타내어 규조토 필름 (C)가 (A)와 (B)에 비해 상당히 감소됨을 알 수 있었다.

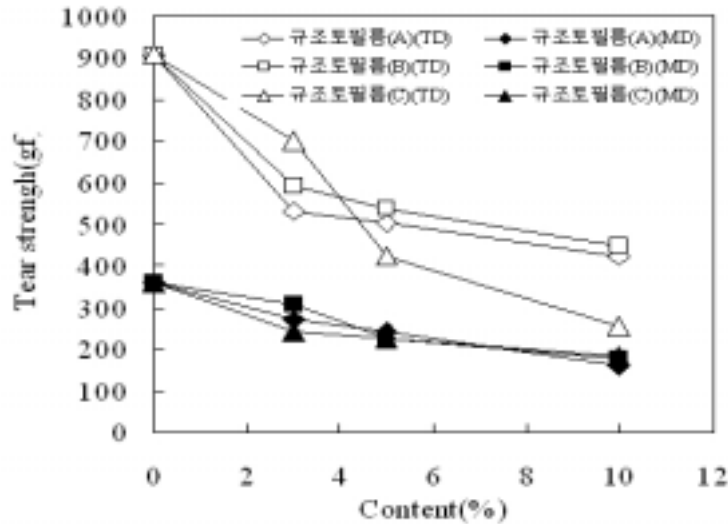
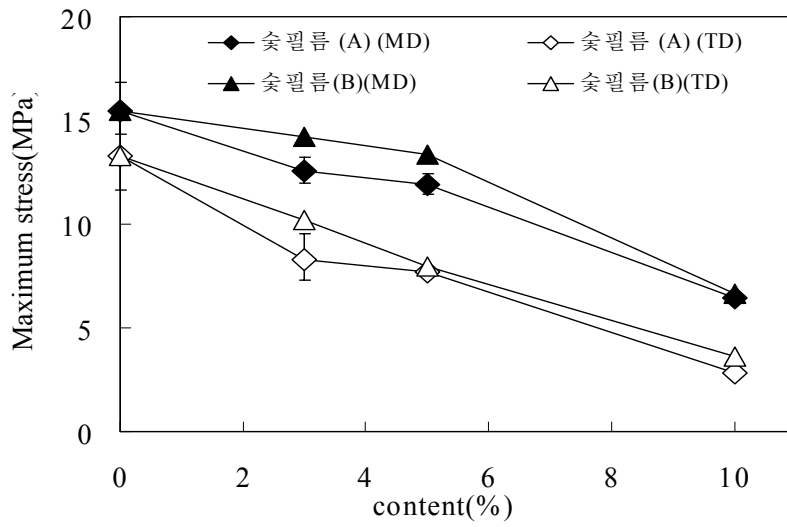


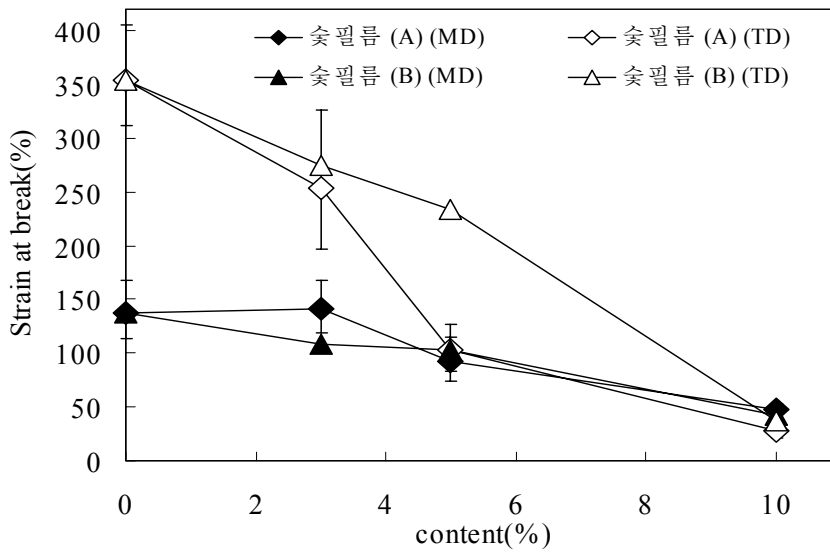
그림 22. 규조토가 함유된 필름의 인열강도

#### 나. 숯 필름의 기계적 물성 비교

숯이 함유된 필름의 경우에도 숯의 함량이 증가함에 따라 물성저하가 일어났다. 숯 필름의 인장시험 결과는 그림 23에 나타내었는데, 숯과 함께 무기질로 아연 및 티타늄계 항균물질을 함유한 필름 (A)와 사이아졸계열 항균물질을 함께 함유한 필름 (B)는 서로 유사한 감소경향을 나타내었다. 또한, 그림 24에 나타낸 숯 필름의 인열강도도 위와 유사한 감소경향을 보여 주었다. 그러나, 일반적으로 무기질이나 숯의 함량 증가에 따른 물성 저하에도 불구하고 포장 필름의 경우에는 높은 기계적 물성을 요구하지 않기 때문에 현 물성수준에서 첨가물로 인한 문제점 발생은 일어나지 않으리라 예상된다.



(a)



(b)

그림 23. 숯이 함유된 필름의 인장시험 결과 (a) 최대응력, (b) 파단신도

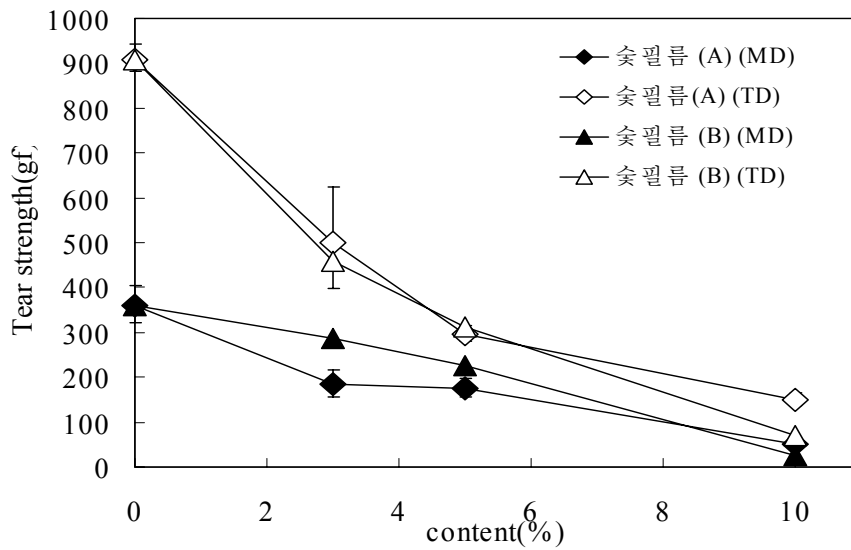
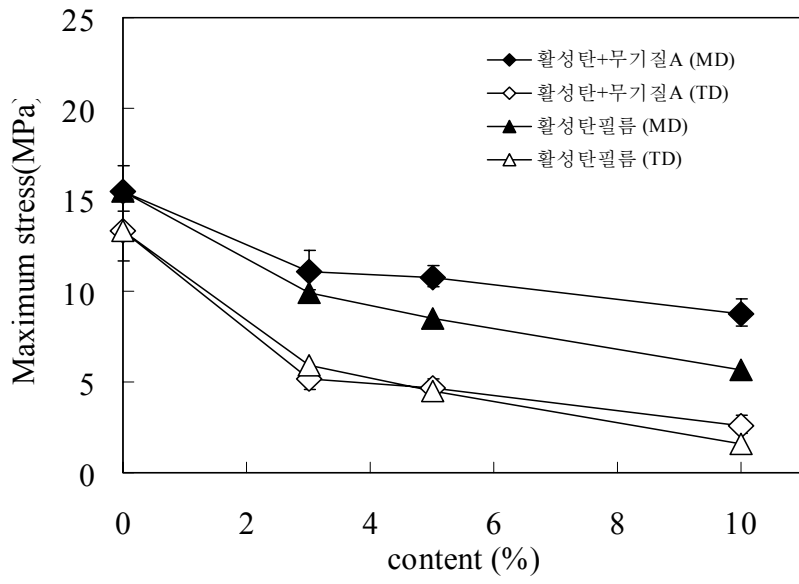


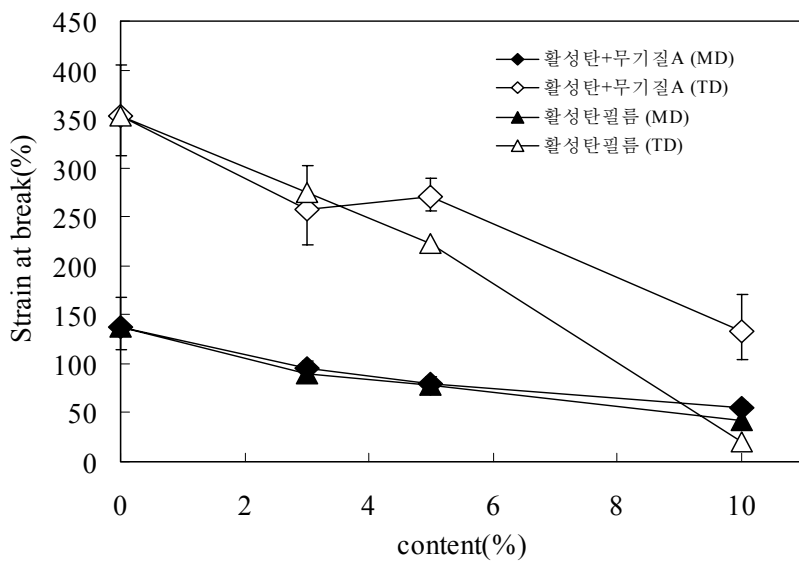
그림 24. 숯이 함유된 필름의 인열강도

#### 다. 활성탄 함유 필름의 제조 및 물성 평가

숯과 같은 탄소 성분을 갖고 있으면서 구조적인 차이로 인해 주로 대전방지용 필름으로 사용되어 온 활성탄을 이용하여 필름을 제조하여 보았다. 활성탄 만을 첨가한 필름과 활성탄과 더불어 무기질로 아연 및 티타늄계 향균물질을 첨가한 필름 2가지를 제조하여 이에 대한 인장시험과 인열강도를 측정하였다. 그 결과 아래의 그림 25와 26에서 보이듯이, 인장강도 및 인열강도는 숯 필름과 유사한 경향을 보였는데, 전반적으로 활성탄이 첨가됨에 따라 물성이 감소하였으나, 무기질 첨가로 인한 큰 변화는 관찰되지 않았다.



(a)



(b)

그림 25. 활성탄을 함유한 필름의 인장시험 결과 (a) 최대응력, (b) 파단신도

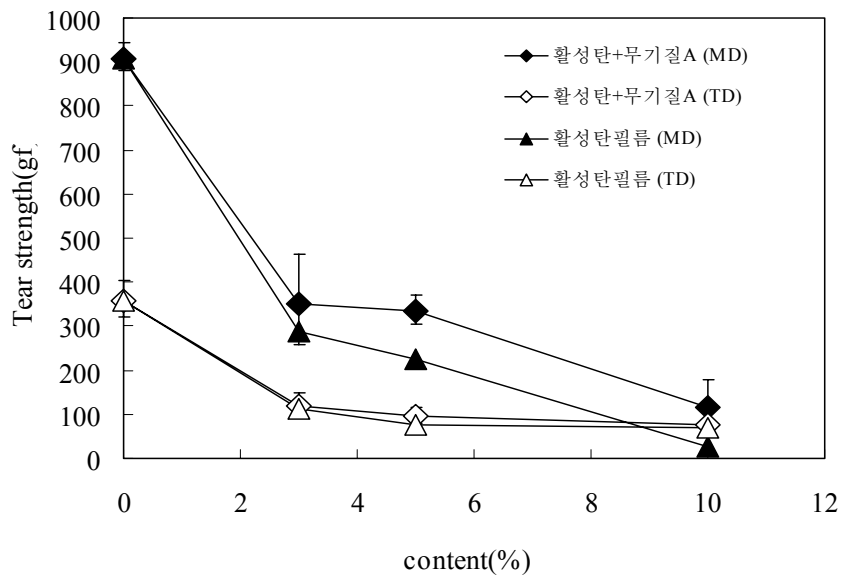


그림 26. 활성탄을 함유한 필름의 인열강도

2. 제 1 협동과제 (연구기관: 수원대학교, 연구책임자: 정용찬 교수)

가. 규조토 및 숯 필름을 이용한 과채류 포장실험

1차 년도에서는 제올라이트를 이용한 과채류의 가스 흡착능을 갖는 필름 그리고 장기간 천연향 발산이 가능한 필름의 개발에 주력을 하였으나, 2차 년도에서는 1차 년도의 연구결과와 같이 포장필름으로 발휘되는 포장기간 연장 효과가 미흡하다고 판단되어 필름 내부에 두 가지 이상의 무기질을 첨가하여 시너지 효과를 발휘할 수 있는 기능성 필름을 시도하고자 하였으며, 동시에 1차 년도에 개발된 천연향 발산 필름을 이용하여 이들의 포장기간 연장실험을 진행하였다. 2차 년도에서 1차 년도에서와 같이 향발산을 위한 무기질 첨가제로 규조토를 사용한 이유는 타 무기질 재료에 비해 상당한 크기의 동공을 갖는 규조토를 이용하여 다양한 물질의 함유가 가능하기 때문이며, 이외에 필름제조가 용이하고, 제조된 필름의 투명도가 우수하기 때문이다. 특히, 기능성 효과를 충분히 발휘하기 위해서는 일단 내부의 동공이 상당히 커야하므로, 본 연구에서는 규조토를 무기질 첨가제로 선정하였다. 아래의 그림 27에는 규조토의 전자현미경 사진을 나타내었는데, 그림에서 보이는 바와 같이 규조토는 제올라이트, 석회석, 백토 등의 다른 무기질과는 달리 내부에 큰 동공을 지니고 있음을 알 수 있다. 또한 표면적이 매우 큰 숯 분말을 이용하여 가스흡착 등의 효과를 얻기 위해 숯 필름을 포장 실험에 적용하였다.

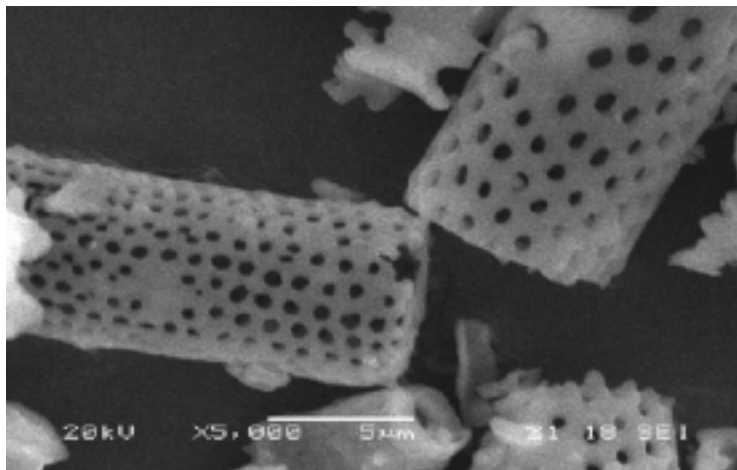


그림 27. 규조토 분말의 주사전자현미경을 이용한 표면 분석사진



## 나. 과채류 포장실험

원예산물의 포장재 개발의 중요성을 잠시 살펴보면 다음과 같이 요약할 수 있다. 포장된 신선 원예산물에 있어서 그 생리적 변화와 함께 미생물적인 부패가 저장성을 결정하는 중요한 품질요소이다. 특히 포장조건이 수분배출이 적정하지 못하고 수분 응축을 유발시키는 조건이면 미생물에 의한 부패는 더욱 촉진된다. 이러한 부패 변질을 억제하기 위해서 수확 후 항균제 혹은 염소수 세척 처리 등의 여러 가지 방법이 이용되고 있다. 최근에 포장 과채류에서의 미생물에 의한 변패를 방지하기 위하여 과채류와 접촉하는 포장재에 항균제를 첨가하는 시도가 이루어지고 있다. 포장재에 첨가된 항균제나 보존제는 포장재와 접촉하는 과채류나 식품의 표면에 작용하여 표면에 증식하는 변패미생물의 증식을 억제하는데 효과적이는데, 현재까지 포장필름의 항균성을 위하여 첨가된 항균제로는 imazalil, benomyl, propionic acid, benzoic anhydride, 은이온을 함유시킨 세라믹 재료, 녹겨자 추출물, 박테리오신 등이 있다. 원예산물의 부패를 억제하고 저장성을 향상시킬 수 있는 항균성 포장필름에 첨가 될 수 있는 항균소재는 위생면에서 안전하면서도 포장필름에 첨가되었을 때 강한 항균력을 보유할 수 있어야 한다. 그리고 원예산물에 밀착 포장될 수 있는 형태가 저장 중 포장으로부터 원예산물로의 항균성 물질의 이행을 도와 줄 수 있으므로 미생물 생육억제의 목적에 부합될 것으로 여겨진다.

상기 제조된 구조토 필름과 솟 필름을 이용하여 딸기, 방울토마토, 오이, 사과, 버섯 등의 과채류를 대상으로 포장실험을 실시하였다. 과채류는 필요에 따라 인근 수원 농협하나로 마트 등에서 신선한 재료를 구입하여 바로 포장실험에 사용하였다. 연중 포장실험을 꾸준히 진행하였으나, 계절별 온도차이가 발생하므로 실험실의 온도는 연중 23°C, 상대습도 60%가 유지되도록 하였다. 본 연구의 원활한 진행을 위해 실험실의 냉난방 공조 장치를 대학의 지원을 받아 신형으로 대체하였으며, 연중 포장실험의 조건을 가능한 일정하게 유지하도록 노력하였다. 과채류에 대한 포장실험에는 구조토 무기질 필름 3가지, 무기질 대신 솟 분말을 이용한 솟 필름, 솟과 무기질을 포함하는 솟필름 등 총 5 가지 기능성 포장 필름과 비교를 위해 일반 PE 필름이 이용되었다. 이외에 활성탄 필름도 제조하였으나, 차별화된 효과가 나타나지 않아 본 연구에서는 제외하였다. 또한 1차 년도에 개발된 천연향 발산 필름을 이용하여 과채류를 대상으로 한 포장실험을 진행하였다. 포장용 실험백은 30cmx30cm 크기로 절단하여 열접착기를 이용하여 제조하였으며, 5개 이상의 과채류 포장백을 준비한 후 부패 정도에 따라 일정

한 시간이 지나면 개봉하여 사진촬영 및 중량변화를 관찰하였다. 본 협동 1과제와 원예연구소의 협동 2과제는 제조된 필름을 이용하여 독립적으로 과채류 포장실험을 진행하여 종료 후 각각 필름의 특성을 비교 평가하였다. 원예연구소의 저장유통실험실은 연구설비, 인력, 경험, 데이터 축적 등에서 완벽한 지원시설을 갖추고 있어서 포장실험 시 수시로 모여 데이터의 비교, 자문, 실험방향 설정 등에 많은 도움을 얻을 수 있었다. 따라서 본 포장실험 결과와 원예연구소 팀의 포장실험결과가 일치하는 포장재료의 신뢰성은 매우 높다고 판단된다.

#### 1) 규조토필름을 이용한 딸기 포장실험

규조토 필름을 이용하여 10일까지 딸기에 대한 포장시험을 실시한 결과를 그림 28~31에 나타내었다. 2일까지는 규조토 필름으로 포장시 양호한 외관을 유지하였으나, PE 필름으로 포장한 경우에는 부패가 관찰되었다. 6일이 경과한 후에는 규조토 필름 (B)에서 부패가 관찰되었고, PE 필름 포장에서는 부패 정도가 매우 심하였다. 8일 후에는 규조토 필름 (C)에서도 부패가 관찰되었으며, 규조토 필름 (A)가 가장 우수한 보존 상태를 나타내었다. 10일 후에는 규조토 필름 (A)에서도 부패가 관찰되었다. 규조토 필름을 이용한 딸기의 포장기간별 중량감모율을 측정하여 그림 31에 나타내었는데, 부패가 가장 빠른 PE 필름의 경우 중량감모율이 가장 높았으며, 규조토 필름 (B)가 다음으로 높은 중량감모율을 보여 주었다. 규조토 필름 (A)와 (C)는 비교적 낮은 중량감모율을 나타내었다. 이상의 실험결과로부터 규조토 필름 (A)와 (C)가 우수한 선도유지 기능을 가지고 있음을 알 수 있었다.



(a)



(b)



(c)



(d)

그림 28. 일반 PE 필름과 규조토 함유 필름을 이용한 딸기에 대한 포장 시험 결과 (2일 후) (a) 규조토 필름 A, (b) 규조토 필름 b, (c) 규조토 필름 C, (d) 일반 PE 필름



(a)



(b)



(c)



(d)

그림 29. 일반 PE 필름과 규조토 함유 필름을 이용한 딸기에 대한 포장 시험 결과 (6일 후) (a) 규조토 필름 A, (b) 규조토 필름 b, (c) 규조토 필름 C, (d) 일반 PE 필름



(a)



(b)



(c)



(d)

그림 30. 일반 PE 필름과 규조토 함유 필름을 이용한 딸기에 대한 포장 시험 결과 (8일 후) (a) 규조토 필름 A, (b) 규조토 필름 b, (c) 규조토 필름 C, (d) 일반 PE 필름



(a)



(b)

그림 31. 일반 PE 필름과 규조토 함유 필름을 이용한 딸기에 대한 포장 시험 결과 (10 일 후) (a) 규조토 필름 A, (b) 규조토 필름 C

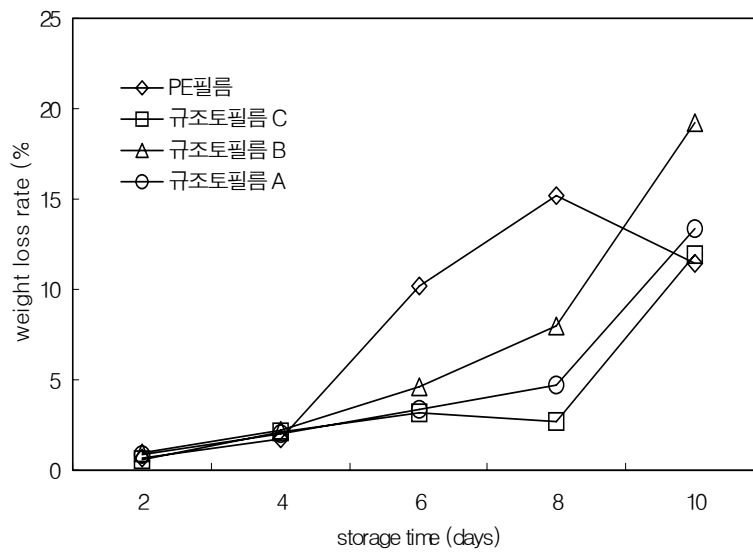


그림 32. 일반 PE 필름 및 규조토 필름을 이용한 딸기에 대한 포장기간별 중량감모율

## 2) 스티폼을 이용한 딸기 포장실험

제조한 2 가지 종류의 스티폼을 이용하여 딸기에 대해 포장실험한 결과를 아래의 그림 33과 34에 나타내었는데, 2일 후 PE 필름의 경우 부패가 관찰되었으며, 스티폼의 경우에는 4일 후 부패가 관찰되었다. 부패의 정도는 (A) 필름이 (B) 필름 보다 심하였다. 스티폼을 이용한 딸기에 대한 포장기간별 중량감모율은 그림 35에 나타내었는데, PE 필름의 중량감소율이 가장 높았으며, 스티폼 (A)와 (B)는 유사한 감모율을 보여주었다.



(a)



(b)



(c)

그림 33. 일반 PE 필름 및 스티폼을 이용한 딸기에 대한 포장실험 결과(2일 후) (a) 스티폼 A, (b) 스티폼 B, (c) PE 필름



(a)



(b)



(c)

그림 34. 일반 PE 필름 및 스티필름을 이용한 딸기에 대한 포장시험 결과(4일 후) (a) 스티필름 A, (b) 스티필름 B, (c) PE 필름



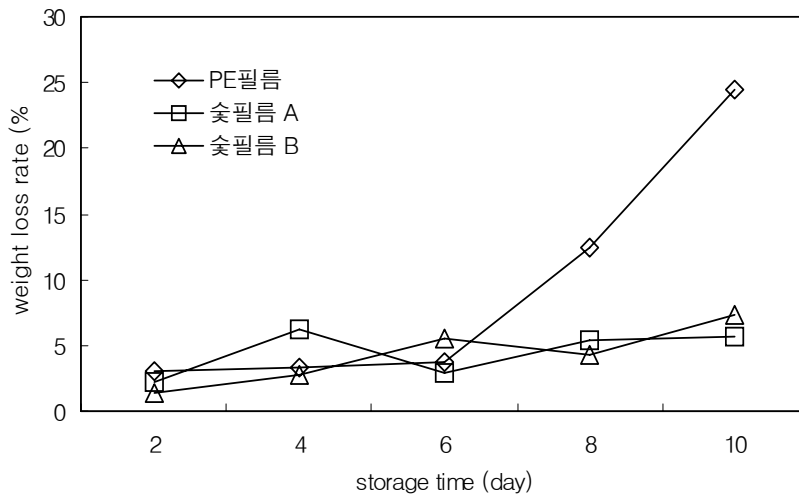


그림 35. 일반 PE 필름 및 솟필름을 이용한 딸기에 대한 포장기간별 중량감모율

### 3) 방울토마토 포장실험

규조토 필름과 솟 필름을 이용하여 방울토마토의 포장실험한 결과는 아래의 그림 36~38에 나타내었는데, 6일 후에는 전체적으로 외견상 부패가 나타나지는 않았다. 10일 후에는 PE 필름과 솟필름 (A)에서 부패가 관찰되었다. 14일 후에는 규조토 필름 (B)와 (C)에서도 부패가 관찰되었으며, 최종적으로 규조토 필름 (A)에서는 비교적 양호한 보관상태를 보여주었다. 방울토마토에 대한 포장기간별 중량 감모율은 그림 39에 나타내었는데, 규조토필름 중에서 규조토 필름 (A)가 가장 작은 중량감모율을 나타내었고, 솟필름 (B)가 솟필름 (A)에 비해 낮은 중량감모율을 나타내었다. 따라서 방울토마토에 대해서는 규조토필름 (A) 그리고 솟필름 (B)의 선도유지효과가 우수하다고 판단된다.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

그림 35. 일반 PE 필름 및 숯필름, 규조토 필름을 이용한 방울토마토에 대한 포장시험 결과(6일 후) (a) 규조토 필름 A, (b) 규조토 필름 B, (c) 규조토 필름 C, (d) 숯필름 A, (e) 숯필름 B, (f) PE 필름



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

그림 37. 일반 PE 필름 및 숯필름, 규조토 필름을 이용한 방울토마토에 대한 포장시험 결과(10일 후) (a) 규조토 필름 A, (b) 규조토 필름 B, (c) 규조토 필름 C, (d) 숯필름 A, (e) 숯필름 B, (f) PE 필름



(a)



(b)



(c)



(d)

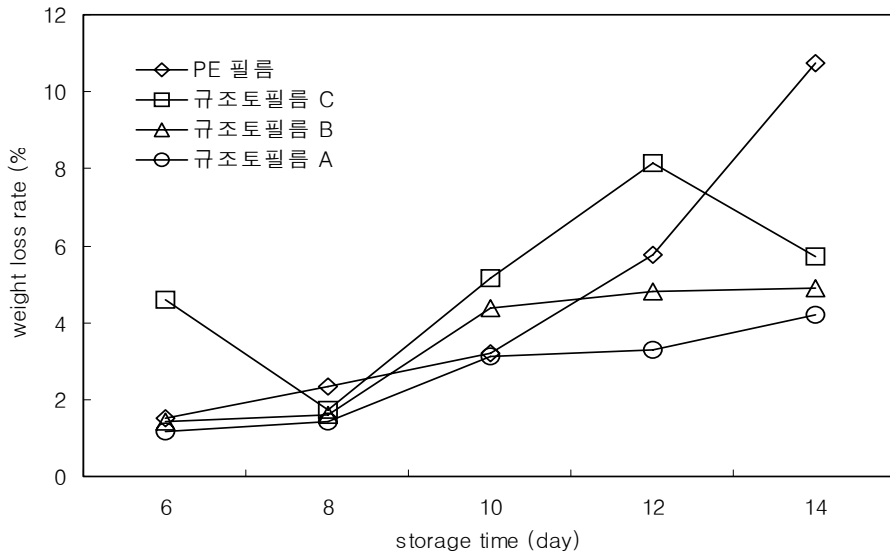


(e)

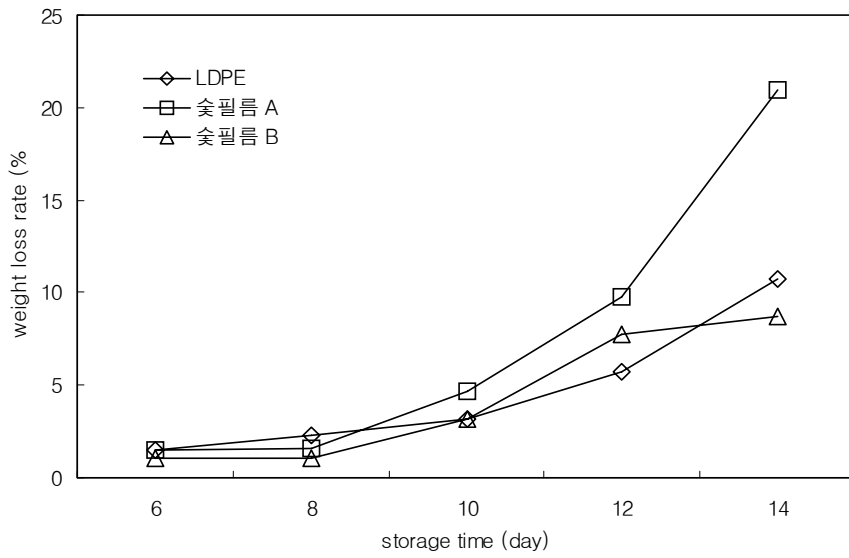


(f)

그림 38. 일반 PE 필름 및 숯필름, 규조토 필름을 이용한 방울토마토에 대한 포장시험 결과(14일 후) (a) 규조토 필름 A, (b) 규조토 필름 B, (c) 규조토 필름 C, (d) 숯필름 A, (e) 숯필름 B, (f) PE 필름



(a)



(b)

그림 39. 일반 PE 필름 및 숯필름, 규조토 필름을 이용한 방울토마토에 대한 포장기간 별 중량감모율 (a) 규조토 필름, (b) 숯 필름

#### 4) 오이포장실험

오이 포장실험에서 규조토 필름을 숯 필름을 이용하여 포장실험을 진행하였으며, 그 결과를 그림 40~42에 나타내었다. 오이포장실험의 경우 2일 후에는 전반적으로 양호한 외견상태를 보여주고 있으나, 12일 후에는 점차 변색은 일어났지만 부패는 관찰되지 않았다. 25일 후에는 전체적으로 탈색현상이 심화되었다. 한편 오이에 대한 포장기간별 중량감모율은 그림 43에 나타내었는데, 규조토필름 (A)가 중량감모율이 가장 낮게 나왔으며, 숯 필름에서는 큰 차이가 나타나지 않았다. 따라서 규조토 필름과 숯 필름을 이용하여 오이를 포장할 경우, 외견상으로는 큰 차이가 없으나, 중량감모율을 기준으로 평가할 때에는 규조토 필름 (A)가 가장 우수함을 알 수 있었다.



(a)



(b)



(c)



(d)

그림 40. 일반 PE 필름과 규조토 필름을 이용한 오이에 대한 포장시험 결과 (2일 후)  
(a) 규조토 필름 A, (b) 규조토 필름 B, (c) 규조토 필름 C, (d) PE 필름



(a)



(b)



(c)



(d)

그림 41. 일반 PE 필름과 규조토 필름을 이용한 오이에 대한 포장시험 결과 (12일 후)

(a) 규조토 필름 A, (b) 규조토 필름 B, (c) 규조토 필름 C, (d) PE 필름



(a)



(b)



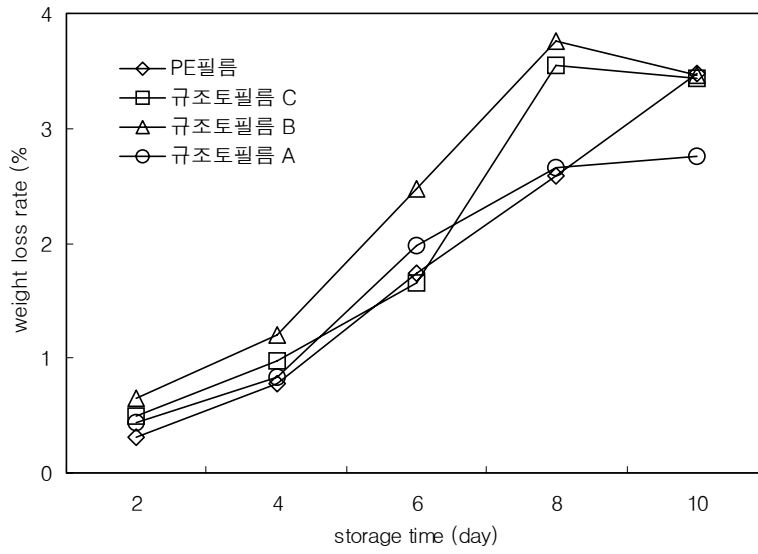
(c)



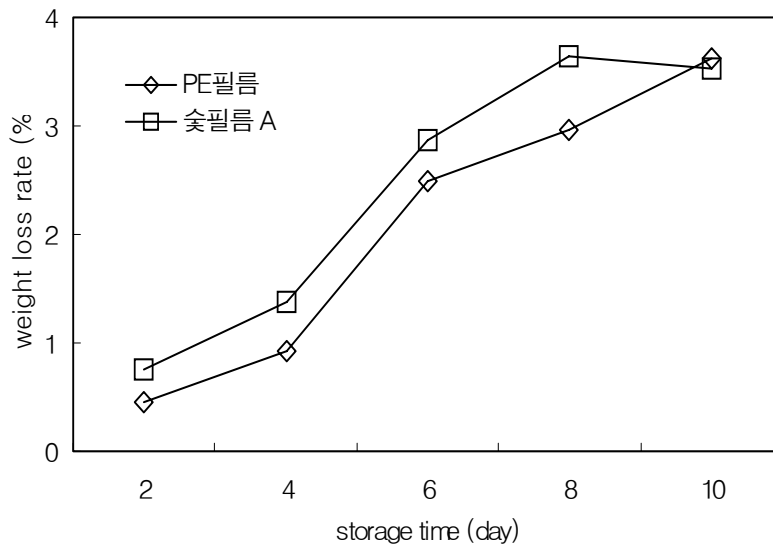
(d)

그림 42. 일반 PE 필름과 규조토 필름을 이용한 오이에 대한 포장시험 결과 (25일 후)  
(a) 규조토 필름 A, (b) 규조토 필름 B, (c) 규조토 필름 C, (d) PE 필름





(a)



(b)

그림 43. 일반 PE 필름과 규조토 필름, 숯 필름을 이용한 오이에 대한 포장기간별 중량감모율 (a) 규조토 필름, (b) 숯 필름

## 5) 사과포장실험

사과의 포장실험에서는 오이 포장실험에서와 같이 내부의 부패정도를 쉽게 관찰할 수 없었기 때문에 사과를 절단한 상태에서 부패속도를 증대시켜 포장재질에 따른 선도유지 효과를 극한적 상황에서 시험해 보기로 하였다. 규조토 필름과 숯 필름을 이용한 사과에 대한 포장시험 결과는 그림 44과 45에 나타내었다. 시험결과 부패속도가 빠르게 진행되어 6일 후에는 대부분 심하게 부패된 모습을 보여주었으나, 규조토 필름(A)의 경우에는 부패가 다른 필름에 비해 느리게 진행되었다. 사과의 경우에는 일반 PE 필름에서도 양호한 상태를 유지하였다. 그러나, 8일 후에는 모든 필름에 대해서 부패가 심하게 발생하였다. 사과에 대한 포장기간별 중량감모율은 그림 46에 나타내었는데, 일반 PE 필름의 감모율이 가장 낮게 나왔다. 규조토 필름들은 서로 비슷한 감모율을 나타내었으며, 숯필름(B)가 숯필름(A)에 비해 낮은 감모율을 나타내었다. 사과포장실험에 있어서는 예상 밖으로 PE 필름이 우수한 선도유지효과를 나타냄을 알 수 있었다.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

그림 44. 일반 PE 필름과 규조토 필름, 숯 필름을 이용한 사과에 대한 포장시험 결과 (6일 후) (a) 규조토 필름 A, (b) 규조토 필름 B, (c) 규조토 필름 C, (d) 숯 필름 A, (e) 숯 필름 B, (f) PE 필름



(a)



(b)



(c)



(d)

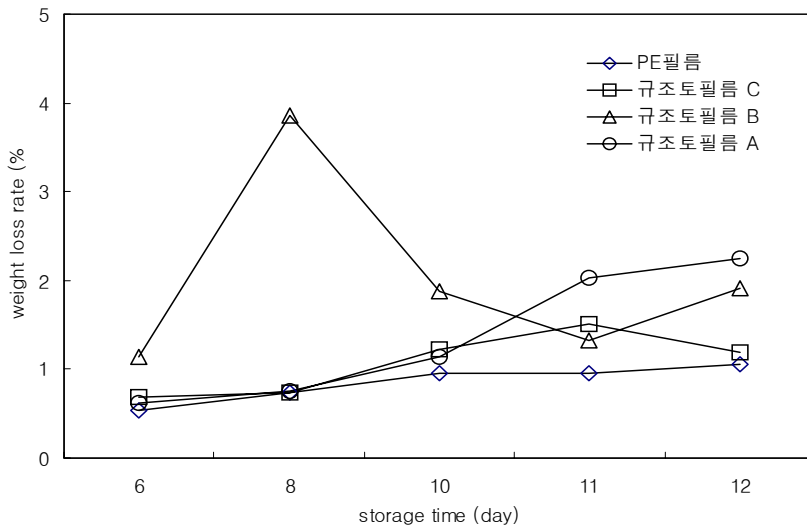


(e)

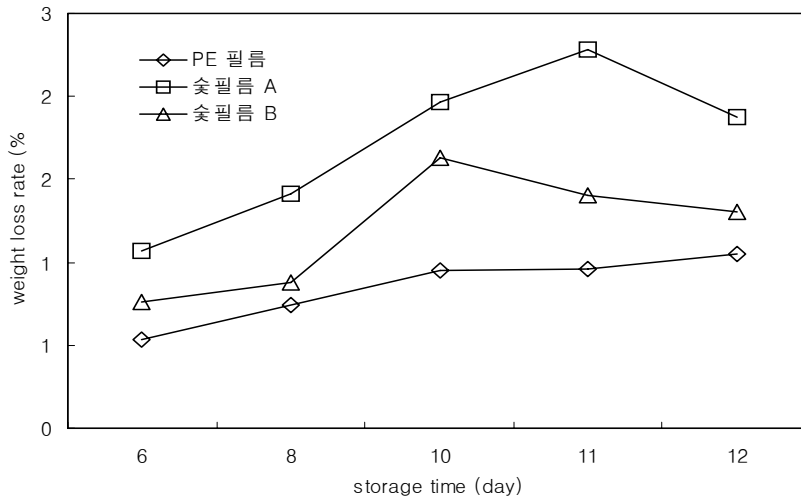


(f)

그림 45. 일반 PE 필름과 규조토 필름, 숯 필름을 이용한 사과에 대한 포장시험 결과 (8일 후) (a) 규조토 필름 A, (b) 규조토 필름 B, (c) 규조토 필름 C, (d) 숯 필름 A, (e) 숯 필름 B, (f) PE 필름



(a)



(b)

그림 46. 일반 PE 필름과 구조토편름, 숯 필름을 이용한 사과에 대한 포장기간 별 중량감모율 (a) 구조토편름, (b) 숯 필름

숯필름과 유사한 구조를 갖는 활성탄 필름도 선도유지 포장실험에 이용하였으나, 뚜렷한 선도유지 효과가 관찰되지 못하여 실험결과를 포함시키지 않았다.

6) 천연향 필름을 이용한 과채류 포장실험

(가) 방울토마토 포장실험

1차 년도에 개발한 천연향(솔향, 쭉향) 발산 필름을 이용하여 과채류 포장실험에 적용하였다. 천연향 필름을 이용한 방울 토마토에 대한 포장 시험의 결과는 그림 47에 나타내었는데, 9일간 포장결과 쭉향 필름과 PE 필름 등에서는 부패가 관찰되었지만 솔향 필름에서는 양호한 상태를 유지하였다.



(a)



(c)



(c)

그림 47. 일반 PE 필름과 천연향 필름을 이용한 방울토마토에 대한 포장시험 결과(9일 후) (a) 솔향 필름, (b) 쭉향 필름, (c) PE 필름

(나) 사과 포장실험

일반 PE 필름 및 천연항 발산 필름의 사과에 대한 포장실험 결과는 그림 48에 나타내었는데, 천연항 발산 필름은 사과에 대한 선도유지 기능에서 뚜렷한 효과를 나타내지는 못하였으며, 오히려 앞의 구조토 필름의 결과에서와 마찬가지로 PE 필름이 다소 좋은 선도유지효과를 나타내었다.

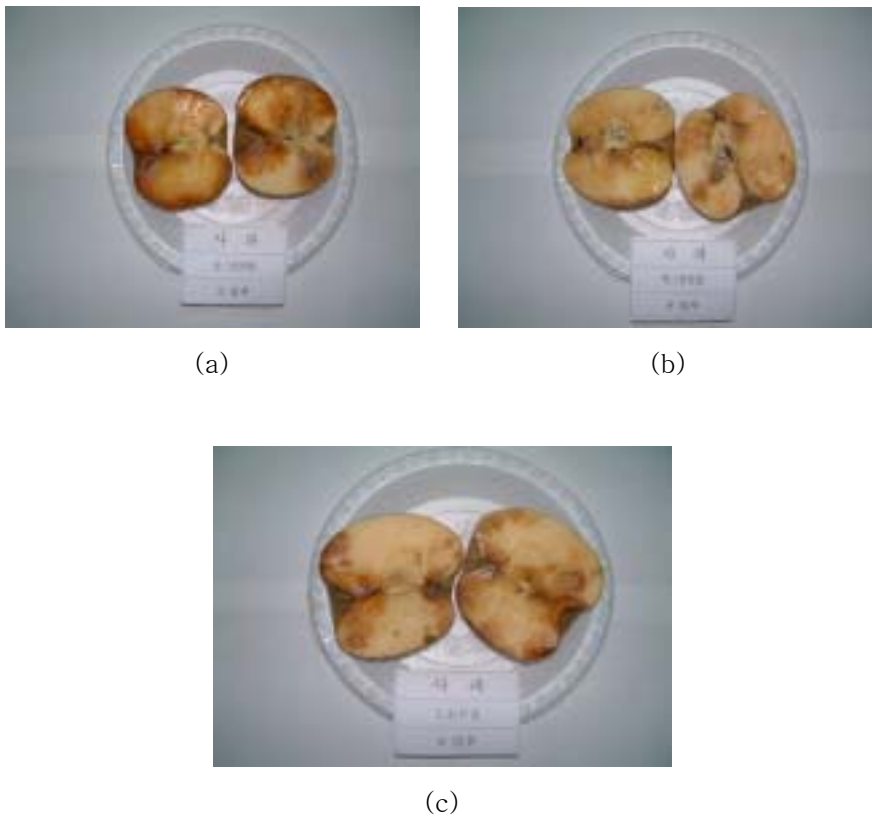


그림 48. 일반 PE 필름과 천연항 필름을 이용한 사과에 대한 포장실험 결과(9일 후)  
(a) 솔향 필름, (b) 쑥향 필름, (c) PE 필름

(다) 딸기 포장실험

일반 PE 필름 및 천연향 필름을 이용한 딸기에 대한 포장시험 결과는 그림 49에 나타내었는데, 딸기에 대해서는 전체 필름에서 부패가 관찰되었다. 따라서 천연향의 선도유지 효과가 외견상 눈에 띄게 높지는 않았다.



(a)



(b)



(c)

그림 49. 일반 PE 필름과 천연향 필름을 이용한 딸기에 대한 포장시험 결과(9일 후)  
(a) 솔향 필름, (b) 썩향 필름, (c) PE 필름



라) 버섯포장실험

버섯류는 다른 과채류에 비해 쉽게 부패가 일어나기 때문에 포장재질의 우월성을 판단할 수 있는 좋은 재료가 될 수 있다. 따라서 버섯에 대해 일반 PE 필름과 천연향 필름을 이용한 포장시험을 실시하였으며, 그 결과를 그림 50에 나타내었다. 시험결과 전체 필름에서 부패가 일어났으며, 이로부터 천연향 필름이 버섯의 선도유지 기능에는 효과가 미흡함을 알 수 있었다.

상기 천연향 필름의 과채류에 대한 포장시험 결과를 종합해 보면, 천연향을 이용한 발상은 매우 독창적이라고 할 수 있으나 과채류 포장에는 선도유지 기능의 효과가 미흡함을 알 수 있었다. 또한 천연향이 과채류 고유의 향을 방해하여 제품의 가치를 떨어뜨릴 수 있다는 단점이 예상되어 천연향 발산 필름의 실용성이 떨어진다고 판단된다.



(a)



(b)



(c)

그림 50. 일반 PE 필름 및 천연향 필름을 이용한 버섯에 대한 포장시험 결과(4일 후)  
(a) 솔향 필름, (b) 썩향 필름, (c) PE 필름

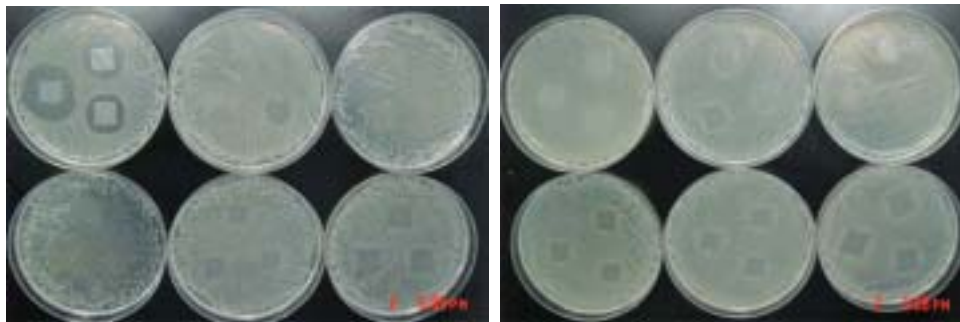
다. 기능성 필름의 항균력 실험

규조토 필름과 천연항 필름의 항균력을 알아보기 위해 포도상구균과 대장균을 대상으로 항균력 시험을 실시하였다. 대상필름으로는 규조토필름 (A), (B), (C)와 천연항 필름 (솔향, 쭉향), PE 필름을 대상으로 실시하였으며, 실험은 아래와 같이 진행하였다.

1. Mueller Hinton Agar plate에 포도상구균과 대장균을 streaking한다
2. 포장필름을 1cm x 1cm 크기로 잘라서 plate에 올린다
3. 37도씨 incubator에서 24 시간 배양한다
4. 배지 위의 포장필름 주위의 균의 배양정도를 면밀히 관찰하여 항균력을 비교한다.

항균력 시험 결과는 아래의 그림 51에 나타내었는데, 규조토 필름 (A) 만이 포도상구균에서만 항균력을 나타내었으며, 나머지 필름들에서는 뚜렷한 항균효과가 나타나지 않았다. (각각의 항균배지에서 대상 필름의 위치는 아래의 표와 같음.)

규조토필름 (A)	규조토필름 (B)	규조토필름(C)
천연항필름 (솔향)	천연항필름 (쭉향)	PE 필름



(a)

(b)

그림 51. 일반 PE 필름과 규조토 필름, 천연항 필름의 항균력 시험 결과 (a) 포도상구균 대상 항균배지 시험, (b) 대장균 대상 항균배지 시험

3. 제 2 협동과제 (연구기관: 원예연구소, 연구책임자: 정대성 박사)

가. 다기능성 무기질 함유 포장필름의 가스투과도 특성

1차 제조된 다기능성 포장필름 (제올라이트 필름, 규조토 필름 등)의 기체 투과도 등의 특성을 분석하였다. 규조토 필름의 선도유지 특성이 우수하여 규조토 필름으로 범위를 제한하였다. 규조토 필름 A, B 는 상기 언급한 규조토 필름을 말하며, 규조토 필름은 첨가제가 없는 필름을 뜻한다.

대조구로 사용된 LDPE 필름과 항균성 소재를 코팅처리해서 만든 필름의 기체투과도를 20℃에서 준등압법(isostatic method)에 의하여 측정하였으며, 가스 투과도는 다음 식에 의하여 계산하였다. 기체투과도는 실험에 사용된 필름 양면의 압력차이에 대해 필름의 단위면적 및 단위시간당 투과되는 가스의 속도로서  $ml/m^2 atm hr$  단위로 나타내었으며, 그 결과는 아래의 표 6에 나타내었다.

$$P = \frac{S}{A\Delta P}$$

P: 포장필름의 투과도 ( $ml/m^2 atm hr$ )

S: 투과곡선의 직선부분의 기울기 ( $ml/hr$ )

A: 필름의 표면적 ( $m^2$ )

$\Delta p$ : 포장필름 양면사이의 분압 차이(atm)

표 6에서 각각의 필름은 대부분 65-70 $\mu m$ 의 두께를 가지고 있었다. 무기질의 첨가로 인하여 기체투과도는 증가하리라 예상하였지만 실제로 PE 필름에 비해 무기질 함유 필름들의 기체투과도는 낮게 나왔다. 그 이유는 무기질 함유필름의 두께가 미세하지만 일반 PE 필름에 비해 다소 두꺼웠기 때문이라고 판단된다. 산소와 탄산가스의 투과도 역시 분자 자체의 크기만을 기준으로 한다면 산소분자의 투과도가 더 크게 나올 것으로 예상되지만, 실제로는 탄산가스의 투과도가 5 배 이상 크게 나왔다. 이는 기체 분자의 집합적인 특성에 기인하는 것으로, 탄산가스는 독립적으로 단분자 형태의 운동하는 반면 산소는 상자성을 가지고 있어서 분자간의 인력에 의해 집합체를 형성하여 운동을 하기 때문에 산소의 가스투과도가 더 낮게 나온 것으로 판단된다.

표 6. 일반 PE 필름 및 규조토 필름, 제올라이트 필름의 산소 및 이산화탄소에 대한 가스투과도 시험 결과

필름 종류	두께 ( $\mu\text{m}$ )	투과도 ( $\text{m}\ell/\text{m}^2 \text{ h atm}$ ) $20^\circ\text{C}$	
		$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$
PE 필름	65	182.84	776.2
규조토필름 A	67	165.16	736.75
규조토필름 B	69	123.16	701.56
규조토필름	69	98.45	640.2
제올라이트 필름	70	94.58	614.35

나. 딸기에 대한 포장시험

1) 딸기 저장시 가스 농도 변화

딸기의 저장 중 포장 내부의 기체 조성 변화를 알아보기 위하여 gas-tight syringe를 사용하여 포장 내부의 기체 1ml 취하여 Gas Chromatography(860D, Young -In Co, Korea)에 주입하여 산소와 이산화탄소의 농도 변화를 조사하였으며, Gas Chromatography의 조건은 다음 표 7과 같으며, 그 결과를 표 8에 나타내었다.

표 7. 딸기 저장시 포장 내부의 기체 조성변화 분석을 위한 Gas Chromatography의 조건

Items	Condition
G.C	860D Young-In
Column	Alltech CTR I column
Carrier gas flow rate	He 30 ml/min
Reference gas flow rate	He 40 ml/min
Detector	TCD
Oven Temp	$40^\circ\text{C}$
Injection Temp	$70^\circ\text{C}$
Detector Temp	$90^\circ\text{C}$

전반적으로 산소 농도는 감소하고, 탄산가스 농도는 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이는 과채류 호흡작용에 의한 결과이다. PE 필름의 경우 산소와 탄산가스의 농도가 다른 필름들에 비해 낮게 나왔는데, 이는 필름 자체의 가스투과도가 높기 때문이다. 포장내 가스농도는 필름의 투과도와 밀접한 연관이 있으며, 필름의 선도유지 기능에 따라서는 크게 차이가 나지 않았다.

표 8. Gas Chromatography에 의한 딸기 저장시 포장 내부의 기체 조성 분석 결과

포장필름	가스 종류	저장기간 (일)					
		3	7	10	14	18	21
PE 필름	O <sub>2</sub>	6.5	6.1	5.9	5.8	5.4	5.1
	CO <sub>2</sub>	5.4	5.9	6.8	7.0	7.1	7.3
규조토필름 A	O <sub>2</sub>	6.3	5.9	5.4	4.8	4.6	4.5
	CO <sub>2</sub>	6.4	7.0	7.2	6.9	7.8	8.4
규조토필름 B	O <sub>2</sub>	5.8	5.5	5.0	4.6	4.1	4.0
	CO <sub>2</sub>	7.8	7.7	8.1	8.3	8.3	8.5
규조토필름	O <sub>2</sub>	5.4	5.1	4.8	4.3	3.9	3.8
	CO <sub>2</sub>	6.5	7.7	7.2	7.6	7.6	8.2
제올라이트 필름	O <sub>2</sub>	5.0	4.3	4.1	3.6	3.4	3.3
	CO <sub>2</sub>	7.8	8.2	8.9	9.6	10.2	10.9

## 2) 미생물수의 변화량 비교

딸기의 총균수 및 곰팡이, 효모수 측정을 위하여 중량감소 및 부패율 측정이 끝난 방울토마토의 포장을 열고 50g을 취한 다음 blender에 넣고 마쇄하였으며, 이중 1ml을 취하여 0.1% peptone수로 희석하였다. 총균수는 희석액 0.1ml을 plate count agar (Difco Laboratories, Detroit, USA) 배지에 도말한 다음 25℃에서 3일간 배양하여 형성된 colony의 수를 Colony Forming Unit(CFU/g)으로 표시하였다.

딸기 포장시 포장재질 별 미생물수의 변화를 표 9와 그림 52에 나타내었다. PE 필름의 경우 미생물수의 증가가 가장 높게 나왔고, 무기질 필름 중에서는 규조토 필름 (A)의 증가량이 가장 낮게 나왔다. 선도유지 효과도 규조토 필름 (A)가 가장 우수하였는데, 이는 미생물 실험 결과와 일치한다. 따라서, 일반 PE 필름에의 무기질 첨가로 인한 미생물 증식의 억제 효과가 있는 것으로 판단된다.

표 9. 첨가물질별 다기능성 포장재의 딸기 저장중 미생물 총균수 (단위 : CFU/g)

포장재 첨가물질	저장기간(일)				
	0	5	10	15	20
PE 필름	3.3	5.6	-	-	-
규조토필름 A	3.3	3.6	3.8	3.9	4.1
규조토필름 B	3.3	4.1	4.3	4.7	5.1
규조토필름	3.3	3.8	4.2	4.8	5.2
제올라이트필름	3.3	3.6	3.8	4.1	5.4

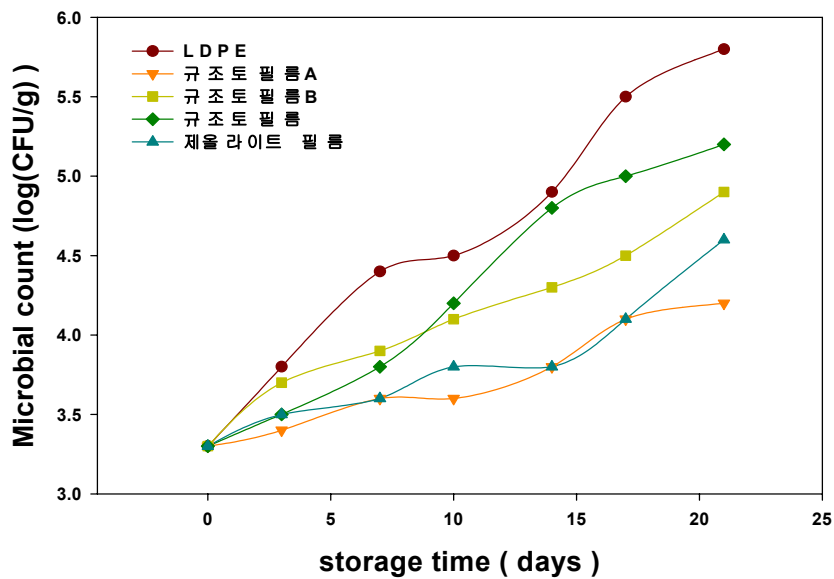


그림 52. 첨가물질별 다기능성 포장재의 딸기 저장중 미생물 총균수의 시간에 따른 변화

### 3) 포장시 탄산가스 배출량 비교

저장 중 딸기의 CO<sub>2</sub>의 발생량은 1L의 밀폐된 용기에 과실을 넣고 1시간 동안 용기 내에 축적된 CO<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 가스를 각각 1mℓ씩 포집하여 Gas Chromatography(HP 6890A)의해서 측정하였다. CO<sub>2</sub>는 thermal conductivity detector로 active carbon 60-80 mesh 컬럼을 이용하였으며, 주입 온도는 110℃, 컬럼 온도는 250℃로 하였다. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>는 flam ionization detector로 active alumina 60-80 mesh 컬럼을 이용하여 측정하였는데, 주입 온도는 110℃, 검출기 온도는 150℃로 설정하여 측정하였다

각 포장필름을 이용한 딸기 포장시 탄산가스의 배출량을 아래의 표 10과 그림 53에 나타내었는데, PE 필름의 탄산가스 배출량이 가장 높게 나왔으며, 다른 무기질 함유 필름들은 비슷한 탄산가스 변화량을 보여주고 있다.

표 10. 첨가물질별 다기능성 포장재의 딸기 저장중 CO<sub>2</sub> 함량 변화 (단위 : mℓ/kg/h)

포장필름	저장기간(일)				
	0	5	10	15	20
PE 필름	23.07	447.34	-	-	-
규조토필름 A	23.07	120.56	153.40	240.47	200.89
규조토필름 B	23.07	373.00	366.00	344.56	309.41
규조토필름	23.07	163.75	189.33	253.65	281.13
제올라이트필름	23.07	143.86	220.67	312.26	210.54

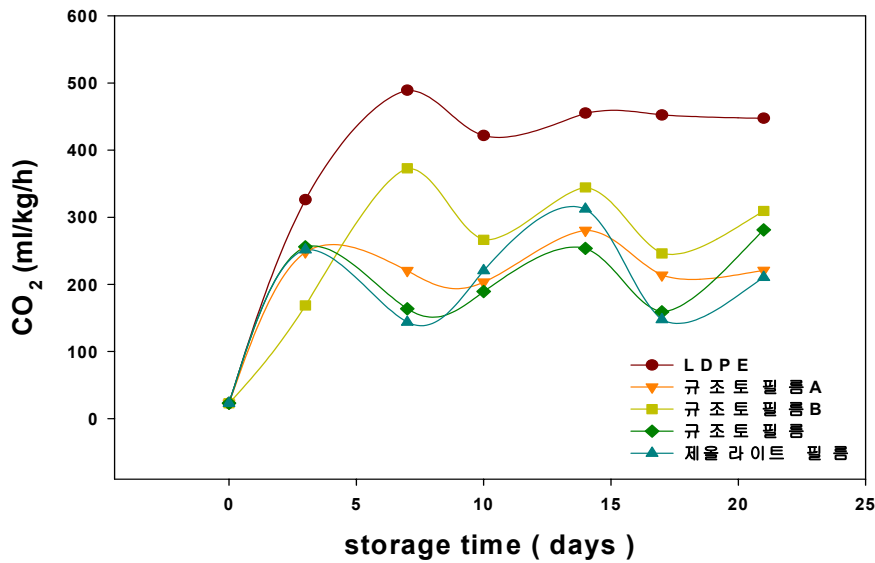


그림 53. 첨가물질별 다기능성 포장재의 딸기 저장중 시간에 따른 CO<sub>2</sub> 배출량의 변화

#### 4) 딸기 포장시 중량감소 비교

딸기의 저장중 중량감소율은 저장 초기의 중량에 대한 감소량을 백분율로 환산하여 아래의 식에 의해 계산하였으며, 부패율은 포장 내부에 있는 방울토마토 전체에 대하여 부패한 방울토마토의 수를 백분율로 환산하여 계산하였다.

$$\text{Rate of weight retention (\%)} = \left( \frac{W_f}{W_i} \right) \times 100$$

W<sub>i</sub>: 저장 초기의 중량

W<sub>f</sub>: 일정 기간 저장한 후의 중량

딸기 포장시 중량감소율은 아래의 표 11과 그림 54에 나타내었는데, PE 필름의 중량감소가 가장 높게 나왔으며, 무기질 필름 중에서는 규조토 필름 (A)의 중량감소가 가장 작았고, 나머지 필름들은 유사한 중량감소 비율을 보여주고 있다.



표 11. 첨가물질별 다기능성 포장재 딸기 저장 중 중량감소율 (단위 : %)

포장재 첨가물질	저장기간(일)				
	0	5	10	15	20
PE 필름	0.00	2.14	-	-	-
규조토필름 A	0.00	0.30	0.50	0.70	1.45
규조토필름 B	0.00	0.30	0.60	1.10	1.70
규조토필름	0.00	0.50	1.00	1.40	1.80
제올라이트필름	0.00	0.40	0.70	0.90	1.80

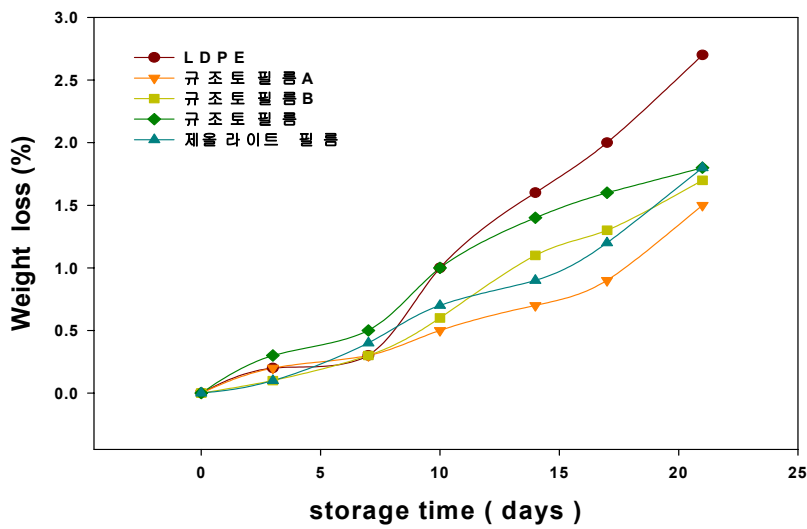


그림 54. 첨가물질별 다기능성 포장재 딸기 저장 중 시간에 따른 중량감소율 변화

##### 5) 딸기 포장시 딸기 경도 비교

딸기의 과육의 경도는 Texture analyser(TA-XT2, Stable Micro System, Haslemere, England)를 이용하여 측정하였는데, 2mm의 probe를 표면으로부터 깊이 15mm까지 5.0mm/s의 속도로 관입시킬 때 얻어지는 최대값을 경도로 표시하였다. 첨

가물질별 다기능성 포장재의 딸기 저장중 경도의 변화는 표 12와 그림 55에 나타내었는데, PE 필름으로 포장한 경우 가장 낮게 나왔으며, 규조토 필름 (A)로 포장된 딸기의 경도가 가장 높게 나왔다. 나머지 필름들은 PE 필름과 유사한 값을 나타내었다. 상기 실험결과로부터 규조토 필름 (A)가 딸기의 포장시 가장 우수한 선도유지기능을 나타내는 포장재료임을 확인할 수 있었다.

표 12. 첨가물질별 다기능성 포장재의 딸기 저장중 경도 변화 (단위 : N)

포장재 첨가물질	저장기간(일)				
	0	5	10	15	20
PE 필름	1.62	0.44	-	-	-
규조토 필름 A	1.62	1.04	0.97	0.83	1.54
규조토 필름 B	1.62	0.67	0.67	0.65	1.47
규조토 필름	1.62	0.66	0.65	0.58	1.49
제올라이트필름	1.62	0.66	0.62	0.52	1.41

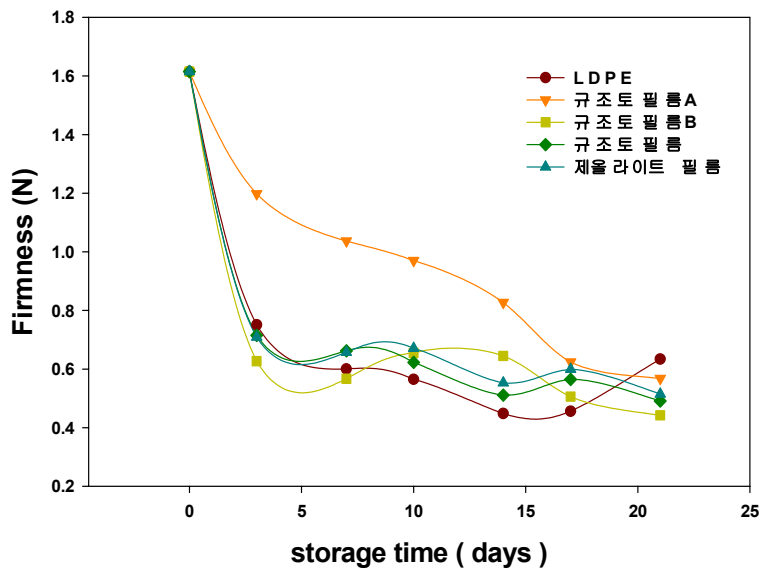


그림 55. 첨가물질별 다기능성 포장재의 딸기 저장중 시간에 따른 경도 변화

6) 색도 (Hunter "a") 값의 변화 비교

저장 중의 딸기 표면의 색 변화는 Hunter color meter(Minolta chromameter CR-200, Japan)를 이용하여 Hunter L, a, b 값을 측정하였으며, 그 결과를 아래의 표 13와 그림 56에 나타내었다. 전반적으로 Hunter "a" 값은 감소되는 경향성을 보이고 있는데, 규조토 필름 (A)로 포장한 경우에서 가장 높은 값을 나타내었으며, PE 필름을 비롯한 다른 무기질 필름에서는 급속히 감소됨을 알 수 있었다.

표 13. 첨가물질별 다기능성 포장재의 딸기 저장중 색도 변화 (단위 : Hunter: a)

포장재 첨가물질	저장기간(일)				
	0	5	10	15	20
PE 필름	27.41	23.48	-	-	-
규조토필름 A	27.41	26.00	25.96	25.61	25.38
규조토필름 B	27.41	24.46	24.96	24.64	22.79
규조토필름	27.41	25.60	25.03	25.15	22.79
제올라이트필름	27.41	24.61	25.03	23.80	22.13

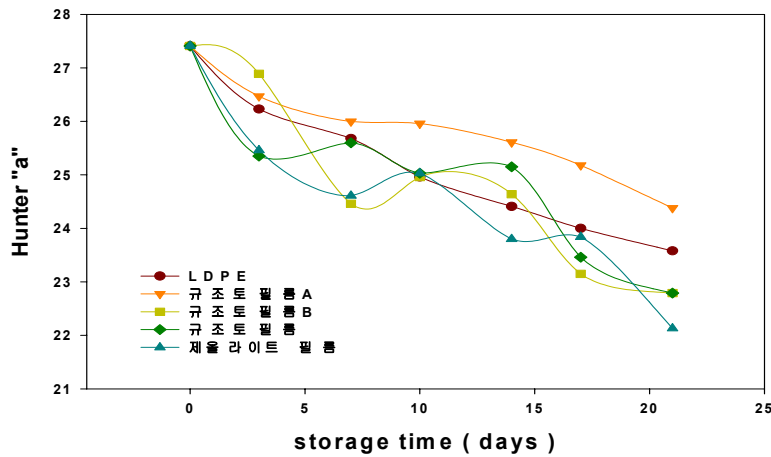


그림 56. 첨가물질별 다기능성 포장재의 딸기 저장중 시간에 따른 색도(Hunter "a")의 변화

7) 아스코르브산(비타민 C)의 함량변화 비교

딸기 10g을 buffer 용액(0.1M citric acid, 0.05% EDTA, in 5% methanol) 50ml에 첨가하여 마쇄한 후, 여과지(Watman No 2)로 여과시키고, 이 용액을 4℃에서 10,000rpm으로 원심분리한 뒤 상등액을 10ml 취하여 sep-pak과 0.45µm syring filter로 통과시켜 처음 5ml는 버리고 다음의 3ml의 용액을 취하였다. 이를 pH 2.35~2.40으로 적정하고, OPDA (1,2-phenylenediamine, 3.32mg/ml in 95% methanol) 1ml를 첨가하여 30분간 반응시킨 후, HPLC(High Performance Liquid Chromatography)로 분석하였다. HPLC의 분석조건은 아래의 표 14와 같으며, 그 결과를 표 15와 그림 57에 나타내었다.

표 14. 딸기의 아스코르브산 함량 분석을 위한 HPLC 분석조건

Items	Condition
Column	Waters µ Bondapak C18 reverse-phase
Eluent	MeOH:Water (70:30) 5mM CTAB + 50 mM KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> pH 4.59
Flow rate	1.8 ml/min
Detector	UV detector Ascorbic acid (261nm) Dehydroascorbic acid (348nm)
Extraction Buffer	0.1M Citric acid , 0.05% EDTA in 5% methanol

일반 PE 필름의 경우, 저장 초기부터 아스코르브산의 함량이 크게 감소한 반면, 무기질을 함유한 필름의 경우에는 일반 PE 필름에 비해 대체로 높은 아스코르브산 함량을 유지하였으며, 규조토 필름 A로 포장된 딸기에서 높은 함량을 나타내었다.

표 15. 첨가물질별 다기능성 포장재의 딸기 저장 중 아스코르브산 함량 변화 (단위 : mg/100g)

포장필름	저장기간(일)				
	0	5	10	15	20
PE 필름	76.25	52.32	-	-	-
규조토필름 A	76.25	60.90	58.70	57.20	56.73
규조토필름 B	76.25	62.30	58.80	56.50	50.40
규조토필름	76.25	60.70	60.40	53.10	55.20
체오라이트필름	76.25	60.40	58.10	56.10	53.60

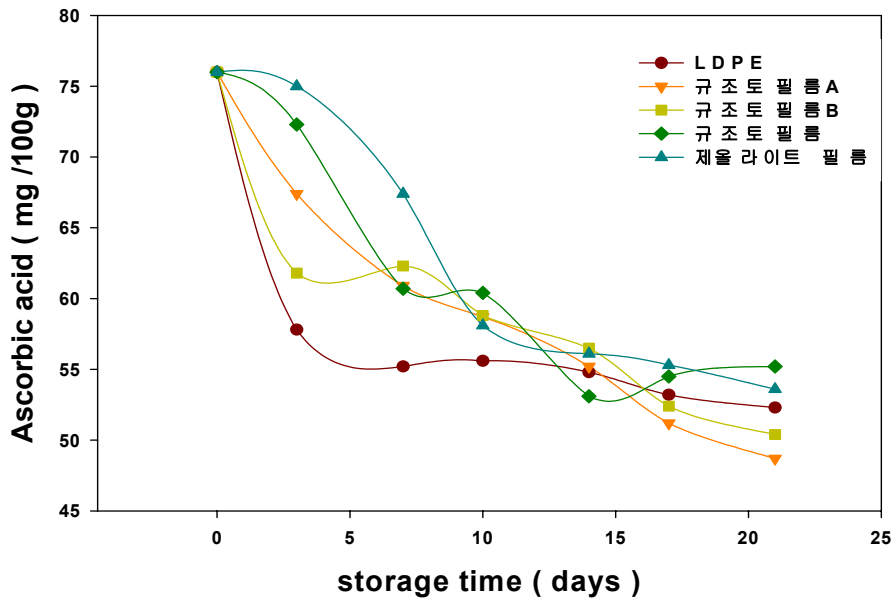


그림 57. 첨가물질별 다기능성 포장재의 딸기 저장중 시간에 따른 아스코르브산의 함량 변화

#### 8) 딸기 포장실험 결과

3가지 무기질 필름(규조토 필름 A, B, C)을 이용하여 딸기를 대상으로 포장실험한 결과를 아래의 그림 58~60에 나타내었는데, 일반 PE 필름의 경우에는 4일 후 완전히 부패된 반면, 다른 무기질 필름들은 비교적 선도를 유지하였다. 12일 후에는 무기질 필름 B의 경우 부패가 관찰되었으며, 무기질 필름 A와 C에서는 외관상으로는 부패가 관찰되지 않았다. 15일 후에는 모든 규조토 필름에서 부패가 관찰되었다.



(a)



(b)



(c)



(d)

그림 58. 일반 PE 필름과 구조토 필름을 이용한 딸기의 포장시험 결과(4일 후) (a) 구조토 필름 A, (b) 구조토 필름 B, (c) 구조토 필름 C, (d) PE 필름



(a)



(b)



(c)



(d)

그림 59. 일반 PE 필름과 규조토 필름을 이용한 딸기의 포장시험 결과(12일 후) (a) 규조토 필름 A, (b) 규조토 필름 B, (c) 규조토 필름 C, (d) PE 필름



(a)



(b)

그림 60. 일반 PE 필름과 규조토 필름을 이용한 딸기의 포장시험 결과(15일 후) (a) 규조토 필름 A, (b) 규조토 필름 C

20일 간 딸기에 대한 포장후 부패된 딸기의 비율을 조사한 결과를 아래의 표 16에 나타내었는데, 규조토 필름 A의 선도유지효과가 가장 우수함을 알 수 있다.

표 16. 첨가물질별 다기능성 포장재를 이용한저장 중 딸기의 부패율 (단위 : %)

포장필름	저장기간(일)				
	0	5	10	15	20
PE 필름	0.0	15.2	-	-	-
규조토필름 A	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
규조토필름 B	0.0	0.4	0.9	1.3	1.7
규조토필름	0.0	0.7	1.3	1.9	2.5
체오라이트필름	0.0	1.0	1.9	2.9	3.8

#### 9) 첨가물질별 다기능성 포장재의 딸기에 대한 저장효과 분석

본 연구에서는 항균성 무기질 재료를 LDPE 필름에 포함시켜 기능성 필름을 제조하여 신선 원예산물에 대한 선도유지 효과를 살펴보고자 하였다. 이를 위해 딸기를 수확한 후 포장하여 5℃에서 저장하면서 품질 조사를 하여 가장 저장효과가 우수한 필름의 종류를 찾고자 하였으며, 비교를 위한 대조구로 기존에 많이 쓰이고 있는 LDPE 필



름을 사용하였다. 항균성 효과를 극대화하기 위해 필름의 딸기 표면에의 접촉면이 넓어지도록 시료를 펴서 포장하여 필름간 항균성을 비교 연구하였다. 가스투과도의 면에서는 기능성 필름이 일반 LDPE 필름보다 가스투과율이 낮았고, 필름 내 기체조성도의 면에서는 산소농도는 일반 LDPE 필름에서 높은 반면, 이산화탄소의 농도는 기능성 필름에서 높았다. 그러나 가스투과도에 따라서 기체조성도가 다소 차이는 나지만, 딸기의 적정 MA 포장 조건인 산소 농도 3~6%, 이산화탄소의 농도 7% 이하의 조건을 대체적으로 만족시키는 것으로 나타났다. 저장 시험 결과, 가스투과율이 가장 우수하고 포장내 가스 축적도도 적은 규조토 필름 A가 총균수 조사에서 뿐만 아니라 중량감소율 등 전반적인 품질 조사항목에서 다른 필름들 보다 뚜렷하게 좋은 결과를 나타냈다.

일반 LDPE 필름과 규조토 필름 A로 포장한 딸기의 저장전과 저장후의 품질 조사 결과를 아래의 표 17에 나타내었다. 규조토 필름 A의 경우, 저장 최종일인 21일 저장 후 중량감소율이 1.5%, 미생물 오염도가  $10^5/g$  이하를 유지하는데 반하여 기존의 일반 LDPE 필름은 2.1%의 중량감소와 더불어 미생물 오염도가 심하여 심각한 부패가 발생하였음을 알 수 있었다. 다른 항균소재 필름의 경우에는 일반 LDPE 필름에 비하여 미생물 오염도는 다소 적었으나, 품질변화 면에서 필름의 가스투과율이 적어 발생하는 포장재내 가스 축적으로 인하여 딸기의 저장 필름으로는 부적합한 것으로 나타났다. 이러한 항균소재들의 경우에는 필름 제조시 두께 조절 및 가스투과율을 개선 보완하면 더욱 좋은 효과를 볼 수 있을 것으로 여겨진다.

표 17. 일반 LDPE 필름과 규조토 필름 A로 포장한 딸기의 저장전과 21일간 저장후의 품질 조사 결과

저장기간		중량감소 정도 (%)	경도 (N)	색도 Hunter 'a'	비타민 C (mg/100g)	총균수 (log(CFU/g))	CO <sub>2</sub> (ml/kg/h)
저장 전		0.0	1.6	27.41	76.0	3.3	23.1
저장 21일 후	LDPE	2.1	0.4	23.58	52.3	5.6	447.3
	규조토 필름 A	1.5	0.6	24.38	56.7	4.8	200.9

따라서, 본 연구에서 개발된 기능성 필름과 일반 LDPE 필름을 포장재로 이용하여 과채류 등의 농산물을 포장하였을 경우 그 경제성을 비교하여 보면, 기능성 필름 포장재의 제조를

위한 제경비는 다소 상승하더라도 포장 저장된 농산물의 품질과 상품가치의 상승으로 인해 전반적인 소득상승의 효과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

표 18. 일반 LDPE 필름과 기능성 포장재를 과채류 등 농산물 포장에 이용하였을 경우의 경제성 비교

	상품성	가격	제경비	소득	소득지수
일반포장	하	100	0	100	100
다기능성 포장	상	200	20	180	180

※ 저장기간 : 20일

#### 다. 방울 토마토에 포장 시험

토마토(*Lycopersicon esculentum mill*)는 남미 페루와 에투아도르가 원산지로서 우리나라에 언제 들어왔는지는 확실하지 않지만, 고사에는 1614년 이전이라고 기록되어 있다. 토마토는 용도에 따라 생식용과 가공용으로 구분되며, 당과 유기산뿐만 아니라 비타민 A와 B가 풍부하고, 칼슘이 많은 알칼리성 식품 중 하나이다. 특히, 방울토마토는 이전부터 관상용으로 재배되어 왔으나, 최근 들어 생식용 품종의 개발이 급속도로 진전됨과 동시에 식생활의 다양화에 따라 가정소비도 서서히 증가하고 있으며, 시장에서도 성장채소의 하나로 주목받고 있다. 방울토마토는 시설원예로 연중생산이 가능한 과채류의 하나로 재배 면적 및 생산량이 크게 늘고 있다. 그러나, 기온이 비교적 낮은 10월에서 4월 사이에는 생산 및 유통이 용이한 편이지만, 기온이 높은 5월에서 9월 사이에는 생장이 빨라져 과실조직의 연과 및 열과의 발생, 과숙 현상으로 인한 이취 발생 등으로 인하여 수확과 유통에 많은 어려움을 겪고 있다. 이에 따른 특정 기간동안의 홍수출하로 인하여 가격이 폭락되어 농가에 부담이 되고 있는 실정이다. 따라서, 수송동안 열과 발생을 방지하기 위해서는 3~5일의 수송기간 중 품질저하를 방지할 수 있는 유통기술과 2주 정도의 단기저장기술이 있으면 가격경쟁력을 향상시킬 수 있으며, 이를 위한 방법으로는 과실의 성숙을 지연시켜 저장기간 및 shelf-life를 연장시킬 수 있는 MA 및 CA 저장법이 적절할 것으로 생각된다. 일반적으로 토마토의 호흡 패턴은 climacteric형으로 알려져 있으며, 착색이 50~60%에 이르는 때에 climacteric

maximum에 도달한 후 서서히 감소한다고 알려져 있다. 따라서 토마토 저장의 기본은 수확 후 climacteric maximum 호흡시기를 늦추어 대사활동 및 여러 가지 생리화학적 인 변화를 억제시키는데 있다. 따라서 저장 및 유통기간에 방울토마토의 신선도를 최대화하기 위해서는 적절한 품질보전처리와 포장 및 저장 방법 등이 연구되어야 한다. 고품질의 방울토마토를 유통시키기 위해서는 각 과실 및 채소의 품질보존 조건에 맞는 저장환경내의 CO<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub>의 조절, 품질저하요인이 되는 에틸렌함량의 저하 및 여러 종류의 품질변화 억제제를 사용하는 방법 등이 고려되어야 하며, 이러한 품질보존 효과는 modified atmosphere packaging(MAP)으로 가능하게 할 수 있다. MAP는 CO<sub>2</sub> 농도는 높아지고, O<sub>2</sub> 농도는 낮아지는 저장환경을 조성하게 되어 저장된 원예산물의 호흡율이 낮아지고 에틸렌의 생산이 억제되어 저장수명을 증가시킬 수 있으며, 최소의 생화학적 성분변화를 일으켜 저장유통기간 동안에 좋은 품질 유지를 할 수 있게 한다.

Plastic film 포장에 관한 연구로는 가을 배추의 품종, 저장온도 및 포장방법 개선에 따른 저장성, 고밀도 PE을 이용한 저장, 그리고 kiwifruit, 잎상추의 MA 저장 효과 등에 대한 보고가 있었다. 방울토마토는 저온장해를 받는 작물로 저온장해 현상은 녹색과에서는 0~5℃ 사이에서 발생하며, 완숙과는 발생하지 않는다. 부분 착색된 break 상태의 과실일 경우에는 녹색부분만 저온장해를 입는 현상을 보이며, 실온에 옮기더라도 정상적으로 착색이 진행되지 않고 부패해 버린다. 따라서 일반적으로 저장온도 5~10℃, 상대습도 90~95%의 저장조건에서 4~7일간 저장 가능한 것으로 보고되고 있으며, 필름 포장과 이산화탄소 처리, 포장재의 종류와 저장온도, 높은 상대습도에 의한 품질특성 등에 대한 연구들이 진행되어 왔다. 또한 비교적 최근에 생산량이 많은 방울토마토에 대해서는 CA저장 중 품질 특성 변화에 대한 연구가 있었다. 일반 토마토의 환경기체 조성은 산소 농도 3~5%, 이산화탄소 농도 0~5% 범위로 연구자들과 토마토의 성숙 정도에 따라 기체조성의 조합은 다르게 보고되고 있다. 대체적으로 3% O<sub>2</sub> + 3% CO<sub>2</sub>와 5% O<sub>2</sub> + 5% CO<sub>2</sub> 조건에서 환경기체조절 저장의 효과가 있는 것으로 보고되고 있다. 그러나, 실제 유통과정에서 사용할 수 있는 MAP 기술에 대한 시도는 거의 없는 실정이며, 특히 스티렌 비드를 발포시켜 발포스티렌 상자를 제조하여 신선도 유지 관련 연구를 수행하여 보고된 것은 국내외에 없는 실정이다. 토마토의 저장에 관한 연구는 저장 중 유기산, 유리당, 색과 polygalac-turonase의 변화에 대한 보고가 있었으며, 저장 중 용기 내 기체의 농도를 조절하거나, 식물 노화 hormone으로 ACC를 분해하는 유전자를 토마토에 발현시켜 저장성을 증대시키는 연구가 수행되었다. 또한,

토마토의 유통기간 연장을 위한 MA 포장 효과를 폴리에틸렌 필름 두께별 CO<sub>2</sub> 처리별 토마토 과실의 저장 효과를 검토하기도 하였다. 이러한 포장재료에는 필요한 기능성을 위해 적절한 투과성을 가진 플라스틱 필름과 함께 다양한 재료를 복합적으로 결합하여 사용하고 있다.

따라서, 신선도 유지의 기능을 가진 포장에 관련된 연구가 폭넓게 진행되고 있으며, 특히 환경기체조절기능을 지닌 항균성 포장필름의 개발 및 응용이 확대되고 있다. 예를 들면, 항균성 플라스틱 포장필름을 이용한 딸기, 오이, 호박, 포도 등에 대한 저장연구, 항균소재를 함유시킨 저밀도 폴리에틸렌 필름에 의한 상추와 오이의 포장실험, 항균성 물질로 코팅된 폴리에틸렌 필름을 이용한 딸기, 오이와 호박의 환경기체 조절포장에 관한 연구, 식물성 항균소재를 이용한 침지 및 포장처리에 의한 딸기 및 오이의 품질변화에 관한 연구 등 과채류의 선도유지를 목적으로 하는 연구에 응용되어 좋은 효과를 얻고 있다. 이러한 연구의 일환으로 본 연구에서는 항균성 무기질을 저밀도폴리에틸렌필름 내에 포함시킴으로써 안전한 항균성 포장필름을 개발하여 제조하고, 이를 수확 후 저장성이 약하면서 국내에서 생산량이 비교적 많은 방울토마토의 포장에 적용하여 유통기간 중 품질 특성을 유지할 수 있는 적절한 포장재를 선별하기 위해 포장방법 및 저장 방법을 달리하여 저장하면서 품질특성변화를 밝히고자 하였다.

#### 1) 포장실험

방울 토마토를 대상으로 일반 PE 필름 및 규조토 필름을 이용한 포장 시험결과는 아래의 그림 61에 나타내었는데, 14일 후의 상태를 관찰한 결과 모든 필름에서 부패가 관찰되었다.

#### 2) 중량감모율

일반 PE 필름과 무기질을 함유한 필름을 이용한 방울토마토의 저장 기간별 중량감모율은 아래의 그림 62에 나타내었는데, 일반 PE 필름은 3.8%에 비해 규조토 필름 A는 0.9%, 규조토 필름 B는 2.4%, 규조토 필름 C는 0.9%로 PE 필름을 이용한 포장에서 중량감모율이 다른 필름에 비해 가장 크게 일어났다.

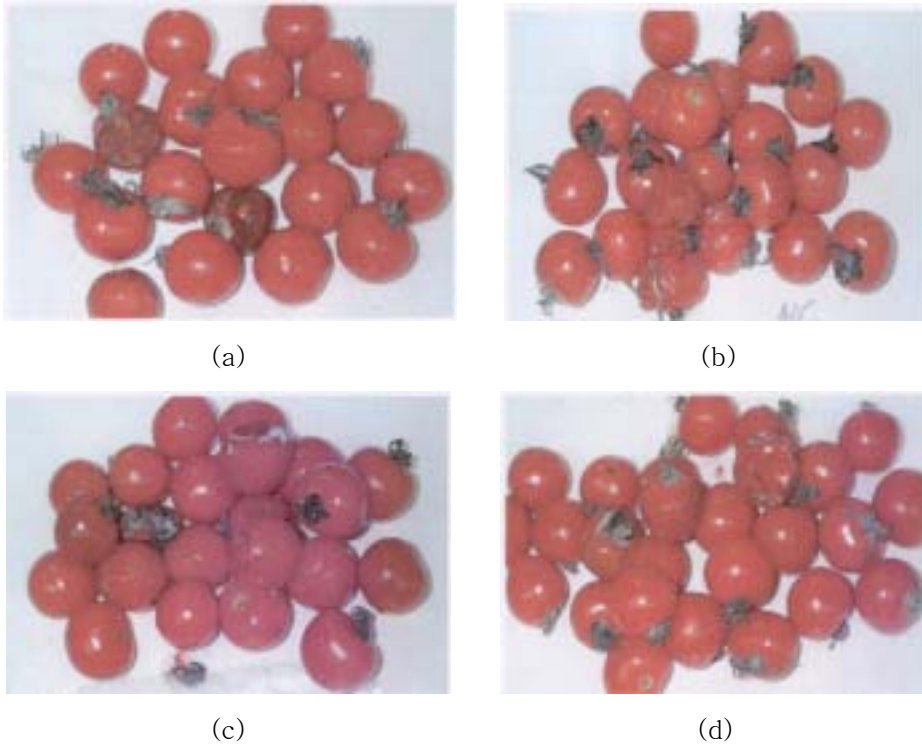


그림 61. 일반 PE과 규조토 필름을 이용한 방울 토마토에 대한 포장 시험 결과(14일 후)  
 (a) PE 필름, (b) 규조토 필름 A, (c) 규조토 필름 B, (d) 규조토 필름 C

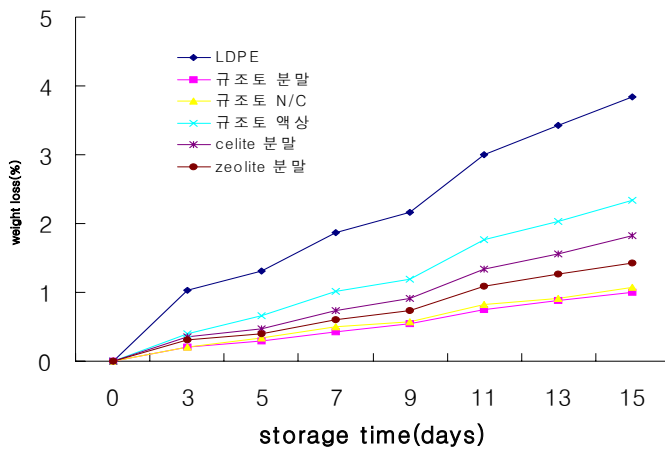


그림 62. 일반 PE 필름 및 무기질 함유 필름을 이용한 방울토마토의 저장 시간별 중량감모율

## 라. 사과에 대한 포장 시험

대부분의 신선 농산물은 수확 후에도 살아있는 유기체로서 물질대사와 일반 생리작용을 환경조건에 적합하게 진행하면서 조직의 성장과 발육을 계속 진행하고 있는데, 이러한 대사작용에 영향을 미치는 온도, 습도, 산소 농도, 이산화탄소 농도, 기계적 진동이나 충격, 병원성 미생물, 빛 등의 인자들을 적절하게 조절함으로써 농산물의 신선도를 유지하여 품질을 향상시킬 수 있다.

사과의 수분 함량은 85~90% 정도가 적당한데, 사과의 내부는 수분으로 포화되어 있으나 이를 둘러싼 공기는 건조하여 사과의 수분이 쉽게 증발되기 때문에 표면이 시들시들해 지고, 조직감도 떨어지며, 무게가 감소되어 상품성이 떨어지게 된다. 그러므로 신선도 유지를 위해서는 주변의 상대습도를 과채류 내부와 비슷하게 유지하는 것이 필요하다. 또한 사과는 유통 중 호흡에 의해 노화되어 저장수명이 짧아지고 부패되어 신선도 및 상품성이 저하된다. 따라서, 내부의 공기조성을 일정 비율로 조절하여 호흡속도를 늦춰 과채류의 대사 및 노화작용을 억제할 수도 있는데, 이러한 CA(controlled atmosphere) 저장은 선진국에서는 이미 사과 등의 장기저장에 오래 전부터 사용되어 왔다. 그러나, CA 저장은 과채류의 종류에 따라 기체 조성비를 적절히 조절하여 여러 가지 생리장해를 감소시킬 수 있는 반면, 시설비 및 유지비 부담이 크며, 일단 적정 기체조성을 이루면 저장고를 자주 열어 저장물의 품질상태를 확인하기 어렵다는 단점이 있다. 그러므로, 최근에는 이와 유사한 MA(modified atmosphere) 효과를 사과의 개별포장에 적용하는 연구가 많이 진행되고 있으며, MA 효과를 한층 더 높이기 위해 산소와 이산화탄소를 선택적으로 투과시키는 포장재의 개발 또한 진행되고 있다. 그러나, 이 방법에 있어서도 필름 내부의 기체조성은 주위 온도에 매우 민감하게 영향을 받기 때문에 상당한 주의를 요한다. 따라서, 관리비용이 많이 필요한 CA 저장 시설 등은 우리나라의 영세한 농가의 입장을 고려할 때 바로 적용하기에 어려운 점이 있기 때문에, 본 연구에서와 같은 기능성 포장 재료를 이용한 유통기간의 연장만으로도 상당한 효과를 기대할 수 있다.

농산물은 숙성의 정도에 따라 에틸렌 가스를 방출하는데, 에틸렌의 방출에 의해 농산물 조직체의 노화 현상이 촉진된다. 그러므로 신선도가 요구되는 농산물에서 에틸렌은 반드시 흡수 제거되어야 하는데, 현재까지 에틸렌 가스를 제거하기 위해서 다공질의 응회석, 제오라이트, 실리카 등의 무기물이나 과망간산칼륨, 브롬 화합물, 활성탄 재료가 주로 이용되어 왔으며, 녹두 단백질, 노송 추출물(히노키치올) 등도 에틸렌 생성

억제효과가 있는 물질로 알려져 있다. 농산물의 신선도 유지에는 많은 인자가 관련되어 있으며, 농산물의 종류에 대한 조건 또한 각기 다르기 때문에, 최근에는 각종 선도 유지 기능을 조합한 여러 가지 기능을 갖는 새로운 시스템을 개발하고 있다. 농산물 포장용 필름 분야에서도 최근 신선도 유지, 선택투과성, 전자렌지적성, 고차단성, 항균성, 흡수, 흡습성 등의 기능성을 포함하는 포장재료들이 시험되고 있다.

한편, 사과의 포장을 위한 저장성 관련 신소재들이 많이 개발되고는 있으나, 신선도를 고려한 사과의 적정 포장재는 거의 없는 실정이며, 단지 필름 포장이나 플라스틱 용기에 담아서 유통시킬 뿐이다. 그러나, 이는 거의 무포장 상태와 같아서 유통 중 건조되어 쭈글쭈글해 지고 유통 기간도 오래가지 못한다. 따라서 유통 중 포장재 소재 선택 시에는 가스투과도도 고려되어야 하고, 투습도 역시 고려되어야 한다. 만일, 이러한 점을 고려하지 못하면 MA 효과, 즉 간이 CA효과를 얻을 수 없으며, 조직감 등 상품성이 떨어진다. 이에 본 연구에서는 개발된 기능성 포장필름을 사과 포장에 이용하여 유통동안 사과의 선도를 유지할 수 있는지를 시험하여 보았다.

원예 연구소에서 개발한 신품종인 홍로·감홍 품종의 재배면적이 최근 증가 추세에 있으며, 추석출하용으로 농가의 소득 증대에 기여하고 있으나, 저장력이 약한 단점이 있어 유통 중 손실이 발생되고 신선도가 저하되는 문제점이 있었다. 따라서, 신육성 사과 품종인 홍로와 감홍에 대하여 무포장 저장과 새로이 개발된 기능성 필름을 이용하여 저장한 뒤 품질변화를 조사하였다. 우선, 아래의 그림 63과 같이 홍로와 감홍을 각각 수확하여 내포장재로 투명난좌용기에 담고 그 위에 구조토 필름을 덮개로 밀봉하여 MA 효과를 얻도록 하였으며, 투명난좌용기에 담음으로써 속박이 결점과 부패과 등을 배제하여 소비자로부터 신뢰를 얻도록 하였다.

홍로와 감홍에 대한 무포장 저장과 항균기능성 구조토 필름을 이용한 포장 저장후 품질변화에 대한 조사결과는 아래의 표 19에 나타내었다. 표에서 보이는 바와 같이 새로이 개발된 기능성 필름을 이용하여 포장저장한 결과, 유통기간이 기존의 무포장구의 4주에서 항균 기능성 필름 포장구에서는 8주로 연장되었으며, 이화학적 성분이 그대로 유지되면서 상품성도 향상되는 효과를 얻었다.



(a)

(b)

그림 63. 무포장 저장과 항균기능성 규조토 필름을 이용한 홍로에 대한 저장 방법 비교 (a) 무포장 저장, (b) 항균규조토 필름 저장

표 19. 홍로와 감홍에 대한 무포장 저장과 규조토 필름 A를 이용한 저장시 품질 변화 비교 (상온저장)

		경도 (N)	당도 (Bx)	총산 (%)	색도 (Hunter'a')	부패율 (%)	중량감모율 (%)
홍로	무포장(4주)	12.0	13.5	0.1	25.2	4.0	2.0
	규조토 필름 A (8주)	16.5	13.8	0.2	25.8	0.0	0.3
감홍	무포장(4주)	13.3	12.1	0.1	22.8	3.0	2.0
	규조토 필름 A (8주)	18.2	14.1	0.2	23.0	0.0	0.3

라. 사과포장시험 2 차

기능성 항균포장 및 신소재 다기능 필름 포장으로 MA 저장 효과 및 항균작용을 통해 신육성 품종 사과의 저장기간 연장 및 상품화 기술 개발이 요구되고 있으며, 상품

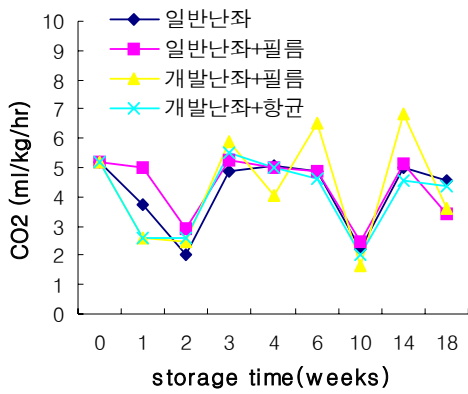


화되어 판매되고 있는 수입과실과의 경쟁력 강화를 위해 국내 과실의 수확 후 포장 유통의 개선 필요하다. 이와 같은 필요성에 따라 사과를 개발 난좌 및 기능성 포장필름을 이용하여 포장실험을 진행하였으며, 수행방법은 아래와 같다.

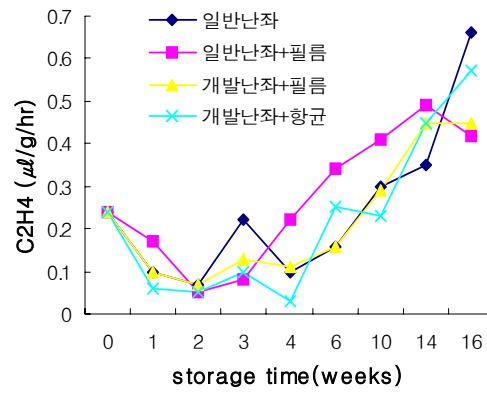
- 1) 시험재료 : 경남 거창산 홍로와 감홍 (2003년 산)
- 2) 처리내용
  - 저장온도 : 저온 ( 0℃±1 )
  - 포장방법 : 무포장 및 기능성 필름을 이용한 MA 저장
  - 주요조사항목 : 경도, 색도, 당도, 총산, 중량 감소율, 부패율 등 품질조사

홍로에 대한 시험 결과는 그림 64 및 65와 표 20~23에 나타내었으며, 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 1) 사과 홍로 품종의 저장 중 호흡 특성 및 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 발생량은 처리 간에 큰 차이가 없었으나, 개발 난좌에 항균 필름 처리한 구가 호흡이 가장 낮았다.
- 2) 저장 중 경도 및 총산은 처리 간에 큰 차이 없이 모두에서 감소되었다.
- 3) 홍로 품종의 당도는 입고시 12.6° Brix였으나, 처리 간에 큰 차이 없이 감소되었다.
- 4) 중량 감소율에서 저장 3개월 후에 무포장구는 6.6%로 높은데 비하여 개발난좌에 항균 필름 처리구는 2.0 %로 매우 낮았다.
- 5) 색도 변화는 입고시 홍로 사과 품종이 a값으로 볼 때 22.71이었던 것이 저장 후 개발 난좌 PE 처리구를 제외하고 조금 증가하는 경향이였다.
- 6) 부패율은 저장 18주 후 개발 난좌에 항균 필름 처리구가 2.8%로 관용난좌 무포장 11.1 %에 비하여 매우 낮았음.

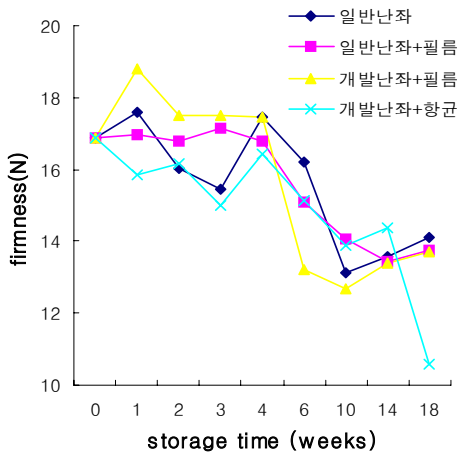


(a)

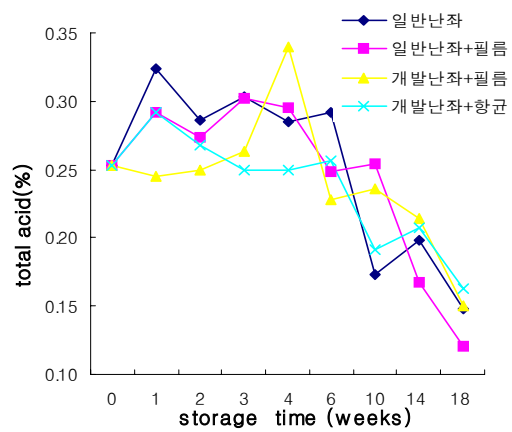


(b)

그림 64. 사과 홍로에 대한 포장방법별 저장 중 호흡특성 및 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 발생량 (a) CO<sub>2</sub> 발생량, (b) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 발생량



(a)



(b)

그림 65. 사과 홍로에 대한 포장방법별 저장 중 경도 및 총산 변화 (a) 경도 변화, (b) 총산 변화

표 20. 사과 홍로에 대한 포장방법별 저장 중 당도 변화 (단위 : ° Brix)

저장 방법	저장기간 (주)								
	0	1	2	3	4	6	10	14	18
관용난좌 무포장	12.6	12.6	12.1	11.8	12.5	12.1	13.4	12.7	12.9
관용난좌 PE필름	12.6	12.2	12.6	13.5	12.6	12.4	11.6	11.9	13.3
개발난좌 PE필름	12.6	13.0	12.5	12.2	12.2	12.2	11.4	11.7	12.4
개발난좌 향균필름	12.6	12.9	12.2	12.5	12.6	13.7	12.6	12.2	12.1

표 21. 사과 홍로에 대한 포장방법별 저장 중 중량 감소율 (단위 : %)

저장 방법	저장 기간(월)			
	0	1	2	3
관용난좌 무포장	0.0	1.6	4.2	6.6
관용난좌 PE필름	0.0	1.1	2.9	4.4
개발난좌 PE필름	0.0	0.9	1.9	2.9
개발난좌 향균필름	0.0	0.3	1.1	2.0

표 22. 사과 홍로에 대한 포장방법별 저장 중 색도 변화 (단위 : Hunter "a")

저장 방법	저장 기간(주)								
	0	1	2	3	4	6	10	14	18
관용난좌 무포장	22.71	26.84	24.64	24.40	25.97	15.87	23.57	23.36	23.19
관용난좌 PE필름	22.71	23.12	24.75	23.67	21.86	21.08	16.38	19.82	25.98
개발난좌 PE필름	22.71	21.18	24.62	23.83	20.97	26.93	12.27	17.49	20.42
개발난좌 향균필름	22.71	24.64	27.40	21.57	22.94	25.17	19.71	22.06	23.88

표 23. 사과 홍로에 대한 포장방법별 저장 중의 부패율 (단위 : %)

저장 방법	저장 기간(주)								
	0	1	2	3	4	6	10	14	18
관용난좌 무포장	0.0	0.0	2.8	0.0	0.0	2.8	8.3	8.3	11.1
관용난좌 PE필름	0.0	2.8	0.0	0.0	0.0	11.1	2.8	5.6	5.6
개발난좌 PE필름	0.0	0.0	2.8	0.0	0.0	8.3	2.8	8.3	8.3
개발난좌 항균필름	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.6	5.6	2.8	2.8

한편, 감홍에 대한 시험 결과는 그림 66 및 67과 표 24~27에 나타내었으며, 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 1) 사과 감홍 품종의 저장 중 호흡특성 및 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 발생량은 처리 간에 큰 차이 없었다.
- 2) 저장 중 경도 및 총산은 처리 간에 차이 없이 감소되는 경향을 보였다.
- 3) 감홍의 당도 변화는 입고 시 13.2°Brix였던 것이 저장 18주 후 모든 처리에서 증가하였다.
- 4) 중량 감모율은 저장 4개월 후 관용난좌 무포장 5.8%였는데 비하여 개발난좌 항균 필름 처리구는 1.1%로 매우 낮았다.
- 5) 색도 변화는 입고 시 a 값으로 볼 때 19.3이었던 것이 관용난좌 무포장구가 22.8, 개발 난좌 항균 필름 처리구는 22.7로 차이가 없었다.
- 6) 부패율은 저장 18주 후 관용 난좌 무포장구는 41.7%인데 비하여 개발난좌 항균 필름 처리구는 13.9%로 낮았음.

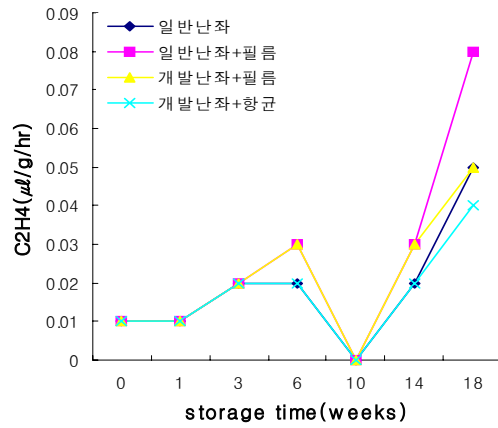
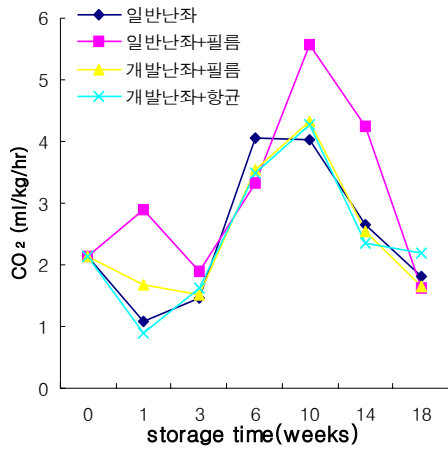
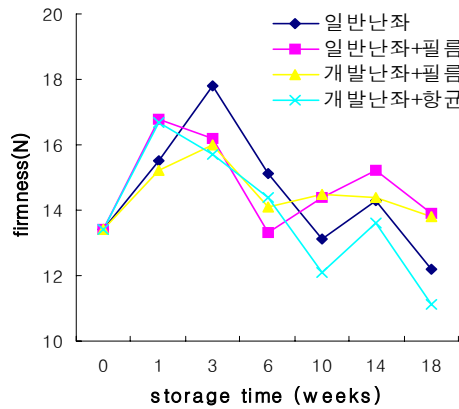
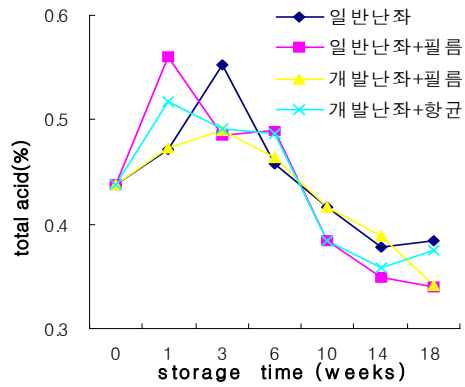


그림 66. 사과 감홍에 대한 포장방법별 저장 중 호흡특성 및 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 발생량 (a) CO<sub>2</sub> 발생량, (b) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 발생량



(a)



(b)

그림 67. 사과 감홍에 대한 포장방법별 저장 중 경도 및 총산 변화 (a) 경도 변화, (b) 총산 변화

표 24. 사과 감홍에 대한 포장방법별 저장 중의 당도 변화 (단위 : ° Brix)

저장방법	저장기간(주)						
	0	1	3	6	10	14	18
관용난좌 무포장	13.2	12.4	13.8	12.1	13.5	13.9	13.6
관용난좌 PE필름	13.2	13.4	14.8	13.8	12.5	15.1	13.9
개발난좌 PE필름	13.2	12.3	14.4	11.7	13.9	14.4	13.7
개발난좌 향균필름	13.2	12.6	13.7	12.5	12.7	12.9	15.8

표 25. 사과 감홍에 대한 포장방법별 저장 중의 중량 감모율 (단위 : %)

저장 방법	저장 기간(월)		
	0	2	4
관용난좌 무포장	0	2.9	5.8
관용난좌 PE필름	0	1.5	3.3
개발난좌 PE필름	0	1.5	3.0
개발난좌 향균필름	0	0.7	1.1

표 26. 사과 감홍에 대한 포장방법별 저장 중의 색도 변화 (단위 : Hunter "a")

저장 방법	저장 기간(주)						
	0	1	3	6	10	14	18
관용난좌 무포장	19.3	19.6	20.0	17.3	19.0	17.2	22.8
관용난좌 PE필름	19.3	17.8	22.7	21.1	22.0	18.8	16.7
개발난좌 PE필름	19.3	18.6	23.1	23.4	23.6	25.1	18.2
개발난좌 향균필름	19.3	17.5	21.3	22.9	23.8	18.9	22.7

표 27. 사과 감홍에 대한 포장방법별 저장 중의 부패율 (단위 : %)

저장 방법	저장기간(주)						
	0	1	3	6	10	14	18
관용난좌 무포장	0.0	0.0	0.0	11.1	8.3	13.9	41.7
관용난좌 PE필름	0.0	0.0	0.0	5.6	8.3	8.3	22.2
개발난좌 PE필름	0.0	0.0	0.0	2.8	2.8	22.2	16.7
개발난좌 향균필름	0.0	0.0	0.0	5.6	5.6	2.8	13.9

## 제 4 절 종합결론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- (1) 본 연구에서 사용된 제올라이트 입자는 정육면체 모양으로 입자크기가 3~5 $\mu\text{m}$ , 표면적은 4.4255 $\text{m}^2/\text{g}$ , 동공의 크기는 11.9865 $\text{\AA}$  정도이며, 금속양이온( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ )과 계면활성제(DODAB, CTAB, DHAB)의 표면 치환된 양은 0.1mmole/g 정도이었다.
- (2) 제올라이트를 함유한 LDPE 필름은 제올라이트를 함유하지 않은 필름에 비해 기계적 물성이 떨어지는 경향을 나타내었으나, 일부 금속양이온( $\text{Ce}^{4+}$ 와  $\text{Ca}^{2+}$ )과 계면활성제로 개질된 제올라이트를 함유한 필름에서는 인장 최대응력 및 파단신도, 인열강도 등의 기계적 물성이 크게 감소하지 않은 일반 LDPE 필름과 유사한 값을 유지하였다.
- (3) 개질된 제올라이트 함유 필름은 일반 LDPE 필름과 유사한 산소투과도를 나타내었으며, *E. coli*에 대한 항균력은  $\text{Ag}^+$ 로 개질된 제올라이트 함유 필름에서 가장 우수하였다. 과채류에 대한 포장시험 결과 에틸렌 등의 유기물 가스와 악취 가스의 흡착에 따른 선도유지효과는 사과에서는  $\text{Ag}^+$ 와  $\text{Al}^{3+}$ , 배추에서는  $\text{Ag}^+$ , 버섯에서는  $\text{Al}^{3+}$ 와 N-16, 토마토에서는  $\text{Al}^{3+}$ 와  $\text{Ca}^{2+}$ 로 개질된 제올라이트를 함유한 필름에서 가장 우수하였으며, 과채류의 종류에 따라 개질이온 또는 계면활성제를 달리 함으

로써 좀더 우수한 선도유지기능을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

- (4) 구조토는 3~5 $\mu\text{m}$ 의 크기로 내부에 상당히 큰 동공을 많이 포함하고 있으며, 이를 DTAB와 CTAB를 이용하여 표면개질하여 제조된 필름은 일반 LDPE 필름과 유사하며, 제올라이트를 함유한 LDPE 필름보다 우수한 기계적 물성을 나타내었다. 바나나향, 사과향, 딸기향에 대한 향기발산기능은 탄소의 길이가 좀더 긴 CTAB로 치환된 구조토가 함유된 필름이 DODAB로 치환된 구조토를 함유한 필름보다 더 우수하였다.
- (5) 구조토와 함께 무기질계 향균물질을 함유한 LDPE 필름에서는 구조토 필름 (C)가 구조토 필름 (A)와 (B)에 비해 기계적 물성이 다소 떨어졌다. 또한 숯과 활성탄을 함유한 필름에서는 상당한 정도로 기계적 물성이 떨어졌지만, 선도유지기능 포장 필름으로 이용하기에 적합한 물성을 유지하고 있었다.
- (6) 구조토 필름에 대한 포장시험 결과, 딸기에 대해서는 구조토 필름 (A)가 선도유지기능 효과가 가장 우수한 것으로 나타났으며, 방울토마토에 대해서는 구조토 필름 (A), 오이에 대해서는 구조토 필름 (A), 사과에 대해서는 구조토 필름 (A)가 우수한 선도유지 기능을 보여 주었다. 숯 필름의 과채류에 대한 포장시험 결과, 딸기에 대해서는 숯 필름 (A)와 (B) 모두가 일반 LDPE 필름에 비해 우수한 선도유지기능을 보여 주었으며, 방울토마토에서는 숯 필름 (B), 오이에 대해서는 숯 필름 (A), 사과에 대해서는 숯 필름 (B)가 우수한 선도유지기능을 나타내었다. 대체로 구조토 필름 (A)가 숯 필름에 비해 우수한 선도유지기능을 보였으며, 활성탄과 천연향(솔향, 썩향)을 함유한 필름에서는 일반 LDPE 필름에 비해 뚜렷하게 향상된 선도유지기능 효과를 얻지 못하였다. 특히, 상기 필름의 포도상 구균에 대한 항균력 시험결과 구조토 필름 (A)가 항균력이 가장 우수한 것으로 나타났다.
- (7) 필름의 가스투과도 및 기체 흡착, 항균력, 미생물 발생수, 중량감모율, 딸기의 경도 및 색도, 아스코르브산 함량, 부패율의 측정을 통한 이상의 결과로부터 대체로 구조토 필름 (A)가 다른 필름(제올라이트 필름, 숯 필름, 활성탄 필름, 천연향 필름, 구조토 필름 (B)와 (C), 일반 LDPE 필름)에 비해 선도유지기능 효과가 우수한 것으로 나타났다.



## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

본 연구에서는 기능성 무기질 재료를 첨가하여 제조된 포장 필름의 기능성 발휘에 중점을 두었는데, 1차 년도에서는 주로 제올라이트, 규조토 등의 무기질 재료를 이용하였으며, 이들의 표면을 양이온 또는 계면활성제로 개질하여 제조한 필름을 이용하여 과채류의 선도유지 효과를 검증하였다. 일부 양이온 등에서는 항균효과 등으로 인하여 과채류의 선도유지 효과를 나타내었으나, 실험기간의 제약 및 과채류의 수확시기 불일치 등으로 인하여 신뢰성있는 실험결과를 얻기 위해 좀 더 반복적인 실험이 필요하다고 판단된다. 그러나 무기질의 표면을 계면활성제 등으로 개질하여 줌으로써 수지와와의 상용성을 높여 수지의 물성저하를 낮출 수 있게 되었다. 또한 규조토 등의 무기질은 내부의 무한한 동공을 이용하여 향의 포집 및 장기간 발산이 가능하므로 내부에 천연향을 발산할 수 있는 기능성 필름의 개발을 시도하여 과채류 포장시험에도 적용하였다. 2차 년도에서는 2가지의 규조토와 무기질을 혼합한 기능성 무기질 함유 포장필름 3가지와 솟을 이용한 필름 2가지를 이용하여 과채류 대상 포장실험을 진행한 결과 규조토필름 A와 솟필름 B에서 우수한 선도유지 효과를 나타내었다. 포장 필름 자체만으로는 과채류의 선도를 장기간 유지하는 것이 어렵기 때문에 본 개발 포장필름은 CA 포장 등 설비를 이용한 포장시설의 보조수단으로 이용이 가능하다고 판단된다. 따라서 개발된 우수한 포장필름을 이용하여 유통기간을 2~3일 정도만 연장시켜 주어도 충분한 기대효과를 발휘한다고 판단된다. 비교적 포장관련 분야는 개발이 타 분야에 비해 덜 진행된 만큼 본 개발과제는 이 분야의 새로운 시도라고 생각된다. 따라서 처음 계획한 연구목표는 충분히 달성되었다고 판단되며, 앞으로 부족한 개발기간으로 인하여 마무리하지 못하였던 유통관련 업계 대상의 실증실험을 충분히 거쳐서 우수한 기능성 포장재료의 개발 완성도를 높이고자 한다. 개발 초기에 목표로 하였던 복숭아 등의 작물들은 출하시기와 개발기간이 일치하지 않아서 시도를 하지 못하였으며, 사과 역시 2004년도에도 포장시험이 예정되어 있었으나 개발기간 종료시점이 이른 관계로 시도를 하지 못하였다. 따라서 개발된 기능성 포장필름을 이용하여 원예작물을 대상으로 충분한 포장실험을 진행하기 위해서 그리고 과제의 연속성을 위해서는 본 개발과제의 계속 수행이 향후 필요하다고 판단된다. 이러한 개발기술은 농산물 포장 분야 뿐 만 아니라 무기질을 이용한 기능성을 공산품, 식품 등에 대한 포장재료 개발에도 폭넓게 응용이 가능하다고 사료된다. 또한 기능성 포장재료 관련 분야에서 SCI급 논문 발표와 국내외 학회 발표, 석·박사급 연구인력 양성 등 수 많은 부수적인 효과를 거두었다고 판단된다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

개발된 선도유지 포장 필름은 사과, 오이, 토마토, 복숭아, 딸기 등의 원예작물의 저장 및 유통시 직접적으로 사용될 수 있으며, 다음과 같이 활용하고자 합니다.

- (1) 다기능성 필름의 제조 기술을 이용하여 지금까지 비싼 가격으로 인하여 사용이 제한적이었던 기능성 필름의 대중화에 기여하고자 함.
- (2) 다기능성을 갖는 필름을 이용하여 슈퍼에서 구입한 농산물을 가정에서 보관시 내용물을 신선하게 유지하는 매장용 과채류 포장필름 용도로의 활용 추진.
- (3) 무기물의 선정에 따라 악취를 발생하는 농산물, 식품 뿐 만 아니라 합성섬유, 플라스틱 등의 화학제품, 시약, 가죽제품의 포장시 제품에 대한 소비자의 거부감을 줄일 수 있는 제품으로 개발추진.
- (4) 계속해서 다양한 농산물에 대한 포장실험을 기반으로 하여 농업관련기관의 객관적 성능 평가 및 일선 농민들에게 시제품 보급을 추진.
- (5) 개발 기술의 공정상의 문제점을 본 과제의 참여 기업인 에텐산업과 협의하고 시장성 조사 및 기술진수를 시킨 후 이 회사의 판매망을 통한 제품화 추진.
- (6) 환경오염 문제를 고려하여 기능성 포장 필름에 분해능을 갖는 분해성 기능성 포장 필름 개발도 향후 추진.
- (7) 앞으로 작물 뿐 만 아니라 꽃(예; 장미) 등의 포장에 활용할 수 있는 방안을 연구하여 적용분야를 넓힘.
- (8) 연구 개발 성과물 (선도유지 필름 제조 방법)에 대한 특허를 준비한다.

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

### 1. 야채신선도를 3일 이상 보존하는 필름

일본 코랄 과학기술 연구소에서는 야채를 냉장고에 넣지 않고 3일 이상 신선도를 유지할 수 있는 코랄필름F를 개발하였다. 산호분말을 필름 내부에 포함시킨 방법으로 산호자체의 가스흡착 능력을 이용하여 에틸렌을 제거하며, 탈취효과도 발휘한다고 한다. 이러한 연구는 무기질을 이용한 필름을 개발한 본 연구과제와 매우 유사한 메카니즘을 갖는다고 판단되어 매우 흥미롭다.

### 2. 야채포장에 식물계 생분해성 필름 적용

일본 미츠비시수지에서는 유산 (lactic acid)을 주원료로 하는 생분해성 필름 에코로쥬의 상업화를 시작했다. 일반적으로 생분해성 필름은 단가, 물성 등에서 소비자의 만족을 얻지 못하여 상업화에 성공하지 못했는데, 식품용 포장재에서 요구되는 강도, 방담성, 필로우 포장성 등 각종 물성을 개량하여 식품포장용으로 적용할 수 있는 상품으로 개발하였다. 앞으로 지구환경문제의 심각성이 도래하면 이와 같은 생분해성 포장재의 사용이 일반화되리라 예상된다.

### 3. 새로운 천연항균제 개발

일본 신나까무라 화학공업에서는 피마자유와 undecylanic acid를 이용하여 독자적 방법으로 항균-항곰팡이 제재의 제조에 성공하였다. 천연성분을 이용하여 환경친화적이며 고분자화 반응을 통하여 안정적 항균 코팅막의 형성이 가능하다. 일본의 항균제 시장은 2005 년도에 134 억엔 정도에 달할 것으로 예상되며, 기존 항균제의 독성으로 인하여 환경친화적 항균제의 요구가 늘것으로 전망된다.

### 4. 차광성기능을 갖춘 에발필름 개발

일본의 쿠라레이에서는 높은 가스 차단성을 갖는 EVAL 필름에 차광성을 추가하여

알루미늄박 소재의 대체재로 개발하였다. 그동안 알루미늄의 차광성 및 배리어성을 겸비한 수지의 개발이 없었기 때문에 이러한 소재의 개발은 고가의 알루미늄을 대체할 새로운 소재로 각광을 받으리라 예상된다.

#### 5. 전자파 차폐 및 반사방지 필름

일본 아사히 글래스에서는 모니터의 전자파를 차단하는 필름을 개발하였는데, 본 개발기술과 같이 질화티타늄, 산화규소 등의 무기질을 첨가하여 반사방지 및 전자파 차폐기능을 부가하였다.

## 제 7 장 참고문헌

1. Prince, T. A.: Modified atmosphere packaging of horticultural commodities. In "Controlled/Modified Atmosphere/Vacuum Packaging of Foods" Brody, A. L (ed), Food & Nutrition Press, Trumbull, CT, USA, p67 (1989)
2. Ben-Yehoshua, S.: Individual seal-packaging of fruit and vegetable in plastic film. In "Controlled/Modified Atmosphere/Vacuum Packaging of Foods" Brody, A. L (ed), Food & Nutrition Press, Trumbull, CT, USA, p101 (1989)
3. Lee, K.S, Woo, K.L. and Lee, D.S. (1994) Modified atmosphere packaging for green chili peppers. *packaging Technol. and Sci.*, 7, 51-58
4. Ktamer, A., Solomos, T., Wheaton, F., Puri, A., Sirivichaya, S., Lotem, Y., Fowke, M. and Ehrman, L. (1980) A gas exchange process for extending the shelf life of raw foods. *Food Technol.* 34, 65-74
5. Kader, A.A, Zagory, D. and Kerbel, E.L. (1989) Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *CRT Critical Review in Food Science and Nutrition*, 28, 1-30
6. Zagory, D. and Kader, A.A. (1988) A modified atmosphere packaging of fresh produce. *Food Technol.* 42, 70-77
7. King, A.D., Magnuson, J.A., Torok, T. and Goodman, N.(1991) Microbial flora and storage quality of partially processed lettuce. *J. Food Sci.*, 56, 459-461
8. Sommer, N.F., Forlage,R.J., Mitchell, F.G. and Maxie, E.C.: Reduction of postharvest losses of strawberry fruits from gray mold. *J.Amer. Soc. Hort. Sci.*, 98, 285-288 (1973)
9. I. M. Schalk, C. S. Creighton, R. L. Ferry, W. R. Sitterly, B. W. Davis, T. L.McFadden, and A. Day, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **104**, 759 (1979).
10. K. Huh, K. Kim, and T. Yamaguchi, RDA. *J. Agri. Sci.*, **36**, 422 (1994).
11. K. Huh, H. Cho, C. Bang, J. Sang, D. Goo, Y. Kim, and B. Kim, RDA, *J. Agri. Sci.*, **38**, 503 (1996).
12. R. A. Bolomey and L. M. Greenstein, *J. Paint Technology*, **44**, 39 (1971).
13. W. A. Schneider, U. S. Patent, 4, 332, 100 (1982).
14. C. J. Phalaugas, U. S. Patent, 4, 740, 369 (1988).

15. M. Heselev, British Patent, 1, 568, 936 (1980).
16. 박종신 외 “Anisotropy of the Mechanical Loss Tangent of Uniaxially Drawn PET Films”, Polymer, 5, 284(1981)
17. 박종신 외 “Effect of Fabrication Conditions on the Mechanical Properties of Starch Film Sheet”, 한국섬유공학회지 (1998)
18. 조재환 외, “연신된 Poly(vinylidene fluoride) 필름의 초전성”, 한국섬유공학회지, 25, 23(1988)
19. 조재환 외, “초고분자량 폴리에틸렌 블렌드의 구조와 물리적 성질”, 한국섬유공학회지, 26, 109(1989)
20. 조재환 외, “연신비가 초고분자량 폴리에틸렌과 고밀도 폴리에틸렌의 블렌드 겔필름의 열적 및 역학적 성질에 미치는 영향”, 한국섬유공학회지, 27, 749(1990)
21. 조재환 외, 혼합용매에서의 겔화/겔정화에 의한 초고분자량 폴리에틸렌 필름의 역학적 성질, 한국섬유공학회지, 33, 25-31(1996)
22. 전병철 외, “폴리에틸렌 글리콜을 제 3의 성분으로 한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 공중합체의 기계적 성질 및 형상기억능에 관한 연구”, 한국섬유공학회지, Vol.34, No.10, 718, 1997
23. 정문철, 이세은, 정태연, 김동털 (1998) 탄산가스농도에 따른 생강의 CA 저장효과. 한국농산물 저장유통학회지, 5(1), 135-139.
24. 정순경, 이숙지, 정운정, 박우포, 이동성, 조성환 : 시설 채소산물의 선도유지를 위한 한국한 약용식물 추출물의 항균 특성. 농산물 저장유통학회지, 5, 13 (1998)
25. 정순경, 조성환, 이동선 : 항균성 플라스틱 필름을 이용한 딸기의 환경기체조절포장 . 한국식품과학회지, 30(5), 1140-1145(1998)
26. 안덕순, 황용일, 조성환, 이동선 : 항균소재를 함유시킨 저밀도폴리에틸렌필름에 의한 상추와 오이의 포장, 한국식품영양과학회지, 27,675-681(1998)
27. 정순경, 조성환, 이숙지, 정운정, 박우포, 이동선 : 시설채소산물의 선도유지를 위한 한국산 약용식물추출물의 항균특성, 농산물저장유통학회지,5(1), 13-22 (1998)
28. 김동만, 강훈승, 김길환 : 공기중에 혼합한 탄산가스농도에 따른 딸기의 저장성에 관하여, 한국식품과학회지, 18, 66-70 (1986)
29. 김현구, 김희승, 이기동, 이부용(1996) 파리고추의 저장온도에 따른 품질특성. 한국식품과학회지, 28(2), 228-225
30. 박우포, 유재일, 조성환 (1998) 포장용 필름에 따른 풋고추의 저장 중 품질변화. 한국농산물저장유통학회지 5(3), 207-210

## 제 8 장 연구개발실적

### 1. 학술지 논문 발표실적

1. 정용찬 외, Efficient separation of mixed ion exchange resins by surfactant flotation method and its application to surfactant-sensing. *Reactive & Functional Polymers*, 52, 43-51 (2002)
2. Dae Hyun Kim, Seong Ki Na, Jong Shin Park, Kee Jong Yoon, and Dae Woo Ihm, Studies on the preparation of hydrolyzed starch-g-PAN (HSPAN)/PVA blend films - Effect of the reaction with epichlorohydrin, *European Polymer Journal*, 38, 1199-1204 (2002)
3. 신형철, 나성기, 김대현, 박종신, 폴리우레탄 방수코팅이 전분/글리세롤 필름의 특성에 미치는 영향, *한국섬유공학회지*, 40(1), 76-84 (2003)
4. Dae-Hyun Kim, Seong-Ki Na, Jong-Shin Park, Preparation and characterization of modified starch-based plastic film reinforced with short pulp fiber. II. Mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2108-2117 (2003)
5. Dae-Hyun Kim, Seong-Ki Na, Jong-Shin Park, Preparation and characterization of modified starch-based plastic film reinforced with short pulp fiber. I. Structural properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2100-2107 (2003)
6. 정용찬 외, PEG-based surfactants that show high selectivity in disrupting vesicular membrane with or without cholesterol. *Colloids and Surfaces B*, 32, 11-18 (2003)
7. 정용찬 외, Detoxification of reactive compounds by a cyclic electrolytic system with surface-modified ion-exchange resin. *Reactive and Functional Polymers*, 56, 37-44 (2003)
8. 정용찬 외, Highly pH-sensitive ionpair amphiphile vesicle. *Colloids and Surfaces B*, 29, 75-80 (2003)
9. 정용찬 외, 폐각 폐자원을 재활용한 약취제거기능을 갖는 폴리에틸렌 필름에 대한 연구. *자원리싸이클링 학회지*, 12(1), 48-54 (2003)
10. Jong-Shin Park, June-Ho Yang, Dae-Hyun Kim, Dae-Hoon Lee, Degradability of expanded starch/PVA blends prepared using calcium carbonate as the expanding inhibitor, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 911-919 (2004)

11. June-Ho Yang, Jongshin Park, Daehyun Kim, DaeHoon Lee, Effects of calcium carbonate as the expanding inhibitor on the structural and mechanical properties of expanded starch/polyvinyl alcohol blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1762-1768 (2004)
12. 정용찬 외, Polymerized ion pair amphiphile vesicle with pH-sensitive transformation and release property. *Colloid and Surfaces B: Biointerfaces*, 34, 179-184 (2004)

## 2. 학술대회 논문 발표실적

1. 정용찬 외, 표면개질된 zeolite 입자를 함유한 LDPE 필름의 기체투과도 측정. 한국 청정기술학회 추계총회 (2002, 9, 26)
2. 양영준, 신형철, 김대현, 나성기, 박종신, Castor oil과 TDI로 합성한 폴리우레탄 방수코팅이 전분-글리세롤 필름의 습도반응특성에 미치는 영향, 한국섬유공학회 춘계학술발표회 논문집, 35(1), 289-292 (2002)
3. 김대현, 나성기, 박종신, 다당류계 천연고분자를 이용하여 제조된 폴리우레탄의 특성에 관한 연구, 한국섬유공학회·한국의류학회·한국염색가공학회 공동학술대회, 205-206 (2002)
4. 김대현, 나성기, 권오진, 박종신, 온도 및 pH 감응성 고분자겔의 팽윤거동에 관한 연구, 한국섬유공학회·한국의류학회·한국염색가공학회 공동학술대회, 207-208 (2002)
5. Jongshin Park, Daehyun Kim, Seongki Na, Ojin Kwon, The mechanical properties of polyurethane films prepared usign starch as major component of polyol, *Proceedings of 7th Asian Textile Conference*, S-85 (2003)
6. 정용찬 외, 표면개질된 제올라이트를 포함한 폴리에틸렌 필름의 선도유지기능에 관한 연구. 고분자학회 추계총회 (2003, 4, 18)
7. 박종신 외, 생분해능을 갖는 원예용 제충, 제조 폴리에틸렌 멀칭 필름에 관한 연구. 한국섬유공학회 추계학술발표회 (2003. 10)
8. 정용찬 외, 표면개질된 패각을 이용한 악취 제거능을 갖는 폴리에틸렌 필름. 한국 고분자학회 추계학술발표회 (2003. 10)



9. 정용찬 외, 지속적인 향발산 기능을 갖춘 합성수지 포장재료 개발. 고분자학회 춘계학술대회, 고려대학교 (2004. 4. 9-10)

### 3. 인력양성실적

1. 박철, 화학적 구조가 다른 가교점을 갖는 PEG-PEG 공중합체의 형상 기억능과 이를 이용한 적층복합재료의 진동제어 효과에 관한 연구 (석사학위논문), 수원대학교 2004
2. 이태진, 표면이 개질된 이온교환수지를 갖춘 순환전기분해시스템을 이용한 독성물질 분해 장치의 개발에 관 연구 (석사학위논문), 수원대학교 2004
3. 양영준, PPG와 IPDI로 제조된 폴리우레탄 dispersion과 옥수수 전분 blend film의 제조 및 특성 (석사학위논문), 서울대학교 2003
4. 김대현, Polyol의 주성분으로 전분을 이용한 폴리우레탄 경질 발포체의 제조 및 특성 (박사학위논문), 서울대학교 2004

### 4. 특허실적

1. 정용찬, 전기분해를 이용한 독성물질 정화방법 및 정화장치, 대한민국 10-2002-0003031 (2002. 1. 18)
2. 정용찬. 악취제거기능을 갖는 포장용 폴리에틸렌 수지 조성물. 대한민국, 특허출원 번호 10-2002-0024402 (2002. 5. 3)
3. 박종신, 윤기중, 안정숙, 김대현, 생분해성이 우수한 전분계 고흡수제 및 그 제조방법, 대한민국, 특허등록, 등록번호 10-0400943 (2003. 9.25)
4. 조재환, 전병철, 박종신, 제충 및 제초 기능을 갖는 폴리에틸렌 멀칭필름, 대한민국, 특허등록, 등록번호 10-0360122 (2002.10.25)