

최 종  
연구보고서

## 환경 친화성 신선도 유지형 포장재 개발

Development of Environmentally Friendly Packaging Materials  
of Sustainable Produce Freshness

연구기관  
전남대학교

농림부



# 최 종 보 고 서

1995년도 농림기술개발사업에 의하여 완료한 환경 친화성 신선도 유지형 포장재 개발에 관한 연구의 최종보고서를 별첨과 같이 제출합니다.

첨부 : 1. 최종보고서 10부

2. 최종보고서 디스켓 1매

2000 . 12 . 29 .

주관연구기관 : 전남대학교

총괄연구책임자 : 박 찬 영 (인)

주관연구기관장 : 정 석 종

직 인

농 립 부 장 관 귀 하

# 제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “환경 친화성 신선도 유지형 포장재 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2000. 12. 29.

주관연구기관명 : 전남대학교

총괄연구책임자 : 박 찬 영

연 구 원 : 은 중 방

연 구 원 : 한 현 각

연 구 원 : 최 진 호

연 구 원 : 강 용 구

연 구 원 : 선 흥 석

연 구 원 : 류 동 완

연 구 원 : 한 신

연 구 원 : 김 광 섭

# 요 약 문

## I. 제 목

환경 친화성 신선도 유지형 포장재 개발

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

공산품과는 달리 가공되지 않은 농산물은 거의 모두가 살아 있는 생물체이다. 그러므로 본 연구과제 “환경 친화성 신선도 유지형 포장재 개발”에서 만들고자 하는 포장재는, 소비자가 사고 싶도록 멋진 모양을 갖추는데 더하여, 원천적으로 살아 있는 생물체를 그 포장 속에서 늙거나 병들지 않고 싱싱하게, 그리고 작은 충격에 는 다치지 않게, 유통 또는 저장기간 동안 보호할 수 있는 것이어야 한다. 더욱이 이 포장재가 노천에 버려졌을 때나, 땅 속에 묻혔을 때 언젠가는 분해되는 환경 친화성을 가져야한다.

본 연구과제는 앞에 설명한 욕구를 기능적으로 만족함과 동시에 경제성 있는 포장재를 제조하는 기술을 개발하고 그 포장재가 농산물이 유통되는 과정에서 신선도를 유지하는 능력이 있는지를 검증하여 각 농산물에 적합한 포장재를 개발하는 것과 아울러 이 기능성 포장재가 환경 친화적 이어야하므로 이 포장재에 환경 친화성을 부여하기 위한 방안을 강구하여, 유통단계가 복잡하고 유통기한이 긴 우리나라 농산물 유통구조에 맞는 포장재를 개발하는 것이 본 연구 개발의 목적이다.

## III. 연구 개발 내용 및 범위

고분자 필름소재에 기능성 충전제를 충전시켜 포장하면, 농산물들을 범용 포장재로 포장하여 유통시킬 경우보다 신선도 유지기간을 획기적으로 연장시킬 수 있는 ‘환경 친화성 신선도 유지형 포장재’가 완성된다. 본 연구에서는

우선, 포장 필름 충전제 기초 기술 개발 단계로

- 1) 이러한 기능성 충전제-고분자 복합필름에 사용될 식물의 생리활성 촉진 무기물 충전제 선정
- 2) 식물, 미생물, 세포, 및 조직의 성장을 촉진시킬 수 있는 기능 확인
- 3) 유해한 미생물에 항균력을 발휘할 수 있는 은과 같은 항균성 금속을 첨가하여 세라믹이 상온에서도 부패를 예방하는 방안 모색
- 4) 이 필름들에 대한 기체투과도 측정기법 확립 및 장치 개발
- 5) 기체투과도와 용해도 예측모델 확립
- 6) 포장제내 과일 호흡 모델과 과일 생리작용의 상호 작용 등에 의한 포장재 설계로의 이용
- 7) 이 포장재의 상품성을 증대하기 위해 포장 필름의 기계적 강도와 광투과성 개선
- 8) 개질된 충전제를 포장용 범용 필름에 충전시킬 수 있도록 충전제를 미세하게 분쇄하는 방법
- 9) 저온 플라즈마 처리에 의한 세라믹과 LDPE사이의 친화력 향상에 따른 기계적 물성 증대 방안 확립 기술
- 10) 그리고 분쇄비용을 절약하기 위한 새로운 액상 미세 세라믹 합성법 등을 개발하였다

· 다음에는 이들 기초기술을 발전시켜 필름에 투명성, 기계적 강도, 그리고 광과 미생물 분해성, 및 항균성 등을 부가하기 위한 기술로

- 1) *Streptomyces* 2단계 배양에 의한 고 투명 항균성 유기 충전물 polylysine 효율적 생산
- 2) 화학적 및 자외선 돌연변이 *Streptomyces* 이용 polylysine 생산 증대
- 3) *Z. mobilis*와 *St. albulus* 혼합 배양 이용 polylysine 분리 효율 증대
- 4) 액체크로마토그래피 기술 적용 polylysine 순수 분리 정제
- 5) 컴퓨터모사 이용 polylysine 분리효율 제고
- 6) 고무질 고분자 혼합에 의한 포장 필름 인장강도 증대
- 7) 산화아연계 무기질 첨가물과 솔잎추출물 이용 환경 친화적 포장 필름 생산 기술을 개발하였으며,

· 마지막으로 이 기초와 발전 기술을 모두 이용하여 다음에 표시된 각 농산물에 적합한 포장재를 개발하였다.

- 1) 항균성 생리활성 은 입힌 세라믹 충전 김치 포장재
- 2) 토마토와 팽이버섯의 포장재 내 품질 변화
- 3) 키틴과 은처리 세라믹 충전 딸기 포장재
- 4) 동절기 장기 냉장 보관 배 저장용 포장재
- 5) 과일 개화부 부착 호흡조절용 사과 저장 라벨
- 6) 병 재배 버섯용 고분자 필름 여과막
- 7) 접촉부 부패 방지형 육류 포장재
- 8) 육류 접촉부 항균성 폴리에틸렌 및 폴리스틸렌 네트

등이 실용화 단계까지 개발되었다.

#### IV. 연구 개발 결과 및 활용에 대한 건의

본 연구에서 얻어진 결과들은 발명 특허 취득 3건과 특허 출원 심사 중인 것 2건 및 부분 기술 실시 계약 1건을 비롯하여 국내외 학술지에 다수의 논문이 게재되었으며, 석사학위 논문 5편과 박사학위 논문 3편이 완성되었다.(부록 참조)

##### 1. 발명특허 취득 목록

발명의 명칭	출원 번호	특허 번호
신선도 유지형 항균 세라믹스조성물 과 그 제조 방법	제 1977-003397호	제 0255111호
신선도 유지용 항균성 죽염조성물	제 1998-0044914호	제 0278073호
오페수처리기용 고효율 회전 원판	제 1998-0023229호	번호부여예정 2000.12.14.취득

##### 2. 현재 심사 중인 특허 출원 목록

발명의 명칭	출원 번호	특허 번호
조절 효과가 있는 상표검용 조절 효과가 있는 상표검용 부착재	제 1988-0044913호	심사 중
생분해성 및 항균력을 갖는 식품 신선도 유지용 포장재 및 농업용 필름	제 1999-0022799호	심사 중

### 3. 부분 기술 실시 계약 체결(부록 참조)

1999년까지 완성된 기술 일부를 실시 계약하여 현재 주관연구 기관인 전남대학에서 관리하고 있는 상태이다.

실시인: (주) 태성 식품 대표 김 인 석 주소: 전북 고창군 무장면 옥산리 1228-4

기술료 징수액: 60,000,000원

기술 사용기간: 2000년부터 2007년까지 8년 간

관련 근거: 농림기술관리센터 기평 01000-40(2000.1.31)

본 연구에서 이루어진 이들 결과들은 농민이 쉽게 사용할 수 있는 것들입니다. 포장재를 제조하는 방법은 기술적으로 어렵지만 완성된 포장재는 농민들이 과일, 버섯, 육류 등을 포장하는데 다양하게 이용될 수 있으므로 이 포장재를 하루 속히 농민이 사용할 수 있도록 더 많은 기술 실시 계약을 체결할 예정입니다.

## 부 록

### 1. 학술 논문 발표 실적

- [1]. Hyun-jung Kim, **Chan-young Park** and Jong-bang Eun, " Use of Polystyrene Foam Net Containing Silver-coated Ceramic to Extend Shelf Life of Longissimus Steaks From Korean Cattle", Annual Meeting August 6-9, p052, Internatiional Association for Food Protection 87th Annual Meeting, USA, 2000
- [2]. 김동진, 이갑배, 한신, 류동완, 강용구, 박찬영, "SiO<sub>2</sub> 및 미세 세라믹 입자 함유 미세 다공성 여과막 제조", 연구논문초록, 22, pp140, 2PA-16, 한국공업화학회, 2000
- [3] 류동완, 정제철, 심승우, 박찬영, "생리활성 세라믹 분말이 첨가된 포장용 LDPE 필름의 새로운 에틸렌 평형 용해 모델", 축매연구소논문집, 21, pp165~172, 전남대학교 축매연구소, 2000
- [4] 한신, 강용구, 박찬영, "고무질 보강 식품포장용 LDPE필름의 기계적 강도와 기체투과 선택성", 축매연구소논문집, 21, pp157~163, 전남대학교 축매연구소, 2000
- [5] J.C.Ahn, **C.Y.Park** Y.J.Kim and B. Hwang, "Effects of Soft Ferrite Ceramic Powders on Growth and Secondary Metabolites Production in Tissue Culture of Some Medicinal Plants", Proc. WOCMAP-2, Agr. Production, Post-Harvest Techniques, Biotechnology, Eds. G. giberti et al., Acta Hort. 502, ISHS, USA, 1999.
- [6] 심승우, 정일안, 선홍석, **박찬영**, "ε-poly-L-lysine 분리정제를 위한 이온교환 크로마토그래피의 수치모사", 화학공학의 이론과 응용, 5/2, pp2845~2848, 한국화학공학회, 1999

- [7] 김광섭, 정홍조, **박찬영**, “개화부 부착라벨의 ‘후지’사과 저장효과”, 화학공학의 이론과 응용, 5/2, pp2001~2004, 한국화학공학회, 5/2, pp2001~2004, 한국화학공학회, 1999
- [8] 한신, 강용구, **박찬영**, “EPDM 강화 세라믹 충전 LDPE필름의 기계적 강도 및 기체투과특성”, 화학공학의 이론과 응용, 5/2, pp4349~4352, 한국화학공학회, 1999.
- [9] 선홍석, **박찬영**, “*Streptomyces albulus* 배양액으로부터  $\epsilon$ -poly-L-lysine의 분리”, 한국산업응용학회지, 2/1, pp 77~83, 한국산업응용학회, 1999
- [10] 선홍석, **박찬영**, “연자성 세라믹 분말이 길항미생물의 성장과 저온활성에 미치는 영향”, 한국산업응용학회지, 2/1, pp 85~90, 1999
- [11] 김광섭, 이갑배, 선홍석, 안치민, **박찬영**, “폴리리신을 함유한 *Streptomyces albulus* 배양액의 김치미생물성장억제효과”, 한국산업응용학회지, 2/1, pp 91~95, 한국산업응용학회, 1999
- [12] 심승우, 류동완, **박찬영**, “기체투과 선택성 포장필름 내 배 호흡현상 예측, 한국산업응용학회지, 2/1, pp 105~112, 한국산업응용학회, 1999
- [13] 이갑배, 선홍석, 김광섭, 정홍조, **박찬영**, “혼합배양법을 이용한  $\epsilon$ -poly-L-lysine 분리 효율증대”, 화학공학의 이론과 응용, 5/2, pp 3281-3284, 한국화학공학회, 1999
- [14] **박찬영**, 김광섭, 김월수, 최진호, “항균 세라믹 충전 필름 포장에 배 ‘행수’의 저장중 품질에 미치는 영향”, 한국원예학회지, 40/4, pp 443~446, 한국원예학회, 1999
- [15] 김광섭, 강용구, 김종대, 은종방, **박찬영**, “항균 세라믹 충전 LDPE필름의 김치 저장성”, 한국식품과학회지, 30/4, pp 811~816, 한국식품과학회, 1998
- [16] 선홍석, 안치민, **박찬영**, “2단계 배양법에 의한 폴리리신의 대량생산”, 응용화학, 2/1, 165-168, 한국공업화학회, 1998

- [17] 안치민, 선홍석, 정홍조, **박찬영**, “클로라페니콜과 자외선이 *Streptomyces albulus* 균의 폴리리신 생산에 미치는 영향”, 화학공학의 이론과 응용, 4/2, pp3057~3060, 한국화학공학회, 1998
- [18] 강용구, 선홍석, **박찬영**, “기능성 세라믹입자 충전이 포장 필름의 기계적 강도, 광투과도 및 열안정성에 미치는 영향”, 화학공학, 36/2, pp 257~261, 한국화학공학회, 1998
- [19] 선홍석, 강용구, **박찬영**, “액침 초미립 세라믹 충전 포장필름의 기계적 물성과 광투명성”, 화학공학, 36/2, pp 300~304, 한국화학공학회, 1998
- [20] 김광섭, 선홍석, 배경운, **박찬영**, “은 입힌 세라믹 분말을 이용한 채소의 항균적 성장촉진”, 한국생물공학회지, 12/1, pp 35~39, 한국생물공학회, 1997
- [21] 은종방, 김종대, **박찬영**, 최용수, “은처리 세라믹과 키틴을 첨가한 LDPE 필름을 이용한 딸기의 저장성”, 한국농산물저장유통학회지, 4/3, pp 251~258, 한국농산물저장유통학회, 1997
- [22] 김광섭, 선홍석, **박찬영**, “김치숙성조절용 항균세라믹 충전 LDPE필름”, 화학공학의 이론과 응용, 33/2, pp3293~3296, 한국화학공학회, 1997
- [23] 선홍석, 류동완, 강용구, **박찬영**, “미세 자성철 입자를 충전한 LDPE 필름의 기계투과도와 물성”, 3/2, pp3173-3176, 한국화학공학회, 1997
- [24] Jong-Bang Eun, Jon-Dae Kim, and **Chan Young Park**, “Storage Effect of LDPE Film Embedded with Silver-coated Ceramic in Enoki Mushroom”, International Controlled Atmosphere Research Conference, pp 141a, July 13-18, University of California Davis, California 95616 USA, 1997
- [25] 선홍석, 안치민, 김광섭, **박찬영**, “*Streptomyces albulus* 세정규체에 의한 polylysine의 대량생산”, 축매연구논문집, 19, pp 77~81, 전남대학교 축매연구소, 1997

- [26] 안필성, **박찬영**, 임균택, 한능원, 김진환, 이우태, “바이오 세라믹이 첨가된 저 밀도 폴리에틸렌 막을 통한 기체의 투과”, 공업기술연구지, 39, pp 123~130, 전남대학교 공업기술연구소, 1997
- [27] 김유정, 안준철, **박찬영**, 황백, “식물생장 촉진에 대한 연자성 세라믹의 효과”, 춘계학술발표회 및 한일 공동 심포지움, pp 139, P307, 한국생물공학회, 1997
- [28] 김광섭, 배경운, **박찬영**, “은 입힌 세라믹 분말을 이용한 채소의 항균적 성장촉진”, 화학공학의 이론과 응용, 2/2, pp 2131~2134, 한국화학공학회, 1996
- [29] 선홍석, 배경운, **박찬영**, “연자성 세라믹 분말에 의한 미생물의 저온 생리활성 증가와 성장촉진”, 화학공학의 이론과 응용, 2/2, pp 1809-1812, 한국화학공학회, 1996
- [30] 김종대, **박찬영**, 은종방, “Silver 처리한 ceramic을 첨가한 PE film으로 포장된 김치의 저장성”, 농업과학기술연구, 31, pp 87~93, 전남대학교 농업과학기술연구소, 1996

## 2. 특허 출원 실적

### 가. 특허등록

- 1) **박찬영**, “신선도 유지형 항균 세라믹스 조성물”, 특허 제 0255111(2000)
- 2) **박찬영**, 김인석, “신선도 유지형 항균죽염 조성물”, 특허 제 0278073(2000)
- 3) **박찬영**, “오페수 처리용 고효율 회전 원판”, 특허 제 1998-0023229(2000)

### 나. 특허출원

- 1) **박찬영**, 김광섭, “과실개화부 부폐방지와 호흡조절 효과가 있는 상표검용 부착재”, 출원번호 10-1998-004913 (1998)
- 2) **박찬영**, “생분해성 및 항균성을 갖는 식품 신선도 유지용 포장재 및 농업용 필름”, 출원번호 10-1999-0022799(1999)

### 3. 석·박사 배출 실적

#### 1) 박사

- ① 류동완, 세라믹 함유 저밀도 폴리에틸렌 포장필름의 기체투과 모델, 전남대학교(1998)
- ② 강용구, 전력곡선에 의한 고무배합의 최적시간 예측, 전남대학교(1999)
- ③ 선홍석,  $\epsilon$ -Poly-L-lysine의 생합성과 속성 분리공정 개발, 전남대학교(1999)

#### 2) 석사

- ① 정재철, 미세 세라믹 입자 함유 LDPE필름의 기체투과도와 평형흡착량(1997)
- ② 김일두, 균체 친화성 소재 부착 회전 생물 접촉기의 모의 폐수 처리 능력, 전남대학교(1999)
- ③ 안치민, UV 및 Chloramphenicol처리 *Streptomyces albulus*균주의  $\epsilon$ -Ploy-L-Lysine 생산 능력, 전남대학교(1999)
- ④ 이갑배, 혼합배양을 이용한  $\epsilon$ -Ploy-L-Lysine의 효율적 생산, 전남대학교(2000)
- ⑤ 심승우, 이온교환 크로마토그래피 해석에 의한  $\epsilon$ -Ploy-L-Lysine 분리 모사, 전남대학교(2000)

### 4. 기술 이전 실시계약서 사본

'(주)태성식품'과 부분기술실시계약(₩60,000,000)을 체결하였다.

# 농림기술개발사업 성과활용에 따른 기술실시 계약서

- 연구개발과제명 : 환경 친화성 신선도 유지형 포장재 개발
- 총 연구개발비 : ₩500,000,000원  
1999년 현재 정부출연금액 : ₩400,000,000원,
- 기술료 징수액 : ₩60,000,000원 (총연구비의 12 %)  
(첨부한 기술료 감면 승인서 참조)
- 기술사용기간 : 8년 ( 2000 년 ~ 2007 년)
- 계약당사자  
(갑) 주 관 연 구 기 관 : 전남대학교  
(을) 실시기업(참여기업) : (주) 태성 식품

실시기업대표자 (이하 “실시자”라 한다)와 주관연구기관장은 주관연구기관이 농림부 “농림기술개발사업”으로 개발한 KNOW-HOW(이하 “기술”이라 한다)를 실시자가 실시함에 있어 다음과 같이 계약을 체결한다.

## 제1조 (정의)

- (1) 본 계약에서 “기술”이라 함은 상기 연구 개발 과제 중 일부 기술인 생물학적 항균 물질 생산 기술을 말한다.
- (2) 본 계약에서 “기술활용”이라 함은 상기기술을 이용하여 제품을 생산하고 매출이 발생하는 것을 말하며 “기술활용일”이라 함은 최초의 매출발생일을 말한다.

## 제2조 (실시권의 내용)

- (1) 주관연구기관은 실시자가 본 협약의 조건에 따라 대한민국내에서 “기술”(특허가 발생하는 경우 특허권 포함)을 실시하는데 동의하여 “실시자”에 실시권을 설정한다.  
단, 국외실시의 경우에는 제3조에 따른다.
- (2) 제1항의 “실시권”은 기술을 이용한 제품생산, 원가절감(생산성향상), 품질향상 등의 권리를 말한다.
- (3) “실시자”는 “주관연구기관”의 사전 서면동의없이 제3자에게 동 실시권을 제고하거나 양도할 수 없다.
- (4) “주관연구기관”은 “실시자”가 “기술”을 실시하지 아니하는 부분에 대하여는 실시권을 포기한 것으로 간주할 수 있다.

### 제3조 (국외실시)

“국외실시”는 대한민국 이외의 지역에 실시권을 허용하거나 기술을 수출하는 것 (동 지역에서 제품을 생산, 판매하는 행위 포함)을 말하며, “실시자”가 “기술”을 “국외실시”코자 하는 경우 사전에 “주관연구기관”과 협의하여 본 계약과 별도로 “국외실시”에 관한 실시계약을 체결하여야 한다.

### 제4조 (실시기간)

본 계약기간은 “실시자”가 제1조의 “기술”을 활용하는 날(이하 “기술활용일”이라 한다)로부터 계산하여 8년이 되는 2007년도 말에 만료되는 것으로 한다.

### 제5조 (기술활용시기)

“실시자”는 본 기술을 이용하여 특약이 없는 한 계약일로부터 1년 이내에 기술을 활용하여야 하며 정당한 사유없이 동 기간내에 기술활용을 하지 못한 경우에는 본 기술의 실시를 포함한 것으로 간주한다.

### 제6조 (기술료 납부)

- (1) “실시자”는 본 실시권에 대한 대가로서 제(2) 항의 기술료를 “주관연구기관”에 납부한다. 본 조항은 제2조 제(4)항에 의거 “실시자”가 “기술”의 일부를 포기할 경우에도 계속 유효하다.
- (2) “실시자”는 본 계약체결시 기술료로 선금급 금육백만원정(₩6,000,000)을 주관 연구기관에 납부하고 잔금은 기술활용일로부터 특별한 사유가 없는 한 8년 이내에 매년 분할 납부하되 납부금액과 일시는 다음과 같다.

1차	2000년	6월	1일	일금	일백오십만원(₩1,500,000)
2차	2001년	6월	1일	일금	칠백오십만원(₩7,500,000)
3차	2002년	6월	1일	일금	칠백오십만원(₩7,500,000)
4차	2003년	6월	1일	일금	칠백오십만원(₩7,500,000)
5차	2004년	6월	1일	일금	칠백오십만원(₩7,500,000)
6차	2005년	6월	1일	일금	칠백오십만원(₩7,500,000)
7차	2006년	6월	1일	일금	칠백오십만원(₩7,500,000)
8차	2007년	6월	1일	일금	칠백오십만원(₩7,500,000)

- (3) 제(2)항의 선금급은 계약금액의 10%이상이어야 한다.

### 제7조 (산업재산권 및 기술의 개량)

- (1) (산업재산권) “주관연구기관”이 본 기술의 결과로서 특허권, 실용신안권 등의 산업재산권을 취득, 소유하였을 경우 “실시자”는 본 계약에 의거 산업재산권에 대한 국내전용실시권을 자동적으로 가지며, 진행중인 산업재산권의 출원, 등록, 보존에 필요한 경비는 “실시자”가 부담한다. 다만, 국유특허권은 특허청장과 별도의 “국유특허권실시계약”을 체결하여야 한다.

- (2) (기술의 개량) “실시자” 또는 “실시자”의 임원 및 피용자가 “기술의 개량, 확장, 대체 또는 추가발명에 의한 기술(이하 “개량기술“이라 한다)을 적용하거나, 이를 근거로 새로운 산업재산권을 취득하고자 할 경우 “실시자”는 사전에 “주관연구기관”에 통보하여 상호 협의하여 추진하여야 하며, 취득한 산업재산권은 쌍방의 공동소유로 한다. 특약이 없는 한, “개량기술“의 실시 역시 본 계약에 의하여 실시되는 것으로 보고 본 계약은 계속 유효하다.

#### **제8조 (신의성실의 의무와 자료협조)**

본 계약이 목적하는 바를 상호 충족시키기에 필요한 재반사항에 대하여 “주관연구기관”은 신의, 성실을 다하여 “실시자”에게 적극 협조하여야 하고, “실시자”는 본 계약을 성실히 이행하여야 하며 또한 “주관연구기관”은 필요시 “실시자”에게 연구개발 성과의 활용 등 필요한 자료를 요구할 수 있으며 “실시자”는 응하여야 한다.

#### **제9조 (비밀보장)**

“실시자”는 “기술”이 타인에게 제공되거나 누설되지 않도록 보안에 유의하여야 하며 이 의무에는 “실시기업”의 임원 및 피용자나 그 승계인을 통하여 사실상 위반됨이 없도록 하는 의무도 포함한다. 또한 본 조항은 본 계약이 해제 또는 해지되었을 경우에도 계속 유효하다.

#### **제10조 (계약의 변경등)**

- (1) 본 계약의 내용은 “실시자”와 “주관연구기관”의 서면합의에 의하여 변경될 수 있다. 다만, “실시자”의 생산능력이 제품수요를 충족하지 못하거나 “실시자”가 “기술”을 기술적으로 충분히 실현하지 못하여 “실시자”가 이를 개선할 능력이 없다고 인정될 경우 “주관연구기관”은 “기술”의 “실시권”을 제3자에게도 허용할 수 있는 권리를 갖는다.
- (2) “실시자”가 본 계약체결 후 법인의 주소 등 중요사항을 변경하였을 경우에는 이를 지체없이 “주관연구기관”에 통보하여야 하며, 그 불이행으로 인한 “주관연구기관”의 착오는 “실시자”의 항변으로부터 면책된다.

#### **제11조 (계약의 해지)**

- (1) “주관연구기관”은 다음의 경우 30일전의 기한을 두고 “실시자”에게 그 이행을 서면으로 최고함으로써 본 계약을 취소할 권리를 가지며 이에 따라 해지되었을 경우에도 “주관연구기관”은 기 지급 받은 금액을 환불하지 아니하며, “실시자”는 기술자료를 “주관연구기관”에 반환하고 본 계약상의 모든 권리를 포기하여야 한다.

가. “기술활용일”까지 활용을 개시하지 아니하거나 “기술활용일”전이라도 “실시자”가 활용을 포기한 것으로 “주관연구기관”이 인정하는 경우  
나. 제5조에 정한 “기술활용일”이후라도 “실시자”가 조업을 중단하여 계속할

수 없다고 인정할 때

다. 기타 본 계약상의 의무를 위반할 때

라. 본조 가, 나, 다항에 의거 해지되는 경우

“실시자”는 해지일까지의 실시료를 계산, “주관연구기관”에 납부하여야 한다.

다만, 정당한 사유없이 “실시자”가 연구개발 성과를 생산과정에 이용하여 당해 제품의 매출액이 발생한 시점 이후 계약내용의 기술료 납부를 기피하였을 경우 “주관연구기관”은 당해 연구개발비의 정부출연금 전액에 대하여 “실시자”로부터 회수할 수 있다.

(2) 본 계약이 해지 또는 해제되었을 경우, “실시자”는 스스로 또는 제3자로 하여금 “기술”을 실시토록 하거나 본 계약제품의 생산을 행할 수 없다.

### 제12조 (손해배상)

“실시자”는 본 계약을 위반하여 “주관연구기관”에 손해를 끼쳤을 때에는 이를 배상하여야 한다.

### 제13조 (명칭사용)

“실시자”는 본 계약과 관련하여 취득한 정보 및 “주관연구기관”이 “실시자”에게 제공한 보고서나 문서의 일부 또는 전부에 대한 그 원본이나 복제, 복사물을 광고판매 촉진, 기타 선전의 목적 및 방송상의 자료로 사용할 수 없으며, 또한 상기의 목적으로 “주관연구기관(농림부 포함)”의 명칭을 암시하거나 사용하여서는 아니된다.

### 제14조 (권리양도의 제한)

“주관연구기관”과 “실시자”는 본 계약상 특약이 있는 경우를 제외하고 상호 상대방의 동의없이 본 사업의 수행과정에서 취득되는 제반 권리를 제3자에게 제공하거나 양도할 수 없다.

### 제15조 (분쟁해결)

본 계약과 관련하여 혹은 쌍방의 의무이행과 관련하여 분쟁이나 이견이 발생하는 경우 “주관연구기관”과 “실시자”는 이를 상호협의하여 원만히 해결토록 노력하여야 하며, 이러한 분쟁이나 이견이 해결되지 않은 경우에는 「사단법인 대한상사중재원」의 상사중재규칙에 따라 중재로 최종 해결한다.

### 제16조 (계약의 효력)

본 계약의 효력은 쌍방이 서명 날인한 날부터 유효하다.

### 제17조 (해석)

본 계약에 명기되지 아니하거나 본 계약상의 해석상 의의가 있는 사항에 대하여는 쌍방의 합의에 의하여 결정한다.



# SUMMARY

## I. Project name

Development of Environmentally Friendly Packaging Materials of Sustainable Produce Freshness

## II. Objectives and importance of the project

Different from manufactured goodies, most of the natural produce from the both agriculture and forestry is living creatures. Therefore the packaging materials that the present project aims to be ready under the name - development of environmentally friendly packaging materials of sustainable produce freshness - are as to care the living things preserve their lives at the least diminished vitality in the packaged state well as to have the produce been looking so fancy as to stimulate customers interest, either for their circulation or their storage duration with a few scratch if they gets negligible punch. Further more, the material should have the environmental affinity to be sufficiently degraded themselves even not fast but slowly when the materials are exposed to natural light or are on/under the earth.

The focusing goal of the project is to develop the packaging substances proper for Korean atmosphere, characterized by the integral complexity of the prolonged furnishing time to users, with perplexing through path. The objectives can be accomplished by the packaging substance that is functioning as the keeper of the freshness with not so high expenses. The present project devices to invent the functional packaging film that controls the gaseous concentrations

of the package inside, the modified atmospheric packaging. The confirmation of the invented material is performed to examine the freshness keeping and the environmental friendliness of the matter.

### III. Work scope of the research to being developed

The project, development of environmentally friendly packaging materials of sustainable produce freshness, is assumed to satisfy the above requests having the functional reagent fillers so incorporated in the conventional polymer film that the produce preserves its freshness profoundly longer than the conventional film does. The project has been comprised of three stages to process the development; selection and preparation of inorganic filler that can prolong the freshness of the produce in case it be incorporated with film type packaging polymer, followed by inventing an inexpensive provision method of the filler selected.

The first stage of the project pursues fundamental research looking for the methods or chemical compounds as follows.

- 1) Inorganic fillers that have physiological activity on the produce. The filler should have the property that may radiate weak electromagnetic wave if there are repercussion light and heat.
- 2) Confirmation of the inorganic fillers for the ability of the activity.
- 3) Methodology that prevents infectious damage of the produce by treating the filler with antibiotic silver compound.
- 4) Equipment and method of permeability determination for the functional polymer film.
- 5) Mathematical interaction model relating the respiration of produce to its

physiological activity in the modified atmospheric packaging.

- 6) Improving way with which the produce in the package be shown fancy. The packaging film is to be transparent to exhibit inner produce clearly although the filler is incorporated with the film.
- 7) Increased mechanical strength to endure either the weight of the produce or the light shock. This will be done by to have rubbery polymer be included in the packaging film.
- 8) To have the filler be grinded to be small enough as transparent looks. Wearing the filler down by friction in attrition mill will do this fining the filler particulates.
- 9) To improve the film binding force of the filler by treating it with cold ethylene plasma.
- 10) Preparing extremely fine particle of nanometer scale for economic provision of the filler without mechanical attrition or grinding. The objective will be accomplished by precipitating the ferromagnetic iron compound from aqueous synthesis.

The second stage of this research is to provide advanced qualities to the packaging material such as improved transparency, mechanical strength and the environmental affinity of a couple of both bio and light degradability;

- 1) Preparation of poly lysine using the strain streptomyces species in two step culture for use in high transparent packaging film.
- 2) Enhancement of lysine production of the strain mutated with chemical and ultra violet irradiation.
- 3) Reduction of purifying cost by employing mixed culture with the strain that

digests carbohydrates in the culture broth.

- 4) Pure lysine separation from liquid chromatography.
- 5) Computer simulation of the chromatogram for precise design of the chromatographic column and its operation.
- 6) Improving tensile strength of the film by blending with rubbery compound.
- 7) Environmentally friend packaging material of blended polymer with the extract of pine tree and zinc oxide for provision of light break down and bio degradation.

The final third stage employs all above knowledge in applying the packaging material to the real agricultural produces;

- 1) Packaging film applicable to Korean table dish 'Kimchi'. The bio active ceramic powder coated with silver is incorporated in the low density poly ethylene film abbreviated as LDPE here after.
- 2) Change of tomato and enoki mushroom quality in packaging film
- 3) Packaging film for strawberry. The LDPE incorporates chitin and the anti biotic ceramic.
- 4) Tripled layer film for the fruit pear kept in cold garage in winter
- 5) Label type patch film controlling the fruit apple's breathing as attached on the top well portion of the apple where the flower had been.
- 6) Filter stopper for regulation of mushroom respiration at the cap of the bottle incubating the mushroom.
- 7) Meat packaging dish and net preventing putrefaction at contact part between meat and package. The net attached on the wrapping film minimizes the contacting area and limits putrefaction because the net had been included by

oxidation catalyzing reagents.

#### IV. Results of the research with comments for practical application

Typical result of this work is represented in three Korean patents registered. The other two are now in processing for patent. Another important result is the contraction agreement on the technical application of the results between one company and the prime investigator of this work.

The list of the patents either of finished or in processing is shown below;

##### 1) List of patents finished.

- a. Ceramic composites sustaining freshness and process of its preparation,  
Korean patents 0255111(1999)
- b. Anti biotic composition of bamboo salt preserving favorable food tastes,  
Korean patent 0278073(2000)
- c. Effective disk of rotating biological contactor in waste water treatment,  
Korean patent application No. 10-1988-0023229(1998), approved

##### 2) List of patents in process.

- a. Label for registered mark effective in regulating respiration and inhibiting putrefaction of fruit at mature fruit blossom point, applied No. 10-1998-0044913
- b. Environmentally friendly film for food preservation and agricultural mulching, applied No. 10-1999-0022799,(1999)

Also shown is the name of the company of the contraction agreement.

Contractor name : Mr. Insuk Kim, president, Taesung food company,  
Chollabukdo Gochanggoon Moojangmyun Oksanree 1228-4, Korea

Any farmer can use the result of this work easily. The process of preparing the packaging material is technically difficult but the packaging film will improve agricultural economics because the film keeps the freshness of the fruits, mushroom and poultry meats if wrapped or packaged. We will proceed further contraction of using the techniques developed here.

# CONTENTS

1. Introduction of the project .....	27
1.1 Work scope of the project .....	30
1.2 Stages of technical development .....	30
2. Development of fundamental techniques .....	33
2.1 Preparation of ceramics physiologically active to plant and microbes .....	34
2.2 Growth enhancing effects of soft magnetic ceramic powder on plant, cell and tissue .....	50
2.3 Preparation of silver coated ceramic powders and the efficiency of anti biotic growth .....	58
2.4 Measuring device development for gas permeability with solubility of polymer film .....	72
2.5 Mathematical prediction model for gas permeability with solubility of polymer film .....	86
2.6 Mathematical fruit respiration model in packaging .....	102
2.7 Filler particle size effect on mechanical strength and optical transparency of packaging film .....	120
2.8 Particle size distribution of ceramics grinded in attrition mill .....	136
2.9 Cold ethylene plasma treatment of ceramic powder for improving binding force to polymer film .....	141
2.10 Preparation of ultra fine powders by aqueous precipitation .....	156

3. Development of advanced techniques .....	171
3.1 Production of organic filler poly lysine in fungi culture broth by two step cultivation .....	172
3.2 Poly lysine production from mutated fungi .....	178
3.3 Poly lysine production from mixed culture .....	186
3.4 Rapid chromatographic separation of poly lysine by gradient elution .....	193
3.5 Mathematical simulation for ion exchange chromatographic separation of poly lysine .....	210
3.6 Strengthening efficiency of rubbery polymer component addition in LDPE .....	217
3.7 Chitin and zinc oxide addition effects on natural light demolishing and bio degradation of packaging film .....	228
4. Practical application for produce packaging .....	239
4.1 Kimchi packaging film .....	240
4.2 Change of tomato and enoki mushroom quality in packaging film .....	254
4.3 Strawberry packaging film .....	274
4.4 Pear shinggo packaging film .....	283
4.5 Label for apple preservation .....	295
4.6 Effective bottle stopper for mushroom culture in bottle .....	303
4.7 Anti biotic effect of porous polymer film for fresh meat preserve .....	333
4.8 Anti biotic net for fresh meat carrying tray .....	351

# 목 차

제 1 장 서 론 .....	27
제 1 절 연구개발의 목적과 범위 .....	30
제 2 절 단계별 연구 개발 순서 .....	30
제 2 장 포장 필름용 충전제 기초기술 개발 및 LDPE 필름에의 적용 .....	33
제 1 절 생리 활성 세라믹 분말이 채소 및 미생물 생장에 미치는 영향 .....	34
제 2 절 연자성 세라믹 분말에 의한 식물, 세포 및 조직의 성장촉진 효과 .....	50
제 3 절 은 입힌 세라믹 분말을 이용한 채소의 항균적 성장 촉진 .....	58
제 4 절 고분자 필름의 기체투과도와 용해도측정 장치 개발 .....	72
제 5 절 기체투과도와 용해도예측모델과 포장재 설계에의 이용 가능성 .....	86
제 6 절 포장봉지 내 과일 호흡 모델과 과일 생리작용의 상호 작용 .....	102
제 7 절 충전물 입자 크기가 포장 필름의 기계적 강도와 광 투과성에 미치는 영향 .....	120
제 8 절 attrition mill로 미립화한 세라믹 분말의 입도 분포 .....	136
제 9 절 저온 플라즈마 처리에 의한 세라믹과 LDPE사이의 친화력 제고 .....	141
제 10 절 액침 초미립 세라믹 충전 포장필름의 기계적 물성과 광투명성 .....	156

제 3 장 응용기술 개발과 그 결과 .....	171
제 1 절 2 단계 배양법에 의한 폴리리신의 대량생산 .....	172
제 2 절 클로람페니콜과 자외선이 <i>Streptomyces albulus</i> 균의 폴리리신 생산에 미치는 영향 .....	178
제 3 절 혼합배양법을 이용한 $\epsilon$ -poly-L-lysine 분리 효율 증대 .....	186
제 4 절 액체 크로마토그래피에서 항균물질 속성 분리기술 .....	193
제 5 절 $\epsilon$ -poly-L-lysine 분리정제를 위한 이온교환 크로마토그래피의 수치모사 ..	210
제 6 절 합성고무 성분 첨가 효과 : 인장강도 개선 .....	217
제 7 절 산화아연계 광분해 무기질 첨가효과 및 생분해물질 첨가 효과 .....	228
제 4 장 각 농산물별 실용화 검증 .....	239
제 1 절 항균세라믹 충전 LDPE 필름의 김치 저장성 .....	240
제 2 절 토마토와 팽이버섯의 포장재 내 품질 변화 .....	254
제 3 절 은처리 세라믹과 키틴을 첨가한 LDPE 필름을 이용한 딸기의 저장 ...	274
제 4 절 포장용 필름내 배 “신고” 품질 변화 .....	283
제 5 절 개화부 부착 호흡조절라벨의 ‘후지’사과 저장효과 .....	295
제 6 절 버섯 병재배용 여과막 개발과 표고버섯 재배효과 .....	303
제 7 절 한우 육 포장저장 시 품질 변화 .....	333
제 8 절 항균 세라믹처리 네트를 이용한 한우 육의 저장성 평가 .....	351

# 제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 목적과 범위

제 2 절 단계별 연구 개발 순서

우리나라 농업 부문 총 생산액은 20조원이 넘어서 우리나라 국가 예산의 20%를 점유한다. 이와 같은 방대한 농수산 물량은 어떤 경로를 지나거나 저장 또는 유통 과정을 거친다. 이러한 과정에서 농산물이 어느 온도에서 어떤 공기 조성 속에서 지나는가에 따라 그 농산물은 제값을 유지할 수도 있고, 버려질 수도 있다. 특히 Green Round 또는 Uruguay Round 그리고 회원국간 상품과 서비스 교역에 대한 관세 및 비관세 장벽을 철폐하여 무역을 확대함으로써 국가 전체의 후생을 증대시키기 위한 자유무역협정(Free Trade Agreement: FTA)등 세계 각국은 WTO 출범 이후 지역 간 자유무역체계에 더욱 적극적으로 참여하고 있으며, 미국, EU, 아세안 등 주요 교역상대국들도 FTA 참여를 확대하고 있으므로 이들 상호 무역에서 사용되는 농산물 포장재는 우리나라 작물이나, 축산물에 알맞게 고안되고 개발되어야 할 시점에 이르렀다.

우리가 아무리 좋은 농산물을 출하한다고 하더라도 그 산물이 신선한 상태로 소비자 또는 상대국에 전달되지 못한다면 그 산물은 제값을 받을 수 없다. 농산물은 유통 개시 직후부터 살아 남는 대사활동을 지속한다. 이 대사활동이 너무 빠르면 쉽게 노화 할 것이고 그렇다고 해서 이 대사활동을 너무 억제한다면, 농산물은 다른 미생물에게 먹히는 즉 부패되는 결과를 초래한다.

본 연구과제 “환경 친화성 신선도 유지형 포장재 개발”은 이런 문제를 해결하여 애써 지은 농산물이 제값을 유지함으로써 농민이 이익을 놓치지 않도록 하기 위해 수행되었다.

본 연구과제는, 그 제목에서 암시하는 바와 같이, 농산물 포장재를 각 농산물에 맞게 만들어서 그 농산물이 유통되는 과정에서도 신선도를 유지할 수 있게 포장하는 포장재를 개발하는 것이다. 이미 선진 각 국에서는 일찍이 이러한 기능을 하는 포장재료와 그 포장 조건 등에 대하여 깊은 연구와 기초 조사가 이루어졌고, 현재에도 그것들이 개량되고 있으나, 우리나라는 기능성 포장재보다는 상품성을 겨냥한 포장기술 다시 말하면, 외관과 모양을 중시하며 기계적으로 파손을 막는 기능을 중시하는 연구가 주로 진행되었으며, 또한 공산품으로 시판되는 음료나 패스트 후드용 포장재는 대기업에서 자체 생산하기 때문에, 정작 농민들이 출하할 때 사용할 포장재에 대한 기술은 생산자나 유통업자들이 너무 영세하므로 그 개발을 하지 못한 실정이다.

따라서 본 연구과제에서는 값싸고 기능이 좋은 포장재를 제조하는 과정과 그 포장재가 농산물이 유통되는 과정에서 신선도를 유지하는 능력을 검증하고 시험하여 각 농산물에 적합한 포장재를 개발하고자 하였다. 이 기능성 포장재가 환경 친화적이어야 하므로 이 포장재에 환경 친화성을 부여하기 위한 방안을 강구하여, 유통단계가 복잡하고 유통기한이 긴 우리나라 농산물 유통구조에 맞는 포장재를 개발코자 하였다.

본 과제의 목적은 농축산물을 수송하거나 저장 보관하는 동안에 산지에서 직접 체험하는 수준으로 농산물이 신선하게 그 품질을 유지할 수 있는 포장재를 개발하는 것이다. 이러한 기능을 할 수 있는 포장재는 용도에 따라서 그 재질과 모양이 달라진다. 만일에 대상 작물이 무 또는 배추 같은 채소라면 그 채소가 수송되는 도중에 일어나는 수작업에 의해 손상을 입지 않을 정도의 기계적 강도를 가지는 일정한 상자 모양을 가진 상자과 같은 용기가 필요할 것이고, 아주 짧은 시간에도 공기와 접촉하면 쉽게 부패되는 팽이버섯과 같은 것이라면 공기에 노출되지 않는 차폐형 포장재질이 필요하다. 만일에 그 대상이 소고기나 돼지고기라면 육질부가 비닐과 같은 공기 차단형 표면에 밀착되어 혐기성 부패가 일어나지 않도록 그 접촉 부

위를 가능한 한 적게 할 수 있는 재질과 형태를 갖추어야한다.

본 연구는 이러한 다양한 조건을 만족시키는 데 필요한 포장재 제조 기술을 개발하고 개발된 포장재를 실제로 농축산물에 시험 적용하여 장단점을 파악한 다음 좀더 발전된 개념을 갖는 포장재를 개발하여 농축산인들의 소득을 증대하는 데 기여하려는 시도이다.

본 연구에서 개발될 포장재는 실제로 현지에서 사용될 수 있는 상태로 값싸게 농축산인들에게 제공되어야하며, 또한 혹시라도 폐기될 경우에는 환경 친화성을 가져서 토양에서 단시간에 분해할 수 있지는 못하더라도 토양 속에서 미생물이 서서히라도 분해할 수 있는 것이어야 한다.

이러한 기능을 갖는 포장재를 개발하여 보급하고자 하는 의도 하에 본 연구 제목을 “환경 친화성 신선도 유지형 포장재 개발”이라 명명하였다.

이 목적을 달성하기 위해 대상으로 하는 농축산물을 버섯, 딸기, 토마토, 배, 사과, 그리고 소고기, 돼지고기로 한정하여 각각에 적합한 포장용 고분자 필름 재질을 설계하고 제조하였으며, 이들 필름을 온도가 조절된 공간에서 대상물을 포장하여 부패되는 정도와 신선도를 측정하여 이들 대상물이 공기 중에 노출되어 보관되었을 때와 비교하였다.

물론 위에서 언급한 고분자 필름 재질은 주로 가장 값이 저렴한 폴리에틸렌을 기본 재질로 정하고, 이 원재료를 다른 기능성 무기물 또는 유기물 충전제로 혼합하여 성형하여 각각의 대상물에 적합한 포장용 필름을 개발하였다. 이들 충전물들은 때로는 항균성이 있어서 포장물 내부에서 활동하는 미생물이 번식하는 것을 억제하거나, 공기나 포장물 내부에 있는 이산화탄소나 산소 또는 에틸렌 같은 기체들을 선택적으로 투과(어떤 기체는 잘 통과하지만 어떤 것은 차단하는)시키는 기능이 있는 것들이다.

그러므로 이런 기능을 포장재에 부여하는 기술은 먼저, 대상으로 하는 농축산물을 신선하게 유지하는 기능이 무엇인가를 파악하여 이에 적합한 충전물을 구상하

고, 다음으로는 그러한 기능을 가지는 충전물을 획득 또는 제조하는 방법을 마련하는 단계, 그리고 그 충전물을 폴리에틸렌에 충전시켜 포장용 필름을 완성하는 단계, 그리고 이렇게 완성된 필름을 농산품이나 육류에 실제로 시험 적용하는 단계를 순차적으로 반복하여 목적하는 성과를 주는 포장재를 개발하는 것이다.

이러한 일련의 과정을 거쳐 본 연구에서는 각 대상물에 합당한 유용한 포장재를 개발하였으며, 개발하는 과정에서 얻어진 항균성 물질 제조기술은 이미 그 기술을 실시하려는 기업과 기술 실시 계약을 완료하여 실행되고 있다.

## 제 1 절 연구개발의 목적과 범위

본 연구에서 개발하려는 포장재는 과일류와 버섯류 그리고 과채류 및 육류들이 유통되거나 또는 저장되는 기간에 되도록 오랜동안 신선하게 그 상태를 유지할 수 있게 도움이 되는 포장용 고분자 필름이다. 이 필름은, 우선 원재료비와 가공비가 싸게 들어 가격경쟁력이 있는 재질이면서, 그 필름으로 포장한 농산품은 신선도가 오랫동안 유지되는 그런 필름이어야 된다. 그런 조건을 충족시키는 방안으로 본 연구는 기능성 충전제를 가장 값이 싼 저밀도 폴리에틸렌에 충전시킨 기능성 포장필름을 만들되, 위에서 언급한 4가지 농산품들 중에서 특별히 포장 효과가 필요하다고 인정되는 농산품, 즉, 버섯류에서는 팽이버섯, 과채류에서는 딸기와 토마토, 과일류는 사과와 배, 그리고 마지막으로 육류는 소고기 등 6가지 농산품로 범위를 한정하여 신선도 유지기간이 연장되는 포장재를 개발코자하였다.

## 제 2 절 단계별 연구 개발 순서

좋은 포장재는 그 포장된 내부 물질을 원래 상태로 온전하게 보관한다. 공산품과는 달리 가공되지 않은 농산품은 거의 모두가 살아 있는 생물체이다. 그러므로

본 연구과제 “환경 친화성 신선도 유지형 포장재 개발”에서 만들고자 하는 포장재는, 원천적으로 살아 있는 생물체를 그 포장 속에서 늙거나 병들지 않고 싱싱하게, 그리고 작은 충격에는 다치지 않게, 유통 또는 저장기간 동안 보호할 수 있는 것이어야 한다. 그뿐만이 아니라 그 포장재를 값싸게 농민이 구입하여 손쉽게 사용할 수 있어야 하며 더욱이 이 포장재가 노천에 버려졌을 때나, 땅 속에 묻혔을 때 인젠가는 분해되어야 한다. 본 연구는 이러한 목적을 달성하기 위해서 가공하기가 쉽고 원료 값이 싼 저밀도 폴리에틸렌 고분자 수지(이하 LDPE라 칭함)를 기본 포장재질로 선정하여 다음과 같이 순서를 밟아 목적을 달성코자 하였다.

1. 효과적인 기능성 충전물 탐색과 합성 및 항균성 증대 기술 개발

- 가. LDPE필름 충전용 무기물 탐색과 거시적인 농산물 생리 활성화 도모
- 나. 생리활성 세라믹 분말 합성과 항균성 부가로 신선도 유지기능 증대
- 다. 생리활성과 항균성이 있는 충전물 함유 필름 제조 및 그 기체 투과도 및 항균성 측정기술 개발

2. 기능성 충전물 함유 포장 필름의 기계적 강도 및 투명성 증대 기술 개발

- 가. 충전물 미립화 기술 개발: 포장 필름의 기계적 강도와 광 투과성 개선
- 나. 미생물 배양액 중 항균 물질 분리: 투명 LDPE 항균 필름 포장재료의 접근
- 다. 항균성 동식물에서 추출한 항균물질 탐색: 경제성 제고
- 라. 합성 고무 성분 첨가 효과: 인장 강도 개선

3. 광촉매 산화환원 물질 첨가 기능성 LDPE 필름 포장재 개발과 환경 친화성 부여

- 가. 산화아연계 광분해 물질 첨가 효과
- 나. 키틴계 생분해 물질 첨가 효과

4. 각 농산물 별 포장재 실용화 검증

가. 팽이버섯 포장용 필름 선정과 그 신선도 증대 효과

나. 오이 포장용 필름 선정과 그 신선도 유지 효과

다. 딸기 포장 필름 선정과 그 신선도 유지 효과

라. 토마토 포장 필름 선정과 그 효과

마. 배 포장 필름과 망사형 향균 네트 개발과 그 효과

바. 사과용 개화부 부착 필름 라벨제작과 그 효과

사. 소고기용 포장재료와 포장 기술

아. 버섯 병재배용 여과막 개발과 표고버섯 재배효과

## 제 2 장 포장 필름용 충전제 기초기술 개발 및 LDPE 필름에의 적용

- 제 1 절 생리 활성 세라믹 분말이 채소 및 미생물 생장에 미치는 영향
- 제 2 절 연자성 세라믹 분말에 의한 식물, 세포 및 조직의 성장촉진 효과
- 제 3 절 은 입힌 세라믹 분말을 이용한 채소의 항균적 성장 촉진
- 제 4 절 고분자 필름의 기체투과도와 용해도측정 장치 개발
- 제 5 절 기체투과도와 용해도예측모델과 포장재 설계에의 이용 가능성
- 제 6 절 포장봉지 내 과일 호흡 모델과 과일 생리작용의 상호 작용
- 제 7 절 충전물 입자 크기가 포장 필름의 기계적 강도와 광 투과성에 미치는 영향
- 제 8 절 attrition mill로 미립화한 세라믹 분말의 입도 분포
- 제 9 절 저온 플라즈마 처리에 의한 세라믹과 LDPE사이의 친화력 제고
- 제 10 절 액침 초미립 세라믹 충전 포장필름의 기계적 물성과 광투명성

고분자 필름소재에 기능성 충전제를 충전시켜 포장하면, 농산물들의 범용 포장재로 포장하여 유통시킬 경우보다 신선도 유지기간을 획기적으로 연장시킬 수 있는 포장재가 완성된다. 본 장에서는 이러한 기능성 고분자-무기물 복합필름에 사용될 생물의 생리활성 촉진 무기물 충전제 선정(제1절) 및 식물, 미생물, 세포, 및 조직의 성장을 촉진시킬 수 있는 기능 확인(제2절), 유해한 미생물에 항균력을 발휘할 수 있는 은과 같은 항균성 금속을 첨가하여 세라믹이 상온에서도 부패를 예방하는 방안 모색(제3절), 이 필름들에 대한 기체투과도 측정 기법확립 및 장치 개발(제4절)과 기체투과도와 용해도예측모델확립(제5절), 포장재내 과일 호흡 모델과 과일 생리작용의 상호 작용(제6절) 등에 의한 포장재 설계로의 이용 그리고 (5) 이 포장재의 상품성을 증대하기 위해 포장 필름의 기계적 강도와 광 투과성개선 방안(제7절), 개질된 충전제를 포장용 범용 필름

에 충전시킬 수 있도록 충전제를 미세하게 분쇄하는 방법(제8절) 이나 저온 플라즈마 처리에 의한 세라믹과 LDPE사이의 친화력 향상에 따른 기계적 물성 증대 방안 확립 기술(제9절), 그리고 분쇄비용을 절약하기 위한 새로운 액상 미세 세라믹 합성법의 고안(제10절) 등을 찾기위해 수행한 연구 결과들이 정리되어 있다.

## 제 1 절 생리 활성 세라믹 분말이 채소 및 미생물 성장에 미치는 영향

본 절의 내용 중 일부는 한국 화학공학회지와 한국 생물공학회지에 이미 게재되었습니다.

### 서 론

바이오 세라믹이라 불리는 세라믹은 주위의 전자파를 흡수하여 원적외선을 방출하기에 일명 원적외선 방사 세라믹이라 한다. 실리카, 알루미늄, 연자성철등 자연에 존재하는 모든 광물들은 이와 유사한 성질을 갖고 있으며 이러한 세라믹은 현재 농작물의 건조나 가열 등에 응용되고 있다[1,2]. 그런데 이들 세라믹 분말이 식물을 자극하여 그 성장을 촉진시킨다는 몇몇 보고도 있었다. 알루미늄계 세라믹이 벼의 유효 성장을 촉진시킨 결과[3]나 연자성 세라믹이 상추나 토마토의 발아를 촉진시킨 결과[4]등이 그것이다.

그러나 토양미생물 *Pseudomonas cepacia* 같이 농작물의 뿌리썩음병을 일으키는 병원균 *Rhizoctonia solani*에 대하여 강한 길항작용[5]을 나타내는 균류나 *Saccharomyces cerevisiae*와 같이 일반적인 병원성 곰팡이를 못 자라게 하는[7] 균류에 대한 증식 또는 억제 효과를 이들 세라믹들이 가지고 있는지에 대한 연구는 아직까지 이루어진 바가 없었다.

따라서 본 절에서는 우선 채소들에 효과가 있다고 알려진 몇가지 원적외선 방사

세라믹들을 시중에서 유통되고 있는 것들 중에서 찾아, 콩나물이나 무 같은 식물체들이 잘 자라게 도우는지를 시험한 후 이 중에서 가장 좋다고 판단되는 세라믹 분말을 *P. cepacia*나 *S. cerevisiae* 같은 유익한 미생물들도 잘 자라게 하는지를 함께 조사하였다. 원적외선 세라믹이 미생물에 미치는 영향에 대한 보고는 아직 없지만 세라믹이 미생물의 성장을 촉진 또는 억제시킨다면 이들 세라믹 분말을 우리가 개발하려는 포장용 LDPE에 충전시킨다면 효과를 볼 수 있을 것이라 판단되기 때문이다.

### 재료 및 실험 방법

본 실험에서 이용한 원 적외선 방사 세라믹 분말들은 시중에 유통되는 것들로서 다음과 같은 화학조성을 갖는다고 표시된 것들이었다.

Ceramics	Quantitative chemical composition(%)
A, White	SiO <sub>2</sub> (55%), MgO(43%)
B, Grey	SiO <sub>2</sub> (46%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (31%)
C, Conylite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (56%), ZnO(16%), MgO(14%), MnO <sub>2</sub> (11%)
D, Blacklite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55%), MgO(23%), ZnO(12%)

위 세라믹 분말들을 무씨가 발아하는 데 그리고 콩나물이 자라는데 시험하여 효과를 확인하고자하였다. 무씨는 직경 10cm의 배양접시 5개에 각기 증류수 15mL를 부은 후 그 위에 시판 화장지(모나리자 파트너 280 1매)를 2번 접어 적시어 놓고, 그 화장지 위에 4가지 세라믹 분말 1g씩을 골고루 뿌린 다음, 세라믹 분말없는 배양접시를 포함하여 모두 5개의 배양접시에 무씨를 각각 20개씩 고르게 놓은 후 2

7℃로 유지된 빛 없는 배양기내에서 발아 및 배양하였다. 성장 촉진 효과는 이들 20개의 무씨 중 24시간 이내에 발아된 개수로 나타낸 발아율(Germination percent)과 20개 모두가 발아되는데 소요된 시간 즉, 발아시간(Germination time)을 측정하여 효과 여부를 결정하였고, 콩나물은 50g씩 같은 무게 5묶음을 표본으로 마련한, 시판되는 건강한 어린 콩나물들이 각각 위의 4가지 세라믹 분말 30g과 증류수 150mL가 담겨져 있는 병과 세라믹 분말은 없는 채 증류수 150mL만이 담겨 있는 병에서 온도가  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 로 조정된 그늘진 실내에서 자라도록 놓아두었다. 이들 콩나물은 나흘 후인 96시간 후에 무게를 달아 달기 전 값과 비교하여 어떤 세라믹이 가장 효과가 있는지를 결정하였다.

미생물 성장 조절 효과는 박테리아와 효모 한가지씩을 정하여 조사하였다. 세균 *Rhizoctonia solani*에 대하여 길항능이 있는 박테리아 *Pseudomonas cepacia* (KCTC2578)와 효모 *Saccharomyces cerevisiae*(KCTC1213)를 각각 한국생물공학연구소 생물자원센터 유전자 은행에서 분양받아 사용하였다. 각 균주는 사면배지에 접종 냉장 보관하여 최소 2개월에 한 번씩 계대로 배양하였다. 27℃ 한천 평판 배지에서 전 배양된 고체 배지 위 균체 중에서 백금이로 취한 것을 5mL 액체 배지에 접종하고 솜 마개로 막은 시험관을 24시간동안 27℃, 120~150rpm으로 진탕하며 자라게 하였다. 액체 배지 조성은, Roitman등[6]이 제시한 Nutrient broth를 *P. cepacia* 배지로, 그리고 *S. cerevisiae*는 KCTC catalog[9]에서 제시된 배지 조성대로 혼합하여 배양하였다. 이 배지에 세라믹 분말을 함량이 0.0에서 0.9%(w/v)인 범위 내에서 몇 단계로 변화시키며 여기에 순수 균주 배양액 100  $\mu\text{L}$ 를 접종하여 기르면서 효과를 검사하였다. 효과는 배양액 중에 세라믹 분말이 포함되어 현미경이나 Optical Density와 같은 일반적인 방법으로는 균체수를 확인하는 것이 곤란하므로 3~4시간에 한 번씩 배양액에서 1mL를 채취하여 일정한 비율로 희석한 다음 고체 배지 위에 도말하여 약 2일 경과 후에 나타나는 균체수를 세어 비교하였다. 고체배지는 각 균주에 해당하는 액체배지에 한천(1.5%,w/v)를 넣어 만든 것이었다.

두 가지 미생물들을 세라믹 없는 상태에서 대수기에 이르도록 배양한 배양액 1mL를 세라믹 함량이 각기 다른 배지 30mL에 접종한 후 4°C로 유지되는 냉장고에서 정치하여 보관하였다. 저온에서 성장한 미생물들은 그 일부를 취하여 고체배지에 도말하여 2일 경과한 후 나타난 균체수를 세어 변화를 조사하였다.

미생물 활성은 저온에서 보관된 미생물이 얼마나 잘 자라는지를 측정하여 판단하였다. 저온에서 보관되었던 미생물 일부를 취해 다시 접종한 후 27°C에서 120~150rpm으로 진탕 시킨 플라스크에서 5일간 배양하면 대수 성장기가 끝나는데, 이 용액 1mL를 취하여 분광광도계에서 흡광도 0.2가 되도록 멸균증류수로 희석하면 거의 같은 균체 수를 함유하는 용액이 된다. 이렇게 개체수 함량이 조정된 균액 1mL를 세라믹이 첨가되지 않는 순수한 배지에 접종하여 27°C에서 120~150rpm으로 진탕 시킨 플라스크에서 재성장시켰다. 재성장시 미생물의 균체 수 변화는 시간 경과에 따라 고체배지 상으로 도말하는 방법에서 나타난 균체수를, 파장 600nm로 고정된 분광광도계에서 측정한 흡광도로 보정한 보정 곡선을 이용하여 결정하였다 [9]. 이렇게 재성장시 자라나는 개체수를 측정하는 방법으로 각 미생물들이 가지고 있는 활성을 비교하였다.

## 결과 및 고찰

각 세라믹들 간에 보여 준 무씨와 콩나물에 대한 성장 촉진 또는 생리 활성 효과 차이는 Table 1에서 그 정량적 수치 차이를 그리고 Fig. 1과 2에서 그 결과를 찍은 모습들로 그 차이를 알아 볼 수 있다. Table 1 맨 왼쪽 열에는 성장 또는 생리활성 촉진용 세라믹들의 종류가 표시되어 있다. 그 다음 열에는 24시간 이내에 발아된 무씨 개체수가 백분율로 표시되었다. 각 배양접시마다 모두 20개씩 씨가 놓였으므로 90퍼센트면 18개가 발아되었다는 의미이다. 세라믹 C와 D가 뿌려져 있던 배양 접시에서는 모두 발아되었던 데 반해 세라믹이 없던 곳, Control과 세라믹 A 및 B가 뿌려졌던 곳은 발아가 덜된 것을 알 수 있다. 그 다음 세 번째 열에는 무씨

모두가 발아되는데 걸렸던 시간이 표시되었다. 세라믹 C가 있던 곳에서는 24시간이 채 못된 22시간에 이미 모든 씨앗이 발아되었다. 반면 세라믹 A에서는 8시간이나 늦은 32시간 후에나 모든 씨앗이 발아되었다. Table 1 네 번째 열에는 각 세라믹을 30g씩 담고 있는 병 속에서 자랐던 콩나물 다발 50g들이 4일 후인 96시간 후에 커진 모습을 그 증가된 무게로 표시되어 있다. 세라믹 C가 들어 있는 병에서 자랐던 콩나물은 Control에 비하여 25퍼센트 이상 무거워진 것, 즉 잘 자랐던 것을 알 수 있다. 이들 무씨 생리활성 촉진 효과와 콩나물 성장 촉진 효과는 Fig. 1과 2에 생생하게 나타나 있다.

Table 1. Results of germination of Korean radish seeds and growth of soy bean sprouts

Ceramic	Radish seeds germination test		Weight increments of soy bean sprouts after 96 hrs, g
	Germination Percent in 24hrs	Time of complete germination ,hr	
Control	90	28	8.32
A	88	32	8.30
B	80	30	5.31
C	100	22	10.27
D	100	24	7.98

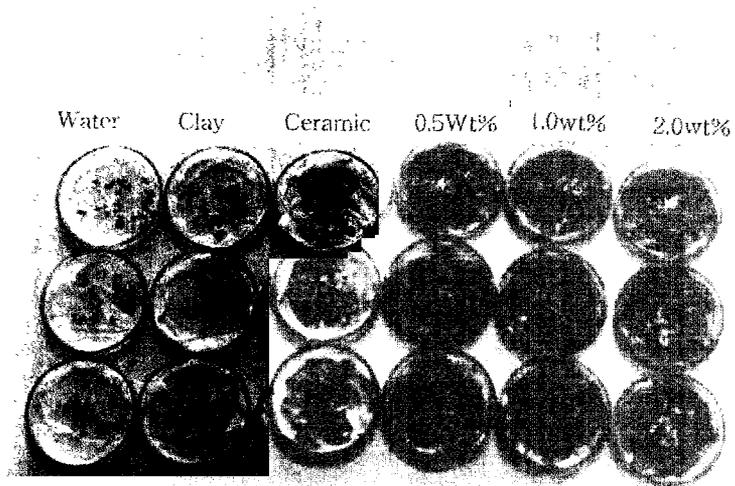
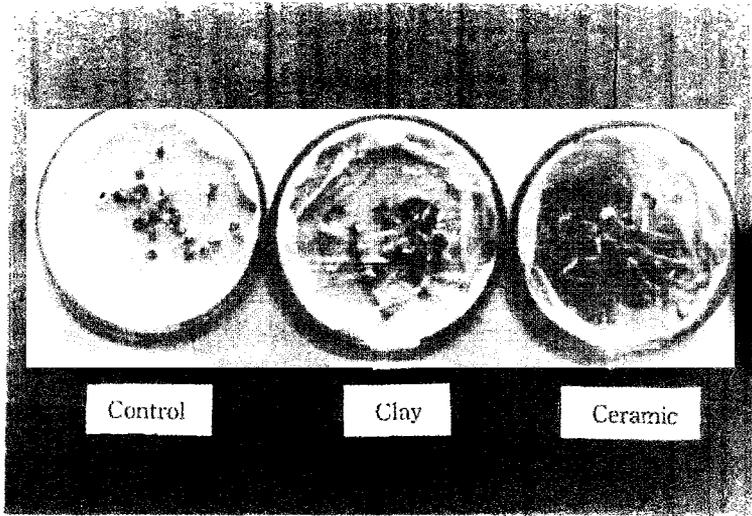


Figure 1. Germination of korean radish seed.

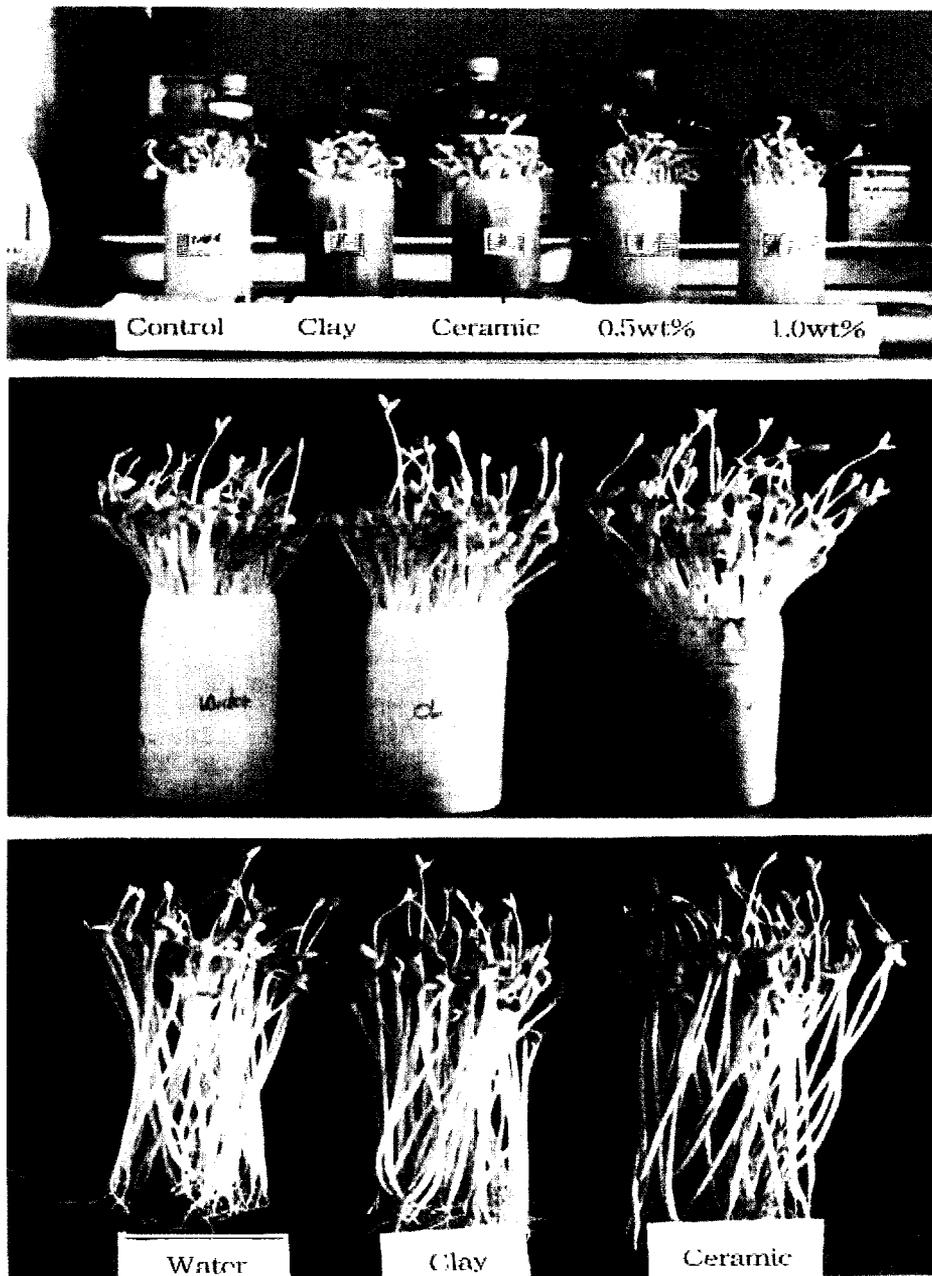


Figure 2. Growth test of soybean sprouts.

무씨는 세라믹 C와 D가 뿌려졌던 배양접시에서 싹이 튼 무씨가 세라믹이 없었던 배양접시에서 튼 것 보다 10% 정도나 더 빨리 그리고 더 많이 발아되었으며, 콩나물은 세라믹 C, 즉 연자성 세라믹이 있던 곳에서 제일 잘 자랐으므로 이 세라믹 C를 미생물 성장 촉진 효과 측정 실험에 사용기로 결정하였다.

27°C에서 세라믹 C 함량이 0.9%이내로 조절된 배지에서 박테리아 *P. cepacia*나 효모 *S. cerevisiae*가 성장한 모습을 Fig. 3과 4에 각각 도시하였다. 횡축에는 시간 변화를 종축에는 균체수를 대수로 나타낸 이 Fig. 3에서 세라믹 C는 12시간 이후 박테리아 *P. cepacia*에 효과를 나타내는 것을 알 수 있다. 다시 말하면, 대수 값으로 9.5였던 값이 세라믹 0.2% 이상이면 10.8로 증가되어 최소 10배 이상 균체가 증가됨을 이 그림은 보여준다. 그런데 이 그림에서 특기할 모습은 초기 6시간동안이다. 처음에는 세라믹이 없는 배지에서 이 박테리아는 잘 자라지만 일단 그 매체에 적응이 되면, 급격히 수십 배씩 개체수가 증가하여 절정기인 12시간 경과 후에는 10배 이상 균체수가 더 많아진다. 이것은 앞으로 규명할 여지가 있지만 현재로서는 새로운 매질에 대한 미생물의 적응기간이라는 표현 밖에 할 수 없다.

*S. cerevisiae*에 대해 세라믹 C가 구사하는 성장 촉진효과는 Fig. 4에서 알 수 있다. 첨가량 대소에 구별 없이 배양 초기부터 약 25시간 동안은 모두 5배정도 효과가 있는 것으로 보인다. 30시간 경과 후에 나타나는 균체수 감소 현상은 이 배지에 있던 영양분이 모두 소진되었기 때문임을 배지 속 탄수화물을 측정하여 알 수 있었다.

이 두가지 미생물 즉, *P. cepacia*나 *S. cerevisiae*는 모두가 세라믹 분말에 의해 생장이 빨라지고 균체수가 증가되는 것을 알 수 있었고 최적 첨가량은 다같이 0.4%(w/v) 부근이라고 위 그림들로부터 결정할 수 있었다.

우리가 개발하는 포장재는 경우에 따라서는 저온에서 사용되기도 하므로, 저온 저장 시에도 이 세라믹이 위의 두 유익한 미생물들의 생리 활성을 촉진하는지를 시험하는 것은 필수적이다.

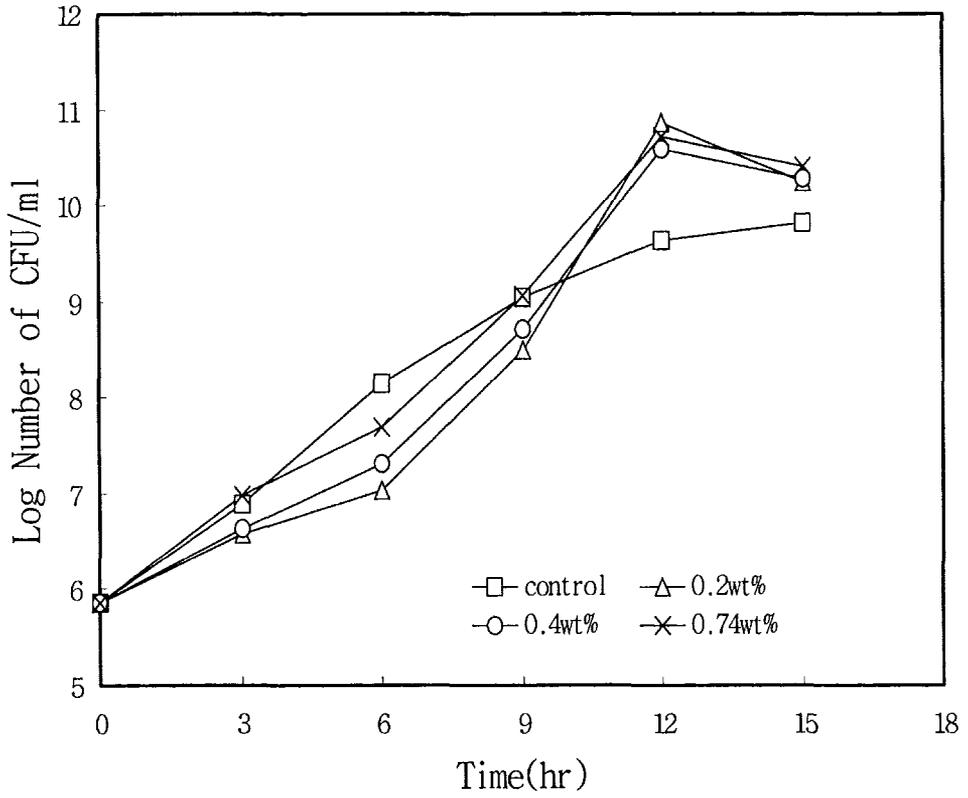


Figure 3. Effect of the different ceramic concentrations in medium on the growth of *P. cepacia* at 27°C

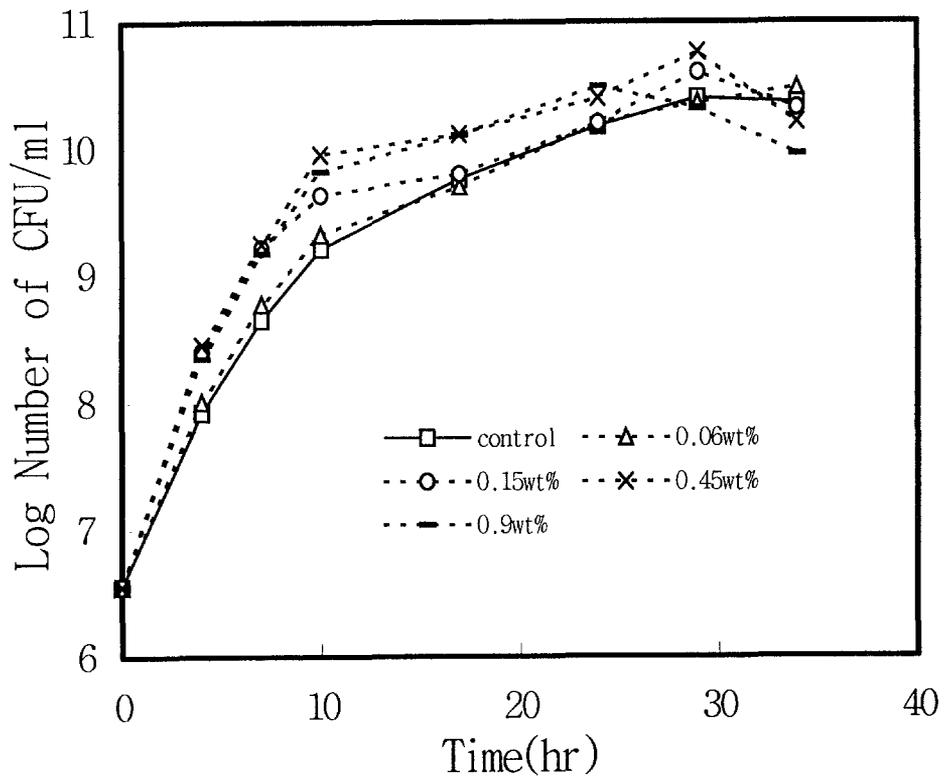


Figure 4. Effect of the different ceramic concentrations in medium on the growth of *S. cerevisiae* at 27°C

순수배양한 위 두 가지 균액을 세라믹 C가 첨가된 배지에 접종하여 4℃에서 정지 보관하였을 때 미생물 균체수가 시간에 따라 변하는 모습을 *P. cepacia*는 Fig. 5에 그리고 *S. cerevisiae*는 Fig. 6에 보여주었다. 두 가지 미생물 모두 세라믹 첨가에 상관없이 저온인 4℃에서 잘 자라지만 Fig. 5에 보인 *P. cepacia*는 세라믹 C가 0.2%(w/v) 존재하면 10배정도 균체수가 많아지지만 0.7%이면 효과가 오히려 감소됨을 보여주었다. 반면에 *S. cerevisiae*는 Fig. 6에 보이는 것 같이 이 세라믹 함량에 비례하여 균체수가 증가하는 경향을 나타냈으며, 5시간 경과 후 균체 성장 정지기가 되면, 아마도 이 시간이 되어야 액체 배지 속에서 균체는 성장을 멈추어야 된다고 판단하는 것 같아 보이지만, 10배에서 최고 50배까지나 많은 균체수를 유지하고 있었다. 7일 이후에 이 두 미생물 모두가 개체수가 감소하는 것으로 보인 이 그림들 두개는 이때부터는 미생물들이 플라스크 벽에 붙어서 액체 배지에서 채취할 때 벽면에 남아 있었을 것으로, 10시간 후 모두 긁어모아 다시 측정된 결과로부터 판단하였다. 위 실험에서 저온 4℃에서 저장되었던 *P. cepacia*와 *S. cerevisiae*는 세라믹 C때문에 활성을 유지했을 것이라는 관점에서 이들 미생물들이 다시 상온으로 돌아 왔을 때 정상적인 성장 배지에서 각각 얼마나 잘 자라는지를 시험한 결과를 Fig. 7과 8에 보여주고 있다. 이 두 그림은 앞에서 저온 저장되었던 균들을 정상적인 각개 배지에서 5일간 배양시켜서 활성이 정상상태로 돌아오게 한 다음, 이들의 평균 균체 함량을 증류수로 같은 흡광도를 나타낼 때까지 희석하여 균체 함량을 조절한 다음, 이들 개체수 함량이 조정된 균액 1mL를 세라믹이 첨가되지 않는 순수한 배지에 접종하여 27℃에서 120~150rpm으로 진탕 시킨 플라스크에서 재성장 시 변화된 개체수 함량을 나타내고 있다. 세라믹과 함께 보관되었던 *P. cepacia*는 지연시간이 무첨가의 6시간에 비하여 약 3시간 정도 단축되며, 균체수도 증가하였다(Fig. 7). *S. cerevisiae*도 Fig. 8에서와 같이 세라믹과 함께 보관된 경우 지연시간이 단축되고 총균체수도 증가하였다.

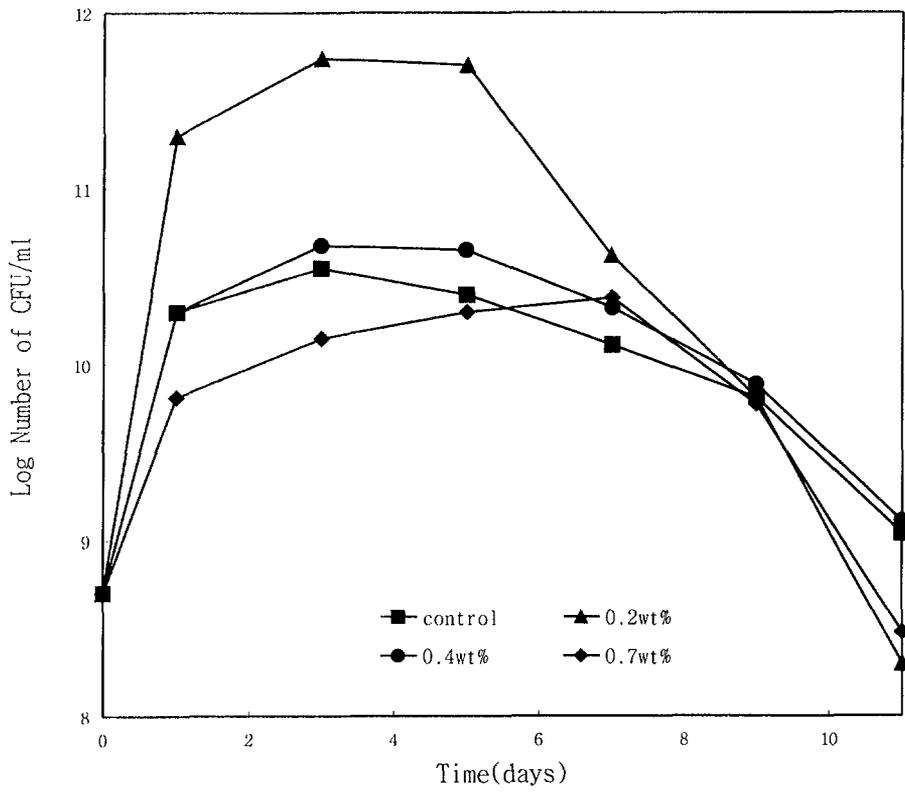


Figure 5. Population dynamics of *S. cepacia* at 4°C

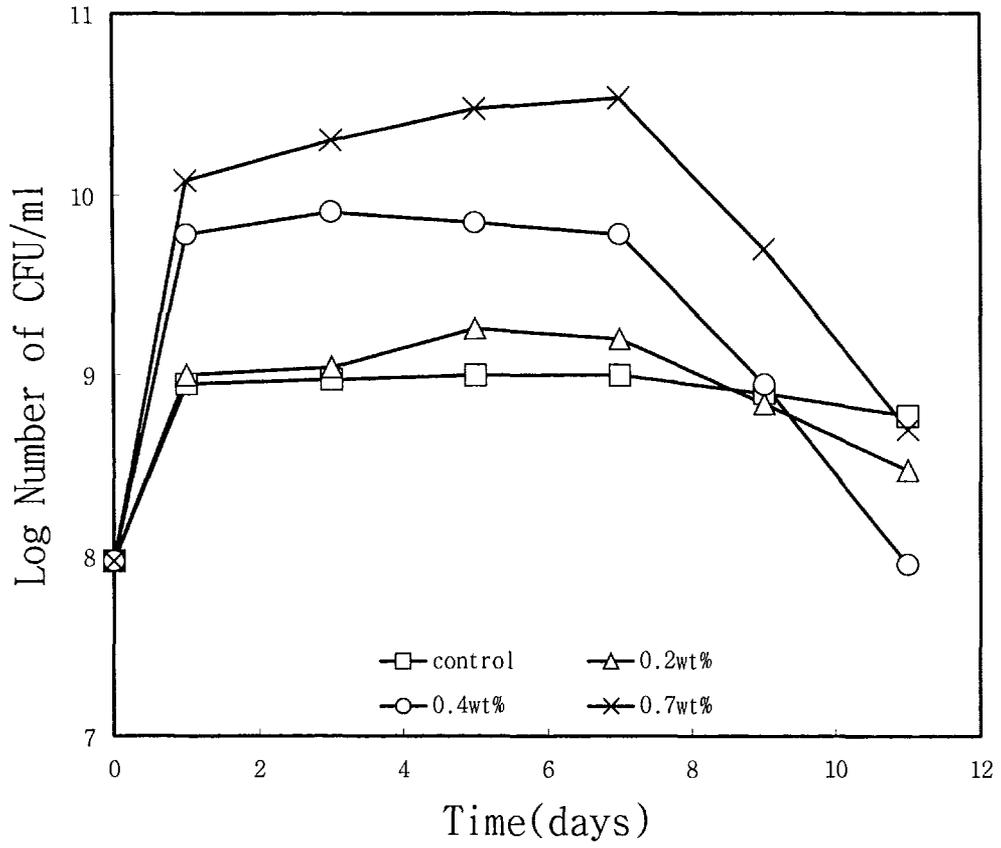


Figure 6. Population dynamics of *S. cerevisiae* at 4°C

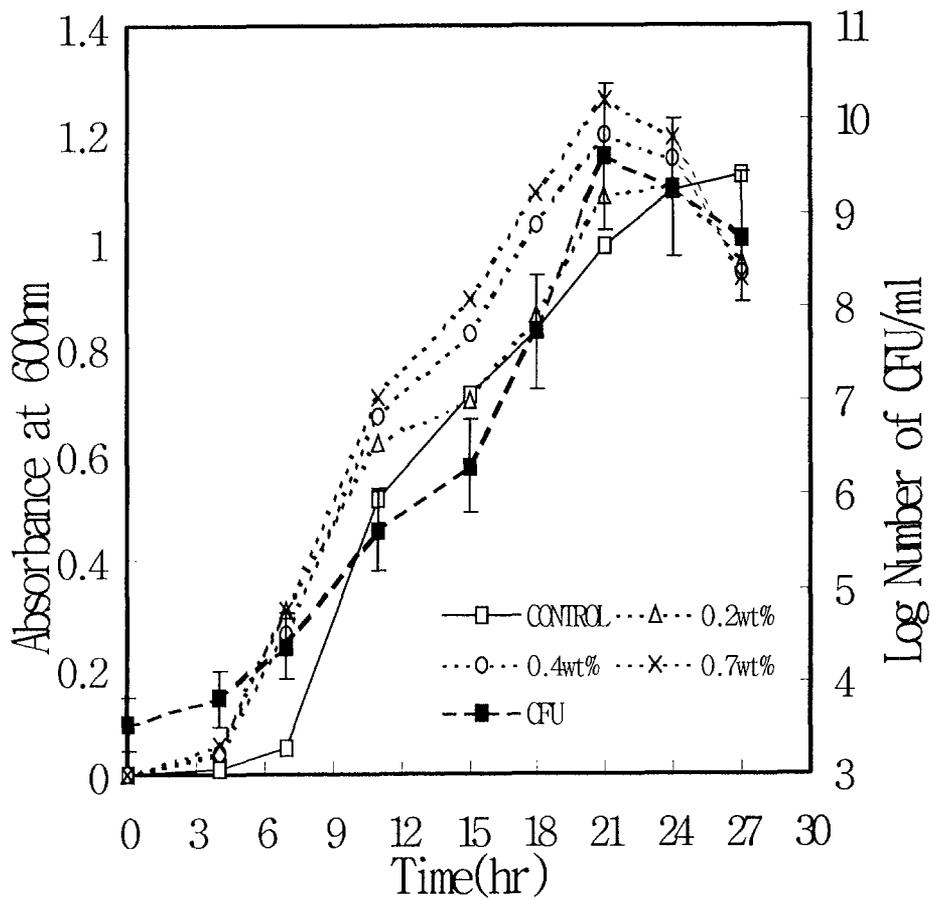


Figure 7. Effect of the different ceramic concentrations on the regrowth of *P. cepacia* at 27°C which was stored 5 days at 4°C

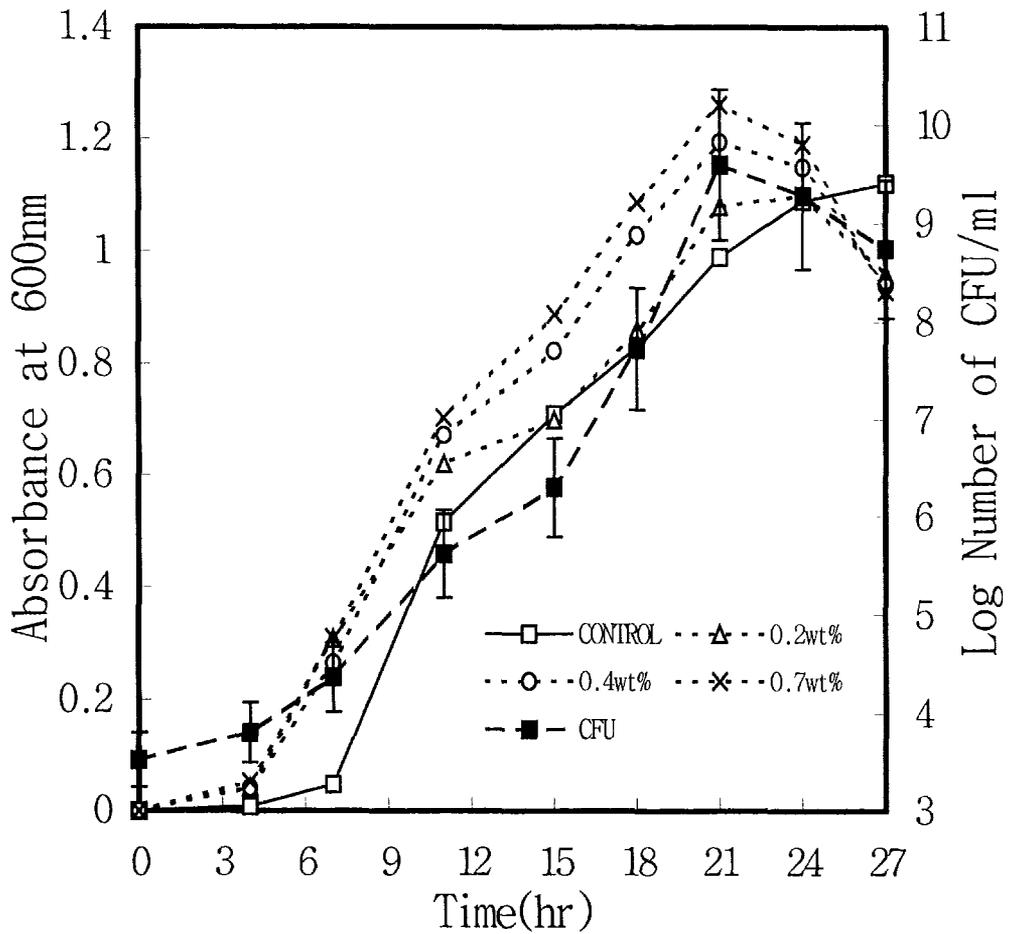


Figure 8. Effect of the different ceramic concentrations on the regrowth of *S. cerevisiae* at 27°C which was stored 5 days at 4°C

## 결 론

이러한 지연시간 단축 그리고 대수증가 시기 단축 등으로부터 배지 내에 세라믹이 포함된 채 보관되었던 미생물이 더 높은 생리활성을 보인 점으로 미루어 세라믹 C는 같은 진핵생물인 박테리아나 효모에도 콩나물이나 무씨에서와 같이 촉진효과가 있다고 결론을 지을 수 있었다.

이들 결과로부터 세라믹을 첨가하면 식물은 성장이 촉진되고, 미생물들은 성장 활성이 저하되는 저온에서도 미생물의 성장을 유지시키며 미생물의 활성을 촉진시키는 효과를 보인 것으로 나타났다.

따라서 이 절에서는 세라믹 C 즉, 연자성 세라믹이 식물이나 미생물들의 생리활성을 촉진하므로 포장용 필름 충전물로 적합하다는 결론을 도출하였다.

## 참고문헌

- [1] Naoki NEGISHI, Makoto KIKUCHI(1988), 赤外線の生體作用, セラミックス, 23, No.4, 335-339
- [2] Koichi TAKADA(1988), セラミックス遠赤外線放射體とその應用, セラミックス, 23, No.4, 310-3155.
- [3] 이철원, 손석용, 한충수(1995), 세라믹의 상토혼합에 의한 벼 유묘의 성장효과, '95 한·일 원적외선 심포지움, 49-58
- [4] 정순주, 이범선, 이정필(1992), Bioceramic의 농도별 처리가 상추와 토마토의 발아에 미치는 영향, *Theses Collection of Chonnam University*, 37, 59-66
- [5] D. Kelly Cartwright, W. S. Chilton, D. M. Benson(1995), Pyrrolnitrin and phenazine production by *Pseudomonas cepacia*, strain 5.5B, a biocontrol agent of *Rhizoctonia solani*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43, 211-216

- [6] James N. Roitman, Noreen E. Mahoney, and J. Janisiewicz(1990), Production and composition of phenylpyrrole metabolites produced by *Pseudomonas cepacia*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 34, 381-386
- [7] Graeme M. Walker, Anne H. McLeod, and Valerie J. Hodgson(1995), Interactions between killer yeasts and pathogenic fungi, *FEMS Microbiology Letters*, 127, 213-222
- [8] Yong-Ha Park and Kyung-Sook Bae(1992), KCTC Catalogue of Strains, 3rd edition
- [9] Harold J. Benson(1990), Microbiological Applications-A Laboratory Manual in General Microbiology, fifth edition, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque

## 제 2 절 연자성 세라믹 분말에 의한 식물, 세포 및 조직의 생장촉진 효과

제 1 절에서는 포장용 LDPE필름에 충전될 세라믹 분말로서 연자성 세라믹 분말이 좋다는 점을 콩나물과 무채 그리고 박테리아와 효모에 대해 실험적으로 증명하였다. 이 절에서는 이 세라믹이 식물세포나 조직에도 효과가 있는지를 검증할 것이다.

### 서 론

탄화규소나 실리카, 질소혼합물 등 비탄화 세라믹 20 여가지를 점토나 금속과 섞어서 1,600~1,800 °C에서 소성하여 만들어지는 세라믹 중에서 단파장에서 장파장까지 거의 모든 영역에 걸친 전자파를 흡수하여 그 흡수한 에너지를 원적외선 영역에 해당하는 열에너지 형태로 전환하여 방사하는 세라믹을 일명 원적외선 방사 세라믹이라고 한다. 이 세라믹이 방사하는 원적외선은 파장이 긴 5.6에서 15 마이크로사이면서 그 강도는 미미하지만 식물이나 동물에 투사하면 이 동식물들 세포 속

에 있는 단백질을 비롯한 고분자 화합물들의 고유 흡수파장과 같은 파장대에서 공명 또는 공진하여 살아있는 세포를 여기시켜 생물은 신진대사나 생장이 촉진되거나 활력이 유지되어 신선도가 유지되기도 하며 병균에 대한 저항력이 증진된다고 보고되었다[1,2]. 따라서 이러한 세라믹은 이미 공학적으로 곡물을 온열로 건조시키거나 연수를 제조하는 데 쓰이기도 하며, 멍이 든 곳을 치료하는 데 이용하는 등 의학적으로 많이 이용되고 있다[3]. 최근에는 세라믹을 고추나 무씨앗을 발아시키는 데 이용하거나 벼 유묘를 빨리 기르는 데 이용하기도 했으며 상추나 토마토 발아에 이용하기도 하였다[4, 5, 6]. 이 외에도 세라믹을 은으로 처리하여 무씨나 콩나물을 항균제배하여 좋은 효과를 보기도 하였다[7]. 그러나 이들 원적외선 세라믹이 식물의 기본이 되는 세포나 식물세포 조직에 미치는 영향에 관한 연구는 보고된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 이 세라믹이 이들 식물세포나 조직이 성장하는데 미치는 영향을 조사코자 하였다.

식물의 세포나 조직을 실험실에서 배양하면, 온도나 빛의 세기 및 배지성분 등을 인위적으로 조절하면서 이들 세포나 조직이 생리적으로 변화하는 과정을 정량화할 수가 있으므로 세라믹이 미치는 영향을 좀더 정확히 증명할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 岩出 功 등[1]이 원적외선 방사효과가 있다고 발표한 두 종류의 연자성 세라믹을 배양기내에서 자라는 몇 가지 약용식물들에 혼합 배양하여 현탁액 상으로 배양시키는 세포나 부정근(Callus) 또는 모상근 그리고 마지막으로 어린 식물인 유식물이 성장하는데 미치는 효과를 조사함으로써 이들 세라믹이 식물 생리 활동에 미치는 영향을 파악코자 하였다.

## 재료 및 방법

### 세라믹 및 식물재료

세라믹 분말은 A ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 42.46%;  $\text{ZnO}$ , 9.97%;  $\text{MgO}$ , 38.9%;  $\text{MnO}_2$ , 7.6%;

Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.73%; RuO<sub>2</sub>, 0.23%)와 B (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 61.4%; ZnO, 26.1%; MnO<sub>2</sub>, 5.6%; Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.62%; RyO<sub>2</sub>, 2.3%) 두 종류를 사용하였으며, Kim 등[7] 방법에 따라 합성하여 사용하였다. 식물재료로는 본 연구실에서 배양, 유지되고 있는 *Achyranthes japonica* (쇠무릅), *Centella asiatica*(병풀), *Ginkgo biloba*(은행), *Scopolia parviflora*(미치광이풀), *Platycodon grandiflorum*(도라지), *Hyoscyamus niger*, *Hyoscyamus albus* (히오시아머스) 등의 현탁세포, 부정근, 모상근 및 유식물체를 이용하였다.

#### 세포배양

*C. asiatica* 세포배양은 Paek 등[8]의 방법에 따라 0.2 mg/L NAA가 첨가된 MS [9] 액체배지(3% sucrose, pH 5.8)에 세라믹 분말을 0.02%, 0.1% 농도로 각각 첨가하였고, *A. japonica* 세포배양은 Kim 등[10]의 방법에 따라 1 mg/L 2,4-D가 첨가된 SH [11] 액체배지(3% sucrose, pH 5.8)에 세라믹 분말을 0.05%, 0.1% 농도로 각각 첨가하여 배양하였다. *G. biloba* [12]는 MS 배지에 1 mg/L NAA와 0.1 mg/L kinetin 이 첨가된 배지에 0.01%와 0.05% 세라믹을 첨가하여 배양하였다. 조사방법은 각 배지에 생중량 0.5 g의 현탁배양 세포를 30ml 배지가 담겨있는 100 ml 삼각플라스크에 이식하여 암배양(25°C, 100 rpm) 또는 명배양(1000 lux, 25°C, 100 rpm) 조건 하에 배양하였다. 배양시료는 배양 3주 후 현탁세포만을 수집하여 여과지로 습기를 충분히 제거한 다음 생중량을 측정하였고, 48시간 동안 동결건조하여 건중량을 측정하였다.

#### 부정근과 모상근 배양

부정근은 일본 약용작물재배시험장의 Shimomura 박사로부터 분양받은 *H. niger*와 *H. albus*를 MS (3% sucrose, pH 5.8)와 WPM[13] 액체배지(3% sucrose, pH 5.7)에 각각 배양하였으며, *Agrobacterium rhizogenes* A4에 의하여 형질전환된 *S. parviflora*[14]와 *P. grandiflorum*[15] 모상근은 1/2 B5[16] 배지에 sucrose 농도를 각각 5%와 3%(pH 5.7)로 하여 사용하였다.

세라믹 분말은 0.01%, 0.05% 농도로 첨가하고 각 배지에 약 1 cm 정도의 생장 접이 있는 뿌리 끝 3개씩을 30ml 배지/ 100 ml 삼각플라스크에 이식한 후 암 조건(25℃, 100 rpm)하에서 3주간 배양하여 생중량과 건중량을 측정하였다.

한편 배지에 직접 첨가하는 세라믹 성분 중 배지성분의 변화에 영향을 미칠 수 있는 요인을 제거하고자 삼각플라스크내에 밀폐된 유리봉을 설치하고 세라믹 분말을 0.001%~0.5% 농도 범위로 유리봉안에 넣고 뿌리끝은 유리봉 바깥의 배지에 이식함으로써 세라믹분말과 배지의 직접적 접촉없이 생장촉진 효과의 유무를 확인하고자 하였다. 배양조건은 상기 조건과 동일하게 수행하였다.

#### 어린 식물

실험재료로 사용한 유식물(어린 식물)인 *A. japonica*와 *C. asiatica*는 종자를 무균발아하여 유도하였고[8, 10], *S. parviflora*는 위에 언급한 Shimomura 박사로부터 분양받아 사용하였다. 유식물의 경우 *C. asiatica*는 1/2 B5 고체배지(gelite 0.25%)를, *A. japonica*와 *S. parviflora*는 MS 고체배지를 이용하였으며, 세라믹 분말은 0.05%와 0.1%의 농도로 처리하였다. 이식에 사용한 유식물체는 동일한 배지를 사용하여 약 3 주 동안 전배양한 다음 생장부위를 일정한 크기로 절단한 정아 또는 측아를 30 ml 배지의 시험관(φ 40 mm x 130 mm)에 5 처리구 씩 이식하여 생장률 측정에 사용하였다. *A. japonica*, *C. asiatica*와 *S. parviflora*는 각각 4주, 5주 및 7주 배양 후에 생중량과 건중량을 측정하였다.

#### 결과 및 고찰

##### 세라믹이 탈분화된 세포배양에 미치는 효과

세라믹이 탈분화된 세포의 생장에 미치는 영향을 조사하기 위하여 A, B 두 종류의 세라믹 분말을 농도별로 첨가하여 조사하였다. *G. biloba* 세포배양은 세라믹

처리의 경우 작지만 오히려 성장감소의 결과가 있었다(data 미제시). *C. asiatica* 세포현탁배양에서는 명배양에서 세라믹 첨가에 따른 의미있는 차이를 보이지 않았으며(data 미제시), 암배양에서 대조구( $0.22 \pm 0.01$  g, dry wt)와 비교하여 0.1% A 세라믹 처리구( $0.24 \pm 0.01$  g, dry wt)와 0.1% B 세라믹 처리구( $0.26 \pm 0.01$  g, dry wt)에서 약간의 성장촉진 효과를 보였다. 반면에 *A. japonica* 현탁세포배양에서는 대조구(light,  $0.12 \pm 0.02$  g; dark,  $0.08 \pm 0.03$  g, dry wt)와 비교하여 0.1% B 세라믹 처리구(light,  $0.16 \pm 0.01$  g; dark,  $0.13 \pm 0.02$  g, dry wt)에서 light와 dark 배양에서 각각 1.3, 1.6배의 성장촉진효과를 나타내었다.

세라믹이 부정균과 모상균의 생장에 미치는 영향

세라믹이 뿌리배양인 부정균(*H. niger*와 *H. albus*)과 모상균(*S. parviflora*와 *P. grandiflorum*)의 생장에 미치는 효과를 조사하였다. *H. albus* 부정균에서는 대조구( $0.10 \pm 0.03$  g, dry wt)와 비교하여 0.05% A 세라믹 처리구( $0.12 \pm 0.03$  g, dry wt)와 0.05% B 세라믹 처리구( $0.09 \pm 0.02$  g, dry wt)에서 효과를 확인하기 어려웠으며, *S. parviflora* 모상균 역시 분명한 성장촉진 효과를 보이지 않았다(Data 미제시). 반면에 *P. grandiflorum*은 대조구(light,  $0.08 \pm 0.01$ ; dark,  $0.24 \pm 0.02$ )와 비교하여 0.1% B (light,  $0.1 \pm 0.01$ ; dark,  $0.23 \pm 0.02$ )와 0.5% B (light,  $0.2 \pm 0.02$ ; dark,  $0.3 \pm 0.01$ ) 세라믹 처리구에서 성장촉진효과가 있었으며, *H. niger* 부정균 배양에서도 대조구( $0.12 \pm 0.04$  g, dry wt)에 비교하여 0.05% B 세라믹 처리구( $0.29 \pm 0.01$  g, dry wt)에서 약 2배 이상의 성장촉진효과를 나타냈다. 특히 *H. niger* 부정균을 재료로 하여 세라믹 분말과 배지와와의 비접촉 조건에서의 실험에서도 대조구( $0.11 \pm 0.03$  g, dry wt)와 비교하여 0.05% A 세라믹 처리구( $0.18 \pm 0.03$  g, dry wt)와 0.05% B 세라믹 처리구( $0.18 \pm 0.01$  g, dry wt)에서 약 1.4배의 성장촉진효과를 보여주었다. 비접촉성 조건하에서 B 세라믹의 농도별 처리에 따른 성장촉진효과는 0.05%에서 최대촉진효과를 보이고 그 이상의 농도에서는 촉진효과가 점차 감소해 가는 것으로

나타났다.

세라믹이 유식물의 생장에 미치는 영향

세라믹이 배양기내에서 자라는 유식물의 생장에 미치는 영향을 조사하기 위하여 0.05% A, B 세라믹 분말을 첨가한 고체배지(gelrite 0.25%)에서 *A. japonica*와 *S. parviflora*를 배양한 결과, B 세라믹 처리구에서 약 1.8, 1.3배의 성장촉진효과를 보였다. *C. asiatica*는 대조구( $0.08 \pm 0.01$  g, dry wt)에 비교하여 0.05% A, B 세라믹이 첨가된 처리구 (A,  $0.08 \pm 0.01$  g; B,  $0.08 \pm 0.02$  g, dry wt)에서 유의적인 변화를 관찰할 수 없어 성장 촉진효과를 확신할 수 없었다.

두 종류의 연자성 세라믹이 몇가지 식물의 배양세포, 뿌리배양, 유식물 배양 등에 미치는 영향 중 배양 기간대비 성장속도의 촉진효과에 대하여 조사하였다. 첫째 조사한 식물 중 몇 종(*A. japonica*, *H. niger* 및 *P. grandiflorum*)에 있어서는 세라믹의 성장촉진 효과가 있음이 확인되었으며, 효과의 정도는 동일 농도에서도 식물 종간의 차이가 존재하였다. 둘째 *C. asiatica*는 세포배양과 유식물 모두에서 효과가 없었으나, *A. japonica*의 경우 처럼 탈분화된 세포배양에서의 세라믹에 대한 효과가 있는 경우는 형태 분화가 된 어린 유식물에서도 효과가 있어 세라믹이 식물에 갖는 성장촉진 효과는 분화, 탈분화에 상관없는 세포수준의 효과로 추정되었다. 셋째 세라믹 조성성분에서 차이가 있는 두 종류의 세라믹 중 B 세라믹의 효과가 대부분 높은 것으로 보아 세라믹의 종류 또는 소성상의 차이가 식물에 미칠 수 있는 효과의 차이로 연결될 수 있음이 추정되었다. 한편, Chung 등[4]은 또 다른 종류의 세라믹(BL 700, 코니바이올라이트)을 0.5 mg/L로 처리하여 상추와 토마토의 종자발아와 발아 후 초기생장을 조사하여 무처리구에 비하여 발아율과 상배축과 하배축의 생장에 좋은 효과가 있음을 보고하였고, 이러한 효과의 원인을 세라믹에서 내는 원적외선에 의한 온열효과에 기인한 것으로

보고한 바 있다. 또한 Chung 등[6]은 동일 세라믹을 powder, ball 및 pad 형식으로 수경재배하는 오이에 적용하여 동일기관 동안 오이의 생육과 과일의 수량 증대효과를 보고하기도 하였다. 이러한 연구결과와 본 보고에서 수행한 결과를 종합하여 볼 때, 일부 세라믹은 식물의 성장 또는 생리활성에 영향을 주는 것으로 보이며, 이에 따른 세라믹의 종류에 따른 활성의 차이나 적용 가능한 식물종의 범위 등에 관한 보다 상세한 검토가 따라야 할 것으로 고려된다.

## 결 론

본 절에서 시험한 결과는 세라믹 충전물이 식물 세포와 조직에도 생리활성 촉진 효과를 나타낸 것으로 판명되어 앞으로 개발될 포장용 LDPE필름에 충전제로 사용될 경우 매우 유용한 충전물이 될 것임을 암시한다.

## 참 고 문 헌

- [1] 岩出 功, 北村 伸一, 中村 克也 (1989), 遠赤外線 放射體の 作成, *New Ceramic No.1*, 81-88.
- [2] 三宅 仁 (1989), 遠赤外線と 生體, *New Ceramic No 1*, 101-104.
- [3] Uchida, A., S. Nade, E. McCartney, and W. Ching (1987), Growth of Bone Marrow Cells on Porous Ceramics *in vitro*. *J. Biomed. Matter. Res.*, **21**, 1-10.
- [4] Chung, S. J., B. S. Lee, and J. P. Lee (1992), Germination Responses of Lettuce and Tomato Seeds as Affected by the Treatment of Bioceramic Powder, *Agriculture Forestry and Fishery*. **37**, 59-66.
- [5] 이철원 (1990), 遠赤外線による農産物の乾燥に関する研究, 博士學位論文 日本北海道大學.

- [6] Chung, S. J., B. S. Lee, J. P. Lee, and J. G. Kang(1992), Effects of Bioceramics in Root-Zone on the Growth and Fruit Yield of Hydroponically Grown Cucumber (*Cucumis sativus* L.), *Agriculture Forestry and Fishery* **37**, 67-76
- [7] Kim, K. S., H. S. Sun, K. W. Bae, and C. Y. Park (1997), Disinfecting Effect and Growth Enhancement of Silver Coated Ceramic Powder in Vegetables. *Korean J. biotechnol. Bioeng.*, **12**, 35-39.
- [8] Park, Y. W., S. J. Hwang, D. H. Park and B. Hwang (1996), Multiplication and Transformation of Medicinal Plants for Production of Useful Secondary Metabolites II. Establishment of Hairy Root Cultures of *Centella asiatica*, *J. Plant Biol.*, **39**, 161-166.
- [9] Murashige, T. and F. Skoog (1962), A Revised Medium for Rapid Growth and Bioassays with Tobacco Tissue Cultures. *Physiol. Plant.*, **15**, 473-497.
- [10] Kim, K. S. N. S. Seung, M. W. Kim, B. Hwang (1998), Micropropagation of *Achyranthes japonica* through Axillary Buds Culture, *Korean J. Plant Tissue culture*, **25**, 357-360.
- [11] Schenk, R. U. and A. C. Hildebrandt (1972), Medium and Techniques for Induction and Growth of Monocotyledons and Dicotyledons Cell Cultures. *Can. J. Bot.*, **50**, 199-204.
- [12] Kim, G. S. Y. W. Paek, K. M. Ko, S. J. Hwang, Y. J. Kim, S. J. Chung, and B. Hwang(1996), *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **11**, 1
- [13] Lloyd, G. and B. McCown (1981), Commercially-feasible Micropropagation of Mountain Laurel, *Kalmia latifolia*, by Use of Shoot Tip Culture. *Int. Plant Prop. Soc. Proc.*, **30**, 421.
- [14] Ahn, J. C. B. G. Jung, Y. W. Paek, Y. J. Kim, K. K. Ko, S. J. Hwang,

and B. Hwang (1993), Production of Tropane Alkaloids by Hairy Root Cultures of *Scopolia parviflora*. *Korean J. Bot.* **36**, 225-231.

[15] Ahn, J. C. B. Hwang, H. Tada, K. Ishimaru, K. Sasaki, and K. Shimomura(1996), Polyacetylenes in Hairy Roots of *Platycodon grandiflorum*. *Phytochemistry*, **42**, 69-72.

[16] Gamborg, O. L. R. A. Miller, and K. Ojima (1968), Nutrient Requirement of Suspension Cultures of Soybean Root Cells. *Exp. Cell Res.* **50**, 151-158.

### 제 3 절 은 입힌 세라믹 분말을 이용한 채소의 항균적 성장 촉진

제 1절과 제 2절에서 포장용 LDPE필름 충전제로 선정되었던 세라믹 분말을 질산은 용액에 침지한후 다시 450℃에서 소성한 것을 충전제로 사용하기 위한 검사와 시험이 이 제 3 절에서 진행된다. 본 연구 결과는 한국 생물공학회지에 게재되었다.

- 김광섭, 선홍석, 배경운, 박찬영, “은 입힌 세라믹 분말을 이용한 채소의 항균적 성장촉진”, 한국생물공학회지, 12(1), pp 35~39, 한국생물공학회, 1997

### 서 론

모든 물체에서는 자신의 온도에 따라 파장이 각기 다른 적외선이 나온다. 적외선 망원경은 이 원리를 이용하고 있다. 식물도 각기 생장에 필요한 계절이 있어서 국화는 가을에, 개나리는 봄에만 꽃을 피운다. 이러한 자연의 순리를 역으로 이용하면 적외선 파장을 식물의 성장조절에 이용할 수 있을 것이라는 가능성이 엿보이게 될 것이다. 이 가능성에 대한 열쇠는 적외선 파장을 어떻게 쪼이는가에 달려

있다. 이러한 시도의 하나로 아주 약한 에너지인 원적외선으로 식물의 생장을 조절하려는 시도가 오래 전부터 있어왔다.

그 시도들 중에서도 원적외선 방사세라믹을 에너지 공급원으로 하여 이 세라믹분말을 토양에 섞어 식물의 생장을 촉진시키는 시도가 있었다. 한[1,2]은 원적외선을 방사하는 것으로 알려진 알루미늄계 세라믹을 기계식 벼 이앙 상태에 혼합하면 어린 벼 줄기의 길이가 8일 후에 뚜렷이 증가함을 실측하여 육묘 일수를 단축하는 데 기여하였다. 한편 정[3,4]은 연자성세라믹을 상추와 토마토의 발아 및 육묘 성장 등에 이용하여 효과를 보았다. 그는 발아상의 온도를 면밀히 측정하여 이들 효과가 세라믹의 온열작용에 의한 것이라고 생각하였다.

한편 19세기 말 Carl von Nageli는 미량의 구리나 은이 조류(algae)를 사멸시킨다는 것을 발견하였는데, 이 발견이래 은을 이용하여 여러 세균들에 대한 항균력을 높이려는 시도가 뒤를 이었다.[5] 은의 항균력이 어떠한 경로로 항균력을 나타내는지에 대해서는 여러 가지 학설이 있으나, 전자이동에 의한 산화 또는 환원력이라는 설과 은 자체가 핵산과 결합하여 핵산의 생명력을 저해시킨다는 설, 그밖에 세포막에 은이 직접 작용한다는 설 등이 있다. 이러한 설들의 근거가 무엇이든 간에 일본의 Oya등은 물에 있는 대장균과 *Staphylococcus aureus*에 대하여 은이 항균력이 있다고 보고하였고[6] Osashi등은 구강내의 *Candida albicans* IFO1385, *Staphylococcus aureus* FDA209P 및, *Pseudomonas aeruginosa* KM338 등의 균들에 대하여 은처리한 구강용 실(Dental floss)이 효과가 있음을 입증하였다.[7]

본 연구에서는 은이 항균력이 있다는 것이 여러 사람들에 의해 증명된 바 있으므로, 이 은의 항균력을 세라믹의 생리촉진기능과 서로 도움이 되는 방향으로 조합하여, 항균적으로 식물의 생장을 촉진시키고자 하였다. 생장촉진용 세라믹으로서 원적외선 방사능이 있다고 알려져 있는 연자성 세라믹을 택하여 이를 직

접 실험실에서 합성하였으며 이 합성된 세라믹 및 이 세라믹분말에 함유량을 달리하여 은을 입힌 것과 안 입힌 분말이 무씨나 콩나물들과 같은 식물의 성장에 미치는 영향들을 시험하였다. 또 한편으로는 실제 토양에서 식물의 성장에 영향을 미치고 있는 미생물과의 관계를 알아보기 위해 *Rhizoctonia solani*, *Pseudomonas cepacia* 등과 같은 대표적인 병원균 및 길항균에 대해 항균능력여부를 시험 평가하였다.

## 재료 및 방법

### 균주

본 실험에서 사용한 균주는 *Rhizoctonia solani*(AG2-2(III B))로 잔디 연구소로부터 분양 받았으며 *Pseudomonas cepacia*(KCTC 2475)는 생명공학연구소로부터 분양 받았다. 배지는 *R. solani*의 경우 Potato Dextros Agar(PDA)고형배지에서 배양하여 실험하였고 *P. cepacia*는 묽은 감자국물(Potato broth)을 사용하여 28℃ 진탕배양기에서 배양 실험하였다.

### 연자성세라믹의 합성

전자파 흡수능이 좋은 것으로 알려진 연자성 세라믹은 Okutani[8]의 보고를 토대로 하여 산화제이철(57wt%), 산화망간(10wt%), 산화아연(16wt%) 및 산화마그네슘(17wt%)을 원료로 하였다. 이들을 위에 표기된 무게비율대로 칭량한 다음 분말들을 분쇄 혼합하였다. 이 혼합물을 증류수와 함께 혼합물 대 증류수를 1 대 1.5 비율로 혼합한 다음 분쇄구의 무게 2에 대하여 혼합물 2.5의 비율로 2시간 습식 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 시료는 110℃로 유지시킨 항온건조기에서 48시간 동안 건조시켜 수분을 제거하였다. 건조된 덩어리를 분쇄하여 70mesh의 체를 통과시킨 다음 이 분말을 도가니에 넣어 1250℃

에서 3시간 소성하였다. 이것을 다시 습식 ball milling 방법을 사용하여 2시간 동안 분쇄하였다. 분쇄한 시료는 항온건조기에서 110℃로 충분히 건조시켜 준비하였다. 이 준비된 시료는 체로 쳐서 38 $\mu$ m~58 $\mu$ m크기의 분말로 선별하여 사용하였다.

#### 세라믹의 무우에 대한 생리활성측정

세라믹분말이 식물생장을 촉진시키는지 알아보기 위하여 우선 무씨 발아와 생장에 미치는 영향을 검토기로 하였다. 먼저 직경 10cm인 배양접시에 솜을 얇게 깔고 나서 그 위에 세라믹분말 1g을 고르게 뿌린 다음 준비된 진주대평무씨(서울종묘:No VR-To-14) 20개씩 무게를 칭량하여 세라믹분말이 깔려있는 배양접시에 등간격으로 놓은 후 물을 15mL 주었다. 또 다른 하나는 같은 조건에서 세라믹분말만을 제외시켰다. 이 두 가지 배양접시를 30℃로 유지된 항온조에 넣고 무씨에 대한 발아와 생장을 비교하여 관찰하였다.

#### 세라믹의 콩나물에 대한 생리활성측정

일반슈퍼에서 시판되는 콩나물을 구입하여 약 40g씩 무게를 칭량하여 준비한 후 250mL 플라스틱병에 넣고 물을 2/3정도 채운 후 세라믹 30g을 넣은 것과 넣지 않은 것을 실온에서 배양하였다. 이 배양한 콩나물을 72시간 후에 꺼낸 후 무게변화량을 칭량하여 세라믹분말이 콩나물 생장에 미치는 영향을 조사하였다.

#### 시료의 은처리

전항에서 합성된 세라믹분말을 50g정도 마련하여 Wan의 함침법[9,10]에 기록된 대로 질산은 수용액에 넣고 담지시켰다. 질산은 수용액중 질산은의 질량기준 함량은 0.5%, 1.0%, 2.0%로 조정하였으며 은이 세라믹표면에 고르게 흡착되도록

하기 위해 교반기로 교반하면서 24시간 동안 함침시켰다. 이 담지 시킨 세라믹을 110℃에서 2시간 건조시킨 후 다시 도가니에 넣고 350℃에서 4시간 동안 소성하여 은을 표면에 입혔다.

#### 은처리 세라믹의 항균능력 측정

균사체를 형성하는 *R. solani* 균주는 colony수를 세는 방법을 통해서도 항균력에 대한 결과를 구별하기 어려워 PDA고형배지에서 대치 배양시켰다. 먼저 함량별로 은처리된 세라믹분말을 Fig. 2의 a, b 및 c와 같이 직경 1cm정도의 한정된 면상에 집중시켜 0.1g 뿌린 다음 *R. solani* 균주포자를 세라믹이 뿌려지지 않은 면 위에 접종하여 이 균주가 3일 후에 은처리 세라믹 분말이 도포되어 있는 곳 위로 퍼져나가는지를 관찰하였다.

*P. cepacia*는 250mL의 삼각플라스크에 끓은 감자 국물(Potato broth)을 25mL 넣은 후 백금으로 균을 접종시켜 28℃ 진탕배양기에서 배양하였다. 활성이 가장 좋아서 지수성장기에 이른 15시간 후, 이곳에 은 함량을 달리하여 제조한 은처리 세라믹 분말을 0.1g, 0.2g, 0.5g씩 각각 집어넣어 혼제시키고 진탕배양기에서 다시 배양하여 시간별로 각 시료를 100  $\mu$ L씩 채취하였다. 채취한 시료는 다시 멸균증류수로 105배 희석한 후 PDA 고형배지에 접종하여 그 위에 나타난 colony의 수를 세어서 배양액 1mL 속에 살아있는 균의 수로 환산하였다.

### 결과 및 고찰

#### 연자성세라믹의 생리활성능력

30℃로 유지된 항온조에서 72시간동안 발아와 성장을 거친 20개의 무 유묘 무계를 비교해 본 결과 세라믹을 처리한 곳이 처리한 하지 않은 것보다 발아율이 좋

음을 보여주었다. 이는 한[2]이 연구하였던 베타유묘의 발아시험에서 세라믹 처리구의 초장의 길이가 무처리구에 비해 최고19.8%까지 더 증가한 것처럼 무씨 유묘의 무게변화율도 세라믹을 처리하지 않은 곳은 72시간동안 1.2835g증가한 반면 세라믹 처리한 곳은 1.5936g이 증가함을 보여주었다. 이 무는 72시간에 세라믹분말이 없는 상태에서 자란 무 유묘에 비하여 24.0(±1%)의 성장촉진효과를 나타내었다. 콩나물도 무씨의 발아와 마찬가지로 세라믹을 첨가하여 배양한 쪽이 5.1%이상의 성장률을 나타내었다.(Fig. 1)

실험에 사용된 은처리 세라믹 분말에 함유된 은함량을 SEM(일본사모델(Jeol), 840A)에 Electronic Diffraction X-ray (JXA-840, 20keV)장비를 부착하여 분석한 결과 Table 1과 같이 담지액의 약 60% 정도로 담지된 것을 알 수 있었다.

Table 1. Silver contents of ceramic powder measured by Electronic Diffraction X-ray.(JXA-840, 20keV)

Weight percent of silver nitrate in the solution impregnated	Weight percent of silver in ceramic powder after furnace cure at 350°C
0.5	0.34
1.0	0.58
2.0	1.23

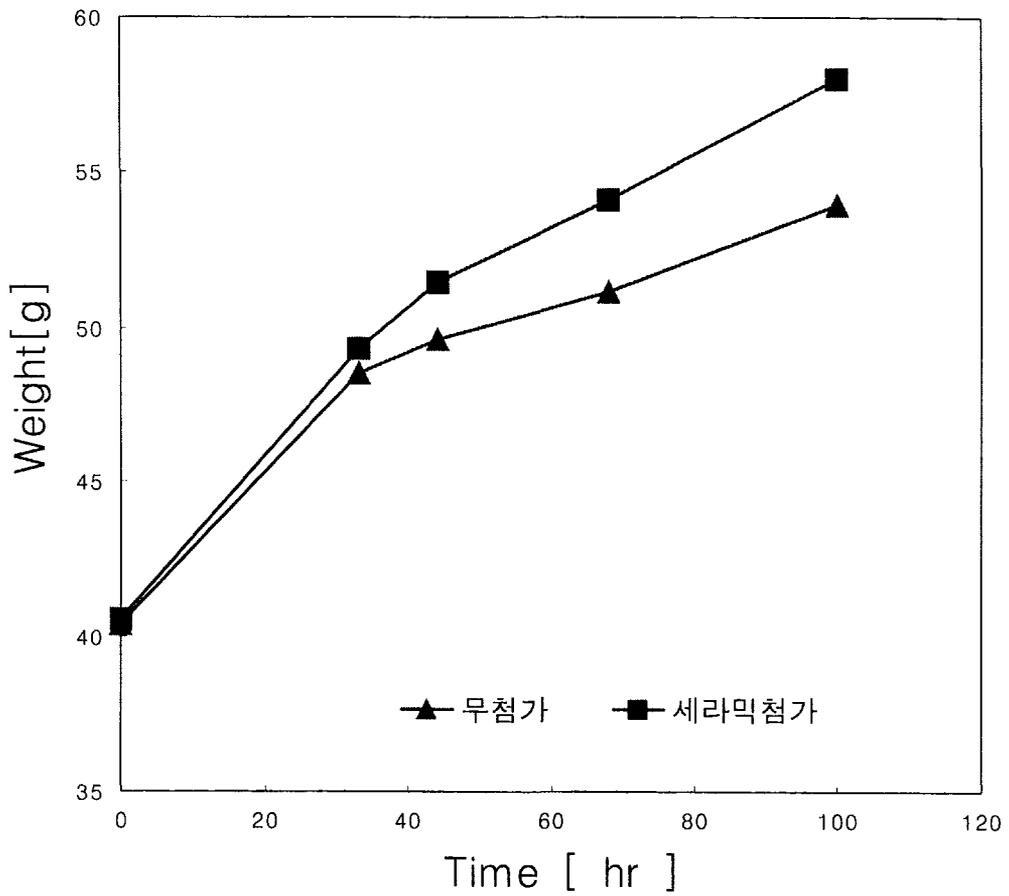


Figure 1. The weight changes of soy bean sprouts along with time in 250ml plastic bottles.

Upper dotted line .... designate promoted growth with ceramic powder  
 Lower real line \_\_\_\_ presents unpromoted growth with controlled state

## 항균능력

Fig. 2 a, b, c는 이 은 입힌 세라믹분말이 *R. solani* 균주에 대해 항균능력이 있음을 보여준다. 0.5% 질산은수용액에 담지시켰던 세라믹 위로는 균사가 퍼져가고 있었는데 반해(Fig. 2. a), 1.0%와, 2.0% 질산은 용액에 담지시켰던 세라믹분말은 세라믹 분말 주위와 *R. solani*균주 사이에 명확한 경계면이 나타나는 것으로 보아(Fig. 2. b, c) 1.0% 질산은 농도이상에서 처리되었던 세라믹 분말이 항균능력이 있음을 알 수 있었다.

*P. cepacia*는 은처리 세라믹분말과 함께 진탕 배양시키면, 이 세라믹분말이 처리되었던 질산은용액의 농도와 배양액 속에 있는 이 세라믹분말의 무게비율에 비례하여, 그 수가 시간경과에 따라 감소하였다.(Fig. 3. a, b, c) Fig. 3. a, b 및 c는 각기 세라믹 0.1, 0.2, 및 0.5g이 배양액 25mL에 혼재한 상태에서 시간경과를 따라 변하는 배양액 1mL당 살아남은 *P. cepacia* 균체수를 도시한 그림들이다. a, b, c 세 그림 모두 세라믹에 입혔던 은의 함량이 많았을수록 균체수가 더욱 감소하고 있어서, 은의 길항효과가 뚜렷이 인정된다. Fig. 3. a는 배양액에 대한 세라믹 중량비가  $4 \times 10^{-3}$ g/mL 일때의 *P. cepacia*균체수의 변화로서, 0.5% 질산은 수용액에 담구었던 세라믹 혼재 배양액에서는 시간당 1.5%씩 그 수가 감소하고 있는데 반해, 1%에서는 시간당 2.4%, 또 2%에서는 4.5%씩 줄어들어서, 담지되었던 질산은 수용액의 농도에 비례하여 그 수가 감소하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 3. b는 세라믹분말  $8 \times 10^{-3}$ g/mL이 혼재하는 경우로서 앞의 경향과 같으나 그 감소정도가 조금 심하다. Fig. 3. c와 같이 2%질산은 수용액에서 처리된 세라믹 분말은  $20 \times 10^{-3}$ g/mL 농도면 5시간내에 모두 *P. cepacia*균을 사멸시키는 능력이 있다.

## 은처리한 생리활성세라믹의 생리활성결과

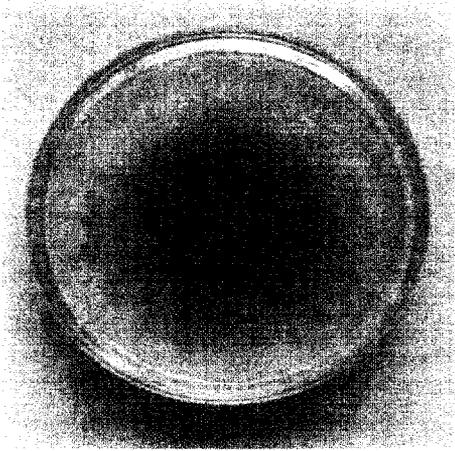
은처리한 세라믹분말로 무씨를 발아시킨 결과는 Table 2와 같다. 이 도표

에서 비교지수(relative index)란 최종무게/초기무게로서 1%와 2% 질산은수 용액에 은처리한 세라믹분말이 무씨의 발아에 생장을 상당히 촉진시켜서 1% 질산은수용액에 처리된 세라믹의 경우에는 72시간 동안에 36.9%나 촉진시켰다. 이러한 증가율은 은처리 하지 않은 세라믹분말로 키웠던 증가율 24%에 비해 약 13%나 더 증가시킨 것 이외에도, 무씨 유묘의 뿌리 모습이 훨씬 건강하고 길어서 건강한 무로 성장 할 수 있는 가능성을 육안으로 확인 할 수 있었다.

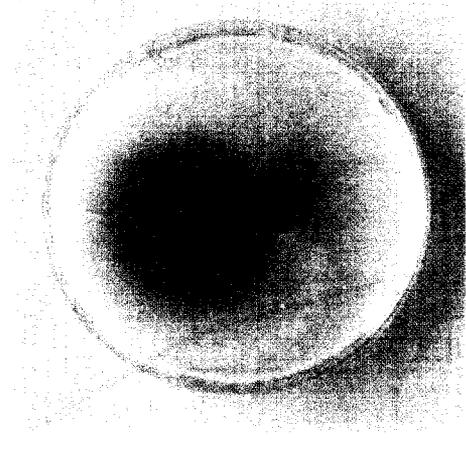
Table 2. Weight changes of radish seeds grown on Petri dishes containing different ceramic powders impregnated at different concentrations of silver nitrate solution.

weight(g)	a	b	c	d	e
Initial	0.2534	0.2548	0.2578	0.2556	0.252
After 72hrs	1.1434	1.4269	1.4519	1.5783	1.5089
Relative index	4.5122	5.5991	5.6322	6.1752	5.9876

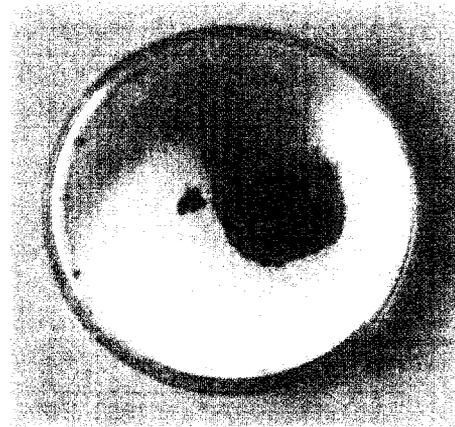
- a) without ceramic
- b) with ceramic powders without AgNO<sub>3</sub>
- c) with ceramic powders impregnated at 0.5% AgNO<sub>3</sub> solution
- d) with ceramic powders impregnated at 1.0% AgNO<sub>3</sub> solution
- e) with ceramic powders impregnated at 2.0% AgNO<sub>3</sub> solution



(a)



(b)



(c)

Figure 2. Biocontrol activity of silver coated ceramic powders impregnated at different concentration in silver nitrate solution against *R. solani*

(a) 0.5wt%

(b) 1.0 wt%

(c) 2.0 wt%

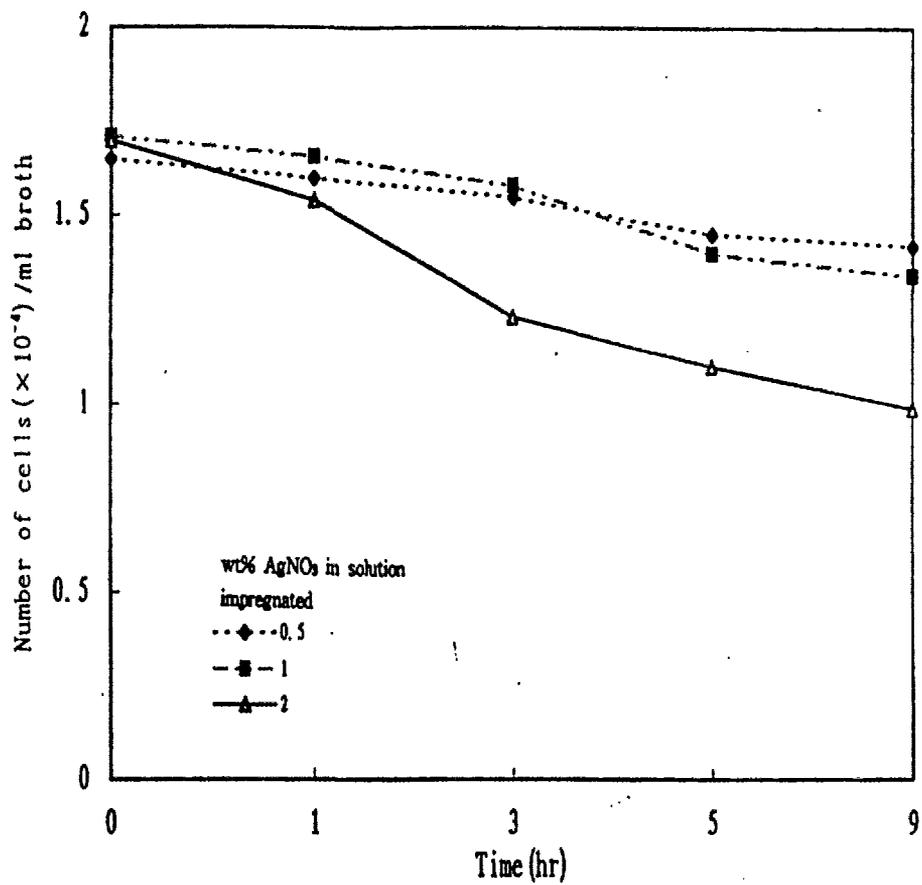


Figure 3 (a) Population change of *P. cepacia*. The ceramic concentration was  $4 \times 10^3$  g-ceramic/mL -broth

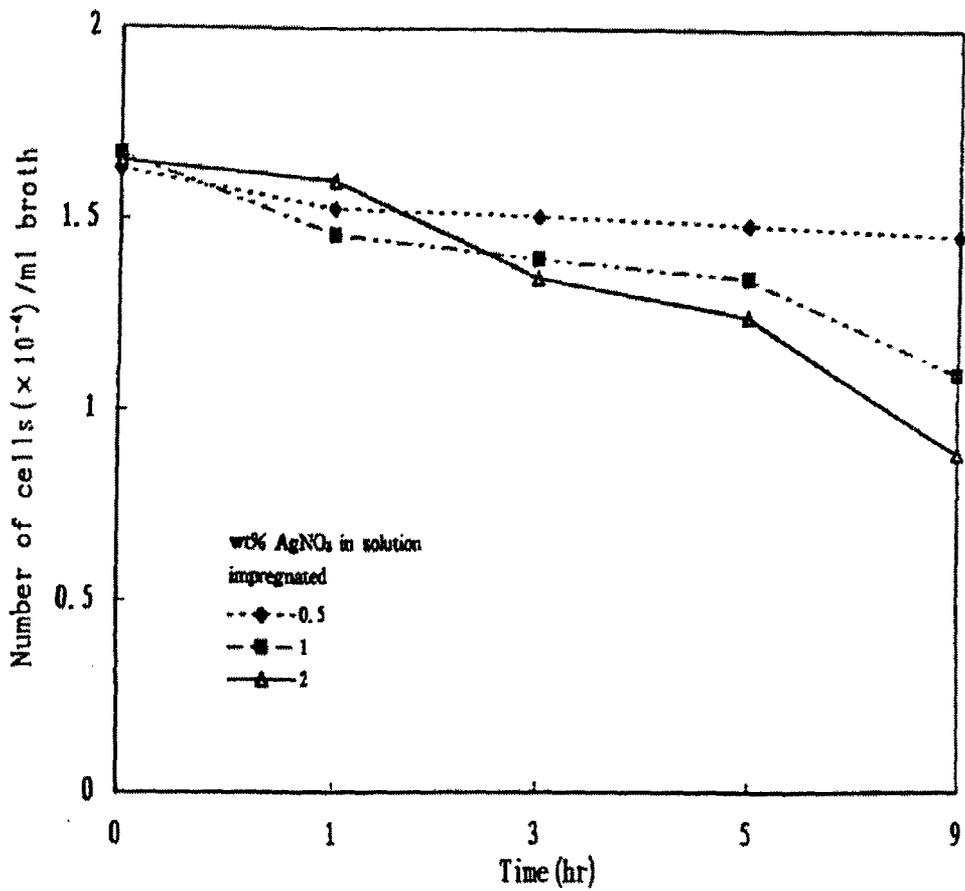


Figure 3(b) Population change of *P. cepacia*. The ceramic concentration was  $8 \times 10^{-3}$  g-ceramic/ml L-broth(b)

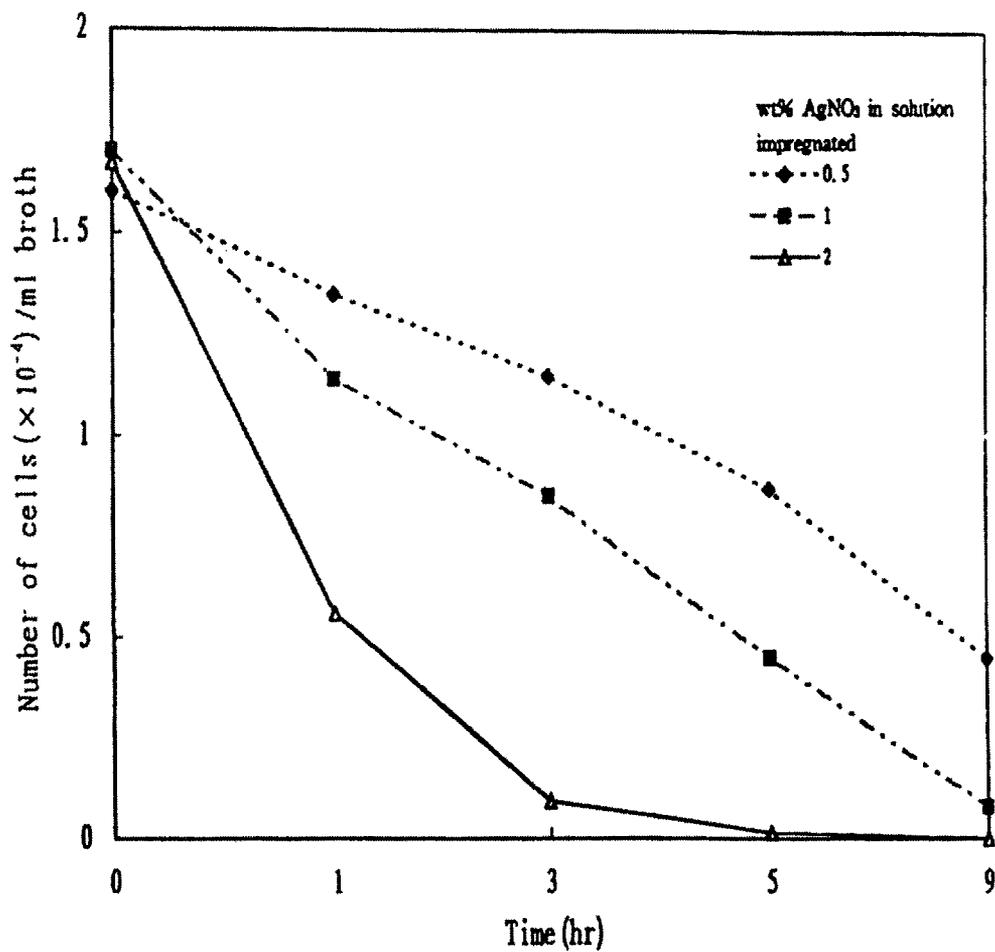


Figure 3. (c) Population change of *P. cepacia*. The ceramic concentration was  $20 \times 10^{-3}$  g-ceramic/m L -broth

## 참고문헌

- [1] 韓忠洙 (1990), 遠赤外線による農産物の乾燥に関する研究, 博士學位論文, 日本北海道大學.
- [2] 한충수, 이철원, 손석용 (1995), 세라믹의 상토혼합에 의한 벼 幼苗의 성장효과, 한일원적외선 심포지움, 49.
- [3] 정순주 (1992), 根圈의 바이오세라믹 處理가 養液栽培 오이의 生育 및 收量에 미치는 影響, 전남대학교 논문집37편, 59.
- [4] 정순주 (1992), Bioceramic의 濃度別 處理가 상추와 토마토의 發芽에 미치는 影響, 전남대학교 논문집37편, 67.
- [5] Richard C. Tilton, Bernard Rosenberg (1977), Reversal of the Silver Inhibition of Microorganism by Agar, *Appl. Environ. Microbiol.*, **35**(6), 1116.
- [6] A. Oya, M. Kimura, T. Sugo, A. Katakai (1994), Antibacterial Activated Carbon Fiber Derived From Methyl Methacrylate-Grafted Phenolic Resin Fiber, *Carbon*, **32**(1), 107.
- [7] S. Ohashi, K. Yamamoto, M. Aono, T. Kobuko, I. Yamachi (1995), Antibacterial activity of silver ions implanted into SiO<sub>2</sub> filler, *J. Dent. Res.*, **74**(3), 968.
- [8] Okutani (1986), フェライト, 丸養株式會社.
- [9] Wan. S.W. (1953), Impregnation method, *Ind. & Eng. Chem.*, **45**, 234.
- [10] 유의연 (1981), “은축매상에서 에틸렌의 산화반응”, 박사학위논문, 한양대학교.

## 제 4 절 고분자 필름의 기체투과도와 용해도측정 장치 개발

본 절에서는 제 1 절부터 제 3 절까지에 정리된 생리 활성 세라믹 입자를 LDPE 포장용 필름에 충전시켰을 때 그 포장 필름이 갖는 기체 투과도에 따라 포장 필름 내에 보관되는 농산물이 달라질 것을 예상하여 그 기체 투과도와 기체가 고분자 필름에 녹아 들어가는 정도를 측정하는 장치를 개발하였다.

### 서 론

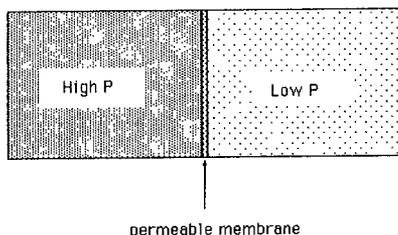
산소나 이산화탄소 같은 투과성기체가 폴리에틸렌 같은 고분자막을 투과하는 속도를 예측할 수 있으면 포장필름 내에서 일어나는 과채류 호흡과 더불어 포장재 내의 기체조성을 파악할 수 있게 된다. 조성이 파악되면, 그 조성 하에서 변화되는 과채류들의 변화속도를 예측할 수 있게되어 나아가서는 선도유지에 필요한 포장필름이나 용기를 설계하는 것이 가능해진다. 따라서 이러한 설계를 이룩하기 위한 초석을 마련하고자 기체투과에 관한 예측모델과 그 모델에 필요한 변수들을 측정할 수 있는 측정 장치를 개발해야 한다.

지금까지 알려진 기체 투과 과정은 투과도라고 단어로 요약되어왔고, 이 투과도라는 항은 일반적으로 용해도와 확산계수의 곱으로 생각하여 간략화하고 누구나 이 값을 추산하려 하였다. 그러나, 이 발상은 원래 기체 투과가 일정한 속도로 변함없이 일어나는 상태, 즉, 정상상태에서만 성립하므로 실제로 과채류가 포장내부에 있는 경우에는 그 내용물이 신선한 상태로 있는 한, 항상 그 안에 있는 기체조성은 변하게 되어 있어서 정상상태가 아닌 비정상상태에 놓이게 된다. 이러한 비정상상태에서는 기체투과는 용해도라는 값이 일정한 것이 아니라 매 순간마다 변하기 때문에 통상적으로 쓰는 투과도를 사용하는 것은 불합리한 결과를 초래하게 된다. 따라서 이러한 문제를 근본적으로 해결하려면 비정상상태에 합당한 수학적 모형을 고안해야만 한다. 따라서 이 절에서는 비정상상태에서 일어나는 기체투과모델을 생각

하여 수학적으로 그 관계를 유도하여 정리하고 정리된 식을 검토하여 수학적인 해를 얻는 것과 함께 이 해를 얻는데 필요한 측정 장치를 개발코자 하였다.

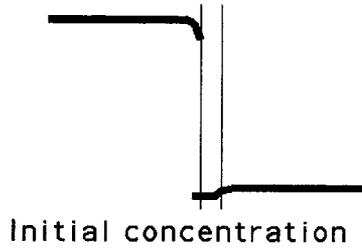
## 이 론

비정상상태에서 일어나는 기체투과 현상은 투과막을 사이에 둔 좌우 두개로 나뉘어진 원통을 가상하여 아래 그림을 참고로 하여 정리 할 수 있다. 좌우 양쪽으로 나뉜 통에 시각이 0시점인 처음에는 좌측이 고압측이고 우측이 저압측으로 나뉘어져 있었다고 가정하면,

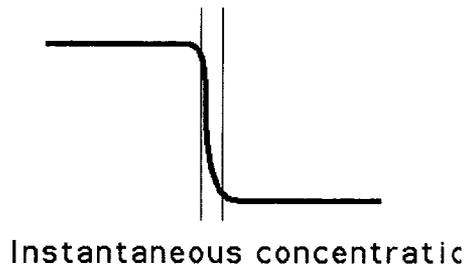


### Unsteady state permeation

이 두개의 공간에는 똑같은 기체, 예를 들면 산소 또는 이산화탄소가 좌우에 각각 10몰과 1몰이 있었다는 의미와 같아진다. 투과막은 좌측 안쪽에 가상적으로 전혀 투과성이 없는 가상 차폐막이 가로막고 있어서 좌우측은 서로 단절되어 있었다고 하면, 처음에 존재한 기체성분은 고압측에는 기체가 10몰 있었고, 저압측에는 1몰 있었으며, 좌우 양측 부피가 모두 1리터였다면, 농도는 각각 10몰과 1몰이 된다. 그런데 좌측과 우측에 있는 농도는 막 벽면에서 서로 틀리게 된다(아래 그림 참조). 이것은 고분자막에 스며들어 녹아있는 기체 농도는 자유공간에 있는 농도보다 적을 것이기 때문이다. 이 그림에서 굵은 선이 농도분포이고 세로로 끝은 직선은 투과막인데 앞 그림의 얇은 막을 확대하여 나타낸 모습이다.



이제 어느 한순간에 좌측에 있던 가상 차폐막이 없어졌다고 하면 고압측 기체는 저압측으로 투과되기 시작할 것이다. 투과되기 시작한지 얼마쯤 지나면 이제는 이 순간에 고압측 농도는 낮아졌을 것이고 저압측은 높아져있을 것이므로, 이 닫힌 계는 항상 비정상 상태에서 투과되는 전형적인 모형이 된다(아래 그림 참조).



우측에 있는 공간을 달리 생각하면 왼쪽 통 속에 있는 그 기체를 소모하는 물체로도 생각할 수 있어서 마치 포장필름 속에서 과일이 산소를 소모하는 현상과도 견줄 수 있는 경우가 되기도 한다. 물론 과일이라면 산소를 마시고 이산화탄소를 내놓지만 복잡하면 문제가 까다로워지므로 우선은 이런 단순한 가정에서 출발해 보기로 한다. 이 단순한 현상을 수학적으로 표시하면 다음과 같이 묘사된다.

고압측 기체는 우측 투과막으로 이동하는데 그 이동속도는 투과막 표면에 흡착되는 속도와 같다.

$$-V_h \frac{\partial C_{b,h}}{\partial t} = A_h r_{AD} \quad (1)$$

여기서  $A_h$ 는 투과막의 표면적이고,  $r_{AD}$ 는 단위 시간당 필름 표면 단위 면적에 흡착되는 기체성분의 몰수 즉, 순 표면흡착속도이다. 순표면 흡착속도는 식 (2)와 같이 흡착되는 속도와 탈착되는 속도의 차로 표현된다.

$$r_{AD} = r_{ads} - r_{dsp} \quad (2)$$

또한 흡착속도는 공간속에 있는 기체성분이 많으면 빨라질 것이고, 동시에 투과막 표면에 빈자리가 많으면 더욱 빨리 흡착될 것이라는 가정하에 다음 식으로 표현된다.

$$r_{ads} = k^+ C_b C_{i, \max} \left[ 1 - \frac{C_i}{C_{i, \max}} \right] \quad (3)$$

탈착속도는 공간속 기체농도에는 반비례할 것이고 표면에 흡착된 기체가 많을수록 증가할 것이다.

$$r_{dsp} = k^- \frac{C_i}{C_b} \quad (4)$$

투과막 우측 표면에서도 같은 원리로 순 흡착 또는 탈착이 일어날 것이므로, 위 식 (2)는 좌우측 모두에 적용되는 식이다. 위 식(3)과 (4)에서 는 각각 공간 속 기체농도와 투과막 계면 기체농도를 나타내며, 는 표면에 최대 존재할 수 있는 기체농도이다.

그렇다면 투과막 속에서는 어떤 원리로 투과가 일어날까? 만일에 그 막이 아주 조밀하여 분자가 자유운동을 해서 빠져나가지 못할만한 좁은 공간이라면 투과는 거의 일어날수가 없다. 그러나 일반적으로 고분자막은 기체가 지날만한 충분한 공간이 있으므로 기체는 자유운동 즉, 분자운동을 하면서 이동해 나아가게 된다. 이때 순수하게 이동하는 방향은 농도가 높은데서 낮은 곳으로 이동하게 되는데 이러한 현상을 확산이동이라고 하므로 다음과 같은 확산법칙이 적용된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

여기서 D는 확산계수이다. 이 식과 우측 저압부에서 변화하는 기체농도를 지배하는 식(1)에 첨자만 변형한 식 (6) 이 식(1)과 함께 투과도를 지배하는 지배방정식이다.

$$-V_i \frac{\partial C_{b,i}}{\partial t} = A_t r_{AD} \quad (6)$$

왼쪽 통속에 있는 특정 기체의 분자수, 그리고 투과막 내에 있는 그 기체의 분자수, 또한 오른 쪽 통 속에 있는 모든 기체들의 분자수는 원래 처음에 있던 양들과 변함이 없어야 하므로 다음 질량보존의 법칙을 만족시켜야한다..

$$V_h C_{b,h} + \int_0^L C_i A dx + V_l C_{b,l} = V_h C_{b,h}(0) + V_l C_{b,l}(0) \quad (7)$$

따라서, 이 모든 식을 만족하는 수학적인 답을 얻는 것은 불가능하므로 이 문제는 컴퓨터모사를 통해 해결해야 만 하였다. 또한 이 이론을 뒷받침할 실험 데이터를 얻으려면, 기존에 이용되는 기체 투과도 측정 장비로는 이렇게 비정상 상태로, 즉 시시각각으로 변화하는 기체 투과 속도를 사용하는 것이 불가능하므로 별도의 투과도 측정 장치를 제작하여 사용하였다.

#### 측정장치

투과도 측정장치는 ASTM(D1434-81)에 규정된 바를 참고로하여 별도로 제작하였다, Fig. 1에 이 장치 개략도를 그렸다. 그림 중앙에 있는 굵고 진한 커다란 통은 항온조이며 순환 물 펌프를 통해 이 항온조로 온도가 일정하게 조절된 물이 순환된다. 그 항온조 중심부에 기다란 스텐레스 작은 원통이 놓여 있으며, 이 통이 위 이론 부분에서 설명했던 투과통(permeation cell)이다. 이 투과통 허리부위에는 투과도를 측정할 필름을 놓을 수 있는 턱진 부분이 있다. 이 부분은 마치 파이프 연결부인 요철 프렌지 모양을 하여 그 턱에 필름을 조심스레 올려놓고 상부 덮개를 가만

히 올려놓은 다음, 위에서 조이는 핸들로 조이면 상하부가 밀착하면서 상하부는 서로 격리되게 된다. 이 투과통 상하부로는 이산화탄소나 산소 등 투과도를 측정하려는 기체가 흡인 제거되거나 또는 가압 송입될 수 있는 스텐레스 파이프가 각각 연결되어 있어서 언제라도 원하는 때에 기체를 넣거나 제거할 수 있도록 하였다. 필름을 올려놓더라도 상부 압력이 높을 경우에는 필름이 압력차로 인해 찢어지거나 파손 될 염려가 있으므로 필름 장착용 집(film holder)를 스텐레스 판에 구멍을 뚫어 필름 상하부에 압력 보호막이 되도록 하였고, 또한 holder에 뚫어놓은 작은 구멍들 사이로 필름이 들어나는 것을 방지하도록 필름 아래 위로는 필터페퍼를 덧대어 필름이 파손되는 것을 보호하였다. 투과통 상하부에는 각 부위 내부 압력을 측정할 수 있는 압력 감지자(sensor, (미국 Omega사 제품 압력센서 모델 PX26-030GV))로 연결되는 가느다란 스텐레스 튜우브가 붙어있다. 이 튜우브 끝단에는 S1, S2로 표시된 sensor가 있으며 이 센서의 압력신호는 전류신호로 바뀌어 컴퓨터 아날로그 입력 단자로 신호가 들어가도록 회로를 설계하였다. 투과통에 연결된 튜우브는 중간 부위에 유니온(union joint)이 있어서 투과통에 필름을 장착할 때는 이 튜우브들과 분리할 수 있도록 마련하였다. 이 그림 오른쪽 상부에 VP라고 표시된 것은 확산 진공 펌프로서 고진공으로 투과통 내 기체를 제거할 수 있는 것이라야만 한다. 특히 수분 등이 조금이라도 있으면 필름 표면에 기공이 막힐 우려가 있으므로 특별한 주의가 필요하다.

이 장치를 운전하려면 먼저 측정코자하는 필름을 무수 데시케타 속에서 1일간 건조시킨다. 다음에 측정이 시작되기 2시간 전에 이 장치 항온조에 원하는 측정온도가 유지되도록 수류 펌프와 항온 장비를 돌린다. 컴퓨터에서 온도가 다다른 것과 다다른 온도가 변하지 않고 유지되는 것을 확인하고 나서, 유니온을 풀어 투과통을 재빨리 꺼내어 상하를 조임 핸들을 돌려 풀어 분리한다. 분리한 투과통 하부에 있는 스텐레스 판 하부 holder에는 역시 건조된 여과지(이 여과지도 미리 턱에 맞게

원형으로 올려 놓았던 것이어야 한다.)를 핀셋으로 올려놓는다. 이제 데시케타에 있는 원형으로 투과통 걸쇠턱에 맞게 도려진 필름을 핀셋으로 꺼내어 조심스럽게 필터 페퍼 위에 가만히 올려놓는다. 그 위에 윗 덮개 holder를 놓고 구 위로 다시 위 투과통 덮개를 놓는다. 그리고 마지막으로 조임 핸들로 조여 상하부가 필름을 통하지 않고는 서로 격리되게 닫는다.

### 실험방법

필름의 기체투과도를 실험하기 위해서는 먼저, 상부셀과 하부셀 사이에 필름을 정확히 장착하고, 손잡이형 볼트를 조작하여 완전히 밀폐시킨 후, 일정한 온도를 유지하고 있는 항온조에 담군다. 일정한 온도가 유지되면, 진공펌프를 사용하여 상부와 하부셀이 진공이 되도록 하는데 이때 보통 압력이 0.001atm 정도에서 진공이라 가정하였다. 일정시간이 지날 동안 진공도가 정상상태에 머무는 것을 확인한 다음 상부셀에 일정압력의 기체를 순간적으로 주입시켜 투과실험을 시작한다. 이때 변화되는 상부와 하부의 압력은 압력 센서에서 나오는 전압신호를 변환시켜 컴퓨터에 저장하여 투과도계산에 사용하였다. 여기에서 사용하는 기체는 산소, 이산화탄소, 질소, 에틸렌 가스이며, 온도는 일정하게 유지하였다.

### 측정 결과

저압측 하부셀에서 변화하는 압력이 Fig. 2에 나타나 있다. 이 변화는 초기에 진공상태였던 상하부 투과통에 상부에 산소를 넣어준 후에 변화하는 모습이다. 이 모습은 표시 단위가 분당으로 되어 있어서 일견 보기에는 순간적으로 압력이 올라간 것 같이 보이지만 이 그림의 시작시각 근처를 확대하여 자세히 보면 또한 하부로 투과된 기체의 압력변화 초기부분을 확대하여 그려보면 Fig. 3으로 초기에 어떻게 압력이 변화하고 있는지를 잘 나타내 주고 있다.

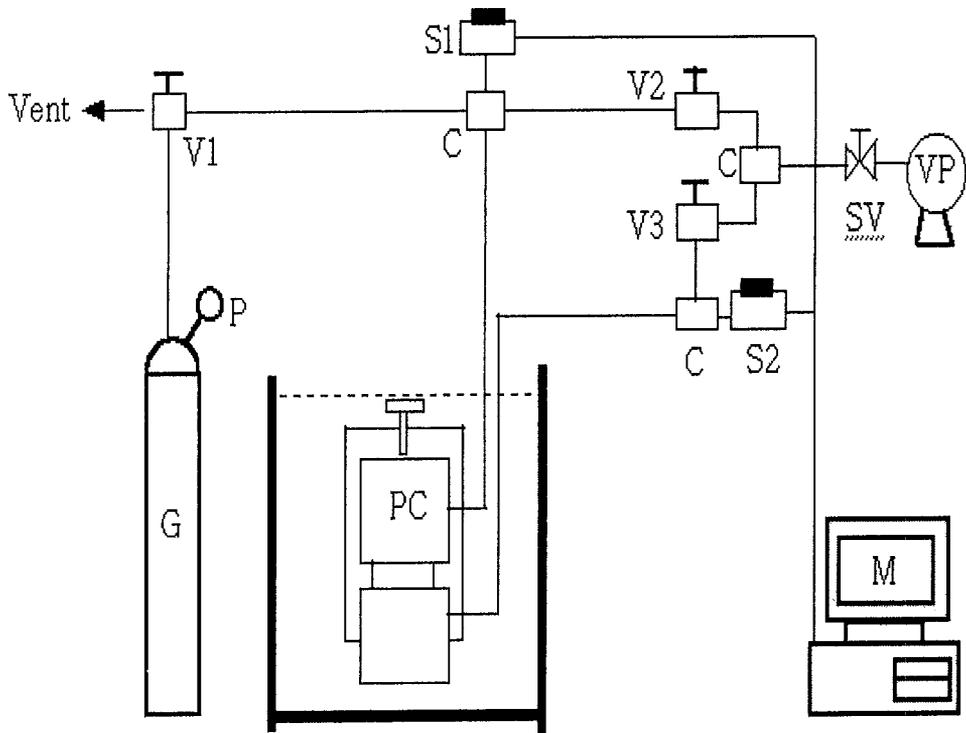


Figure 1. Schematic diagram of a gas permeability measuring apparatus

C: tube	G: gas bomb	M: monitoring system
P: pressure gage	PC : permeation cell	
S1, S2: perssure sensor	SV: screw valve	
V1, V2, V3: valve	VP : vacuum pump	

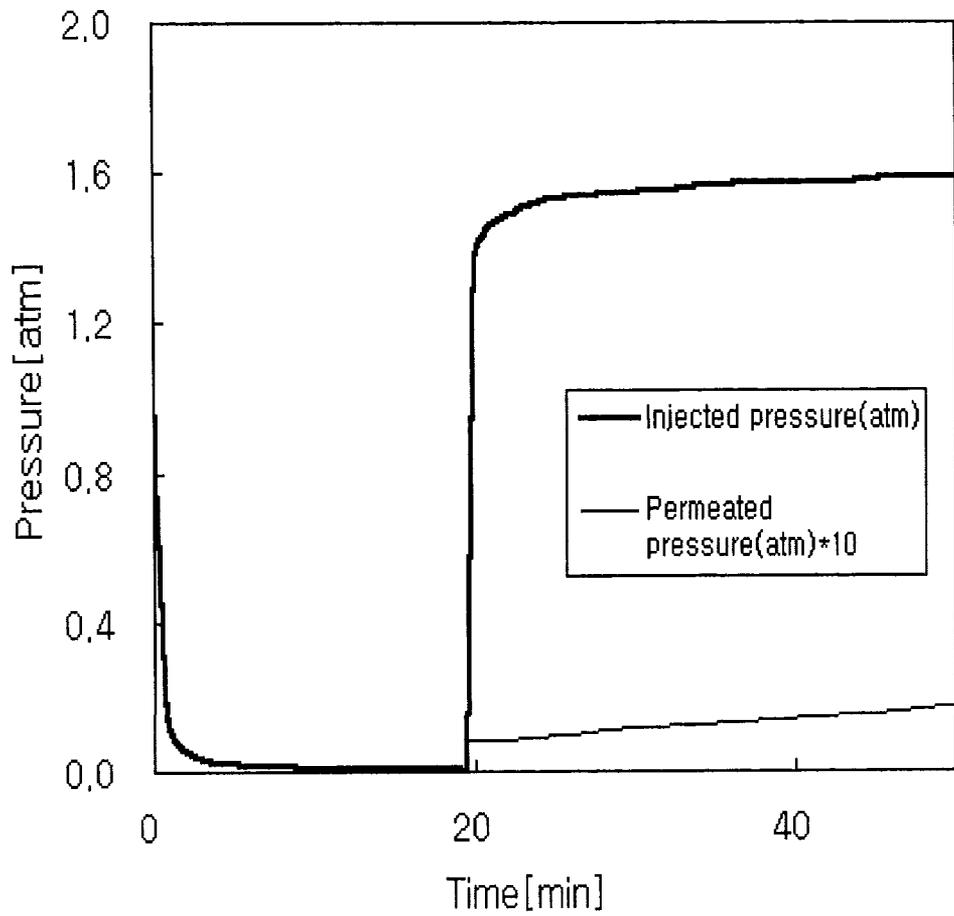


Figure 2. Pressure response of permeability cell for a gas at 20°C

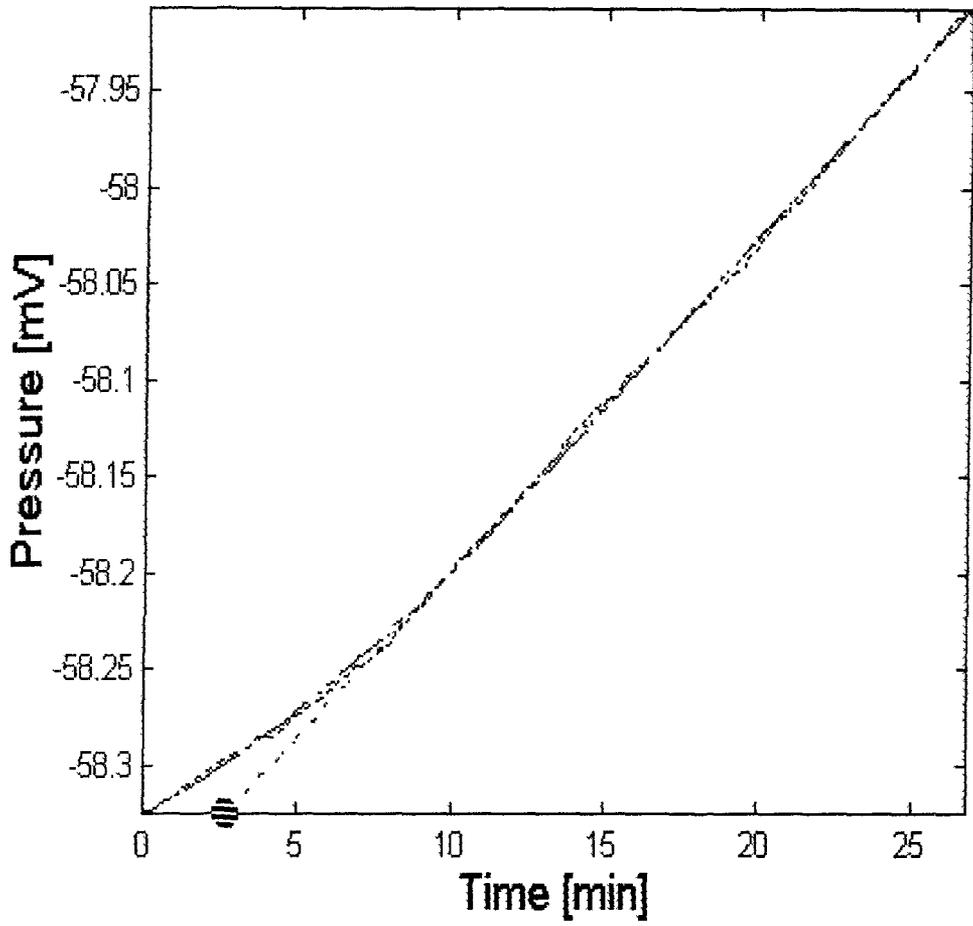


Figure 3. Permeated pressure response at under cell for a gas in a films at 20°C.

## 컴퓨터 모사

컴퓨터 모사는 실측한 자료를 토대로 하여 이루어진다. 즉 컴퓨터가 예측한 값대로 실제 투과가 일어나는지를 알아보아야 한다. 그러려면 위 식들이 원천적으로 가지고 있는 매개변수들을 알아야 컴퓨터에게 계산을 시킬 수가 있다. 위 식들이 갖고있는  $k^+$ ,  $k^-$ ,  $C_{i,max}$  그리고  $D$ , 4개의 매개변수(parameters)를 모른 채로 풀게 할 수는 없으므로 우선 각 매개 변수들을 추산하였다.

만약에 공간내 기체가 막표면에 충분히 많이 있다면, 흡착속도와 탈착속도는 같아져서 더이상 흡착이나 탈착이 일어나지 않는 평형상태에 이르게 된다. 이때에는 식 (3)과 (4)는 같은 속도를 가지므로 서로 같다. 식 (3)과 (4)를 같다고 놓으면 속도상수  $k^+$ 에 대한  $k^-$ 의 비 즉 평형정수는 다음과 같다.

$$K = \frac{k^-}{k^+} = \frac{C_b^2 (C_{i,max} - C_i^E)}{C_i^E} \quad (8)$$

여기서  $C_i^E$ 는 공간속 기체농도에 따라 달라지는 평형 표면 농도이고  $C_{i,max}$ 는 막표면이 최대로 흡착할 수 있는 최대 표면농도로서 공간내 기체가 아주 높은 농도를 가져서 더 이상 표면에 흡착할 수 없는 상태일 때의 농도이다. 실제로 이 값을 평형측정 실험으로부터 결정하기는 어려우므로 이 값과 평형정수  $K$ 를 동시에 미지수로 놓고 평형 측정실험자료로부터 비선형회귀분석법에 의해 구하는 방법을 이용하였다.

여기서 구한  $K$ 와  $C_{i,max}$ 는 앞에서 언급한 4개의 미지수를 2개로 줄여준다. 나머지 2개의 미지수중에서 확산계수는 정상상태 가정을 이용하여 실험으로부터 구할 수 있다.

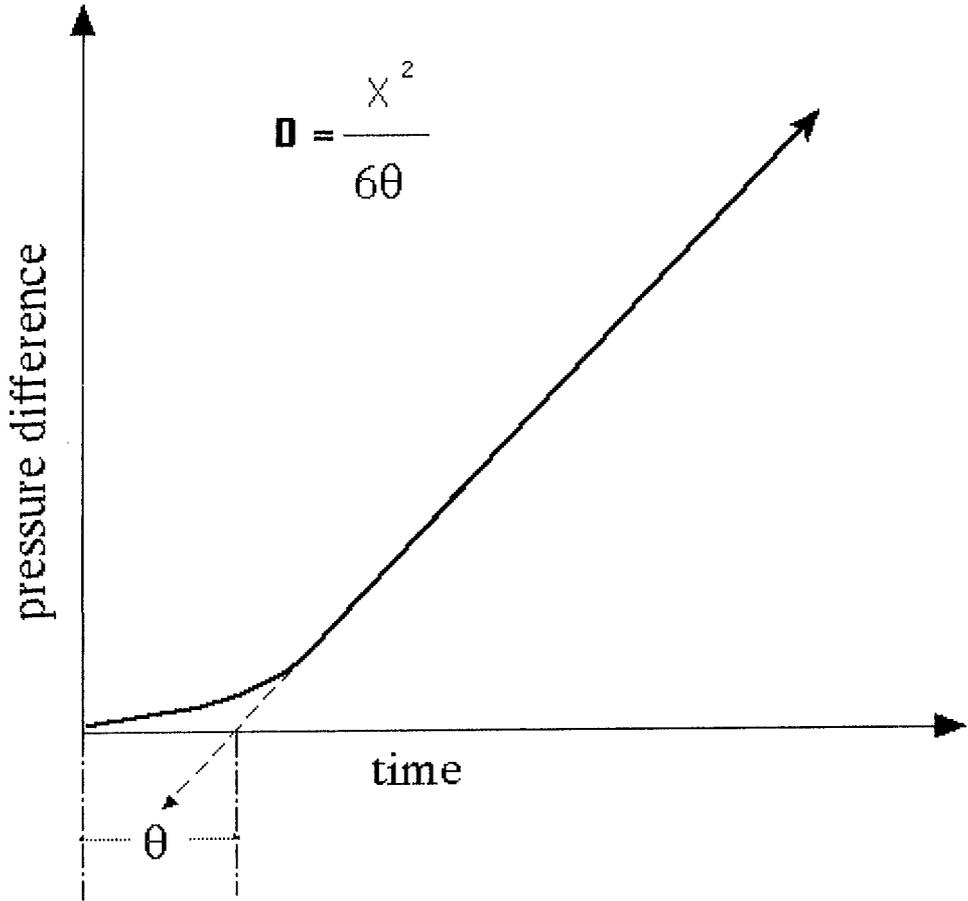


Figure 4. Diffusivity estimation from permeation data.

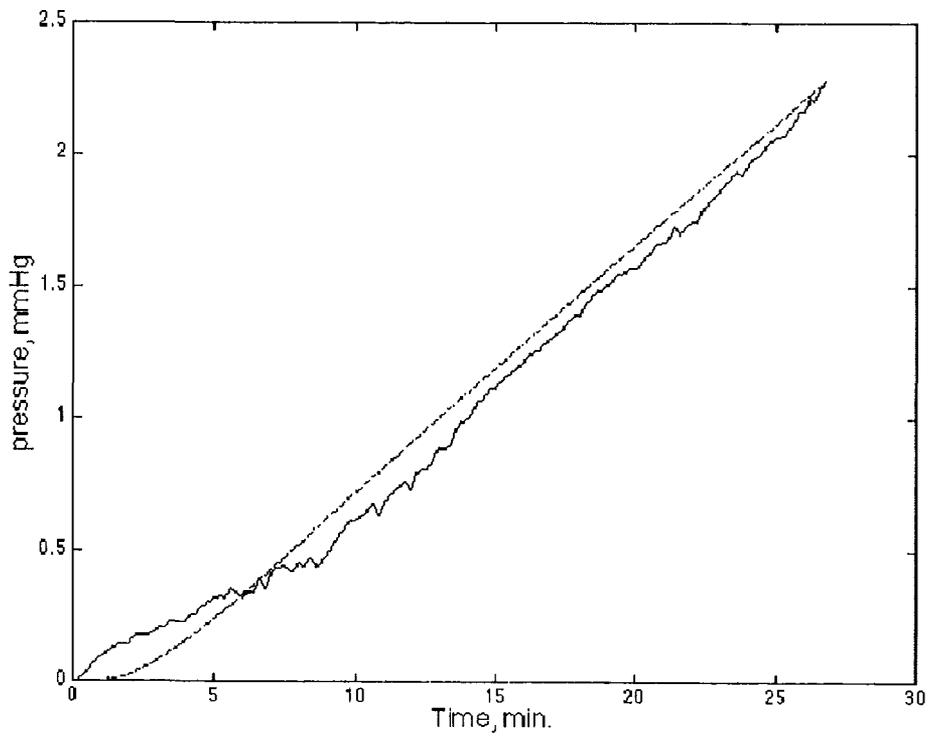


Figure 5. Computer simulation of ethylene permeation

Fig. 4는 이렇게 D를 추산하는 과정을 보여주고 있다(구체적인 설명과 유도과정은 참고문헌을 보시오).[1] 상하부 압력차를 시간 경과에 따라 연속 측정하면 이 그림과 같은 곡선을 얻게된다. 이 곡선은 초기에는 기울기가 완만하다가 정상상태에 이르면 다시 직선이 되면서 기울기가 가파라지는데 정상상태 이론에 의하면 이 직선과 시간축이 만나는 시각  $q$  는 확산계수 D와 그림에서 보이는 관계가 성립한다는 것이므로 이로부터 D를 추산할 수가 있다. 따라서 미지수는 정방향 흡착속도상수  $k'$ 만 남게된다. 한개의 미지수를 결정하는 것은 그리 어렵지 않다. 위의 편미분 방정식을 풀 때 식(4)에 나오는  $k^-$ 를 K와  $k^+$ 의 함수로 만들어서 풀면 이제는 미지수 한 개만의 편미분 방정식 계가 되어 가정한  $k^+$ 에 대해 편미방을 컴퓨터로 풀고 실험값들과 비교한 다음 상대오차가 최소로 되는 최적화기법을 이용하면 쉽게 해결된다.[1]

이 문제를 푸는 알고리즘은 유한 차분법(FDM)을 이용하였다. 주어진 경계조건인 식(1)과 식(6)을 필름내 확산식 (5)와 연립하여 아주 미소한 시간동안의 변화를 Euler방법으로 풀어 본 다음 음함수법 Euler로 다시 계산하고 서로 일치하지 않으면 시간 증분을 줄이는 방법으로 적분을 수행하였다. 이렇게 적분된 각 지점의 농도들은 질량보존의 법칙인 식(7)에 대입하여 일치하지 않으면 다시 시간증분을 줄이면서 다시 적분을 반복하여 실험값과 비교하고 그 잔여 차이의 제곱합(Residual sum of square, RSS)을 구한 다음 가상했던  $k^+$ 값을 늘려보아 RSS가 감소하면 더이상 줄어들지 않을 때까지 반복하여 계산하였다.

#### 컴퓨터 모사결과와 실험결과 비교

Fig. 5 에 위의 알고리즘으로 계산된 투과곡선과 실제로 에틸렌 기체를 사용해서 측정된 곡선을 비교하였다. 실측한 곡선인 실선은 상당한 혼선을 나타내는데 반해 컴퓨터 모사한 그림은 깨끗한 모습이다. 이러한 그림은 초기에 나타나는 비정상상태를 잘 묘사해주고 있어서 앞으로 과채류 호흡을 예측하는 데 중요한 역할을 할

것으로 판단된다.

#### 참고 문헌

- [1] 류동완, “세라믹 함유 저밀도 폴리에틸렌 포장필름의 기체투과 모델”, 박사학위 논문. 전남대학교(1998)
- [2] ASTM D 1434-82, “Standard method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting”
- [3] ASTM D 3985-81, “Water vapor permeability of packages by cycle method”
- [4] J.K. Mitchell, J. Roy Inst., 2, 101(1831)
- [5] A.A. Fick, Physic Chem., 40, 59(1855)
- [6] H. Graham, Phil. Mag., 32, 401(1866)

## 제 5 절 기체 용해도 예측모델과 포장재 설계에의 이용 가능성

본 절에서는 제 4 절에 정리된 기체 투과도 측정 장치를 용해도를 결정하는데 이용하는 이론적 배경과 방법을 정리하였다.

#### 서 론

고분자막을 통한 기체의 투과과정은 먼저 기체가 막표면과 접촉하면 그곳에 침투해 들어가게 되는데 이 초기 필름 표면에 붙는 모습을 용해(dissolution)라는 말로 사용하고 있다. 맨 처음이건 중간이건 언제나 기체는 고분자 막 또는 필름에 스며드는데(permeation) 이 과정을 두 단계 즉, 용해와 투과로 나누어 생각한다. 이 두 단계는 때때로 혼란을 야기하기도 한다. 왜냐하면 용해와 확산이 항상 정상 상태 즉 시간은 변해도 항상 그 확산되는 정도가 같으면 이 두 단계를 서로 구별하여

계산할 필요가 없이 두 단계중 어느 한 단계를 지나는 속도만 결정되면 그 속도로 기체는 막 또는 필름을 투과하기 때문이다. 이런 가정을 바탕으로 이론을 정립한 Daynes[1]는 Fick의 제2법칙으로부터 확산계수를 구할 수 있는 Time lag를 유도하였으며, 그 후 Salame[2]는 각종 고분자의 응집 에너지 밀도(Cohesive Energy Density)와 자유체적분율과 관계 지을 수 있는 Permachor값으로부터 산소, 질소, 이산화탄소 등의 투과도를 예측하는 방법을 제안하였다. 이렇게 정해진 투과도라는 매개변수는 일반적으로 용해도와 확산계수의 곱으로 정의되었고, 이 투과도만을 측정하여 기체투과도를 나타내었다. 그러나, 이 발상은 원래 기체 투과가 일정한 속도로 변함없이 일어나는 상태, 즉 정상상태에서만 성립하므로 실제로 과채류가 포장 내부에 있는 경우에는 과채류의 생리대사로 인하여 그 안의 기체조성은 항상 변하게 되어, 비정상상태에 놓이게 된다. 이러한 비정상상태에서는 기체투과는 용해도라는 값이 일정한 것이 아니라 매순간마다 변하기 때문에 통상적으로 쓰는 투과도를 사용하는 것은 불합리한 결과를 초래하게 된다. 따라서 이러한 문제를 근본적으로 해결하려면 비정상상태에 해당하는 용해모델을 고안해야만 한다. 특히, 비다공성 고분자막을 통한 기체 투과는 고압측의 기체가 막의 표면에 용해한 후 막내를 확산하고, 저압측 막표면에서 기체가 탈리하는 용해-확산모델(solution-diffusion model)에 의해 일반적으로 표현되고 있으며, 이 중 용해모델로는 Henry의 법칙을 사용하여 고분자 막사이의 압력차가 일정하게 유지될 때 일정한 속도로 막을 통해 확산이 일어난다는 정상상태에서 투과도를 계산하는 이론이 많이 사용되고 있다.[3-6]

일반적으로 사용되는 고분자 필름의 용해이론은 낮은 압력에서 적용되는 Henry's 법칙을 따르는 용해이론(a), 낮은 압력에서는 Henry's 법칙을 따르나 압력이 증가함으로써 고분자 필름에 용해되는 양이 점점 감소되어 평형에 이르는 Langmuir형 용해이론(b), 그리고 Henry 용해이론과 Langmuir형 용해이론을 혼합한 Dual-mode 용해이론(c)들이 제안되었다. 압력에 따른 용해된 양을 그림으로 표현하면 Fig. 1과 같다.

(a) Henry's law 용해이론

$$C^E = SP_i \quad (1)$$

(b) Langmuir-type 용해이론

$$C^E = \frac{C_{\max} KP_i}{1 + KP_i} \quad (2)$$

(c) Dual-mode 용해이론

$$C^E = SP_i + \frac{C_{\max} KP_i}{1 + KP_i} \quad (3)$$

하지만 고분자의 표면에 용해할 수 있는 농도가 언젠가는 최대가 되는 농도가 존재해야 하는데, Henry's 법칙이나 Dual-mode 용해이론에서는 압력이 증가할수록 평형농도가 한정 없이 증가하고 있으므로 낮은 압력에서의 미소구간에서만 맞는 용해이론이라 생각된다. 또한 Langmuir형 용해이론은 처음 농도변화가 증가하다가 서서히 감소하여 언젠가는 최대농도에 도달하는 것이나, 본 논문에 사용된 세라믹 함유 고분자 필름 포장재에 적용한 용해실험을 행한 결과, 용해거동이 sigmoid형 곡선을 나타내고 있어 이에 적합한 새로운 용해모델을 제안하여, 이를 이용하여 용해-확산 모델 중 용해모델에 이용하고자 하였다. 그래서 본 논문에서는 고기능을 갖는 무기충진제로 항균력을 가진 은처리 세라믹을 함유한 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)의 에틸렌가스에 대한 기존의 Henry의 용해모델이나 Langmuir형 용해모델이 아닌 새로운 용해이론을 수학적으로 제안하고 제시된 이론의 매개변수를 구하고자 하였다.

이를 위해서 먼저 고분자필름의 기체투과도를 측정할 수 있는 제 4 절에 쓰인 투과장치를 이용하고, 비충전필름과 충전필름에 대하여 에틸렌가스에 대한 용해도

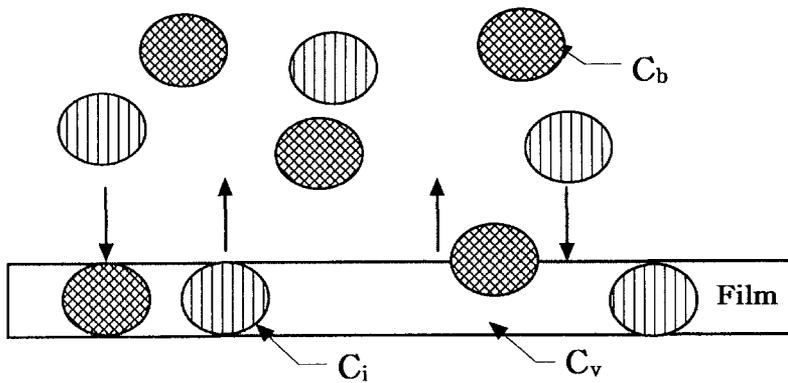
하여 매개변수를 구하여, 실험 결과와 비교하여 이 모델의 타당성을 증명하고자 하였다.

## 이 론

이 새로운 sigmoid 용해모델은 다음과 같은 가정에서 유도될 수 있다. 고분자표면에 기체가 접촉하여 용해할 수 있는 mol수는 제한되어 있으며 단위면적에 용해할 수 있는 총 mol수를 그 표면적으로 나누면 농도로 표현할 수 있고 고분자 기질의 단위 표면적당 용해될 수 있는 최대농도를  $C_{max}$ 라고 한다면 다음과 같은 수지식을 얻을 수 있다.

$$C_{max} = C_v + C_i \quad (4)$$

이제 기체분자  $i$ 가 기질표면에 용해되는 용해속도( $r_{sol}$ )는 그 기체의 공간에서



나타나는 농도  $C_b$ 에 비례하고 그 표면의 빈 공간에 해당하는 농도( $C_v$ )에 비례하여 용해 될 것이라고 가정하면 용해속도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$r_{sol} = k^+ C_b C_v \quad (5)$$

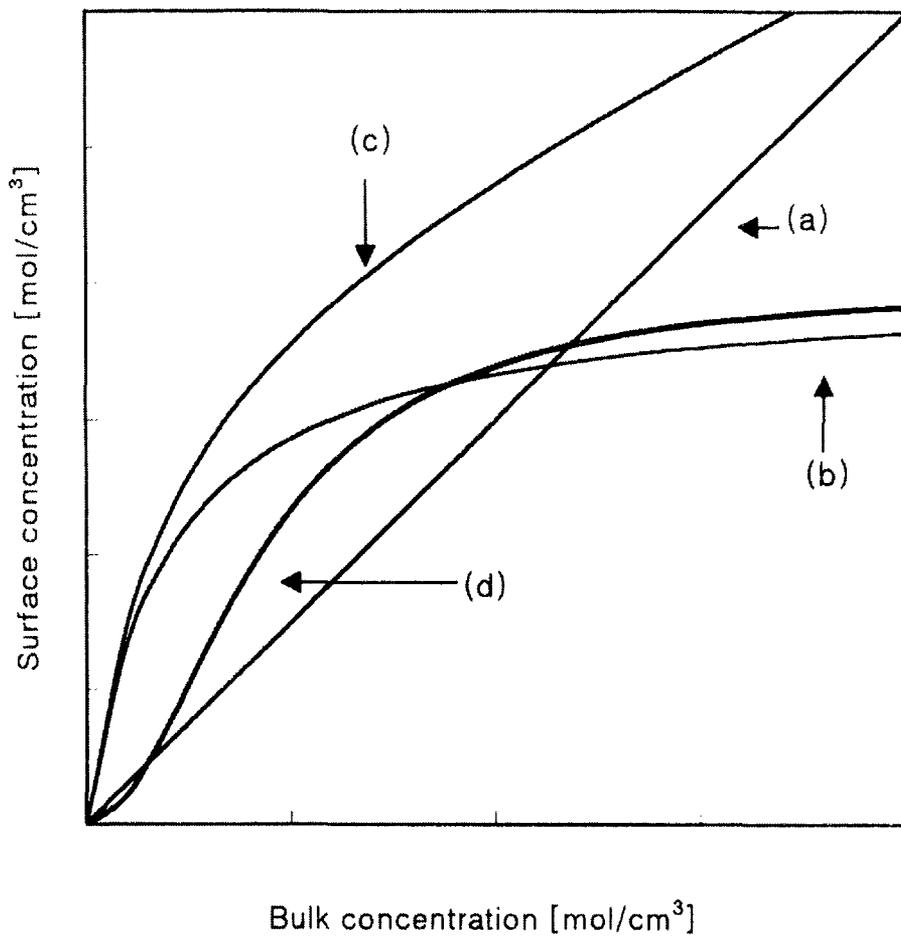


Figure 1. Type of dissolved behavior in polymer.

(a) Henry' law (b) Langmuir (c) Dual-mode (d) this study

기체분자  $i$ 가 기질표면에서 용해되어 나오는 탈리속도( $r_{des}$ )는 표면에 용해된 기체의 농도에 비례하고, 또한 공간의 농도가 높으면 탈리되기 힘들어져 주위의 농도가 낮을 수록 증가할 것이므로 공간농도에는 반비례한다고 가정하고, 또한 분자간의 인력 및 척력의 보정상수( $\alpha$ )를 도입하면 탈리속도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$r_{des} = k^- \frac{C_i}{C_b + \alpha} \quad (6)$$

용해되어 들어가는 속도( $r_{sol}$ )와 탈리되어 나오는 속도( $r_{des}$ )가 서로 동시에 달라지고 있으므로 순용해속도( $r_{NET}$ )는 이 둘의 차로 표현되며, 단분자층의 용해일 경우에는 기질의 표면공간의 단위 부피당, 단위 시간당, 변화되는 몰수에 해당한다. 하지만 단위부피당으로 생각하면 단분자 또는 다분자층에 따라 혼란이 야기되므로 혼란을 피하기 위해 단위표면적당으로 표현한다. 여기서 표면에 분자가 존재한다고 함은 단분자층이나 다분자층을 구별하지 않고 공간에서 자유운동을 하지 않고 있는 분자를 일컫는다.

$$\begin{aligned} r_{NET} &= r_{sol} - r_{des} \\ &= k^+ C_b C_V - k^- C_i / (C_b + \alpha) \end{aligned} \quad (7)$$

만약에 공간내 기체가 막표면에 충분히 많이 있다면, 용해속도와 탈용해속도는 같아져서 더 이상 용해나 탈용해가 일어나지 않는 평형상태에 이르게 된다. 이 때에는 식 (5)과 (6)은 같은 속도를 가지므로 서로 같다. 식 (5)과 (6)를 같다고 놓으면, 즉  $r_{NET}=0$ 이 되므로 속도상수  $k^+$ 에 대한  $k^-$ 의 비, 즉 평형정수는 다음과 같다.

$$K_A = \frac{k^+}{k^-} = \frac{C_i^E}{(C_{max} - C_i^E)C_b(C_b + \alpha)} \quad (8)$$

이 상수  $K_A$ 를 써서 식 (8)을 다시 표현하면 식 (9)이 된다.

$$r_{NET} = k^+ \left\{ C_b(C_{max} - C_i) - \frac{C_i / (C_b + \alpha)}{K_A} \right\} \quad (9)$$

이 식 (10)이 순용해속도식이다.

용해와 탈리가 일어나지 않는 평형상태에 이르면  $r_{NET}=0$ 이 되고 식 (9)에서 좌측을 0으로하여 용해된 가스의 평형 농도  $C_i^E$ 에 관하여 정리하면, 다음 식으로 표현된다

$$C_i^E = \frac{K_A C_{max} C_b (C_b + \alpha)}{1 + K_A C_b (C_b + \alpha)} \quad (10)$$

식 (10)에서  $K_A C_b (C_b + \alpha)$ 의 값이 1보다 매우 크면  $C_i^E = C_{max}$ 로 일정한 값을 갖게 되며,  $K_A C_b (C_b + \alpha)$ 의 값이 1보다 훨씬 작으면  $C_i = C_{max} K_A C_b (C_b + \alpha)$ 가 되어 2차식의 형태로 표현된다.

## 실 험

### 세라믹함유 포장용 LDPE 필름의 제조

누구나 세라믹스의 생리활성 능력을 이용하여 농산물 포장재로 제작할 수 있으나, 실제로 효과적일 만큼 생리활성을 증진시키기에는 매우 어려운 문제가 따른다. 따라서 본 논문은 김 등[7]에 의하여 항균력이 있다고 보고된 역침정석 구조 세라믹입자를 충전시켜 제작한 강 등[8]의 포장재를 사용하여 실험하였다.

여기에 사용된 세라믹은 생물의 세포에 가장 적합하게 작용하고, 원적외선 방사능이 지극히 높아 생리 활성 능력이 크게 증진되어 신선도 유지를 획기적으로 증진시킬 수 있는 세라믹스 조성에 직접적인 항균 능력을 부가하여 신선도 유지형 항균 세라믹스를 제조한 것이다. 그 주요 조성은 산화제이철(57wt%), 산화망간(10wt%), 산화아연(16wt%), 산화마그네슘(17wt%) 그리고 기타 금속산화물로 구성되어 있으며, 항균력을 부가하기 위하여 2wt%의 질산은 수용액에 침전시켜 세라믹 표면에 고르게 흡착되도록 하였으며, 입도분석기로 분석한 결과 평균직경  $10\mu m$  최대직경  $38\mu m$ (400mesh 통과분)이었다.

이 세라믹을 LDPE 100g에 대하여 각각 0, 1, 2, 4, 6g으로 변량하여 필름을 제작하였으며, 제작된 필름의 두께는 150 $\mu$ m이 되도록 조절하였으나, 실제 두께는 모두 다르므로 매 필름마다 그 값을 측정하여 사용하였다. 제작된 필름의 세라믹 함량별 표시를 Table 1에 따라 명하였다.

Table 1. LDPE packaging films filled with ceramics

필름 종류	특 성
AC0	LDPE
AC1	LDPE 100g + 항균세라믹 1g
AC2	LDPE 100g + 항균세라믹 2g
AC4	LDPE 100g + 항균세라믹 4g
AC6	LDPE 100g + 항균세라믹 6g

#### 실험장치 및 방법

제 4 절에서 사용된 기체투과도장치를 이용하였다. 용해실험은 하부셀 내부에 무게를 알고 있는 필름을 가득 채우고 투과셀을 잘 밀봉한 후 항온조에 넣는다. 일정한 온도가 유지되면, 진공펌프를 사용하여 상부와 하부셀이 진공이 되도록 하는데, 이때 보통 압력이 0.001atm정도에서 진공이라 가정한다. 일정시간이 지날 동안 진공도가 정상상태에 머무는 것을 확인한 다음 밸브를 통해 낮은 압력의 가스를 순간적으로 주입시킨다. 이 주입된 가스가 필름으로 용해가 되기 시작하여 어느 정도 시간이 흐르면 셀 내의 압력이 변화가 없고 일정하게 유지되면, 다시 좀더 큰 압력의 가스를 주입시킨다. 이와 같이 압력을 증가시키면서 동일한 방법으로 반복 실험을 한다. 압력을 증가시켜도 압력의 변화가 없으면 이는 필름내에 완전히 용해가 끝났다고 판정하여 실험을 끝낸다. 본 실험에서는 에틸렌가스에 대한 온도

20℃에서 각 필름들의 기체 용해량을 측정하였다.

### 결과 및 고찰

기체 용해량은 각각의 필름에 대해서 온도 20℃, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>가스를 사용하여 측정하였다. 셀 내의 압력이 평형을 이루고 있을 때 압력을 단계별로 조금씩 올리는 모습을 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 셀 내의 압력이 정상상태에 이르고 난 후 압력을 조금씩 올린 후 셀 내의 압력이 평형에 도달할 때까지 기다렸다가 다시 압력을 좀더 높이 올리게 되는데 이 때의 압력변화를 농도로 환산하고 그 차를 가지고 평형용해량을 계산하게 된다. 이를 반복 실험하게 되면 이미 전 실험에서 용해된 양이 있기 때문에 이전 용해량을 더해주면 그때의 용해량이 되는 것이다. 이렇게 구한 각 필름의 평형용해량을 Fig. 3에 나타내었다. 이 평형용해량들은 세라믹함량이 증가할수록 sigmoid 형식으로 증가하고 있음을 알 수 있었다.

이 평형용해량 자료를 각 필름별로 최적화기법인 Levenberg- Marquardt법을 사용하여 새로운 용해모델의 용해평형정수와 최대용해량을 구하는 프로그램에 대입하였다. 여기에서 구해지는 용해평형정수와 최대용해량을 Table 2에 나타냈으며, 이 매개변수를 모델식에 대입하여 각 필름별로 실험에서 구한 평형등온선과 비교하였다.(Fig. 4) 이 용해평형정수는 세라믹함량이 증가할수록 거의 선형적인 관계로 증가하고 있음을 할 수 있었으며(Fig. 5), 세라믹함량과 평형정수의 선형관계는 다음과 같이 나타났다.

$$K_A = 421,300 \times \text{ceramic wt\%} + 1,248,000$$

이 평형정수값이 크게 나타난 것으로 보아 사용된 필름들의 순용해속도는 탈리 속도보다 용해속도가 지배적이라 할 수 있다. 뿐만 아니라 세라믹함량이 증가할수록 용해속도가 더욱 빠르게 나타났다.(Fig. 6) 최대용해량 또한 세라믹함량에 따라 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있으며 이 관계는 다음과 같다.

$$C_{\max} = 0.0048 \times \text{ceramic wt\%} + 0.0012$$

하지만 이 최대용해량은 세라믹함량에 따라 크게 증가하지 않은 것으로 보아 필름표면에는 거의 LDPE로 덮여있고 겉으로 세라믹이 노출되지 않음을 알 수 있었다.

이렇게 구한 평형정수와 최대용해량을 용해모델에 대입하고 실험자료에 대하여 최적화를 실시하여 용해속도상수를 구하였다. 용해속도상수는  $0.273 \sim 0.405[\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{sec}]$ 로 다음과 같은 관계를 나타내었다.

$$k^+ = 0.0204 \cdot \text{ceramic wt\%} + 0.2769$$

## 결 론

이 제 5 절에서 용해도 이론이 타당함을 증명하였으므로, 용해도를 계산하는 방법과 컴퓨터 프로그램 기법 그리고 제 4 절에서 사용되었던 투과도 결정기법 등 이 기법들은 앞으로 포장재를 개발하는 데 유용하게 이용될 수 있음을 확인하였다.

Table 2. Equilibrium constant and maximum soluble concentration of ethylene gas at 20°C in films

	Equilibrium constant, $K_A$ [ $(\text{cm}^3/\text{mol})^2$ ]	Maximum soluble concentration, $C_{\max}$ [ $\text{mol}/\text{cm}^2$ ]
AC0	1450000	0.0023
AC1	1520000	0.0045
AC2	1680000	0.0098
AC4	3240000	0.0225
AC6	3685068	0.0292

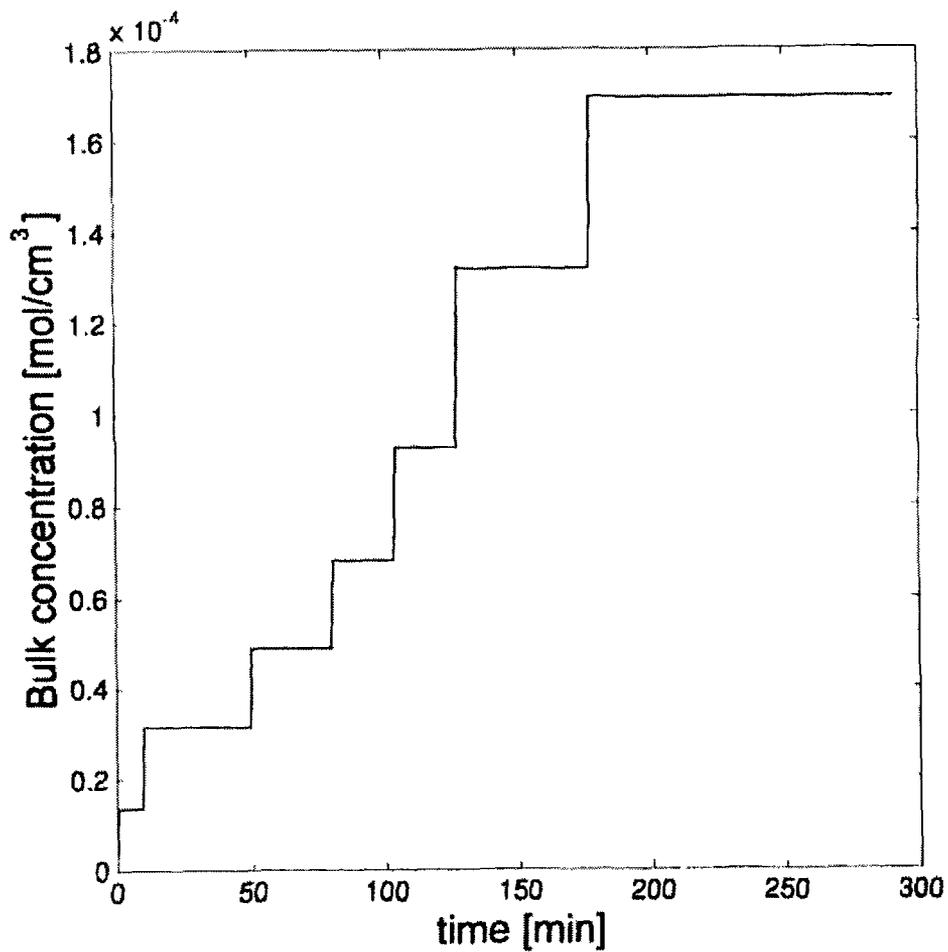


Figure 2. Pressure response for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gas soluble in AC0 film at 20°C

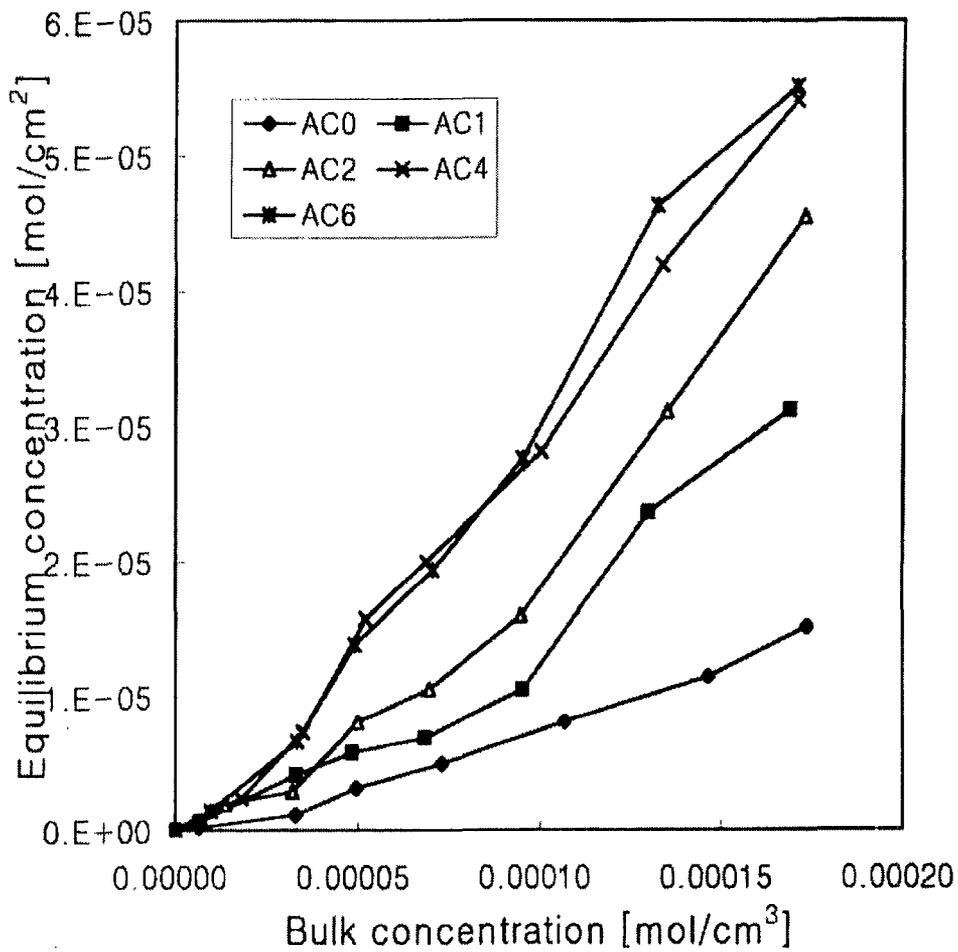


Figure 3. Equilibrium soluble concentration for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gas in films at 20°C

◆ AC0    ■ AC1    △ AC2    × AC4    \* AC6

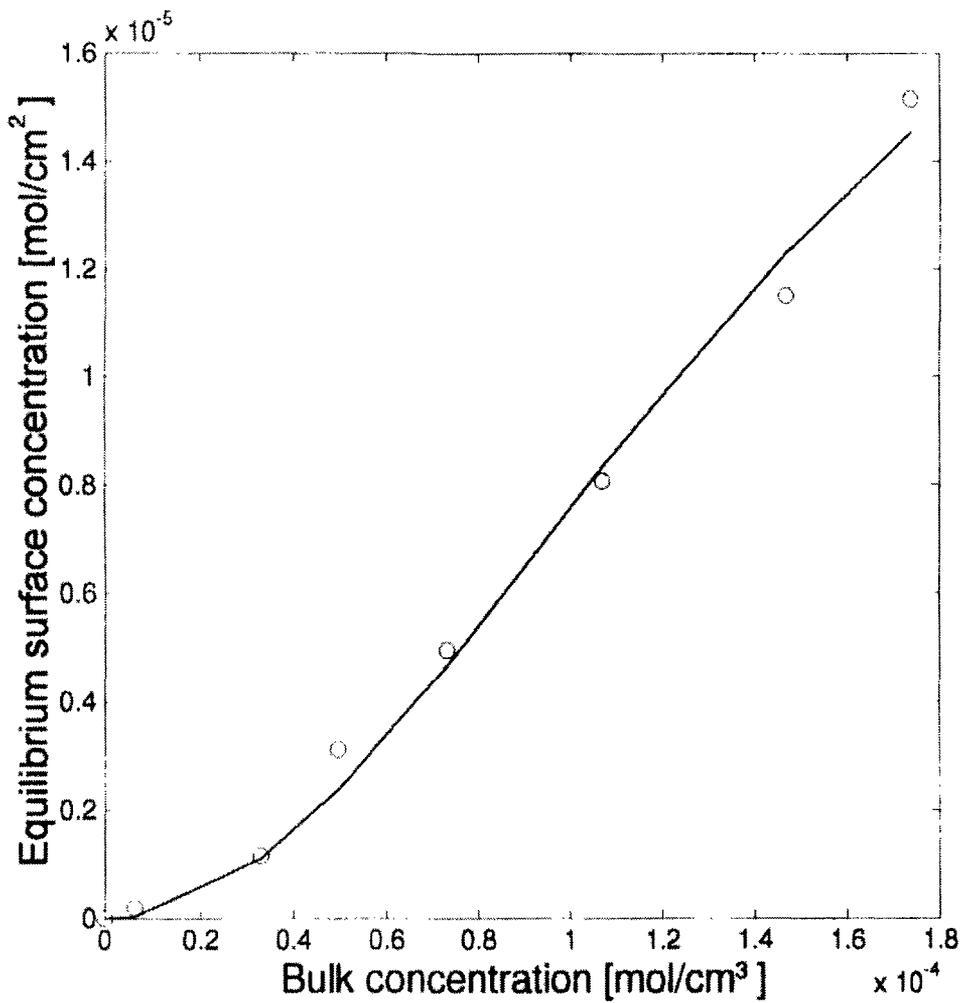


Figure 4. Dissolution model curve for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gas in AlO film at 20°C.

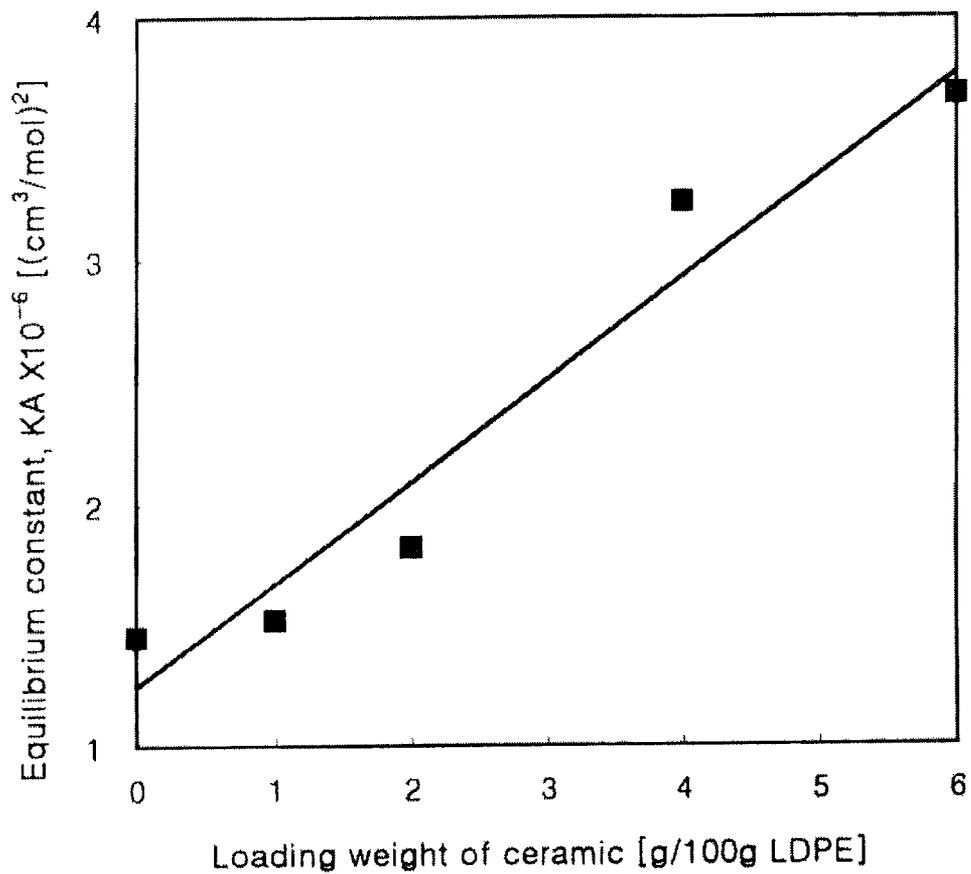


Figure 5. Equilibrium constant of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gas at variable loading weight of ceramic at 20°C.

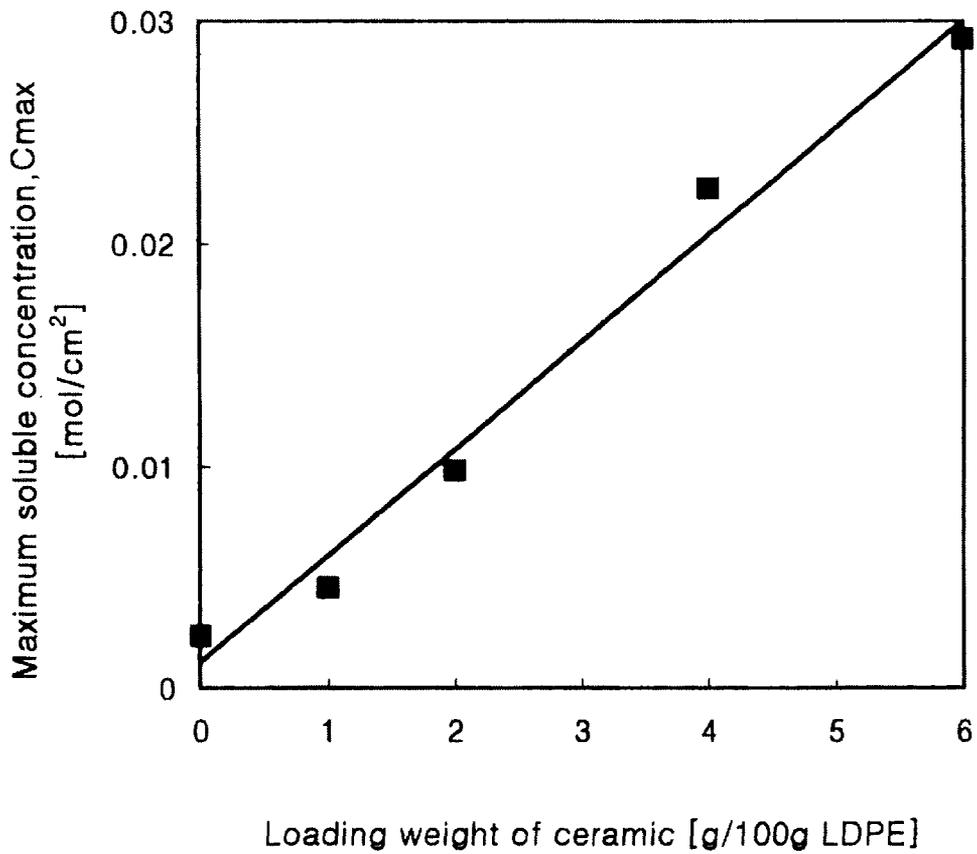


Figure 6. Maximum soluble concentration of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gas at variable loading weight of ceramic at 20°C.

## Nomenclature

- $C_b$  : Gas concentration of bulk, mol/cm<sup>3</sup>  
 $C_v$  : vacancy concentration of film surface, mol/cm<sup>2</sup>  
 $C^E$  : Equilibrium concentration, mol/cm<sup>2</sup>  
 $C_i$  : Gas concentration of film surface , mol/cm<sup>2</sup>  
 $C_{max}$  : Equilibrium soluble concentration, mol/cm<sup>2</sup>  
 $K_A$  : Equilibrium constant, (cm<sup>3</sup>/mol)<sup>2</sup>  
 $k^+$  : Dissolution rate constant, cm<sup>3</sup>/mol sec  
 $k^-$  : Desorption rate constant, mol/cm<sup>3</sup> sec

## 참고문헌

- [1] Mitchell J. K., *J. Roy Inst.*, 2 (1831), 101.  
[2] Fick A. Ann., *Physic. Chem.*, **40** (1855), 59.  
[3] Graham H., *Phil. Mag.*, **32** (1866), 401.  
[4] Daynes H. A., *J. Chem. Phys.*, **4** (1920), 286.  
[5] 임승순, “포장재료로서의 고분자 필름”, *포장기술*, **8** (1990) 41.  
[6] A. Gennadios, C. L. Weller, and R. F. Testin, *J. of Food Science*, **58(1)** (1993), 212.  
[7] J. Li, K. Tachihara, K. Nagai, T. Nakagawa, and S. Wang, *J. of Appl. Polymer Sci.*, **60** (1996), 1654.  
[8] A. S. Michaels and H. J. Bixler, *J. of Appl. Polymer Sci.*, **L** (1961), 413.  
[9] S. Nehlsen, T. Hunte, J. Nüller, *J. Membrane Sci.*, (1995), 106  
[10] 김광섭, 선홍석, 배경운, 박찬영, *Korea J. Bio.*, **12(1)** (1997), 35.  
[11] 강용구, 선홍석, 박찬영, *화학공학*, **36(2)** (1998), 257.

## 제 6 절 포장봉지 내 과일 호흡 모델과 과일 생리작용의 상호 작용

본 절에서는 제 4절과 5절에서 개발된 기법들을 더욱 이론적으로 발전시켜 밀폐된 공간 속에 포장 필름으로 포장되어 저장되는 과일을 예로 들어 이 과일 호흡이 포장재 내부 공기 조성을 어떻게 변화시키는지를 컴퓨터로 예측하고 실측한 결과를 정리하였다. 이 절에서는 과일이 호흡하는 기초 모델을 도입함으로써 포장재를 설계하는 수학적 기법의 기본 골격을 마련하는 곳이라고도 말할 수 있다.

### 서 론

과채류의 상품가치는 신선도에 의해 크게 좌우되므로, 과채류를 장시간 신선하게 저장하기 위해 포장재의 중요성이 대두되면서 포장재 내 과채류 호흡속도를 조절하려는 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 결과 과채류의 호흡을 억제하는데 기체조성을 저농도 산소와 고농도 이산화탄소로 유지[1]하는 것이 효과적이라는 것을 발견하였고, 이들 연구를 바탕으로 포장재 내에 과채류를 넣고 기체농도를 조절하는 CA(controlled atmosphere)포장과 포장재 내 과채류의 생리대사로 인해 발생하는 기체로 포장재 내 기체조성을 조절하는 MA(modified atmosphere)포장이 등장하였다[2]. 이 중 MA포장은 포장재 필름을 통해 이루어지는 기체 투과량을 조절하여, 과채류 호흡을 억제시킬 수 있는 최적의 산소와 이산화탄소 조성(일반적으로, 저농도 산소, 고농도 이산화탄소)를 유지시켜 줄 수 있다. 때문에 MA포장 내 최적 기체조성과 그 변화에 대한 연구들이 1960년대부터 이루어지기 시작하였다.

Jurin[3] 등은 호흡계수(RQ; respiration quotient)는 항상 일정하고, 호흡속도는 이산화탄소 농도에 무관하다는 가정 하에 사과를 포장한 포장재 내 산소와 이산화탄소의 정상상태를 도식적 방법으로 결정하였고, Henig[4] 등은 토마토 호흡속도가 산소농도에 관계없이( $O_2$ 농도 11.53~21%) 일정하다가 어느 지점 이후(11.53~4%)부터서는 선형적으로 증가한다고 가정한 후, 토마토 포장재 내에서 시간에 따른 기체

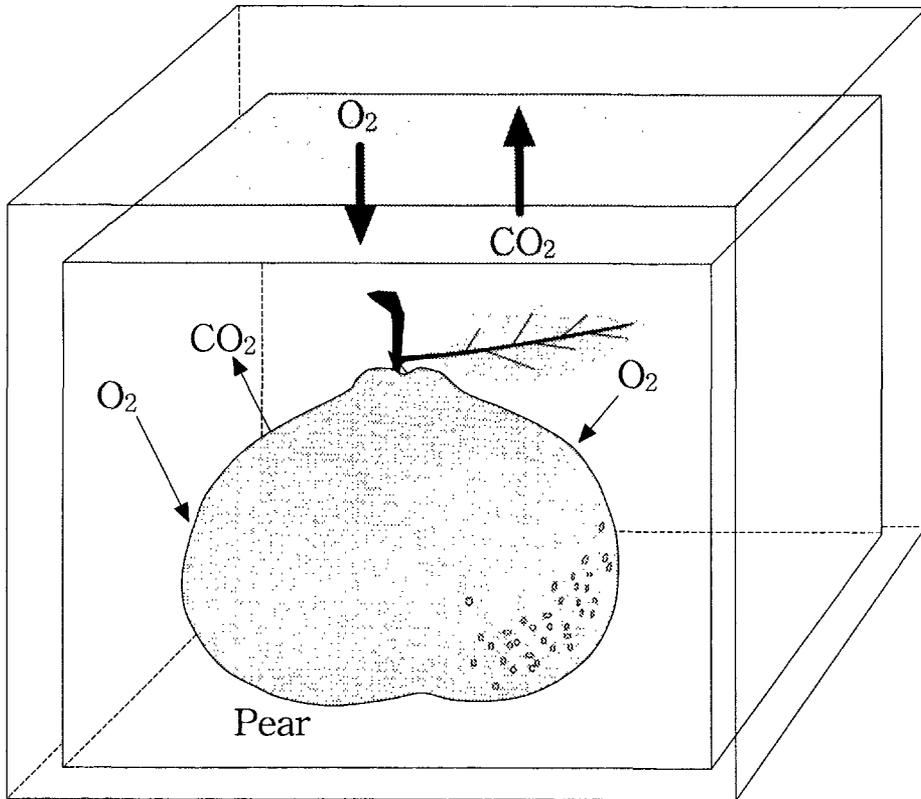
농도를 계산하였다. 그 후 Hayakawa[5] 등이 이 모델을 수정, 보완하여 호흡속도를 산소와 이산화탄소의 농도로 표하였으며, Deily[6] 등은 MA포장 내 정상상태에서의 농도뿐만 아니라 포장재를 밀봉한 후 정상상태에 도달하는 시간까지 계산하였다. Yang[7] 등은 산소와 이산화탄소 농도를 함수로 표현한 호흡모델을 이용하여 토마토를 저장한 MA포장 내 기체조성과 저장기간을 시뮬레이션 하였으며, Cameron[8]는 토마토를 넣은 밀봉된 포장재 내 산소농도를 나타내는 방정식을 세운 후, 이를 미분하여 산소 소모속도를 표현하기 위한 지수형 방정식을 유도하였다. Sato[9] 등은 산소와 이산화탄소 농도의 함수로 표현되는 호흡모델을 이용하여, 브로콜리(broccoli)를 넣은 MA포장 내 기체농도 변화와 저장기간을 시뮬레이션 하였다. 이러한 호흡모델들은 실험적인 방법에 의해 접근이 이루어져왔기 때문에 이론적으로 과채류 호흡을 설명하는 데에는 한계가 따른다. 따라서, 이론적 방법에 기초한 호흡모델에 대한 연구가 서서히 이루어지기 시작하였다.

Lee[10] 등은 효소반응속도론을 기본으로 하는 Michaelis-Menten 방정식으로 과채류 유기호흡을 모델링을 하였고, Makino[11] 등은 과채류 호흡에 의한 산소 소모속도를 Langmuir 흡착이론으로 유도, 모델링 하였는데, 실제로 과채류 호흡은 여러 단계의 신진대사로 이루어지며, 호흡기질의 형태에 의존하기 때문에 과채류 호흡을 설명하기에는 적합하지 못하였다.

과채류 저장을 위한 계를 설계하기 위해서는 더욱 간결화되고, 포장재 특성을 고려한 모델이 요구된다. 이러한 이론적 관점에서 과채류 호흡에 대한 산소 소비모델과 이산화탄소 생성 모델링을 한 보고서를 아직 발견할 수 없었다.

본 논문에서는 과채류 호흡에 의해 생성되는 이산화탄소와 소모되는 산소 양을 반응공학적 관점에서 접근하여 모델식을 유도하였고, 이 모델식을 이용하여 배를 포장한 포장재 내의 기체조성과 포장재를 담고있는 외부 포장상자에서 기체조성 변화를 예측하여 더욱 정확하게 MA포장 내 기체조성을 수학적으로 분석할 수 있도록 기틀을 제공하고, 본 모델식의 타당성을 검토하였다.

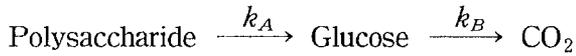
본 예측 모델에서는 포장재 내 기체 조성에 따라 과채류 호흡속도가 달라지고 글루코오스(glucose) 산화에 의해 이산화탄소가 발생(이화과정)한다는 가정과, 그리고 포장 필름을 통한 기체투과로 인해 포장 내 조성 변화된다는 3가지 가정 하에 포장재 내 기체조성 변화 및 과채류의 호흡과정을 수학적으로 표현하였다.



#### 포장재 내 과채류 호흡속도 모델식

과채류 호흡은 포장재 내 산소, 이산화탄소 농도와 과채류 내 다당류

(polysaccharide)로부터 얻어진 글루코오스 함량에 의존한다고 가정하고 변화 과정을 각 단계에서 비가역 1차 반응이라고 가정하면 다음과 같은 표현이 가능하다.



여기서,  $k_A$ ,  $k_B$ : 속도상수.

위 과정을 속도식으로 쓰면

$$r_{\text{pol}} = \frac{dC_{\text{pol}}}{dt} = -k_A C_{\text{pol}} \quad (1)$$

$$r_{\text{glu}} = \frac{dC_{\text{glu}}}{dt} = k_A C_{\text{pol}} - k_B C_{\text{glu}} \quad (2)$$

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{dC_{\text{CO}_2}}{dt} = k_B C_{\text{glu}} \quad (3)$$

여기서,  $r_{\text{pol}}$ ,  $r_{\text{glu}}$ ,  $r_{\text{CO}_2}$ : 다당류, 글루코오스,  $\text{CO}_2$  반응속도.

$C_{\text{pol}}$ ,  $C_{\text{glu}}$ ,  $C_{\text{CO}_2}$ : 다당류, 글루코오스,  $\text{CO}_2$  농도.

t: 시간

속도상수가 일정하다면 반응이 진행됨에 따라 글루코오스가 어떻게 변화하는지 위 식들을 적분하여 구할 수 있다. 그 결과

$$C_{\text{glu}} = \frac{C_{\text{pol}_0} k_A}{k_A - k_B} (e^{-k_A t} - e^{-k_B t}) \quad (4)$$

여기서,  $C_{\text{pol}_0}$ : 다당류 초기농도

이 된다. 과채류에서 호흡은 포장재 내 산소와 과채류 내 글루코오스 양이 많을수록 그리고, 이산화탄소 양이 적을수록 활발하기 때문에, 이산화탄소의 생성속도와 산소 소모속도가 빨라지므로 이들 속도식을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$r_{CO_2} = k_1 C_{O_2} - k_2 C_{CO_2} + k_3 C_{glu} \quad (5)$$

$$-r_{O_2} = k_4 C_{O_2} - k_5 C_{CO_2} + k_6 C_{glu} \quad (6)$$

여기서,  $r_{CO_2}, r_{O_2}$ : 이산화탄소, 산소 반응속도.

$C_{CO_2}, C_{O_2}$ : 이산화탄소, 산소 농도.

$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ : 속도상수.

포장재 내에서 기체조성 변화 모델식

포장재에서 기체조성 변화는 과채류 호흡에 의해 산소 농도는 감소하고 이산화탄소 농도는 증가된다. 그러므로 포장재 필름 내부와 외부사이에 농도 구배가 발생하여 필름을 통한 확산이 이루어 지게되는데 그 관계는 Langmuir 흡착이론을 적용하여, 필름에 흡착되는 기체의 양을 필름표면에 흡착되는 흡착속도와 탈착되는 탈착속도의 차, 즉 순흡착속도( $r_{net}$ )로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} r_{net} &= r_{ads} - r_{des} \\ &= k^+ C_b \left(1 - \frac{C_i}{C_{max}}\right) - k^- C_i \end{aligned} \quad (7)$$

여기서,  $r_{net}, r_{ads}, r_{des}$ : 순흡착, 흡착, 탈착속도.

$k^+, k^-$ : 흡착, 탈착 속도 상수.

$C_{max}$ : 필름에서 최대 속도.

$C_b$ : 벌크에서 농도.

$C_i$ : 필름에 흡착된 농도.

포장재 내 기체조성 변화를 과채류 호흡에 의해 변화된 양과 필름으로 흡착되어 변화되는 양으로 표현하는 것이 가능하다. 여기서 기체순흡착속도를 플럭스  $J$ 로 표

현하면 포장재 내 기체조성 변화를 다음과 같이 표현할 수 있다.

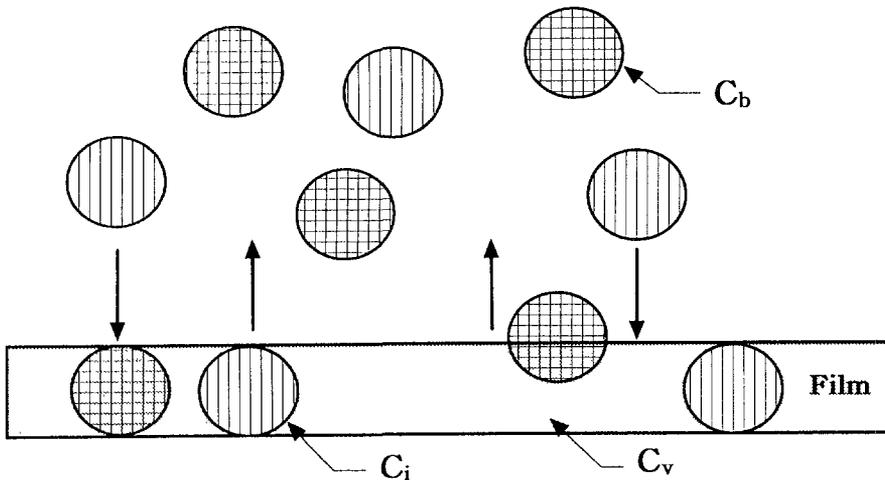
$$V_{pac} \frac{dC_{CO_2}}{dt} = V_{pac} S_{fur} r_{CO_2} - S_{fil} J_{CO_2} \quad (8)$$

$$V_{pac} \frac{dC_{O_2}}{dt} = V_{pac} S_{fur} r_{O_2} - S_{fil} J_{O_2} \quad (9)$$

여기서,  $V_{pac}$ : 포장재 내 부피.

$S_{fur}, S_{fil}$ : 과일, 필름의 표면적.

$J_{CO_2}, J_{O_2}$ : 이산화탄소, 산소의 플럭스.



포장재 내 필름표면에서 기체조성 변화 모델식

필름표면에서 기체조성 변화는 포장재 내에서 흡착 또는 탈착되는 기체의 양과 필름 내부로의 확산되어 나가는 양으로 표현할 수 있다. 필름내부로 확산되어 나가는 것은 'Fick의 확산 1법칙'을 적용하여 확산플럭스는 농도구배에 비례한다고 표

현하였다.

$$V_{\text{fil}} \frac{dC_{\text{CO}_2}}{dt} = S_{\text{fil}} \left( J_{\text{CO}_2} + D_{\text{CO}_2} \frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right) \quad (10)$$

$$V_{\text{fil}} \frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} = S_{\text{fil}} \left( J_{\text{O}_2} + D_{\text{O}_2} \frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right) \quad (11)$$

여기서,  $V_{\text{fil}}$ : 필름의 부피.

$D_{\text{CO}_2}, D_{\text{O}_2}$ : 이산화탄소, 산소 확산계수.

$z$ : 필름의 두께.

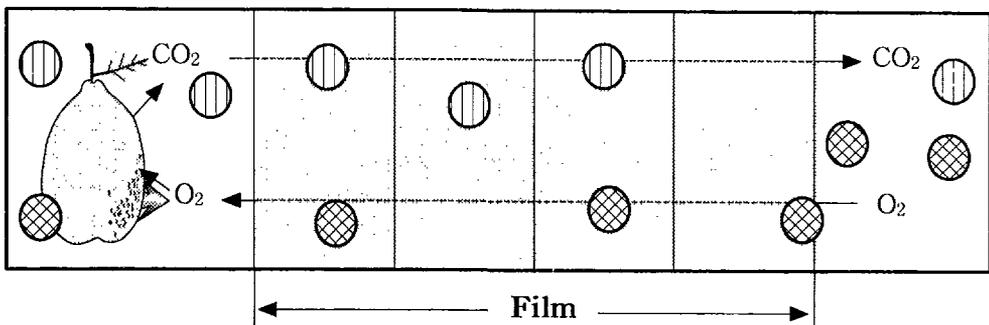
포장재 필름 내부에서 기체조성 변화 모델식

필름내부에서 농도변화는 'Fick의 확산 2법칙'을 적용, 기체는 농도가 높은 곳에서 낮은 곳으로 이동한다고 표현하였다.

$$V_{\text{fil}} \frac{dC_{\text{CO}_2}}{dt} = V_{\text{fil}} D_{\text{CO}_2} \frac{\partial^2 C_{\text{CO}_2}}{\partial z^2} \quad (12)$$

$$V_{\text{fil}} \frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} = V_{\text{fil}} D_{\text{O}_2} \frac{\partial^2 C_{\text{O}_2}}{\partial z^2} \quad (13)$$

이산화탄소의 경우에는 포장재 내 필름부분에서 외부상자 쪽으로 확산이 이루어지고, 산소의 경우에는 외부 상자에서 포장재 필름 내부 쪽으로 확산이 이루어진다.



포장재 외부 필름표면에서 기체조성 변화 모델식

포장재 내 필름표면에서 농도변화와 동일하게 표현할 수 있다. 필름표면에서 기체는 흡착되어 들어오고 탈착되어 나가게 되며, 또한 필름 내부로의 확산되어 농도가 변하게 될 것이다.

$$V_{fil} \frac{dC_{CO_2}}{dt} = S_{fil} \left( J_{CO_2} - D_{CO_2} \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial z} \Big|_{z=L_{Fil}} \right) \quad (14)$$

$$V_{fil} \frac{dC_{O_2}}{dt} = S_{fil} \left( J_{O_2} - D_{O_2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial z} \Big|_{z=L_{Fil}} \right) \quad (15)$$

포장재를 넣은 외부상자에서 기체조성 변화 모델식

외부상자에 기체조성 변화는 포장재 내부처럼 과채류가 존재하지 않으므로, 단지 순흡착속도로만 표현할 수 있다.

$$V_{env} \frac{dC_{CO_2}}{dt} = -S_{fil} J_{CO_2} \quad (16)$$

$$V_{env} \frac{dC_{O_2}}{dt} = -S_{fil} J_{O_2} \quad (17)$$

여기서,  $V_{env}$ : 외부상자의 부피

본 모델링 알고리즘

이렇게 모사된 (5)~(17)식을 컴퓨터를 이용 음함수 Euler법으로 풀었고 그 해에 관한 알고리즘을 Fig. 1에 도식화하였다.

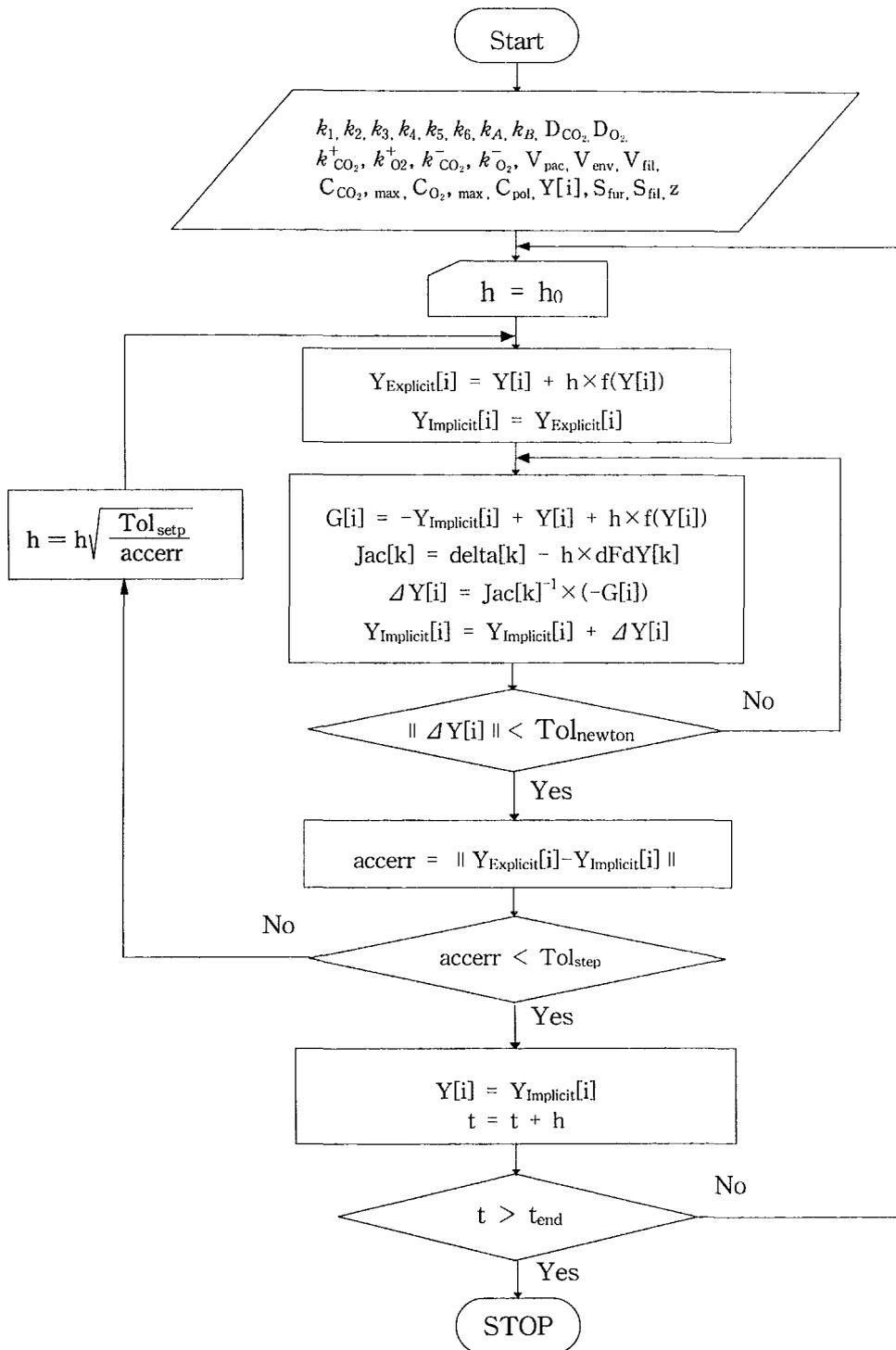


Figure 1. Flow chart for solving respiration model by implicit Euler algorithm

## 재료 및 실험방법

### 은처리한 소재 충전포장재 제조 및 포장 방법

필름수지는 일반포장재로 가장 널리 사용될 뿐 아니라 배 포장재로 적합하다고 보고된[12] LDPE수지(한화5350등급)을 원재료로 사용하였다. 충전제는 김[13] 등이 사용했던 은처리 소재 분말로서 LDPE 대비 3wt%를 첨가하였다.

필름의 제조는 먼저 LDPE에 3wt% 세라믹을 혼합하고, 혼합된 마스터 배치를 Blown Type 필름압출기를 사용하여 필름 두께가 0.05mm가 되도록 압출 제조하였다. LDPE와 은처리한 소재의 혼합은 표면온도 115℃, 늘속도가 압출 12rpm 뒷롤 15rpm으로 조절된 롤밀을 사용하였으며 필름의 압출조건은 Die 온도 190℃, Die 직경 200mm로 조절하여 압출하였다.

제조한 필름을 가로 25cm × 세로 25cm로 절단하여 봉지로 만들고, 배 1과를 넣은 후 열접착기를 이용하여 완전 밀봉하였으며, 가스 채취를 위하여 찰고무를 필름의 중간에 부착하여 septa로 이용하였다. 이렇게 포장된 배를 다시 아크릴로 만들어진 상자에 넣어 상온 20℃, 상대습도(RH) 85~95 %의 상태에서 저장하였다.

### 필름의 기체 투과도

기체투과도 측정기는 제 4 절에 이미 언급한 ASTM D-1434-81에 준하여 실험용도[14]에 맞게 제작한 것을 사용하였으며 압력 센서는 Omega사 제품인 PX26-030GV을 사용하였다. 이 투과 장치를 사용하여 산소, 이산화탄소에 대한 각의 필름의 투과도를 KS M(3052)방법에 준하여 측정하였다.

### 포장재 내 기체조성

포장재 내 기체조성 분석은 기체크로마토그래피(GC)를 이용하였다. 즉 GC칼럼은 Carbo-sieve S-II(80~100 mesh, Supelco, USA), 검출기는 TCD, 수송기체

(carrier)는 He를 사용하였다. 컬럼의 온도는 35℃, 검출기의 온도는 250℃로 고정시킨 상태에서 측정하였다. 기체가 새지 않는 주사기를 사용하여 각 시료에서 채취한 기체를 1mL씩 GC에 주입한 다음 이로부터 얻은 크로마토그램(Chromatogram)으로 기체 조성을 분석하였다. 표준 가스조성은 산소, 질소, 이산화탄소, 일산화탄소를 함유하는 표정용기체(calibration gas, Supelco, USA)를 이용하였다. 표준가스가 컬럼 내에 머무는 시간(retention time, RT)과 비교하여 각각의 기체를 동정하고 이들의 크로마토그램 면적비를 기체조성으로 나타내었다. 포장재의 기체조성은 상압에서 밀봉시켜 포장한 포장구만을 대상으로 측정하였다.

#### 글루코오스 함량측정

배의 주요 유리당 중 하나인 글루코오스의 함량측정은 HPLC (Model 62C, Waters, USA)로 측정하였으며, 유리당의 분석에 사용한 컬럼은 carbohydrate analysis column(700CH, Altech, USA), 이동상(mobile phase)은 증류수, 공급속도는 0.5mL/min, 검출기는 IR을 사용하였다.

### 결과 및 고찰

#### 실험 결과

저장 중 포장재 내 산소와 이산화탄소 농도 변화는 Fig. 2와 같다. 포장재 내 이산화탄소 농도는 저장 1~2주 사이에 급격히 증가하였으며 그 후부터는 감소하는 경향을 보였다. 또한 산소 농도는 저장 1주일 사이에 8.0% 수준까지 급격히 감소하였으며 저장 2주일 후에는 5% 수준까지 떨어졌다.

저장 중 포장재 내 글루코오스 함량 변화는 Fig. 3에 나타나 있는데, 저장 2주까지 증가하는 양상을 보이다 점점 감소함을 보였다. 필름의 기체투과도 실험결과를 Table 1와 같이 나타냈다.

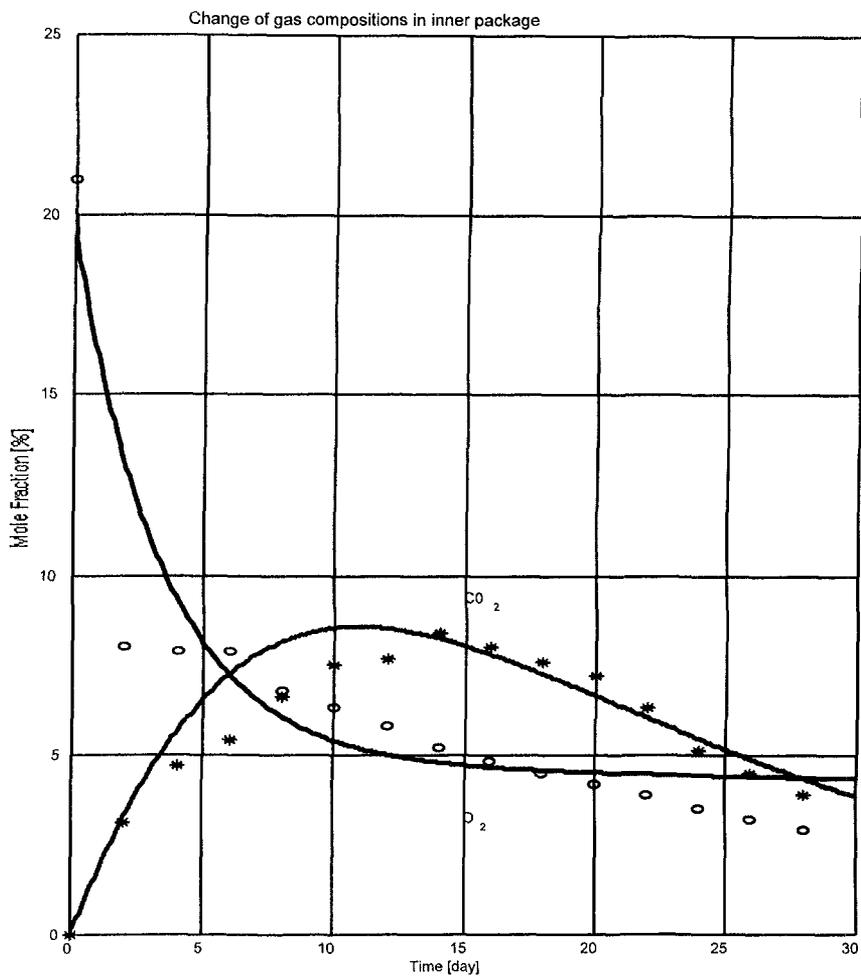


Figure 2. This figure compares the result of computer simulation on real lines with actually measured dotted one, where the change in carbon dioxide is convex shaped line and the oxygen concave for packaged pear respiration during storage at 20°C.

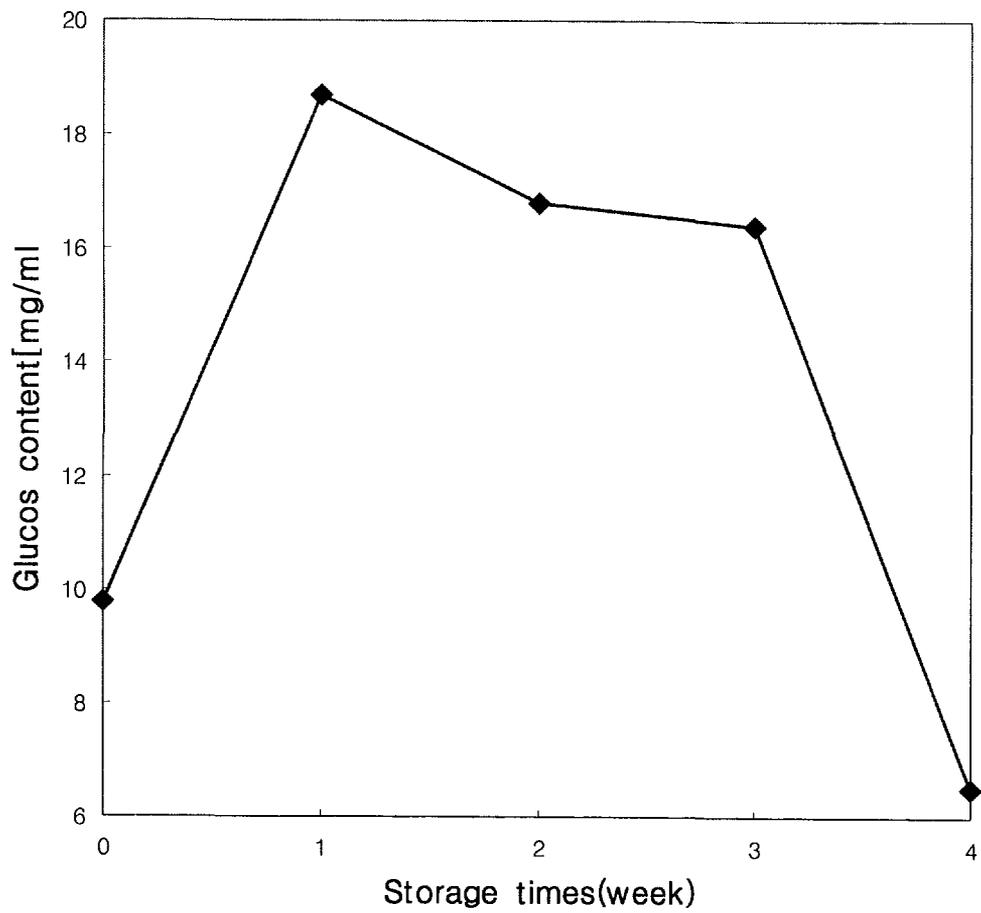


Figure 3. Experimental data for change in glucose of packaged pear during storage at 20°C

Table 1. Gas permeation of packaging film.

Gas	Transmission rate
Oxygen	2.520
Carbon dioxide	9.011

$Pm \times 10^{10} [\text{ml}(\text{STP})\text{cm}/\text{cmHg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}]$  at 25°C

모델링 결과

모델식에 이용되는 매개변수를 실험에서 측정된 자료들을 바탕으로 계산해낸 후 모델식에 적용하여 계산하였다. 그 매개변수 값들은 Table 2에 표시하였다.

Table 2. Parameters employed on the computer simulation to predict gaseous composition of inner package in functional LDPE film of storage pear.

Parameter		value
$k_1$	Reaction constant	$1.15 \times 10^{-2} [\text{cm}/\text{day}]$
$k_2$	Reaction constant	$1.10 \times 10^{-3} [\text{cm}/\text{day}]$
$k_3$	Reaction constant	$7.50 \times 10^1 [\text{cm}/\text{day}]$
$k_4$	Reaction constant	$9.45 \times 10^{-2} [\text{cm}/\text{day}]$
$k_5$	Reaction constant	$2.25 \times 10^{-2} [\text{cm}/\text{day}]$
$k_6$	Reaction constant	$5.25 \times 10^{-2} [\text{cm}/\text{day}]$
$k_A$	Reaction constant	$9.25 \times 10^{-2} [\text{cm}/\text{day}]$
$k_B$	Reaction constant	$9.20 \times 10^{-2} [\text{cm}/\text{day}]$
$k^+_{O_2}$	Adsorption rate constant	$1.00 \times 10^{-1} [\text{cm}/\text{day}]$
$k^+_{CO_2}$	Adsorption rate constant	$2.36 \times 10^1 [\text{cm}/\text{day}]$
$k^-_{O_2}$	Desorption rate constant	$1.98 \times 10^{-1} [\text{cm}^2/\text{mol} \cdot \text{day}]$
$k^-_{CO_2}$	Desorption rate constant	$1.62 \times 10^{-1} [\text{cm}^2/\text{mol} \cdot \text{day}]$
$C_{\text{max},O_2}$	Maximum O <sub>2</sub> concentration at film	$8.98 \times 10^{-3} [\text{mol}/\text{cm}^2]$
$C_{\text{max},CO_2}$	Maximum CO <sub>2</sub> concentration at film	$2.31 \times 10^{-3} [\text{mol}/\text{cm}^2]$

시뮬레이션 결과, 저장 시간에 따른 포장재 내 이산화탄소의 생성량은 Fig. 4처럼 나타났다. 여기서, 작은 원은 실험에서 구해낸 실측 데이터이고 실선을 모델링한 결과인데, 둘이 서로 비슷한 경향을 나타내면서 잘 일치하고 있다. Fig. 5는 시간에 따른 산소의 소모량을 모델링 한 것인데, 여기서도 작은 원은 실험 데이터를, 실선은 모델링 한 결과를 나타낸다. 산소 역시 이산화탄소에서처럼 잘 일치하고 있다. 이들 Fig. 4와 Fig. 5를 살펴본 결과, 본 모델식을 이용한 포장재 내 기체조성 변화를 예측이 가능함을 알 수 있었다.

## 결 론

본 절에서 개발된 포장된 과일 호흡이 포장물 내부 공기 조성을 어떻게 변화시키는지를 예측하는 기술은 한정된 공간에서 장기간 보관되는 농산물들의 신선도를 연장시키는 수학적 기법에 유용한 기여를 할 것이라고 판단된다.

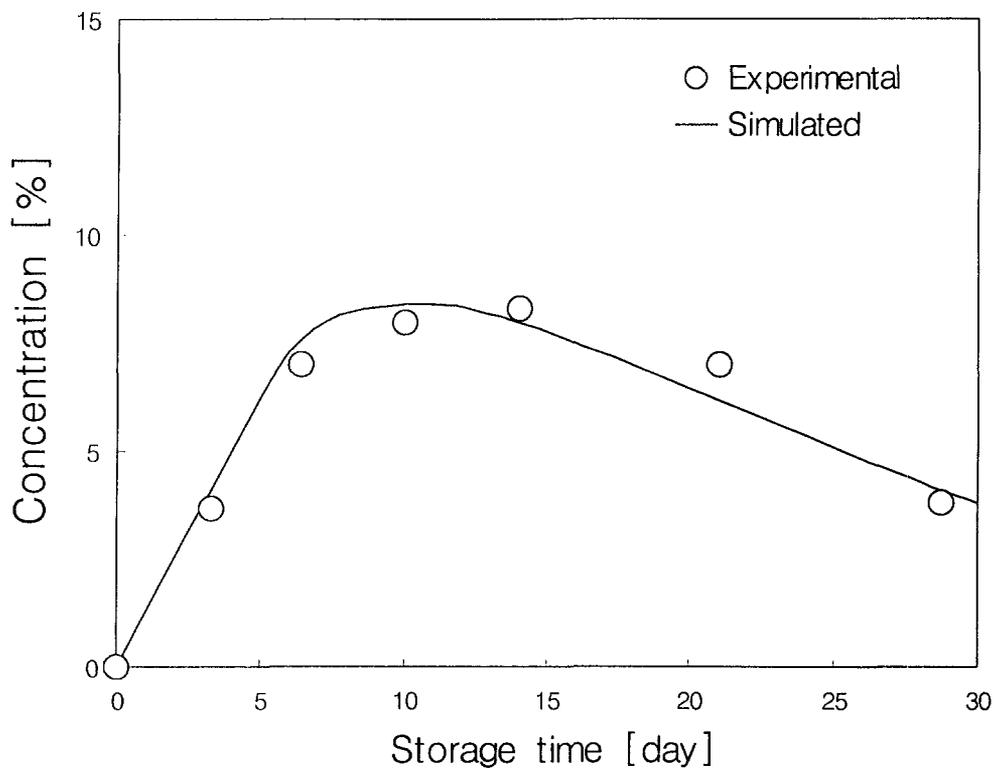


Figure 4. Change in carbon dioxide concentration of packaged pear during storage at 20°C

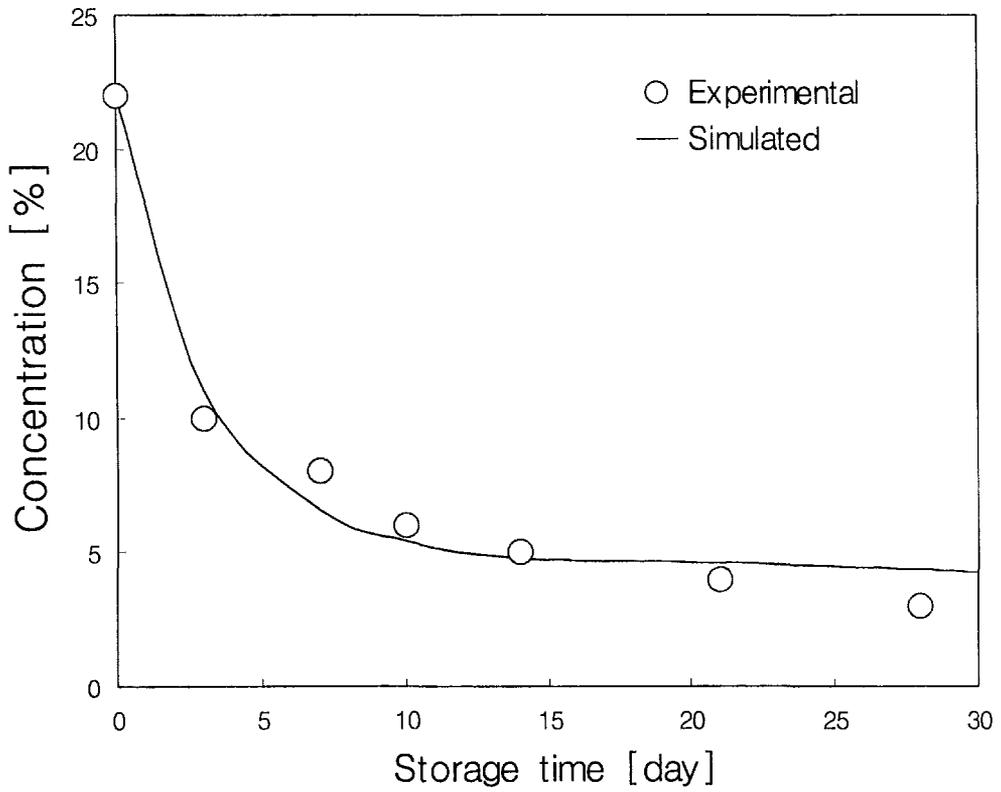


Figure 5 Change of oxygen concentration of packaged pear during storage at 20°C

## 참 고 문 헌

- [1] Kader,A.A. Biochemical and physiological basis fir effects of controlled and modified atmospheres on fruit and vegetables. Food Technol. 40,99-104 (1986)
- [2] Dilley,D. Approaches to maintenance of postharvest integrity. J.Food Biochem. 2,235-242 (1978)
- [3] Jurin,V. and M.Karel. Studies on control of respiration of Macintosh apples by packaging methods. Food Technol. 17(6),782 -786 (1963)
- [4] Henig,Y.S. and G.Gilber. Computer analysis of the variables affecting respiration and quality of produce packaged in polymeric films. J.Food Sci. 40,1033-1035 (1975)
- [5] Hayakawa,K.,Y.S.Henig and S.G.Gilbert. Formulae for predicting gas exchange of fresh produce in polymeric film package. J.Food Sci. 40,186-191 (1975)
- [6] Deily,K.R. and S.S.H.Rizvi. Optimization of parameters for packaging of fresh peaches in polymeric films. J.Food Process Eng. 5,23-41 (1981)
- [7] Yang,C.C. and M.S.Chinnam. Modeling the effect of O<sub>2</sub>and CO<sub>2</sub> on respiration and quality of stored tomatoes. Transcations of the ASAE. 31(4),920-925 (1988)
- [8] Cameron,A.C., W.Boylan Pett and J,Lee. Design of modified atmosphere packaging system: Modeling oxygen concentrations within sealed packages of tomato fruits. J. Food Sci. 54(6),1413-1421 (1989)
- [9] Sato,H.,Y.Ishikawa and T.Hirata. Respiration model for broccolic packaged in polymeric films. J.Pakcaging Sci. and Technol.,Japan. 2(1),25-34 (1993)
- [10] Lee,D.S.,P.E.Haggar,J,Lee nd K.L.Yam. Model for fresh produce respiration in modified atmospheres based on principles of enzyme kinetics. J.Food Sci.

56(6),1580-1585 (1991)

- [11] Y.Makino,K.Iwasaki, and T.Hirata. Oxygen consumption model for fresh produce on the basis of adsorption theory. Transaction of the ASAE. 39(3),1067-1073 (1996)
- [12] Kim,Y.M., Oh,T.K., and Park,K.H. Modified Atmosphere Storage of "Shingo" Pears packaged with Polyethylene Film. Korean J.Food Sci. 18(2),130-136 (1986)
- [13] Kim,K.S.,Sun,H.S.,Bea,K.W., and Park,C.Y. Disinfecting effect and growth enhancement of silver coated ceramic powder in vegetables (in Korean). Korean J.Biotechnol Bioeng. 12,35-39 (1997)
- [14] Jung,J.C. Equilibrium sorption and gas permeability of LDPE film including fine ceramic particles, M.S. Thesis, Chonnam National Unvi.,Seoul,Korea (1997)
- [15] Ryu,D.W. The Gas Permeation Model of Low Density Polyethylene Packaging Films filled with Ceramic powder, Ph.D. Thesis, Chonnam National Unvi.,Seoul,Korea (1998)

## 제 7 절 충전물 입자 크기가 포장 필름의 기계적 강도와 광 투과성에 미치는 영향

이 제 7 절에서는 충전물과 함께 만들어진 포장 필름이 선천적으로 갖는 단점, 즉 기계적 물성 저하와 광 투과성 약화라는 두가지 점을 보강하기 위해 이루어진 연구 결과가 정리되어 있다. 본 절의 일부 내용은 다음과 같이 국내 학술지에 게재되었다.

- 강용구, 선홍석, 박찬영, "기능성 세라믹입자 충전이 포장 필름의 기계적 강도, 광투과도 및 열안정성에 미치는 영향", 화학공학, 36/2, pp 257~261, 한국화학공학회, 1998
- 선홍석, 강용구, 박찬영, "액침 초미립 세라믹 충전 포장필름의 기계적 물성과 광투과성", 화학공

## 서 론

갓 채취된 포도나 딸기, 버섯 등 신선 과채류는 저온저장 차량으로 수송하거나, 저온에서 보관하는 수단을 이용하여 마지막에는 생생한 모습으로 소비자에게 전달된다. 이 수송과정에서도 과채류는 외관이 손상되거나 오염물질에 접촉되지 않아야 한다. 이때 이용되는 것이 포장재이다. 따라서 포장재의 역할은 물리적으로는 외관을 유지하고, 화학적으로는 변질을 방지하는 두 가지라 할 수 있다.

포장된 식품은 비포장 식품과는 다른 분위기에 놓이게 된다. 공기에 노출된 식품은 공기와 미생물들과 항상 접촉하고 있는 반면, 포장된 식품은 포장내부의 특수한 기체 조성과 깨끗한 환경에 놓이게 되어, 비록 온도가 좀 높아서 상온 부근에 이르더라도 쉽게 변질되지 않는 교정된 분위기(modified atmosphere, MA)에 있게된다.

이러한 포장 방법을 MA포장이라 한다. 그러나 신선한 과채류가 산지에서부터 원래 몸에 지니고 있던 미생물들은 아무리 교정된 분위기라 하더라도 최초 포장시에는 살아있게 되어 장차 발현할 준비를 하고 있다. 거기에 더하여 과채류는 처음 포장시에 공기와 다른 조성 기체로 충전하지 않는 한 숙성하여 열화되는 본성을 가지고 있다. 따라서 MA포장에 쓰이는 포장 필름은 이 두 가지 진행 즉, 미생물의 발현과 숙성이 멈추도록 하는 기능을 갖추어야 화학적 변질이 방지된다. 이러한 기능을 부가하기 위한 시도가 최근에 잇따르고 있다.

예를 들어 제올라이트가 갖는 기체 흡착 능력으로 포장재 내부에서 발생하는 에틸렌을 제거하여 숙성과정을 억제하려고 저밀도폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 필름에 적용하여 바나나의 저장 기간을 연장한 연구[1], 또는 제올라이트를 폴리부타디엔(Polybutadiene) 필름 내에 충전시켜 딸기의 저장 기간을 연장시킨 연구[2]등이 그것이다. 이들의 발상은 과일이 숙성되는 과정에서 발생하는 에틸렌이 숙성을 촉진하므로 에틸렌을 제거하여 저장 기간을 연장시키려는 것이었다. 그러나

숙성에 영향을 미치는 인자는 그것뿐이 아니다. 포장 내부에 존재하는 산소는 과일 숙성의 주범이 되기도 하지만 또한 과일이 살아 있는데 필수 요건이 되어 어느 정도 존재해야 하는 분자이고, 이산화탄소는 과량 존재하면 숙성과 열화가 촉진되는 요인이 된다.

이러한 성질은 필름의 기체투과도에 따라 달라진다. 그러므로 입자를 충전했을 때 이들 기체투과도가 어떻게 달라지는가를 연구할 필요가 있어서 Lee 등[3]은 일본에서 판매되는 세라믹 입자를 충전시킨 LDPE 필름에 기체투과도를 측정하여 이 필름이 산소보다는 이산화탄소나 에틸렌을 더 많이 투과시켜 과채류 보관용 필름으로 적합함을 입증하였고, Schreiber 등[4]은 표면을 플라즈마로 처리한 CaCO<sub>3</sub> 입자가 LDPE 필름에 잘 분산되고, 입자와 필름간의 계면 접착력이 향상되도록 하여 기체 차단성을 개선하였다.

이와 같은 기체 투과성 못지 않게 중요한 인자가 포장재의 물리적 보호기능과 평활성이나 투명도 등의 상품성이다. 아무리 화학적 변질을 잘 방지한다고 하더라도 내용물이 불결하게 보이는 포장재이거나 또는 쉽게 찢어져서 보호기능이 없어진다면 포장재로서 역할을 다한다고 할 수 없다. 이러한 기계적 강도나 투명성 그리고 열안정성들은 포장재가 이용 가능한가에 영향을 미치는 또 다른 인자가 된다. 불활성 무기물들이 고분자 내부에 충전되었을 경우에는 그 충전물이 차지한 용적에 해당하는 분량만큼의 인장강도, 신장률 및 인장응력에 변화가 올 것이다. 이에 대한 일련의 연구[5, 6, 7,]나 충전제의 체적비와 인장강도간의 관계를 제시한 연구[8] 그리고 형상을 달리하는 입자가 인장응력에 미치는 영향[9,10]등은 고분자 물질에 충전물이 채워져 있을 때 기계적 강도를 예측하고 있지만 고분자와 충전제와의 친화력이 모두 다르고 충전제의 형상이 단순하지 않을 뿐만 아니라 평활성, 광투과도 열 안정성 등에 대한 연구는 고려하지 않고 있어서 실제로 이들을 포장재 개발에 적용하기는 어려운 실정이다.

본 연구는 실제로 김 등[11]에 의하여 항균력이 있다고 보고된 역침정석 구조

세라믹 입자를 LDPE필름에 충전시켜서 실용화시키기 위한 연구이다. 위에 언급된 포장 필름의 두 가지 기능에서 기체조절 기능이라는 화학적 변질 억제 기능과 항균력이 입증된 세라믹으로 충전된 필름을 실제로 과채류를 포장하는데 사용되었을 경우 이 필름은 기존 LDPE 필름에 필적하는 기계적 강도를 보여야 하며, 내용물이 잘 보일 수 있는 투명성과 온도변화에 대한 안정성, 그리고 손으로 만져서 부드럽게 느껴지는 평활성 등을 가져야 한다. 거기에 더하여 이 필름을 제조할 때 균일하게 녹아 압출성형이 쉬운 성질을 유지하고 있어야 한다.

따라서 본 연구는 이들 역침정석 구조 세라믹 입자를 함량을 달리하여 LDPE필름에 충전시켜 위에 언급한 성질들을 조사하여 이 기능성 세라믹 충전 필름이 포장 필름으로 사용가능한지를 검토하였다.

## 재료 및 시험 방법

### 세라믹 분말

김 등[11]이 연구했던 역침정석 구조 세라믹을 필름용 충전물로 사용하였다. 입자 평균 직경  $10\mu\text{m}$ 내외 최대직경은  $38\mu\text{m}$ (400mesh 통과분) 비중은 5.24인 이 세라믹의 주요 조성은 산화제이철(57wt%), 산화망간(10wt%), 산화아연(16wt%), 산화마그네슘 (17wt%)이며, 항균력을 부가하기 위하여 2wt% 질산은 수용액에 침적시켜 세라믹 표면에 고르게 흡착되도록 제조한 것이었다.

### LDPE와 세라믹 혼합

시험에 사용한 LDPE는 한화의 고급투명포장용인 5305등급이며 밀도는 0.920 이었다. LDPE와 세라믹 혼합은 롤밀(C. W. Brabender Instruments Inc., PM300 #138-B)을 이용하였으며, 롤밀 표면 온도는  $115^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. 롤의 회전 속도는 앞롤이 12rpm, 뒤롤이 15rpm이었고 롤의 간격은 2mm로 고정하였다. 회전하는 롤 밑에 LDPE 알갱이를 투입하여 먼저 연화시킨 후에 완전히 연화되면 세라믹을 투

입하고, 투입이 완료되면 장갑 낀 손으로 두루말아 받아서 직각방향으로 재투입하기를 모두 20회 실시하였다. LDPE 100g에 세라믹을 각각 0, 1, 2, 4, 6g씩 변량하여 혼합하였다.

#### 시험용 필름 시편의 제조

위에서 혼합된 고분자 복합체를 150℃로 조절된 가온 가압프레스(DAKE Co., #194487)에서 0.2MPa 압력으로 눌러 2분간 예열한 다음 1.48MPa으로 5분간 가압하여 시험용 필름을 제작하였다. 필름의 상하에 내열성 PP필름을 분리막으로 사용하여 분리시 필름 손상을 방지하였고, 막 사이에 원하는 두께로 가이드를 끼워 두께가 균일해지도록 하여 필름을 제작하였다. 제작된 필름 두께는 150 $\mu$ m이 되도록 조절하였으나, 실제 두께는 모두 다르므로 매 필름마다 그 값을 마이크로메타(Mitutoyo, CE)로 직접 측정하여 광투과도나 강도 환산시 이용하였다.

#### 용융지수(Melt Index)측정

고분자와 세라믹 혼합물에 대한 용융지수는 ASTM D1238-57의 용융지수(melt index) 측정 방법에 따라 측정하였다. 측정온도는 190℃, 피스톤 하중은 2,160g이며, 10분간 압출되는 무게를 측정하였다.

#### 필름의 인장강도 시험

Universal tester(Instron 6021)를 이용하여 25℃에서 제조된 필름의 신장률과 인장강도를 측정하였다. 이때 인장 속도 500mm/min였으며, 아령 1호형 시편을 사용하였다. 시편채취, 측정방법 등은 모두 KS M 3503 농업용 폴리에틸렌 필름 시험법에 따랐다. 측정부위에서 파괴가 일어난 시편으로부터 나온 결과만을 모아 3회 이상을 평균하여 검토에 인용하였다.

#### 투명성 측정과 형태학적 관찰

광학 현미경인 Olympus CK2로 필름의 형상을 촬영하여, 그 외관과 변형을 비

교하였다. UV-VIS Spectroscopy(Varian, Cary-1)를 이용하여 외관에 중요한 영향을 주는 광투과 특성을 가시광선 영역에서 측정하고, 그 투과도는 Beer-Lambert Law[12]을 적용하여 일반적인 필름 두께 30 $\mu$ m로 환산하였다.

#### 열 안정성

세라믹 첨가로 혼합이나 필름제조과정에서 발생하는 열에 의하여 변화가 일어날 가능성이 있는지는 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry : PL-DSC)로 조사하였다. 시험온도는 20 $^{\circ}$ C에서 250 $^{\circ}$ C까지, 승온 속도는 5 $^{\circ}$ C/min.으로 시험하였다.

### 결과 및 고찰

#### 세라믹과 LDPE 혼합성

실제 가공공정에서는 반죽혼합(mastering)시에 세라믹이 LDPE에 분산된다. 이때 혼합온도가 가장 중요한 인자가 된다. 본 연구에서는 실험실에서 롤밀로 수작업 하였으므로 실제 공정과는 다르겠지만 롤밀의 표면 온도를 115 $^{\circ}$ C로 조정하여 다음 반죽혼합 할 때 세라믹이 가장 잘 분산되었다. 롤밀의 표면온도가 110 $^{\circ}$ C 근처로 내려오면 LDPE가 충분히 부드러워지지 않아 세라믹이 침투가 잘되지 않았고, 반대로 120 $^{\circ}$ C 이상으로 올라가면 너무 뭉어져서 밀 작업이 불가능하였다. 참고로 세라믹 함량이 서로 다른 LDPE를 DSC로 분석한 Fig. 1을 보면, 이 필름들은 모두 그 용점이 110 $^{\circ}$ C 부근임을 나타내어 롤밀 표면온도가 115 $^{\circ}$ C 내외가 되어야 롤밀 통과 과정에서 LDPE가 적당히 부드러워져서 분산에 좋을 것임을 판단 할 수 있으며, 이 온도에서 혼합하여 제조한 필름을 약 350배 확대 관찰한 현미경 사진 Fig. 2로 세라믹 분말이 좋게 분산됨을 확인 할 수 있었다.

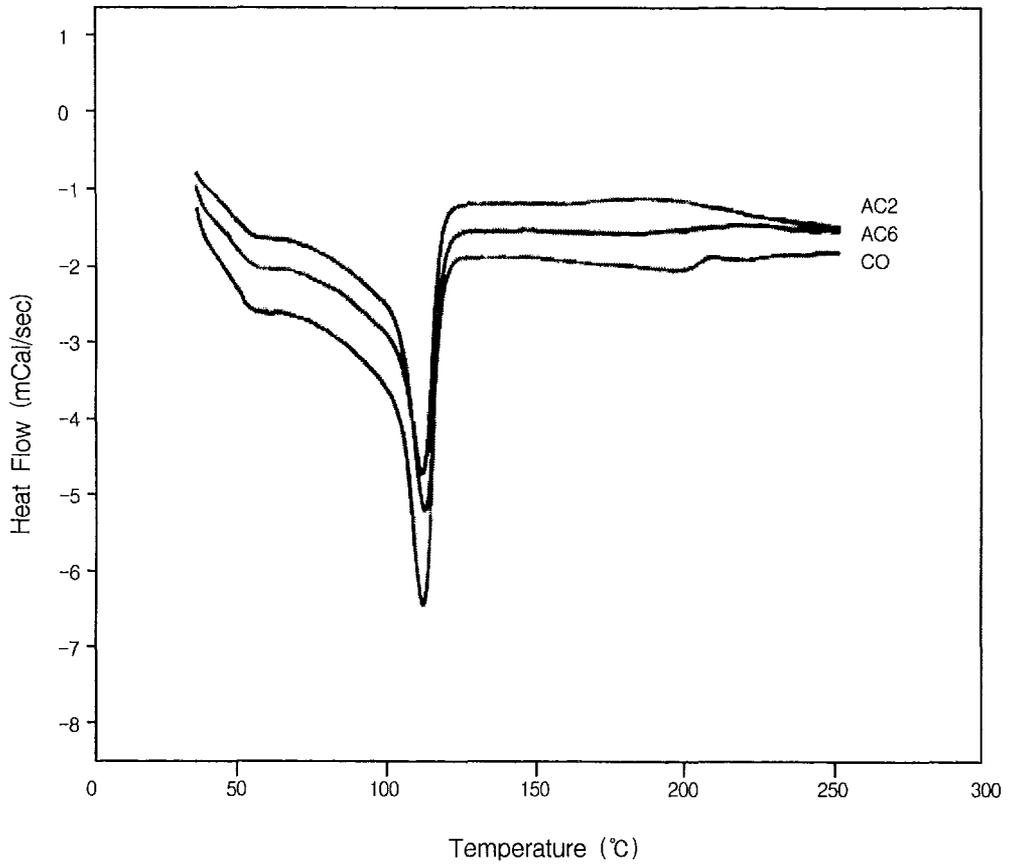


Figure 1. DSC thermogram of LDPE film containing ceramic particles.

CO : 0 wt% ceramic

AC2 : 2 wt% ceramic

AC6 : 6 wt% ceramic

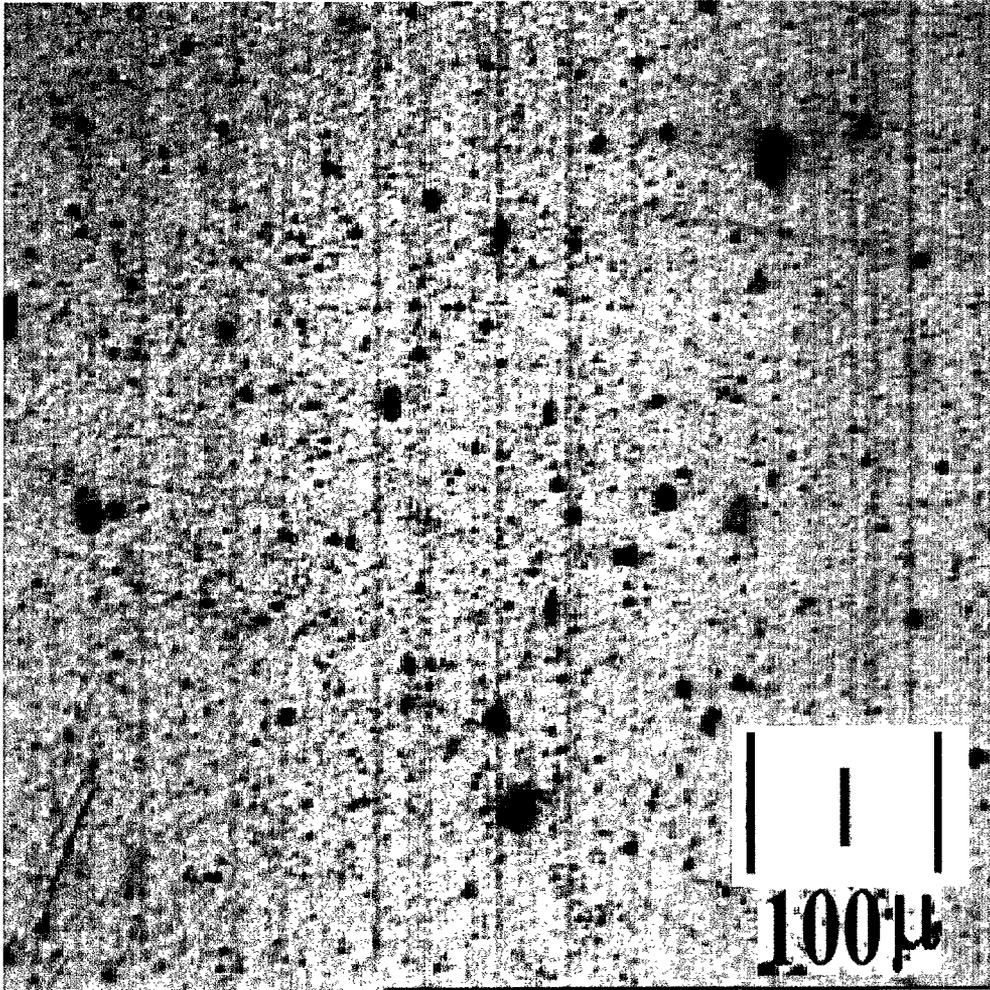


Figure 2. Optical microscopy of LDPE film filled with ceramic particles.

## 용융지수

용융지수(melt index)는 고분자를 압출성형할 때 그 공정의 생산성과 품질을 예측할 수 있는 지표이다.[13] 용융지수가 크게 하락한다. 반면 단위 시간당 생산량이 적어지거나, 제품 표면이 거칠어지거나 혹은 불량 필름이 되어 찢어지는 등의 문제가 발생 할 수도 있을 것이다. 세라믹 함량에 따라 변하는 용융지수를 Fig. 3에서 비교해보면 세라믹 함량에 관계없이 10분간 토출된 무게가 2.5그램 내외로 용융지수가 거의 동일하여 압출가공시 문제가 없을 것으로 판단되었다.

## 필름의 기계적 물성

LDPE 와 같은 결정성 고분자는 신장되면 먼저 항복점(yield point)에 이르게 되고, 이어서 응력이 감소하는 영역(necking region)을 지나 다시 응력이 증가하는 거동(strain hardening)을 보이다가 파단점(break point)에 이르게 된다. 물론 폴리에틸렌의 분자량이나 결정화도에 따라 그 거동이 서로 다르다.[14] 항복점에서 응력은 결정화도나 밀도, 분자량이 높을수록 커지고, 분자량이 커짐에 따라 항복응력 대비 파단응력 값이 커지며, 반대로 아주 작아지면 파단응력이 항복응력보다도 낮게 나타난다. 신선식품 포장용으로 사용될 필름에서는 가장 중요한 인자가 항복강도이다. 내부에 있는 포장물이 무거워서 비닐이 늘어나면 안되기 때문이다. 보통 포장용 필름은 내용물의 무게보다 100%정도 더한 강도를 유지하므로 10%이내에서 항복강도가 변하는 것은 허용될 수 있다. 세라믹 함량에 따라 필름들의 인장 탄성률(Tensile modulus)과 항복강도를 Fig. 4에 나타내었다. 항복강도는 세라믹을 함유하지 않은 순수 LDPE 필름이 11.3MPa이었으나 6wt% 세라믹 함유 필름은 10.3MPa로 9%정도 하락하였다. 또한 순수 필름은 인장 탄성률이 116MPa인데 비하여 6wt% 첨가한 필름은 102MPa로 13%정도 하락하였다. 이 강도는 흔히 사용되는 LDPE 항복강도가 7~13MPa 범위[15]인 것을 고려하면 포장재 재질로서 인정될만한 강도이다. 항복강도와 인장 탄성률의 시험값에 대한 표준 편차는 변형초기에서인지 각각 최대(6wt%인 경우) 0.3MPa 과 2MPa로 모두 안정된 값을 보였다.

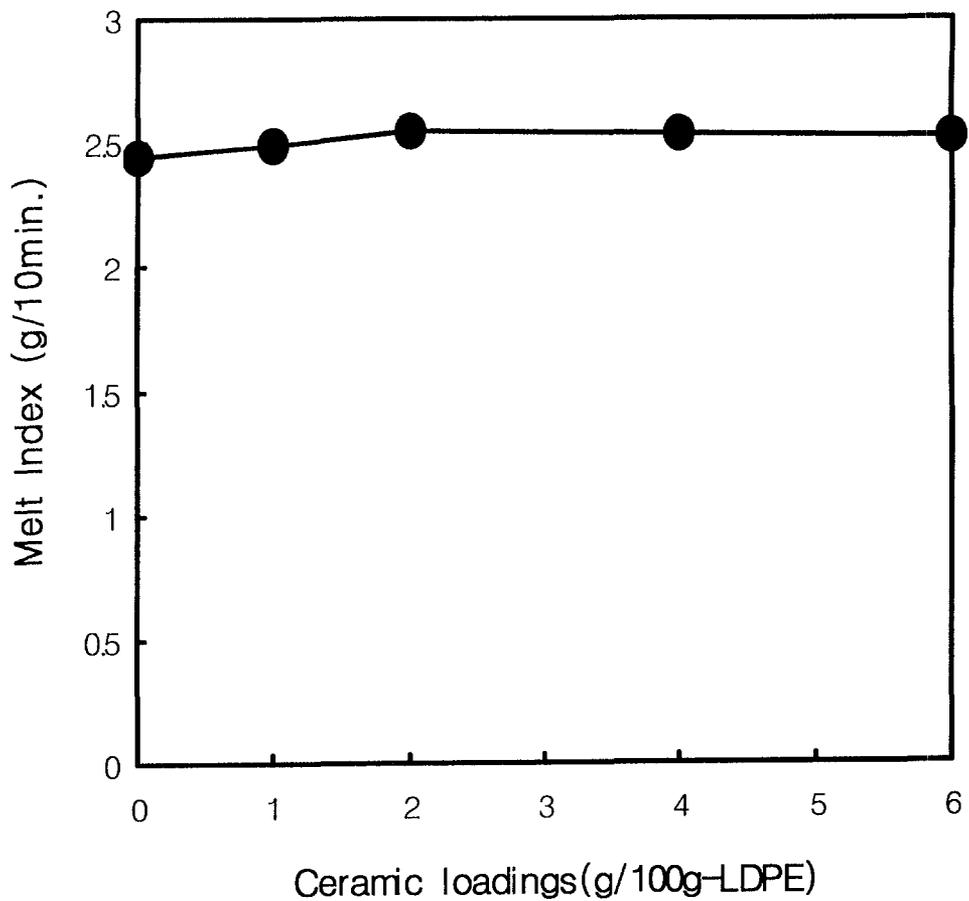


Figure 3. Melt indexes of LDPE blends containing different contents of ceramic particles

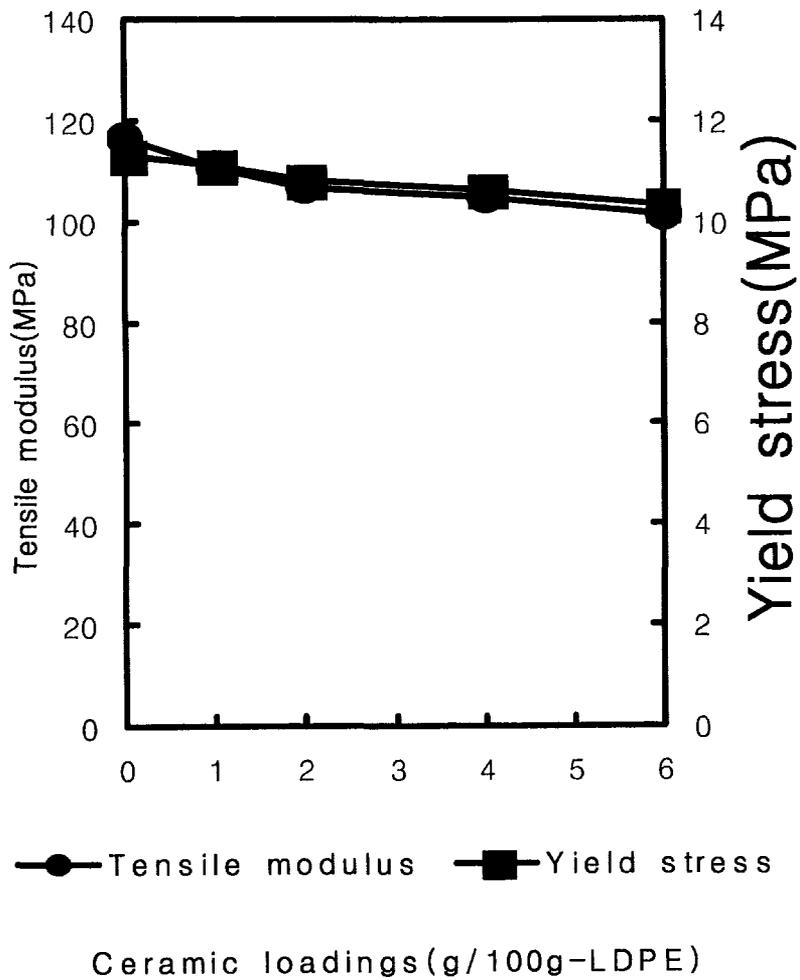


Figure 4. Tensile modulus and yield stress of LDPE film according to ceramic contents

Fig. 5에는 세라믹 함량에 따른 과단점에서 인장강도와 신장률을 나타내었다. 신장률과 인장강도 모두 세라믹 함량에 비례하여 감소되는 양상을 보인다. 원래 순수 LDPE필름은 인장강도가 15.5MPa이었으나, 2wt% 세라믹 첨가시에 11.8MPa, 6wt% 첨가시에 9.88MPa로 그 값이 하락하였다. 이 하락률은 최대 35%에 이르지만 전항에서와 같이 흔히 사용되는 LDPE의 인장강도가 10~17MPa 인점[15]으로 보아 포장필름으로 사용하는 데는 문제가 없다. 필요하다면 필름 두께를 두껍게 해서 보완할 수도 있을 것이다. 참고로 635%나 신장되던 순수 LDPE필름 신장률은 세라믹 함량에 비례하여 320%까지 하락하였다. 그러나 포장필름에서는 항복점에서 이미 형상이 변화되어 버리므로 신장률과 같은 물성은 별 의미가 없다. 신장률과 인장강도 값에 대한 표준편차는 순수 LDPE 필름이 각각 15%와 0.25MPa 이었으나 세라믹 함량이 증가함에 따라 증가하여 6wt% 세라믹을 함유한 필름은 신장률 표준편차가 45%, 인장강도 표준편차는 0.92MPa이었다.

Fig. 6은 필름을 한 방향으로 신장시켜 찍은 광학 현미경 사진이다. 이를 보면 세라믹과 LDPE가 완전히 분리되어 괴리가 심화되었음을 확인 할 수 있다. 이 괴리 현상이 신장률이나 인장강도를 하락시킨 것으로 생각된다.

#### 필름의 광투과도

필름의 광투과도는 필름 내부에 있는 물체를 깨끗하고 선명하게 보이게 하는 척도가 된다. 때문에 포장 필름은 투명도가 매우 중요하다. 세라믹 함량에 따른 LDPE필름의 가시광선 투과도를 Fig. 7에 나타내었다. 제조된 필름은 모두 150 $\mu$ m 근처이나 그 두께가 모두 다르므로 그 투과도를 일반 포장 필름 두께인 30 $\mu$ m로 Beer-Lambert Law에 의하여 환산하여 나타내었다. 광투과도 역시 세라믹의 함량에 반비례하였다. 세라믹 1중량%당 약 4% 정도씩 하락하였으며, 이러한 하락률은 전 파장에 걸쳐 동일한 양상이었다.

#### 열 안정성

Fig. 7은 세라믹을 충전한 필름을 시차주사 열량계로 분석한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 110 $^{\circ}$ C 근처에서 용점이 관찰되는 외에 특이 한 점은 발견 할 수 없어서 115 $^{\circ}$ C 혼합반죽이나 150 $^{\circ}$ C 가압성형 과정에서 이상이 없을 것임을 알 수 있었다.

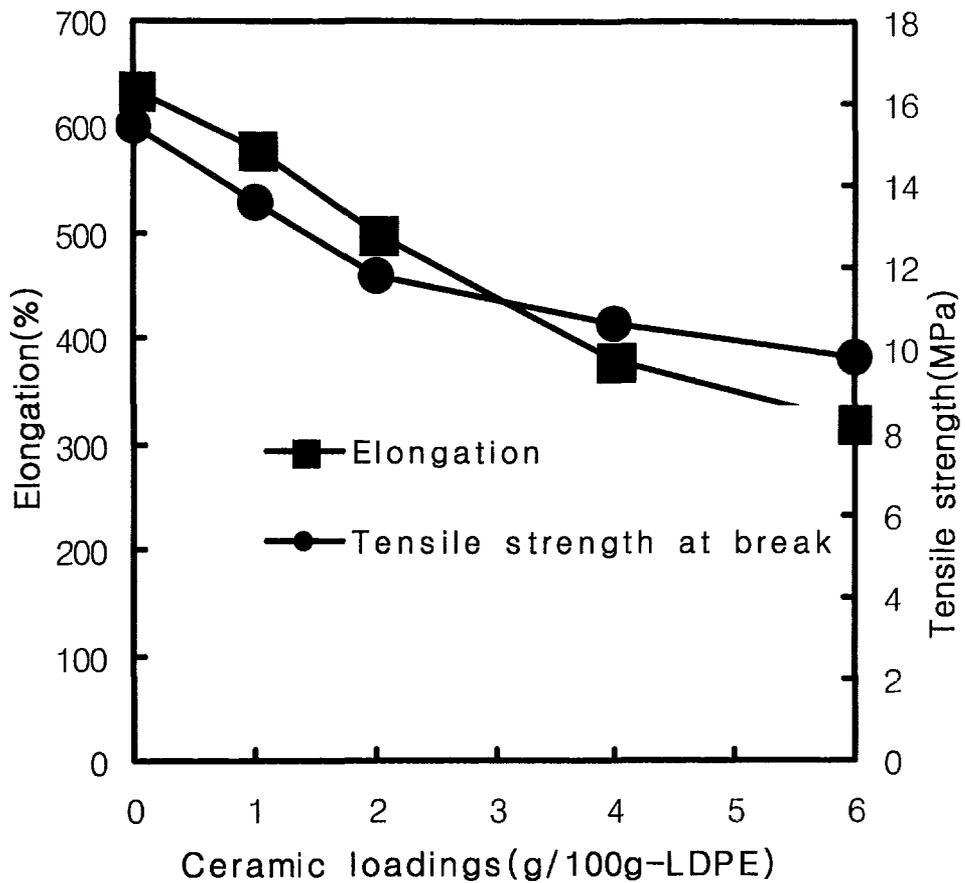


Figure 5. Elongations and tensile strengths of LDPE film according to ceramic contents.

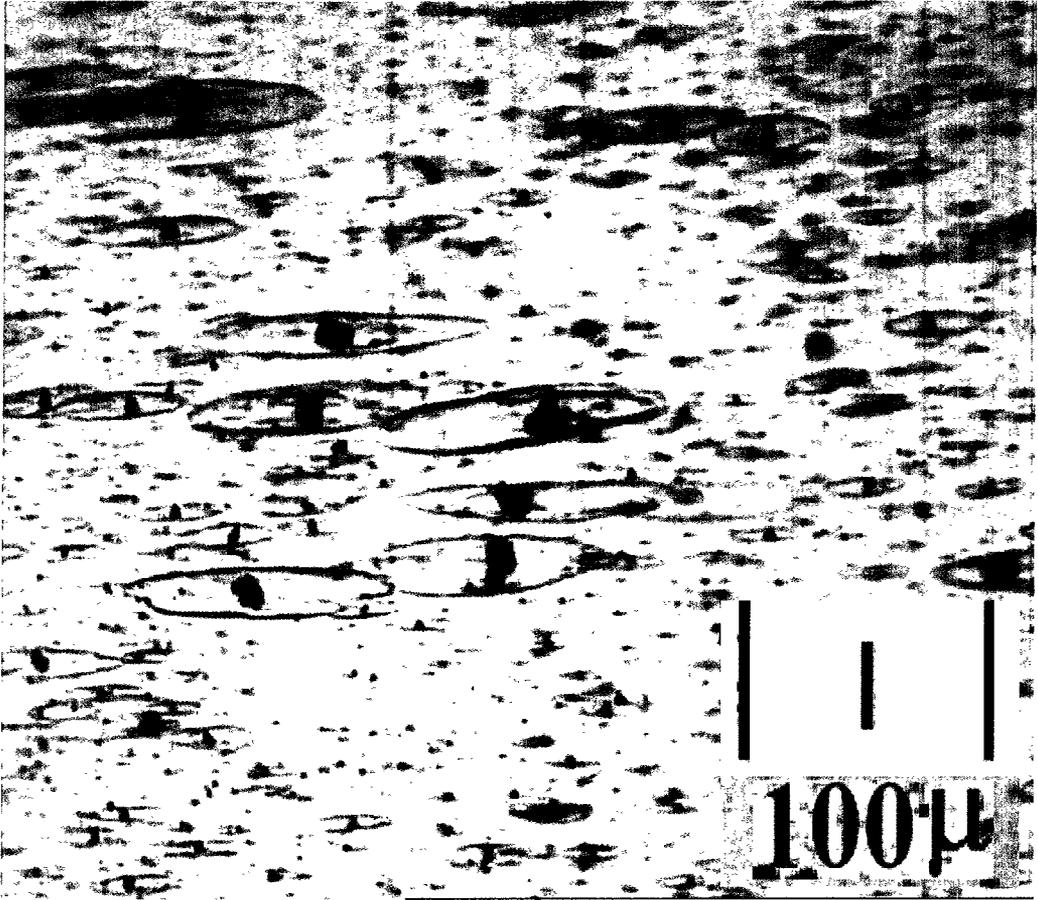


Figure 6. Optical microscopy of stretched LDPE film filled with ceramic particles.

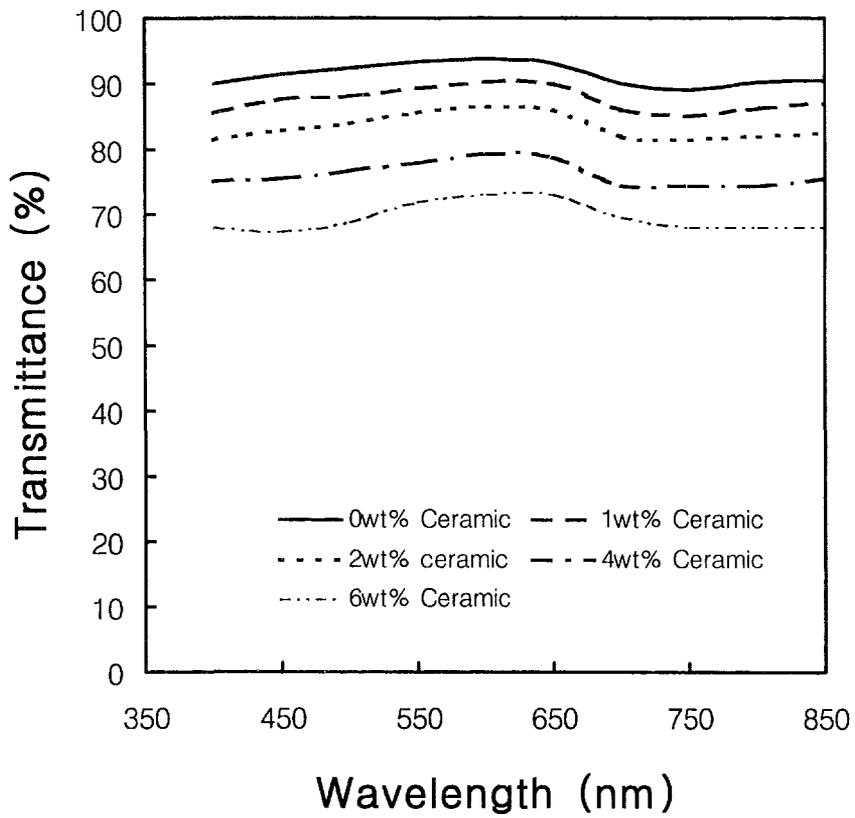


Figure 7. Light transmittance of LDPE films containing various ceramic contents after having the transmittance modified to that of 30 micrometer thickness.

참고문헌

- [1] Scolaro, M., Piergiovanni, M. and Fava, L. P.: *Rassegna dell. Imballaggioe confezionamento*, 13, 4(1992).
- [2] Matsuo, M.: Jpn. Patent, JP 62184035(1987).
- [3] Lee, D. S., Hagger, P. E. and Yam, K. L.: *Packaging Tech and Sci.*, 5, 27(1992).
- [4] Schreiber, H. P., Viau, J. M., Fetoui, A. and Zhuo Deng: *Poym. Eng. Sci.*, 30, 263(1990).
- [5] Nielsen, L. E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 97(1966).
- [6] Nielsen, L. E.: *J. Comp. Mater.*, 1, 100(1967).
- [7] Nielsen, L. E.: "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker, New York, pp386-414(1974).
- [8] Nicolais, L. and Narkis, M.: *Polym. Eng. Sci.*, 11, 194(1971).
- [9] Nicolais, L.: *Polym. Eng. Sci.*, 15, 137(1975).
- [10] Halpin, J. C. and Kardos, J. L.: *Polym. Eng. Sci.*, 16, 344(1976).
- [11] Kim, K.S., Sun. H.S., Bae, K.W. and Park, C.Y.;;Korean J. Biotechnol. Bioeng., 12(1), 35(1997)
- [12] Ranek, J. F.: "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 210(1980).
- [13] Rosato, D. V.: "Plastics Processing Data Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, 337(1989).
- [14] Mark, J. E.: "Physical properties of polymers", 2nd Edition, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington DC., 195(1993).
- [15] Vasile, C. and Seymour, R. B.: "Handbook of Polyolefines", Marcel Dekker, New York, 339(1993)

## 제 8 절 Attrition mill로 미립화한 세라믹 분말의 입도분포

본 절에서는 위 7절에서와는 달리 기계적으로 분쇄하여 세라믹을 미세화하는 방법을 제안한다.

### 서 론

세라믹 분말이 포장용 필름 내에 존재하기 위하여는 입도가 균일하고 충분히 작아서 필름의 기능이 저하되지 말아야 한다. 세라믹의 분말의 입도를 조절하기 위해서는 분쇄와 분급이 필요하다. 분쇄는 볼밀(Ball mill)과 마모밀(Attrition mill)을 사용하였으며, 분급은 체분급(Sieve separation)과 물의 부력을 이용한 분급(Floatation by water)을 이용하였다.

분쇄시에는 건식 분쇄와 습식분쇄를 겸용하였는 바, 그 이유는 분쇄시에 발생하는 열에 의한 입자의 열화를 막고 정전기에 의한 입자의 응집을 막기 위함이었다.

#### 습식분쇄 방법

실험에 사용된 세라믹중 비교적 큰 CL과 Gray를 Fig. 1와 같은 유리관에 채우고 하부를 유리섬유로 막은 다음 유입되는 물의 속도를 조절하여 유출되는 세라믹 입자의 크기를 조절하였고, 광학 현미경을 사용하여 입자의 대략적인 크기를 확인하였다. 입자의 측정에는 눈금간격이 1/20mm인 hemacytometer를 사용하였고, 공급되는 물의 유속은 각 세라믹마다 달리하였다.

유리관의 상부를 통하여 유출된 세라믹과 물의 혼합물을 진공여과기에서 No. 5A filter paper를 이용하여 물과 세라믹을 분리하고 이때 얻어진 cake를 70℃의 dry oven에서 2시간동안 건조하였다.

이상의 과정을 통하여 얻어진 세라믹의 정확한 입도 분포를 측정하기 위하여 PSA(particle size analyzer : laser beam사용)를 이용하였다.

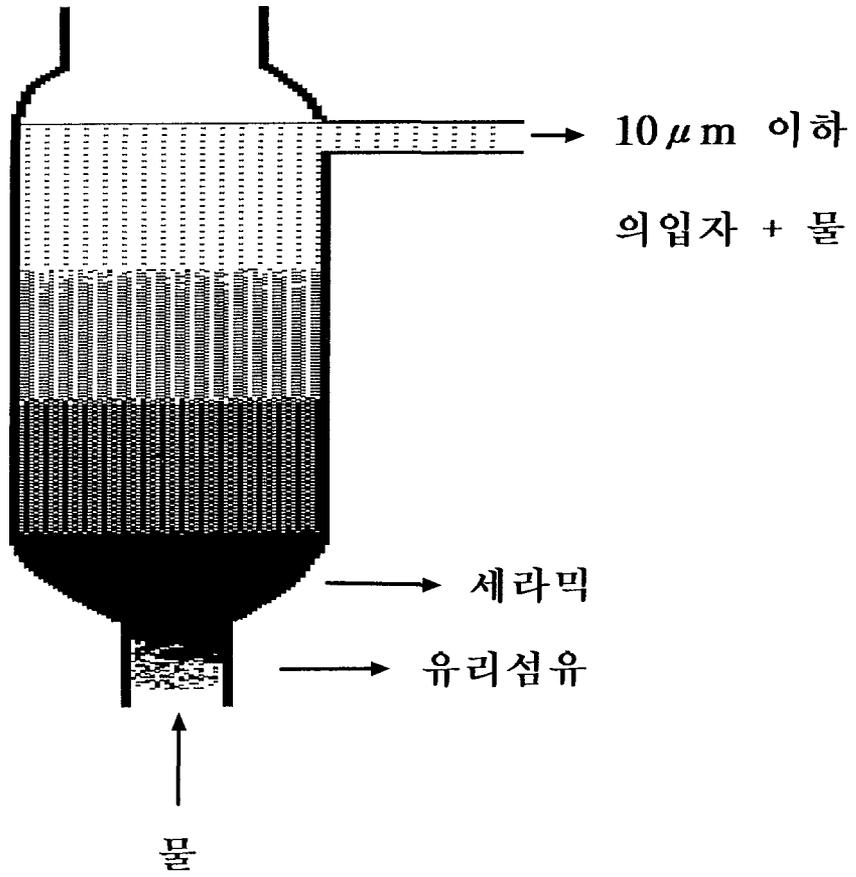


Figure 1. Schematic diagram of ceramic separation apparatus by water

## 건식 분쇄방법

분급 하고자하는 세라믹 중에서 비중이 적어서 물에 침전이 잘되지 않는 것이 있어 물을 이용한 분급이 불가능하므로 sieve를 이용한 건식방법을 사용하여 세라믹입자의 분급을 시도하였다.

분급되지않는 CL, Gray, White등 세 종류의 세라믹을 ball mill 과 attrition mill(zirconium ball사용)을 사용하여 분쇄하고 sieve(최하단 mesh No. 400(clear opening size :  $38\mu\text{m}$ ))를 이용하여 입도 분포를 측정하였다.

## 분쇄 및 분급의 실험 결과 및 고찰

### Grey입자

원재를 물을 이용하여 분급한 결과는  $10\mu\text{m}$ 이하의 입자가 37%정도이고 가장 큰 입자가  $180\mu\text{m}$ 정도로써 광범위한 입도 분포를 나타냄을 볼 수 있다. 이 입자를 물에 혼합하였을 때 물위에 오랫동안 머무르는 입자가 보이는데 이는 Gray의 입자가 여러 가지 혼합물로 구성되어 그들의 비중차이가 있어 물의 유속을 일정하게 하여도 다양한 크기의 입자가 유출된다는 것을 알 수 있었다. 물의 상부에 오랫동안 머무르는 입자를 제거하고 ball mill을 사용하여 36시간동안 분쇄한 결과,  $10\mu\text{m}$ 크기의 입자가 75%를 차지하고 있고, 가장 큰 입자가  $64.7\mu\text{m}$ 으로서 매우 큰입자는 제거되었음을 보여주고 있지만 이는 시료를 ball mill에 넣기 전에 물위에 뜨는 입자를 제거한 영향이 큰 것으로 보이며 이로 미루어 습식방법이 만족할만한 결과를 보여주지 못함을 알 수 있다. 넓은 입도 분포를 갖는 Gray입자를 sieve(최하단 mesh No.400(clear opening size  $38\mu\text{m}$ ))를 이용하여 최대치를 정하고 이를 다시 분쇄하기 위하여 attrition mill(zirconium ball사용)로 3시간동안 분쇄한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 원하는 크기인  $10\mu\text{m}$ 이하의 입자가 95%이상을 차지하고 가장 큰 입자의 크기가  $27.7\mu\text{m}$ 으로서 만족할만한 결과를 보여주고 있다.

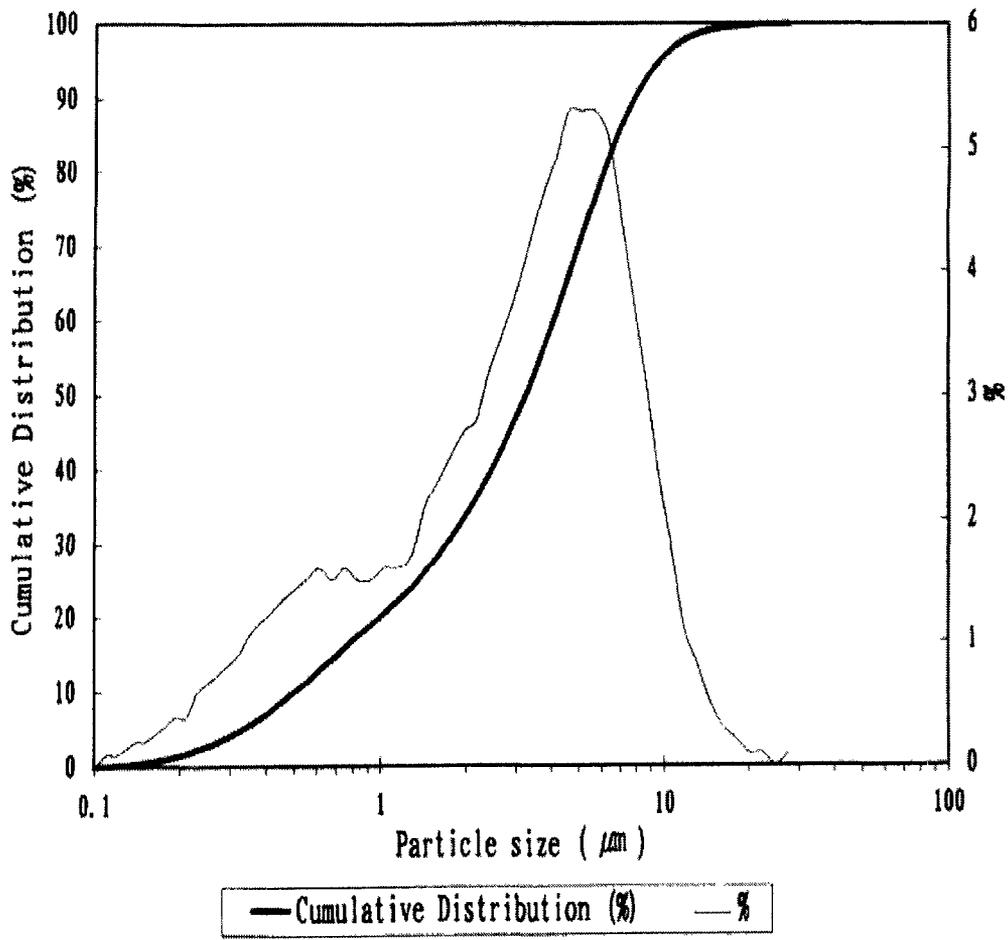


Figure 2. Particle size distribution of Gray

## White

이 세라믹의 입자는 물에 잘 침전되지 않는 것으로 보아 비중이 다른 세라믹에 비하여 낮은 것으로 보여지며 오랫동안 잘 저었을 경우에는 물과 혼합되는 것으로 보아 소수성(Hydrophobic)은 아닌 것으로 보여진다. 이 세라믹은 손으로 만졌을 때의 감촉이 부드러워 입자의 크기가 작을 것으로 예상을 하였으나  $10\mu\text{m}$ 이하의 입자가 60%정도이고 가장 큰 입자가  $180\mu\text{m}$ 정도로서 분쇄를 하여야 film의 혼합제로 사용이 가능함을 알 수 있었다. ball mill을 사용하여 36시간동안 분쇄한 시료를 분석하면  $10\mu\text{m}$ 이하의 입자가 61%정도이고 가장 큰 입자가  $80\mu\text{m}$ 정도로서 큰 입자는 많이 분쇄되었지만 작은 입자들의 분쇄에는 상당한 시간을 필요로 함을 알 수 있다.

## Novalon

이 세라믹은 은을 흡착시킨 세라믹으로서 분급을 행하지 않은 채로 분석하면 가장 큰 입자의 크기가  $47.1\mu\text{m}$ 이고  $10\mu\text{m}$ 이하의 입자들이 90%를 넘어가는 분포를 보이고 있다. 또한 입자들이  $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$  사이의 영역에 많은 양들이 몰려있음을 나타내고 있다.

## zeosil

zeosil의 입도 분포를 보면  $10\mu\text{m}$  이하의 입자들이 27%정도로서 입자의 분포가  $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 사이에 많이 분포하고 있음을 보여주며 가장 큰 입자의 크기가  $136\mu\text{m}$ 으로서 다른 세라믹(CL, white, gray)들과 비슷한 분포를 보인다.

## 결 론

물을 이용하여 분급하고 ball mill을 사용하여 분쇄한 경우에 효율적으로 분급되지 못한 세라믹이 sieve shaking을 통하고 attrition mill로 분쇄된 후의 세라믹 입자가 film에 혼합하여 포장재를 만들 수 있는 정도의 입도 분포를 갖는 것을 확인

하였다.

이상의 결과에서 보듯이 분급되지 않는 세라믹을 400mesh 의 sieve를 통과시킨 다음 분쇄과정 (ball mill 또는 attrition mill)을 거쳐 film에 첨가할 수 있는 크기의 세라믹을 생산하는 것이 효율적인 공정임을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] J.M. Suh, S.C. Ma H.J. Ryu and J.H. Choi, "Effect of Particle Size Distribution on Particle Entrainment Rate in a Gas Fluidized Bed", Theories & Appli. Chem. Eng., 1/2, pp1061(1995)
- [2] K.S. Chio and S.Y. Lee, "Attrition Characteristics of Natural Zeolite", J. Kor. Ins. Mineral & Energy Res. Eng., 29/2, pp.70~75(1992)
- [3] W.L. Mc Cabe, J.C. Smith and Peter Harriott, "Unit Operations of Chemical Engineering", 4th Ed., Sec. 2, McGraw-Hill(1985)

## 제 9 절 저온 플라즈마 처리에 의한 세라믹과 LDPE사이의 친화력 제고

본 절에는 필름과 충전물이 잘 섞이고 가공공정에서 잘 밀착되는 방안을 제시하기 위한 연구 내용이 정리 되어 있다.

#### 서 론

기능성 무기물을 기존의 플라스틱 포장재에 혼입시켜 기존의 포장재에 기능을 부여하고자 할 때는 분말들의 입자크기를 가능한 작게 만들어 골고루 분산시키는

것이 바람직하다. 하지만, 일반적으로 무기 분말들은 플라스틱의 충전제로 사용될 경우 플라스틱과 배합이 잘되지 않으며, 배합 시 입자들끼리 응집하여 큰 입자상태로 존재하며, 배합 후 플라스틱 기질과의 접착력이 불량하여 플라스틱의 물성저하를 초래한다. 포장재의 경우, 접착력 불량은 물성저하 뿐만아니라 포장재가 연신될 때 분말 입자들과 플라스틱의 기질 사이에서 작은 기공들이 쉽게 생성됨에 따라 수분 및 기체 차단성의 저하를 초래 할 수도 있다. 이러한 문제점들은 일차적으로 무기분말들과 유기 플라스틱간의 불량한 상용성(compatibility)으로부터 기인하며, 일반적으로 상용혼화제를 함께 첨가시키는 방법으로 해결하고 있다. 하지만, 상용혼화제는 분자량이 작은 물질로서 밖으로 확산되어 나올 수 있으며 인체에 유해할 수 있기 때문에 식품 포장재의 제조에는 적합하지 않은 것으로 판단된다. 따라서, 본 연구에서는 상용혼화제 대신 무기분말들의 표면에 코팅하여 상용성을 향상시키는 방법을 선택하였다.

#### 플라스틱 필름의 표면처리에 적합한 저온플라스마 공정 및 반응기

저온 플라스마 공정에 필요한 플라스마는 기체나 증기를 반응기에 주입시키고 반응기 내의 압력을 저압(10 torr이하 )으로 유지시킨 다음, 반응기의 내부 또는 외부에 장착된 전극을 D.C, A.C R.F, microwave 등의 전원에 연결하여 전압을 걸어 주면 발생시킬 수 있다. 본 연구에서는 전원으로서 D.C, A.C 및 R.F. power supply를 사용하고, 전극을 내부 또는 외부에 장착하여 시험해본 결과, 플라스틱 필름의 표면 처리에는 전극을 외부에 장착하고 R.F. power supply를 사용하는 것이 가장 효율적인 것으로 나타났다. D.C와 A.C의 경우에는 높은 전압이 걸리고 때때로 spark 현상이 발생하여 플라스틱 필름의 표면을 손상시키는 경우가 발생하였으며, 전극을 내부에 장착하면 전극의 표면에 필름이 코팅되어 power를 일정하게 유지시키기가 어려웠다.

본 연구에서 설계/제작된 플라스틱 필름 표면처리용 및 분말 표면 처리용 플라즈마 반응기의 형상은 Fig. 1과 2에서 보는 바와 같다. 공기, 산소, 수소, 아르곤, 메탄가스 등의 기체와 acrylic acid, hexamethyldisiloxane 등의 증기를 주입하여 시험한 결과, 이 반응기에서는 반응기내의 압력이 0.01-1.0 torr 범위로 유지될 경우 5W의 power만으로도 안정된 플라즈마를 발생시킬 수가 있었다. 하지만, 표면처리효과는 공정조건들 (기체의 유량, 압력, discharge power, 처리시간, substrate의 위치 등)에 따라 크게 달라지므로 표면처리의 목적에 따라 공정조건들의 최적화가 필요하였다. 특히 압력이 0.3torr 이상일 때는 박막대신 분말이 형성되어 박막을 코팅하고자 할 경우에는 압력을 0.3torr 이하로 유지시키는 것이 바람직하였다.

#### SiOx 박막코팅에 의한 차단성 향상

포장재는 일반적으로 내용물의 신선도 유지에 부정적인 역할을 하는 수분 및 산소가 외부로부터 침투하는 것을 막아야 하며, 기체조절 포장재의 경우에는 내부에 충전된 이산화탄소 등의 기체가 밖으로 빠져나가는 것을 막아야 한다. 따라서, 본 연구에서는 폴리에틸렌 필름에 0.1 $\mu$ m두께의 SiOx 박막을 코팅하여 폴리에틸렌 필름의 수분 및 기체에 대한 차단성을 향상시키고자 하였다.

이 연구에서 사용한 폴리에틸렌 필름은 밀도 0.921, 두께 50 $\mu$ m인 저밀도폴리에틸렌으로서, 수분 및 기체투과도는 측정결과 산소  $5.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ , 이산화탄소  $26.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ , 수분  $47\text{g/m}^3 \cdot 24\text{hrs} \cdot 40^\circ\text{C}$ 로 나타났으며, SiOx 박막은 hexamethyldisiloxane 과 산소의 혼합가스 플라즈마를 이용하여 코팅하였다. 수분 및 기체의 투과도는 Fig. 3과 4에 나타나 있는 자체 제작한 측정기들을 이용하여 수분의 경우에는 40 $^\circ\text{C}$ 에서 24시간 간격으로 무게 감소를 측정하고, 기체의 경우에는 25 $^\circ\text{C}$ 에서 시간에 따른 용기내의 압력변화를 측정하여 결정하였다. SiOx 박막은 hexamethyldisiloxane 과 산소의 유량비는 1:0에서 1:25까지 변화시켜 본 결과 1:15 일 때 가장 SiOx의 구조에 가까웠으며, SiOx박막의 차단성은 혼합비 외에도 1:15의 혼합비에서 여러 가지 공정조건들을 변화시켜 본 결과 discharge power와 처리시간에 따라 크게 달라지는 것으로 나타났다.(Fig. 5. 6. 7. 8. 9)

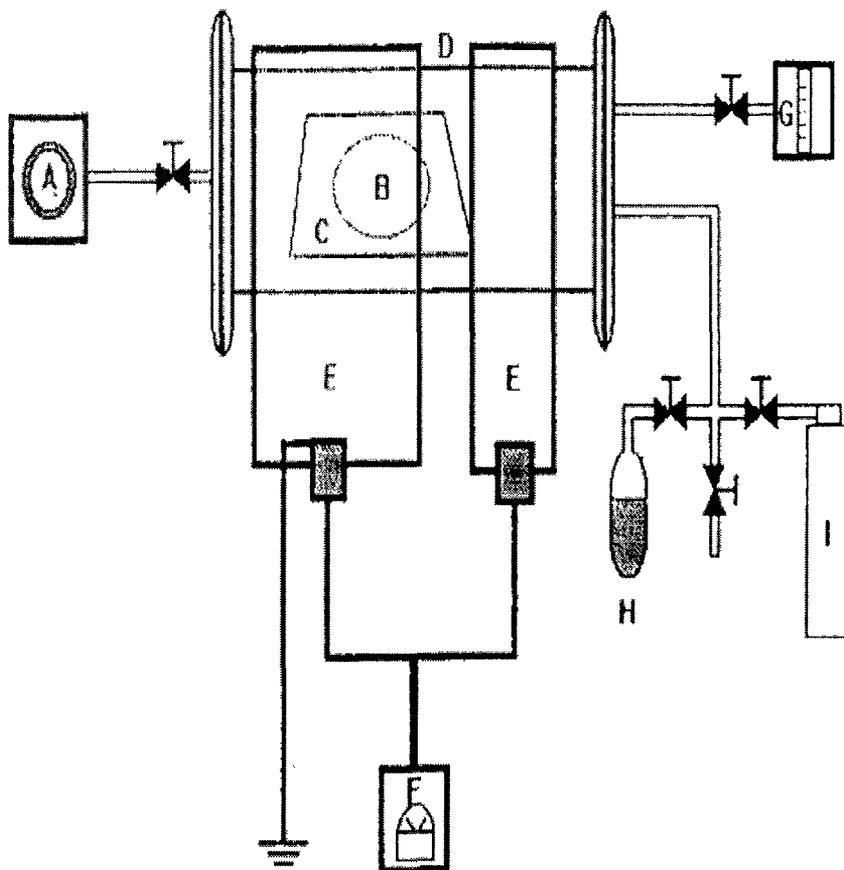


Figure 1. Schematic diagram of a tubular reactor

- |                    |                       |
|--------------------|-----------------------|
| A : Vacuum pump    | F : R.F generator     |
| B : Sample         | G : Pressure gauge    |
| C : Sample holder  | H : Monomer reservoir |
| D : Vacuum chamber | I : Monomer (gas)     |
| E : Electrode      |                       |

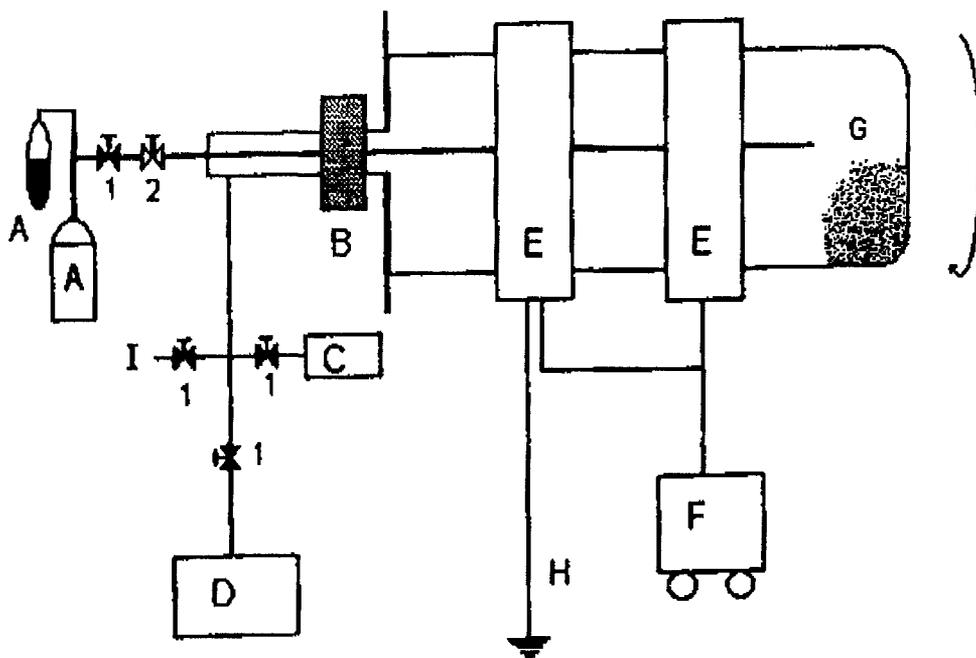


Figure 2. Schematic of plasma reactor for surface modification of powders

A : monomer and gas container

B : motor(30 rpm rotating speed)

C : pressure gauge    D : vacuum pump        E : electrode

F : RF power supplier        G : powder sample        H : ground

I : air inlet        1 : stop valve        2 : needle valve

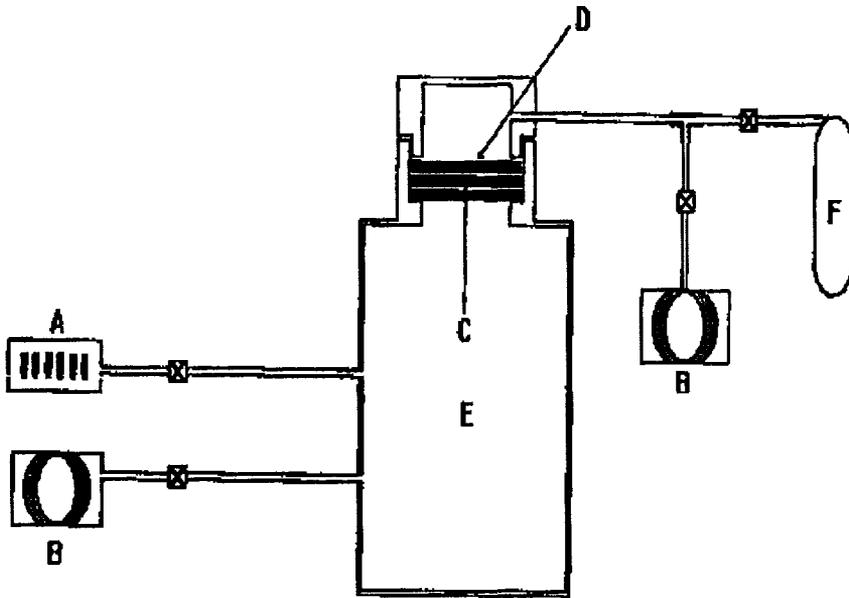


Figure 3. Schematic diagram of a gas permeability tester  
 A : Pressure gauge    B : Vacuum pump  
 C : Sample            D : Sample supporter  
 E : Vacuum chamber(Low pressure)  
 F : Test gas

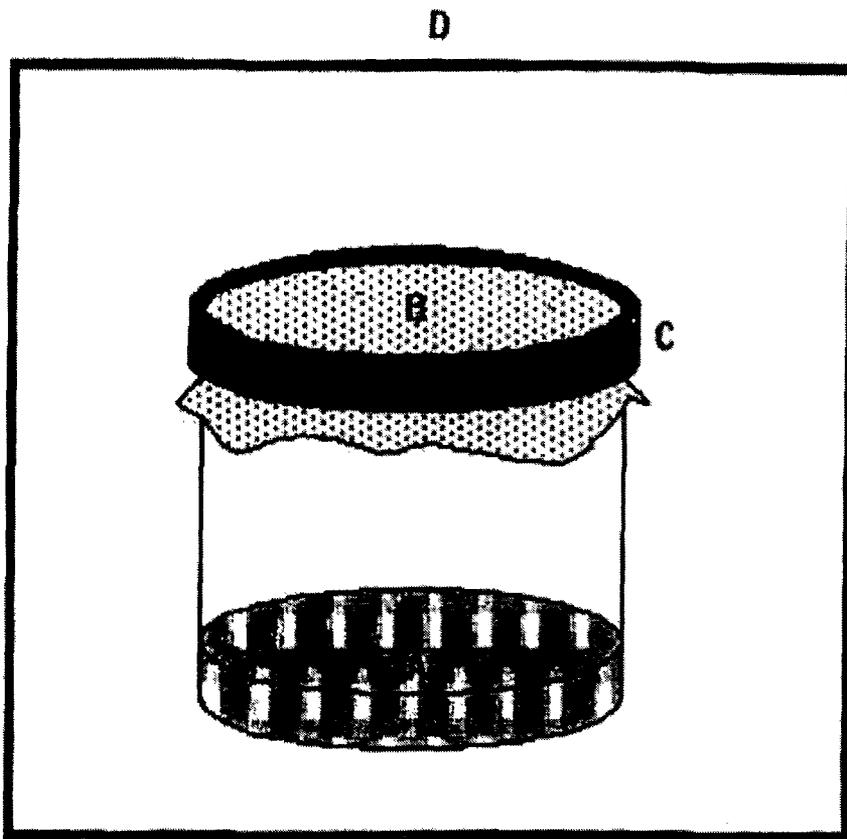


Figure 4. Schematic diagram of a water vapor permeability tester

A : Water

B : Sample

C : Grip

D : Oven

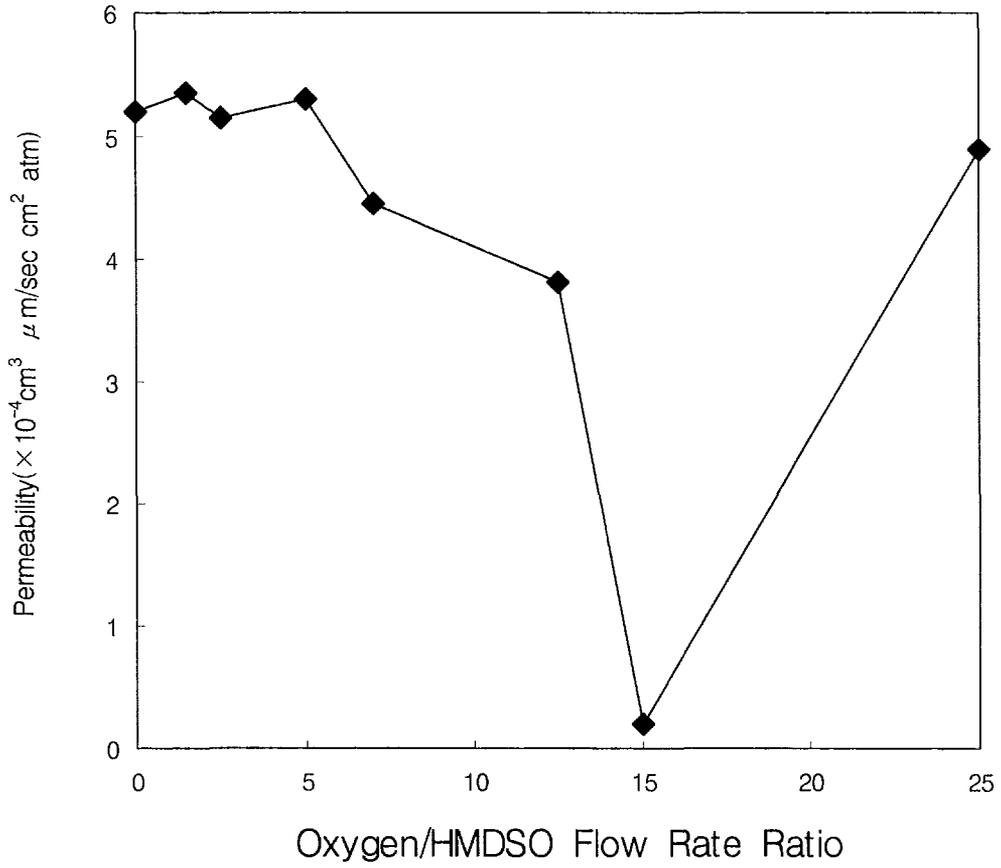


Figure 5. Oxygen permeability of a silica film deposited polyethylene film as a function of oxygen/HMDSO flow rate ratio (Monomer : HMDSO 0.60 SCCM + Oxygen, Discharge power : 40 W, Time : 10 min)

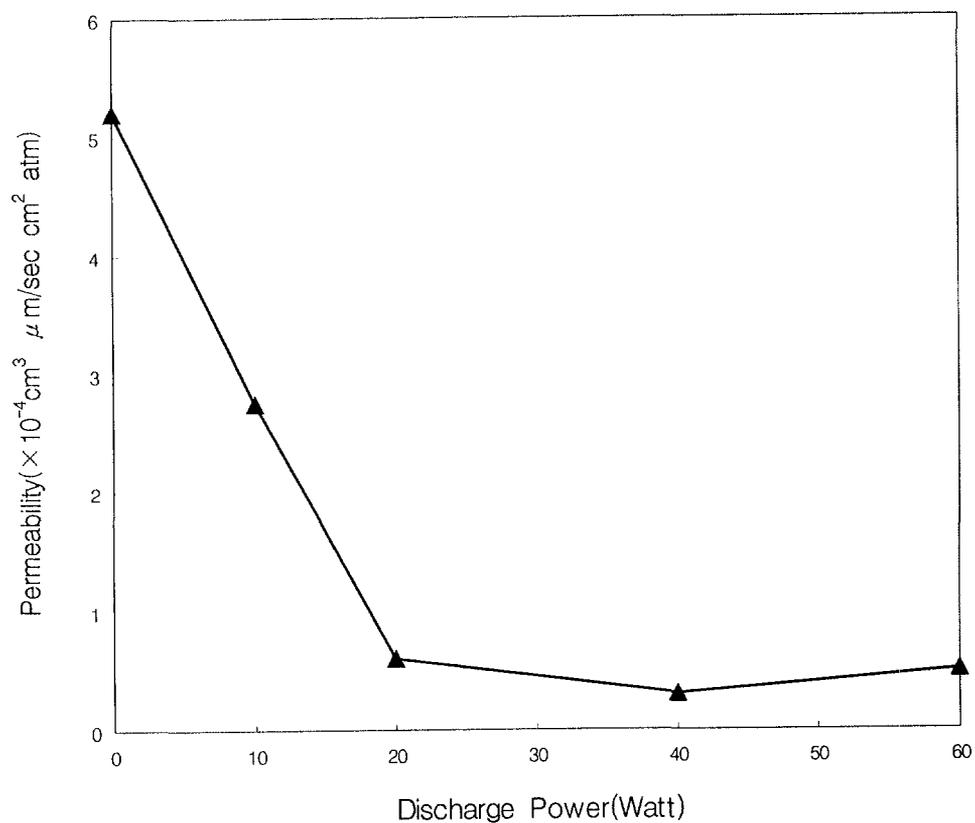


Figure 6. Oxygen permeability of a silica film deposited polyethylene film as a function of discharge power (Monomer : HMDSO 0.60 SCCM + Oxygen 9.0 SCCM, Time : 10 min)

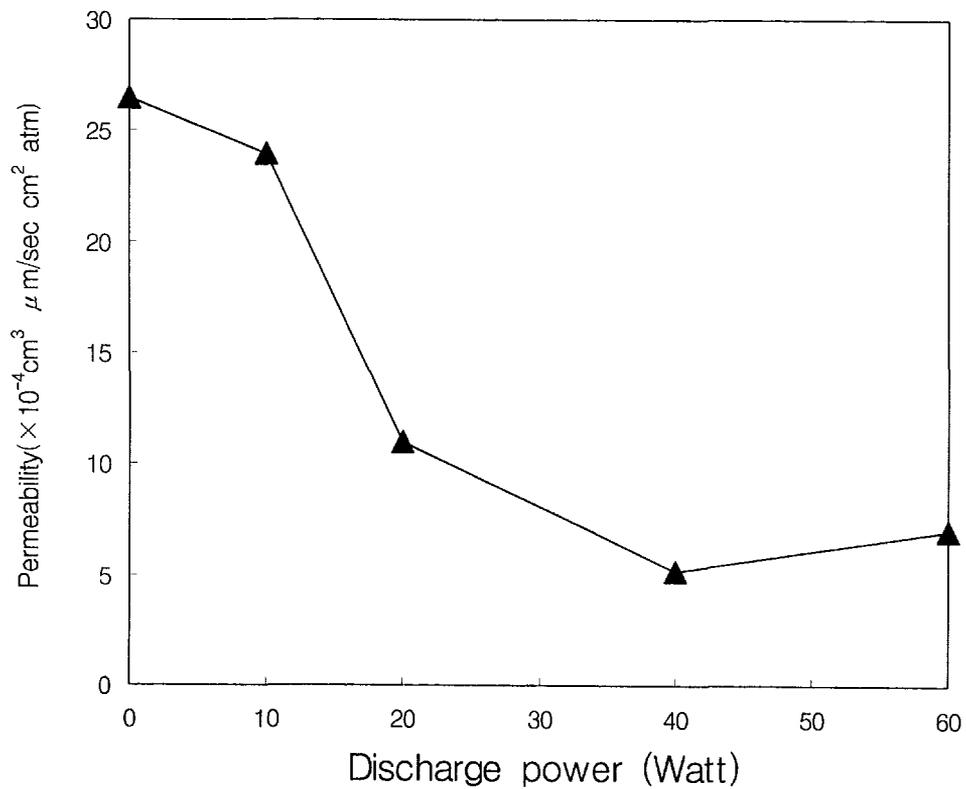


Figure 7. Carbon dioxide permeability of a silica film deposited polyethylene film as a function of discharge power (Monomer : HMDSO 0.60 SCCM + Oxygen 9.0 SCCM, Time : 10 min)

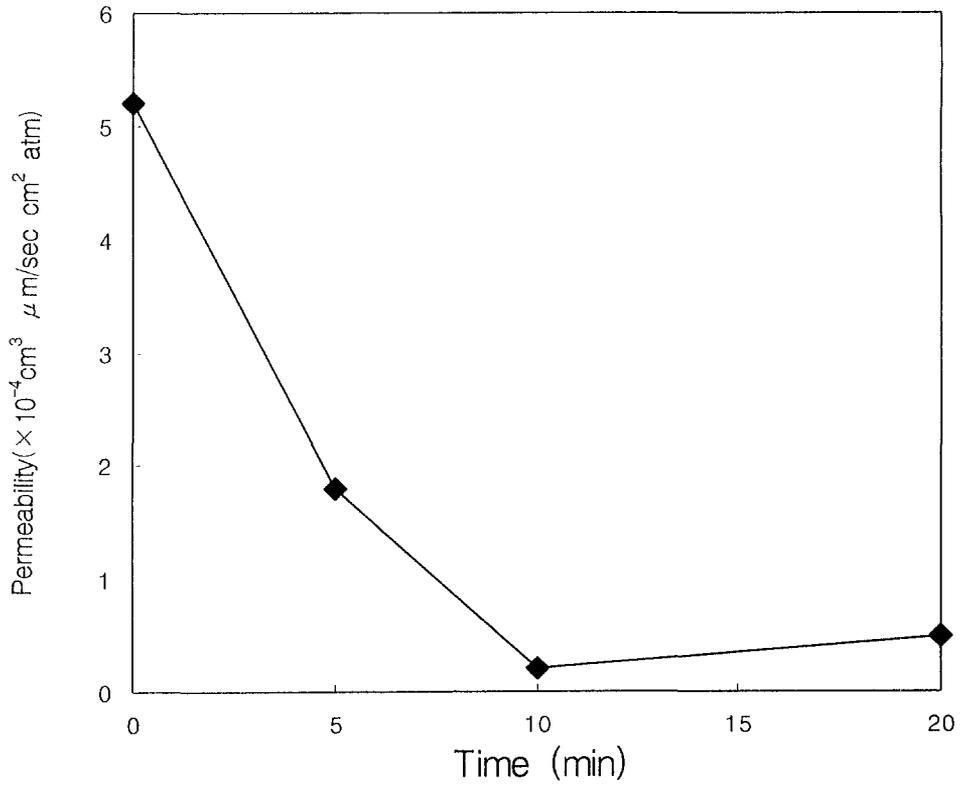


Figure 8. Oxygen permeability of a silica film deposited polyethylene film as a function of plasma polymerization time (Monomer : HMDSO 0.60 SCCM + Oxygen 9.0 SCCM, Discharge power : 40W)

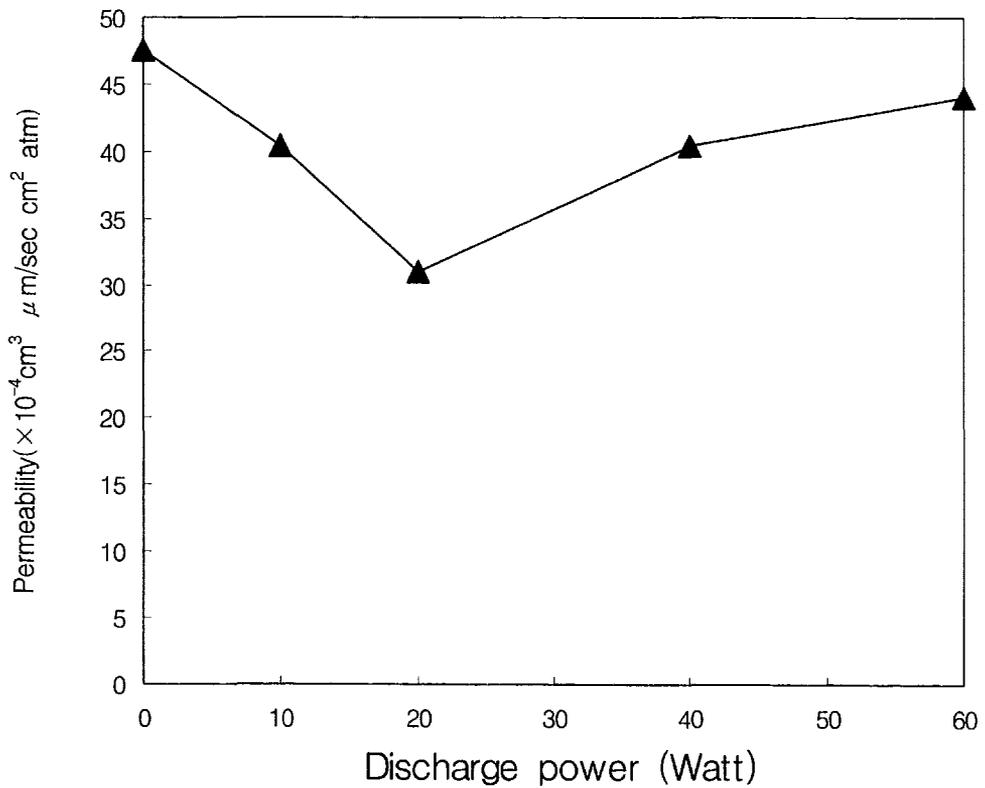


Figure 9. Water vapor permeability of and silica film deposited polyethylene film as a function of discharge power (Monomer : HMDSO 0.60 SCCM + Oxygen 9.0 SCCM, Time : 10 min)

현재까지 가장 나은 차단성은 유량비 1:15 discharge power 40W, 처리시간 10분에서 얻어졌으며, 산소 투과도는  $0.28 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ , 이산화탄소의 투과도는  $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$  수분의 투과도는  $0.28 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$  이산화탄소의 투과도는  $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$  수분의 투과도는  $32 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot 40^\circ\text{C}$  이었다.

결론적으로, SiOx 박막코팅에 의한 저밀도 폴리에틸렌의 차단성 향상은 아래 표와 같이 요약할 수 있으며, 이산화탄소/산소의 선택적 차단성도 5에서 18로 증가하였음을 알 수 있다. 또한, 이러한 결과는 공정조건들의 최적화를 이루게 되면 더욱 개선되리라 본다.

기 체	투 과 도		차단성 향상
	코팅 전	코팅 후	
산 소	$5.2 \times 10^{-4}$	$0.28 \times 10^{-4}$	19 배
이산화탄소	$26.4 \times 10^{-4}$	$5.03 \times 10^{-4}$	5 배
수 분	47.15	32	1.5 배

★단위 :  $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ (산소 및 이산화탄소)

$\text{g/m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot 40^\circ\text{C}$  (수분)

기능성 분말들의 표면처리에 의한 혼합공정 향상

제 1단계로서 CaCO<sub>3</sub> 분말을 표면개질시켜 폴리에틸렌 플라스틱과의 상호적합성을 높일 수 있는지를 살펴보았다. 저온플라스마 공정을 이용하여 표면에 탄화수소계 고분자 박막(프로필렌 플라스마 고분자 박막)을 입혀서 CaCO<sub>3</sub> 분말들을 개질시킨 결과, CaCO<sub>3</sub> 분말들과 플라스틱 기질(폴리프로필렌)의 상용성이 크게 향상되어

CaCO<sub>3</sub> 분말들을 40wt%까지 배합시킬 경우에도 혼합이 잘 되었으며, 배합 후 CaCO<sub>3</sub> 분말들이 작은 입자상태로 플라스틱 기질에 균일하게 분포됨으로써 CaCO<sub>3</sub> 분말첨가에 따른 연신율(elongation at break)저하가 크게 감소하였다. CaCO<sub>3</sub> 분말들의 플라즈마 처리에 따른 CaCO<sub>3</sub> 분말 40wt%가 충전된 폴리 프로필렌의 각종 물성 변화는 다음과 같이 요약하였다.

물 성	처 리 전	처 리 후	향상정도
Young's Modulus (MPa)	2470	1820	0.74배
Tensile Strength (MPa)	23.3	27.8	1.2배
Elongation at Break (%)	28	430	15.4배

제2 단계로서 본 연구에서 사용한 각종분말들(gray 4종, CL, White, 제올라이트, 바이오세라믹)의 표면을 에틸렌 플라즈마 고분자 박막을 입혀서 개질시키고 폴리에틸렌과 화학적구조 및 특성이 유사한 파라핀에 분산시켜 봄으로써 플라스틱 포장재와 상용성을 살펴보았다. 개질전 분말들은 표면이 친수성을 지님에 따라 파라핀에 잘 섞이지 않았으며, 강제로 혼합시킬 경우에도 시간이 지나면 다시 분리되었으나, 개질 후에는 제올라이트를 제외하고는 표면이 친유성으로 바뀌면서 파라핀에 고르게 분산되었다. 이러한 개질효과는 저온 플라즈마 공정의 공정조건에 따라 달라졌으며, 분말들의 종류에 따라 0.1torr의 기체압력 하에서 discharge power는 20W~40W, 처리시간은 30~60min 일 때 가장 나은 것으로 나타났다. 이에 따라, 이러한 분말들의 저밀도 폴리에틸렌에 충전시킬 때, 플라즈마로 처리된 분말들을 충전할 경우 폴리에틸렌의 물성이 향상되는 것으로 나타났다. 아래의 표는 플라즈마 처리에 따른 바이오 세라믹이 3.0wt% 충

전된 폴리에틸렌의 각종 물성변화를 보여주고 있다.

물 성	처 리 전	처 리 후	향상정도
Young's Modulus(kg/cm <sup>2</sup> )	270	380	1.4배
Tensile Strength(kg/cm <sup>2</sup> )	138	138	-
Elongation at Break(%)	500	650	1.3배

## 결 론

본 절에서 개발된 저온 플라즈마 처리기술은 무기물 충전제가 소수성인 고분자 필름과 서로 잘 섞이게 하는데 기여를 할 것으로 판단되었다.

## 참 고 문 헌

- [1] H. Biederman and Y. Osada, "Plasma chemistry of Polymers in Advances in Polymer Science", Springer-Verlag
- [2] Hynek Biederman, Yoshihito Osada, "Plasma Polymerization Processed", Elevier(1992)
- [3] D. Satas, "coatings Technology Handbook", Marcel DekkerInc.(1991)
- [4] D.L. Cho, P.M. Claesson, C.G. Gölander, and K. Johansson, "Structure and surface properties of plasma polymerized acrylicacid layers", J. Appl. Polym. Sci., 41, 1373(1990)

## 제 10 절 액침 초미립 세라믹 충전 포장 필름의 기계적 물성과 광투명성

본 절에서는 제 8절에서 다루었던 기계적 분쇄 기법이 전력 효율이 나쁜 점을 개선하고 제 9 절에서 다루어 저온 플라즈마 처리 기법이 장치비가 비싸거나 운전조건이 까다로운 점 등 단점이 있으므로 이것들을 원천적으로 해결하기 위한 수단 즉, 세라믹 입자를 손쉽게 미세화 할 수 있으며 경제적으로도 가치가 있다고 판단되는 음성 매체용 자성철 제조 기술을 이용하는 시도를 기했다. 이 방법은 수 나노미터 크기까지 세라믹 입자를 미세화할 수 있는 기술로서 본 절에 있는 내용은 국내 전문 학술지에 일부가 게재되었다.

- 선홍석, 강용구, 박찬영, "액침 초미립 세라믹 충전 포장필름의 기계적 물성과 광투명성", 화학공학, 36/2, pp 300~304, 한국화학공학회, 1998

### 서 론

항균세라믹이나 생리활성 세라믹 분말을 포장필름에 충전시켜서 신선식품의 선도 유지기간을 연장시키려는 연구가 최근 활발히 진행되고 있다.[1] 이러한 기능성 세라믹을 포장필름에 충전시키면 산소나 이산화탄소 또는 에틸렌 같은 기체들에 대한 기체투과도가 달라져서 신선 농산물 등에 효과가 있기도 하지만[2] 이들 세라믹 입자들은 너무 커서 충전된 필름들은 투명성이 낮아지고 파단강도나 신장율이 떨어지는 등의 단점이 생긴다.[3] 따라서 이러한 단점을 보완하려면 항균력이나 기체투과도 조절능 등 기능이 있는 세라믹을 초미립자로 만들어 포장필름에 충전시켜야 한다. 초미립화는 분쇄와 같은 기계적 방법[4]으로는 불가능하여 액상반응을 이용한 결정화 등이 자주 이용된다. 그러나 이들은 대부분 특허로 보호되어 있어서 우리가 사용하기가 어렵다.[5] 따라서 본 연구에서는 우선 일반적으로 사용할 수 있는 자성액 제조방법[6]을 변형시켜서 기능성 세라믹을 초미립자로 만들고자 하였다. 이 방법은 이미 초미립자가 서로 응집되지 않도록 올레산과 같은 분산제를 이용하고 있기 때문에 고분자인 LDPE와도 분산성이 좋아질 것이 기대된다.

기능성 세라믹 입자는 김 등[7]과 박 등[8]에 의해 연구되었는데 이들은 역침정석 구조를 갖는 세라믹 입자가 미생물과 식물의 성장을 촉진시킨다고 하였다. 그러나 이들 세라믹 입자는 그 크기가 너무 커서 강 등[3]이 보고한바와 같이 제조된 포장필름은 기계적 강도와 광투명성 등이 낮아지므로 본 연구에서는 이 세라믹 입자를 초미립화 하여 포장필름에 충전시키고자 하였다. 세라믹 입자의 미세화는 액상에서 침전시키는 일상적인 방법을 이용하였다. 이 방법은 2가 또는 3가 금속염에 알카리용액을 첨가하면 생성되는 수산화침전물을 산화시키는 방법이지만 금속이온농도, 교반속도, 분산제 양들에 따라 그 결정물의 크기가 크게 달라져서 입도 조절이 어렵다. 따라서 본 연구에서는 입도를 수십 나노미터 이내로 조절하기 위해 위의 조절변수를 변해가면서 초미립 침전물을 얻기 위해 노력하였고 이렇게 만들어진 입자들을 LDPE에 충전시킨 다음 새로이 제조한 필름들의 인장강도, 신장율과 같은 기계적 물성과 광투명성을 강 등[3]이 측정한 물성들과 비교 검토하였다.

## 재료 및 시험방법

### 초미립 세라믹 액상합성

Rimers 등[5]이 제안한 방법에 망간 또는 아연과 같은 기능성금속염을 첨가하여 역침정석구조(spinel structure)가 되도록 변형하여 초미립 세라믹입자를 만들었다 (Fig. 1). 먼저 증류수에 염화 제일철 0.001~0.1몰농도 그리고 염화 제이철과 기능성을 가진 금속염을 각각 제일철 대비 1.5 및 1 몰비로 녹인 다음 28% 진한 암모니아수를 과량 부으면 이들 금속이온들의 수산화물이 생성되면서 침전된다. 이 침전 혼합물을 1시간정도 정치하여 가라앉게 한 다음 상등액만을 버리고, 다시 증류수를 부어 과량의 암모니아를 씻어내기를 3번정도하면 암모니아 냄새가 없는 초미립 입자만 남게된다. 이 입자들을 상온에서 진공건조 하거나 100℃로 건조시키면 산화철에 기능성 금속이 들어간 역침정석구조를 갖는 초미립 세라믹 입자가 완결된다. 건조 온도에 따라 모두 산화제이철이 되기도 하고 사삼산화철이 되기도 하므로 건조 온도는 될 수 있으면 100℃ 이하로 유지하는 것이 좋다.

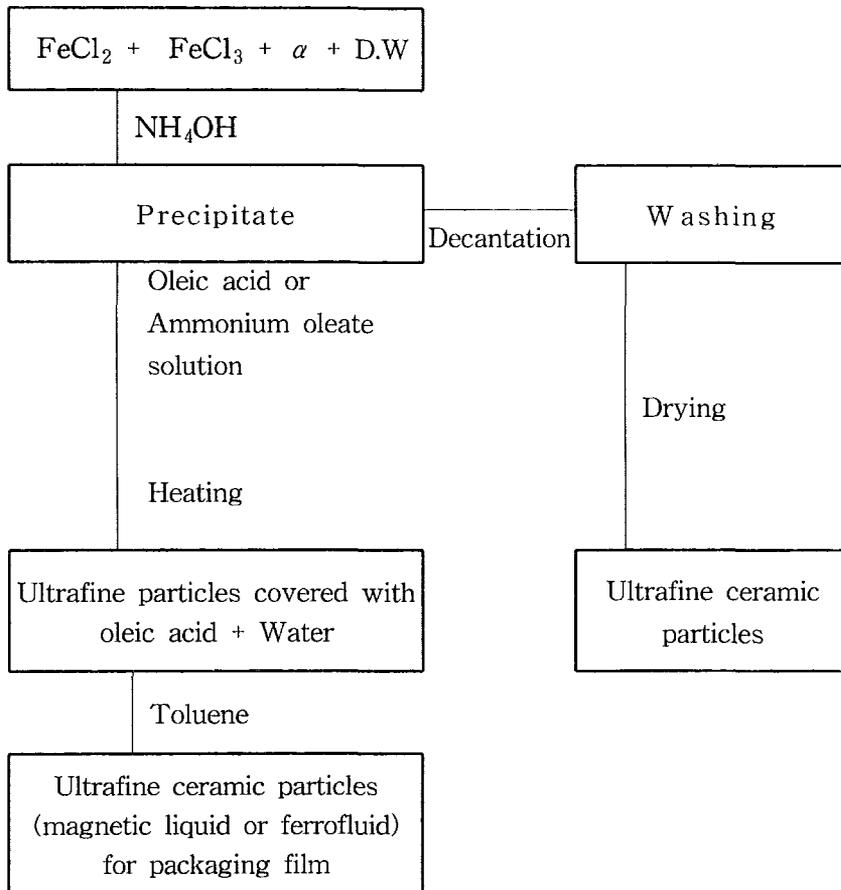


Figure 1. Schematic flow for preparation of ultrafine ceramic particles

이렇게 만들어진 입자들은 LDPE같은 폴리머와 상용성(compatibility)이 없어서 필름 속에 충전될 때 분산이 잘 되지 못하므로 이 입자들의 표면을 올레산과 같은 유기산으로 입히기 위해 별도로 위 과정에서 암모니아수를 투입한 다음 올레산을 진한 암모니아수의 1/20 용량만큼 넣었다. 올레산은 암모늄이온과는 올레산 암모늄을 이루어 수용성이 되지만 암모늄이온이 없으면 소수성이 되어 물에 녹지 않는다.

이 경우에는 암모니아수를 과량 넣었으므로 올레산을 첨가하더라도 올레산은 물 속에 용해되므로 침전 결정이 성장하는 것을 막아주어 입자크기가 더 작게 생성된다. 다른 한편으로는 암모니아수와 올레산을 미리 위의 비율로 혼합하여 이 올레산 암모늄염 수용액을 이온들이 녹아있는 수용액에 한꺼번에 부어 결정 생성과 동시에 올레산염이 주위를 에워싸게 하였다. 이 생성물을 가열하여 남아 있던 암모늄이온을 암모니아로 날려보내면 올레산은 원래상태로 돌아오면서 입자주위를 덮어 싹 형태로 남게된다. 이것을 상등액만을 따라버리고 증류수로 여러 번 씻어낸 다음 여기에 톨루엔을 넣으면 올레산으로 둘러싸인 초미립자는 톨루엔상에 부유하게 되고 물층은 아래쪽에 남는다. 아래쪽에 남는 물은 피펫으로 뽑아내어 제거하면 톨루엔 속에 올레산으로 둘러싸인 초미립자용액이 되는데 이것을 자성액 또는 ferrofluid라한다.

#### 초미립 세라믹입자의 구조 및 크기 확인

이렇게 합성한 올레산 없는 초미립자를 오븐에서 100℃로 24시간 건조시킨 후 X선 회절분석기(X-ray Diffractometer, Model D/Max-1200, Rigaku Co., Japan)로 분석하여 표준시료와 비교하였다. 이때 X선 관의 전류는 20mA, 전압은 40KV이었고 파장은  $CuK\alpha 1$ 으로 분석하였고, 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscope, Jeol Co., Japan)과 투과 전자현미경(Transmittance Electron Microscope, Jeol Co., Japan)을 사용하여 입자의 사진을 찍어 그 크기를 추정하였다.

## 용융지수 측정

고분자 수지와 세라믹입자 혼합물에 대한 용융지수는 강 등[3]이 사용했던 바대로 ASTM D1238-57의 용융지수 측정방법에 따라 측정하였다. 측정온도는 190℃, 피스톤 하중은 2,160g이며 10분간 압출되는 무게를 측정하였다.

## 포장필름의 제조

LDPE 수지(5305, HANHWA Chemical Corp.)에 위에서 나온 초미립 세라믹 입자를 2wt% 충전시켜 150 $\mu$ m 두께를 갖는 필름을 만들었다. 다른 한편으로는 김 등[7]이 사용한 20 $\mu$ m 크기 미세입자를 같은 비율로 첨가한 필름을 만들어 기계적 강도와 광투과도를 비교하였다. 먼저 115℃에서 앞롤 회전속도 15rpm 앞롤과 뒤롤의 속도비 1:1.3, 롤간격 2mm로 조정되어 돌아가는 롤밀에 LDPE 알갱이 수지를 여러번 통과시켜 연화시킨 후에 세라믹 분말을 사이에 넣어 투입시켜 모두 투입되면 장갑 낀 손으로 두루 말아 받아서 모두 20회 재투입하였다.

이렇게 혼합된 LDPE/세라믹입자 복합체 5그램을 140℃로 조절된 가압프레스 금속 평형판 사이에 놓고 0.1MPa로 2분간 예열한 다음 다시 1.5MPa로 5분간 가압하여 시험용 필름을 만들었다. 가압필름 제조시 필름 손상을 최소화하기 위하여 열경화성 비접착 보조필름을 시편 상하에 끼우고, 필름 두께조절을 위하여 보조필름 가장자리에 원하는 두께를 갖는 비접착 필름을 시편사이에 끼워 압착하였다. 위와 같은 방법으로 제작된 필름의 두께는 150 $\mu$ m가 되도록 조절하였으나, 실제 두께는 모두 달라서 매 필름마다 그 값을 측정하여 물성치 환산시 사용하였다.

## 필름의 기계적 물성과 광투명성 측정

위에서 마련한 필름을 아령 1호형으로 시편을 만들어 만능시험기(Instron Co., Model 6021)에서 인장속도 500mm/min로 인장하면서 항복강도, 신장율과 인장강도를 측정하였다. 시편채취나 측정방법등은 모두 KS M 3503 '농업용 폴리에틸렌 필름

시험법'에 준하여 시행하였다

포장필름의 외관상 투명정도인 광투명성은 분광광도계(Spectrophotometer, Spectronic 20, Milton Roy Company, USA)로 가시광선 영역에서 투과도를 측정하고, Beer-Lambert식[9]을 사용하여 30 $\mu$ m두께를 통과하는 광투과도로 환산하였다.

## 결과 및 고찰

### 필름충전용 초미립 세라믹입자

포장필름에 충전할 초미립 세라믹입자는 FeCl<sub>2</sub> 물농도 0.001~0.1M 범위에서 제이철 1, 제이철 1.5, 금속첨가물 1몰비로 시험하였다. 이때 이온 농도가 낮으면 입자 크기는 작으나 생성 양이 적고 이온농도가 높으면 입자가 성장하여 원하는 크기의 입자를 얻기 어려웠다. 따라서 제이철의 농도는 0.01~0.05M이 적당하였으며 실험에서는 0.05M로 자성액을 합성하였다. 또한 교반속도가 200rpm이하인 경우에는 입자가 성장하여 큰 덩어리가 많이 생성되어 350rpm으로 고정하여 교반하였다.

분산제로 올레산과 올레산 암모늄 수용액을 각각 사용하여 자성액 입자 크기와 분산정도를 확인한 결과 큰 차이를 보이지 않아 실험에서는 공정과 정량이 편리한 올레산 암모늄 수용액을 사용하였다. 올레산 암모늄 수용액으로 처리하여 입자표면에 입혀진 올레산을 연소시켜 올레산만을 태운 다음 남은 세라믹 입자무게를 달아본 결과, 흡착될 수 있는 올레산의 최대양은 입자무게비로 20%정도이므로 올레산 암모늄 수용액 투입량은 전체 입자무게의 15%정도가 될 수 있도록 하였다.

### 초미립 세라믹입자의 구조와 크기

Fig. 2에 우리가 만든 두 가지 초미립자 즉 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (곡선 B)와 Mn-ferrite(곡선 C)에 관한 X선 회절강도를 inverse spinel 구조를 갖는 Mn-Zn-ferrite(곡선 A)와 비교하여 나타내었다. B와 C의 피크들이 역첨정석 구조 세라믹의 주피크와 겹치고 있어 입자전체가 균일한 구조는 아니나 주구조가 역첨정석 구조를 이루고 있는 것으로 생각된다.

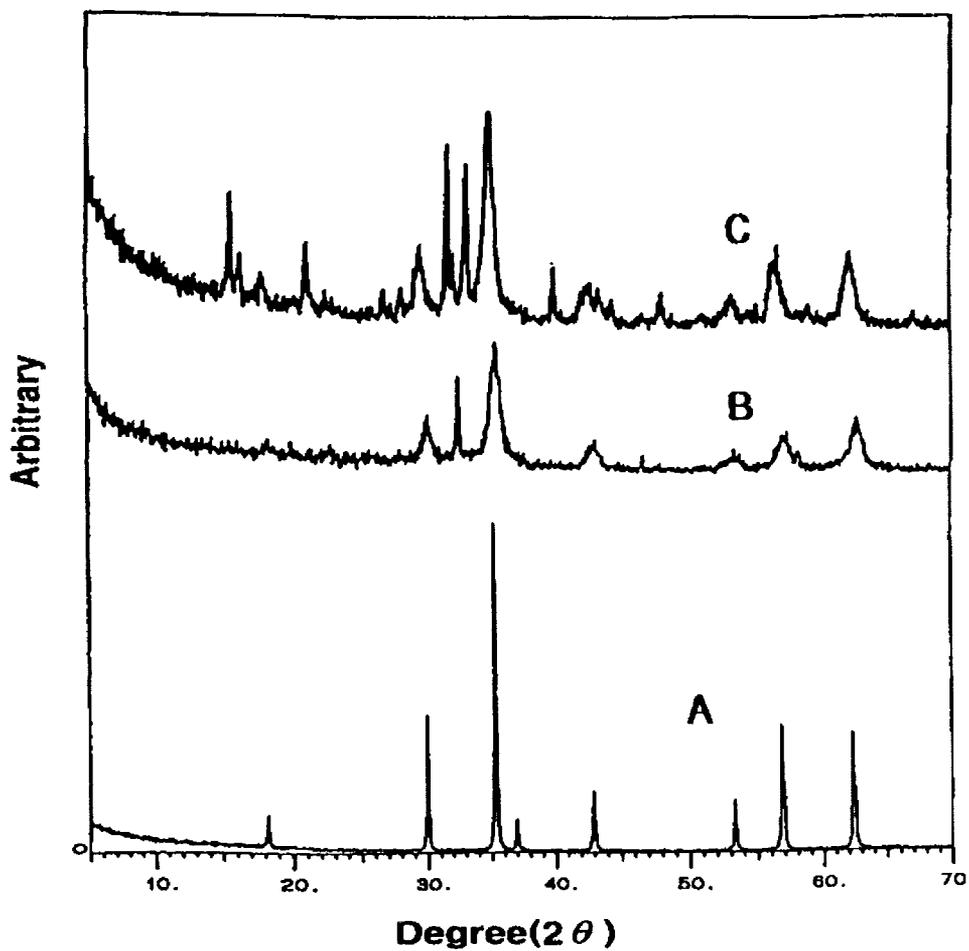


Figure 2. Structure comparison of synthesized ultrafine particles in the magnetic liquid with typical inverse spinel Mn-Zn ferrite by X-ray fraction patterns (A: Pattern of inverse spinel structured Mn-Zn ferrite, B:  $\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3$ , C:  $\text{FeCl}_2 + \text{ReCl}_3 + \text{MnCl}_2$ )

또한 자성액 입자의 주사 현미경과 투과현미경 사진을 Fig. 3에 실었다. 표면을 처리하지 않고 건조시킨 초미립 입자는 주사현미경으로 관찰한 결과 Fig. 3의 상부에 나타난 바와 같이 입자모양은 구형을 보였으며 입자 하나의 크기는 평균입경 10nm 정도의 크기를 갖고 있었으나 건조시킨 경우에는 수 $\mu\text{m}$ 에서 수십 $\mu\text{m}$  크기로 뭉쳐져 있었다. Fig. 3의 아래에 보인 TEM사진은 올레산 처리 후 유기용매에 분산시킨 입자를 동으로 코팅된 투과 전자현미경용 그리드를 사용하여 입자를 촬영한 사진이다.

사진에서 세라믹 입자들은 표면이 올레산으로 잘 코팅되었고 분산된 입자는 20 nm에서 최대 200nm 정도의 크기들로 입자들이 떨어져 있어서 필름충전시 분쇄한 세라믹 입자보다 최소 1/10 이하의 작은 크기를 갖는 세라믹 입자의 충전이 가능할 것으로 판단되었다.

#### 필름내 세라믹 분산

분쇄한 세라믹을 충전한 필름은 세라믹 입자를 눈으로 볼 수 있었으나 초미립 세라믹은 눈으로는 입자가 보이지 않았으며 필름표면을 손으로 만져도 세라믹입자를 느낄 수 없었다. 제조한 두 가지 LDPE필름을 광학현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 상부는 분쇄한 세라믹 충전필름을 100배 확대하여 관찰한 사진이고 하부는 초미립 세라믹 충전필름을 500배 확대 관찰한 사진이다. 초미립 세라믹을 충전한 필름에서 가장 큰 입자크기가 약 1 $\mu\text{m}$ 정도이어서 초미립 세라믹 입자가 필름내에서 분산이 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

#### 필름의 기계적 강도

두 가지 종류의 세라믹 입자를 충전한 LDPE필름의 인장강도와 신장율에 대한 결과를 Table 1.에 나타내었다. 항복강도는 일반적인 LDPE가 11.3MPa인데 비하여 11.1MPa와 10.8MPa로 큰 차이를 보이지 않았다. 신장율과 인장강도를 파단점에서 비교하면 분쇄한 세라믹을 충전시킨 필름은 신장율이 500%였으나 초미립화 후에는

580%로 증가하여 무첨가 필름의 635%에 대하여 하락율이 10%이내였고 인장강도도 분쇄한 세라믹 충전필름의 11.8MPa에 비하여 14.2MPa로 증가하여 세라믹 입자의 미세화로 인해 기계적 물성이 일반 LDPE필름에 비하여 10%이내로 물성이 하락하여 포장필름으로 사용할 수 있음을 알았다.

또한 세라믹을 충전한 필름을 신장시켰을 때 어안(fish eye)이 발생하는 현상은 무기물질인 세라믹과 고분자 수지와와의 친화력이 거의 없기 때문에 세라믹 미세화가 어안의 크기를 작게 하여 필름 물성이 저하가 낮아진 것으로 생각된다.

Table 1. Physical properties of various ceramic filled LDPE films

Films	Stress at yield point(MPa)	Break point	
		Elongation (%)	Tensile strength (MPa)
LDPE film	11.3	635	15.5
Ultrafine particles filled LDPE film	11.1	580	14.2
Crushed fine particles filled LDPE film	10.8	500	11.8

#### 필름의 광투명성

Fig. 5에서 초미립 세라믹 충전 필름의 가시광선 투과도는 500nm에서 650nm파장범위에서 분쇄 세라믹 충전 필름보다 높아져 광 투과도가 개선되었음을 보였다. 또한 파장이 적외선과 자외선영역에 가까워질수록 광 투과도가 급격히 감소하여 적외선과 자외선의 차단이 요구되는 또 다른 용도에의 응용이 가능하다고 생각된다.

## 용융지수

용융지수는 필름제조시 공정성을 평가할 수 있는 특성치로 세라믹과 LDPE혼합물을 10분 동안 압출시킨 무게를 측정하여 Table 2에 결과를 나타내었다. 시험 결과 일반 분쇄 세라믹을 첨가한 경우는 LDPE만의 경우와 큰 차이를 보이지 않았으나 초미립 세라믹입자를 충전한 경우는 LDPE보다 높은 수치를 보였다. 이러한 결과는 초미립 세라믹 입자 표면의 올레산이 LDPE수지의 유동성을 높인 것으로 생각되며 세라믹 첨가에 따른 공정상에 애로사항은 없는 것으로 판단된다.

Table 2. Results of melt index to ceramic/LDPE composites

Composites	Weight(g/10min.)
LDPE only	2.483
LDPE + 2wt% crushed fine particles	2.520
LDPE + 2wt% ultrafine particles	2.812

이상의 결과를 종합할 때 용액 침전법을 이용하여 평균입경 10nm크기의 초미립 세라믹입자를 올레산으로 표면을 처리하고 LDPE에 충전하여 입자가 잘 분산된 포장필름을 제조할 수 있었다. 또한 입경이 큰 세라믹 입자 충전으로 인한 기계적 물성 저하는 세라믹 입자의 초미립화로 일반 LDPE필름과 10%이내의 기계적 물성 차이를 보였고 광투명성도 가시광선영역에서 일반필름과 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 초미립 세라믹입자를 충전한 포장필름이 실용화에 전혀 문제가 없다고 판단되었고 더불어 세라믹입자의 미세화로 입자 크기로 인해 제조가 어려웠던 얇은 필름의 제조가 가능하였다.

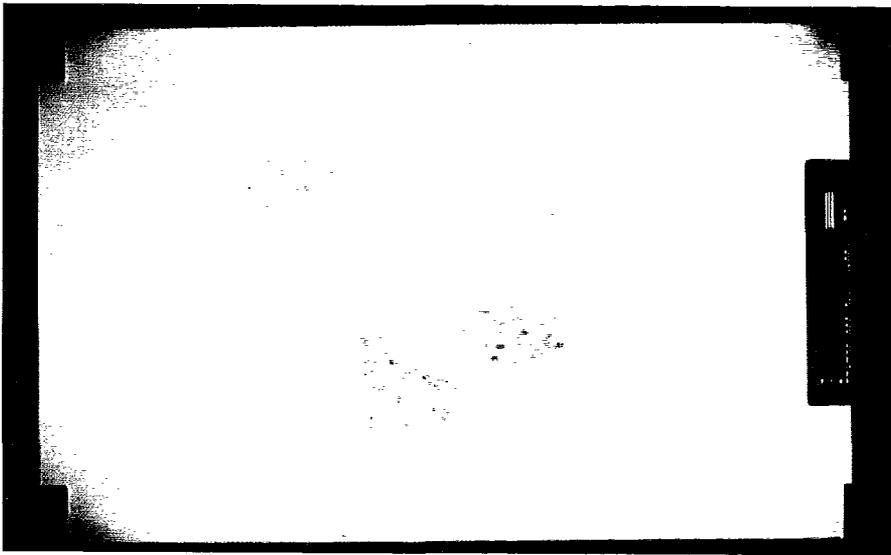
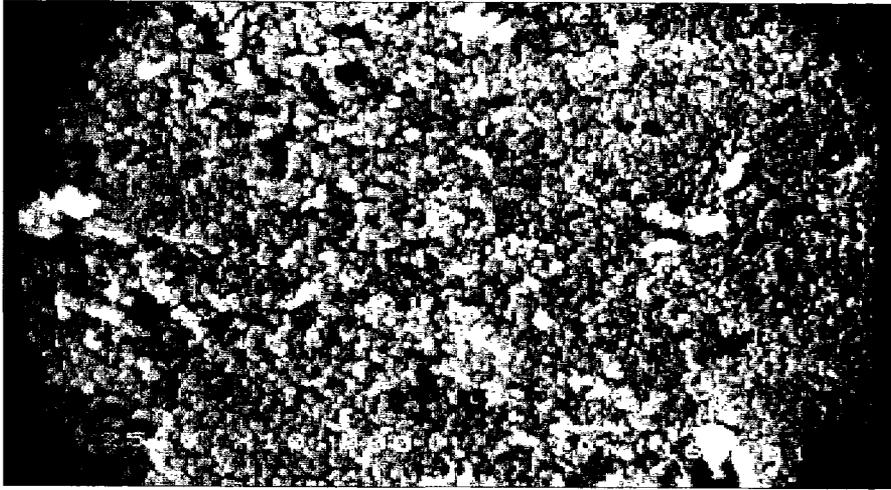


Figure 3. Photos of ultrafine particles synthesized in this work. The upper shows SEM photo of dried particles in the magnetic liquid. The lower show TEM photo of ultrafine particles in liquid phase treated with oleic acid.

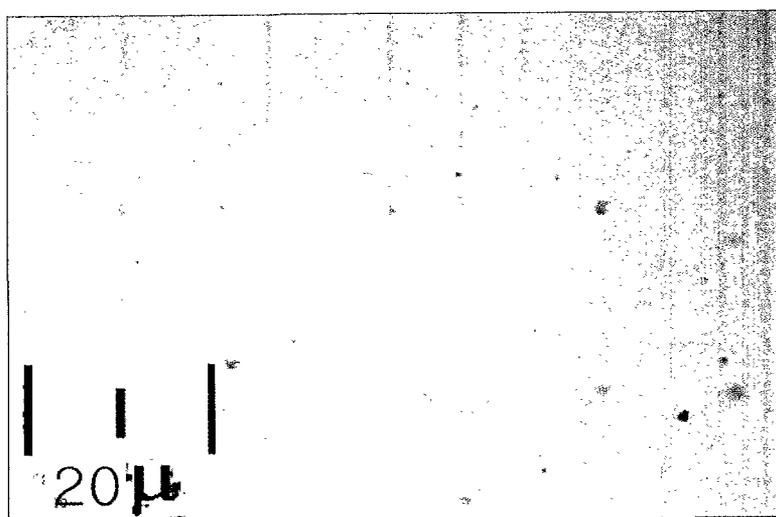
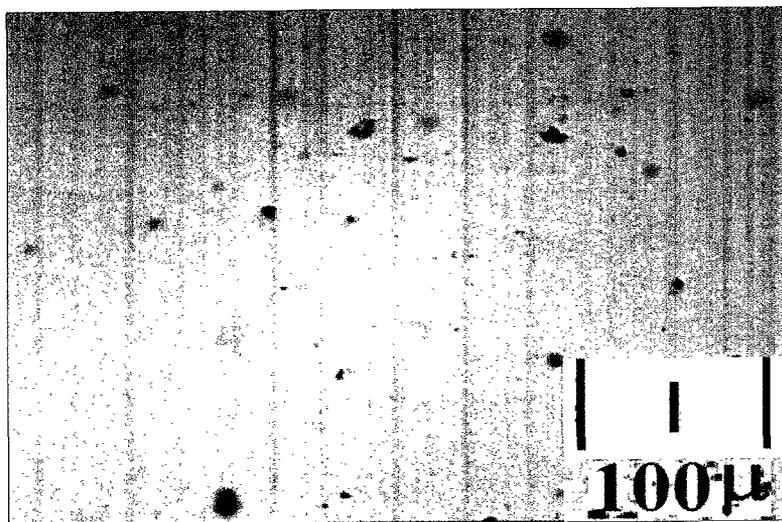


Figure 4. Optical microscopes of LDPE films filled with crushed fine particles and ultrafine particles. The lower represents the LDPE film filled with oleic acid treated ultrafine particles.

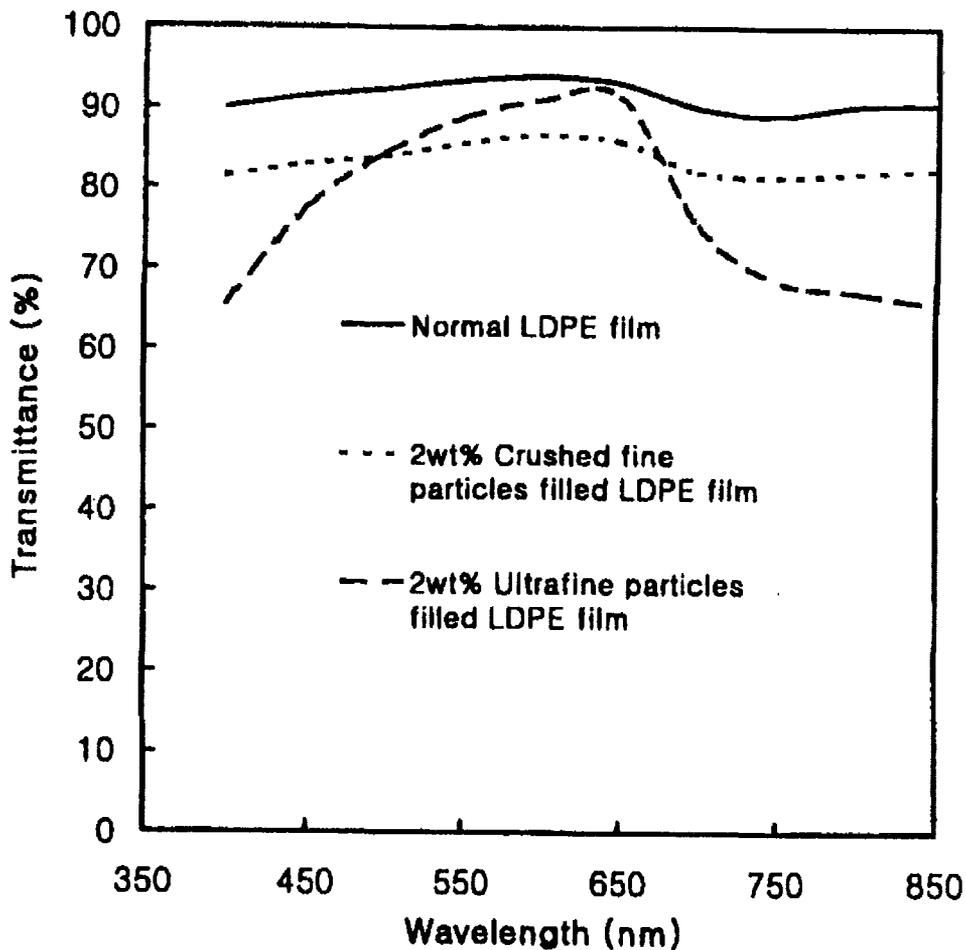


Figure 5. Comparison of light transmission of crushed fine particles filled LDPE film and synthesized ultrafine particles filled one after having the transmittance modified to that of 30-micrometer thickness

## 참 고 문 헌

- [1] Mathlouthi, M.,: "Food Packaging and reservation", Elsevier(1986)
- [2] Lee, D. S., Hagggar, P. E. and Yam, K. L., : *Packaging technology and science*, vol 5, 27(1992).
- [3] Kang, Y.G., Sun, H. S. and Park, C. Y : HWAHAK KONGHAK, 36(2) 257(1998)
- [4] Papell, S. S., U. S. Patent 3,215,572(1962).
- [5] Reimers, G. M. and Khalafalla, S. E., British Patent 1,439,031(1978).
- [6] Shinkai, M., Honda, H. and Kobayashi, T. : *Biocatalysis*, 5, 61(1991).
- [7] Kim, K. S., Sun, H.S., Bae, K. W. and Park, C. Y : Korean J. Biotechnol Bioeng., 12(1)35(1997).
- [8] Ranek, J. F., "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, 210(1980).

여 백

## 제 3 장 응용기술 개발과 그 결과

- 제 1 절 2 단계 배양법에 의한 폴리리신의 대량생산
- 제 2 절 클로람페니콜과 자외선이 *Streptomyces albulus*균의 폴리리신 생산에 미치는 영향
- 제 3 절 혼합배양법을 이용한  $\epsilon$ -poly-L-lysine 분리 효율 증대
- 제 4 절 액체 크로마토그래피에서 항균물질 속성 분리기술
- 제 5 절  $\epsilon$ -poly-L-lysine 분리정제를 위한 이온교환 크로마토그래피의 수치모사
- 제 6 절 합성고무 성분 첨가 효과 : 인장강도 개선
- 제 7 절 산화아연계 광분해 무기질 첨가효과 및 생분해물질 첨가 효과

본 제 3 장은 제 2 장에서 기초연구를 통하여 그 효과가 검증된 항균물질들을 효율적으로 생산, 사용하는 방안과, 그 항균물질들을 혼합하여 제조한 필름의 강도를 보장하고, 환경친화적인 요소를 결합시키기 위한 다양한 시도와 그 결과물로 이루어져 있다.

농산물의 신선도를 유지할 수 있는 광 투과도가 높은 포장재를 개발하기 위하여, 필름에 혼합하는 항균물질 중 하나로 제안된 유기계 항균물질인 polylysine의 생산량을 늘리는 방안으로 세정균체를 이용한 이단계배양법(1절)과 화학적인 방법과 자외선을 이용한 방법으로 돌연변이를 유발시키는 방법(2절)에 관하여 연구하였다. 또한 분리 정제시 문제가 되는 당을 분해하는 *Z. mobilis*와 *St. albulus*의 혼합 배양 시기를 조절하여 glycerol이나 glucose를 효과적으로 제거하여 polylysine의 분리 효율을 높이려 하였다(3절). 정제된 polylysine의 순도를 높이기 위한 방안으로 액체크로마토그래피를 이용한 효율적인 정제법을 연구하였으며(4절), 컴퓨터모사를 통하여 그 방법의 타당성을 검증하였다(5절). 항균물질 혼합으로 인한 필름의 인장강도 저하를 막기 위하여 EPDM을 필름에 혼합하여 인장강도를 높였으며(6절), 필름에 환경친화력을 부여하기 위하여 산화아연계 무기질 첨가물과 솔잎추출물을 혼합하여 그 특성을 파악하였다.

## 제 1 절 2 단계 배양법에 의한 폴리리신의 대량생산

본 절은 충전제를 고급화하는 최초의 시도이다. 특히 유기물 충전제를 LDPE필름에 충전시키면 광 투명성과 기계적 강도가 상당히 개선될 것이므로 본 절에서는 유기 항균물질을 미생물로부터 생산하는 기술을 도모하였고 그 결과 미생물이 항균 물질을 생산하는 생산 단계에서는 다른 성장에 필요한 영양분은 고갈시켜야 한다는 결론을 얻음으로써 포장재 충전물을 값싸게 생산하는데 일조한 결과를 보여주었다.

### 서 론

아미노산 중합체인 폴리아미노산은 단백질의 성질을 이해하기 위해 오래 전부터 연구되어온 물질이다.[1] 이들 아미노산 고분자물질 중 폴리리신( $\epsilon$ -poly-L-lysine,  $\epsilon$ -PL)은 리신(lysine)단량체가 25개내지 30개가 결합된 균질한 선형 고분자(linear homopolymer)물질이다.[2] 이 아미노산 중합체는 인체 적합성(compatibility)을 갖고 있으면서도 세균에는 강한 항균력을 나타낸다고 보고되어 약물전달용 담체나 동물세포의 접착제(cell adhesive)[3]등 여러 용도로 사용되고 있으며 특히 식품 첨가제로는 대량으로 생산 이용되고 있다.[4] 이러한 폴리아미노산은 생체합성의 전구물질로서 체외로 배출되는 경우가 거의 없으나 일본의 Shoji Shima등이 토양으로부터 분리한 *Streptomyces albulus*균주는 폴리리신을 생합성하고 체외로 분비한다고 보고하였다.[5]

한편 폴리리신과 같은 길항물질들을 미생물을 이용하여 대사물질(metabolites)로 생산할 때 미생물이 이 물질을 생산하는 시기가 성장 대수기 후반에서 정지기 사이에서 이루어지므로 생산기간이 매우 짧다고 할 수 있다. 따라서 항생물질을 생산하는 발효공정에서는 생장이 잘 이루어진 대수기의 균체를 수확하여 새로운 환경으로 가진 배지에 다시 접종하여 미생물의 성장활동은 중지시키고 우리가 원하는 대사물질을 주로 유도 합성하게 하는 방법을 많이 사용하게 되는데 이때 사용하는 2차배지에서는 최종생성물 생합성의 전구물질을 첨가하거나 pH등의 배지조건을 변화시

켜 최종생성물의 생산량을 증가시키는 방법을 사용하게 된다.

따라서 본 연구에서는 항생균특성을 갖고 있는 폴리리신을 *Streptomyces albulus* 균주의 발효로부터 대량으로 생산하기 위하여 먼저 균체를 잘 성장시킨 후 균체만을 분리 세정하여 세정균체를 마련하고 두 번째 단계에서 폴리리신 합성을 유도하는 pH조건하에서 아미노산의 전구물질인 구연산을 첨가한 새로운 배지에서 폴리리신을 대량으로 생산하고자 하였다.

#### 재료 및 실험방법

폴리리신을 생산하는 *Streptomyces albulus* spp. lysinopolymerus를 일본 생명공학연구소 (NIBH, National Institute of Bioscience and Human Technology, Tsukuba, Japan)에서 분양 받아 사용하였다.

균주는 배양한 균액 0.5ml와 멸균한 글리세린 0.5ml를 에펜도르프 튜브에 담아 영하 70℃이하에서 보관하였다.

플라스크배양은 250ml플라스크에 배지를 50ml 넣고 고형배지에서 떼어낸 한 개의 균집을 시험관에서 48시간 배양하여 잘 성장한 균액 1ml를 접종하고 30℃, 120rpm으로 조정된 진탕배양기(Shaking Incubator, KMC-8480S, Vision Inc.)에서 배양하였다. 발효기(Jar Fermentor, SY-series, Korea Fermentor Co., Ltd) 배양은 4개의 baffle이 장착되어 있는 5L용량의 유리반응기에 배지 3L를 충전하고 플라스크 배양한 균액 150ml를 접종하여 배양하였다. 교반속도는 균체가 바닥에 가라앉지 않을 정도인 20내지 30rpm을, 공기주입속도는 1vvm으로 하였으며 배양중 균체의 생장은 건조된 균체중량을 측정하여 조사하였다.

균주 *Streptomyces albulus*는 성장함에 따라 약 1내지 2밀리미터 크기의 균사체를 형성하게 되는데, 세정균체는 잘 성장한 대수기의 균체를 여과지에 거른 후 배양액 절반양의 멸균증류수로 균체를 세척하여 마련하였다.

발효에 사용한 배지는 Shoji Shima등이 제시한 배지를 사용하였다.[5] 플라스크

배양과 발효기배양에서 사용한 배지는 pH6.8로 조정된  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 와  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  완충용액 1000ml에 Glycine 50g, Ammonium sulfate 10g, yeast extract 5g,  $\text{MgSO}_4$  0.5g,  $\text{FeSO}_4$  0.03g,  $\text{ZnSO}_4$  0.04g를 녹여 제조하였다. 세정균체용 배지는 폴리리신 생산을 주목적으로 하기 때문에 아미노산 전구물질인 구연산 2%를 첨가하고 1N NaOH용액을 사용하여 pH를 4.2로 조정하였다.

배양액중의 폴리리신양은 Itzhaki의 분석방법을 이용하였다.[6] 먼저 균체를 제거한 배양액 2ml에 1mM 메틸오렌지 2ml를 넣고 약 30분간 실온에 방치하였다. 이때 폴리리신은 메틸오렌지와 복합체가 되어 석출되며 복합체는 3000rpm으로 15분간 원심분리하여 제거하고 상등액을 취하여 465nm 파장의 흡광도 변화로 정량분석하였다. 이 방법을 이용하여 분석한 폴리리신양은 Sigma사의 표준시료로 작성한 보정곡선의 결과와 비교하여 계산하였다.

#### 결과 및 고찰

*Streptomyces albulus* 균주를 플라스크에서 전배양하여 대수기의 배양액 5%를 발효기에 접종하였다. Fig. 1은 pH6.8의 배지에서 배양할 때 시간경과에 따른 배양액의 pH와 건조균체중량 그리고 배양액에 축적된 폴리리신의 변화를 나타낸 그림이다. 균체가 성장함에 따라 배양액의 pH는 초기에 7.1정도까지 증가하다가 폴리리신의 합성과 함께 급격히 하락하여 최종적으로 3.2에 이르렀다. 폴리리신은 배양액의 pH가 4.5부근에서부터 배양액으로 축적되기 시작하여 배양액의 pH하락과 더불어 급격히 증가하였다.

한편 향균물질과 같은 2차 대사물질의 대량생산 방법에는 전구물질을 첨가하거나, pH나 온도 등의 요인을 변화시킴으로써 미생물의 생리를 조절하여 최종 대사물질양을 증가시키는 방법을 많이 사용하게 되는데 구연산은 아미노산의 전구물질로[7] 아미노산의 합성을 증가하게 할 수 있다고 예상되어 폴리리신 생합성시 배지에 첨가하였다.

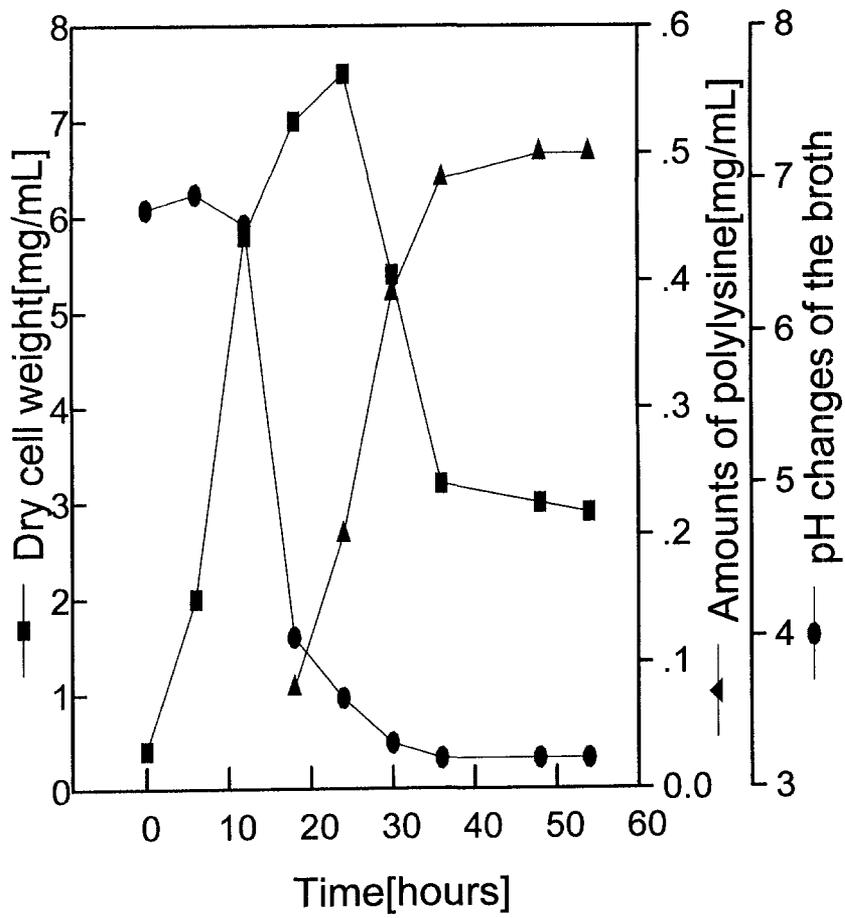


Figure 1. Time course changes of pH, dry cell weight and polylysine production in fermentor cultivation

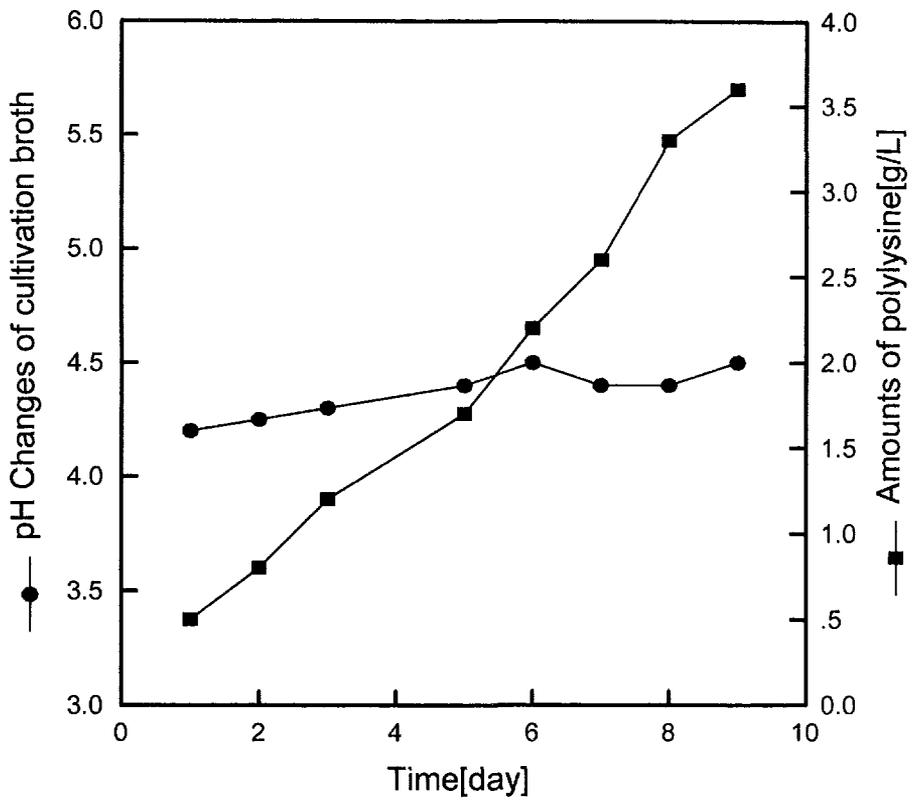


Figure 2. Production of polylysine by washed mycelium at constant pH in a medium with 2% citric acid

pH6.8의 배지에서 균체를 성장시킨 후 대수기에 이르면 균체를 배양액으로부터 여과지로 걸러 멸균증류수로 세척하여 세정균체를 마련하였다. 2단계로 구연산을 2% 첨가하고 pH를 4.2로 조정한 배지에 접종하여 원하는 폴리리신을 대량으로 생산하도록 하였다. Fig. 2는 세정균체를 이용하여 2차배지에서 9일 동안 배양할 때 pH변화와 폴리리신 축적량을 관찰한 결과로 배양액의 pH는 4.2에서 4.5사이를 유지하였으며 폴리리신 축적량은 9일째 최고 3.6g/L을 보였다. 따라서 먼저 pH6.8의 배지에서 균체를 성장시킨 후 세정균체를 이용하여 구연산을 첨가하고 pH를 조정 한 2단계배양법을 사용하면 1단계의 배양에 비하여 폴리리신을 최고 6배이상 생산할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1]. E. R. Blout et al., Proceedings of the Rohovot Symposium on Poly(Amino Acids), Polypeptides, and Proteins and Their Biological Implications, Peptides Polypeptides and Proteins, John Wiley & Sons, 1974
- [2]. S. Shima, H. Matsuoka and T. Iwamoto, J. of Antibiotics, 37, 1449(1984).
- [3]. B. S. Jacobson and D. Branton, Science, 195, 302(1977).
- [4]. 藤井正弘, ジャパンフードサイエンス, 32, 67(1993).
- [5]. S. Shima and H. Sakai, Agric. Biol. Chem., 45, 2497(1981).
- [6]. R. F. Itzhaki, Anal. Biochem., 50, 569(1972).
- [7]. T. D. Brock and M. T. Madigan, Biology of Microorganisms, sixth edition Prentice-Hall International, Inc., 1991

## 제 2 절 클로람페니콜과 자외선이 *Streptomyces albulus*균의 폴리리신 생산에 미치는 영향

본 절은 제 1절에서 유기항균물질을 생산하는 효율을 높였지만 더욱 좋은 균주로 개량하여 우리만의 균체를 확보하자는 시도를 하고 있다. 일반적으로 미생물은 항생물질을 접하면 자기 스스로 변신한다. 더욱이 자외선 속에서 살아 남는 균주는 변이하지 않으면 아니 된다. 본 절에서 얻는 결론은 이 두 가지 복합 처리 균주가 유기 항균 물질을 다량 생산한다는 결론에 도달하고있어서 값싸고 품질 좋은 포장제를 만드는 데 일조를 하였다.

### 서 론

*Streptomyces*는 방선균으로서 여러 가지 항생물질을 만드는 것으로 알려져 있다. Shima 등[1]은 토양미생물에서  $\epsilon$ -Poly-L-Lysine( $\epsilon$ -PL)을 만들어내는 *Streptomyces albulus*(*S. albulus*)종을 찾아내었다.  $\epsilon$ -PL은 25~30개의 리신(lysine)단량체가 균일하게 결합된 선형중합체물질(linear homopolymer)이며, 250℃까지 열에 대해서 안정한 물질이다[2]. 그람(Gram)양성 균과 음성 균에 대한 최소 저지농도는 1~8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 이었다[3]. 폴리리신은 약물 전달용 담체나 동물세포 접착제에 이용되고 있으며[4], 일본에서는 여러가지 가공식품 보존제로 각광받고 있다[5]. 이러한 항균력이 뛰어난 폴리리신의 이용은 식품산업 및 의료용 재료 등에 더욱 폭넓게 응용되리라 기대된다. 현재 일본의 Hiraki 등[8]은 이 균주를 돌연변이 시켜서 폴리리신의 생산성을 원래 균주보다 20배 이상 증가시켰다고 보고하였다. 그리고 Sun 등[9]은 전기충격과 화학적 돌연변이원인 NTG(N-methyl-N'-Nitro-N-Nitrosoguanidine)를 병행하여서 방선균의 포자와 효모세포에 대한 치사율과 영양요구 돌연변이주 생성율을 증가시켰다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 *S. albulus*균의 성장과 폴리리신 생산에 미치는 클로람페니콜과 자외선의 영향을 조사하였다. Hiraki 등[8]은 *S. albulus*균을 화학적 돌연변이만을 시켰는데, 본 연구에서

는 여기에 자외선 돌연변이법을 더하여 폴리리신 생산량의 변화를 조사해 보았다.

### 실험 재료 및 방법

본 연구에 사용한 균주는 *Streptomyces albulus* spp. lysinopolymerus로 일본국립생명공학연구소(National Institute of Bioscience and Human technology, NIBH, Tsukuba, Japan)에서 분양 받아 사용하였으며, 배양온도는 모든 경우에 30℃를 유지하였고 배양은 130rpm으로 조정된 진탕배양기(Shaking Incubator, KMC-8480S, Vision Science Co., Ltd.)안에서 행하였다. 배양에 사용한 배지는 Shima 등[1]이 제시한 배지를 사용하였으며, 그 성분은 6.8로 조정한 0.02M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 완충용액에 Glycerol 5%,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1%, Yeast extract 0.5,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.05%,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.003%,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.004%이다.

### 화학돌연변이체 유발

화학돌연변이 유발 원으로는 항생제인 클로람페니콜을 사용하였다. 화학돌연변이 유발 실험은 먼저 250ml플라스크 4개를 준비한 후 각 플라스크에 'I,II,III,IV'로 표시한 다음 배지를 40ml씩 채워 멸균하였다. 액체 배지에서 38시간동안 성장한 균을 준비해 놓은 각 플라스크 안의 배지에 접종한 다음 I,II,III,IV 각 플라스크 안의 배지에 클로람페니콜 양을 다르게 하여 1ml씩 첨가하였으며, 그 첨가량은 0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ , 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ , 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ , 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 이다. 클로람페니콜이 첨가된 배지에 균을 55시간동안 진탕 배양한 후 각 플라스크에서 50 $\mu\text{l}$ 씩 취하여 순서대로 교체배지에 도말 하여 30℃로 조정된 항온기(Incubator, Model 2930, Dong Yang Science Co.) 안에서 배양하였다. 항온기 안에서 65시간동안 배양한 후 각 교체배지에서 균락(colony) 2개를 백금이로 취하여 30ml시험관 안의 10ml배지에 접종하여 진탕배양기에서 배양하였다. 진탕배양기안에서 36시간동안 배양한 후 각 시험관에서 1ml씩 취하여 250ml

플라스크 안의 40ml배지에 순서대로 접종하여 진탕 배양하였다. 마지막으로 30℃, 130rpm으로 조정된 진탕배양기에서 72시간동안 배양한 후 Itzhaki방법[7]으로 폴리리신의 양을 각각 측정하였다.

#### 자외선에 의한 돌연변이체 유발

다양한 종류의 돌연변이 균주를 간단하고 효율적으로 얻을 수 있는 방법으로 대개 단파장의 자외선 광원을 사용한다. 본 실험에서도 자외선에 의한 돌연변이 균주를 얻고자하여 클린벤치(Clean Bench, VS-1400LS, Vision Science Co., Ltd.)안에서 자외선 등을 켜서 고체배지에 접종된 균에 시간대 별로 조사하여 액체배지에 접종 후 배양하였다. 실험의 진행은 먼저 에펜도르프 튜브에 담겨 냉동보관 중인 균 1ml를 250ml플라스크 안의 40ml배지에 접종한 후 45시간동안 배양한 다음, 미리 준비해 둔 고체배지 6개에 15 $\mu$ m씩 접종해 삼각 유리 병으로 도말 하였으며, 'I,II,III,IV,V,VI'으로 각 페트리 접시에 표기했다. 배양은 30℃로 조정된 항온기 안에서 62시간동안 배양하였으며, 돌연변이 유발을 위해 클린벤치 안에서 각 페트리 접시 뚜껑을 열어놓은 후 'I'부터 'VI'까지 순서대로 0분, 5분, 10분, 30분, 60분 그리고 120분 동안 자외선을 조사하였다. 각각 페트리 접시에서 균락 2개씩을 취하여 30ml시험관 안의 10ml배지에 접종한 후 진탕배양기안에서 64시간동안 배양하였다.

돌연변이주의 폴리리신양은 Itzhaki의 분석방법을 이용하였다[7]. 먼저 배양액을 원심 분리하여 상등액에서 2ml를 취하여 1mM 메틸오렌지 2ml를 넣고 약 30분 동안 실온에 방치하였다. 이때 양의 하전을 띠는 폴리리신은 음이온 염색체인 메틸오렌지와 결합하여 복합체를 형성하게되며 복합체는 3000rpm으로 10분간 원심 분리하여 침전시키고 상등액을 취하여 465nm 파장에서 흡광도를 측정하였으며, Sigma사에서 구입한 폴리리신을 표준 시료로 하여 미리 작성해 놓은 보정곡선을 이용해

서 시료 내에 있는 폴리리신 양을 계산하였다.

### 결과 및 고찰

클로람페니콜 첨가량에 따른 pH변화와 폴리리신 양을 측정한 결과는 Table 1과 같으며, 그 모습을 Fig. 1에 나타내었다. 250ml 플라스크 안의 40ml 액체배지에 접종된 균들을 30°C, 130rpm으로 조정된 진탕배양기에서 72시간동안 배양한 후 Itzhaki 방법[7]으로 폴리리신의 양을 각각 측정하였다.

Table 1. The change of polylysine and pH according to adding chloramphenicol.

Sample	I	II	III	IV
Chloramphenicol( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	0	10	50	100
pH	4.12	5.35	4.21	3.05
PL(g/ l )	0.185	0.053	0.059	0.196

클로람페니콜을 첨가해서 돌연변이 유발실험을 한 결과 클로람페니콜 양이 증가할수록 pH가 낮아졌고 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$  첨가한 배지에서 균이 빨리 성장했으며 폴리리신 양도 가장 많이 나왔다. 클로람페니콜이 균의 성장과 폴리리신 생산에 영향을 줄 수 있었다.

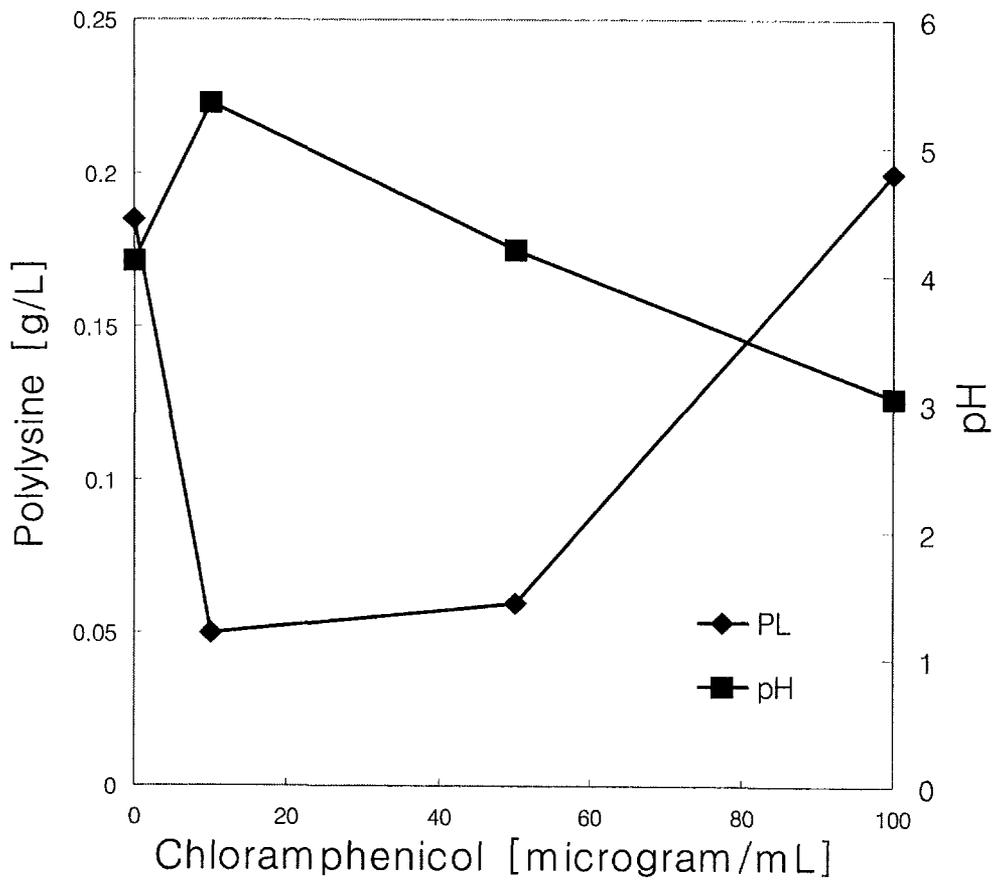


Figure 1. The change of polylysine and pH according to adding chloramphenicol. Cultivation for 72hr in shaking incubator (30°C, 130rpm)

Table 2. The change of polylysine and pH according to the times of UV-treatment

Sample	I	II	III	IV	V	VI
UV radiation time (min)	0	5	10	30	60	120
pH	5.57	6.57	6.42	5.10	5.88	5.81
PL(g/ l )	0.211	0.224	0.168	0.089	0.128	0.170

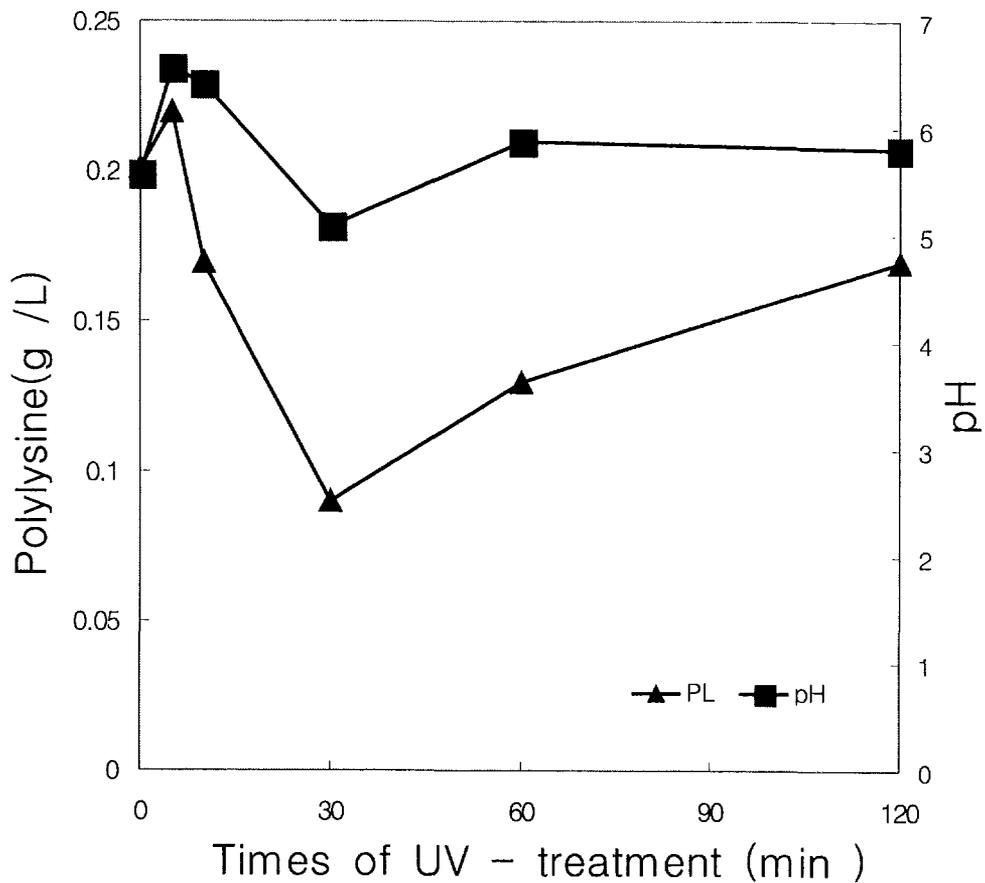


Figure 2. The change of polylysine and pH according to the times of UV-treatment. Cultivation for 64hr in shaking incubator (30°C, 130rpm).

자외선 조사시간에 따른 pH변화와 폴리리신 양은 Table 2와 같이 측정되었으며, 그 모습을 Fig. 2에 나타내었다. 'I,II,III,IV,V,VI'번 순서대로 0분, 5분, 10분, 30분, 60분 그리고 120분 동안 자외선을 조사하였다. 각각 페트리 접시에서 균락 2 개씩을 취하여 30ml시험관 안의 10ml배지에 접종한 후 진탕배양기안에서 64시간동안 배양하였다.

자외선 조사를 통해 돌연변이 유발을 실험한 결과 조사시간이 가장 짧았던 'II' 번 시료에서 폴리리신이 0.224g/l로 가장 많이 나왔고, 다음으로는 대조군으로 사용했던 'I'번에서 폴리리신이 0.211g/l가 나왔다. 자외선 조사시간에 따른 pH변화는 30분 정도까지는 빠르게 떨어지다가 60분 이상 조사된 시료에서는 pH변화가 오히려 더 느려졌다. 따라서 자외선 조사시간이 균의 성장과 폴리리신 생산 양에 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다.

pH가 빨리 떨어진다는 것은 균이 그만큼 빠르게 성장한다는 것이며, 균의 빠른 성장은 폴리리신을 많이 만들 것으로 기대했었다. 그런데, 이번 자외선 조사실험 결과를 비교해 볼 때, 자외선을 30분간 조사한 'III'번 시료에서 pH가 가장 빨리 떨어졌음에도 불구하고 폴리리신양은 가장 적게 나왔고 자외선을 5분간 조사한 'I'번 시료가 pH는 가장 늦게 떨어졌지만 폴리리신은 가장 많이 생산한 결과를 보였다.

#### 참고문헌

- [1]. Shima, S. and Sakai, H.: Agric. Biol. Chem., 41(9), 1807~1809(1977)
- [2]. Shima, S. and Sakai, H.: Agric. Biol. Chem., 45(11), 2503~2508(1981)
- [3]. Shima, S., Matsuoka, H. and Iwamoto, H.: J. of Antibiotics, 37(11), 1449(1984).
- [4]. Jacobson, B. S. and Branton, D.: Science, 195, 302(1977).
- [5]. 藤井正弘: ジャパンフードサイエンスジ, 32(4), 67(1993)
- [6]. Shima, S., Oshima, S. and Sakai, H.: Nippon No^geikagaku Kaishi, 57(3), 221~226(1983)
- [7]. Itzhaki, R. F.: Anal. Biochem., 50, 569(1972).
- [8]. Hiraki, J. and Morita, H.: U.S. Patent, No. 5434060(1995)
- [9]. Sun, J. H. et al.: Kor. J. Microbiol., Vol. 33, September, 199~202(1997)

### 제 3 절 혼합배양법을 이용한 $\epsilon$ -poly-L-lysine 분리 효율 증대

본 절은 유기 항균물질을 생산하는 균주 만으로 생산할 때에는 나머지 영양분을 제거하는 데 드는 비용이 막대하므로 이 분리 정제 비용을 줄이기 위한 방안으로 영양분을 소진시키는 효모와 박테리아를 순차적으로 배양액에 넣어줌으로서 미생물 스스로가 정제를 하는 방안을 제시하여 경제적인 항균물질 생산에 도움을 주고 있다.

#### 서 론

$\epsilon$ -poly-L-lysine( $\epsilon$ -PL)은 *Streptomyces albulus*(*St. albulus*)가 생산하는 자연계의 필수 아미노산인 L-리신(L-lysine) 단량체로 이루어진 균질 선형 고분자(linear homopolymer) 물질이며, 현재 우리 나라를 비롯한 세계각국에서 천연 식품첨가용 항균물질로 등록되어 시판되고 있다.  $\epsilon$ -PL과 같은 단백질을 비롯한 생물공학제품 생산에 있어 분리·정제 공정은 생산원가의 상당부분을 차지하므로, 제품 생산시 분리·정제 비용을 절감하는 것은 생산원가를 절감하는 효과를 갖는다[1].

지금까지는  $\epsilon$ -PL을 함유한 발효원액을 그대로 건조·분말화하여 시판하거나, 높은 순도가 필요한  $\epsilon$ -PL 물질은 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 그러나 이 방법은 정제 비용이 많이 들뿐만 아니라 발효 원액을 그대로 건조시킬 경우 배지에 glycerol이나 glucose 성분이 남아 있어 별도의 처리 공정이 필요하므로 두 가지 이상 미생물을 발효에 이용하여, 한 미생물이 생산한 물질을 다른 미생물이 이용하도록 한 후 유용한 생산물을 얻어내거나, 그 배양액을 또 다른 미생물이 처리하도록 하는 혼합 배양법을 사용해 얻어낸다. 따라서 *St. albulus* 와 혼합 배양할 수 있는 균주는  $\epsilon$ -PL생산에 영향을 미치지 않으면서 glucose를 효율적으로 감소시킬 수 있는 미생물이 필요하다. 따라서 높은 glucose 전환율과 낮은 pH 저항성을 갖는 *Zymomonas mobilis*(*Z. mobilis*)균주를 *St. albulus*와 혼합 배양할 균주로 선정하였다. *Z. mobilis*는 gram-negative 균주로서 혐기적 조건 및 호기적 조건하에

서 glucose를 에탄올로 발효시킬 뿐만 아니라 낮은 pH에 저항성을 갖는다 [2] 또한 yeast 보다 glucose 전환율이 높아 최근 관심이 집중되고 있으며[3-5] 빙초산 생산 시 *Acetobactor*와 혼합 배양하여 glucose를 95.5%이상 acetic acid로 전환시키는 연구 등이 이루어지고 있다[5].

본 연구에서는  $\epsilon$ -PL 분리 정제시 문제가 되는 glycerol 이나 glucose를 *St. albulus*와 *Z. mobilis* 혼합 배양 시기를 조절하여 glycerol 이나 glucose 함량을 조절하고  $\epsilon$ -PL 분리 효율을 향상시키고자 하였다.

### 실험 재료 및 방법

#### 사용균주 및 배지

본 실험에 사용한  $\epsilon$ -PL 생산 균주는 일본 국립 생명 공학 연구소(NIBH, National Institute of Bioscience and Human Technology, Tsukuba, Japan)에서 분양 받은 *Streptomyces albulus* spp. lysinopolymerus[No. 346](*St. albulus*)를 사용하였으며 glucose를 배양액으로부터 제거할 균주는 *Zymomonas mobilis* subsp.[KCTC 1535](*Z. mobilis*)를 사용하였다. *St. albulus* 배양에 사용한 배지는 Shima 등[6]이 제시한 균체성장배지(glycerol 50g,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  10g, yeast extract 5g,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5g,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.03g,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.04g, 0.02M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH=6.8) 1 l 를 사용하여 사면배지에서 30℃로 48시간 동안 배양한 후 2번 계대 배양하여 5℃로 보관하였다. *Z. mobilis* 배양에는 yeast extract 5.0g, glucose 20g, 증류수 1 l 을 사용하여 사면배지에서 30℃로 24시간 동안 배양한 후 5℃로 보관하였다.

#### 혼합배양

*St. albulus* 배양은 500ml 삼각플라스크에 균체 성장 배지 100ml를 채우고 선 배양한 *St. albulus* 1%를 접종하여 150rpm으로 조정된 진탕배양기(Shaking

Incubator, KMC-8480S, Vision Inc.)에서 30℃로 24시간 배양한 후 대수기에 접어 든 균주를 여과하여 멸균 증류수로 3회 세척한 *St. albulus* 세정균체를 마련하였다. 이 *St. albulus* 세정 균체를  $\epsilon$ -PL생산배지(glucose 20g,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  10g, citric acid 20g, 증류수 1 l (pH=4.2)) 100ml에 희석하여 균체 성장 배지와 동일한 조건으로 배양하였다.

*Z. mobilis*은 250ml 삼각 플라스크에 50ml배지를 채운 후 150rpm으로 조정된 진탕배양기를 사용하여 30℃로 24시간 배양한 후, 3000rpm으로 15분간 원심분리하여 *Z. mobilis* 균체만을 모아서 *St. albulus*와 혼합 배양할 접종원으로 사용하였다.

혼합배양 조건은 *St. albulus*를  $\epsilon$ -PL생산배지에 접종 후 계속 배양하면서 *Z. mobilis* 접종원을 동시 접종, 1일후 접종, 5일후 접종, 10일후 접종하여 배양액내에 남아있는 glucose 함량과  $\epsilon$ -PL함량을 측정하였다.

#### 분석방법

*St. albulus* 배양액 내에 생산된  $\epsilon$ -PL을 정량분석하기 위해 Itzhaki의 분석법을 이용하여 검량곡선을 만들었는데[7] 표준 시료는 Poly-L-lysine(Sigma Co.)을 증류수에 녹여 준비하였다. 1mM의 메틸오렌지2ml와 시료 2ml를 각각 첨가해 실온에서 30분간 방치한 후 3000rpm으로 10분간 원심 분리하여 침전시키고 상등 액을 취한 후 분광광도계(Spectronic 20, Miltron Co.)를 이용하여 465nm 파장에서 흡광도 변화를 측정하였다. *St. albulus* 배양액에 남아있는 glucose양은 DNSA법[8]으로 정량하였다.

#### 결과 및 고찰

혼합배양 시기가  $\epsilon$ -PL생산에 0-15일간 미치는 영향

*Z. mobilis* 접종시기가  $\epsilon$ -PL생산에 0-15일간 미치는 영향을 조사하였다. *St.*

*albulus*와 *Z. mobilis* 접종시기가  $\epsilon$ -PL생산에 0-15일간 미치는 결과를 Fig. 1에 나타내었다. *Z. mobilis*와 *St. albulus*를 동시에 접종한 것은  $\epsilon$ -PL축적량이 10일째까지 *St. albulus*만을 배양한 경우(control)와 비슷한 축적량이었으나 15일째에 이르러서  $\epsilon$ -PL생산량이 급격히 감소하였다. Control은  $\epsilon$ -PL 축적량이 배양 15일째에 545mg/ml였으나 동시 접종한 경우 404mg/ml로 약 36%정도  $\epsilon$ -PL생산량이 적었다.

*Z. mobilis*를 1일째 접종한 것은 배양 5일째에 접어들면서 control보다 약 28% 정도 더 많은  $\epsilon$ -PL 생산량을 보였으나 10일째에는 control과 같은 양이었고 15일째에는 control 보다 17%정도 적었다. 이는 *St. albulus*가 배양 초기에  $\epsilon$ -PL을 생산하는 과정에서 *Z. mobilis*가  $\epsilon$ -PL을 더 많이 생산하도록 하는 자극제로 작용하여 5일째까지 활발히  $\epsilon$ -PL을 생산한 것으로 보인다. 그러나 *Z. mobilis*가 사멸하는 과정에서 Shima등[9]이 보고한 항균 작용으로 배지 내에 생산된  $\epsilon$ -PL이 *Z. mobilis* 세포벽에 달라붙어서  $\epsilon$ -PL 함량이 점차 감소된 것 같다. 또한 *Z. mobilis*가 배양 5일에서 10일째 사이에 glucose를 거의 소모시켜서 배양 10일 이후에는 *St. albulus*가 glucose를  $\epsilon$ -PL로 전환시키지 못한 것으로 여겨진다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 1일째 *Z. mobilis*를 혼합 배양한 것은 배양 10일 후부터 *Z. mobilis*가 모두 사멸했는데 이는 극히 낮은 glucose 농도와 높은  $\epsilon$ -PL농도로 인하여 모두 사멸한 것으로 보인다.

그러나 5일째 *Z. mobilis*를 접종한 것은 초기에 *Z. mobilis*가 자극제로 작용하여  $\epsilon$ -PL이 *Z. mobilis* 세포 표면에 전기적인 흡착을 하여 세포벽을 벗겨내는 항균 작용(9)을 유도하기 위해 *St. albulus*가  $\epsilon$ -PL을 활발히 생산하다가 *Z. mobilis*를 동시접종하거나, 1일째 접종한 것과 마찬가지로 배양 10일 이후에는 *Z. mobilis* 모두 사멸하였다. 따라서 *St. albulus* 배지에 존재하는 glucose 소모량이 *Z. mobilis*를 동시접종하거나, 1일째 접종한 것보다는 상대적으로 적었기 때문에 *St. albulus*가  $\epsilon$ -PL을 control과 같은 양 생산할 수 있었던 것으로 여겨진다.

10일째 *Z. mobilis*를 접종한 경우는 배양 15일째까지 control과 같은  $\epsilon$ -PL 생산량을 보였는데 이는 높은  $\epsilon$ -PL 함량 때문에 *Z. mobilis*를 10일째 접종하자마자 모두 사멸하여 *St. albulus* 균주가  $\epsilon$ -PL을 생산하도록 자극을 주기 못했기 때문인 것 같다.

혼합배양 시기가 glucose 함량에 0-15일간 미치는 영향

*St. albulus*와 *Z. mobilis* 혼합배양 시기가 glucose 함량에 0-15일간 미치는 영향을 조사하였다. *St. albulus*와 *Z. mobilis* 혼합배양이 0-15일간 glucose 함량에 미치는 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Control의 경우 초기 glucose 함량이 20g/L였다가 점차 감소하여 15일째에는 7.6g/L로 서서히 감소하였다.

*Z. mobilis*를 동시 접종하거나 1일째 접종한 경우는 혼합배양 5일째까지 glucose 함량이 control과 비슷한 경향을 가졌으나 혼합배양 10일째에 이르러 급격히 glucose 함량이 각각 2.1g/L와 2.5g/L까지 감소했다가 15일째에 이르러 0.3g/L까지 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 *St. albulus*와 *Z. mobilis*가 영양분을 서로 차지하기 위해 경쟁적으로 먹이 경쟁을 한 탓으로 보이며 낮은  $\epsilon$ -PL 농도에서 *Z. mobilis*가 10일째까지 살아남음으로서 다량의 glucose를 소모한 탓으로 여겨진다.

5일째 *Z. mobilis*를 접종한 경우 5-10일째에 이르러 12.6g/L에서 6.5g/L까지 감소하였다가 15일째에는 2.6g/L까지 감소했다. 이는 *Z. mobilis*를 동시 접종하거나 1일째 접종한 것보다 상대적으로 높은  $\epsilon$ -PL 농도로 인하여 *Z. mobilis* 균주 상당수가 세포벽이 파괴[9]되어 사멸한 것으로 여겨진다.

10일째 *Z. mobilis*를 접종한 것은 glucose 함량이 control과 비슷한 양상으로 감소했다. 이는 배양 10일째에 접어들면서 높은  $\epsilon$ -PL 농도로 인하여 *Z. mobilis* 균주 대부분이 세포벽 손상을 입어 죽게 되어 glucose 함량에는 영향을 주지 않은 것 같다.

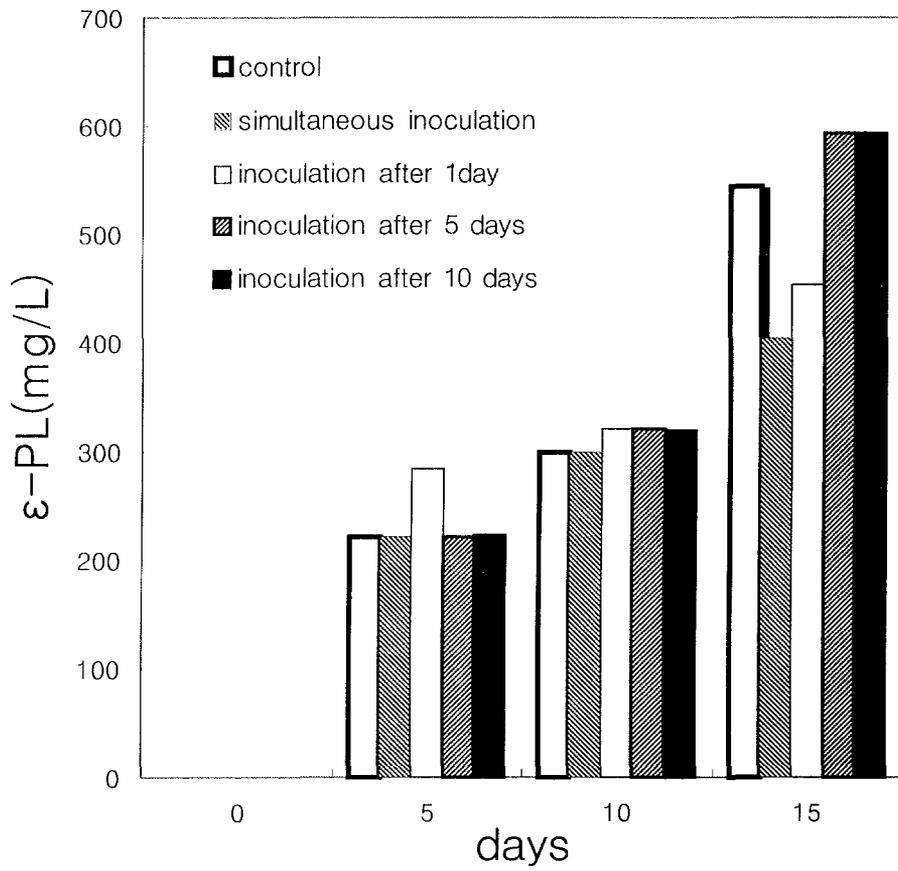


Figure 1. The effects on production of  $\epsilon$ -PL in a mixed culture of *St. albulus* and *Z. mobilis*.

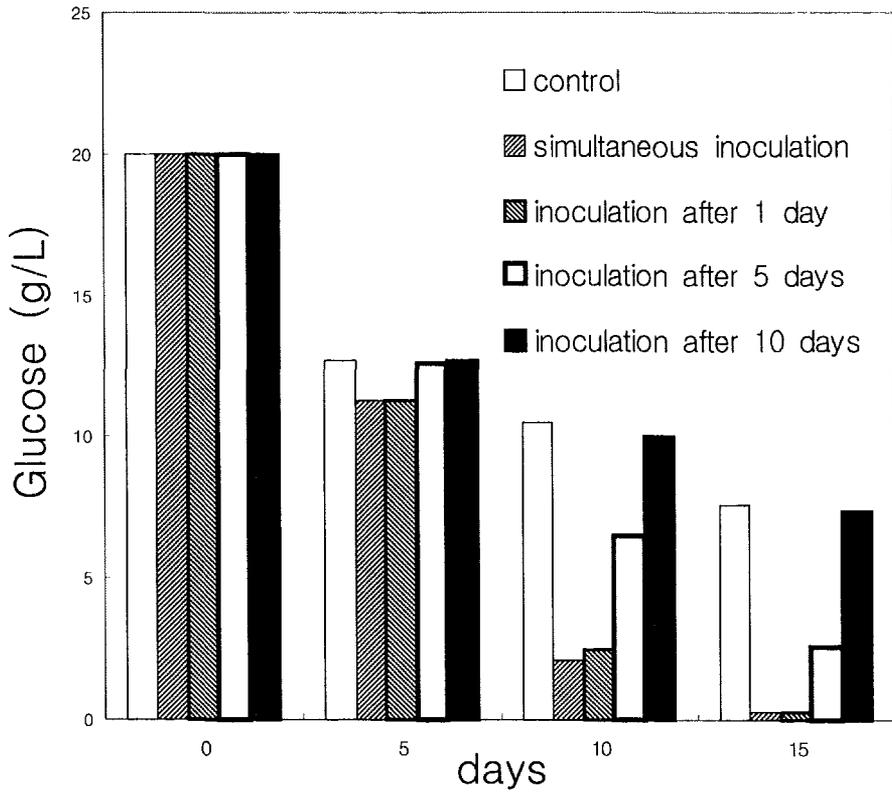


Figure 2. The effects on glucose concentration in a mixed culture of *St. albulus* and *Z. mobilis*.

## 참고문헌

- [1]. 구윤모 : 생물공정 연구의 최근 동향, 생물공정 연구센터 발행, 55(1993).
- [2]. Kondo, T. and M. Kondo: J. Ferment. Bioeng., 81(1), 42(1996).
- [3]. Weuster-Bolz, D.: J. Microbiol. and Biotech., 39, 679(1993).
- [4]. Siva Kesava, S., S.K. Rakshit and T. Panda: Press Biochemistry, 30(1) 41(1995).
- [5]. Oda, Y. and K. Tonomura: J. Food Sci., 59(1), 171(1994).
- [6]. Shima, S. and H. Sakai: Agric. Biol. Chem., 45(11), 2497(1981).
- [7]. Ruth, F. and Itzhaki: Anal. Biochem., 50, 569(1972).
- [8]. Mandels, M. L. Hontz and J. Nitrom: Biotech. and Bioeng., 16, 1471(1974).
- [9]. Shima, S., Y. Fukuhara and H. Sakai: Agric. Biol. Chem., 46(7), 1917(1982).

## 제 4 절 액체 크로마토그래피에서 경사전개에 의한 항균물질 속성 분리기술

본 절은 제 3절까지 이룩한 경제적 유기 항균 물질 생산기술을 고급화하는 방안을 다룬다. 특히 액체 크로마토그래피 법은 시간이 많이 들고 생산량이 적은 것이 단점이지만 이 항균물질의 순도를 높임으로써 부가가치 창출에 기여하고 있다.

## 서 론

일반적으로 대부분의 항생물질은 미생물 감염에 대한 치료용으로 사용되지만 항종양 항생물질(antitumor antibiotics)이나 식물 병원균을 제어, 혹은 식품 첨가제나 동물성장 촉진제 등의 특수한 목적으로 사용되기도 한다[1].

이들 중 식품 첨가제로 사용되는 항생물질은 식품의 표면에 직접 사용하거나 통조림 등 식품의 저장유통에 사용된다. 또는 생선, 육류, 가금류의 신선도를 유지하기 위하여 얼음이나 침적통에 넣어 사용하기도 한다.

인구의 급격한 증가와 생활양식의 변화는 식품의 상품화 및 대량유통을 가져왔고 이로 인한 식품의 변패는 많은 문제를 야기시켜 최근에는 많은 양의 항균물질이 식품분야에 사용되고 있는 실정이다. 식품분야에서 미생물에 의한 변질을 방지하기 위한 항균작용은 살균작용(Bactericidal action)과 정균작용(Bacteriostatic action)으로 크게 나눌 수 있다. 살균방법은 경제성과 안전성을 고려하여 열처리 방법이 가장 널리 채택되고 있으나 열에 의한 조직, 풍미 변화 때문에 신선도와 맛을 중요시하는 식품의 특성상 열처리량을 감소시키면서 저장기간을 연장하고자 각종 보존제를 사용하여 미생물의 성장중지 혹은 살균을 시도하고 있다[2].

그러나 대부분의 보존제는 화학적 합성품으로 그 안전성이 경우에 따라 문제되고 있으며 근래 소비자의 화학 합성품에 대한 기피현상으로 천연계 항생물질에 대한 관심이 고조되고 있다. 특히 식품분야에서는 천연소재의 사용이 안전성이나 기호도에서 선호되고 있으며 또한 생물 공학적 기술에 의해 생산된 식품소재는 “천연물”로 인정되고 있기 때문에 지금까지 값이 비싸다는 이유로 사용되지 못하던 여러 천연 첨가물의 생산성이 새로운 기술에 의해 높아진다면 현재 사용되고 있는 대부분의 화학합성품이 이로 대체될 수 있다고 전망할 수 있다[3].

$\epsilon$ -poly-L-lysine은 자연계의 필수 아미노산인 L-리신(L-lysine) 단량체로만 이루어진 균질한 선형 고분자(linear homopolymer)이다.  $\epsilon$ -poly-L-lysine은 pH가 중성인 수용액에서는 강한 양이온을 띠므로 이를 알긴산과 같은 음이온을 띠는 화합물과 결합시켜 약물 전달용 미소구체(microcapsule)[4]를 제조하거나 동물 세포 접

착제(cell adhesive)[5]를 만드는데 이용하기도 한다. 또한 친수성과 친유성을 함께 갖는 아미노산의 특성으로 화장품용 유화제나 의약용으로도 사용된다[6,7]. 이러한 특별한 용도가 있는 폴리로신은 화학적 합성 조건이 까다롭고 또한 발견 당시의 분리기술로는 정제하기가 매우 어려웠다. 그러던 중 1977년 Shima등이 처음으로 토양에서 *Streptomyces albulus*를 선별하고 배양액중의 폴리로신을 분리한 이후로 이에 관한 많은 연구가 이루어졌다[8-11].

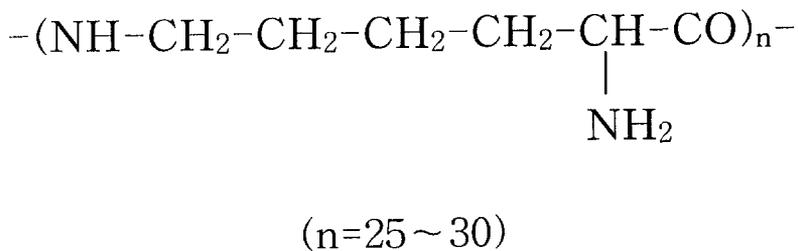


Figure 1. Structure of  $\epsilon$ -Poly-L-lysine from the *Streptomyces albulus* lysinopolymerus.

Shima등은 토양에서 알칼로이드 생산균주를 분리하던 중 알칼로이드 지시약인 Dragendorff시약에 반응하는 물질을 생산하는 균주를 분리하였는데 이를 배양해 보니 배양액 중에 폴리로신이 다량 함유된 것을 확인하여 이 균주를 폴리로신을 생산하는 균주라는 의미에서 그 균주명을 *Streptomyces albulus* spp. lysinopolymerus라 명명하였다[8,9]. *Streptomyces albulus* spp. lysinopolymerus에서 생산되는 입시론 폴리로신은 화학적으로 합성되는 알파 폴리로신과는 달리 Fig. 1과 같이 아미노산의 알파 카복실기( $\alpha$ -carboxylic group)와 입시론 아미노기( $\epsilon$ -amino group)사이 에 펩타이드 결합(peptide bond)을 하고 있는 특별한 구조를 갖고 있다. 입시론 폴

리리신은 L-lysine이 선형으로 25개 내지 30개 정도가 결합된 선형 균질 고분자 물질로, 강한 항균력을 지니고 있다고 알려진 균질 폴리 아미노산(Homo poly amino acid)들과 마찬가지로 그램 양성균과 그램 음성균의 미생물에 ml당 약 1~8 $\mu$ g의 적은 양으로도 충분한 항균력을 갖고 있는 것으로 조사되었다[10,11]. 현재 발효에 의하여 생산되는 폴리리신은 인체 적합성을 갖고 있으면서도 세균과 바이러스에 대한 강한 항균적인 특성으로 인하여 식품 첨가제로 대량 생산 이용되고 있으며 많은 장점들을 갖춘 폴리리신의 용도는 더욱 확대될 것으로 생각된다.

생체 고분자 물질인 폴리리신은 일반 단백질 분해효소에 의해 생분해 되면서도 강한 항균력을 갖고 있으며 친수성과 친유성을 함께 띠는 특성을 갖고 있어 환경적인 측면에서도 인간과 매우 친근한 물질이다[7]. 따라서 항생물질의 실용화를 위하여 매우 필요하고도 중요한 연구중의 하나인 발효를 통한 폴리리신의 생합성과 생산된 폴리리신의 분리에 관하여 연구하였다.

### 실험재료 및 방법

#### 균주

본 실험에 사용한 균주는 폴리리신을 생산하는 *Streptomyces albulus* spp. lysinopolymerus로써 일본 생명공학연구소(NIBH, National Institute of Bioscience and Human Technology, Tsukuba, Japan)에서 분양 받아 사용하였다. 분양 받은 균주는 Shoji Shima등이 사용한 Glycerol-Yeast extract -Ammonium sulfate배지 (GYA medium) 5ml를 넣은 마개 달린 시험관에 균주 일부를 접종하여 24시간동안 배양하여 균을 활성화시킨 다음 이를 한천 1.8%를 함유한 고형배지에 다시 도말하였다. 고형배지에서 육안으로 확인하여 분리된 한 개의 균집을 백금으로 떼어내서

24시간동안 배양한 균액을 플라스크배양에 사용하였다.

평상시의 균주는 고체배지에 도말하여 4℃ 냉장보관하고 2주에 한번씩 계대배양 하였으며, 일부는 1.5ml 용량의 에펜도르프튜브에 균액 0.5ml와 멸균한 글리세린 0.5 ml를 넣고 영하 70℃이하에서 보관하였다.

#### 배지(medium)

플라스크와 발효기 배양에서 사용한 배지는 Shoji Shima등이 제시한 GYA배지를 사용하였다[8-11]. 배양은 2단계 배양을 실시하였고 이때 사용한 균체 생장용 GYA배지의 성분조성은 Table 1에 나타내었다. 생장용 배지에서 24시간 배양하여 대수기에 이른 균체만을 수거하여 폴리리신을 생산하는 2차 배지에서 폴리리신을 대량생산하였는데 이때 사용한 2차 배지의 탄소원은 1차 배지의 Glycerol 50g대신 Glucose 20g를 사용하였고, 부족한 탄소원을 아미노산 전구물질인 구연산 20g으로 대체하여 폴리리신 생합성을 유도하도록 하였다. 또한 폴리리신 합성을 지속시키기 위해 0.1N NaOH를 사용해 pH를 4.2로 조정하였다.

#### 세정균체(washed mycelium)

1차 배지에서 24시간 진탕 배양하여 대수기에 도달한 균주 *Streptomyces albus*는 직경이 약 1내지 2mm인 구형의 균사체를 형성하며, 이 균체를 8000rpm으로 10분간 원심분리하여 균체만을 회수하고 배양액 절반양의 멸균증류수로 두 차례 세척하여 균체 외벽에 있는 불순물을 완전히 제거하여 세정균체를 마련하였다.

#### $\epsilon$ -poly-L-lysine분리과정

*Streptomyces albus* 배양액 중 폴리리신 분리는 Fig. 2에 나타난 바와 같은 과정으로 진행하였다.

Table 1. Composition of the culture growth medium for *Streptomyces albus*(GYA medium)

Components	Concentration(g/L)
Glycerol	50g
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10g
Yeast extract	5g
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.5g
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.03g
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.04g
0.02M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> Buffer solutionpH 6.8	

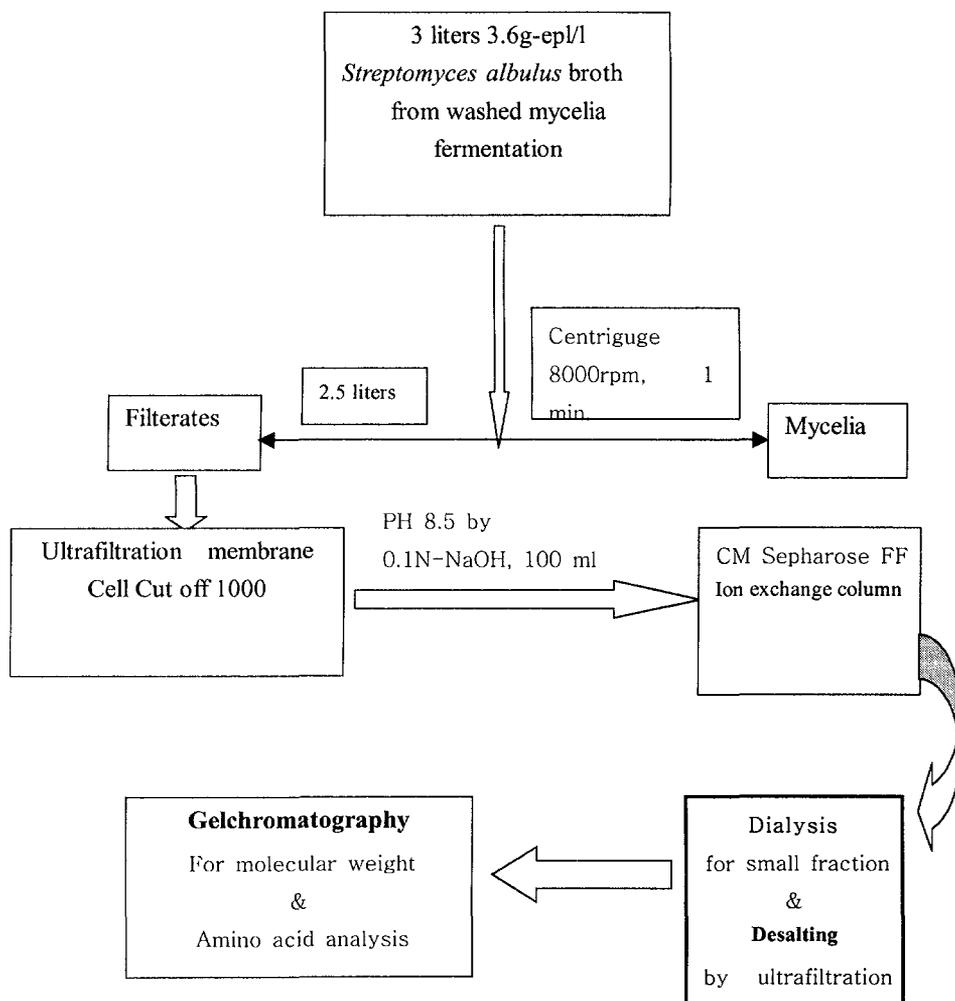


Figure 2. Isolation and purification Flow-sheet of  $\epsilon$ -poly-L-lysine from *St. albus* fermentation

먼저 배양액은 세정균체를 9일간 배양하고 메틸오렌지 분석법으로 폴리리신을 정량하여 배양액 1리터에 폴리리신 3.6g이 포함된 배양액 3리터를 얻었다. 배양액 3리터는 고속 원심분리기를 사용 8000rpm에서 15분간 원심분리하여 배양액으로부터 균체를 제거하였다. 균체를 제거한 배양액 3리터 중 2.5리터를 한외여과지(Ultrafiltration membranes YM1, M.W cutoff=1000, Amicon Inc., Beverly, MA, USA)를 장착한 여과셀을 사용하여 배양액을 농축하였다. 농축한 배양액은 약 85mℓ였고 0.1N NaOH를 사용하여 8.5로 pH를 조정한 후 부피는 약 100mℓ로 처음의 배양액을 25배로 농축하였다. 위 과정에서 시료의 농축은 불필요한 과정일수 있으며 희박한 원시료를 그대로 사용할 수 있으나 크로마토그래피 실험 시 시료주입기의 주입용량의 한계로 단백질 분리과정 관찰이 어려워질 수 있어 농축을 시행하였다.

#### 폴리리신의 정량분석

배양액중의 폴리리신은 Itzhaki의 방법[12]을 이용하였다. Itzhaki의 분석방법은 균체를 제거한 배양액 2mℓ에 1mM 메틸오렌지 2mℓ를 넣고 약 30분간 실온에 방치하였다. 이때 폴리리신은 메틸오렌지와 복합체가 되어 석출되며 복합체는 3000rpm으로 15분간 원심분리하여 제거하고 상등액을 취하여 465nm 파장의 흡광도 변화로부터 Sigma사의 표준시료(polylysine hydrochloride, P2658)로 작성한 보정곡선과 비교하여 배양액내의 폴리리신양을 계산하였다. 또한 컬럼으로부터 해리된 폴리리신은 일반적인 단백질의 흡광파장인 254nm나 280nm에서 흡광하지 않기에 민감도가 충분한 220nm의 흡광도로 정량분석 하였다.

#### 크로마토그래피 컬럼

실험에 사용한 칼럼은 파마시아사(Pharmacia Biotech, Uppsala, Sweden)의 C10/20(D=10mm, L=20cm)컬럼으로 칼럼내부가 코팅되어 단백질의 부착이 방지되도록 설계된 유리 칼럼으로 이온교환 크로마토그래피용 칼럼이다. 이 유리 칼럼에 어댑터를 사용하여 칼럼의 길이를 최대 3cm까지 줄일 수 있도록 하였다.

펌프와 칼럼사이, 칼럼과 분광광도계 사이는 외경 1mm의 투명한 폴리에틸렌 튜브로 사용하여 연결하였다.

이온교환수지는 제조업체에서 미리 팽윤시킨 상태(preswelled)로 제공되어 있어서 일정량을 비이커에 부어 완충액에 풀어 칼럼에 균일하게 충전시켰다. 수지를 충전한 칼럼은 실험중 수지가 채워진 칼럼베드의 부피변화를 방지하며, 수지를 조밀하게 하기 위하여 실험에서 수행하게 될 최대유속의 1.5배정도로 높여 충분한 시간 동안 완충액을 흘린 후 실험에 사용하였다.

#### 컬럼 크로마토그래피 장치

배양액에서 폴리리신을 분리하기 위하여 이온교환 크로마토그래피를 수행하였다. 정확한 경사전개를 위하여 사용한 고압 크로마토그래피 장치(HPLC, Vintage 2000 series, Orom Tech, Korea)는 두 개의 헤드가 있는 한 개의 고압펌프와 컬럼에서 분리된 단백질을 감지할 수 있는 자외선 분광광도계(UV detector)로 구성되어 있다. 또한 대량의 시료주입을 위한 시료주입기(sample injector)를 크로마토그래피 장치 외부에 설치하였고, 분광광도계의 출력을 기록하는 컴퓨터로 구성되어 있다.

크로마토그래피 장치 중 자외선 분광광도계 내부에는  $9\mu\text{l}$  용량의 흐름셀(flowcell)이 장착되어 짧은 시간동안 칼럼으로부터 용출된 단백질 흐름도 감지할 수 있도록 설계되어 있다. 분당 0에서 10ml범위에서 유량을 가변할 수 있는 펌프는 완충액과 염(salt)을 담은 두 개의 병으로부터 크로마토그래피용 소프트웨어에 의하여 등농도 전개와 경사전개를 수행하여 염의 농도를 자유로이 조절할 수 있으며, 병 내부의 완충액과 염 용액은 헬륨기체를 계속 방출하여 용액중의 공기를 제거하였다.

이온교환 크로마토그래피 시행 중 칼럼으로부터 용출된 단백질은 필요에 따라

분획 분취기(Fraction collector, KMC-2000, K.M.C., Seoul, Korea)를 사용하여 시료를 모은 다음 소량의 시료는 벤조산이 처리된 투석막(Dialysis tube)으로, 대량의 시료는 한외여과지를 사용하여 탈염(Desalting)하였다. 순수 정제한 폴리리신의 정성분석은 겔 크로마토그래피에 의한 분자량과 강산으로 가수분해한 산 가수분해물의 아미노산 분석을 조사하여 분석하였다.

### 결과 및 고찰

항균물질과 같은 2차 대사물질의 대량생산 방법에는 생합성하고자 하는 물질의 전구물질을 첨가하거나, pH나 온도 등의 요인을 변화시킴으로써 미생물의 생리를 조절하여 최종 대사물질 양을 증가시키는 방법을 많이 사용한다. 따라서  $\epsilon$ -poly-L-lysine 대량생산을 유도하기 위하여  $\epsilon$ -poly-L-lysine 생산용 2차 배지에 구연산을 2% 첨가하고 pH를 조정하여 성장용 배지에서 배양한 균체를 세정하고  $\epsilon$ -poly-L-lysine 생산용 2차 배지에 접종하였다. Fig. 3은 배양시작 후 9일 동안 배양액의 pH변화와  $\epsilon$ -poly-L-lysine 축적량을 관찰한 결과이다. 배양액의 pH는 구연산의 완충력에 의해 4.2에서 4.5사이를 유지하였으며  $\epsilon$ -Poly-L-lysine 축적량은 9일째 최고 3.6g/L을 보였다. 이후에는 배양액 내에 다량 축적된  $\epsilon$ -poly-L-lysine으로 인하여 균액의 빛깔이 옅은 청색으로 변화되며 균체는 급격히 사멸하였다.

위에서 살펴본 바와 같이 세정균체를 이용하여 배양할 배지의 pH를 조정하고 생합성 유도물질인 구연산을 첨가하면 1단계의 발효기 배양에 비해  $\epsilon$ -poly-L-lysine이 6배 이상 생산이 가능하였다. 이는 Shoji Shima의 결과인 리터당 5g의 생성 양에 비해 적은 양이었으나 균체 접종량 반복된 실험으로 향상시킬 수 있는 차이로 생각되었다.

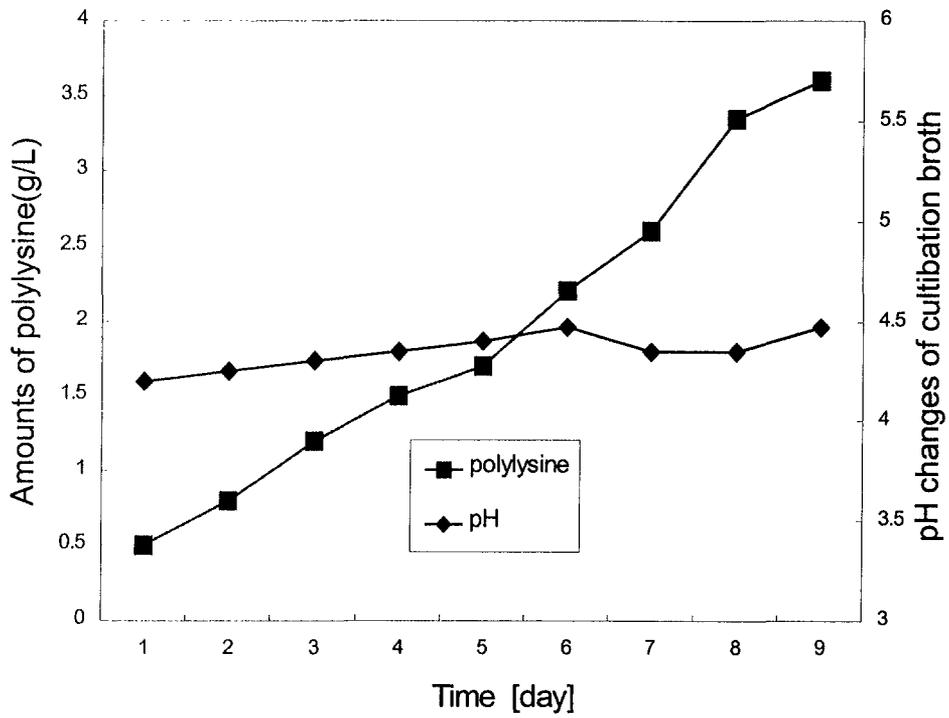


Figure 3. Production of  $\epsilon$ -poly-L-lysine by washed mycelium at pH in a medium with 2% citric acid.

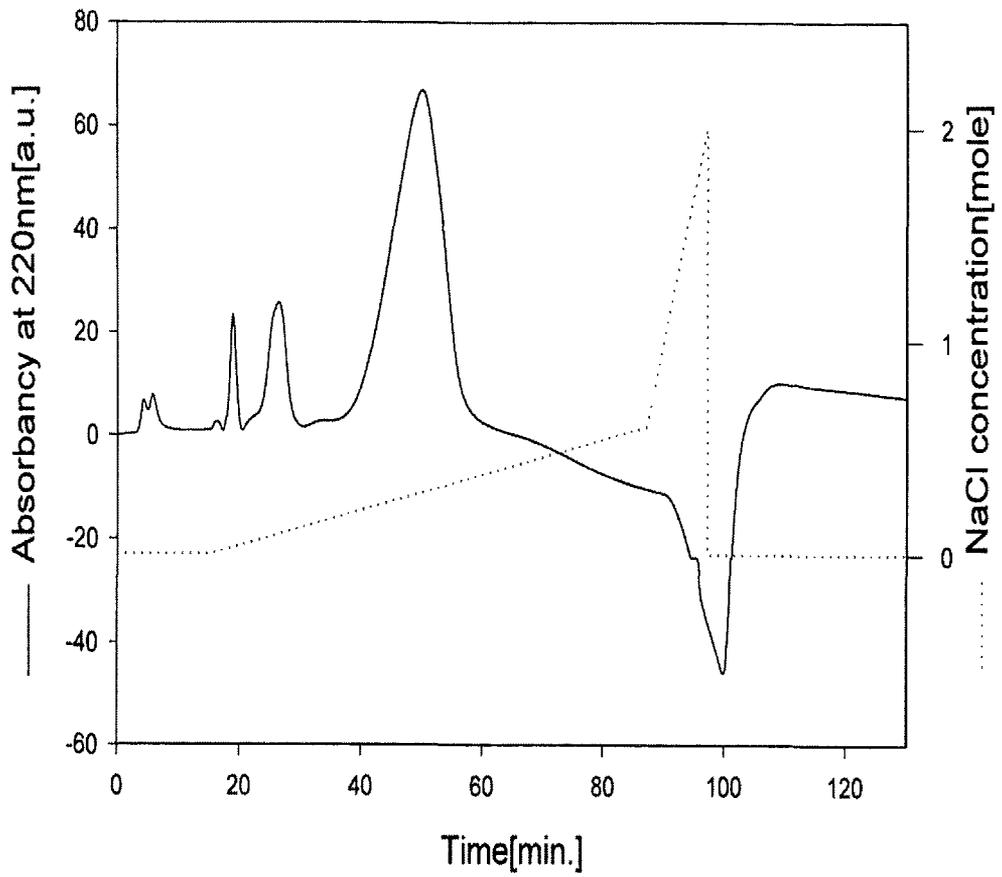


Figure 4. Chromatogram of fermentation broth of *streptomyces albus* with a nonlinear salt gradient elution

이온교환 크로마토그래피를 사용하여 단백질을 분리할 때 고려하여야 할 변수는 완충액의 pH, 염의 세기와 염 전개방식 등이 있다.

여러 pH와 염 세기를 조절하여 예비실험을 실시하여 완충액의 pH를 8.5로 결정하였다. 여기서 가능하면 낮은 농도의 염을 사용하여 이온교환된 단백질을 헤리시킬 수 있는 pH가 최적이나 원하는  $\epsilon$ -poly-L-lysine의 수율을 고려하여 약간의 불순성분이 함께 흡착되더라도 분리하고자 하는  $\epsilon$ -poly-L-lysine이 모두 이온교환 시키기에 충분한 pH를 결정하였다 또한 완충액은 pH8.5에서의 충분한 완충력을 고려하여 Tris-HCl로 선정하였으며 단백질의 이온교환을 방해하지 않는 낮은 농도인 20mM로 염 세기를 결정하였다. CM-Sepharose FF 수지를 채운 배드의 길이(Bed length)는 6.8cm로 배드부피(Bed volume)는 5.34ml이었다. 이 칼럼에 준비한 배양액 시료 20  $\mu$ l를 주입하고 이온 교환 크로마토그래피를 실시하였다. 칼럼내부를 평형화시킨 후 완충액을 흘리면서 시료를 주입하고 최초 15분간 세척하여 흡착되지 않은 성분들을 완전히 제거하고 2M의 NaCl을 이용하여 선형 경사전개를 실시하였다. 결과는 보이지 않았으나 선형 경사전개 결과 확실한 분리가 이루어지지 않아 분리되지 않은 성분들과 주 피크와의 분리를 위해 경사전개 기울기를 낮추고 마지막 단계에서는 급격히 염의 기울기를 높인 비선형 경사전개를 실시하였다. Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이 주 피크 이전에 성분이 3개로 분리되며 이온 교환된 전체 단백질 성분이 5개로 확인되었다. 이때 분리된 성분을 분획 분취기를 사용하여 시료를 모은 다음 겔 크로마토그래피와 산 가수분해물의 아미노산 분석을 실시하여 칼럼으로부터 용출되어 나타나는 네 번째 피크가  $\epsilon$ -poly-L-lysine임을 확인하였다. 경사전개시 측정된 220nm 파장의 흡광도를 고려할 때  $\epsilon$ -poly-L-lysine은 전체 성분의 약 81.2%로 배양액의 대부분이  $\epsilon$ -poly-L-lysine임을 알 수 있었다.

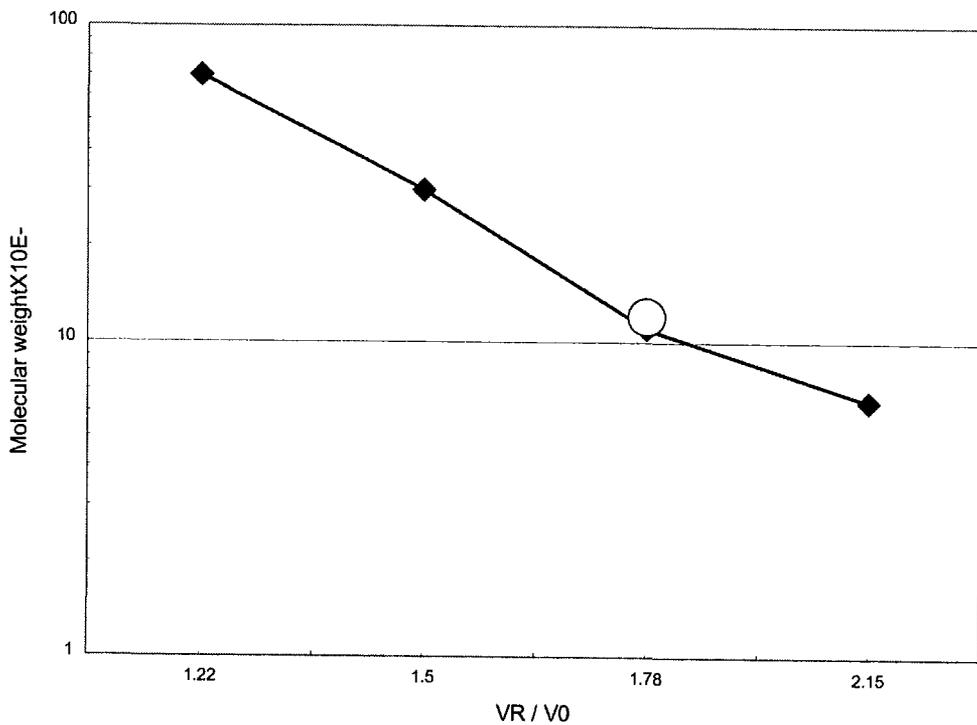


Figure 5. Molecular weight of purified  $\epsilon$ -PL on a gel filtration column was developed with 0.5M sodium chloride at flow rate 1ml/min. A. Bovine serum albumin (M.W.66000), B. Carbonic anhydrase (29000), C. Cytochrome c(12400), D. Bovine lung Aprotinin (6500). The  $\epsilon$ -PL was eluted at the position marked by 'O'(same molecular weight as cytochrome c)

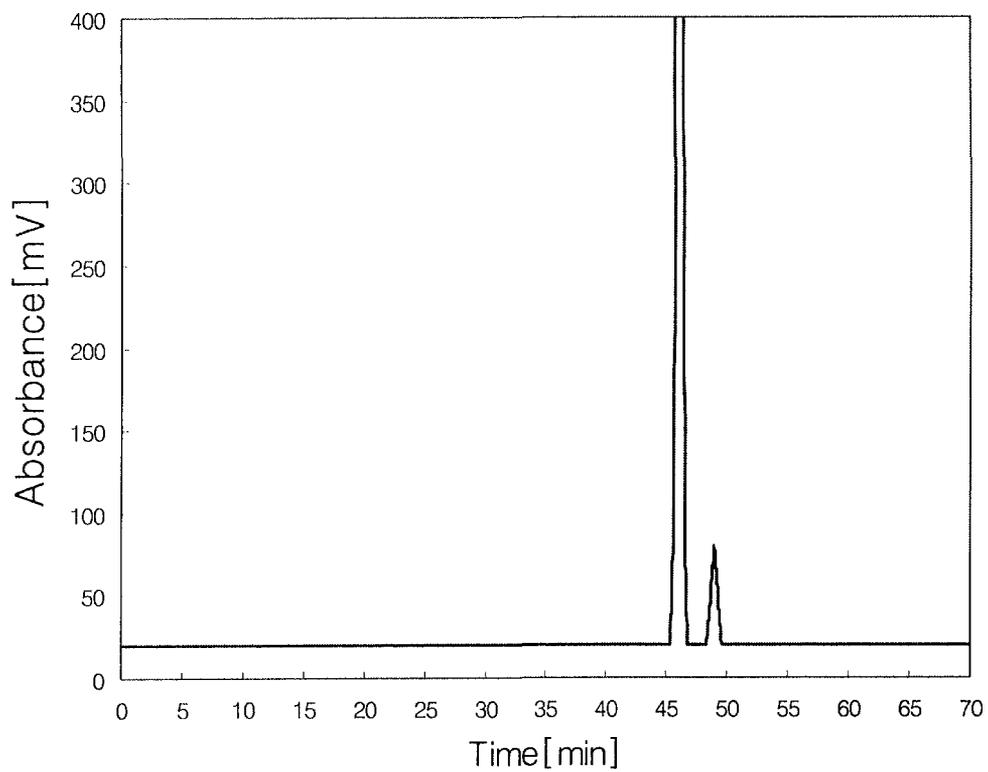


Figure 6. Amino Acid analysis of acid hydrolysed of  $\epsilon$ -polylysine which was collected fraction on the ion exchange chromatography

위의 결과로부터 pH 8.5 20mM Tris-HCl 완충액을 사용하여 시료를 크로마토그래피한 결과 염 농도는 최대 1.5M로도 칼럼에 흡착된 전 단백질의 해리가 가능하며 주 피크인  $\epsilon$ -poly-L-lysine을 순수하게 분리할 수 있었다.

칼럼으로부터 해리된 분획을 모아 탈염한 후 각 분획에 대한 분자량 측정과 산 가수분해물의 유리 아미노산 분석을 실시하였다.

배양액을 이온교환 크로마토그래피를 실시하여 모은 시료를 겔 크로마토그래피 칼럼을 이용하여 분자량을 측정하였다.

Fig. 5에 sigma사의 표준시료들과 비교한 결과를 표시하였다. 겔 크로마토그래피는 0.5M NaCl이 포함된 완충액을 사용하여 분당 1ml의 유속으로 전개하여 나온 피크를 분석하였으며  $\epsilon$ -poly-L-lysine은 분자량 12700인 cytochrome c와 같은 시간에 용출되어  $\epsilon$ -poly-L-lysine 분자량은 약 12000 부근이었고 이는 Shima등이 측정한 결과와 일치하여 그들이 *Streptomyces albulus*에서 분리한 동일한 한  $\epsilon$ -poly-L-lysine임을 알 수 있었다. 또한  $\epsilon$ -poly-L-lysine은 동일한 위치에서 3개의 피크를 보여 리신이 25개에서 30개 정도라는 Shirma의 결과가 정확하였음을 알 수 있었다[10].

$\epsilon$ -poly-L-lysine은 리신(Lysine)의 균질 중합체로 강산으로 가수분해할 경우 그 산 가수분해물의 아미노산은 리신만이 감지되어야 하고 이는  $\epsilon$ -poly-L-lysine의 직접적 정성분석이 될 수 있다. 강산인 6N 염산으로 가수분해한 산 가수분해물 유리 아미노산 분석 결과인 Fig. 6에서와 같이 리신만이 감지되어 네 번째 피크가 순수한  $\epsilon$ -poly-L-lysine임을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1]. 성낙계의 28인, 미생물 공학, 형설출판사, (1991)
- [2]. 신동화, 식품과학과 산업, 천연 항균성 물질의 연구현황과 식품가공에의 이용, 23(4), 68-77(1990)

- [3]. 이형주, 식품첨가물의 개발과 전망, 식품과학과 산업, 25(2), 106-111 (1992)
- [4]. Franklin Lim, Microencapsulated islets as bioartificial endocrine pancreas, Science, 21, 210, 908-910 (1980)
- [5]. B. S. Jacobson and D. Branton, Plasma membranes : rapid isolation and exposure of the cytoplasmic surface by use, positively charged beads, Science, 195, 302 (1977)
- [6]. 藤井正弘, ポリリジンによる加工食品の保存とその効果, ジャパンフードサイエンス, 32(4), 67 (1993)
- [7]. M. Kunioka, Biosynthesis and chemical reactions of poly(amino acid)s from microorganisms, Appl. Microbiol. Biotechnol., 47, 469-475 (1997)
- [8]. Shoji Shima, and Sakai H., Polylysine produced by *Streptomyces*, Agri. Biol. Chem, 41(9), 1807-1809 (1977)
- [9]. Shoji Shima. and Sakai H., Poly-L-lysine produced by *Streptomyces*. Part III. Chemical studies, Agri. Biol. Chem., 45, 2503- 2508 (1981)
- [10]. Shoji Shima, Fukuhara Y., and Sakai H., Inactivation of bacteriophages by  $\epsilon$ -poly-L-lysine produced *Streptomyces*, Agri. Biol. Chem., 46(7), 1917-1919 (1982)
- [11]. Shoji Shima, Ohshima S., and Sakai H., Biosynthesis of  $\epsilon$ -Poly-L-lysine washed mycelium of  $\epsilon$ -Poly-L-lysine by washed mycelium of *Streptomyces albulus* No-346, Nippon Nogeikagaku Kaishi, 57, 221-226 (1983)
- [12]. R. F. Itzhaki, Colorimetric method for estimating polylysine and polyarginine, Anal. Biochem., 50, 569 (1972)

## 제 5 절 $\epsilon$ -poly-L-lysine 분리정제를 위한 이온교환크로마토그래피의 수치모사

본 절은 앞 제 4절에서 액체 크로마토그래피 법으로 생산하는 유기 항균물질을 좀더 경제적으로 싸게 생산하는 방안을 찾기 위해 컴퓨터로 시뮬레이션한 결과를 보여준다. 이 시뮬레이션은 프로그램을 개발하는데 많은 시간이 소요되지만 한번 개발하면 컴퓨터 상에서 가상 조업을 하므로 공장에서 장비를 시험 운전하는 비용을 줄여주므로 경제적인 유기 항균 물질 생산에 도움을 주었다.

### 서 론

이온교환크로마토그래피(Ion Exchange Chromatography, IEC)는 단백질, 핵산, 호르몬, 항생물질 등과 같은 고부가가치 생화학물질을 분리 정제하는데 자주 쓰이며, 분석용(analytical scale)뿐만 아니라 실제 분리공정에서도 가장 많이 이용되고 있다[1]. 최근 발표된 단백질 분리정제에 관한 문헌 중 75%가 이온교환수지를 이용한 분리정제에 대한 것이었다[2].

크로마토그래피를 사용하여 물질을 분리 시 최적의 조건을 찾아내기 위해서는 많은 실험 데이터가 필요하다. 그러나 분리공정에 대한 수치모사를 수행하여 제한된 조건하에서 정확히 해석한 다음, 최적의 조건에서 실험적인 접근을 행할 때 많은 실험을 하지 않고도 좋은 결과를 얻을 수 있으므로 수치모사는 크로마토그래피 공정에서 꼭 필요한 과정이라고 할 수 있다.

이온교환크로마토그래피의 수치모사는 Walter[3]가 흡착된 성분과 유체상의 성분 사이에 화학평형관계가 성립된다는 가정 하에 이성분계 크로마토그래피의 흡착 과정을 모사 하면서부터 본격적으로 이루어지기 시작하였다.

본 연구에서는 식품첨가용 항균물질인 폴리리신( $\epsilon$ -poly-L-lysine)을 미생물 배양액으로부터 이온교환크로마토그래피법으로 분리하는 과정을 수치모사하고자 하

였다. 이온교환수지와 시료물질사이의 세공확산모델을 적용한 모사식으로 수치모사 하고, 이를 실험 데이터와 비교하였다.

## 이 론

본 연구에 사용된 크로마토그래피 칼럼계는 다성분 흡탈착계로 이온교환수지입자 주위를 흐르는 이동상(mobile phase) 물질수지식과 이온교환수지 내의 고정상(stationary phase) 물질수지식으로 이루어진다. 이들 물질수지식을 유도하기 위하여 다음과 같은 가정을 하였다.

- 유체속도는 일정하고 플러그(plug)흐름이다.
- 충전층의 반경 방향의 농도는 균일하며 이 방향의 확산을 무시한다.
- 흡착제는 구형이고 등방성이다.
- 경막물질전달계수와 입자내부의 확산계수는 일정하다.
- 흡착평형은 Langmuir 등온식에 따른다.
- 입자 내부의 물질전달 기구는 확산공정으로 묘사할 수 있다.

시료(sample)의 물질수지식

이동상의 물질수지식 :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v \frac{\partial C_i}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = - \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \left[ \frac{3k_f}{R} (C_i - C_{p,i}|_{r=R}) \right] \quad (\text{식1})$$

초기조건 :

$$C_i(z>0, t=0) = C_{p,i}(z>0, t=0) = 0 \quad (\text{식2})$$

경계조건 :

$$D_L \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = -v(C_i|_{z=0^-} - C_i|_{z=0^+}), \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (\text{식3})$$

고정상 물질수지식 즉, 이온교환수지 내에서의 흡착계는 세공확산 모델에 의해 세공확산 부분과 표면흡착 부분으로 나눌 수 있다.

세공확산 물질수지식 :

$$\epsilon_p \frac{\partial C_{p,i}}{\partial t} + \frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = \epsilon_p D_{p,i} \left( \frac{\partial^2 C_{p,i}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{p,i}}{\partial r} \right) \quad (\text{식4})$$

$$\text{초기조건 : } C_{p,i}(r, t=0) = C_{s,i}(r, t=0) = 0 \quad (\text{식5})$$

경계조건:

$$\left. \frac{\partial C_{p,i}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad D_{p,i} \left. \frac{\partial C_{p,i}}{\partial r} \right|_{r=R} = k_f (C_i - C_{p,i}|_{r=R}) \quad (\text{식6})$$

표면흡착 물질수지식 :

$$\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = k_{1,i} C_{p,i} \left[ C_T - \sum_{i=1}^n C_{s,i} \right] - k_{2,i} C_{s,i} \quad (\text{식7})$$

용출완충액(elution buffer)의 물질수지식

이동상의 물질수지식:

$$\frac{\partial C_{b,i}}{\partial t} + v \frac{\partial C_{b,i}}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 C_{b,i}}{\partial z^2} = - \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \left[ \frac{3k_f}{R} (C_{b,i} - C_{bp,i}|_{r=R}) \right] \quad (\text{식8})$$

$$\text{초기조건 } C_{b,i}(z>0, t=0) = C_{bp,i}(z>0, t=0) = C_{b0,i} \quad (\text{식9})$$

경계조건 :

$$D_L \left. \frac{\partial C_{b,i}}{\partial z} \right|_{z=0} = -v (C_{b,i}|_{z=0^-} - C_{b,i}|_{z=0^+}), \quad \left. \frac{\partial C_{b,i}}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (\text{식10})$$

세공확산 물질수지식 :

$$\epsilon_p \frac{\partial C_{bp,i}}{\partial t} + \frac{\partial C_{bs,i}}{\partial t} = \epsilon_p D_{bp,i} \left( \frac{\partial^2 C_{bp,i}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{bp,i}}{\partial r} \right) \quad (\text{식11})$$

$$\text{초기조건 : } C_{bp,i}(r, t=0) = C_{b0,i} \quad (\text{식12})$$

$$\text{경계조건 : } \left. \frac{\partial C_{bp,i}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad \left. D_{p,i} \frac{\partial C_{bp,i}}{\partial r} \right|_{r=R} = k_f(C_{b,i} - C_{bp,i}|_{r=R}) \quad (\text{식13})$$

표면흡착 물질수지식 :

$$\frac{\partial C_{bs,i}}{\partial t} = k_{bl,i} C_{p,i} \left[ C_T - \sum_{i=1}^n C_{bs,i} \right] - k_{b2,i} C_{bs,i} \quad (\text{식14})$$

위에서 언급된 (1)~(14)식을 무차원화시킨 후 FDM 수치해석법을 적용하여 음함수 Euler법으로 풀이하였다.

## 실 험

실험에 사용한 크로마토그래피 장치(HPLC, Vintage 200 series, Orom Tech, Kores)는 펌프와 자외선 분광광도계(UV detector)로 구성되어있다. 또한 다량의 시료주입을 위한 시료주입기(sample injector)를 외부에 설치하였으며, 분광광도계의 출력을 연속적으로 컴퓨터로 기록하였다. 칼럼은 직경 10mm, 길이 20cm인 이온교환 크로마토그래피용 유리컬럼을, 이온교환수지는 CM-Sepharose Fast Flow (Pharmacia Biotech, Uppsala, Sweden)를 사용하였다.

분리용 시료는 선 등[4]이 배양한 *St. albulus*의 배양액을 원심분리하여 균체를 제거하고, 여과한 농축 배양액을 사용하였다. 완충액은 50mM Tris-HCl(pH 8.5)을 사용하였다. 칼럼에서 분리되어 나온 용출액 내의 단백질양은 흐름식 UV셀에 통과시켜 220nm의 흡광도로 연속 측정하여 결정하였다.

## 결과 및 고찰

### 매개변수 추정

본 모델식에서 사용되는 매개변수는 실험장치로부터 얻어지는 변수와 실험을 통

하여 얻어야 하는 변수로 구분된다. 실험장치로부터 얻어지는 변수에는 유속, 칼럼의 내경, 칼럼의 길이, 수지입자의 반경이 있고, 실험을 통하여 얻어지는 변수에는 확산계수, 공극률, 수지입자 내 확산계수, 경막물질전달계수, 흡탈착속도상수가 있다. 실험적으로 얻어지는 변수는 파과곡선과 평형흡착량곡선의 실험 데이터에 시행오차 계산법으로 예측 결과를 최적화시켜 추정하였다.

추정된 매개변수들 중 확산계수와 수지입자 내 확산계수는 피크(peak)의 너비에, 흡탈착속도상수는 용출시간에 영향을 미침을 알 수 있었다.

### 폴리리신 평형흡착량 측정

칼럼의 이온교환수지 내 폴리리신의 평형흡착량을 측정하고자 하였다. 펌프와 분광광도계를 직접 연결하고 분광광도계와 펌프사이에 매개가 없는 작은 칼럼을 설치하여 시료를 배출시키지 않고 순환시키면서 평형흡착량을 측정하였다. 그 결과가 Fig. 1에 나타나있다.

Fig. 1 을 통해 폴리리신이 이온교환수지에 Langmuir 등온흡착 형태로 흡착됨을 알 수 있었으며, 수지 1ml당 흡착되는 폴리리신 최대 흡착량( $53.03\mu\text{g}$ )을 구할 수 있었다. 이를 통해 본 계를 모사하는데 있어서 Langmuir 등온흡착 모델이 적합함을 알 수 있었다.

### 선형전개에 의한 $\epsilon$ -폴리리신 분리 모사

제안된 수치모사식을 이용한 예측 결과가 실험 데이터와 일치하는지 비교해 보았다. 실험 데이터는 농축 배양액  $20\mu\text{l}$ 를 injector로 주입 후 분당 1ml의 유속으로 염(salt) 농도를 선형 전개하여 각 성분의 용출시간(elution time)을 측정하여 얻었다. 실험은 완충용액과 수지가 충분히 평형화된 칼럼에 시료를 주입하고 수지에 미흡착된 성분이 칼럼에서 완전히 용출되는 10~15분 경과 후 선형전개를 실시하였다. 예비실험으로부터 추정된 매개변수들을 무차원화된 (1)~(14)식에 대입하여 폴리리신의 분리를 예측한 결과 Fig. 2에서처럼 실험 데이터와 잘 일치하였다. 이온교환크로마토그래피에서 선형전개에 의한 폴리리신 분리는 제안된 모사식으로 잘 모사할 수 있었다.

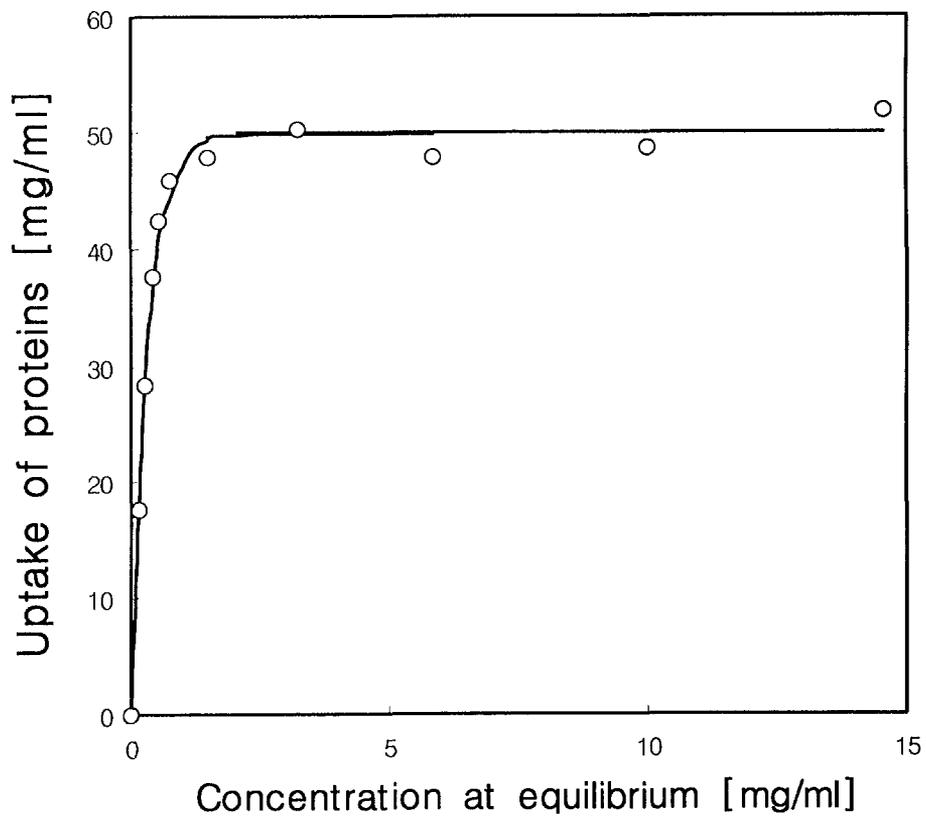


Figure 1. Adsorption isotherm of the  $\epsilon$ -Poly-L-lysine to the CM-Sepharose FF.

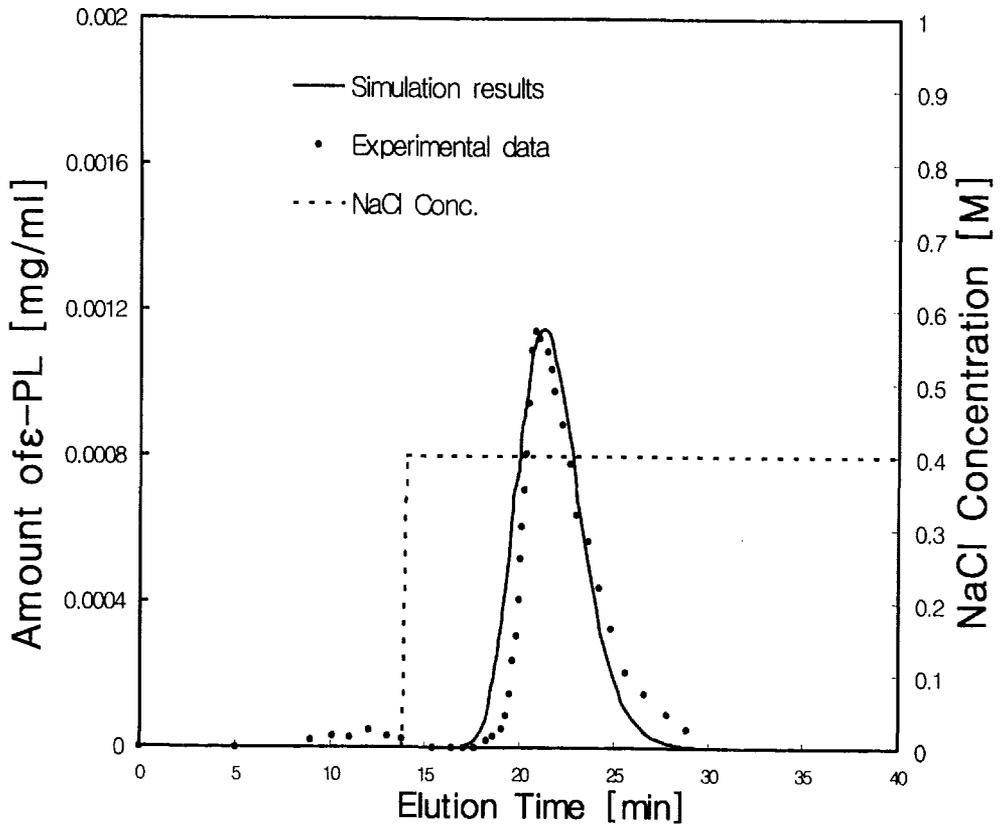


Figure 2. Simulation results and experimental data of isocratic elution chromatogram for broth under the 0.4 NaCl mole concentration.

## 참고문헌

- [1]. Belter, P. A., Cussler, E. L. and Hu, W. S, "Bioseparations : Downstream Processing for Biotechnology", John Wiley & Sons, New York, USA.(1988).
- [2]. Bonnerjera, J., Oh, S., Hoare, M. and Dunhill, P, *Biotechnology*, 4, 954(1986).
- [3]. Walter, J. E., *J. Chem. Phys.*, 13. 229(1945).
- [4]. Sun, H. S., Park, Y. P., *J. Korea Soc. Ins. App.*, 2(1), 91(1999).

## 제 6 절 LDPE 필름내 합성고무 성분 첨가 효과에 의한 인장강도 개선

본 절부터는 포장용 LDPE필름의 신장성과 강도를 높이기 위해 고무질 고분자를 첨가하여 만드는 공정을 개발하여 포장재의 질감과 강도 등 질을 높이는데 주력하였다.

## 서 론

LDPE는 가격이 저렴하고 가공이 용이하여 가장 널리 쓰이는 폴리올레핀계 고분자 재료이다. 특히 농업용 필름의 대부분을 차지하고 있을 뿐만 아니라 식품 포장재로도 널리 사용된다. 일반적으로 가공식품 포장재는 부패나 손상을 방지하기 위하여 기체 차단성이 우수하고 기계적 강도가 커야되기 때문에 LDPE 단독으로 사용되는 경우는 드물다. 그러나 과일이나 채소와 같이 살아있는 식품의 신선도를 유지하기 위해서는 적절한 호흡을 유지하고, 부패를 억제할 수 있는 기체조성이 되어야 하기 때문에 기체 투과가 잘되는 LDPE가 더 좋은 경우가 많다. 포장재 내 기체를 조절하고 항균성을 부가하기 위하여 강 등[1]은 LDPE에 세라믹을 첨가하여 포장필름으로 사용가능한지를 평가한바 있고, 김 등[2]은 이 필름을 이용하여 실제 식품 포장효과를 확인한바 있다. 이외에도 Soloro 등[3]은 LDPE 포장 필름 내의

에틸렌 제거로 숙성과정을 억제하고자 하였으며, Matsu[4]은 폴리부타디엔에 세올라이트를 첨가하여 딸기의 저장 기간을 연장한바 있다. 그러나 고분자 필름에 무기입자를 충전시키는 것은 필연적으로 기계적 강도가 낮아지는 문제점과 분산이 잘 되도록 하여야 하는 어려움이 따른다. 이를 극복하기 위하여 Schreiber 등[5]은 무기입자 표면을 플라즈마로 처리하여 필름에 잘 분산되게 하고, 입자와 필름의 계면접착력을 향상시키도록 한바 있다. 기본적으로 LDPE에 무기입자를 충전시킬 때 좋은 분산을 얻고, 기계적 강도를 유지하기 위하여서는 공정조제를 사용하거나, 커플링제를 사용하여 계면접착을 유도하는 방법 그리고 물성을 강화시킬 수 있는 다른 고분자를 브랜딩하는 방법이 사용될 수 있다. 다만 과일이나 채소류 포장재에서는 먼저 그 필름이 가져야 하는 기체 투과성을 유지하여야 한다.

본 연구에서는 LDPE에 세라믹을 충전시킬 때 설계된 기체 투과도를 유지하면서 기계적 강도가 하락하는 문제점을 해결하기 위하여 EPDM에 먼저 세라믹을 분산시킨 후 LDPE와 혼합하는 방안을 검토하여 적절한 EPDM사용량과 혼합 조건 등을 검토하고자 하였다.

## 실 험

### 재료

EPDM은 금호 polychem Co. LTD에서 제조한 KEP350을 사용하였으며, 세라믹은 산화제이철(57wt%), 산화마그네슘(17wt%), 산화아연(16wt%), 및 산화망간(10wt%)을 원료로 하여 제조한 연자성 세라믹을 사용하였으며, 그 입경은 최대  $45\mu\text{m}$ , 최소  $1.38\mu\text{m}$ 이나 주로  $22\sim 31\mu\text{m}$ 인 입자가 대부분인 것을 사용하였다. LDPE는 한화의 고급투명포장용인 5350등급으로 밀도는 0.920이다.

### EPDM과 세라믹을 혼합한 master batch(M/B) 제조

마스터 배치의 혼합비는 EPDM 100에 대하여 세라믹을 각각 30, 50, 100 세 가

지로 하여 나중에 LDPE에 혼합 할 때 세라믹과 EPDM의 중량비를 필요에 따라 각각의 마스터 배치를 혼합하여 맞출 수 있도록 하였다. 혼합은 40rpm으로 회전하는 내용적 1.5ℓ 인 내부 혼합기(Farrel BR Banbury Mixer)에 혼합물 전체 체적이 약 1250cc로 환산된 EPDM을 일시에 투입하여 20초간 혼련시킨 후에 역시 환산하여 계량된 세라믹을 투입하고 4분간 혼합하였다. 이때 믹서의 초기 온도는 60℃로 조정하였고, 혼합 중 혼합물의 온도가 150℃가 넘지 않도록 혼합기의 냉각수 량을 조절하였다. 혼합이 완료된 혼합물은 틸새가 1.2mm로 조정된 twin mill에 넣고 말아 넣기를 5회 정도 반복시켜 판상으로 받아내었다.

#### LDPE와 EPDM과 세라믹 M/B의 혼합

LDPE와 EPDM과 세라믹 M/B의 혼합은 두 가지로 검토하였다. 먼저 롤밀의 통과 횟수(10, 20, 30, 40, 50회) 따라 LDPE와 EPDM은 혼합정도를 확인하였다. 이때의 조성은 LDPE, EPDM 그리고 세라믹의 중량비가 90 : 10 : 5가 되도록 고정하였다. 다음으로 EPDM 함량(5, 10, 15, 20wt%)을 변화시켜 그 영향을 검토하였는데 이때는 세라믹의 함량이 고분자 기질에 대하여 5wt%의 되도록 하였고, 롤밀 통과 횟수는 20회로 고정하였다. 혼합은 표면의 온도가 115℃로 일정한 twin mill( $\phi 25 \times 50$ cm)을 이용하였으며, 롤의 속도는 앞롤이 12rpm, 뒷롤이 15rpm이고 롤의 간격은 2mm로 고정하였다. 혼합순서는 회전하는 롤밀에 LDPE 알갱이를 투입하여 연화시켜 밴드를 형성하고, 그 위에 EPDM과 세라믹 M/B를 투입하였다. 투입이 완료되면 밴드를 끊어 두루말이로 말아서 받아내고 직각방향으로 재투입하기를 일정 횟수 실시하였다.

#### 필름 제조

혼합된 고무강화 LDPE M/B를 150℃로 조절된 가온, 가압 프레스에서 2kg/cm<sup>2</sup> 힘으로 눌러 2분간 예열한 다음 15kg/cm<sup>2</sup> 힘으로 5분간 가압하여 시험용 필름을 제작하였다. 필름의 상하에 내열성 PP필름을 분리막으로 사용하여 필름의 손상을 최

소화하였으며, 가압하는 힘과, M/B의 양을 일정하게 하여 필름의 두께가 일정하도록 조절하였다.

#### 인장 및 신장율 측정

인장시험 및 신장율은 인장시험기(Instornt사, Model 6021)에서 속도 50mm/min으로 측정하였다.

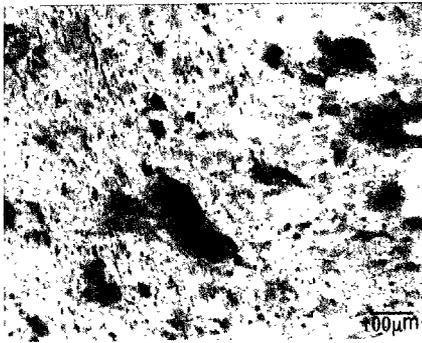
#### EPDM과 LDPE 혼합정도 측정

고무와 LDPE의 혼합정도를 판단하기 위하여 컴퓨터가 장착된 광학현미경을 사용하여 필름 표면을 관찰하였다. 또한 혼합물이 잘 혼합되었는지를 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하여 유리 전이 온도(Glass Transition Point, Tg)를 관찰함으로써 확인하였다.

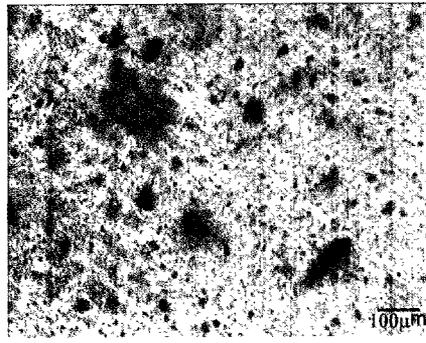
### 결과 및 고찰

롤 밀 통과 횟수에 따른 세라믹 분말 분산상태와 그에 따른 필름의 기계적 강도

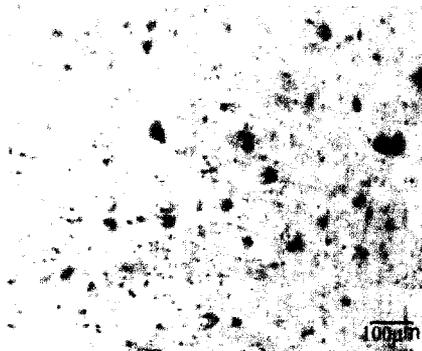
Fig. 1은 LDPE와 EPDM/세라믹 M/B를 혼합할 때 롤에 반복하여 장입시키는 횟수를 10회(Fig.1A) 그리고 20회(Fig.1B) 30회(Fig.1C) 또는 50회(Fig.1D)통과시켜 서로 배합이 잘되게 한 다음, 성형한 필름 표면을 광학현미경으로 찍은 사진이다. 그림에서 어두운 부분은 EPDM, 밝은 부분은 LDPE으로 판단된다. 주로 어두운 부분에 집중되어 있는 검정 부분은 세라믹 덩어리이거나 입자들이다. 혼합과정에서 세라믹과 EPDM을 먼저 혼합하였기 때문에 처음엔 세라믹이 거의 EPDM상에 존재하다가 혼합이 진행되면 LDPE상으로 퍼져나가게 된다. 또한 EPDM 역시 혼합이 진행될수록 잘게 쪼개져서 LDPE상으로 분산되게 된다. 그림을 살펴보면 이런 일련의 과정이 관찰된다. 즉, 어두운 부분이 처음(A)엔 진하고 컸던 반면에 혼합이 진행될수록 어두움이 열어지면서 폭넓게 분포하고(C, D), 검은 입자도 점점 더 작아지고 골고루 분포하고 있음을 알 수 있다.



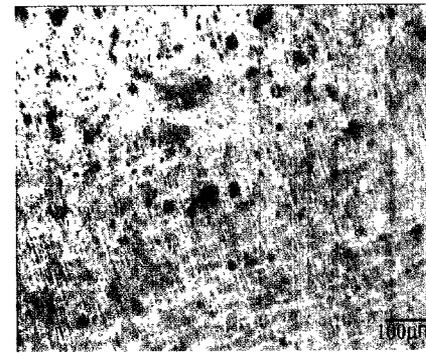
(A) 10 times mixing( $\times 100$ )



(B) 20 times mixing( $\times 100$ )



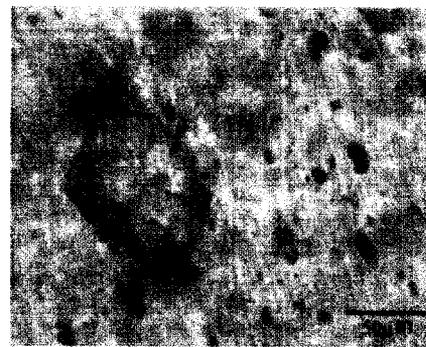
(C) 30 times mixing( $\times 100$ )



(D) 50 times mixing( $\times 100$ )



(E) 10 times mixing( $\times 400$ )



(F) 50times mixing( $\times 400$ )

Figure 1. Optical microscopic of film reinforced with rubbery polymer EPDM for various roll passing time

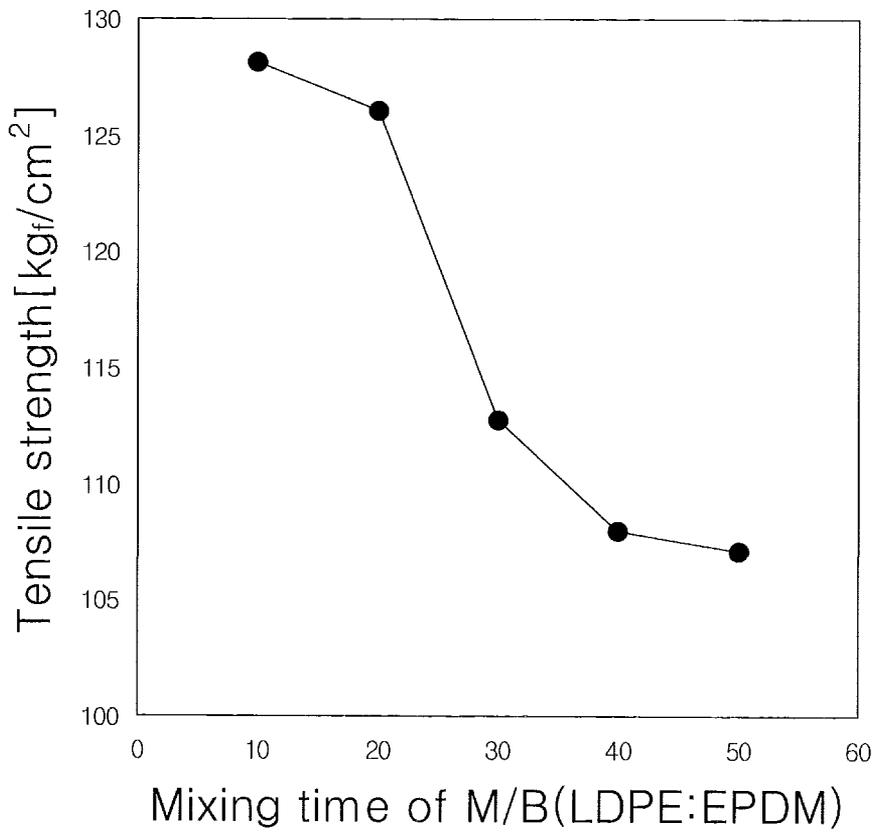
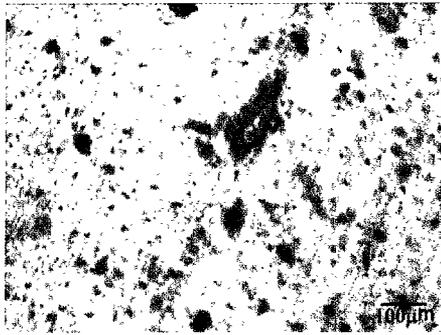
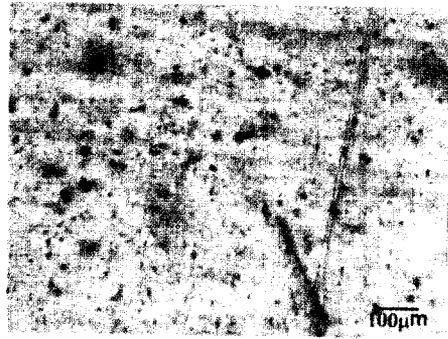


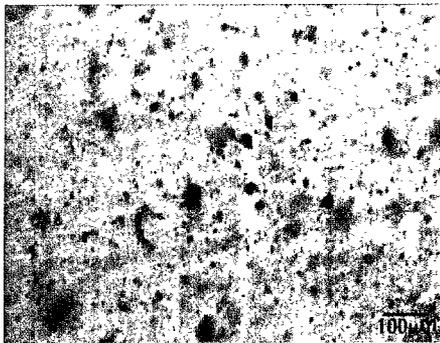
Figure 2 Effect of roll passing time on tensile strength of the film, LDPE/EPDM/ceramic=90/10/5.



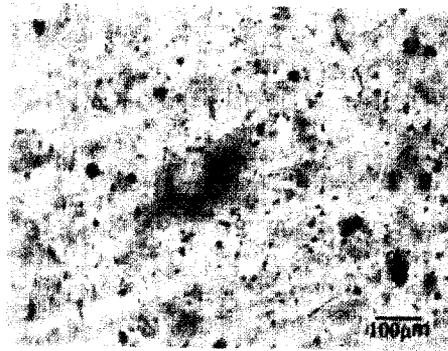
(A) EPDM 5 wt% loading  
( $\times 100$ )



(B) EPDM 10 wt% loading  
( $\times 100$ )



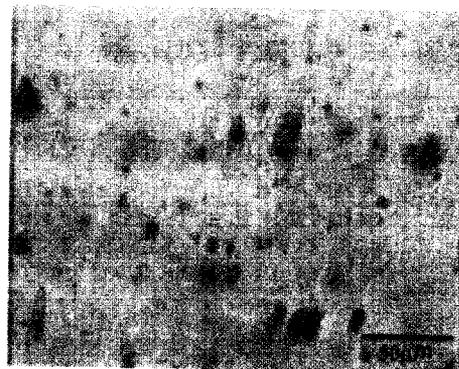
(C) EPDM 15 wt% loading  
( $\times 100$ )



(D) EPDM 20 wt% loading  
( $\times 100$ )



(E) EPDM 5 wt% loading  
( $\times 400$ )



(F) EPDM 10 wt% loading  
( $\times 400$ )

Figure 3. Morphology of ceramic loaded LDPE films reinforced with different EPDM content

또 처음(A)엔 밝게 보였던 LDPE 부분도 혼합이 진행되면 점점 어두워지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 앞에서 말했던 대로 세라믹과 EPDM이 입자나 분자 상으로 침투 한 것으로 추정할 수 있다. 이런 경향은 20회(B)까지 급격히 좋아지다가 30회(C) 정도이면 거의 정상상태가 되는 것으로 보여진다. 이러한 모습은 400배로 확대하여 컴퓨터 화상을 출력한 (E), (F)를 보면 더욱 확실하다. (E)에 보면 EPDM 덩어리 내에 세라믹 입자가 아직 뭉쳐져 있는 것을 확연히 볼 수 있으나 롤밀을 50회 통과시킨 (F)는 고무 덩어리가 풀려지고 입자가 뭉쳐져 있는 모습이 훨씬 적음을 알 수 있다.

Fig. 2에는 이렇게 통과 횟수를 달리했던 필름들이 갖는 인장 강도를 도식화한 것이다. 이 도식화에서 보면, 롤밀 통과 회수가 10회인 것이나 20회였던 필름은 서로 같은 인장강도를 나타내지만, 30회 통과시킨 필름은 그 강도가 약 15~20% 약화되는 것을 알 수 있다. 이 현상은 세라믹 분산 상태는 좋아진다고 하더라도, 두 고분자 기질 즉, EPDM과 LDPE가 잘 혼합되면 각기 EPDM끼리 또는 LDPE끼리 만날 기회가 적어지기 때문에 중합한 필름의 중합도 즉 평균 분자량이 감소하여 나타나는 현상으로 여겨진다. 그러므로 Fig. 1, 즉, 현미경 관찰에 의한 분산도와 Fig. 2, 즉, 인장강도를 동시에 만족시키는 롤밀 통과 횟수는 20회 이상 30회 이내가 좋을 것이라고 판단하였다.

#### EPDM 함량에 따른 LDPE 필름의 기계적 강도

Fig. 3은 EPDM 함량이 다른 세라믹 함유 LDPE 필름의 광학 현미경 사진이다. 이들은 모두 롤밀을 20회 통과 된 것들이다. 그림에서 보는 바와 같이 EPDM의 함량이 많을수록 뭉쳐있는 세라믹 덩어리가 더 적은 경향을 나타내었다. 이는 세라믹과 EPDM을 미리 혼합하였기 때문에 많은 양의 EPDM에 세라믹을 혼합하는 것이 세라믹의 분산에 더 효과적임을 알 수 있다. 그림을 살펴보면 (B), (C), (D)의 차이는 그리 크지 않으나 중량비로 세라믹과 EPDM이 1 : 1이 되는 (A)는 뭉쳐있는 입자가 다른 것보다는 많아 보인다.

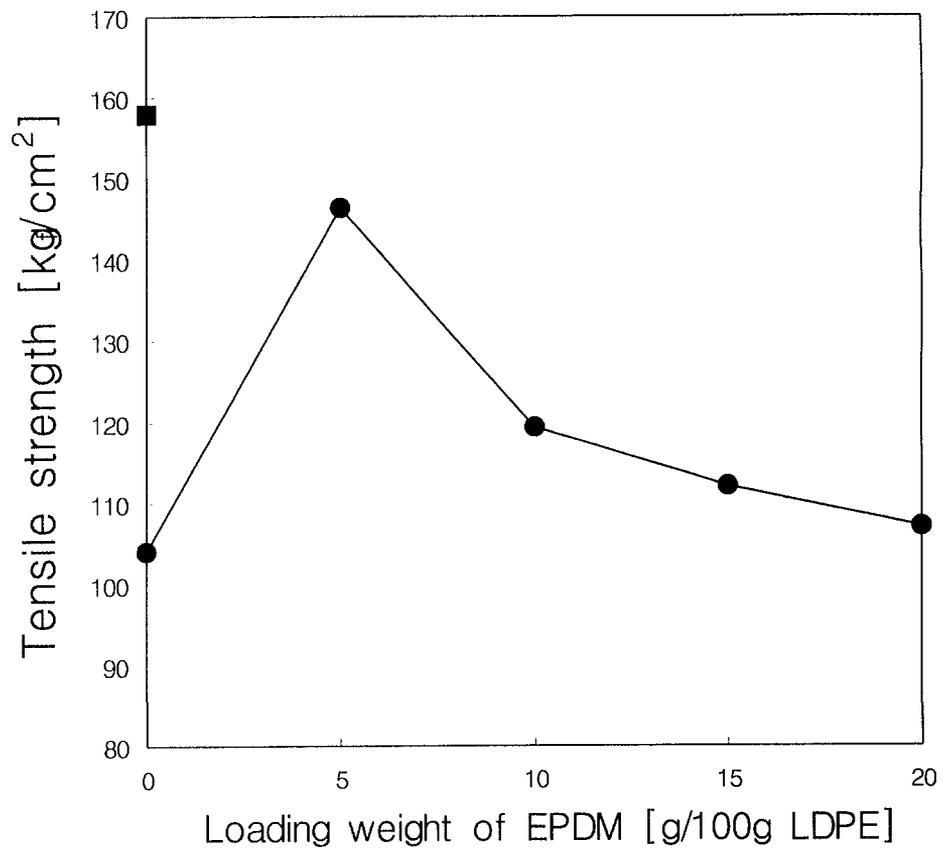


Figure 4. Tensile strength dependence on EPDM loading ratio for LDPE packaging film incorporated with silver coated ceramic

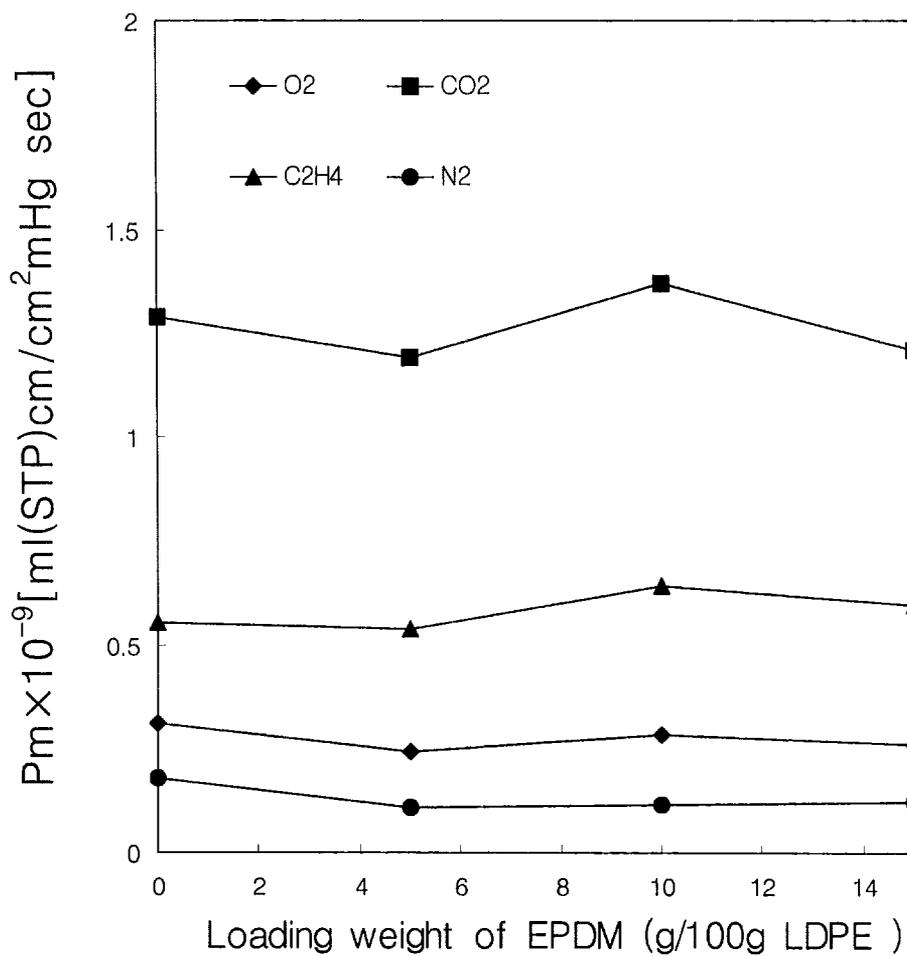


Figure 5. Dependency of gas permeability of ceramic incorporated LDPE films on EPDM loading weight

이로 미루어서 EPDM에 세라믹을 혼합할 때 EPDM과 세라믹의 혼합비를 2 : 1(B) 정도가 되도록 하는 것이 좋을 것으로 판단된다. Fig. 4는 EPDM 함량이 다른 세라믹 함유 LDPE 필름의 인장강도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼 EPDM을 혼합하지 않은 5wt% 세라믹 함유 필름의 기계적 강도가 약 102kgf/cm<sup>2</sup> 내외였던 것에 비하여 5wt% EPDM을 혼합하여 제조한 5wt% 세라믹 함유 필름의 기계적 강도는 146kgf/cm<sup>2</sup>으로 훨씬 좋아진 것을 알 수 있다. 물론 순수 LDPE 필름의 약 158kgf/cm<sup>2</sup>(그림)에는 못 미치지만 크게 개선된 값이다. 그러나 EPDM의 함량이 증가할수록 인장강도는 낮아졌다. EPDM을 브랜딩한 PE의 기계적 강도가 낮아지는 현상은 Kim 등[6]등이나 Plaza 등의 연구에서 보고 한 것과 같은 경향이다. 이로 미루어 EPDM의 혼합 비율은 5wt%정도가 적당할 것으로 판단된다.

EPDM의 함량이 늘어나면 인장강도가 낮아졌는데도 5wt% 정도에서는 EPDM을 첨가하지 않은 것보다 인장강도가 크게 향상된 이유는 EPDM의 혼합으로 LDPE의 기계적 강도는 낮아지지만 EPDM과 세라믹을 먼저 혼합하여 LDPE와 다시 혼합하면 세라믹을 단독으로 LDPE에 혼합 할 때보다 세라믹 첨가에 의한 기계적 강도 하락을 크게 개선시켜 주는 것 때문으로 보여진다. 즉 EPDM이 세라믹의 분산을 높여주고 LDPE와 세라믹 사이 계면에 작용하여 마치 커플링제처럼 작용하는 것으로 볼 수 있다.

EPDM 함량에 따른 LDPE 필름의 기체 투과도

Fig. 5는 3.2절과 같이 EPDM을 0에서 15wt%까지 변화시킨 5wt% 세라믹 함유 LDPE 필름의 기체 투과도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 이산화탄소를 비롯한 4가지 기체 모두 EPDM을 첨가하지 않은 LDPE 필름과 차이가 없었다. 이러한 경향은 EPDM의 영향을 고려하지 않고 무기 충전제와 고분자의 특성만으로 기체 투과도를 조절하도록 설계할 수 있음을 나타낸다.

## 참 고 문 헌

- [1]. Kang, Y., Sun, H. and Park, C. : HWAHAK KONGHAK, 36, 2, 257(1998).
- [2]. 김광섭, 강용구, 김종대, 은종방, 박찬영 : 한국식품과학회지, 30 811(1998)
- [3]. Scolaro, M., Piergiovanni, M. and Fava, L.P.: Rassegna dell. Imballaggio confezione, 13 4(1992).
- [4]. Matsuo, M.: Jpn. Patent, JP 62184035(1987).
- [5]. Schreiber, H.P., Viau, J.M., Fetoui, A. and Zhuo Deng: Polym. Eng. Sci., 30, 263(1990).
- [6]. Kim, K., Cho, W. and Ha, C.: J. Appl. Polym. Sci., 59, 3, 407(1996).

## 제 7 절 산화아연계 광분해 무기질 첨가효과 및 생분해물질 첨가 효과

본 절에는 광분해성 물질과 생분해성 물질을 첨가하여 환경 친화성이 있는 포장재 개발에 도움을 준 결과가 정리되어 있다.

## 서 론

최근 환경문제가 심각한 문제로 대두되면서 플라스틱의 사용에 대한 각국의 규제조치가 제정되고 이에 따라 분해성 플라스틱 대한 필요성과 사용이 점점 증대되고 있다. 고분자는 자체에 분해 가능 요소가 존재 할 때 광분해, 생분괴 또는 생분해 등의 분해가 진행된다. 광분해는 태양 광에 의하여 노출된 부분이 분해되는 것이며 일반적으로 수지의 일부분이 분해된다. 또 생분해는 미생물이 분비하는 효소에 의하여 분해되는 것으로 환경으로부터 플라스틱이 완전히 제거되는 것을 말한다.[1,2]

광분해는 광증감 작용이 있는 전이금속이온이나 산화촉진제, 광증감제 등을 첨가하여 고분자 분자가 태양광선의 자외선 에너지에 의하여 분자사슬이 절단되어 일어난다. 현재 실용화되어 있는 광분해 기술로는 Fe나 Ni등의 전이금속 이온과 산화촉진제 및 광 증감제 등을 첨가하거나 고분자 중합시 일산화탄소를 넣어 공중합시켜 광분해성을 부여하는 것이다.[3] 생분해는 생분괴와 생분해로 나누어 볼 수 있는데 전분 등을 첨가하여 고분자를 붕괴시켜 미세하게 만들어 나중에 완전히 생분해가 쉽게 일어나도록 한 것과 PG, PCL, PVA 등과 같은 생분해성 합성 고분자나 키틴이나 천연 다당류계의 천연고분자와 같이 자연에서 쉽게 분해되는 것을 말한다. 그러나 농업용 포장 필름 등에는 강도와 가격 측면에서 생분해성 고분자를 사용하는 것은 문제가 있다.

본 연구에서는 과채류 등의 신선도를 유지 할 수 있는 포장 필름에 광분해성 및 생분해성을 부여하고자 한다. 본 연구자들이 개발한 필름은 금속 산화물로 이루어진 무기 충전제와 천연 유기 항균제를 함유하고 있어 이들이 포장 필름의 광분해나 생분해(생분괴)를 촉진시킬 것으로 추정된다. 고분자의 분해성 평가에는 여러 가지 방법이 있으나 본 연구에서는 필름 자체가 아직 분해성 필름으로 개발된 것이 아니므로 모두 LDPE를 기본으로 하여 그 분해 속도가 매우 느리므로 일반 필름과 개발 필름을 각각 자연광에 일정 기간 노출하거나, 토양에 일정시간 매립한 후 이들의 표면을 현미경으로 관찰하거나 기계적 강도를 측정함으로써 평가토록 하였다.

## 재료 및 실험방법

### 재료

세라믹은 산화제이철(65wt%), 산화망간(15wt%), 산화아연(10wt%) 및 산화마그네슘(10wt%)을 원료로 하여 제조하고 이 시료를 은처리하여 사용하였다. 또한 REIMERS와 KOBAYASHI의 방법을 토대로 하여 액상에서 미세 세라믹을 제조하여 사용하였다. 세라믹의 다양한 색상과 항균성배가를 위하여 산화아연(62wt%),

산화마그네슘(18wt%), 산화규소(12wt%), 산화망간(8wt%)을 원료로 하여 산화아연계 세라믹을 제조하고 선별한 분말을 2.0wt% 질산은 수용액에 넣고 담지 시킨 후 건조, 소성하고 분쇄하여 사용하였다. 포장재의 환경친화성을 높이기 위하여 야산에서 자생하는 소나무(적송)의 잎을 채취하여 알코올로 침출시켜 원심분리기로 분리하고 농축시킨 솔잎추출물을 사용하였다.

### 필름제조

위에서 준비된 충전제 들을 필름에 혼합하여 기체투과도 및 생리활성작용 그리고 항균능력을 측정하기 위한 다양한 종류의 필름을 제조하였다. 필름은 LDPE, LDPE 100g에 충전제로 각각 은처리 ceramic 2g, 은처리 ZnO 2g, 미세 세라믹 1g 그리고 솔잎추출물 0.4g등을 혼합한 5종의 필름을 제조하였다.

필름은 압출기(Randcastle, microtruder RC0625)를 이용하여 제조하였으며, 압출기 상부의 온도는 180℃, 중앙부의 온도는 190℃, 하부의 온도는 200℃ 그리고 다이의 온도는 200℃로 하여 각 필름을 제조하였다.

### 필름의 광분해능과 생분괴 시험

광분해 시험은 위의 과정을 통하여 제조한 5종의 필름을 가로 10cm, 세로 15cm의 크기로 각각 6장씩 준비하여 나무로 된 평판 위에 기간을 1, 2, 3개월 3행으로, 각 행은 종류별로 각각 2장씩 고정하였다. 필름을 고정한 판은 실외의 자연광이 비치는 곳에 위치시킨다. 각 필름은 1개월 단위로 회수하여 어두운 곳에 잘 보관한 다음 모든 필름을 동시에 표면을 관찰하고 인장강도를 측정한다.

생분괴 시험은 같은 필름을 동일하게 시편을 제조하여 광주시 소재 밭에서 토양을 채취하여 채로 친 다음 균일하게 혼합하고, 준비된 용기에 약 5cm의 토양을 깔고 준비된 시편을 반듯이 펴서 놓은 다음 다시 약 5cm의 토양을 덮어 25℃로 조절된 항온실에 보관하였다. 토양내의 적절한 습도를 유지하기 위하여 1일 1회씩 분무기로 물을 분무하여 주었다. 이렇게 보관된 샘플은 1개월 단위로 채취하여 역시 표면과 기계적 강도를 측정하였다.

## 인장강도의 측정

채취된 필름의 기계적 강도는 인장강도 시험기(Instornt사, Model 6021)를 사용하였다. 측정조건은 25°C에서 head speed 50mm/min으로 측정하였고, 모두 3회 측정하여 그 평균을 구하여 사용하였다.

## 결과 및 고찰

### 생분해 시험 결과

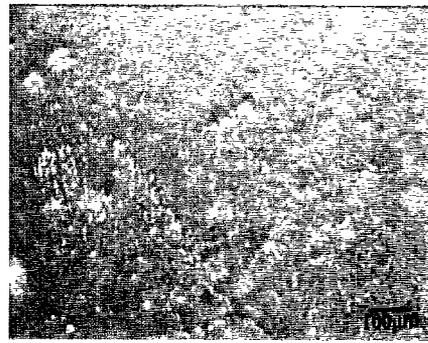
Fig. 1은 일반 LDPE 필름과 개발된 필름 중의 하나인 솔잎추출물 함유 필름의 토양 보관전과 보관 후의 표면 분석 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 일반필름의 변화양상보다 (A→B) 솔잎 추출물을 함유한 필름의 변화(C→D)가 확연히 다른 것을 알 수 있다. 군데군데 원형으로 약 수십 마이크론 크기의 패인 부분이 관찰된다. Fig. 2는 무기 항균제를 첨가한 필름의 표면 사진인데 그림에서 보는 바와 같이 초미립 입자(B)는 약간의 성장을 보였고, 은처리 세라믹은 표면 균열성장이 부분적으로 꽤 큰 것에 반하여 산화아연 함유 필름(F)은 거의 나타나지 않았다. 이러한 영향은 무기 충전 입자는 근본적으로 생분해 물질이 아니지만 은처리 세라믹의 경우 생리 활성이 커서 항균력에 의한 저해 요인을 극복하였던 것에 반하여 산화아연 생리 활성은 없으면서 항균능력만 존재하므로 일반 필름 보다 오히려 표면상태가 양호한 것으로 보여진다.

### 광분해 시험 결과

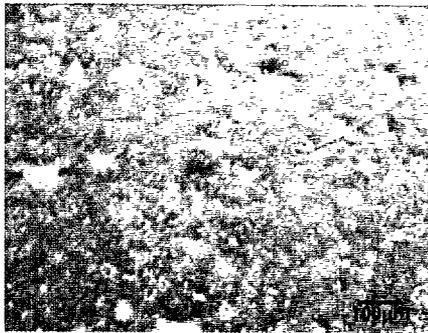
Fig. 3은 태양광에 2개월간 노출시킨 후 노출시키지 않은 필름과 그 표면을 비교한 것이다. 그림 중 (A)는 순수 LDPE필름이고, (B)는 2개월 후의 필름이며, (C), (D)는 은처리 세라믹 필름의 노출 전후 그리고 (E), (F)는 은처리 산화아연 함유 필름의 노출 전후 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 무기항균입자를 충전시킨 필름의 표면 상태 균열이 입자를 중심으로 훨씬 크게 훨씬 발달하였음을 알 수 있다.



(A) Fresh film(control)  
( $\times 100$ )



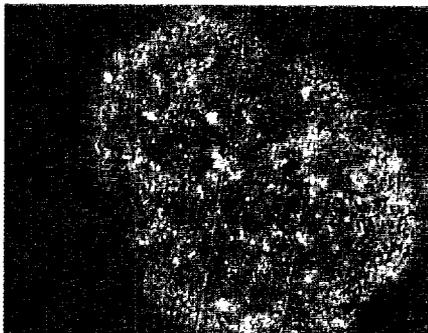
(B) 2 month later(control)  
( $\times 100$ )



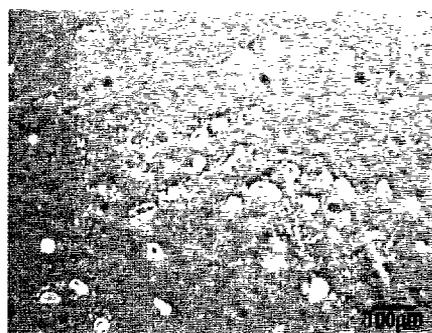
(C) Fresh film(pine)  
( $\times 100$ )



(D) 1 month later(pine)  
( $\times 100$ )

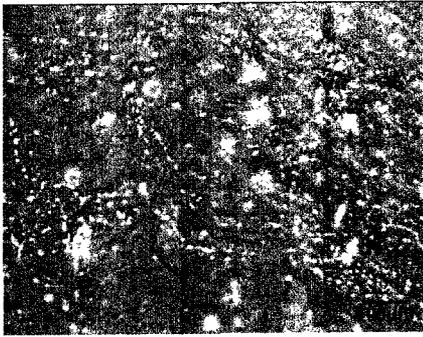


(E) 1 month later(pine)  
( $\times 400$ )

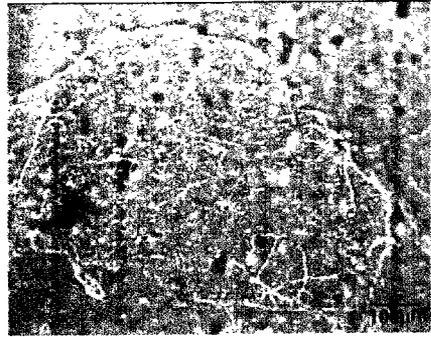


(F) 2 month later(pine)  
( $\times 100$ )

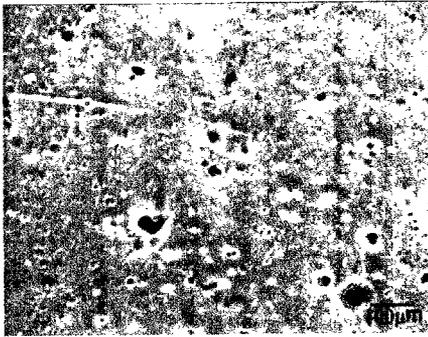
Figure 1. Biodegradation pattern of LDPE packaging film incorporated with extract of pine tree needles



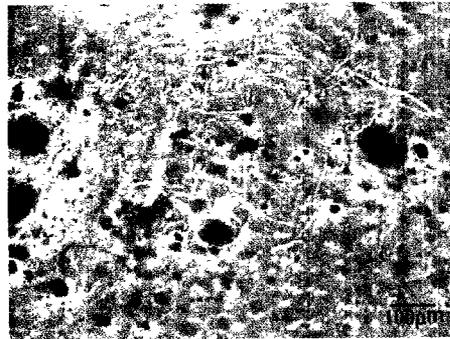
(A) Fine particle loaded fresh film



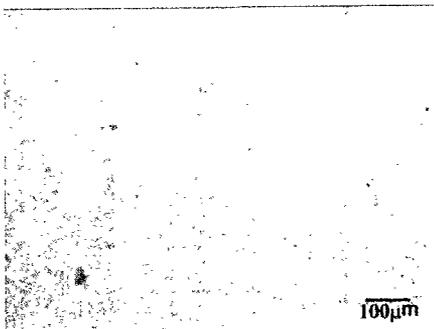
(B) Fine particle loaded 2 month later



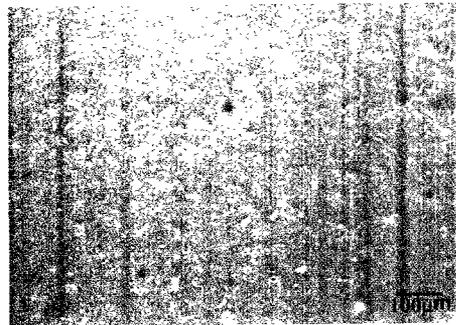
(C) Silver coated ceramic loaded fresh film



(D) Silver coated ceramic loaded 2 month later film

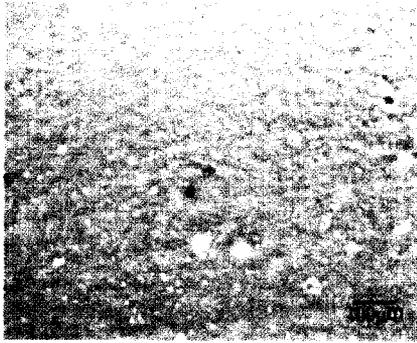


(E) ZnO loaded fresh film

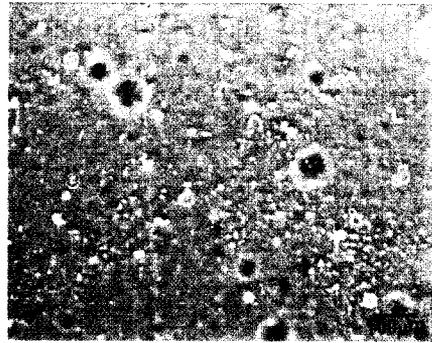


(F) ZnO loaded 2 month later film

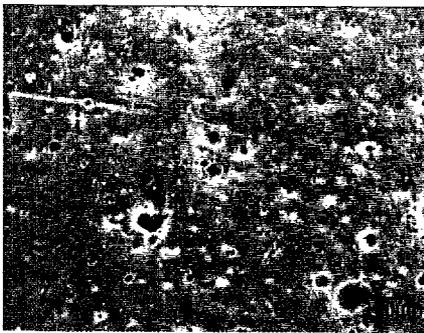
Figure 2. Biodegradation pattern of different LDPE packaging films incorporated with fine ceramic, silver coated ceramic and ZnO.



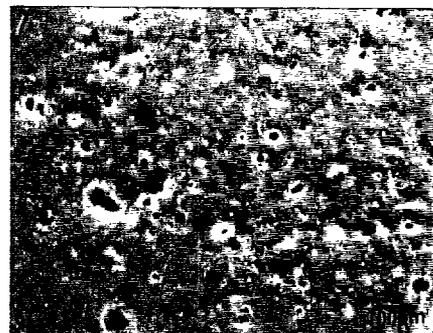
(A) LDPE fresh film



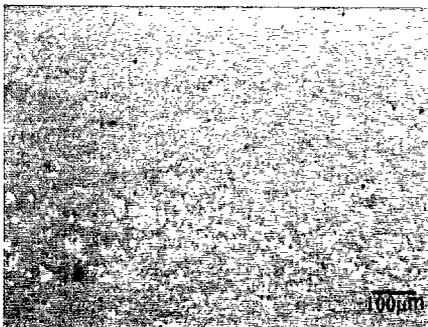
(B) LDPE film 2 month later



(C) Silver coating ceramic loaded fresh film



(D) Silver coating ceramic loaded 2 month later film



(E) ZnO loaded fresh film



(F) ZnO loaded 2 month later film

Figure 3. Optical microscopic of various films comparison two month later under natural solar exposed

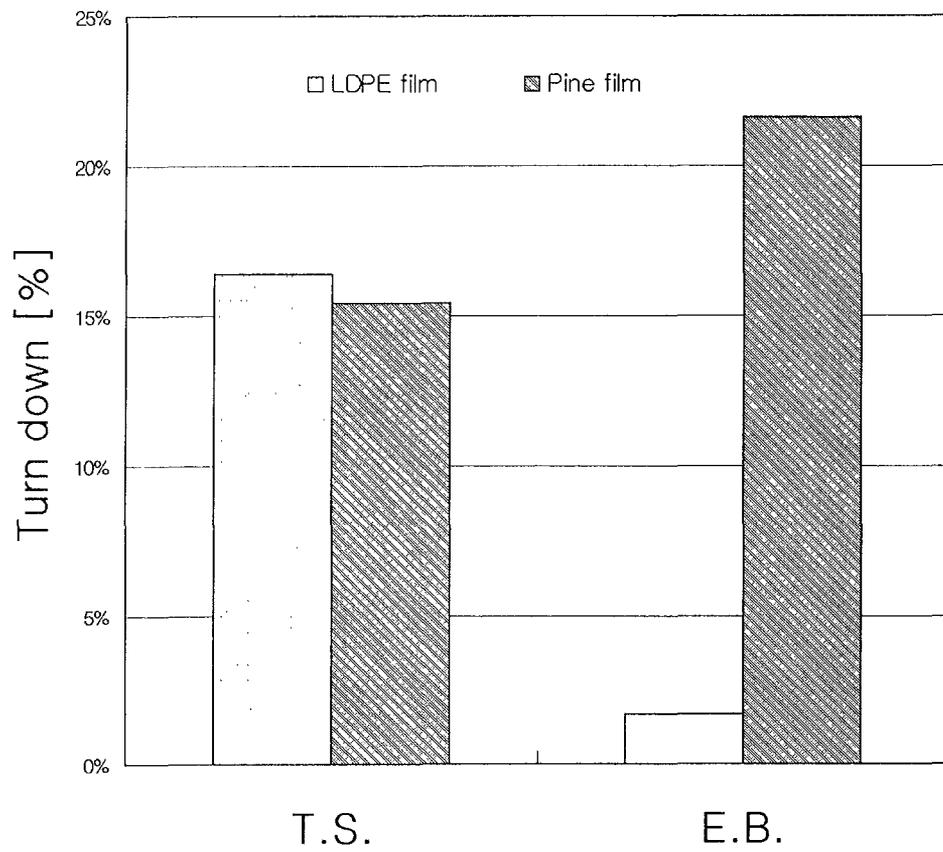


Figure 4. Turndown of tensile strength and elongation after degradation in soil

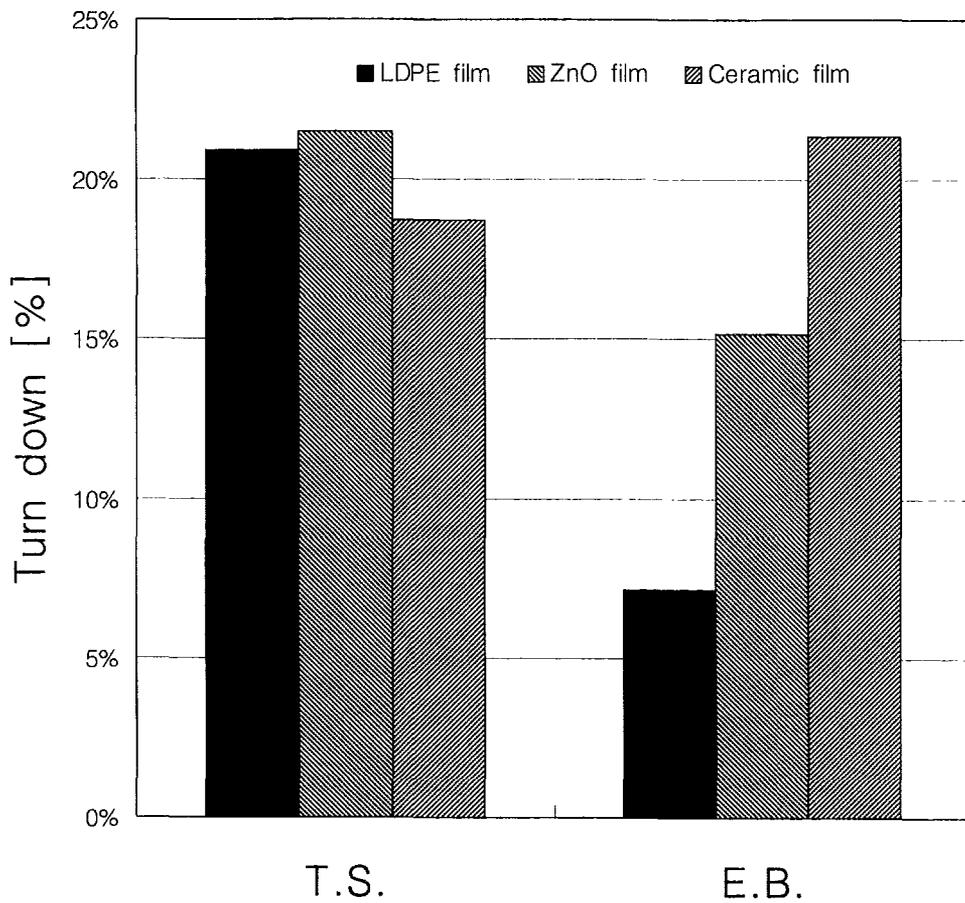


Figure 5. Turndown of tensile strength and elongation of film after photo degradation testing

## 분해시험 후 인장강도 및 신장율 변화

Fig. 4 와 5 는 각각 토양 분해시험과 광분해 시험 후 토양에 넣지 않았던 필름과 비교하여 그 인장강도와 신장율 하락을 나타낸 것이다. 인장강도의 하락율은 두 시험 모두 하락율이 큰 차이를 보이지는 않았으나 신장율은 순수 LDPE 필름이 2%(토양분해)와 7%(광분해)였는데 비하여 토양 분해의 솔잎추출물 함유 필름이 20% 이상이었고, 광분해의 산화아연 함유 필름이 15%, 은처리 세라믹 함유 필름이 약20%의 하락율을 보였다. 인장강도가 크게 변하지 않은 것은 아직 분해현상이 표면에 나타나는데 그치고 있어서 노화에 의한 기계적 강도의 하락에 의존하는 것으로 보여 진다. 항복점 이상을 지나서 신장될 때는 인장강도의 증가는 크게 나타나지 않으면서 신장되기 때문에 신장율의 차이가 인장강도의 하락으로 직접 나타나지 않은 것으로 보여진다. 그러나 표면에 손상이 있으면 그 부분에서 끊어짐이 발생할 것이므로 사진에서 보았던 표면의 작은 움푹이들이 신장율을 하락시켰을 것으로 보여진다.

## 참 고 문 헌

- [1]. R.Chandre, Renu Rustgi, Polymer Degradation and Stability, 56(2), 185(1997)
- [2]. 분해성 고분자특집, 고분자과학과 기술, 2(5), 319(1991)
- [3]. 신부영, 신용섭, Polymer, 19(2), 247(1995)

# 여 백

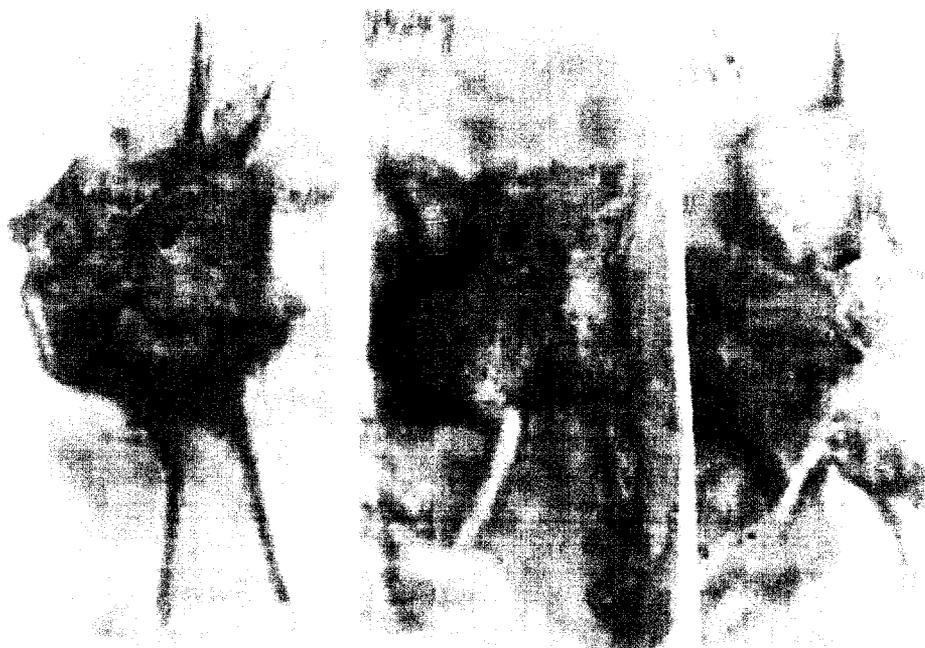
## 제 4 장 각 농산물별 실용화 검증

- 제 1 절 항균세라믹 충전 LDPE 필름의 김치 저장성
- 제 2 절 토마토와 팽이버섯의 포장재내 품질 변화
- 제 3 절 은처리 세라믹과 키틴을 첨가한 LDPE 필름을 이용한 딸기의 저장
- 제 4 절 포장용 다층필름을 이용한 배 “신고” 저온저장 시 품질 변화
- 제 5 절 개화부 부착 호흡조절라벨의 ‘후지’사과 저장효과
- 제 6 절 버섯 병재배용 여과막 개발과 표고버섯 재배효과
- 제 7 절 다층필름을 이용한 한우 육 포장저장 시 품질 변화
- 제 8 절 항균 세라믹처리 네트를 이용한 한우 육의 저장성 평가

본 장에서는 2장의 기초기술과 3장의 응용기술로 확립된 포장재 제조 기술을 과일, 과채류와 육류에 적용하여 포장재를 제조하고 그 적합성을 판단하고자 하였다.

제 2장에서 개발된 항균력과 생리활성 작용을 하는 은처리 세라믹을 LDPE 필름에 충전하여 김치발효를 조절할 수 있는 김치 포장용기를 제조하였으며(제 1절), 유기계 항균물질인 키틴과 은처리 세라믹을 충전한 다층 포장재를 제조하여 팽이버섯, 토마토(제2절) 그리고 딸기의 저장에 사용하였다.(제3절). 또한 오랫동안 냉장 보관되는 과일중의 하나인 배 포장용 다층필름을 만들고 그 저장특성을 파악하였으며(제4절), 사과의 개화부에 부착할 수 있는 호흡조절용 라벨을 개발하였다(제5절). 기체투과도를 조절할 수 있는 고분자 필름으로 버섯 병재배용 여과막을 제조하고 그 상품성을 확인하였다(제6절). 육류는 유통시 포장재와 접하는 부위에서 부패가 시작되므로, 항균력을 가진 무기계 충전제로 그 부패를 막고 기체투과도를 조절할 수 있는 다층 포장재를 개발하여, 한우육의 저장특성을 파악하였으며(제7절), 배 포장에 쓰이는 poly-ethylene 네트와 poly-styrene 용기로 한우육을 포장하여, 그 저장특성이 우수함을 확인하였다(제8절).

## 제 1 절 항균세라믹 충전 LDPE필름의 김치 저장성



This figure exemplifies the effect of functional packaging film for Korean Kimchi. The left most one keeps favorite taste, the second medium favorite and the last the worst. The first one was packaged in LDPE incorporated with fine ceramic silver coated particles

### 서 론

전통발효식품인 김치는 한국인의 영양 공급원으로서 야채가 나오지 않던 겨울철에 우리식탁에 올라와 1년 내내 섭취되는 상용 식품이었다. 우리나라에서 김치는 오랫동안 각 가정에서 만들어 그대로 소비되어 왔지만 최근에는 장독대가 없는 아파트 인구가 늘어나고 냉장고와 같은 저온저장고가 늘어나에 따라 김치산업이 급진적으로 발전되어 가고 있으며 특히 소포장된 포장김치가 시장에 많이 공급되고 있다. 그런데 발효식품인 김치는 발효속성 초기에 이상발효 젖산균인[1] *Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobacillus brevis* 등

이 이산화탄소를 발생시키므로 김치가 들어 있는 유연포장재를 팽창시켜 포장재가 터지거나 그렇지 않으면 용기 내에 있는 김치를 걸들게 하여 모양이 일그러지거나 뭉쳐져서 상품성이 떨어지게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 김[2]등은 현재 시판 사용되고 있는 기체차단성이 우수한 N/PE, PET/Al/PE, N/PP와 이산화탄소 투과성이 높고 산소투과성이 낮은 치즈포장재를 사용하여 포장된 김치의 pH, 산도, 색도, 젖산균수 기호도를 측정하였는데 포장재간의 차이는 거의 없었으며 이산화탄소투과성이 좋은 치즈포장재가 팽배화현상을 방지할수 있음을 보여주었다. 또한 홍[3]등은 소포장 김치가 유통되는 동안 안정성과 상품성을 유지하기 위해 팽창과열방지포장기법을 개발하려는 의도하에 포장방법에 따른 김치의 품질변화를 확인한 결과 상압포장이나 배기포장에는 김치맛의 지표인 pH나 비타민 C 등의 변화에는 큰차이가 없었으나 이중포장과 진공포장에서는 젖산균수가 다른 포장방법 보다 낮았고 관능검사에서도 맛이 좋게 유지되었음을 보여주었다. 그 밖에 한[4]은 LDPE, HDPE, PVC 등을 사용하여 절입배추의 품질변화실험을 해본결과 HDPE나 PVC보다 LDPE수지필름이 김치맛이나 조직정도가 더 좋게 유지되어 김치포장재로서는 LDPE가 더 적합함을 보여주었다.

그러나 많은 연구들이 현재 시판되고 있는 포장재에 국한되어 있어서 김치 포장이 부풀지 않으면서 맛이 유지될 수 있는 새로운 재질을 갖는 포장재가 필요하게 되었다. 따라서 본 연구에서는 식물들을 생리적으로 활성화시켜 성장을 촉진시키면서도 항균력이 뛰어난 것으로 알려진 은처리한 소재를[5] LDPE필름에 충전함으로써, 미생물의 활성을 억제하는 효과와 저장또는 유통중에 발생하는 이산화탄소를 투과시키도록 하여, 김치발효를 억제하여 부풀지 않으면서도 싱싱하게 유지되는 김치포장재를 개발하고자 하였다.

## 재료 및 실험방법

### 은처리한 소재 충전포장재 제조 및 포장방법

필름수지는 일반포장재로 가장 널리 사용될 뿐 아니라 김치포장재로 적합하다는 보고된[4] LDPE수지(한화5350등급)를 원재료로 하였다. 충전제는 김[5]등이 사용

했던 은처리한 소재 분말로서 LDPE 대비 3wt%를 첨가하였다.

필름의 제조는 먼저 LDPE에 3 wt%세라믹을 혼합하고, 혼합된 마스터 배치를 Blown Type의 필름압출기를 사용하여 필름두께가 30  $\mu\text{m}$ (AC30), 60  $\mu\text{m}$ (AC60)가 되도록 압출제조하였다. LDPE와 은처리한 소재의 혼합은 표면온도 115 $^{\circ}\text{C}$ , 롤속도가 압롤 12 rpm 뒷롤 15 rpm으로 조절된 롤밀을 사용하였으며 필름의 압출조건은 Die 온도 190 $^{\circ}\text{C}$ , Die 직경 200 mm로 조절하여 압출하였다. 이와는 별도로 세라믹을 첨가하지 않는 LDPE필름은 두께 60  $\mu\text{m}$ 로 압출제조하였다. 각각의 필름에 김치를 500 g씩 넣고 진공포장하여 은처리한 소재충전포장재의 김치저장성을 실험하였다.

#### 필름의 물리적 특성조사

제조한 필름의 인장강도는 인장시험기(Instron사 Model:6021)를 사용하여 온도 20 $^{\circ}\text{C}$  습도 50%조건하에서 인장력을 증가시키면서 각 필름의 인장강도와 신장율을 측정하였다. 인장강도와 신장율은 KS M(Korean standard M)3001폴리에틸렌필름의 기계적 성질시험방법에 준하여 측정하였다. 가스투과도측정기는 ASTM D1434-81에 준하여실험실용도[6]에 맞게 제작하여 사용하였다.

#### 은처리한 소재 충전포장재의 항균능력

LDPE필름과 은처리한 소재를 충전한 포장필름을 5 cm $\times$ 5 cm크기로 자른 후 배양접시에 넣고 그 위에 젖산균 배양액을 0.5 ml씩 접종하여 24시간후에 고형배지에 깔아 발생하는 젖산균의 균락수를 세어 필름에 대한 젖산균의 반응여부를 측정하였다.

#### 김치시료준비

배추는 전남 장성산 배추를 구입하여 약 3 cm $\times$ 3 cm크기로 썰어 15% 소금용액에 2시간동안 절여 30분간 물빼기를 한 후 Table 1.과 같은 조성으로 양념을 섞어 김치를

제조하였다. 제조된 김치는 각각의 포장재에 넣어 밀봉한 다음  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 항온실에 저장하면서 시간별로 채취하여 실험하였다.

#### 포장내 기체조성 분석

포장내 기체조성 분석은 기체크로마토그래피(GC)를 이용하였다. 즉 GC컬럼은 Carbosieve S-II(80-100 mesh, Supelco, USA), 검출기는 TCD, 수송기체(Carrier)는 He를 사용하였다. 컬럼의 온도는  $35^{\circ}\text{C}$ 에서 6분간 유지한 다음  $32^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열하여  $225^{\circ}\text{C}$ 로 6분간 유지시키고, 주입부의 온도는  $35^{\circ}\text{C}$ , 검출기의 온도는  $250^{\circ}\text{C}$ 로 고정시킨 상태에서 측정하였다. 기체가 새지않는 주사기를 사용하여 각 시료에서 채취한 기체를 200  $\mu\text{L}$ 씩 GC에 주입한 다음 이로부터 얻은 Chromatogram으로 기체 조성을 분석하였다. 표준가스조성은 산소, 질소, 이산화탄소, 일산화탄소를 함유하는 표정용기체(calibration gas, Supelco, USA)를 이용하였다. 표준가스가 컬럼내에 머무는 시간(retention time, RT)과 비교하여 각각의 기체를 동정하고 이들의 chromatogram의 면적비를 기체조성으로 나타내었다. 포장내의 기체조성은 상압에서 밀봉시켜 포장한 포장구만을 대상으로 측정하였다.

#### 산도 및 pH측정,비타민C 전함량측정

포장김치 250 g을 분쇄기로 2분 30초간 마쇄하고 꺼즈 4겹으로 여과하여 그 여과액을 분석실험에 사용하였다. 여과액 30 mL를 취하여 pH 메타(동원 메티칼)로 pH를 측정하였고 산도는 수산화나트륨 0.1 N용액을 사용하여 pH 8.3이 될 때까지 소비된 NaOH의 부피를 젖산량으로 환산하여 표시하였다.

비타민 C는 고압액체크로마토그래피(Jasco, JAPAN)을 이용하여 김치 10 g을 5% 메타인산 용액 10mL를 첨가하여 마쇄한후 5,000 rpm에서 10분간 원심분리한 다음 상등액을 취하여 5%메타인산용액으로 희석하여 시험용액으로 사용하였다. 여기에 사용된 컬럼은  $\mu$ -Bondapak C18(Waters, USA), 이동상은 0.05M  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{acetonitrile}(60:40)$ , 유속은 1.0 mL/min, 그리고 검출기는 UV 측정기(Jasco, JAPAN)를 사용하였으며 검출파장은 254

nm였다 표준품으로는 특급시약인 ascorbic acid(Junsei Chemical Co, JAPAN)를 사용했으며 표준품의 Chromatogram과 비교하여 정량하였다.

Table 1. Ingredients of tested Kimchi in gram unit

Chinese cabbage	100
Onion	4
Red pepper powder	2
Garlic	2
Ginger	1
Sugar	1

#### 젖산균수의 측정

김치액을 취하여 멸균한 Peptone수로 몇 단계 희석한 다음 1mL씩 Pouring culture 방법으로 0.02% sodium azide와 0.01% bromocresol purple을 함유하는 MRS 배지를 사용하여 실험하였다. 배양은 37℃에서 48시간을 방치한 다음 생성된 균락수를 균락계수기로 측정하였다.

#### 관능검사

관능검사요원으로는 김치관능경험이 있는 패널요원 10명을 선정하여 실험의 취지를 인식시킨 후 실시하였다. 김치에 대한 관능적 품질평가는 색깔, 신맛, 조직감, 냄새 등을 종합적으로 평가하여 9점척도법으로 측정하였으며 점수가 높을수록 기호도가 높은 것으로 평가하였다. 실험결과는 SAS 프로그램을 사용하여 통계학적으로 분석하였다.

### 결과 및 고찰

#### 필름의 인장강도 및 기체투과도

각 필름에 대한 인장시험한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 세가지 필름모두 인장 초기에 S-S(strain-stress)곡선이 거의 유사하였으나, 은처리 세라믹을 충전한 필름

의 인장강도, 신장율은 하락하는 경향을 나타내었다. 특히 AC30필름의 신장율이 현저히 하락한 이유는 충전된 세라믹입자가 최대 38  $\mu\text{m}$ 에 이르므로 두께가 30  $\mu\text{m}$ 인 AC30필름의 경우 세라믹이 필름을 관통하여 인장이 진행되면서 계면이 분리되고 세라믹존재 지점에서 구멍이 생기면서 급격한 파괴가 진행되는 것으로 판단된다.

이에 반하여 AC60은 두께가 60  $\mu\text{m}$ 로 인장시험시 구멍이 발생하는 현상은 일어나지 않아 물성하락이 비교적 적었다. 물성하락을 방지하기 위해서는 세라믹입자경을 더욱 적게 할 필요가 있다고 사료된다. 한편 각 포장재에 대한 이산화탄소, 산소, 에틸렌 가스의 기체투과도 시험결과는 Table 2와 같이 나타났다. 순수 LDPE필름에 비하여 세라믹함유 LDPE필름인 AC60은 3가지 가스 모두 약간 증가하였으며 AC30은 AC60에 비하여 두께는 절반이나 기체투과도는 3가지 기체 모두 다른 변화를 나타내었다. 이산화탄소는 AC60에 비해 AC30이 약 2배의 기체투과도로 두께에 반비례하였으며 산소는 약 20%, 에틸렌가스는 약4배의 투과도 증가를 보여 서로 다른 양상을 보였다. 이는 산소의 경우 필름내부의 확산계수보다는 필름표면의 친화성에 큰 영향을 받는 것으로 보여지며 반대로 에틸렌의 경우는 LDPE와 세라믹의 계면을 통한 투과가 일어나기 때문에 필름두께가 얇아 세라믹이 관통되어 있는 AC30에서 가스투과도가 높은 것으로 추정되어진다.

Table 2. Gas permeation of packaging film

Kind of Packaging film	Thickness( $\mu\text{m}$ )	Carbon dioxide transmission rate	Oxygen transmission rate	Ethylene gas transmission rate
LDPE <sup>1)</sup>	60 $\pm$ 0.5	9.011	2.520	4.543
AC30 <sup>2)</sup>	30 $\pm$ 0.8	13.336	2.945	14.445
AC60 <sup>3)</sup>	60 $\pm$ 0.6	9.278	2.551	5.453

(Pm \* 1010 [ml(STP)cm/cmHg.cm<sup>2</sup>.s] at 25°C

<sup>1)</sup> Film made of low density polyethylene with film thickness of 60  $\mu\text{m}$ .

<sup>2)</sup> Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30  $\mu\text{m}$ .

<sup>3)</sup> Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60  $\mu\text{m}$ .

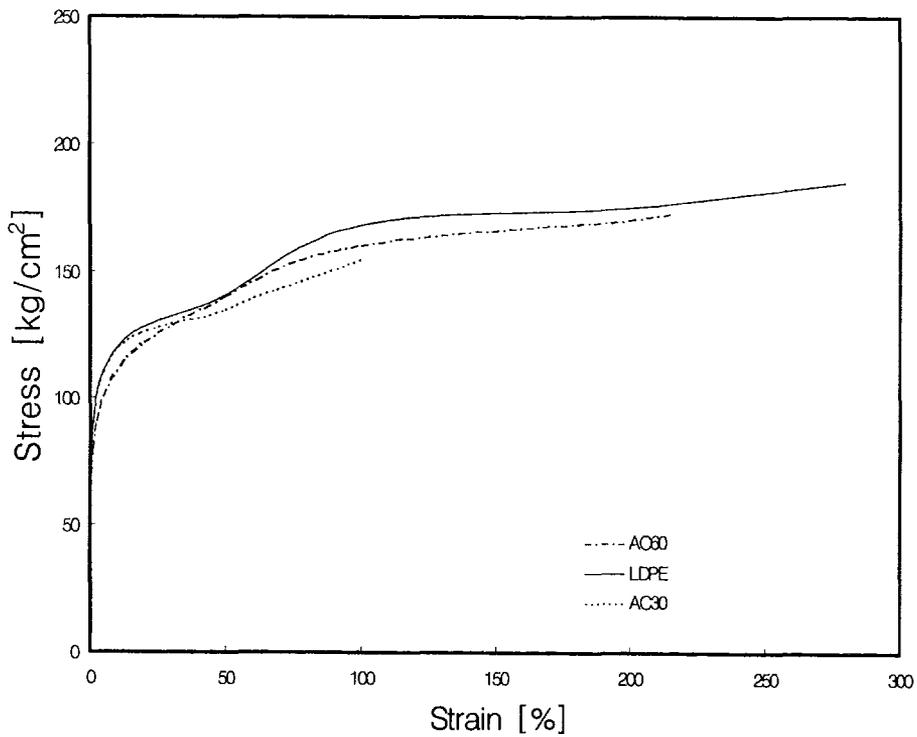


Figure 1. Strain and stress curve of films.

LDPE : Film made of low density polyethylene with film thickness of 60  $\mu\text{m}$

AC60 : Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30  $\mu\text{m}$ .

AC30 : Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60  $\mu\text{m}$ .

## 필름의 항균력 평가

24시간후 각각의 필름에 대한 젖산균의 항균반응을 조사해 본 결과 초기 균락수가 1,500에서 LDPE필름의 경우 950, AC30의 경우 450, AC60의 경우 640로 나타나 은처리한 소재를 충전한 필름이 젖산균 성장을 조절할수 있음을 보여 주었다.

## 김치 신선도 변화

김치를 포장재에 넣어 저장하는 동안 포장재내의 기체 조성의 변화는 Fig. 2와 같았다. 기체조성은 저장 초기에는 포장재의 재질에 따라 차이가 있어서 저장초기 CO<sub>2</sub>의 농도가 0.05였던 것이 저장2일 후 LDPE, AC30, AC60 각각 23.18, 11.46, 38.71로 급격히 증가하여 저장 4일 후에는 각각 26.80, 23.80, 44.30로 최대가 되었다가 저장6일째는 19.40, 8.50, 8.70로 감소하였으며 저장 10일째는 13.00, 7.11, 8.52가 되었다. 20℃에서 숙성을 시켰을 때의 pH변화는 Fig. 3에서와 같이 은처리세라믹을 첨가하여 만든 AC30, AC60포장재에서 pH감소가 적었으며 특히 AC30포장재의 감소가 적었다. 김치의 적숙기를 pH 4.0 -4.5(7)로 보았을 때 대조구 LDPE에 비해 미미한 변화이지만 적숙기 기간을 2배 연장하였음을 볼 수 있었다. 총산도의 변화도 pH와 비슷한 경향을 나타내었으며 pH의 감소가 큰 LDPE가 다른 포장재에 비해 총산도의 증가가 낮게 나타났다.(Fig. 4) 비타민 C 전함량 역시 숙성이 진행됨에 따라 Fig. 5에서 보는 바와 같이 감소하는 경향을 보여주었으며 LDPE와 다른 포장재들 사이에 별다른 차이를 보이지 않은 것으로 나타났으나 AC30포장재 속 김치가 비타민 C 전함량이 가장 높게 유지되었다. 포장재질에 따른 젖산균의 변화를 보기 위하여 생균수를 측정 한 결과 Table 3과 같이 포장재질에 따른 생균수의 차이는 약간 있으나 그다지 크지 않았고 전반적으로 LDPE가 AC30, AC60포장구에 비해 균수가 많은 것으로 나타났다. 저장중 5일째 젖산균의 수가 최대였다가 저장기간이 증가하면서 약간의 감소됨을 보였다. AC30과 AC60에서 젖산균 성장이 약간 지연된 이유는 은처리한 소재의 항균작용으로 보여진다.

Table 3. The changes in lactic acid bacteria of packaged kimchi during storage at 20°C

(Unit: cfu/mL)

Kind of Packaging film	storage days					
	0	2	4	6	8	10
LDPE <sup>1)</sup>	4.2	5.3	4.7	3.8	3.2	3.0
AC30 <sup>2)</sup>	4.3	5.0	4.6	4.2	3.8	3.5
AC60 <sup>3)</sup>	4.2	5.2	4.4	4.1	3.6	3.2

<sup>1)</sup> Film made of low density polyethylene with film thickness of 60  $\mu\text{m}$ .

<sup>2)</sup> Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30  $\mu\text{m}$ .

<sup>3)</sup> Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60  $\mu\text{m}$ .

Table 4. Intensity of sensory evaluation of packaged kimchi during storage at 20°C The taste of the kimchi is more favorable if the intensity is high

Kind of Packaging film	storage days					
	0	2	4	6	8	10
LDPE <sup>1)</sup>	4.2	5.3	4.7	3.8	3.2	3.0
AC30 <sup>2)</sup>	4.3	5.0	4.6	4.2	3.8	3.5
AC60 <sup>3)</sup>	4.2	5.2	4.4	4.1	3.6	3.2

<sup>1)</sup> Film made of low density polyethylene with film thickness of 60  $\mu\text{m}$ .

<sup>2)</sup> Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30  $\mu\text{m}$ .

<sup>3)</sup> Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60  $\mu\text{m}$ .

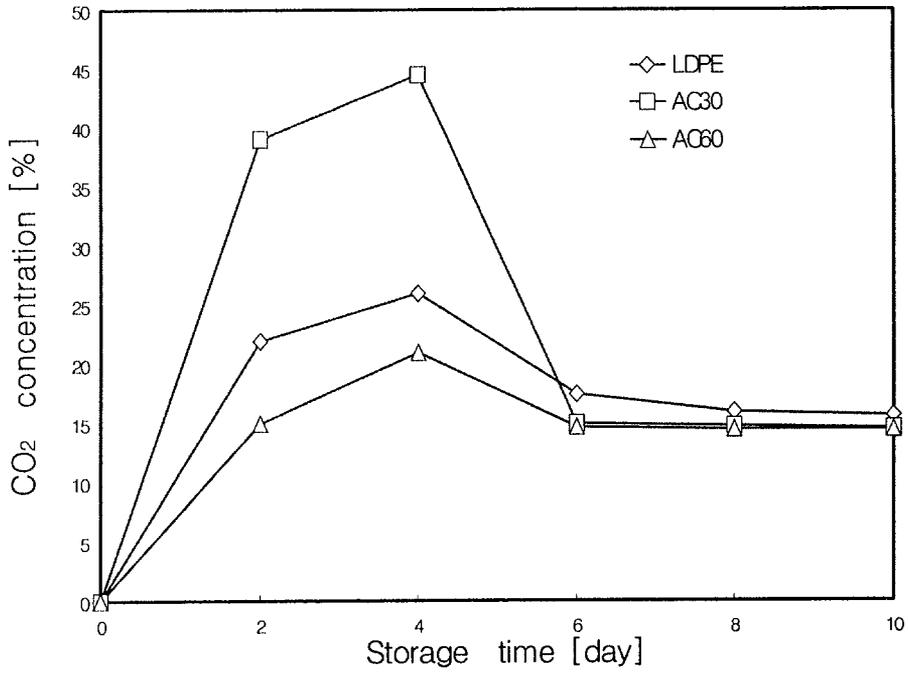


Figure 2. The changes in carbon dioxide of packaged kimchi during storage at 20°C.

LDPE : Film made of low density polyethylene with film thickness of 60  $\mu\text{m}$ .

AC60 : Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30  $\mu\text{m}$ .

AC30 : Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60  $\mu\text{m}$ .

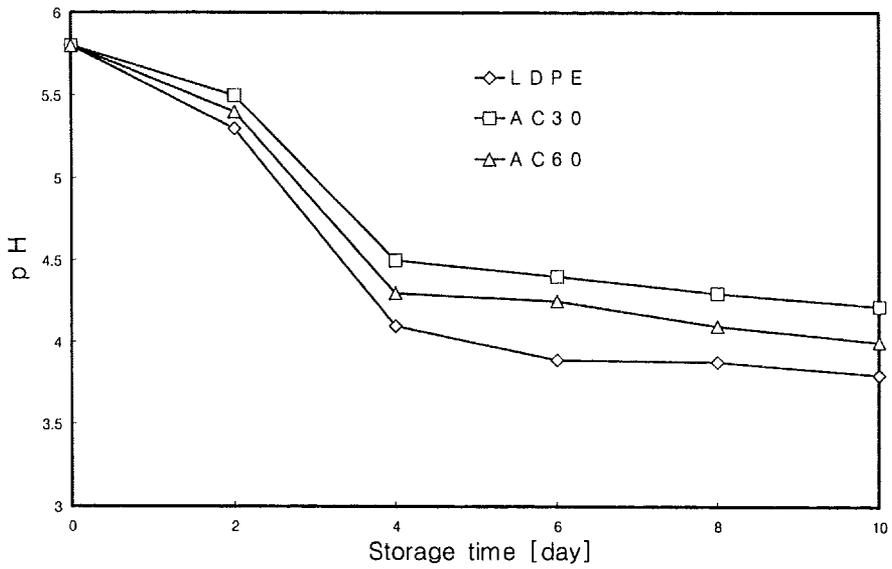


Figure 3. The changes in pH of packaged kimchi during storage at 20°C.

LDPE : Film made of IN with film thickness of 60  $\mu\text{m}$

AC60 : Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30  $\mu\text{m}$ .

AC30 : Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60  $\mu\text{m}$ .

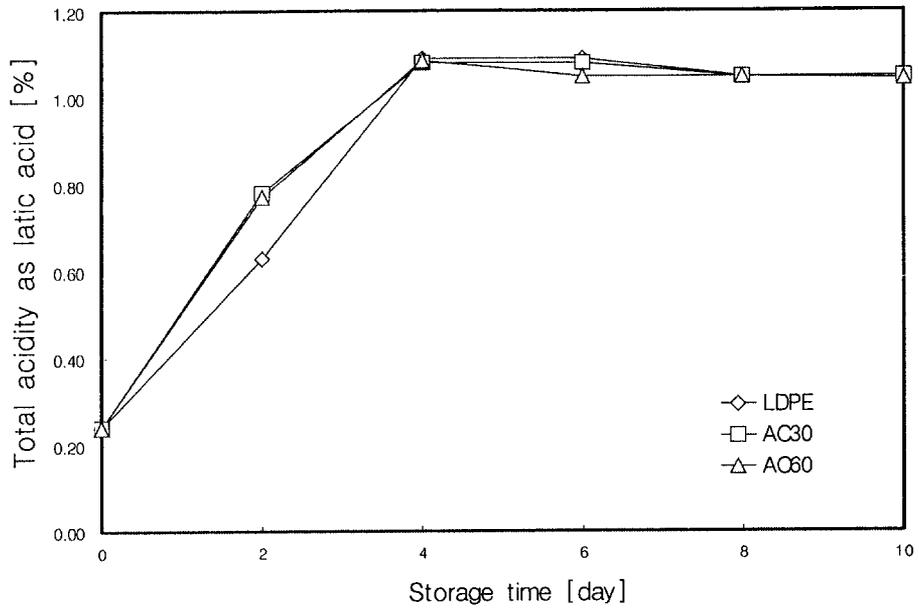


Figure 4. The changes in titrable acidity of packaged kimchi during storage at 20°C.

LDPE : Film made of IN with film thickness of 60  $\mu\text{m}$

AC60 : Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30  $\mu\text{m}$ .

AC30 : Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60  $\mu\text{m}$ .

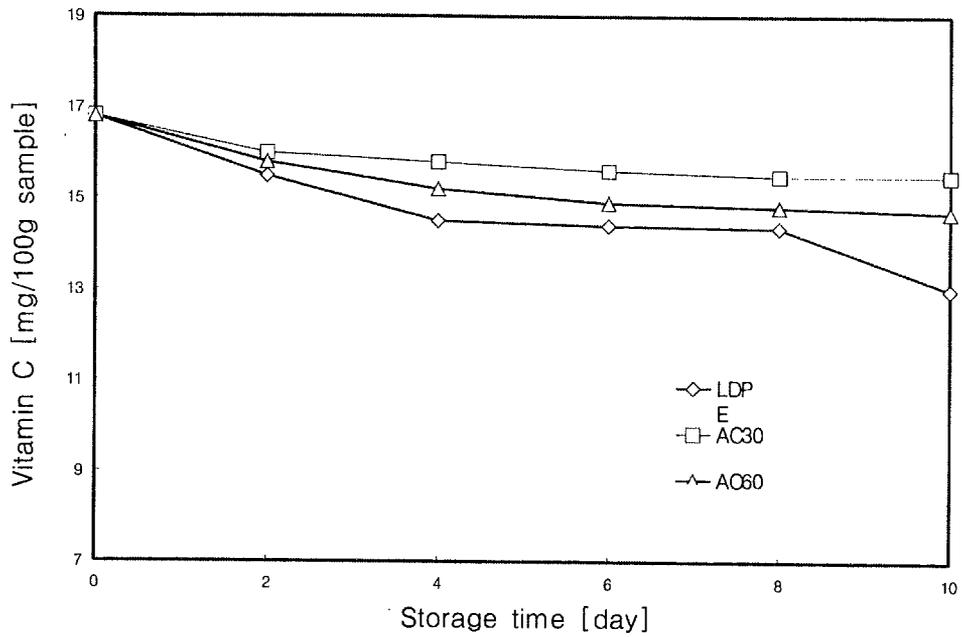


Figure 5. The changes in vitamin C content of packaged kimchi during storage at 20°C.

LDPE : Film made of IN with film thickness of 60  $\mu\text{m}$

AC60 : Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 30  $\mu\text{m}$ .

AC30 : Film made of LDPE filled with 3 wt% ceramic powder with film thickness of 60  $\mu\text{m}$ .

저장중 김치의 종합적인 기호도는 Table 4와 같았다. 종합적인 기호도는 저장 2일째 가장 높았고 저장기간이 경과하면서 젖산생성으로 인한 강한 신맛으로 인해 기호도가 낮아짐을 볼 수 있었다. 저장 2일째는 LDPE의 기호도가 다소 높았으나 저장 6일째는 AC30과 AC60포장재가 LDPE보다 더욱 기호도가 높았고 저장 10일째는 AC30이 가장 좋은 기호도를 보였다. 김치의 맛은 pH나 산도와 상호관계성이 있는 것으로 보여지며 pH나 산도가 높은 LDPE는 신맛과 쓴맛을 나타내며 질감이 좋지 않는 것으로 평가되었다. 그러나 pH나 산도가 낮은 AC30, AC60은 김치가 단맛을 내었으며 전체적인 기호도도 대조구인 LDPE에 비해 뛰어났다. 김치는 pH가 4.0-4.5[7]에서 가장 알맞은 맛을 내었으며 AC30이 가장 오랫동안 좋은 맛을 유지하였다.

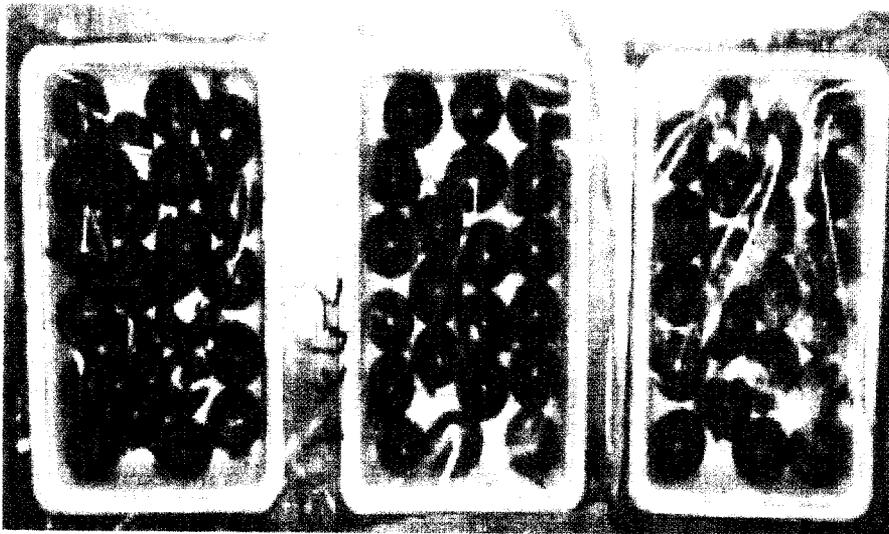
은처리한 소재를 충전한 AC30포장재는 기체투과성이 뛰어나 김치 발효에 의해 발생하는 이산화탄소로 인한 포장재 팽창이 발생하지 않았다. 그러나 LDPE의 경우 10일 경과 후 포장재가 팽창하였다. AC30과 AC60에서 젖산균 성장이 약간 지연된 이유는 은처리한 소재의 항균작용으로 보여진다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Lee, S.R. : Fermentation food in Korea, Ewha woman's Univ. Press., p.141-150(1986)
- [2] Kim, Y.J., Hong, S.I., Park., N.H. and Chung, T.Y. : Effect of packaging material on quality of kimchi during storage (in Korean), Korean J. Food Sci. Technol, 26, 62-67 (1994)
- [3] Hong, S.I., Park, J.S. and Park, N.H. : Quality changes of commercial kimchi products by different packaging methods (in Korean), Korean J. Food Sci. Technol, 27, 112-118(1995)
- [4] Han, E.S. : Quality changes of salted chinese cabbage by packaging methods

- during storage (in Korean) . Korean J. Food Sci. Technol. 26, 283-287(1994).
- [5] Kim, K.S., Sun, H.S, Bae, K.W., Park, C.Y. : Disinfecting effect and growth enhancement of silver coated ceramic powder in vegetables (in Korean), Korean J. Biotechnol Bioeng., 12, 35-39(1997)
- [6] Jung, J.C. : Equilibrium sorption and gas permeability of LDPE film including fine ceramic particles, M.S Thesis Chonnam National Univ., Seoul, Korea(1997)
- [7] Ku, K.H., Kang, K.O. and Kim, W.J. : Some quality changes during fermentation of kimchi (in Korean), Korean J. Food Sci. Technol, 20, 476(1988).

## 제 2 절 토마토와 팽이버섯의 포장재 내 품질 변화



This figure illustrates the effect of functional film packaging. The first one that was packaged in LDPE film incorporated with silver coated ceramic keeps the tomato well. The others are rotten.



This figure illustrates the effect of functional film packaging. The first one that was packaged in LDPE film incorporated with silver coated ceramic keeps the mushroom ENOKI well. The others are rotten.

취개 부패하는 과채류에는 일반적인 포장재가 적합치 않을 것이므로 무기계 충전물에 은처리하여, 이 포장재에 천연 항균물질인 키토산과 키틴을 첨가하여 항균력을 높이는 방안을 강구하였다. 키토산이나 키틴은 원래는 생분해성을 부여하는 기능이 있으나 이 물질들은 항균력이 있어서 필름내에 첨가되면 항균력이 증대될 것으로 판단된다.

#### 재료 및 실험방법

토마토는 미니토마토를 사용하여 말포성 수지트레이(20×13×3 cm)에 각각 250g 씩 담은 후 봉투형태로 제작된 포장필름에 넣어 20도로 유지된 항온조에서 시험하였다. 필름은 두께 30미크론 LDPE (CO로 칭함)와 여기에 은처리 세라믹 1%와 키토산 1%가 함유된 같은 두께의 LDPE필름(CWB), 은처리 세라믹 1%와 키틴 1%인 필름(CWC) 및 은처리 세라믹 2%함유 필름(CWC30)을 직접 제조하여 사용하였다.

팽이버섯은 에 대한 실험은 25×18cm크기 은처리세라믹을 함유하는 LDPE필름 봉투에서 2가지씩 두께 30미크론(AC30)과 60 미크론(AC60) 두가지만을 이용하여 20℃에서 수행하였다.

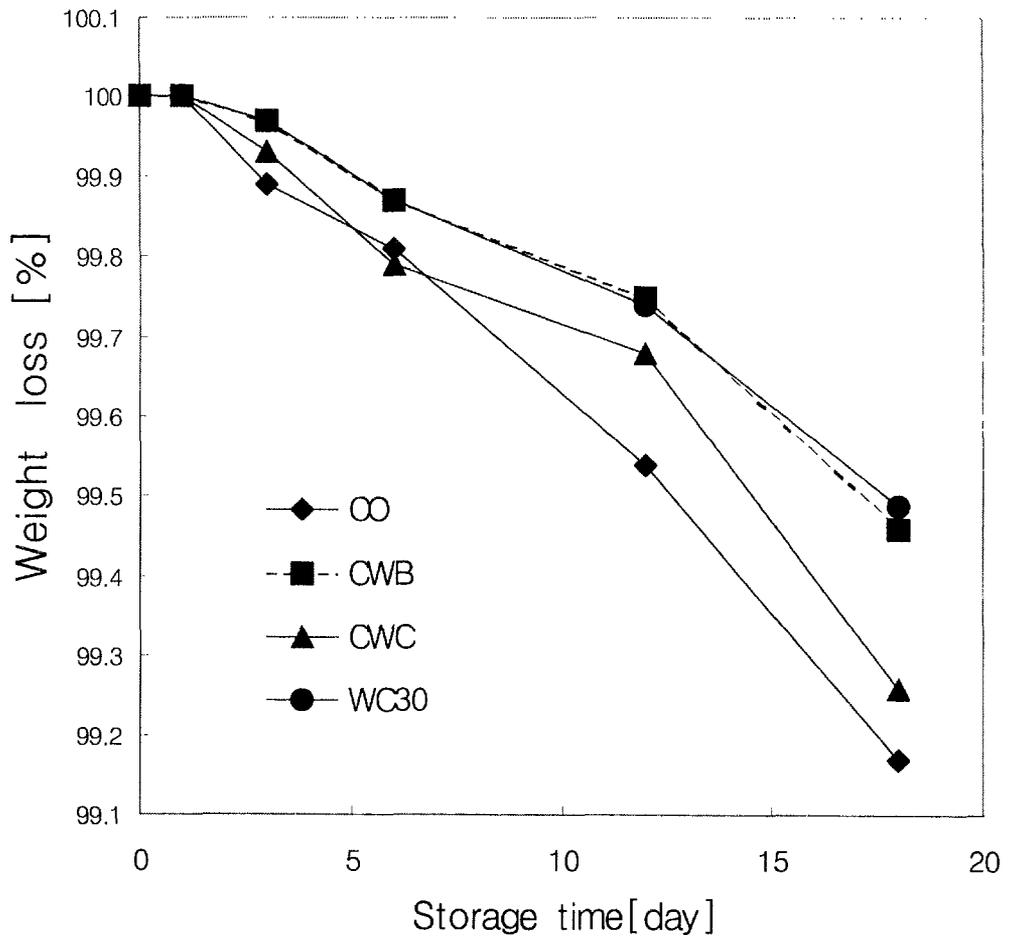


Figure 1. Weight loss change of tomato packaged with various film at 20 °C

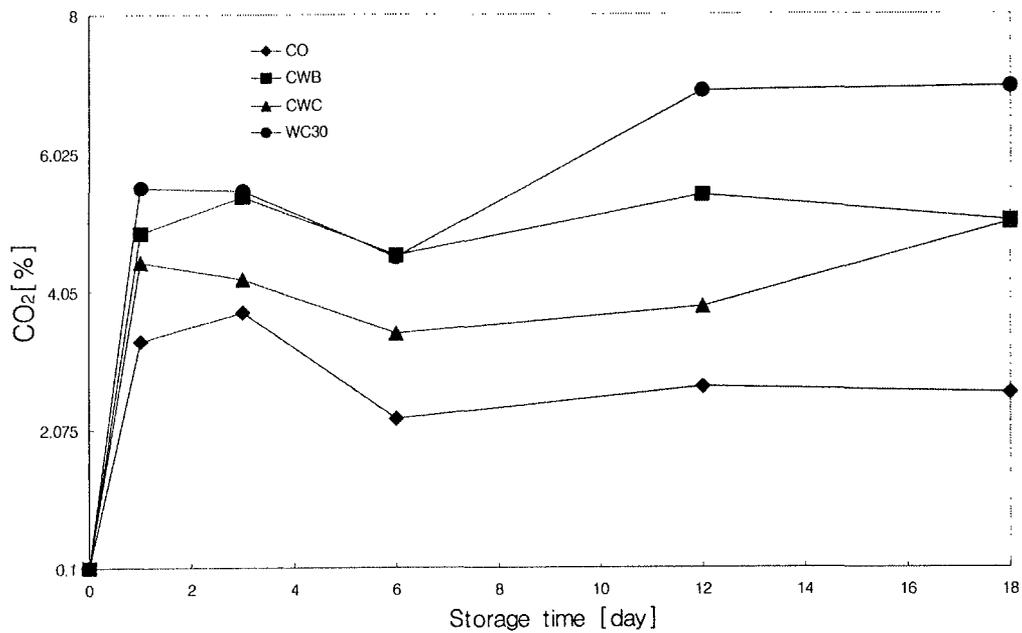


Figure 2. Carbon dioxide change of tomato packaged with various film at 20 °C

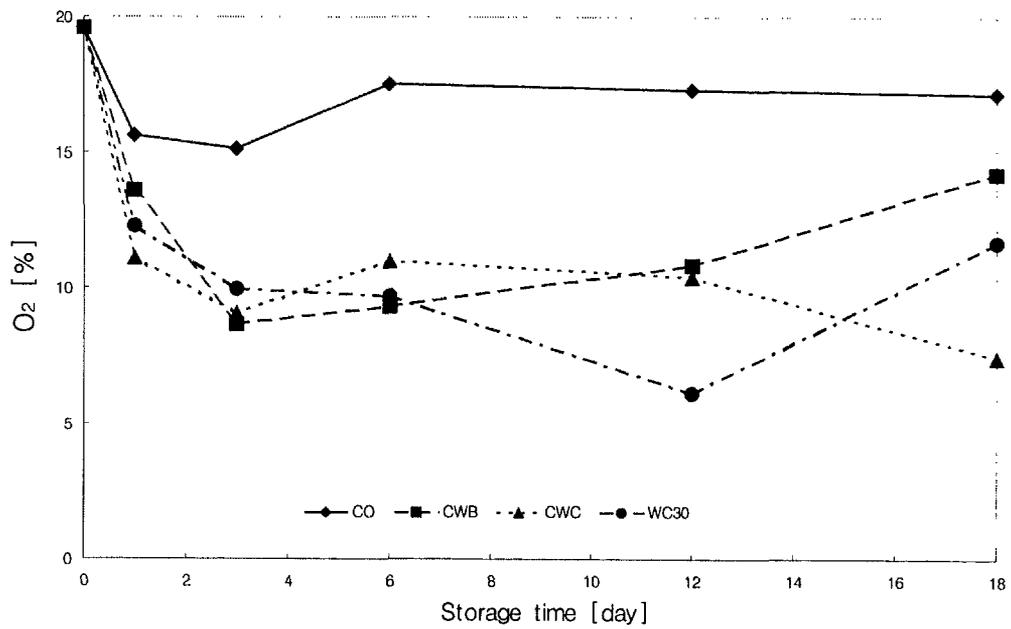


Figure 3. Oxygen change of tomato packaged with various film at 20 °C

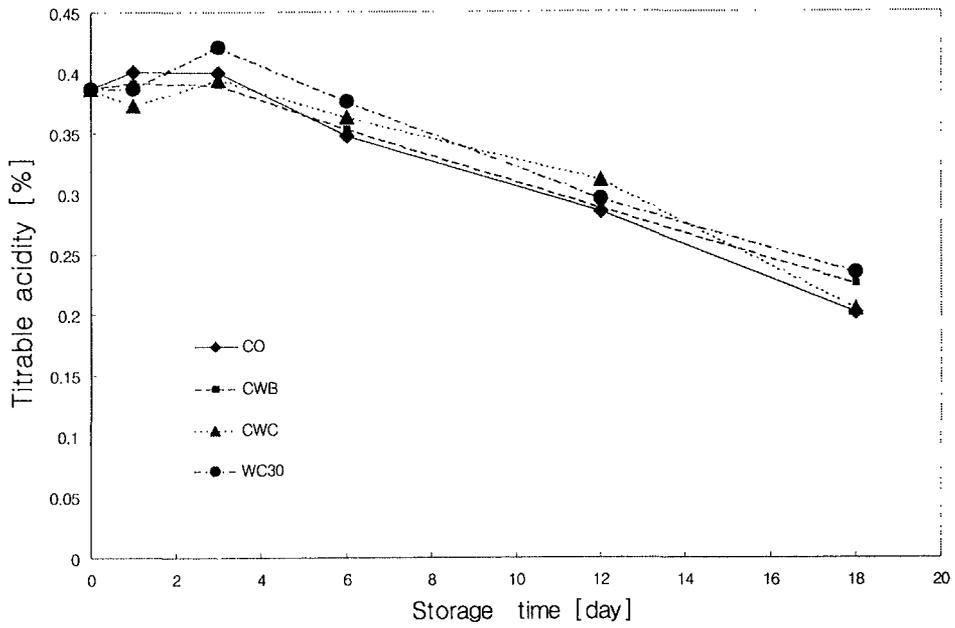


Figure 4. Titrable acidity change of tomato packaged with various film at 20 °C

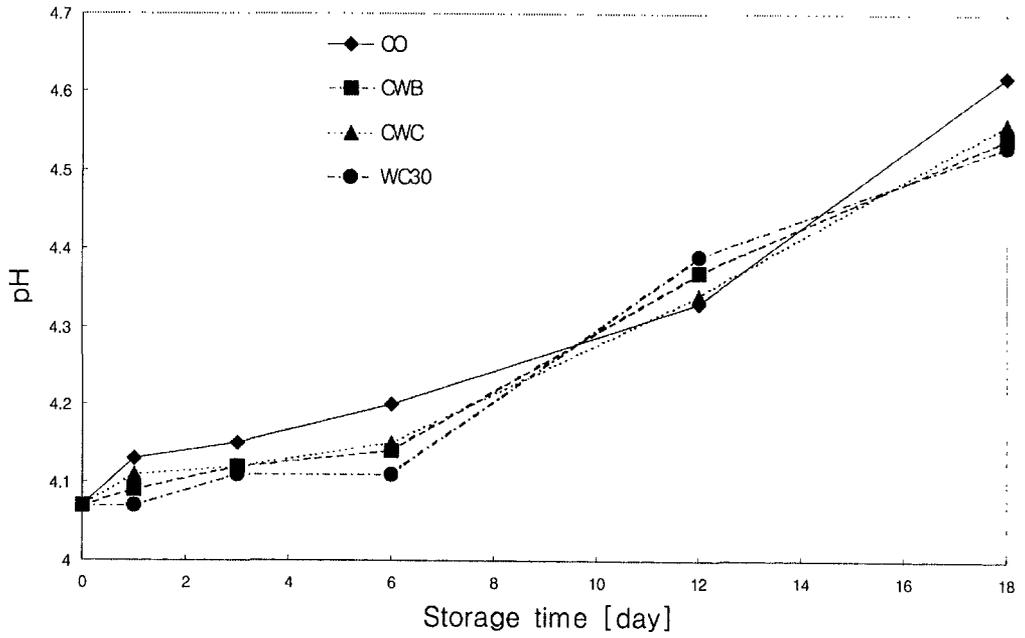


Figure 5. pH change of tomato packaged with various film at 20 °C

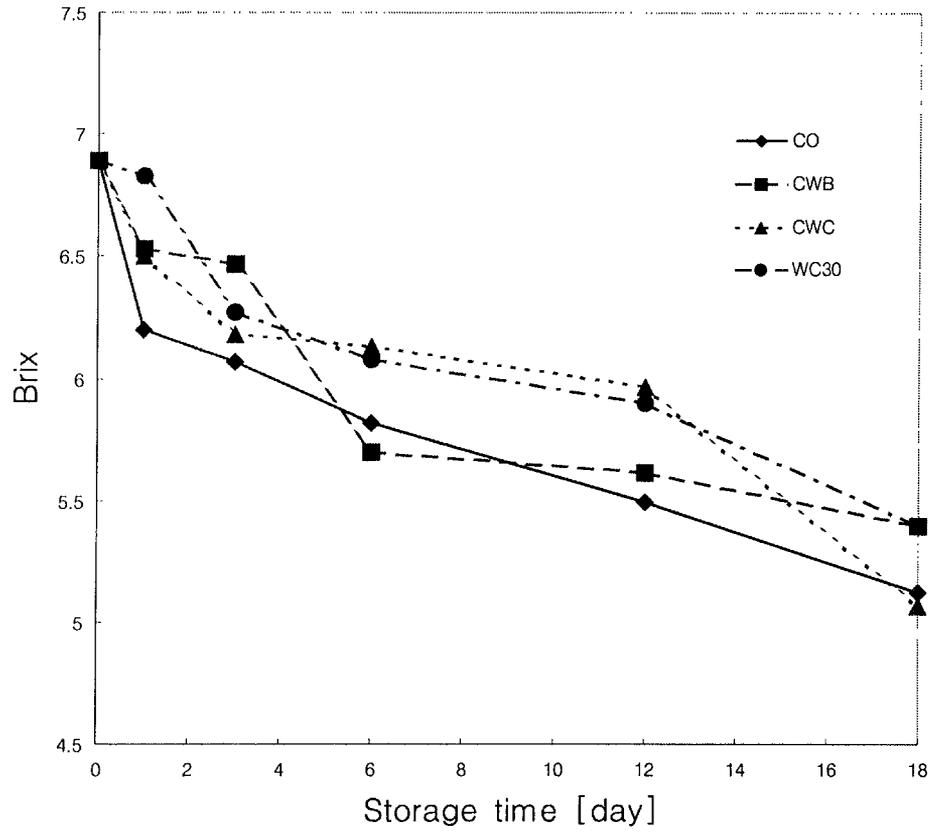


Figure 6. Soluble solid change of tomato packaged with various film at 20 °C

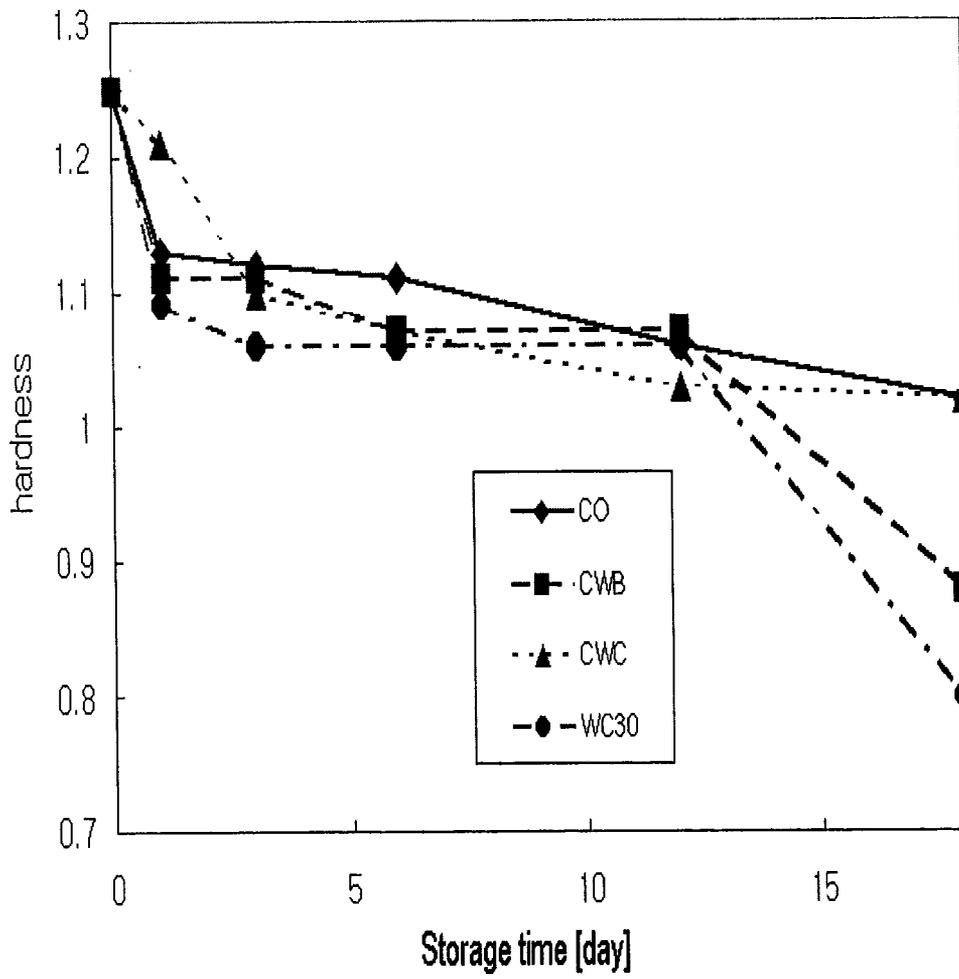


Figure 7. Hardness change of tomato packaged with various film at 20 °C

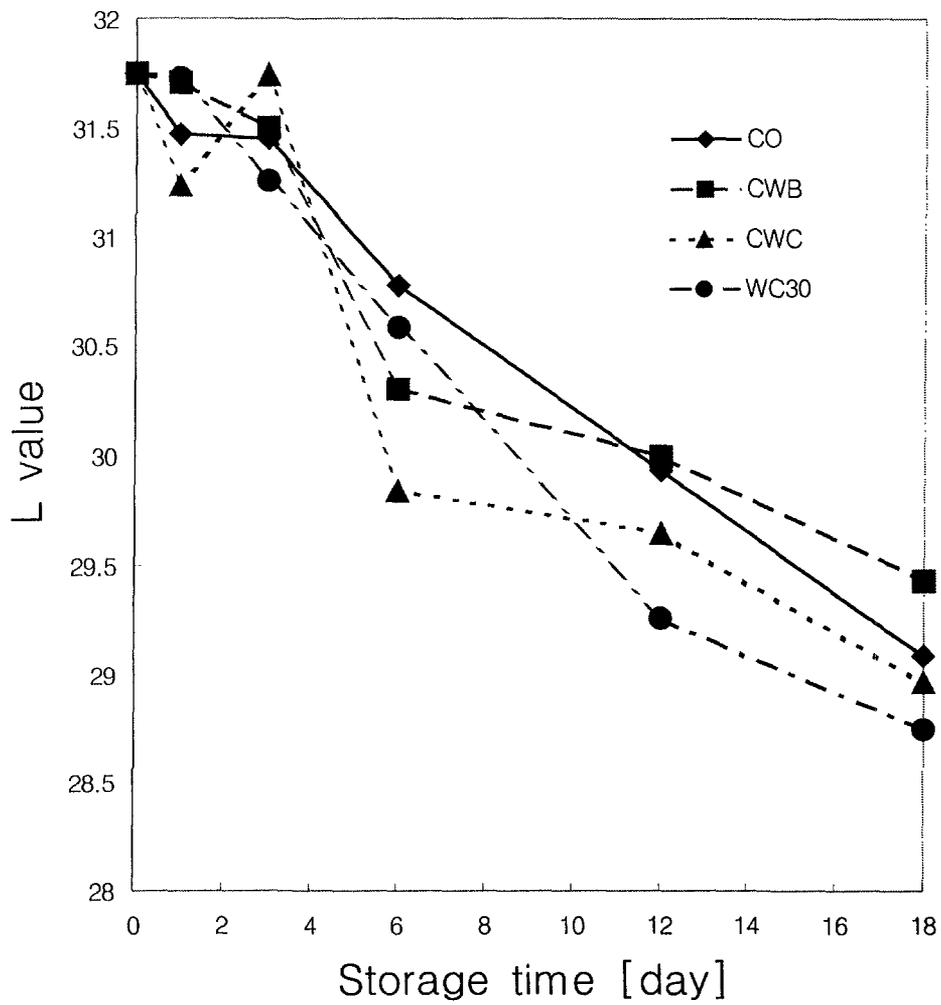


Figure 8. Hunter L value change of tomato packaged with various film at 20 °C

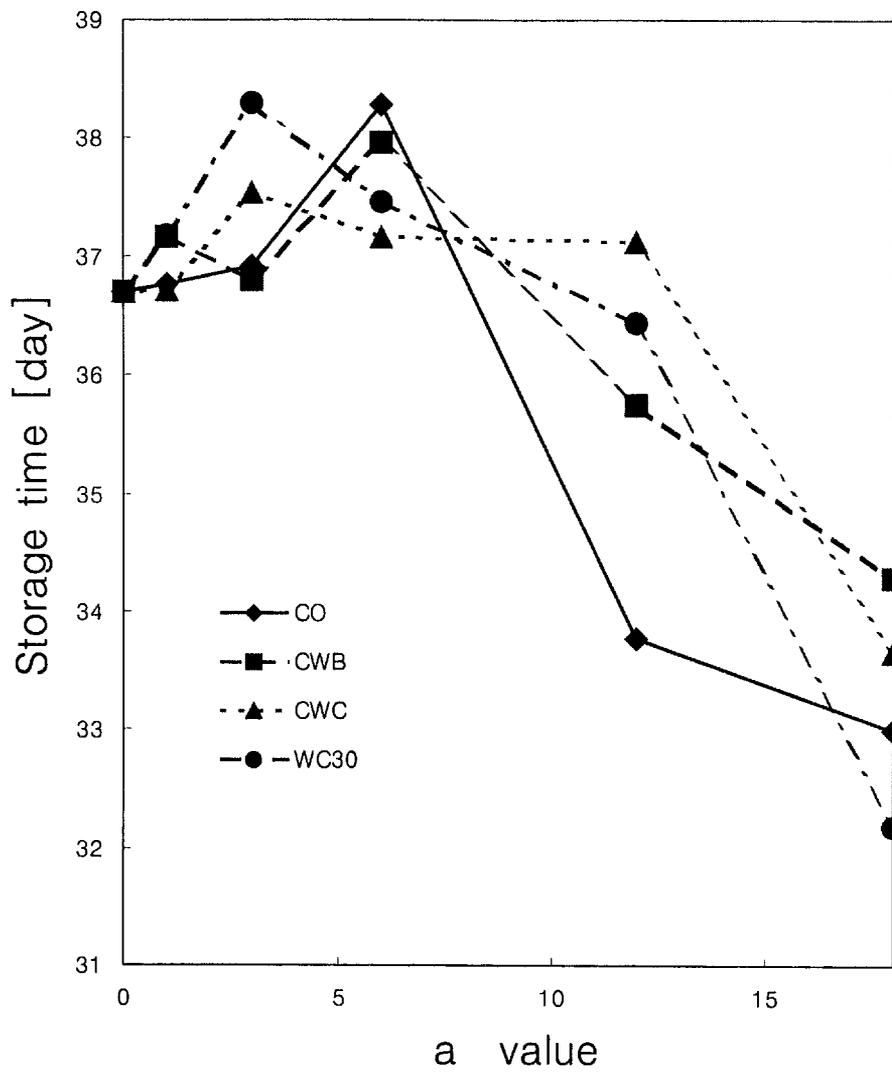


Figure 9. Hunter a value change of tomato packaged with various film at 20 °C

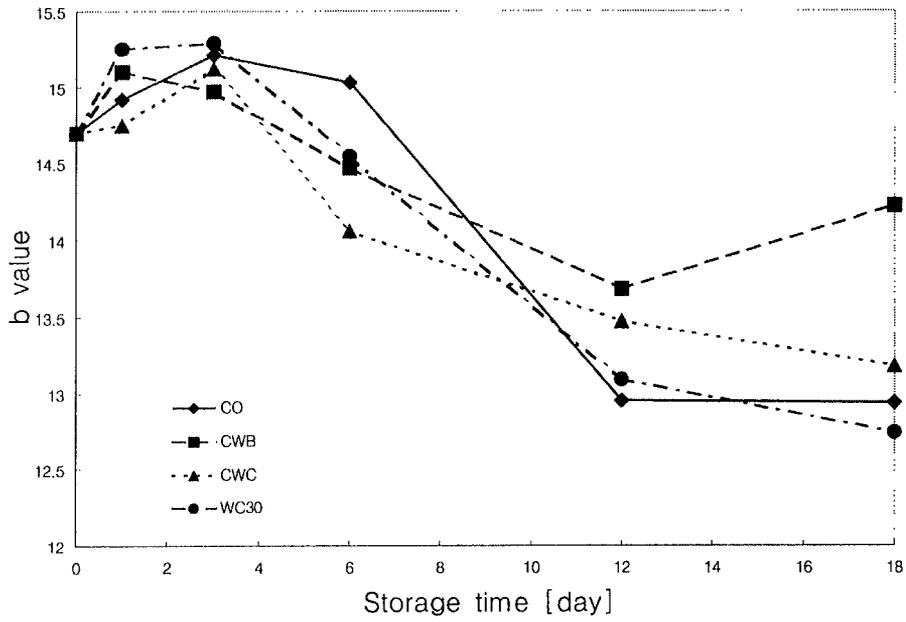


Figure 10. Hunter b value change of tomato packaged with various film at 20 °C

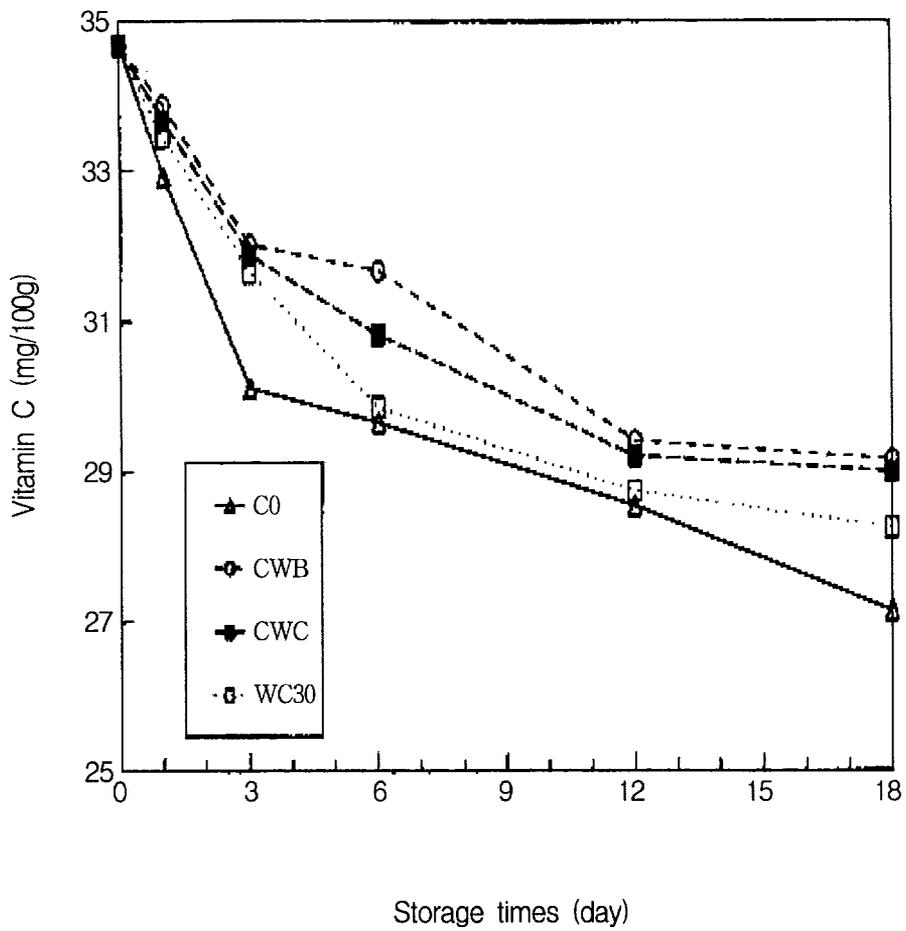


Figure 11. Vitamine C change of tomato packaged with various film at 20 °C

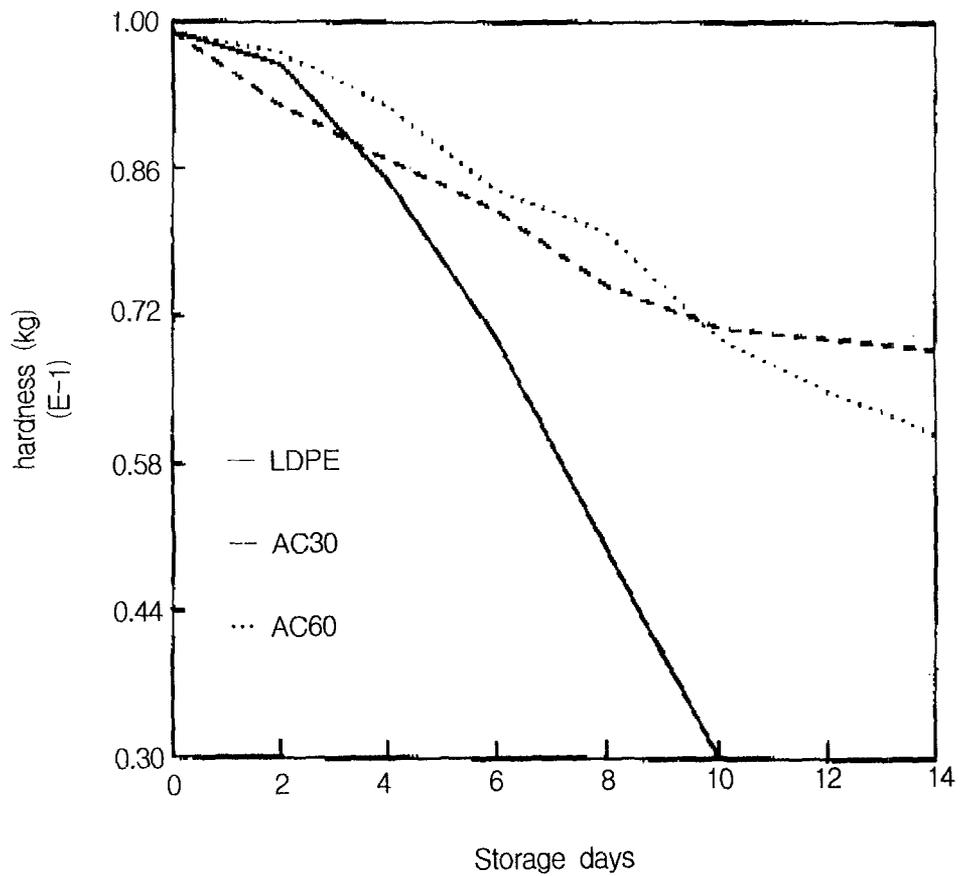


Figure 12. Hardness change of Enoki mushroom packaged with various film at 20 °C

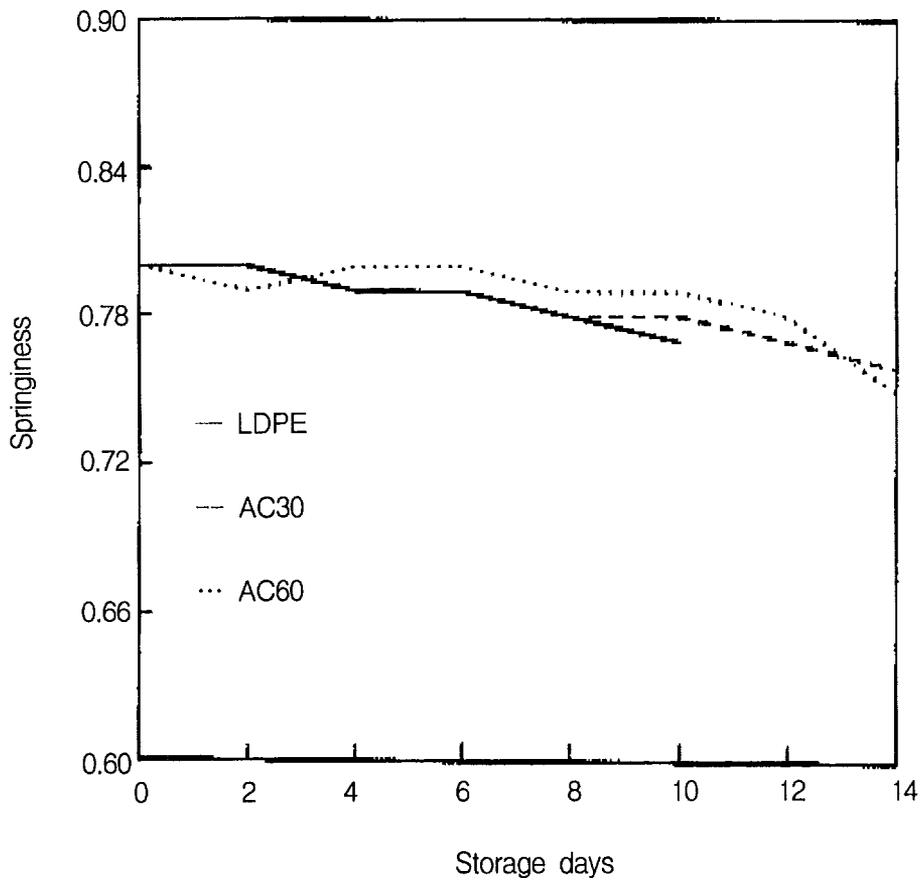


Figure 13. Springiness change of Enoki mushroom packaged with various film at 20 °C

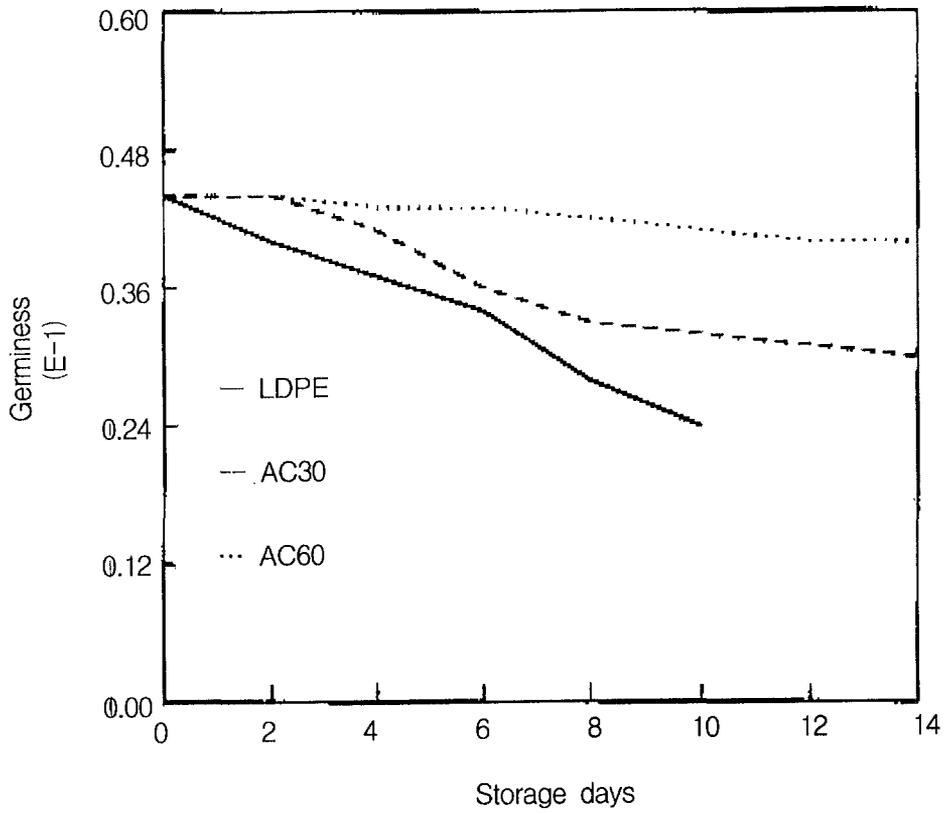


Figure 14. Germiness change of Enoki mushroom packaged with various film at 20 °C

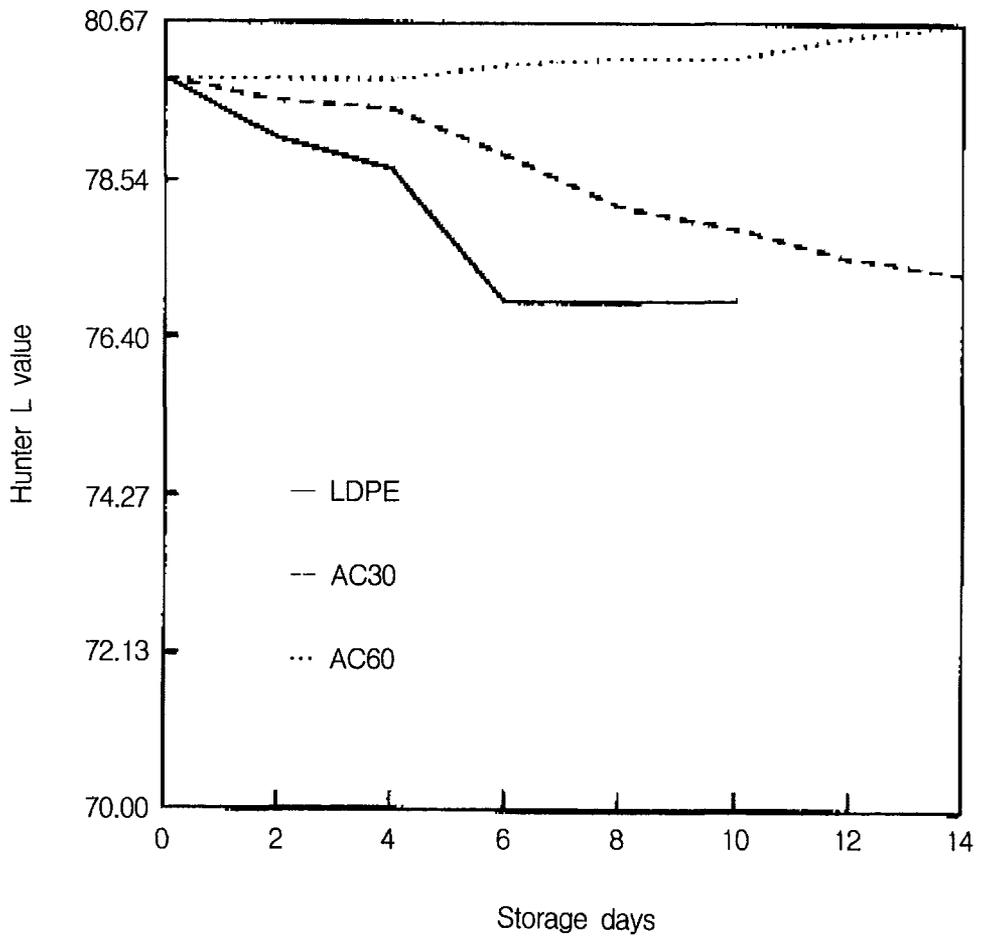


Figure 15. Hunter L value change of Enoki mushroom packaged with various film at 20 °C



Figure 16. Compare the WC30 film with the custom packaging film for the Enoki Mushroom

## 결과 및 고찰

### 토마토

Fig. 1에서 11까지 토마토가 여러 포장재내에서 변하는 품질을 일별로 조사하여 도식화하였다. Fig. 1에 보인 무게 감소율은 CWC30과 CWB가 가장 적었고 Fig. 2와 Fig. 3에서 보인 CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 변화 역시 CWC30과 CWB가 가장 컸다. 산도(Fig. 4)와 pH(Fig. 5)는 별로 차이가 없었으나 당도는 CWC30과 CWB가 좋았다. 경도(Fig. 7)는 CWC30과 CWB가 18일째 가장 낮았고, Hunter L(Fig. 8), Hunter a(Fig. 9) 및 Hunter b(Fig. 10)모두 CWB가 가장 좋았다. 비타민 C함량(Fig. 11)도 CWB가 가장 좋아서 키토산과 은처리 세라믹을 함유한 필름이 가장 좋은 결과를 보였다.

### 팽이버섯에 대한 선도유지시험결과

팽이버섯은 탄력성이 유지되면 거의 모든 품질이 유지되므로 강도(Fig. 12), 탄력성(Fig. 13), 감칠성(Fig. 14) 그리고 명도(Fig. 15)를 조사하였다.

팽이버섯의 경도는 30미크론 두께의 은처리세라믹 2% 함유 LDPE필름속에서 가장 좋았으며(Fig. 12), 특히 이 필름속에 있는 팽이버섯은 그 생생한 정도가 2주일간이나 그대로 유지된 반면에 LDPE만으로 된 필름속에 있던 버섯은 완전히 썩어있었다. 탄력성 또한 2주일이나 상온에서 유지되었는데 LDPE만으로 된 필름내에 있던 팽이버섯은 녹아있었다.(Fig. 13) 감칠성 역시 AC30로 명명된 30미크론 두께의 은처리세라믹 2%함유 LDPE필름이 월등히 좋았다.(Fig. 14) 명도 역시 AC30이 가장 좋아서 팽이버섯의 윤기가 훨씬 좋아지는 것을 알 수 있었다.(Fig. 15)

이상에서 살펴본 바와 같이 은처리 세라믹 2%를 함유한 포장재의 특성이, 탄력성과 강도 그리고 명도면에서 모두 뛰어난 것을 확인하였다. 이 결과를 바탕으로, 시중에 유통되고 있는 포장재와 AC30 필름으로 팽이버섯을 상온에서 2주동안 보관하고, 그 상태를 비교한 사진을 Fig. 16에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 시판되고있는 포장재에 보관된 팽이버섯은 변색되고, 생생한 정도가 떨어짐을 볼 수 있는 반면에, 세라믹을 2% 함유한 필름으로 만든 포장재에 보관된 팽이버섯은 아직 변색이 진행되지 않았으며, 생생한 정도가 계속해서 유지됨을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] S.H. Cho, D.S. Lee, S.D. Lee, N.G. Kim and J.S. Ryu, "Originals : Modified Atmosphere Packaging for Keeping Freshness of Enoki Mushroom ( Flammulina velutipes )", J. Kor. Soc. Food Sci. & Nutrition, 27/6, pp. 1137~1142(1998)
- [2] G.T. Jung, G.J. Lee, J. Ryu, J.S. Na and I.O. Ju, "Effect of Packaging Methods on the Shelf-life of Tomato", Kor. Soc. Post-harv. Sci. & Techn., 2/1, pp. 147~154(1995)
- [3] K.D. Moon, C.H. Lee, J.K. Kim and T.H. Sohn, "Storage of Tomatoes by Polyethylene Film Packaging and CO<sub>2</sub> Treatment", Kor. J. Food Soc. & Tech., 24/6, pp. 603(1992)
- [4] T.H. Sohn, S.H. Cheon, S.W. chio and K.D. Moon, "Changes of Flavor Component in Tomato Fruits during Subatmospheric Pressure Storage", Arg. Chem. & Biotech., 31/3, pp.298~307(1988)

### 제 3 절 은처리 세라믹과 키틴을 첨가한 LDPE 필름을 이 용한 딸기의 저장

#### 서 론

딸기는 당과 산이 잘 조화되어 맛이 좋고 향기가 풍부하여 우리나라에서는 생과로 많이 이용되며 빵을 주식으로 하는 나라에서는 잼 등 가공식품으로도 제조된다. 아울러 비타민 C가 다량 함유되어 있고 당분과 유기산이 적당히 함유되어 영양적으로도 가치가 크다. 그러나 딸기는 저장성, 수송성이 극히 약하기 때문에 원거리 수송과 장기간의 저장은 어렵다. 따라서 딸기를 오래 보관하려면 저온 저장, CA 저장, 화학처리, MA 저장 등이 고려되어 오고 있다. 딸기는 저온 장해에 영향을 받지 않고 저장기간이 짧으며 상대적으로 부패성이 높은 편이다. 단기 저장이라도 신선한 딸기의 저장은 상하기 쉽기 때문에 하지 않는 게 좋고 시장으로 운송해야 하기 때문에 수확 후 1~6일 정도 보관을 해야 하기도 한다.

Gormley등[1]은 유럽에서 유통되고 있는 딸기 품종들을 3℃에서 5일 동안 저장하면서 품질을 조사하였는데 딸기 향은 저장기간동안 변화하였으나 5일 저장 후에도 섭취할 수 있었으며 화학성분의 변화도 별로 없었다고 했다. Kenny[2]에 의하면 여러 가지 품종의 딸기를 저온 저장한 결과 2℃와 5℃에서는 별 차이가 나지 않았고 10℃에서보다 더 저장기간이 길었다. 아울러 PVC 필름을 이용해 저장했을 때 저장 중 무게 손실을 상당히 줄일 수 있었으며 수확시기를 초반과 중반사이로 정하고 예냉을 하는 것이 좋다고 하였다. 이렇듯 저온 저장이 딸기의 장기 저장에 지대한 역할을 하고 있으나 충분치 않다. 따라서 딸기를 저장하려면 저온과 함께 포장재 등 다른 저장수단을 이용해야 효과적이다. Mohmed 등[3]은 딸기를 플라스틱 punnet에 포장한 후 0℃에서는 14일, 5℃에서는 6일까지 저장이 가능하였다고 했는데, 다른 과채류와 마찬가지로 딸기를 저장온도 외에도 상대습도 및 포장이 장기저장에 중요

한 필요 요소임을 알 수 있다. Wang 등[4]에 의하면 PE 백에 딸기를 담아 -3℃에 저장할 경우 부패와 위조를 막을 수 있으며 딸기의 단단함과 장기저장을 위해서는 저온저장과 아울러 포장재를 이용하는 것이 훨씬 효과적이라는 것을 알 수 있다.

최근 들어 장기저장에 키토산과 같은 생고분자등 기능성 물질을 직접 과채류에 이용하여 저장기간을 연장시키려는 시도가 되고 있다. ElGhaouth등[5]은 딸기를 부패균인 *Botrytis cinerea*와 *Rhizopus stolonifer*를 접종시켜 이것에 Chitosan 용액을 10ppm은 15mg/ml로 처리하여 13℃에서 14일간 조사한 결과 이들 부패균들이 Chitosan의 도포에 의해 현저히 감소되었다고 보고하였다. Chen 등[6]은 1% chitin 용액을 딸기에 처리하여 저온 (4-8℃)에서 저장했을 때 비타민 C가 더 많이 잔존했으며 미생물의 성장에 저해 효과가 있었다고 보고했다. 또한 포장재와 더불어 기능성물질을 이용하는 시도를 한 연구로 Chandler와 Douglas 딸기를 예냉한 뒤 LDPE 백에 CO<sub>2</sub> 처리하거나 CO<sub>2</sub> 처리하지 않고 저온 저장하여 무게 손실과 부패를 막고 경도가 좋은 딸기는 11일간 저장할 수 있었는데 유감스럽게도 이때 과실의 숙성에 영향을 주는 ethylene absorber의 효과를 나타내지 않았다고 Picon 등[7]은 보고했다.

현재 미국등 선진국가에서는 주로 딸기를 프라스틱필름이 아닌 플라스틱용기를 이용하여 유통 판매하고 있다. Miller와 Spalding[8]에 의하면 basket의 종류에 따라 딸기의 찰과상이 달라진다고 했는데 1핀트짜리 plastic mesh(바구니)에 딸기를 포장하는 것이 발포성 폴리스티렌 상자(EPS;Expanded polystyrene foam)에 저장한 것보다 약간 더 찰과상이 발생했다고 한다.

최근 포장을 이용하거나 소위 기능성 물질이라고 불리는 화학물질, 즉 키토산이나 세라믹 등을 고분자 물질과 섞어 제조된 포장재를 이용하는 연구들이 시도되고 있다. 보고[9]가 된 뒤 강과 김[10]은 이를 이용 포장 필름을 제조하여 이 포장재의 특성을 보고한바 있다. 그 뒤 김 등[11]은 은처리 세라믹을 PE필름에 넣어 백을 제조한 뒤 김치포장재로 이용하는 실험에서 김치가 부풀지 않고 맛이 좋게 되었

다고 보고했다. 또한 세라믹을 LDPE 필름에 섞어 제조된 포장재를 이용하여 팥이 버섯을 저장한 결과 기존의 LDPE 필름보다 더 좋은 결과가 보고되기도 했다.[12]

본 연구에서는 과일 신선도를 유지하면서, 항균력을 가진 필름을 제조하기 위하여, 은처리 세라믹과 키틴을 LDPE 필름에 혼합하고, 그 특성을 파악하기 위하여 필름으로 과채류를 담을 수 있는 봉지형 포장재를 만들어, 딸기를 대상으로 저장기간 동안의 품질특성을 조사하였다.

#### 재료 및 실험방법

본 실험에 사용된 딸기(보고: *Fragaria grandiflora* EHRE.)는 전남 담양의 한 재배농가에서 아침 일찍 수확하여 시료로 사용하였다.

딸기는 폴리스틸렌 트레이(20×13×3cm)에 각각 250±10g씩 담은 후 봉투형태로 제작한 포장재에 넣어 밀봉하였다. 이때 사용한 포장재는 본 연구진이 새로 개발한 Polyethylene을 기질로 3% 은처리 ceramic과 0.1% 키틴을 첨가한 CWC(두께 30μm) 필름과 3% 은처리 ceramic만 첨가한 WC30(두께 30μm) 필름을 이용하였으며 대조구로 CO(polyethylene; 두께 30μm)를 사용했다. 저장조건은 상온 저장중 품질의 변화를 관찰하고자 포장된 딸기는 20±1℃로 유지되는 저장고에 5일간 저장하면서 매일 시료를 취하여 분석하였다

포장내 기체조성은 GC를 이용하여 김 등[13]의 방법에 따라 분석하였다. 즉 GC 칼럼은 carbosieve S-II(80/100 mesh, Supelco, USA), 검출기는 TCD, carrier gas로는 He을 사용하였다. 칼럼의 온도를 35℃에서 6분간 유지시킨 다음 32℃/min의 속도로 가열하여 225℃로 6분간 유지시켰다. 주입부의 온도는 35℃, 검출기의 온도는 250℃로 고정시킨 상태에서 측정했다. Gastight syringe를 사용하여 각 시료에서 채취한 기체를 200μl씩 GC에 주입한 다음 이로부터 얻은 chromatogram으로 기체 조성을 분석하였다. 표준 가스조성은 산소, 질소, 이산화탄소, 일산화탄소를 함유하는 calibration gas(Supelco, USA)를 이용하였다. 표준 가스의 머무름 시간과 비교

하여 각각의 기체를 동정하고 이들의 chromatogram의 면적비를 기체조성으로 나타냈다.

#### 무게변화율

저장 중 일정간격으로 중량을 측정하여 저장 초기중량에 대한 중량감소 정도를 측정하였으며 다음 식을 이용하였다.

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

$W_i$ 는 저장 초기의 중량,  $W_t$ 는 일정기간 저장한 후의 중량이다.

#### 산도, PH 및 Slouble Solid(S.S) 측정

산도와 PH, 당도는 AOAC법[14]에 의해 측정하였다. 즉, 포장된 딸기 일정량을 분쇄기(삼성 후드믹서 CR-581W)로 2분간 마쇄후 whatman 여과지 No.2로 여과하여 다음 분석에 이용하였다. 여과액 20ml를 취하여 pH meter로 pH를 측정하였고, 산도는 0.05N NaOH로 pH 8.0이 될 때까지 적정한 후 소비된 NaOH의 양을 젯산으로 환산하여 표시하였다. S.S는 refractometer (ATAGO, Type pR-1, JAPAN)을 이용하여 측정하였다.

#### 비타민 C의 측정

비타민 C는 HPLC(JASCO, JAPAN)를 이용하여 식품공전의 방법[15]을 변형시켜 정량하였다. 즉 딸기 10g에 5% citric acid용액 10ml를 첨가하여 마쇄한 후 여과하여 시료로 사용했다. 이때 사용된 칼럼은  $\mu$ -Bomdapak C18(Waters, USA), 이동상은 0.05M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/actonitrile (60:40), 유속은 1.0ml/min, 검출 파장은 254nm였다. 표준품으로 사용한 ascorbic acid(Junsei Chemical Co, JAPAN)는 특급 시약을 사용했으며 표준품의 chromatogram과 비교하여 정량 하였다.

## 경도의 변화

딸기의 경도는 Texture analyser(TA-XT2, Stable Micro Systems, Haslemere, England)를 이용하여 측정하였다[16]. 이때 사용된 probe의 지름은 6mm였으며, test speed는 0.5mm/s, 시료 표면에서부터 probe가 이동한 거리는 3mm였다.

## 관능검사

관능검사는 7점 척도법[17]을 이용하여 전남대학교 식품공학과 대학원생 및 학부생을 대상으로하여 본 실험의 취지를 설명하고 훈련을 시켜 그중 7명의 관능검사요원을 선발하여 관능검사를 실시하였다. 검사항목은 표면의 광택, 신선도, 향기, 곰팡이 생성율, 흑적화 정도 그리고 상품적 가치를 나타내는 종합적 품질을 평가했다.

## 결과 및 고찰

### 포장내의 기체조성

대조구인 LDPE 필름보다 CWC와 WC30이 포장내의 CO<sub>2</sub>의 농도가 20℃에서 5일동안 저장하는 동안 더 높았다. 포장재 내에서 CO<sub>2</sub>의 농도의 증가는 하루가 지난 뒤 급격히 증가했다. 5일까지 저장하는 동안 서서히 증가를 보였다. 한편 산소의 농도는 대조구인 LDPE 필름보다 CWC와 WC30에서 저장 기간동안 더 낮은 값을 나타냈으며 이 역시 저장 1일 이후에는 감소가 서서히 일어났다. 그러나 하루 저장할 때까지 CWC와 WC30내의 산소 농도는 거의 비슷하게 감소했는데 그 뒤 WC30은 CWC보다 훨씬 감소량이 적었다.

### 무게 및 경도변화

딸기를 20℃에서 5일간 저장하는 동안 무게와 경도의 변화를 살펴보았다. 딸기의 수분감소로 야기되는 무게 감소는 저장기간 중 서서히 감소했는데 대조구가 4일째까지 가장 적게 감소했는데 5일째는 WC30이 가장 적게 나타났다. 저장기간 중

계속적으로 CWC가 무게가 가장 컸다. 저장 중 딸기의 경도의 변화는 전체적으로 개체간의 오차가 컸으나 약간 감소하는 경향으로 나타났고 5일간 저장하는 동안 WC30이 가장 경도가 높았고 대조구인 LDPE에 포장한 딸기의 경도가 가장 낮은 값을 나타냈다.

#### 산도와 pH의 변화

저장 기간중 산도의 변화에 있어서 평균값은 차이가 약간 있으나 이는 개체간의 차이에 의한 것으로 여겨지고 변화의 양상은 일정하지 않았다. pH의 변화는 1일 저장 후 약간 증가하다가 5일 저장기간 동안 거의 변화가 없었다. 이렇게 pH와 산도의 변화가 같은 경향으로 나타나지 않은 것은 좀더 많은 개체로 조사하여 앞으로 규명해야 할 것으로 사료된다.

#### 당도와 비타민 C 함량의 변화

딸기를 20°C 저장 중 당도와 비타민 C를 계속해서 측정된 결과, 시료인 딸기의 초기 당도는 약 10 Brix였는데 저장기간 동안 딸기의 당도는 거의 변화가 없었으며 또한 포장재간의 차이도 거의 나타나지 않았다. 딸기 저장 중 비타민 C의 변화는 저장 2일까지 급격한 감소로 2/3가 파괴되어 약 46mg/100g이었던 것이 약 15mg/100g으로 감소했다. 그 뒤 5일간 저장하는 동안 약간 감소하는 경향을 나타냈다. 비타민 C는 anthocyan이 분해 될 경우 항산화에 관여하여 분해 감소된다[18]고 하였으며 박[19]은 저장 1일 후 anthocyanin이 급격히 감소한다고 보고한 점으로 보아 anthocyan의 감소에 관여하여 같이 감소한 것으로 사료된다. 딸기에 있어서 중요한 성분의 하나인 비타민 C는 20°C 저장에서 2일만에 많은 양이 파괴되는 것을 알 수 있었으나 본 실험에서 사용된 포장재들 간의 차이는 거의 없었다.

#### 색도의 변화

딸기 품질에 있어서 소비자들에게 가장 직접적으로 영향을 미치는 것이 딸기의 색이다. 20°C 포장된 딸기의 저장 색도의 변화를 측정하였다. 명도를 나타내는 L값

은 저장기간 중 전체적으로 감소했는데 WC30이 저장기간 5일동안 계속적으로 가장 높은 값을 나타냈으며 대조구가 가장 낮은 값을 나타냈다. L값의 감소는 딸기의 흑적화로 인하여 나타난 것으로 생각된다. 박[19]의 보고에서도 딸기의 저장 중 계속적으로 L값이 감소했다고 했으며, 딸기가 저장 중 선홍색을 잃어 가면서 점차 붉은 색으로 변했다고 하였다. 적색도를 나타내는 a값은 저장기간 동안에 감소하는 경향을 나타냈는데 후반부의 감소는 딸기 표면의 물러짐과 곰팡이의 발생에 의한 것으로 여겨진다. b값 역시 큰 변화는 없었으나 전반적으로 저장 1일 후 약간 감소하였으며 특히 CO에서는 저장 4일 후에 다시 감소했다.

#### 관능검사

딸기표면 광택과 신선도에서 WC30이 가장 좋았고 CO가 가장 좋지 않았으며 냄새에 있어서는 CWC와 WC30은 큰 차이는 없었으나 CO보다 훨씬 좋은 값을 나타냈다. 또한, 흑적화와 곰팡이의 발생정도에서도 WC30이 가장 적게 나타났으며 CO가 가장 많이 나타났다. 따라서, 관능 검사결과 전반적으로 WC30이 가장 좋은 결과를 나타냈고 대조구인 CO가 가장 나쁜 결과를 나타냈다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 딸기의 포장 저장에 있어서 기능성 소재인 은처리 ceramic만을 첨가한 포장재인 WC30이 키틴과 세라믹을 첨가한 포장재 보다 우수했으며 대조구인 CO가 가장 좋지 않았다.

#### 결 론

딸기의 저장기간을 연장하기 위한 방안으로 기능성 포장재를 개발하고자 기능성 세라믹을 LDPE에 첨가하여 플라스틱 필름을 제조하였다. 제조된 필름으로 딸기를 포장하여 20℃에서 저장하면서 딸기의 품질 변화를 조사하였다. 품질변화조사를 위해 포장재 기체의 조성, 무게감소율, 경도, 당도, pH, 산도, 비타민 C, 색도 및 관능검사를 실시하였다. 포장내 기체조성은 대조구인 LDPE보다 CWC와 WC30내의

CO<sub>2</sub>함량이 저장기간 동안 높게 유지되었다. 저장기간 중 무게변화는 5일째 저장성 WC30이 가장 작게 나타났고, CWC가 가장 높았으며 경도는 WC30에 저장한 딸기가 가장 높게 유지되었고, 대조구인 LDPE에 있는 시료가 가장 낮게 나타났다. 딸기 저장 중 pH의 변화는 1일 저장 후 약간 증가하다가 그후 거의 변화가 없었다. 당도는 저장기간 중 거의 변화가 없었으며 비타민 C는 2일째까지 급격한 감소를 나타내다 그후 거의 변화가 없었고 포장재간 차이는 보이지 않았다. 색도는 명도의 L 값이 WC30에서 가장 높게 나타나 흑적화가 적게 나타나 다른 시료에 비해 좋게 나타났다. 관능검사에서 전체적으로 WC30이 가장 좋은 점수가 나와 기존의 LDPE나 CWC보다도 WC30이 딸기 포장재에서 우수한 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Gormley, T.R, D. O'Bohling, H. Christensen, P.E. Crochon, M. Plaza, J.L-de-laa, Hoehn, E. Mallet, D. Rosaati, P. and Stanley, R. (1998). *Falvour, firmness and composition of chilled strawberries - an interlaboratory study.* Lebensmittel Wissen- schaft and Technologie, 21(1), 25-28.
- [2] Kenny, T.A.(1979). *Studies on procooling of soft fruit. I. Strawberries.* Irish J. Food Sci. Tech, 3(1), 19-31.
- [3] Mohamed, E.S, EI Zalaaki, E.M. and AboBakr, T.M. (1998). *Effect of cold storage on the quality of Tiogaa strawberry.* Alexandria J. Agri. Res. 31(3), 171-182
- [4] Wang, H.G, Gemma, H and Oogaki, C. (1998). *Physiological characteristics and keeping quality of strawberry and kiwifruit during chilled storage.* J. Japanese Society for Cold Preserv.Food. 14(1), 8-14
- [5] El, Ghaouth A, Arul, J Grenier, J. and Asselin, A.(1992). *Antifungal activity fo chitosan on two postharvest pathogens of strawberry fruits.*

Phytopathology, 82(4), 398-402

- [6] Chen, A.H, Sun, M and Li, K.P. (1994). Effects of chitin on superoxide dismutase activity and vitamin C content of strawberries during storage. Food Science, 7. 65-67
- [7] Picon, A Martinz, Javega JM, Cuquerella, J, Rio, MA del and Navarro, P. (1993) Effects of precooling, packaging film, modified atmosphere and ethylene absorber on the quality of refrigerated Chandler and Douglas strawberries. Food chemistry, 48(2), 189-193
- [8] Miller, W.R. and Spalding, D.H. 1987. Strawberry condition at the market place as influenced by type of packaging. Citrus and Vegetable Magazine, 51(3), 58-60
- [9] 박찬영, 선홍석(1997) 역침정석 구조 세라믹 분말에 의한 길항 미생물 성장 촉진, 한국화학공학회지
- [10] 강용구, 박찬영(1997) 기능성 세라믹 입자 충전이 포장 필름의 기계적 강도, 광투과도 및 열안정성에 미치는 영향, 한국화학공학회지
- [11] 김종대, 박찬영, 은종방(1996) Silver 처리한 Ceramic을 첨가한 PE film으로 포장된 김치 저장성, 농업과학기술연구, 31, 87-93.
- [12] Eun, Jong-Bang, Kim, Jong-Dae and Park, Chan-Young(1997) Storage effect of LDPE film embedded with silver-coated ceramic in Enoki mushroom. Seventh International Controlled Atmosphere Research Conference Abstract #141a, Univ. of California, Davis, CA, USA.
- [13] 김윤지, 홍석인, 박노현, 정태인. 1994. 포장재질이 김치의 품질변화에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 26(1), 62~67.
- [14] AOAC(1990) Official Methods of Analysis, Fruit and Fruit products. Acidity(titratable) of fruit products. pp. 420~421.

- [15] 보건사회부. 1994. 식품공전. 보건사회부. pp. 787~791
- [16] Stable Micro Systems. 1994. TA. XT2 User manual. Stable Micro System.
- [17] 김광옥, 이영춘. 1991. 식품의 관능검사. 학연사. pp. 149~165.
- [18] Hooper, F.C. and Ayres, A.D. (1950) Biochemistry of the flavonoids, J. Sci Food Agric, 1. 5-9.
- [19] 박인경(1994) 딸기의 품질평가에 관한 연구, 효성여자대학교 대학원 석사학위 논문.

## 제 4 절 포장용 다층필름을 이용한 배 “신고” 저온저장시 품질 변화

### 서 론

우리 나라에서는 일반적으로 PVC랩과 LDPE랩을 과일용 포장재로 이용하며, 배와 사과는 주로 LDPE필름에 포장하여 저온에서 저장한다. 외국에서는 유통구조가 우리 나라와는 달리 대형 편의점이나 백화점에서 그 업체가 소진시킬 수 있는 분량을 직접 농장에서 구입하거나, 강제로 조정된 저장환경(Controlled Atmospheric Storage, CA 환경)에서 저장되어 수입된 수입 농산물을, 역시 CA환경에서 저장하므로 필름을 이용한 MA포장은 거의 사용되지 않고 있다. 따라서 본 실험에서는 우리 나라 일반 백화점이나 할인점에서 사용되고 있는 일반 랩 필름과 LDPE필름을 대조 구로 하여 개발 필름의 신선도 유지 능력을 비교 평가하였다. 먼저 일반 랩, LDPE필름, LDPE수지에 항균세라믹을 혼합하여 단층으로 개발되었던, WC30필름, 그리고 기체투과가 아주 낮으면서 각각 충전제가 다른 FCA(은으로 처리된 30 미크론 크기의 생리 활성 세라믹 분말 함유 필름이 가장 안쪽에 있고 그 바깥 양쪽에 LDPE필름이 겹쳐있는 3중 필름), FCG(은으로 처리하지 않은 30 미크론 크기의 생리 활성 세라믹 분말을 함유한 필름이 가장 안쪽에 있고 그 바깥 양쪽에 LDPE필

름이 겹쳐있는 3중 필름), FPT(500 나노미터 크기의 미세 세라믹이 가장 안쪽에 있고 그 바깥 양쪽에 LDPE필름이 겹쳐있는 3중 필름) 필름 3종류를 사용하여 배 “신고” 포장 시 신선도 유지 능 변화를 비교하였다.

현재 국내에서 재배되고 있는 배는 중만생종인 “신고”가 전체 재배면적의 70% 이상을 차지하고 있는 대표적인 품종이다. 10월초에 수확하는 신고는 대부분이 저장 후 출하되고 있으며 과실의 신선도를 장기간 유지하기 위한 저장기술 및 연구는 많이 이루어져 왔으나 저장고에서 출하 후의 온, 습도 변화에 따른 급속한 품질저하에 대한 연구 및 유통 과정중의 품질 유지를 위한 대책의 검토는 거의 이루어져 있지 않으며 앞으로 해결되어야 할 중요한 과제이다. 소비단계에서 과실의 품질은 수확 당시 과실의 성숙도, 수확 후 저장 환경, 그리고 최종적으로 유통 과정 중 관리방법에 의하여 결정된다. 저장 및 유통 과정에 있어서 과실의 품질을 결정하는 주요 요인인 과실의 경도 및 당 함량의 감소는 온도와 공기조성의 영향을 크게 받게 된다. 현재 국내에서는 과실의 수확 후 관리기술은 저온저장 수준에 머물고 있는 실정이다. 그러나 유통과정에서의 환경조절은 저온저장 못지 않게 과실의 품질 유지를 위하여 중요하다. 본 연구에서는 이 같은 문제점을 해결할 목적으로 저장 후 유통 과정 중 발생하는 과실의 급격한 생리적 변화를 지연 및 억제시키기 위한 포장재의 개발을 위하여 식물의 생리활성을 촉진시키고 항균능력을 가지고 있는 세라믹(Kim 등, 1997; Kim 등, 1998)을 폴리에틸렌 필름에 충전시켜 필름의 기체 투과도를 조절한 3종류(FCA, FPT, FCG)의 필름포장재를 개발하여 “신고” 배의 유통 중 품질에 미치는 영향을 알아보았다.

#### 재료 및 실험방법

본 실험에서 사용한 배는 평균 과중 597g내외의 신고를 저온저장 90일 후 출하하여 가상적 유통조건하에서의 저장성을 검토하기 위하여 10℃에서 저장하였다. 저장에 이용된 각 필름은 가로 26cm×세로24cm로 절단하여 표면적이 같은 봉지로

만들고, 봉지당 배를 1과씩 넣은 후 열접착기를 이용하여 완전 밀봉하였다. 가스 채취를 위하여 septa를 필름의 중간에 부착하였다. 필름 종류는 저밀도 폴리에틸렌 필름(LDPE) 두께 45 $\mu$ m와 LDPE수지에 식물의 생리활성을 촉진시키고 항균능력을 가지고 있는 항균세라믹 (Kim 등, 1997; Kim 등, 1998)을 3wt% 혼합하고, 혼합된 마스터배치를 Blown type의 필름압출기를 사용하여 제조한 두께 35 $\mu$ m의 단층필름 WC30필름과 Blown Type 압출기를 사용 표면층과 내부층에 LDPE 필름을 각각 20 $\mu$ m의 두께로 제조하고, 중간층에 LDPE수지에 항균세라믹 2wt%을 충전시켜 20 $\mu$ m의 두께로 제조한 필름을 접착시킨 두께 60 $\mu$ m의 3층 필름 FCA필름 3종류를 사용하였다. 대조구(Control)는 필름 포장을 하지 않은 상태로 수확용 플라스틱상자에 담은 과실을 이용하였다. 필름의 가스 투과도는 American Standard Testing Method (ASTM) 1434-81 (1982)에 준하여 제작된 가스 투과도 장치를 사용하여 제작된 필름에 대한 CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 가스에 대한 가스 투과도를 Korean Standard Method (KSM) 3052방법 (1990)에 준하여 측정하였다.

저장중 과실의 품질변화는 8주간 저장하면서 필름 내 공기조성 변화와 함께 조사하였다. 저장전 과중과 저장중 과실의 중량감소는 전자저울을 이용하여 15일 간격으로 4회 측정하였다. 적정산도는 malic acid로 환산하여 표시하였다. pH는 pH meter로 측정하였으며, 각각의 당도는 굴절당도계로 측정한 가용성 고형물함량으로 정하였다. 과실의 경도는 과실의 적도면을 물성분석기 (TA-XT2, SMS, England)를 이용하여 측정하였다. 과피의 색택은 Color difference meter (Model CR-300, Minolta, Japan)를 이용하여 Hunter color의 L(밝기) a(적색도) 그리고 b(황색도) 값을 측정하였다. 색차 ( $\Delta E$ )는 입고시와 저장 기간별 차이를

$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)}$ 로 나타내었다. 에틸렌 발생량의 변화를 조사하기 위해서 1주일 간격으로 gas sample 1mL를 취하여 Gas Chromatograph (Hewlett packard, Model 5890. FID. Porapack-Q column, 100 $^{\circ}$ C oven temp, 120 $^{\circ}$ C inj. temp., 120 $^{\circ}$ C det. temp., 40mL/min. flow rate, Helium carrier gas)로 측정하였고,

CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 변화량은 Gas Chromatography(hewlett packard. model 5890. TCD. Porapack-Q column, 80°C oven temp, 120°C inj. temp., 120°C. det. temp., 40mL/min. flow rate, Helium carrier gas)를 이용하여 측정하였다.

### 결과 및 고찰

#### 필름종류별 기체조성의 변화

배는 climacteric type 과실로써 성숙함에 따라 CO<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 발생이 증가하는 것으로 알려져 있으며 유통 중 필름내의 CO<sub>2</sub> 및 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>농도의 변화는 Table 1과 같다. 필름 내 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>농도는 필름 종류에 관계없이 포장 후 유통 15일 사이가 급격히 증가하였으며 그 후 60일까지는 감소하는 경향이였다. FPT 필름 포장구는 완만히 감소하는 반면 FCA, FCG, LDPE 및 WRAP 필름 포장구는 급격히 감소하는 경향을 보였다.

CO<sub>2</sub> 농도는 FCA, FPT, LDPE 및 FCG 는 필름 포장 후 45일까지는 증가하였으며 그 후 감소하였다. 그러나 WRAP 포장은 15일 이후부터 감소하는 경향이였다. Kim 등 (1995)은 필름내 공기의 조성에 미치는 요인이 과실의 호흡량, 필름의 가스 투과도 등에 따라 달라진다고 보고하였다. 본 실험의 결과는 필름 종류별 가스투과도의 특성에 영향을 받은 것으로 생각된다 (Table 2)

Table 1. Changes in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gas of pears packed with various film(ppm)

Film \ Day	15	30	45	60
FCA	6.1	2.2	1.7	0.7
FPT	3.5	2.2	1.0	0.5
LDPE	4.5	2.3	1.3	0.6
WRAP(L-LDPE)	4.3	2.8	0.6	0.4
FCG	5.6	1.8	1.8	0.7

Table 2. Changes in CO<sub>2</sub> gas of pears packed with various film (%)

Film \ Day	15	30	45	60
FCA	3.0	3.3	4.4	2.7
FPT	3.0	3.0	3.4	2.8
LDPE	2.8	3.0	3.1	2.2
WRAP(L-LDPE)	2.8	1.9	1.6	1.3
FCG	3.6	4.2	5.2	4.1

### 과실중량 변화

과실이 위축되어 상품가치가 떨어지기 시작하는 것은 일반적으로 수분감소율이 중량의 5% 되는 때부터이다(Lee, 1974). 무포장구의 배는 유통 15일 사이에 중량감소율이 2.5% 떨어지기 시작하여 유통 60일 후에는 5.2%까지 감소하여 상품가치가 떨어졌으나 모든 필름 포장구는 필름종류간 차이가 없이 유통 60일 후까지도 중량감소가 1.0% 이하를 유지하여 과실의 수분감소 억제에 효과가 있었다(Table 3).

Table 3. Weight loss of pear packed with various during storage time(%)

Film \ Day	15	30	45	60
FCA	0.3	0.6	0.6	0.9
FPT	0.5	0.8	0.9	1.1
LDPE	0.2	0.3	0.6	0.6
WRAP(L-LDPE)	0.8	1.3	1.3	1.6
FCG	0.5	0.9	1.0	1.0
CON	2.3	3.1	4.8	5.2

특히 시중에 많이 사용하는 WRAP의 유통 60일 후의 감모율 1.6%에 비하여 세라믹이 충전되어진 LDPE 필름에서의 감모율이 0.6%수준으로 양호한 경향이었다. 필름 포장이 중량감소를 효과적으로 억제한 것은 포장 내의 상대습도가 높아 과피

로부터 수분증발을 억제했기 때문인 것으로 생각된다.

과피색 및 경도의 변화

색차계를 이용한 과피색 조사에서 유통기간이 경과할수록 처리구 모두 적색을 나타내는 Hunter a 값은 출하시보다 유통 중 증가하였으며 과피의 광택을 나타내는 명도 L 값과 황색을 나타내는 b 값은 약간 떨어졌다 (Table 4). 필름종류별 출고 시 과피색과 유통기간 경과일수별 과피색의 차이는 색차( $\Delta E$ )로 나타내었다. 필름 포장구는 무포장구에 비하여 유통 60일 후까지의 과피색 변화가 적었다(Table 5, 6, 7). 전체적으로 입고시에 비하여 저장기간이 경과할수록 과피가 광택을 잃고 탁한 갈색을 나타냈다. 물성분석기 (TA-XT2, SMS, England)를 이용한 경도조사에서 출고 시 경도는 15.3N였으나 유통중 경도가 저하되었다(Table 8).

Table 4. Changes in Hunter L value and  $\Delta E$  of pear packaged with various film

Film \ Day	0	15	30	45	60	$\Delta E$
FCA	54.8	53.8	53.7	52.3	52.1	3.3
FPT	54.0	53.7	53.4	52.8	52.4	3.3
LDPE	53.8	53.1	52.2	51.8	51.1	3.7
WRAP(L-LDPE)	53.8	53.2	52.9	51.6	51.5	3.3
FCG	53.9	53.5	53.4	52.7	51.9	3.3
CON	52.9	52.1	51.5	51.4	48.9	5.0

Table 5. Changes in Hunter a value of pear packaged with various film

Film \ Day	0	15	30	45	60
FCA	5.2	5.8	5.9	6.0	6.1
FPT	4.7	5.1	5.7	5.8	6.2
LDPE	5.2	5.2	5.5	6.2	6.7
WRAP(L-LDPE)	4.8	5.3	5.4	5.5	6.3
FCG	4.7	5.1	5.2	5.7	6.5
CON	5.0	6.0	6.3	6.5	7.0

Table 6. Changes in Hunter b value of pear packaged with various film

Film \ Day	0	15	30	45	60
FCA	23.6	23.0	22.5	22.5	22.0
FPT	24.6	22.7	22.7	22.7	22.1
LDPE	22.9	22.1	21.8	21.5	20.8
WRAP(L-LDPE)	23.7	22.6	22.2	21.9	21.8
FCG	23.7	22.6	21.9	21.9	21.7
CON	23.6	23.2	22.1	21.8	21.4

유통 60일 후 FCA, FPT, LDPE 그리고 WRAP 필름에서의 경도는 각각 13.2, 13.5, 13.3, 11.7N으로 감소되어 FCG포장구의 14.2N으로 타처리구에 비하여 경도 감소가 억제되었다. 또한 필름 포장구는 무포장구의 11.6N보다 훨씬 높은 연화 억제효과를 나타내었다. 이와 같은 결과는 과실의 경도가 온도와 CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 및 상대습도에 의해서 영향을 받으며 일반적으로 3%정도의 고농도 CO<sub>2</sub>와 20%이하의 저농도 조건에서 경도의 감소량이 적어서 저장에 유리하다는 Yang와 Lee(1997)의 보고와 같이 필름 내 O<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>의 농도가 깊이 관여한 것으로 생각된다.

Table 7. Changes in hardness of pear packaged with various film

Film \ Day	0	15	30	45	60
FCA	15.3	14.6	14.2	13.7	13.2
FPT		15.1	14.8	14.1	13.5
LDPE		14.4	13.9	13.4	13.3
WRAP(L-LDPE)		14.3	13.5	13.3	11.7
FCG		15.2	14.7	14.2	14.2
CON		13.3	12.3	12.0	11.6

#### pH 및 가용성고형물 함량 변화

유통기간 중 pH의 변화는 유통기간 중 서서히 감소하는 경향이였으며 필름종류 간 유의성은 없었다. 또한 가용성 고형물 함량은 출고 시 12.0 °Bx였는데 유통기간

중 감소하는 경향이였다. 이와 같은 결과는 가용성 고형물이 호흡 시 기질로 소모되어서 저장 중 일반적으로 감소한다 (Lee 등, 1996)는 보고와 유사한 결과를 보였다(Table 9).

Table 8. Changes in soluble solid portion of pear packaged with various film( °Bx)

Film \ Day	0	15	30	45	60
FCA	12.0	11.3	10.8	10.8	10.7
FPT		11.6	11.4	11.4	11.4
LDPE		12.1	12.0	11.4	10.9
WRAP(L-LDPE)		12.0	11.6	11.3	11.2
FCG		11.4	11.4	11.1	11.0
CON		11.4	11.1	11.1	10.6

Table 9. Changes in pH of pear packaged with various film

Film \ Day	0	15	30	45	60
FCA	5.8	5.8	5.8	5.6	5.3
FPT	5.8	5.6	5.5	5.4	5.4
LDPE	5.9	5.7	5.7	5.4	5.4
WRAP(L-LDPE)	5.6	5.5	5.5	5.5	5.4
FCG	5.7	5.6	5.6	5.5	5.4
CON	5.7	5.5	5.5	5.4	5.2

#### 과피 얼룩반점과 발생율

배 과피의 얼룩반점과 발생은 아직까지 발생원인과 얼룩반점물질에 대한 연구가 이루어져 있지 않으며 일부에서는 과숙과를 수확하여 저장하였을 때 발생한다는 의견과 저장 후기에 나타나는 과피 장애 현상으로 알려져 왔다. 본 실험 결과 필름포장구가 무포장구에 비하여 발생율이 많았으며 특히 LDPE 포장구가 타처리구에 비하여 발생율이 높았다. 이러한 결과는 필름포장내 습도 및 대기조성이 얼룩반점과 발생과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다.(Table 10)

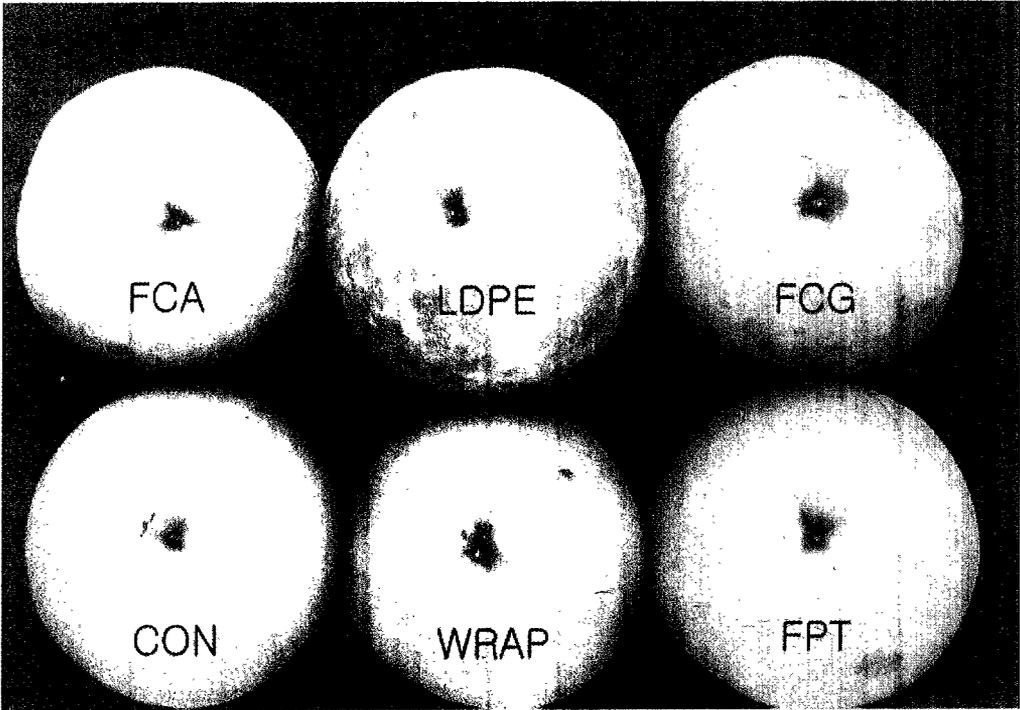
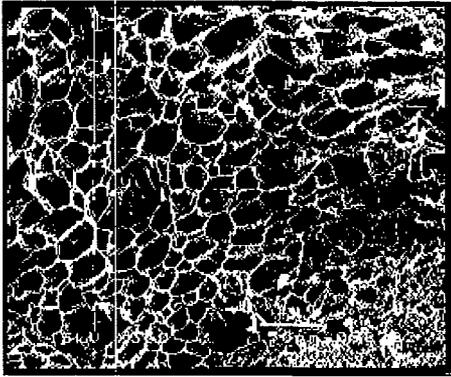
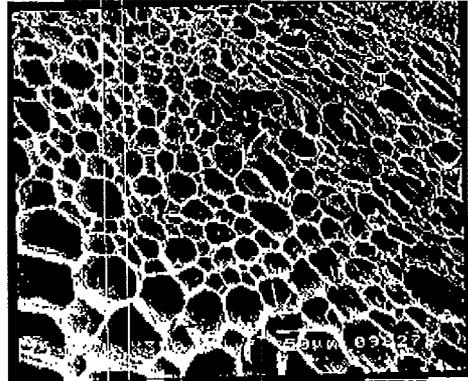


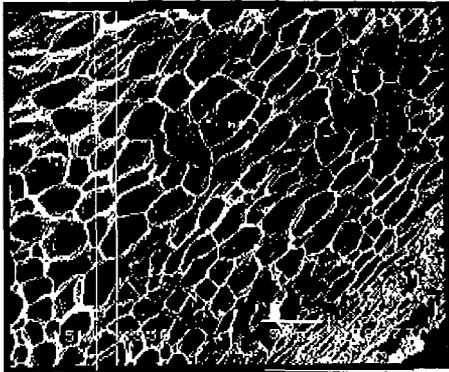
Figure 1. Pear image in packaging film After storage.



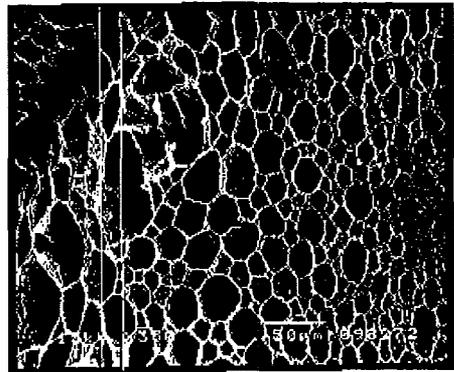
CON



LDPE

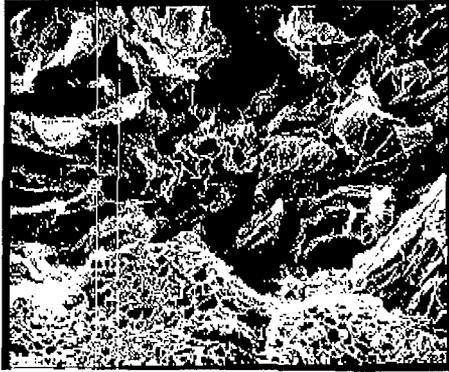


WC30

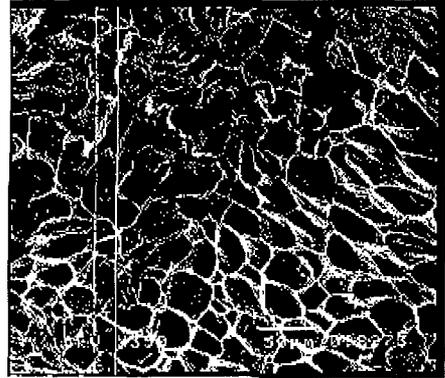


FCA

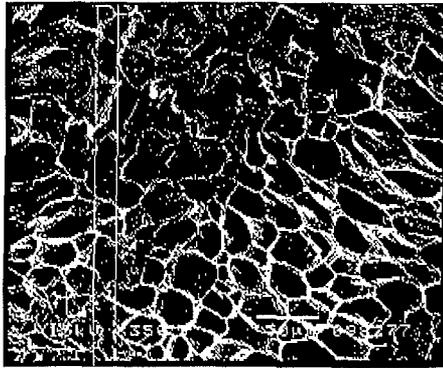
Figure 2. Surface Image of Pear in Packaged film(After 7 days, SEM ( $\times 3500$ ))



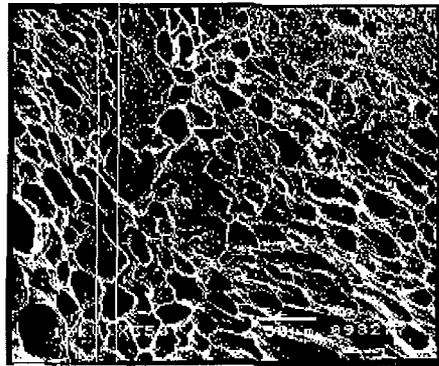
CON



LDPE



WC30



FCA

Figure 3. Surface Image of Pear in Packaged film(After 60 days, SEM ( $\times 3500$ ))

Table 10. Fruit skin deficiency ratio for different packaging films after 60 days storage

Film	FCA	FPT	LDPE	WRAP	FCG	CON
Deficiency ratio(%)	85.7	83.3	93.5	80.8	91.0	33.3

#### 배 저장 시 포장재에 따른 배 표피 변화

각각의 포장재에 대한 저장후 배 품질변화를 살펴보고자 배 표피변화를 전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 배의 표피세포변화는 Fig. 1, 2 (7일 후)와 Fig. 3(60일 후) 볼 수 있듯이 시간이 지나감에 따라 표피세포가 파괴되어 감을 보여주었으며 각각 포장재의 기체투과특성에 따라 배의 표피상태가 다르게 변화함을 보여주었다. 포장재를 사용하지 않은 대조구인 경우에 표피세포의 파괴정도가 가장 심하였으며 FCA, WC30, LDPE 순으로 배의 표피세포상태가 양호함을 보여주었다. 이러한 현상으로 보아 포장재의 기체투과현상을 규명하고 배의 호흡량에 맞는 포장재를 사용할 때 배를 오랫동안 신선하게 유지할 수 있음을 보여주었다. 이 포장재 실험에서는 포장재를 사용하지 않는 현재의 저장방법에 비해 포장재를 사용할 때 저장기간을 연장할 수 있음을 보여주었으며 배 호흡량에 적당한 FCA포장재가 배 저장포장재로 최적의 포장재임을 보여주었다.

#### 참고문헌

- [1] American Standard Testing Method (ASTM) 1434-82, "Standard method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting" In annual Book of ASTM standard.
- [2] Chung, D.S., Y.K. Son, K.D. Cho, I.W. Yoon and P.J. Han, "Studies on CA storage of pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai)", Res. Rept. RDA. 30, pp125~132(1988)

- [3] Hong, S.J., M.S. Kim, S.W. Park and I.S. Shin, "Changes in contents of soluble sugars, organic acids, and the fruit taste of season pear cultivars during maturation", J. Kor. soc. Hort. Sci., 39, pp408~411(1998)
- [4] Kim. C.C., K.C. Son and J.Y. Ko, "Influence of various films and low ethylene CA conditioner on gas compositions and quality of 'Fuji' apple fruits in plastic bags during short-term storage", J. Kor. Soc. Hort. Sci. 36, pp74~82(1995)

## 제 5 절 개화부 부착 호흡조절라벨의 '후지' 사과 저장효과

### 서 론

사과와 같은 과일은 표면이 매끄러워 상표 부착 라벨이 잘 붙는다. 그러나 이 상표를 과실 개화부에 붙이면 사과 노화가 느려진다. 다시 말하면 신선도가 오래 유지된다. 따라서 본 절에서는 신선도 유지형 라벨을 사과의 개화부와 꼭지부에 부착하였을 때 사과의 호흡이 어떻게 변화되며 품질변화에 어떤 영향을 미치는 가를 알아 보았다.

### 실 험

#### 재료 및 실험방법

본 연구책임자가 "과실개화부 부패방지와 호흡조절 효과가 있는 상표겸용 부착재", 출원번호 10-1998-004913, 1998) 특허를 출원중인 신선도 유지형 라벨을 부착한 사과의 호흡특성변화를 측정하기 위해, 먼저 라벨을 부착시킨 사과와 부착시키지 않은 사과를 1000ml 플라스틱용기 안에 넣고 30℃의 항온조에 3시간동안 저장한 후 ICC의 주사기를 사용하여 플라스틱용기 안에 발생된 가스를 채취한다. 먼저

이산화탄소의 표준농도를 정하기 위해 3%의 이산화탄소 1cc를 Gas Chromatograph에 주입하여 표준농도를 정한 후 채취한 가스를 Gas Chromatograph에 주입하여 분석하였다. 에틸렌가스 97ppm의 표준가스를 주입하여 표준농도를 정한 후 동일한 방법으로 분석하였다. 분석조건으로서 에틸렌은 FID detector, 이산화탄소는 TCD detector를 각각 사용하였다.

부착 라벨을 부착한 사과 품질은 다음 기기를 사용하여 검사하였다.

---

검사항목      사용 기기 및 시험방법

---

사과 종류    후지(나주, 과중:280g±5)

호흡량      Gas Chromatography(hewlett packard. model 5890. TCD.  
Porapak-Q column, 80°C oven temp, 120°C inj.temp.,120°C.det.temp.,  
40ml/min.flow rate, He carrier gas)

무게변화율    Blances(Explorer, OHAUS, USA), 초기중량에 대한 중량감소

당도      굴절당도계 (AT-400, ATAGO, Japan)

pH      pH meter(Model HM58, Hanna, Korea)

경도      Texture Analyzer (TA-XT2, SMS, England), probe:3mm

색도      Color & Color difference meter  
(Model TC-3600, Denshoku, Japan)

과심의 변화    과심을 절단 후 갈변상태 관찰

관능검사    광택 신선도 냄새 흑적화, 부패정도

저장온도    30±2°C

저장기간    15일

---

### 결과 및 고찰

신선도유지형 라벨을 부착시킨 사과의 호흡특성변화를 측정해 본 결과 라벨의 부착시키지 않은 사과의 호흡량과 차이를 보였다. 이산화탄소의 경우 Fig. 1에서 보는 것과 같이 처음에는 약간의 차이를 보이다가 시간이 지나갈수록 이산화탄소

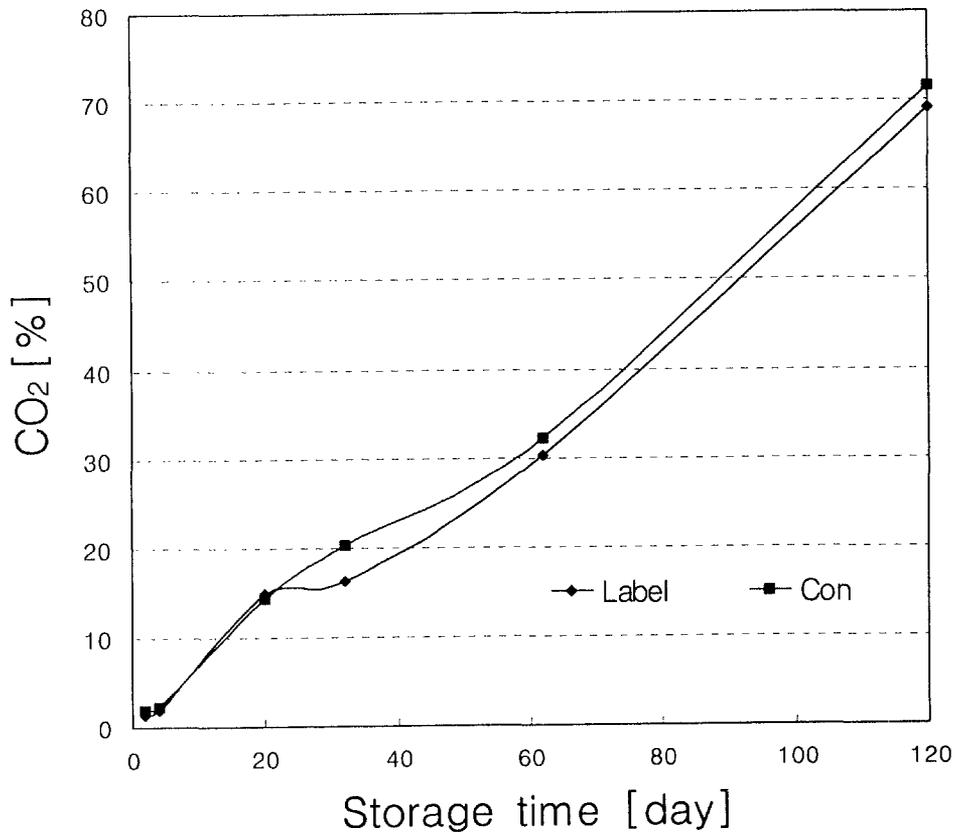


Figure 1. Changes of CO<sub>2</sub> gas concentration of labeled apple

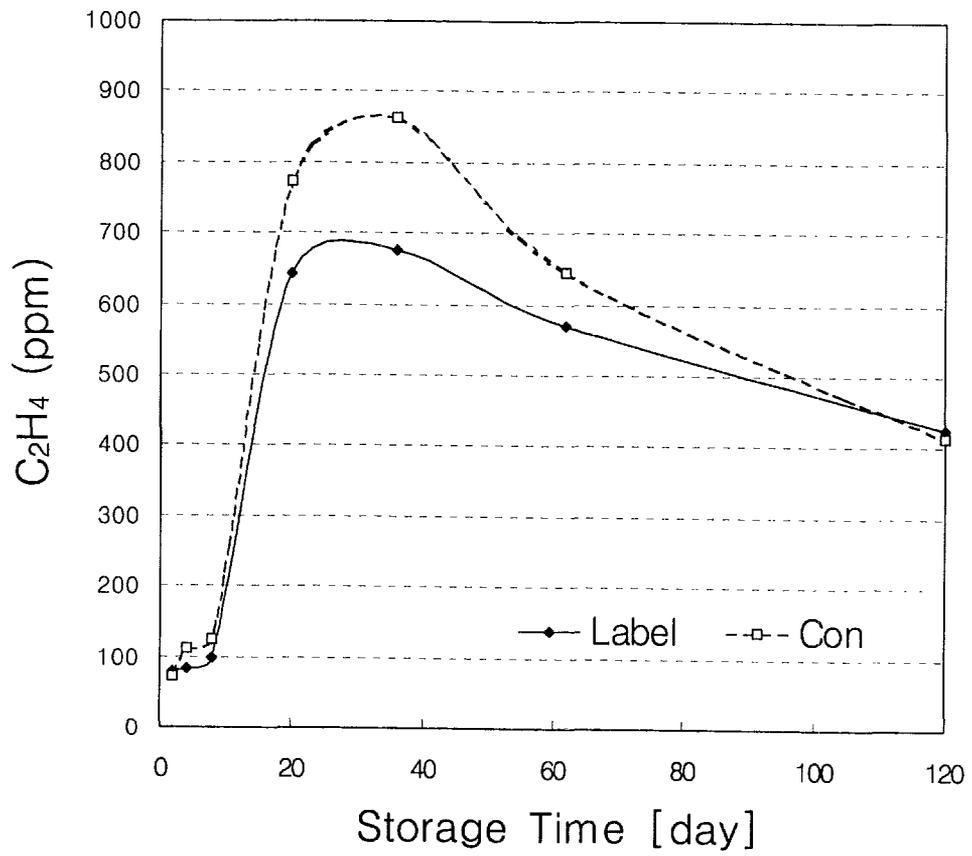


Figure 2. Changes of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gas concentration of labeled apple

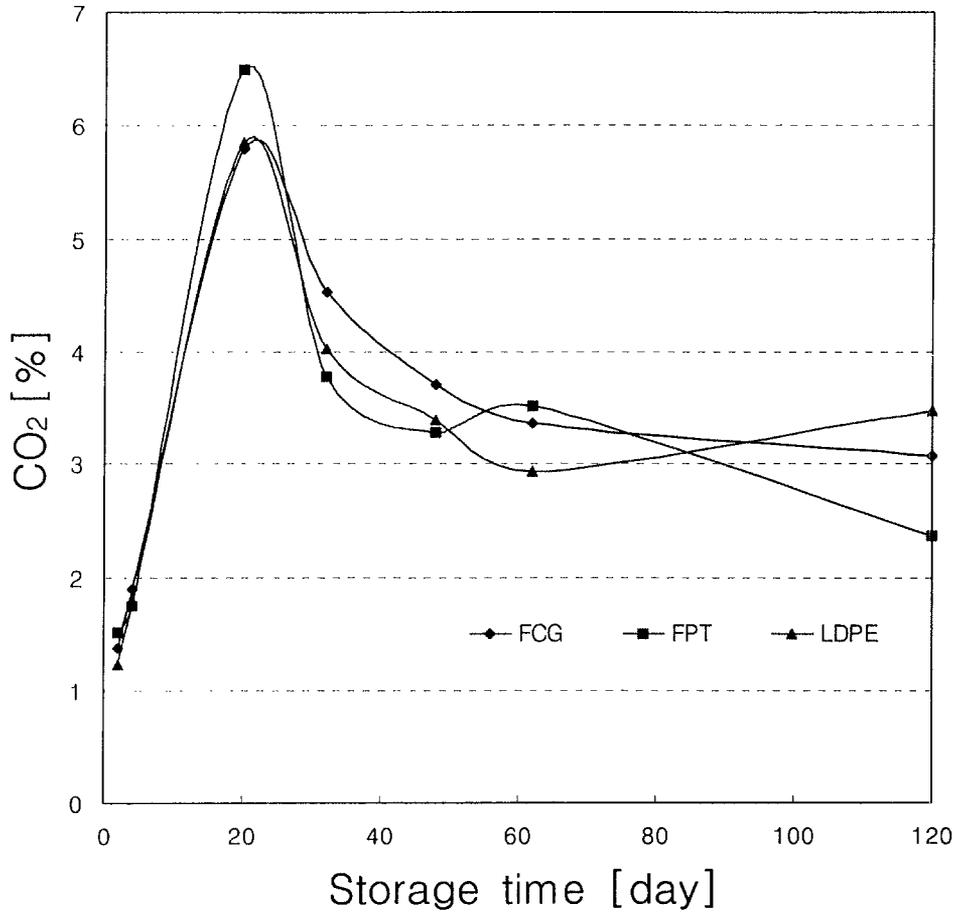


Figure 3. Changes of CO<sub>2</sub> gas concentration of apple packaged in different functional film

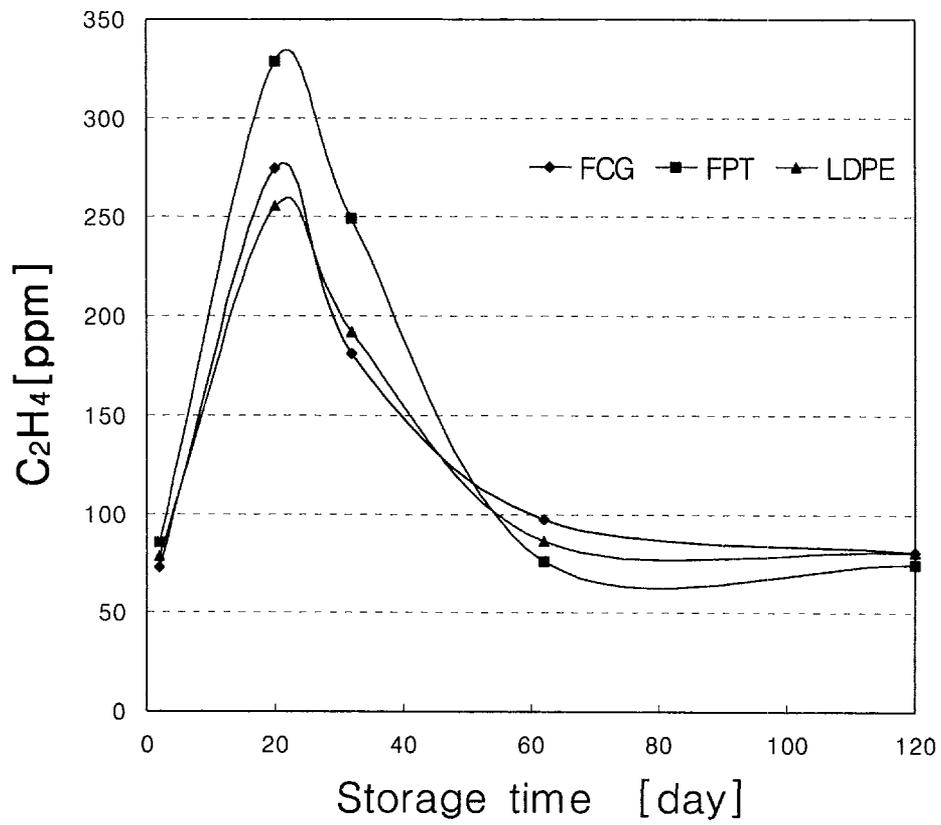


Figure 4. Changes of  $C_2H_4$  gas concentration of apple packaged in different functional film

발생량 차이가 커져갔다. 그리고 3일 경과한 후에는 이산화탄소 발생량이 증가하지 않고 일정량을 유지함을 보여주었다. 에틸렌의 경우도 Fig. 2에서 보는 것처럼 이산화탄소의 경우와 비슷한 과정으로 진행되었으며 라벨을 부착시킨 사과에 에틸렌 발생량이 적음을 보여주었다. 이러한 결과로 미루어 보아 사과에 개화부와 꼭지부에 라벨을 부착시켜줌으로서 저장 유통 시 사과에 호흡을 조절할 수 있음을 보여주었다. 품질검사에서도 이러한 결과와 상응하여 무게감소나 경도 색도에서 라벨을 부착시킨 사과가 좋은 품질 상태를 보여주었다. 그러나 pH나 당도는 그 차이가 미미하였다.

#### 포장재에 대한 사과에 호흡특성조사

기체투과도가 다른 포장재를 사용하여 사과를 저장할 때 발생하는 가스의 변화량을 관측하여 기체투과도 조절에 따른 사과에 품질변화를 보고자 하였다. 먼저 사과에 무게와 색도를 측정 후 포장재를 처리하지 않는 무처리구와 각각의 포장재(LDPE(thickness:60 $\mu$ m), FCG (LLDPE/ceramic(2wt%)+LLDPE/LLDPE,thickness:60 $\mu$ m) FPT(LLDPE /fine ceramic 2wt%+LLDPE/LLDPE, thickness: 60 $\mu$ m) 에 넣은 사과를 30 $^{\circ}$ C의 항온조에 저장한 후 3시간이후에 1cc의 주사기로 가스를 채취한 후 Gas Chromatograph에 주입하여 이산화탄소와 에틸렌가스 변화를 분석하였다.(Fig. 3, 4)

포장재별 사과에 호흡특성을 실험한 결과 사과에 필름포장재의 기체투과성에 따라 조절되어짐을 볼 수 있었다. 이산화탄소나 에틸렌투과도가 가장 적은 FPT의 경우 이산화탄소와 에틸렌가스가 많이 발생하여 포장재 내에 존재하였으며 기체투과도가 조금 잘되는 FCG나 LDPE의 경우 같은 경향을 보여주었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 에틸렌의 경우도 이산화탄소의 경우와 비슷한 양상을 보여주었다. 대부분 사과에 초기에 호흡이 증가하다가 어느 일정시간이 지나면 적정수준을 일정하게 유지함을 보여주었다. 이 실험을 통하여 사과에 이산화탄소 에틸렌가스 발생량은

포장재의 기체 투과도와 밀접한 관계가 있음을 보여 주었다. 이러한 점을 잘 이용하여 사과호흡특성에 맞는 포장재를 개발함으로써 사과를 오랫동안 신선하게 유지할 수 있음을 보여주었다. 사과 호흡 시 발생하는 가스의 조성변화를 조사해 본 결과 FCG포장재가 가장 좋은 품질을 유지함을 보여주었으며 다음으로 LDPE포장재가 비슷한 결과를 보여주었다.

#### 참고문헌

- [1] Y.S. Hwang, I. Kim and J.C. Lee, "Effects of Harvest Maturity and Storage Environments on the Incidence of Watercore , Flesh Browning , and Quality in ' Fuji ' Apples", J. Kor. Soc. Hort. Sci., 39/5, pp569~573(1998)
- [2] H.J. Kweon, H.Y. Kim, Y.H. Ryoo, J.K. Byun and Y.M. Park, "Influence of CA Storage Procedure on Quality and The Incidence of Disorder in ' Fuji ' Apples ", A Temporary Meeting and 1998 Fall Conference / Abstracts 134, Kor. J. Hort. Sci. & Tech., 16/3, pp448(1998)
- [3] H.J. Kweon, H.Y. Kim, O.H. Ryu and Y.M. Park, "Effect of CA Storage Procedures and Storage Factors on the Quality and the Incidence of Physiological Disorders of ' Fuji ' Apples", J. Kor. Soc. Hort. Sci, 39/1, pp. 35~39(1998)
- [4] C.C. Kim, "Influence of Heat , Ultraviolet and Ethylene Absorber Treatments on Storage Life in 'Fuji' Apples", J. Kor. Soc. Hort. Sci., 38/2, 153~156(1997)
- [5] C.C. Kim, K.C. Son and J.Y. Ko, "Influence of various films and low ethylene CA conditioner on gas compositions and quality of 'Fuji' apple fruits in plastic bags during short-term storage", J. Kor. Soc. Hort. Sci. 36, pp74~82(1995)

## 제 6 절 버섯 병재배용 여과막 개발과 표고버섯 재배효과

### 서 론

최근 들어서 다양한 식생활로 인하여 우리 음식문화 역시 많은 변화를 가져오고 있다. 그 중 버섯은 현대인이 요구하는 고 단백질, 저 칼로리 식품으로 새로운 주목을 받고 있다. 그래서 그 변화에 따른 다양한 종류의 버섯을 재배하게 되고 재배방법 또한 아주 다양하게 발전하고 있다.

이러한 버섯은 수 천년 전부터 식용과 약용으로 사용되어져 왔으며, 최근에는 버섯에 대한 수요가 증가하면서 인공재배법이 연구되어, 이들 몇몇 좋은 인공재배에 성공하였고, 다양한 종에 대하여 많은 연구들이 진행중이다[1,2].

오래 전부터 식용과 약용으로 이용되었던 버섯은 최근 들어 수요가 증가함에 따라 그 대량 수요를 충족하기 위해 환경이 조절된 실내에서 인공으로 재배된다. 이러한 인공 재배는 여러 가지 방법이 있으며, 우리나라에서는 1969년에 배양 병 속에 톱밥을 배지로 하여 실내에서 버섯을 재배한 것이 최초의 인공 재배로 알려져 있다[1]. 보다 본격적인 대량 인공 재배의 시작은 1974년에 이루어진다. 당시에 한국 농업기술연구소 균이과에서는 짧은기간에 많은 양이 생산되는 병 재배방법을 개발하여 농가에 보급하였다. 1980년부터 본격적인 병 재배가 시작되었고, 이를 뒷받침하는 다양한 재배기술이 급속도로 뒤따르고 있다[2].

이러한 인공재배 대상이 되는 버섯은 매우 한정되어 있다. 우리나라에서 현재까지 인공재배가 가능하면서 경제성이 있는 버섯으로는 팽이버섯(*Flammulina velutipes*), 잎새버섯(*Grifola frondosa*), 목이버섯(*Auricularia auricula*), 만가닥버섯(*Lyophyllum ulmarium*), 버들송이(*Agrocybe aegerita*), 애느타리(*Pleurotus ostreatus*), 영지버섯(*Ganoderma lucidum*) 등이 있다[1].

이들 버섯이 되기 위해서는 균사체가 증식하는 영양생장과 자실체가 발생하는

생식생장 조건들을 볼 수 있는데 이러한 생장에는 온도, 습도, 광, 산소, 이산화탄소 등이 꼭 필요한 생장 조건이다. 그 중에서 산소, 이산화탄소는 버섯생장에 아주 큰 영향을 준다. 또한 용기에서 균사 생장이 지연되거나 사멸하는 경우가 있는데 이때는 산소 양이 절대적으로 부족한 경우이다. 팽나무버섯의 경우 밀폐된 용기 중에서 배양하면 균사가 성장하지 않을 뿐 만 아니라 버섯 역시 자실체를 형성하지 못한다. 그리고 치마버섯(*Schizophyllum commune*)의 경우에도 버섯 형성과 발육을 보면 4~8%의 이산화탄소를 함유하는 공기 중에서는 균사형성은 잘 이루어지나 버섯은 발생하지 않는다. 또한 가장 일반적으로 재배 되고있는 느타리 버섯류(*Pleurotus spp*)는 비교적 CO<sub>2</sub>에 대한 내성을 갖고 있는데 느타리버섯(*P. ostreatus*)은 15~20%의 CO<sub>2</sub>농도에서 균사생장이 가장 빠르며, *P. eryngii*는 20~25%에서 가장 빠르다. 2종 모두 30%에서 CO<sub>2</sub>를 함유하지 않은 공기 중에서 생장 양과 거의 동일하게 되나 그이상의 농도에서는 생장속도가 격감한다[4].

이들을 보면, 균사 생장과 자실체 형성시 O<sub>2</sub> 와 CO<sub>2</sub>농도 조성이 품종에 따라 균사의 영양생장과 생식생장에 많은 영향을 주는 것을 알 수 있다. 그리고 다른 조건을 보면 균사생장온도는 20~25℃범위, 배지습도는 약 65%이어야 하고, 광도는 어두운 상태를 유지하여야한다. 또 자실체가 발생하여 성장하려면 광도 80~120룩스로 밝게 조절된 발생실에서 육성시켜야 하며 온도는 15~25℃로 낮추고, 습도는 90%이상으로 실내 환경을 조절해 주어야한다. 이 생식생장기에 CO<sub>2</sub> 농도가 자실체 생성에 아주 중요한 역할을 하는데, 자실체가 형성되기 위해서는 마치 식물이 탄소동화작용을 하듯이 병 속에 균사가 내어놓는 CO<sub>2</sub>를 자신이 자실체를 이루는데 쓰는 것처럼 보인다. 그러므로 자실체 형성기에는 실내에 공급되는 산소량을 줄이거나 차단한다. 버섯종류에 따라, 생육에 적절한 CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 농도를 찾아 조건을 맞춰주어야 함은 이러한 이유 때문이다[1,4].

위에서 살펴 본 바와 같이 버섯의 생장 조건에 부합되는 조건은 실내 온도와 습도 그리고 병 속에서 호흡을 조절함으로써 이루어질 수 있다. 이러한 이유로 버섯

병재배에서는 버섯의 호흡을 조절 할 수 있는 병마개가 필요한데, 이 병마개에 여과부를 만듦으로써 버섯의 호흡을 조절 할 수 있다. 기존의 재배용 병마개는 여과부가 단순히 솜으로 채워져 있거나, 여과지를 삽입한 것 혹은 공기가 통할 수 있는 통로를 만들어놓은 고분자 물질로 여과부를 채워 사용하고 있다.

현재 사용되고 있는 솜이나 여과지로 제조한 여과부는 일일이 모든 마개를 수작업으로 완성해야하며 수분에 너무 약하기 때문에 물을 많이 사용하는 버섯에는 적합치 않다. 이런 마개를 사용할 경우 버섯재배에 많은 인력이 소요되기도 하지만 거기에 더하여 살균 작업이 따로 추가되어야 하는 등 문제가 있고, 또 병 속으로 잡균이 오염되는 경우가 허다하다. 또한 미세 공기 통로를 갖도록 제조한 경우에도 그 경로 직경이 일정하지 않아서 잡균 오염에 대하여는 취약한 실정이다. 또한 이들은 모두 버섯 자실체를 유도할 수 있는 재배사 내부의 온도, 습도, 광도 및 탄산가스 조성 등을 신속하게 버섯 재배용 병 속으로 전달시킬 수 없는 단점을 가지고 있다.

따라서 버섯 자실체를 효과적으로 유도할 수 있는 인위적인 배양 환경과 미생물 오염을 방지하기 위해서는 균이 내부로 침투하지 못할 정도의 기공(pore)이 잘 분포되어 버섯의 생장에 충분한 기체 투과도를 가지도록 하여야 한다. 또한 주변의 오염원으로부터 스스로 보호되는 항균력을 가지고 있는 재료로서 대량 생산에 유리하도록 재배병에 직접 부착이 가능한 고분자 여과부 개발이 필요하다[5]. 그러나 일반적으로 미세기공을 가지는 분리 막들은 매우 고가이므로 이를 재배용 병마개에 적용하는 것은 문제가 있으며, 고분자 가공에서 흔히 사용되는 발포 방법으로는 균이 침투하기 어려울 정도의 수 마이크론 크기의 기공을 제조하기가 대단히 어렵다. 본 연구에서는 이러한 문제들을 해결하고자 재충격강도와 투명성이 뛰어난 열가소성 수지인 methylmethacrylate와 2-ethylhexylacrylate 그리고 acrylic acid의 혼합 비율을 달리하여 적당한 여과부가 될 수 있는 고분자 중합체를 만들고자 하였다. 또한 필름에 기공을 형성하기 위하여, 값싼 재료인 실리카를 고분자 중합체와 혼합

하였고, 막 자체에 항균능을 부여하기 위하여, 김[6]등이 제조한 항균세라믹 분말을 혼합하여 여과막을 제조하고, 그 효과를 검증하였다.

## 재료 및 실험방법

### 고분자 단량체 및 개시제

본 실험에 사용한 methylmethacrylate(MMA), 2-ethylhexylacrylate(2-EHA), acryl amide(AAm) 및 acrylic acid(AA) 단량체는 Junsei Chemical사의 제품을 사용하였으며 중합금지제를 제거하기 위해 10wt% NaOH 수용액으로 3회, 증류수로 3회 세척한 후 5℃로 냉장 보관한 상태에서 사용하였다. 개시제로는 Hydroxycyclohexyl phenyl ketone(HCPK, Aldrich, USA) 시약을 사용하였다[7].

### 은을 담지 한 세라믹

본 실험에 사용한 항균 세라믹은 Okutani의 자료를 근거로 정[8]등이  $Fe_2O_3$ (56wt%),  $MnO_4$ (10wt%),  $ZnO$ (15.5%) 및  $MgO$ (12.5%)의 원료를 사용하여 각각의 무게를 칭량하고 잘 섞은 후 1200~1300 ℃에서 소성하고, 불밀을 사용하여 분쇄한 후, 체로 걸러서 입자 크기가 10~60  $\mu m$ 인 세라믹 분말 50 g과 질산 은 함량 2wt%가 되도록 조정된 후 은이 세라믹 표면에 고르게 흡착되도록 교반기로 잘 혼합하면서 24시간 동안 합침시킨 세라믹을 110℃에서 2시간 건조시킨 후 다시 도가니에 넣고 350 ℃에서 4시간 동안 소성하였다.

### 실리카( $SiO_2$ )

실리카는 규산 무수물 또는 규산이라고도 하며 천연으로 석영, 인규석, 홍연석인 3가지 광석 및 유리 모양, 콜로이드 모양인 것이 알려져 있다. 사면체끼리 꼭지점을 공유하는 결합으로 4배위의 다형(polymorphism) 구조를 갖고 있으며 4면체가 O를 전부 공유하여 3차원의 거대분자를 형성(silicate)한다. 본 실험에 사용된 실리카는

Jeosil 175로 함습율이 6.7~7wt%이며, 순도는 94% 이상, 평균 입자크기 12  $\mu\text{m}$  인 로디아 코리아 제품을 사용하였다.

#### 실험 장치

광중합(photopolymerization)을 수행할 수 있는 장치를 가로 90 cm, 세로 60 cm, 높이 10 cm가 되도록 두께 1 cm 합판으로 제작하였으며 UV 파장대는 200~455 nm를 유지할 수 있도록 argon 충전 UV등 (philips Black light, Holland)을 상단과 하단에 각각 3개씩 설치하였다. 출력은 120 watt/cm였으며 에너지는 36 mJ/min였다. 필름을 광 중합장치에 놓을 수 있는 위치는 상단 Lamp와 하단 Lamp 사이로 각각 10 cm씩 떨어진 곳에 지지대가 위치하도록 설치하였으며 사용된 광 중합 장치를 Fig. 1에 도시하였다.

#### 부분 중합

버섯 향균 호흡 여과제로 적합한 광 촉매 함유 광합성 고분자를 중합하기 위해서는 ceramic과 silica를 단순한 물리적 혼합만으로도 분산 상태가 잘 유지될 수 있을 정도의 점도(1,200~5,000 cps)가 필요하다[12]. 이러한 점도를 얻기 위해서 MMA/2-EHA/AA 단량체를 30/70/9wt%로 부분 중합을 하였으며 이 혼합비는 예비실험 결과 가장 좋은 Tensile strength를 보였다. 이 혼합물에 광개시제(HCPK)를 넣고 50분간 유리막대를 이용하여 물리적으로 교반하였다. 부분 중합반응에서는 광개시제 농도에 따라 최종 반응시간이 달라질 것으로 여겨져 Table 1과 같이 광개시제(HCPK)를 0.1~0.7wt% 범위에서 변화시키면서 실험하였다

#### 여과막 광중합

윗 실험에서 얻은 부분 중합체 10 g을 취한 후 아크릴아마이드(AAm) 1~9 wt%, Silica 3~15wt%, Ceramic 2~10wt% 범위에서 Table 2과 같이 혼합하여 충분히 교반한 후 두장의 PET 필름에 사이에 혼합용액을 부어 150 $\mu\text{m}$  두께로 바코팅

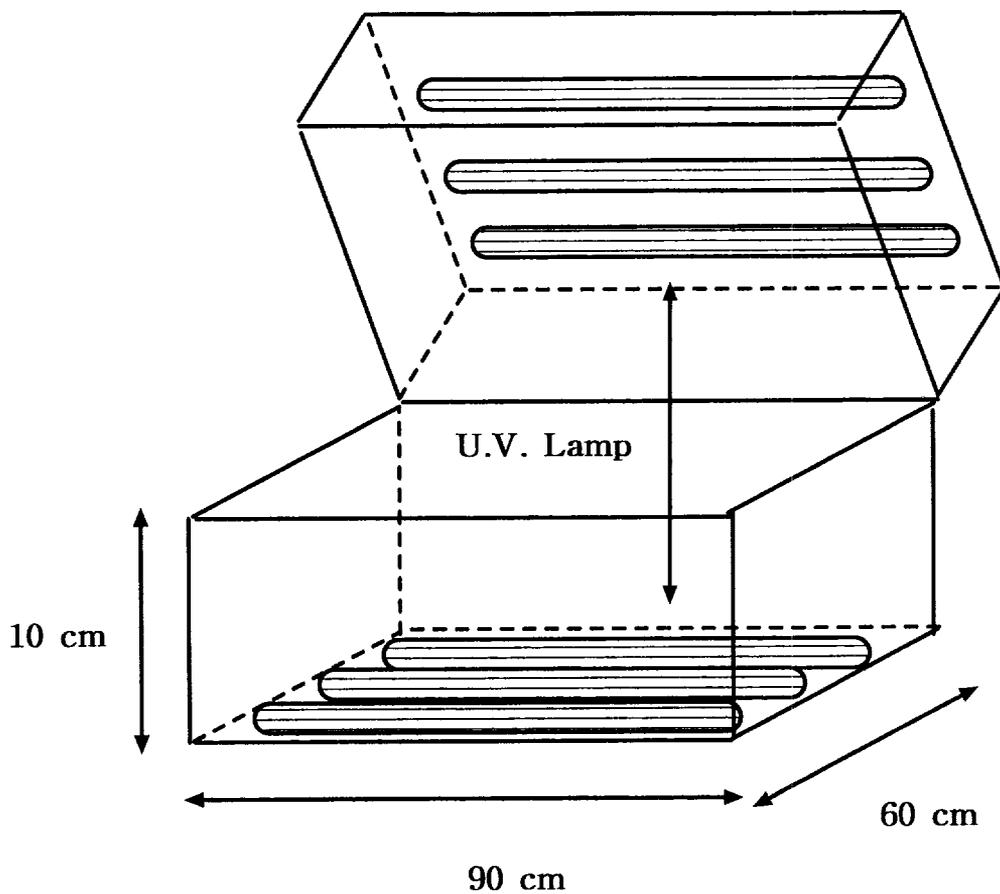


Figure 1. Schematic diagram of U.V. polymerization apparatus.

(bar coating)한 후 30분간 광중합하여 필름을 제조하였다. 이때 U.V 램프의 파장은 200~455nm, 출력 120watt/cm, 에너지는 36mJ/min이었다.

#### 기체 투과도 측정

제조한 각 여과막의 기체 투과량은 압력 센서를 이용한 기체투과도 측정장치를 사용하여 측정하였다. 압력센서는 시간이 0 min 일 때 발생 신호가  $x_1$  mV 이고,  $t$  min 일 때 발생 신호가  $x_2$  mV 이면  $t$  시간동안 하부셀의 압력 변화가 전압변화로 나타나며 이 전압변화를 식(2)으로부터 압력으로 단위환산하고 이상기체 방정식으로부터 전체 투과량  $Q$ 을 구하였다.  $a$ 와  $b$ 는 상수로 단위는 각각 압력(atm)과 전압(mV)을 갖는다[9].

$$\Delta PR = (x_1 - x_2)(a/b) \quad (1)$$

#### 여과막의 인장 시험

제조한 각 여과막을 인장시험기(Instron, Model:6021)를 사용하여 온도 20℃, 습도 50% 조건하에서 load cell 50kg, cross-head speed 5.0mm/min로 시편을 당기면서 인장강도(tensile strength)와 파단 신장율(elongation)을 측정하였다. 시료는 U.V. 광중합으로 제조된 시편을 ASTM D638 규격에 준하여 만들어 측정하였다.

#### 주사 현미경 분석(SEM)

실리카(silica) 및 세라믹이 MMA/2-EHA/AA 중합물에 어떻게 분포 되어있는지를 알아보기 위해 Joel사 주사현미경(SEM, JSM-840A)을 사용하여 배율 100 ~ 10,000 배로 여과막의 SEM 분석을 시행하였다. 시료는 U.V. 광중합으로 제조된 시편을 파쇄하여 ion-sputter로 5keV, 0.1torr 이하 조건에서 6분간 sputtering한 후, 약 300Å 두께로 금이온을 코팅하여 사용하였다.

#### TGA 분석

실리카(silica) 및 세라믹을 함유한 MMA/2-EHA/AA 중합물의 열적 안정성과

실리카나 세라믹의 첨가로 다른 열적 특성의 변화가 없었는지 조사하여 버섯재배용 여과막의 사용 가능성을 확인하였다. 일반적으로 버섯재배용 병은 뚜껑을 씌운 상태로 121℃에서 1.2 atm하에서 15분간 멸균하여야 하므로 제조된 여과막의 열적 안정성을 조사하였다.

#### 여과막의 항균력 시험

제조한 여과막의 항균력을 시험하기 위해 각 여과막을 3cm×3cm 크기로 절단하여 페트리디쉬에 넣고 24시간동안 UV램프를 이용하여 멸균하였다. 실험에 사용된 균주는 대장균(*Escherichia coli* K-12 : IFO3301)으로 12시간동안 순수 배양하였다. 배양된 대장균을  $7 \times 10^4$  정도 되게 멸균 증류수로 희석한 후 멸균한 여과막이 들어있는 페트리디쉬에 1ml씩 분주하였다. 이들을 인큐베이터(KMC-8480S, Vision Science Co., Ltd.)에서 2일간 30℃로 배양한 후 각각 200 $\mu$ l를 채취하여 평판 도말 하였다. 대장균을 접종한 여과막을 48시간 후에 균락 갯수를 조사하여 항균력을 시험하였다.

### 결과 및 고찰

#### 광 개시제 농도 조절

광개시제의 농도에 따라 항균 버섯 호흡용 여과제 물성이 어떻게 변화하는지 알아보기 위해서 광개시제 농도를 0.1~0.7 wt%까지 변화시키면서 조사하였다.

각 시료들은 HCPK를 개시제로 사용하여 10분 정도 U.V.를 조사했을 때 황변현상이 나타났으나 점차 그 색이 옅어졌다. 이러한 황변 현상은 제조된 여과막의 물성에 영향을 미치는 않았으며, 이는 이[18]등 보고 결과와 일치하였다.

Table 3에 개시제인 HCPK에 따른 최종 중합에 이르는 시간을 나타내었다. 개시제의 함량이 증가할수록 최종중합에 이르는 시간은 감소하였으며, Fig. 2에 나타낸 바와

같이 그 감소하는 양상은 지수 함수적으로 감소함을 알 수 있었다. 0.1~0.3 wt% 혼합시는 최종 중합에 이르는 시간이 1h 이상 소요되어 생산성에 문제가 있을 것으로 보여졌으며, 반대로 0.6~0.7wt% 혼합시는 손으로 잡아 당겼을 때 쉽게 끊어지는 현상이 있었다. 이는 광 개시제 과다로 인한 저 분자량의 중합체 생성으로 인한 것으로 보여진다. 이러한 결과로 보아 점도를 1,000~1,200 cps 정도에 이르도록 부분 중합을 한 후 무기 충전제를 혼합하기 위해서는 광 개시제 농도 0.5wt%가 적절함을 알 수 있었다. 따라서 이후의 실험은 광개시제 농도를 0.5wt%로 고정하였다.

#### Acryl amide를 혼합한 여과막

앞서 실험한 대로 부분 중합된 MMA/2-EHA/AA=30/70/9에 광 개시제를 0.5wt%를 첨가한 부분 중합체 10g을 취한 후 Acryl amide 1~9 wt%까지 다르게 첨가하여 필름을 제조한 후, 필름의 tensile strength를 측정하여 Table 4에 정리하였으며 기체 투과도를 살펴보았다.

Acryl amide 함량이 증가할수록 tensile strength가 거의 선형적으로 증가하였는데 이는 Acryl amide의 아미드기와 이중결합이 주요 반응기로 작용하여 Acrylic acid에 의해서 가수분해되면서 가교 결합이 형성되며 또한 질소 원소의 전자받개 그룹도 가교 결합을 형성하여 tensile strength가 증가한 것으로 사료된다(Fig. 3).

Table 1. Composition of monomer and photoinitiator

Sample	MMA/2-EHA/AA	HCPK conc. wt%
A	30/70/9	0.1
B	30/70/9	0.2
C	30/70/9	0.3
D	30/70/9	0.4
E	30/70/9	0.5
F	30/70/9	0.6
G	30/70/9	0.7

\* MMA : Methylmetacrylate, 2-EHA : 2-ethyl-hexyl-acrylate  
AA : Acrylic acid, HCPK : Hydroxycyclohexyl Phenyl Ketone

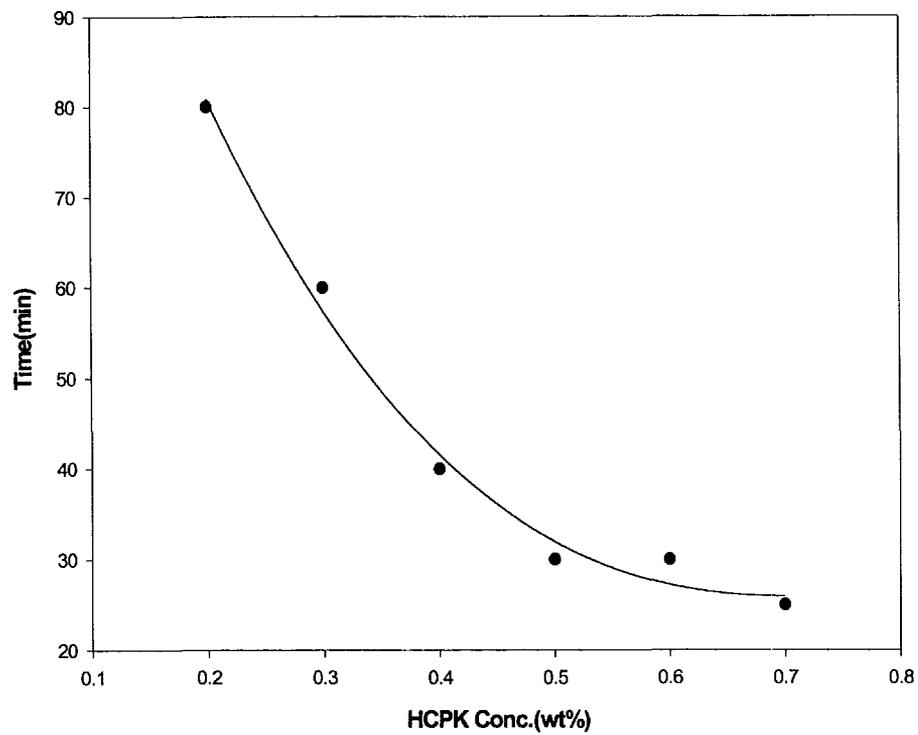


Figure 2. Plot of MMA/2-EHA/AA polymerization time and photoinitiator(HCPK) concentration.

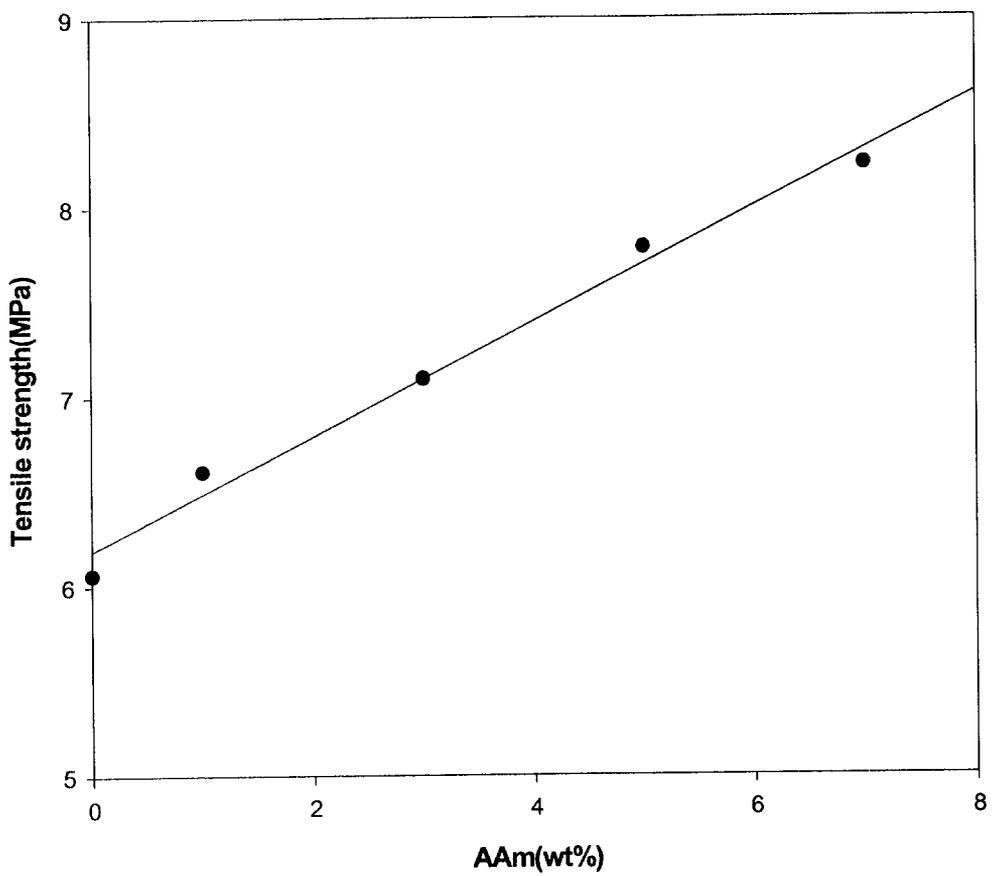


Figure 3. Plot of Tensile strength and acryl amide(AAm) concentration.

Table 2. Composition of monomers and inorganic fillers

Sample			MMA/2-EHA/AA	Note
S1	silica	3wt%	30/70/9	
S2	silica	6wt%	30/70/9	
S3	silica	10wt%	30/70/9	
S4	silica	12wt%	30/70/9	
S5	silica	15wt%	30/70/9	
C1	ceramic	2wt%	30/70/9	
C2	ceramic	4wt%	30/70/9	
C3	ceramic	6wt%	30/70/9	
C4	ceramic	8wt%	30/70/9	
C5	ceramic	10wt%	30/70/9	
A1	AAm	1wt%	30/70/9	
A2	AAm	3wt%	30/70/9	
A3	AAm	5wt%	30/70/9	
A4	AAm	7wt%	30/70/9	
A5	AAm	9wt%	30/70/9	

\* MMA : Methylmetacrylate, 2-EHA : 2-ethyl-hexyl-acrylate

AA : Acrylic acid, AAm: acryl amide

HCPK : Hydroxycyclohexyl Phenyl Ketone

Table 3. MMA/2-EHA/AA polymerization time along with photoinitiator(HCPK) conc.(wt%)

Sample	MMA/2-EHA/AA	HCPK conc. wt%	Time	Note
A	30/70/9	0.1	2 h	
B	30/70/9	0.2	1 h 20min	
C	30/70/9	0.3	1 h	
D	30/70/9	0.4	40 min	
E	30/70/9	0.5	30 min	
F	30/70/9	0.6	30 min	
G	30/70/9	0.7	25 min	

\*MMA : Methylmetacrylate, 2-EHA : 2-ethyl-hexyl-acrylate

AA : Acrylic acid, HCPK : Hydroxycyclohexyl Phenyl Ketone

Table 4. Variation of tensile strength and permeability on acryl amide(AAm) concentration.(wt%)

Sample		MMA/2-E HA/AA	Tensile strength (M · Pa)	permeability	Note
Control		30/70/9	6.061	×	★MMA:2-EHA:AA =30:70:9 × : Pe < $1 \times 10^{-12}$ △ : $1 \times 10^{-9}$ < Pe < $1 \times 10^{-12}$
A1	AAm 1wt%	30/70/9	6.608	×	
A2	AAm 3wt%	30/70/9	7.097	×	
A3	AAm 5wt%	30/70/9	7.786	△	
A4	AAm 7wt%	30/70/9	8.224	△	
A5	AAm 9wt%	30/70/9	8.527	△	

MMA: Methylmetacrylate      2-EHA:2-ethyl-hexyl-acrylate  
AA:Acrylic acid                  HCPK:0.5wt%

하지만 9wt%이상에서는 AAm이 과포화되어 더 이상 녹지 않았다. 또한 이때 가수 분해되며 발생한 물분자가 U.V. 중합 과정 중에 발생하는 반응열(약 120-130℃)에 의해 증발하면서 미세기공을 형성한 것으로 사료된다. 그러나 기체투과도는 뚜렷한 증가 양상이 보이지 않아 Acryl amide의 첨가만으로는 효과적인 여과막을 제조할 수 없을 것으로 판단되었다.

#### Silica를 혼합한 여과막

Table 5는 위와 같이 부분 중합된 MMA/2-EHA/AA=30/70/9에 광 개시제를 0.5wt%를 첨가한 부분 중합체 10g을 취한 후 silica를 3에서 15wt%까지 다르게 혼합한 다음 광 중합하여 제조된 필름의 인장강도와 기체 투과도를 나타내었다(Fig. 4). 실리카 함량이 높아질수록 물성이 하락하고, 기체투과도는 증가하였으며, 함량이 10wt% 이상이면 만족할 만한 기체투과도를 나타내었다. 그러나 12%이상 첨가했을 때는 실리카의 젤화 현상이 일어나서 문제를 야기하였다. 때문에 최적의 혼합비는 10wt%였다. 이러한 결과는 실리카의 첨가로 SiO<sub>2</sub> network 구조가 이루어졌으며 0.012 $\mu$ m 실리카 입자의 경우 표면에 약 2,000개

정도의 하이드록실기(OH)가 분포되어 있어 아크릴산의 카르복실(COOH)기와 수소결합 (hydrogen bond)을 한다. 실리카는 친수성 domain을 형성하여 아크릴산의 카르복실기와 수소결합을 하여 내부 응집력을 증가시켰으며, 상대적으로 친수성 domain의 바깥부분으로 젖음성을 증가시키는 소수성기(에틸헥실기)가 분포하게 된다. 이에 따라 실리카가 첨가된 여과제의 표면에서 젖음성이 증가된 것으로 생각된다.

Table 5. Variation of tensile strength and permeability on silica concentration.(wt%)

Sample	MMA/2-EHA/AA	Tensile strength (M · Pa)	permeability	Note
Control	30/70/9	6.061	×	★MMA:2-EHA:AA =30:70:9 × : Pe <1×10 <sup>-12</sup> ○ : 1×10 <sup>-6</sup> <Pe <1×10 <sup>-9</sup> ◎ : 1×10 <sup>-3</sup> <Pe <1×10 <sup>-6</sup>
S1 silica 3wt%	30/70/9	2.136	×	
S2 silica 6wt%	30/70/9	2.182	○	
S3 silica 10wt%	30/70/9	3.537	◎	
S4 silica 12wt%	30/70/9	2.517	◎	
S5 silica 15wt%	30/70/9	1.771	◎	

MMA: Methylmetacrylate, 2-EHA:2-ethyl-hexyl-acrylate  
AA:Acrylic acid, HCPK:0.5wt%

Table 6. Variation of tensile strength, permeability and antibiotic on ceramic concentration.(wt%)

Sample	MMA/2-EHA/AA	Tensile strength (M · Pa)	permeability	Antibiotic (cfu)
Control	30/70/9	6.061	×	700
C1 ceramic 2wt%	30/70/9	6.120	×	500
C2 ceramic 4wt%	30/70/9	4.312	×	400
C3 ceramic 6wt%	30/70/9	1.120	×	100
C4 ceramic 8wt%	30/70/9	1.273	×	10
C5 ceramic 10wt%	30/70/9	1.228	×	None

Permeability: × = Pe <1×10<sup>-12</sup>

MMA: Methylmetacrylate, 2-EHA: 2-ethyl-hexyl-acrylate

AA: Acrylic acid, HCPK: 0.5wt%

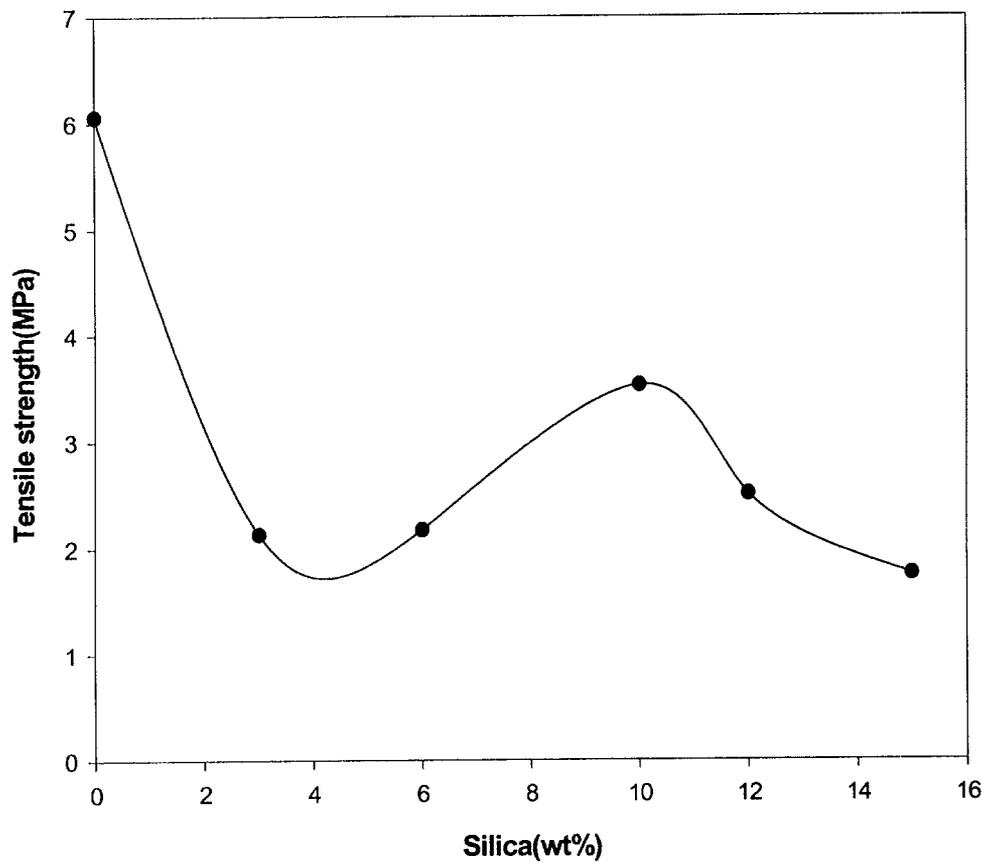


Figure 4. Plot of Tensile strength and silica concentration.

## Ceramic을 함유한 여과막

부분 중합된 중합물에 친수성과 식물의 성장촉진 기능 및 식품 선도 유지 효과가 있으며 또한 미생물들의 발생을 억제하도록 제조된 은처리 항균 세라믹의 최적 함량을 결정하기 위하여 세라믹을 2wt%에서 10wt%까지 다르게 첨가하여 제조된 필름의 인장강도와 기체 투과도 결과를 Table 6에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 4wt% 이하를 첨가한 C1과 C2의 경우 소량의 세라믹이 첨가되어서 항균성이 크게 좋아지지 않았다. 8wt% 이상이면 항균성은 급격히 향상되지만 8~10wt% 첨가한 C4와 C5의 경우는 여과막을 만드는데 소요되는 시간이 3시간이상 걸렸다. E. Holy[10]등은 라디칼 반응에서 산소가 중합을 방해한다고 하였는데 이 경우도 세라믹의 주성분을  $Fe_2O_3$ 가 함유하고 있는 잔여 산소가 U.V. 중합을 방해하여 고분자 여과막을 만드는데 시간이 지연된 것으로 추정된다. 따라서 중합 속도에 비교적 덜 민감하게 영향을 주면서 항균 효능을 나타내는 세라믹의 최적 혼합 비율은 6~7wt%인 것으로 판단되었다.

## Acrylic amide, Silica 및 Ceramic을 첨가한 여과막

이상에서 살펴본 결과와 같이 Acryl amide만을 첨가한 여과막은 기공(pore)을 형성하지 못하고 Tensile strength만을 증가시켰으며, silica( $SiO_2$ )만을 첨가한 여과막은 기체 투과도는 좋아지나 물성이 하락하며, Ceramic만을 첨가한 여과막은 항균 효능이 우수하였으나 전혀 기공을 형성하지 못하여 기체투과가 되지 않았다. 따라서 적절한 크기와 분포를 갖는 기공(pore)을 만들고 버섯 재배용 여과막으로 사용할 수 있는 Tensile strength를 갖추면서 항균 효능을 갖는 우수한 여과막을 제조하기 위해서 이들 세가지를 함께 혼합한 최적조건의 배합비를 가진 여과막을 제조하기 위해 3인자 3수준의 직교배열표를 이용하여 실험하고자 하였다.

Table 7은 인장강도에 대한 분산 분석을 한 결과이다. 표에서 보는 바와 같이 인장강도에 가장 크게 영향을 미치는 인자는 예비 실험 역시 Acryl amide의 함량

이 증가할수록 Tensile strength가 증가하였다. Table 8에 인장강도의 SN비에 대한 평균 및 기여량을 나타내었는데 역시 Acryl amide가 가장 큰 평균의 차이를 보였고, silica(SiO<sub>2</sub>)와 ceramic은 상대적으로 물성에 큰 영향을 주지 못함을 알 수 있었다(Fig. 5). 따라서 물성 측면에서만 본다면 Acryl amide의 함량을 높이는 것이 좋을음을 다시 알 수 있었다.

Table 7. The result of tensile strength, permeability and antibiotic through factor analysis

Sample	Silica	Antibiotic	AAM	Tensile strength (MPa)	Antibiotic (CFU)	Permeability
Control	None	None	None	6.061	700	×*
M1	8.0	6.0	3.0	4.714	110	○**
M2		4.0	5.0	5.245	380	△***
M3		8.0	7.0	9.397	34	△
M4	10.0	8.0	3.0	5.985	38	○
M5		6.0	5.0	5.414	124	○
M6		4.0	7.0	7.189	410	◎****
M7	12.0	4.0	3.0	5.601	275	Over*****
M8		8.0	5.0	7.615	42	Over
M9		6.0	7.0	8.436	110	Over

MMA : 2-EHA : AA = 30 : 70 : 9

\* : × Pe << 1×10<sup>-12</sup>

\*\* : ○ : 1×10<sup>-6</sup> < Pe < 1×10<sup>-9</sup>

\*\*\* : △ : 1×10<sup>-9</sup> < Pe < 1×10<sup>-12</sup>

\*\*\*\* : ◎ : 1×10<sup>-3</sup> < Pe < 1×10<sup>-6</sup>

\*\*\*\*\* : Over : Pe >> 1×10<sup>-3</sup>

MMA: Methylmetacrylate, 2-EHA:2-ethyl-hexyl-acrylate

AA:Acrylic acid, HCPK:0.5wt%

Table 8. The results of analysis of variance(ANOVA) for signal and noise(S/N) ratio of tensile strength

Factor	Degree of freedom	Sum of square	Mean of sum of square	Contribution rates	F-value	P-value
Silica	2	3.1882	1.5941	8.9944	23.9782	0.0384
AAm	2	22.4894	11.2447	65.8150	169.1395	0.0047
Ceramic	2	8.1580	4.0790	23.6249	61.3552	0.0139
Tolerance	2	0.1330	0.0665	1.5657		
Total	8	33.9685		100.0000		

Table 9는 기체투과도 정도가 매우 좋은 경우를 4, 양호한 경우를 3, 좋지 않은 경우를 2, 사용 불가할 정도로 기체가 투과해 버리는 경우를 1로 계수화 한 다음, 이 값으로 분산 분석을 실시한 결과이다. 표에서 보여주는 바와 같이 기체 투과특성은 silica(SiO<sub>2</sub>)의 함량에 전적으로 좌우되는 것을 알 수 있었고 Table 3의 SN비의 평균에서 나타난 것처럼 그 함량은 10%가 가장 좋은 것을 알 수 있었다. 이에 반하여 이 분석 결과는 세라믹이나 Acryl amide은 기체 투과 특성에 영향을 거의 주지 않은 것으로 나타났는데 실제로 Silica만 혼합한 경우와 세라믹을 같이 혼합한 경우의 기공이 생기는 양상이 매우 다르게 나타난 Fig. 6의 결과와는 배치되는 결과이다.

Table 9. The means and contributions for S/N ratio of tensile strength

Factor	Average	Contribution rates
Silica [ 8% ]	15.7742	-0.4246
Silica [ 10% ]	15.7817	-0.4171
Silica [ 12% ]	17.0405	0.8417
AAm [ 3% ]	14.6581	-1.5406
AAm [ 5% ]	15.5662	-0.6325
AAm [ 7% ]	18.3720	2.1732
Ceramic [ 4% ]	15.4979	-0.7009
Ceramic [ 6% ]	15.5536	-0.6451
Ceramic [ 8% ]	17.5448	1.3461

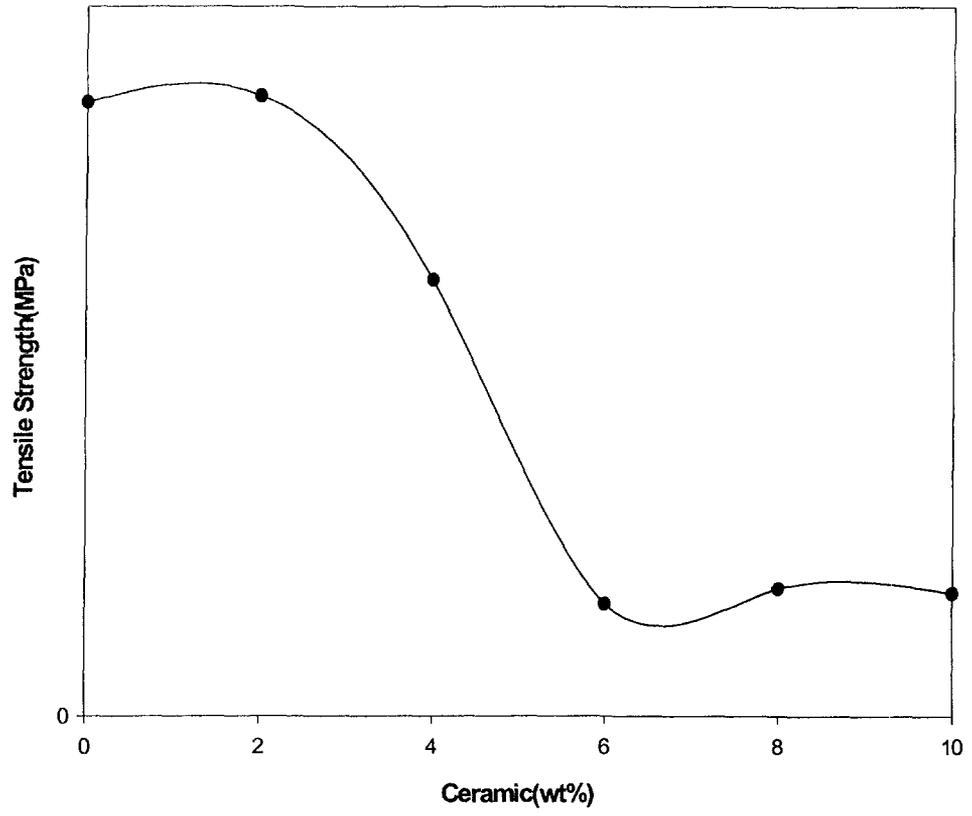


Figure 5. Plot of Tensile strength and ceramic concentration.

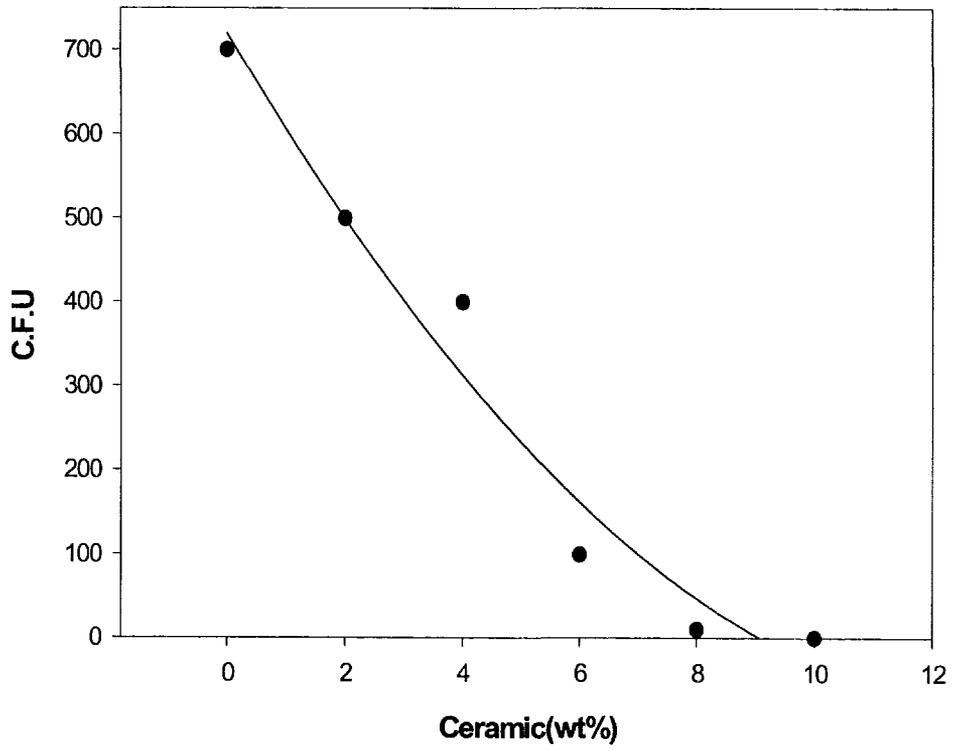


Figure 6. Plot of antibiotic(C.F.U) and ceramic concentration.

이러한 분석 결과는 세라믹이 일정 수준 이상이면, 즉 본 실험 정도의 세라믹 사용 수준이면 silica(SiO<sub>2</sub>)만 사용한 경우에 생기는 큰 기공을 줄여주는 작용이 충분한 것에서 기인한 것으로 보여진다.

다시 말하여 기공을 조절하기 위하여서는 사용되는 세라믹의 양은 4% 정도로도 충분하지만 세라믹을 혼합한 또 다른 목적인 항균작용과 세라믹을 사용하므로써 지연되는 중합시간 등을 고려하여 세라믹의 사용량은 결정되어야 할 것으로 판단된다.

세라믹의 사용으로 silica(SiO<sub>2</sub>)만 사용한 경우의 큰 기공이 사용하기에 적당한 정도로 작아지는 것은 세라믹의 중합 지연작용을 하면서 발생된 기포가 빠져나오는 시간적 여유를 벌여줌으로서 작은 기공을 만들면서 빠져 나올 수 있도록 도와주는 것 때문으로 보여진다.

직교배열에 의한 실험인자의 배치 및 그 실험 결과는 Table 7에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 silica(SiO<sub>2</sub>)의 함량이 12wt% 이상이면 기공의 크기가 너무 커져서 기체 투과가 즉시 이루어졌다. 이 경우는 기공을 통한 오염원의 통과가 가능하기 때문에 여과막으로서 역할을 못하게 된다. 이를 좀더 자세히 살펴보기 위하여 이들 필름을 전자 현미경으로 관찰하였다.

Fig. 7각각의 전자현미경 사진을 보인 것이다. 그림 중 (A)는 첨가 물질을 넣지 않은 필름으로 이는 고분자 물질 자체의 기체 투과 특성을 그대로 가진다. 이 경우에는 매우 느린 기체투과속도를 가지기 때문에 원활한 산소 공급과 이산화탄소 배출이 일어나지 못하게 된다. (B)는 세라믹만을 혼합 경우로 별다른 기공을 형성하지 못하고 있음을 보여준다. (C)는 silica(SiO<sub>2</sub>)만 혼합한 경우로 기공의 크기가 100 μm로 매우 커서 오염원이 쉽게 침투할 수 있게 되어 여과막으로 부적절하다. 이에 반하여 (D)는 silica(SiO<sub>2</sub>), 세라믹 그리고 강도를 보강하기 위하여 Acryl amide를 첨가하여 제조한 필름으로 기공의 크기가 5μm 이내로 발달되어 있어서 좋은 기체투과성을 가지면서도 강도와 오염원 차단 능력이 있어 여과막으로 바람직하게 사용될

수 있을 것으로 판단된다.

Table 7의 M3, M5 및 M6의 경우와 Fig. 7에 (A), (B), (C), (D)에서 보는바와 같이 silica( $\text{SiO}_2$ )로 인하여 형성한 100~300 $\mu\text{m}$  pore size를 세라믹 입자가 메워서 2~5 $\mu\text{m}$ 크기의 기공을 형성하였고 버섯재배용 여과막으로 적절한 Tensile strength는 Acryl amide를 혼합함으로써 얻을 수 있었다. 또한 항균세라믹 첨가로 인하여 항균 효능이 우수함을 알 수 있었다.

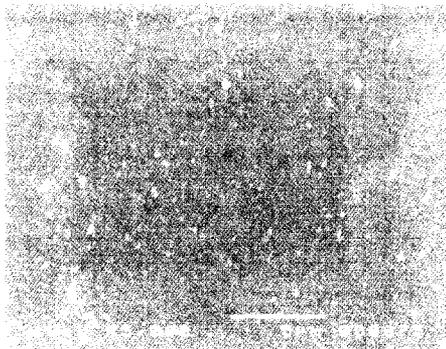
Fig. 8은 세가지 서로 다른 필름을 열중량 분석한 결과를 보인 것이다. 그림에서 보인바와 같이 Acryl amide를 첨가한 경우에 미 반응 물질에 의하여 초기 감량 속도가 약간 빠르고 분해 시작 온도가 약간 지연되는 듯 하는 것 외에 silica( $\text{SiO}_2$ )나 Acryl amide의 첨가로 다른 열분해 특성을 나타내지는 않았다. 이들 물질의 첨가가 사용상의 다른 문제는 없을 것을 판단되었다.

#### 광중합 제조한 여과막의 성능

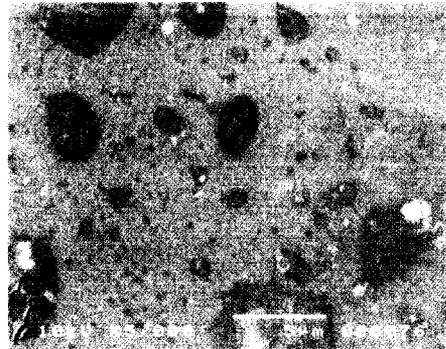
Table 9 에서 실험한 결과를 가지고 적절한 배합비인 silica 10wt%, ceramic 4.0wt%, Acryl amide 3wt%임을 알 수 있었으므로 그 배합비를 가지고 필름을 제조하여 항균력과 균사의 성장 상태를 보았다.

광중합 제조한 필름과 솜마개 그리고 종이필터를 서로 비교 검토 하기위해 버섯 병재배용 용기의 여과부를 제조하였다. 먼저 병마개의 여과부 부분을 솜과 종이필터로 밀어 넣어 고정시킨 다음 본실험 에서 최적의 배합비인 silica 10wt%, ceramic 4.0wt%, Acryl amide 3.0wt%를 가지고 제조한 필름을 2개의 여과부 마개에 부착하였다(Fig. 15).

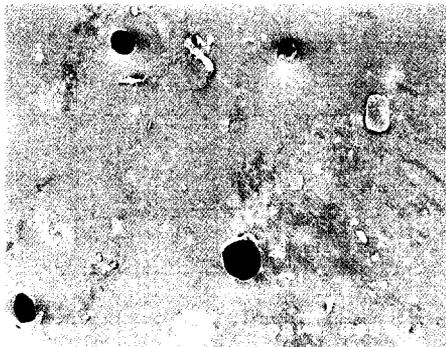
여과부 마개를 제조한 뒤 버섯 균사를 배양하기 위해서 포푸라 톱밥 2.8kg을 준비하고 그 톱밥에 쌀겨20%와 탄산칼슘0.4%, 포도당분말 0.4%를 배합기로 혼합하면서 배지습도가 65%가되도록 조절하였다. 충분히 혼합된 상태에서 배양병의 입구에 가깝게 도달하도록 충분한 양을 넣어주고 혼합된 배지를 약간씩 다지면서 집어넣어 주었다.



(A)



(B)



(C)



(D)

Figure 7. Scanning electron micrographs of made Ceramic,  
Silica and Acrylic amide

(a) MMA/2 EHA/AA, (b) MMA/2-EHA/AA + Ceramic

(c) MMA/2 EHA/AA + Silica

(d) MMA/2 EHA/AA + Acryl amide + Silica + Ceramic(M5)

\*MMA: Methylmetacrylate

2 EHA:2 ethyl hexyl-acrylate

AA:Acrylic acid

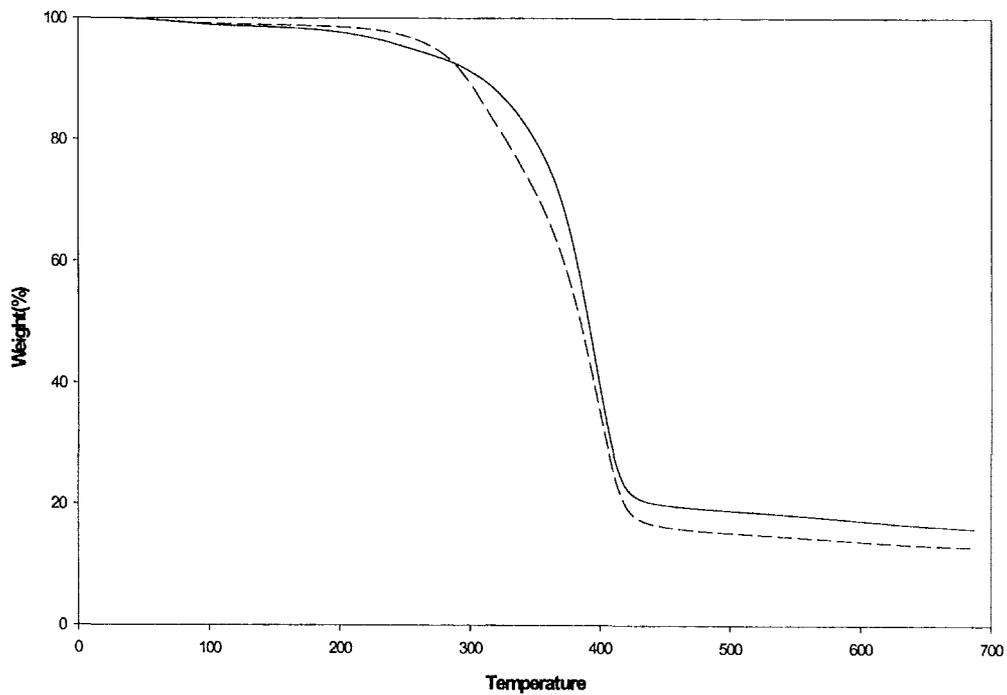


Figure 8. TGA graph of each polymers (weight[%] : temperature [°C])

- ..... : MMA/2-EHA/AA
- : MMA/2-EHA/AA + Acryl amide + silica
- - - : MMA/2-EHA/AA + silica

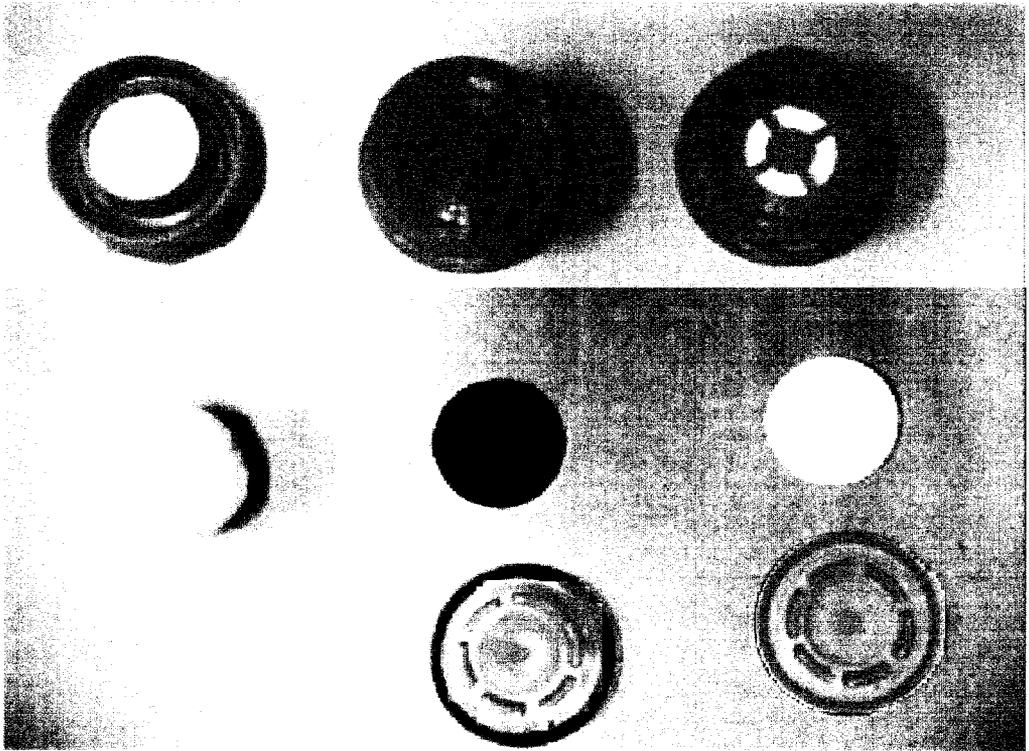


Figure 15. Respiration Filter for Mushroom Growth in Bottle

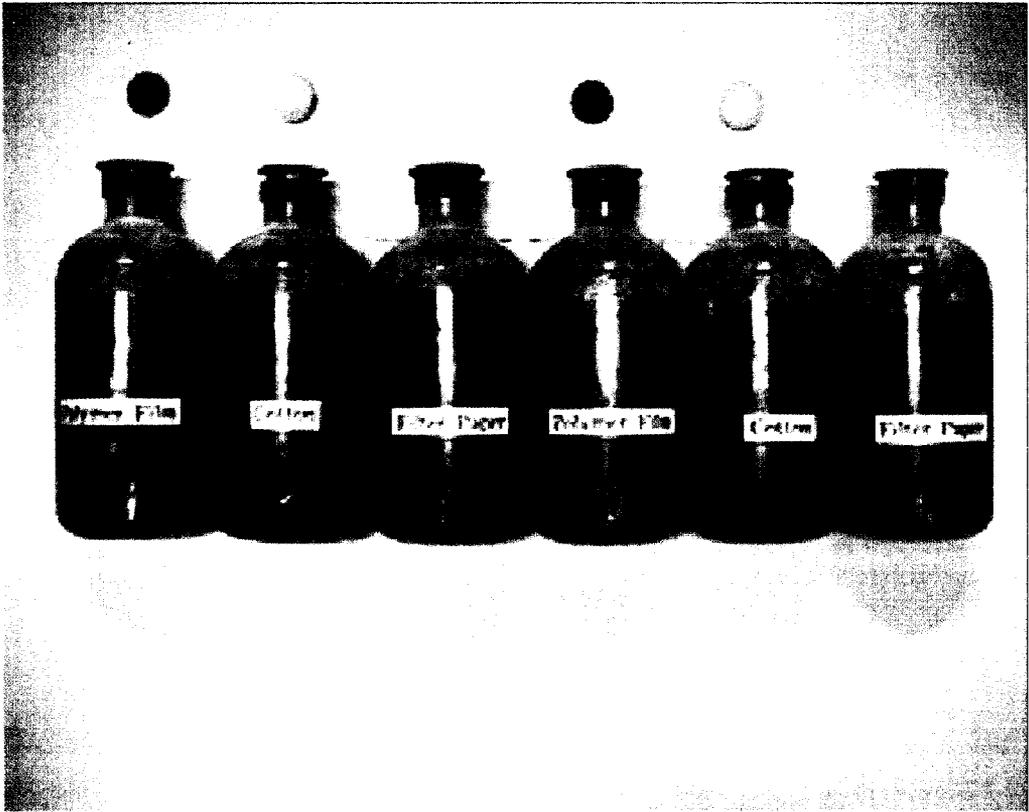


Figure 16. Respiration filter and bottle for Mushroom growth in bottle

배양병에 배지가 완전히 채워지면, 솜 그리고 종이필터와 같이 앞서 만들어 놓았던 배지병에 마개를 막는다. 그렇게 하여 배지속에 있는 모든 잡균을 사멸 시키기 위해 Auto clave 집어넣고 121℃에서 1.2 atm의 압력으로 60분간 멸균 처리를 하였다.

멸균이 완료되면 버섯 균사가 자랄 수 있는 환경을 만들어 주기 위해서 배지의 온도가 버섯균이 자랄 수 있도록 냉각실에서 배지의 품온이 25℃가 되도록 방치하였다. 배지의 온도가 25℃에 이른 후 clean bench 안에서 수원의 농촌진흥청 옹미과에서 분양 받은 흑평 이라는 느타리버섯(*Pleurotus ostreatus*)균을 접종하였다. 접종한 균사의 성장 상태와 잡균의 오염 상태를 조사하였는데 Fig. 16에서 보는바와 같이 맨 처음 것이 본 실험에서 제조한 필름이고 다음의 것이 솜과 종이필터의 순으로 나열되어 있는데 10일째 균사의 성장속도는 거의 비슷한 수준으로 자라고 있음을 알 수 있다. Fig. 16의 균의 자라는 상태와 성장 속도로 봐서 본 실험에서 제조한 필름이 전혀 문제가 없으면서 매우 우수한 상태를 보여주고 있다. 대개의 경우 초기에 5일째 잡균의 오염정도를 육안으로 확인하는데 Fig. 16의 경우 균사의 상태가 잡균 오염 없이 깨끗함을 알 수 있다. 접종 후 초기 5일이 지나 버섯균사가 배지에 활착을 하고 성장하기 시작하면 잡균의 오염 정도는 현저하게 줄어든다. 본 실험에서 제조한 버섯 병 재배용 여과막은 잡균의 오염도와 균의 성장 상태가 아주 양호하고 또한 물을 많이 사용하는 버섯 병 재배용 여과부에 사용 가능성을 확인하였다. 또한 반복해서 사용 할 수 있는 아주 좋은 장점을 가지고 있어 버섯 병 재배용 여과부에 사용 가능성을 다시 한번 재확인 할 수 있었다.

## 결 론

본 연구는 버섯 재배용 병에 있는 뚜껑 마개 여과부에 인위적인 배양 환경과 미생물 오염을 방지하기 위해 항균력을 가지면서 기공이 잘 분포된 버섯 재배용 여과

막을 개발하고자 하였다. 이를 위해 항균력을 갖는 무기 충전물인 은 처리 세라믹과 실리카( $\text{SiO}_2$ )를 혼합하였고, 내부응집력을 증가시키기 위해 Acryl amide를 첨가하였다. Acryl amide 함량이 첨가되지 않았을 때 tensile strength는  $6.061(\text{M} \cdot \text{Pa})$ 이었으나 Acryl amide 함량이 9wt% 되었을 때 tensile strength는  $8.527(\text{M} \cdot \text{Pa})$ 이었다. 이렇게 Acryl amide 함량이 증가할수록 tensile strength가 Fig. 9와 같이 거의 선형적으로 증가하였는데, 이는 Acryl amide의 아미드기와 이중결합이 주요 반응기로 작용하여 Acrylic acid에 의해서 가수분해되면서 가교결합이 형성되며 또한 질소원소의 전자받개 그룹도 가교 결합을 형성하여 tensile strength가 증가한 것으로 보여진다(Fig. 9). 하지만 9wt% 이상에서는 AAm이 과포화 되어 더 이상 녹지 않았다.

또한 은 처리 세라믹을 혼합하면 항균 효능은 증가하였으나 여과막의 tensile strength를 약하게 하였고 무기 충전물인  $\text{SiO}_2$ 를 혼합하면 기공(pore)이 형성되었으나 그 pore size가  $100\sim 300\mu\text{m}$ 에 이르러 잡균의 오염이 쉽게 이루어지는 경향을 보였다. 은처리 세라믹을 혼합하여 제조한 필름에 12시간동안 LB배지 50ml에 순수 배양한 대장균(*Escherichia coli* K-12 : IFO3301)을 증류수로 103배 희석하여  $4 \times 10^4$  정도 되게 하였다. 멸균 증류수로 희석한 대장균을 펠트리디쉬 안에 들어있는 여과막 표면에 마이크로피펫을 사용하여 LB배지에서 배양한 대장균을 각각 1ml씩 분주하였다. 이들을 인큐베이터(KMC-8480S, Vision Science Co., Ltd.)에서 2일간  $30^\circ\text{C}$ 로 배양한 후 각각  $200\mu\text{l}$ 를 채취하여 한천 배지에 평판 도말 하였다. 대장균을 접종한 여과막을 48시간 후에 균락 개수(CFU : Colony Forming Unit)를 조사하였는데, 세라믹을 넣지않은 경우 Colony수가 700(cfu)을 나타냈는데 세라믹 함량이 10wt%로 늘어나면 38(cfu)로 급격히 줄어들음을 알수있다.

실리카의 경우 부분중합된 공중합체에 실리카를 첨가하지 않았을때 tensile strength는  $6.061(\text{M} \cdot \text{pa})$ 이었고, 실리카 12wt%일때 tensile strength가  $2.517(\text{M} \cdot \text{pa})$ 로서 실리카의 양이 증가할수록 tensile strength가 감소하는 경향을 보였다. Table 8에

서 보는바와 같이 실리카 첨가량이 10wt%일때 3.537(M·pa)로 가장 좋은 tensile strength를 보였다.

이때 기체투과도는 실리카를 첨가하지 않을 때 공기가 전혀 통과하지 못하였는데 실리카 첨가량 10wt% 일때 기체투과도는 Table 8과 같이  $1 \times 10^{-3}$  <Pe <  $1 \times 10^{-6}$ 로 아주 좋은 투과상태를 나타냈다.

따라서 은 처리 세라믹을 첨가하여 필름의 항균 효능을 높이고 기공을 형성하기 위해 무기 충전물인 SiO<sub>2</sub>를 혼합하여 여과막을 제조하였다. 또한 여과막의 내부 응집력을 향상시키면서 항균 효능을 갖는 배합비를 찾고자 다루지 실험 계획법을 이용하여 최적의 배합비를 찾고자 하였다. 이들의 적절한 배합비는 silica 10wt%, ceramic 4.0%, Acryl amide 3.0%임을 알 수 있었다. 또한 이배합비를 가지고 필름을 제조하였을 때 pore size는 2~5 $\mu$ m이었고 tensile strength는 초기값과 거의 변함이 없음을 알 수 있었으며, 잠균에 대한 항균 효능이 가장 좋은 결과를 나타냄으로서 버섯 재배용 병 마개로 사용 가능성을 확인할 수 있었다. 이렇게 제조한 여과막을 Fig. 13과 같이 각각 첨가물에 따라 제조한 필름을 가지고 SEM 사진으로 그 상태를 확인하였다. 그림 (A)에서는 충전물을 첨가하지 않고 제조한 필름으로 기공의 형태가 전혀 보이지 않고, (B)의 세라믹을 4wt%첨가한 경우 세라믹의 분포도는 고르게 형성 되었으나 역시 기공 형성을 볼수 없었다. (C)는 실리카만을 첨가하였는데 실리카의 분포도나 기공형성은 잘 되었으나 기공의 크기가 100~500 $\mu$ m로 여과막으로서 기능을 할수 없을 만큼 너무 커져 있었다. 그래서 세라믹을 첨가하여 항균력을 부여하면서 기공의 크기를 조절하고자 하였다. 그림(D)의 경우 (A),(B),(C)혼합물에 세라믹을 4wt% 첨가 하므로써 여과막의 기공크기를 2~5 $\mu$ m로 줄일수 있었다.

Fig. 16에서 보는바와 같이 실제 종균병에 직접 적용하여 균사의 성장 상태와 항균력을 실험하였다. Fig. 16에서 맨 첫번째 종균병이 본 실험에서 제조한 필름이고 다음의 것이 솜과 종이필터의 순으로 나열되어 있는데 10일째 균사상태는 잠균에 대한 오염이 되지 않았으며, 성장속도 역시 거의 비슷한 수준으로 자라고 있음을 알 수 있다.

Fig. 16과 같이 균의 자라는 상태와 성장 속도로 봐서 본 실험에서 제조한 필름이 전혀 문제가 없으면서 매우 우수한 상태를 보여주고 있다. 또한 종이 필터와 슝 마개는 1~2회밖에 사용할 수 없었던 것을 본 실험에서 제조한 필름은 계속해서 쓸 수 있는 장점이 있으며 물에 강하기 때문에 언제든지 세척을 하여 사용 할수가 있다. 이러한 조건을 갖춤으로서 항균 여과막으로서 사용가능성을 재확인 할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] 車東烈의2인, 最新 버섯栽培 技術, 農振會,(1989)
- [2] 월간버섯 '98. 8월호 80P 이달의 신기술
- [3] 김광포외7인, 최신버섯 병충해방제도감, 한국버섯연구회,(2000)
- [4] 장현유, 장광진, 버섯 종균의 이론과 해설, 현암,(1998)
- [5] 출처 : 日刊工業新聞 : 1995년 11월 07일
- [6] 김광섭, 선홍석, 배경운, 박찬영: 논문제목12(1), 35-39(1996)
- [7] D. D. Perrin & W. L. F. Armarego "Purification of Laboratory chemicals 3rd Edition (1988)
- [8] 정재철, "미세 세라믹 입자 함유 LDPE 필름의 기체 투과도와 평형 흡착량", 전남대학교 석사학위 논문 (1997)
- [9] 류동완, "세라믹 함유 저밀도 폴리에틸렌 포장필름의 기체투과 모델", 전남대학교 박사학위 논문 (1998)
- [10] 이장주, "자외선 중합에 의한 아크릴 감압성 점착제에서의 실리카 효과", 한국과학기술원 석사학위 논문 (1994)
- [11] R. Paul Singh and Dennis R. Heldmen, "Introduction to Food Engineering", Academic prwss, 407(1993)

## 제 7 절 다층필름을 이용한 한우 육 포장저장 시 품질변화

### 서 론

본 연구는 육류에 대한 포장필름을 개발하고자 현재 유통되고 있는 대조구인 미국산 포장재와 실험실에서 개발한 단층 포장재(WC30)와 4종류의 3중 포장재(FCA, FCA, FCG, FPT)의 한우 육에 대한 신선도 유지기능을 비교하여 육류포장재로서의 적합성을 평가하고자 하였다.

### 재료 및 실험방법

#### 우육

전북 순창군 구립 면에서 도축한 535Kg 내외의 3년생 우육의 등심근(M. longissimus)을 1cm 두께의 스테이크로 슬라이스 하였다.

#### 사용필름

시험에 사용한 대조구는 미국에서 사용되고 있는 육고기용 수축포장재(재질: LLDPE + PVDC + EVA, 두께: 60 $\mu$ m, 산소 투과도: 30cc/m<sup>2</sup> 0 $^{\circ}$ C 1기압 24시간, cyopack)와 LDPE수지에 향균세라믹을 혼합하여 단층으로 개발되었던, WC30필름, 그리고 기체투과가 아주 낮으면서 각각 충전제가 다른 FCA(은으로 처리된 30 마이크론 크기의 생리 활성 세라믹 분말 함유 필름이 가장 안쪽에 있고 그 바깥 양쪽에 LDPE필름이 겹쳐있는 3중 필름), FCG(은으로 처리하지 않은 30 마이크론 크기의 생리 활성 세라믹 분말을 함유한 필름이 가장 안쪽에 있고 그 바깥 양쪽에 LDPE필름이 겹쳐있는 3중 필름), FPT(500 나노미터 크기의 미세 세라

막이 가장 안쪽에 있고 그 바깥 양쪽에 LDPE필름이 겹쳐있는 3중 필름) 필름 총 5종류의 포장재를 각각 2개씩 준비하여 10개의 시험구에 슬라이스한 시료를 넣어 진공 포장한 후 5℃로 유지되는 항온기(BI-1000M, JEIO-TECH, Korea)에 12일간 저장하면서 3일 간격으로 채취하여 아래의 방법으로 품질을 평가하여 비교하였다.

#### pH 측정

우유 10g에 증류수 20ml를 가하여 pH meter로 측정하였다.

#### 색도 측정

색차계(CM-3500d, Minolta, Japan)를 이용해 색도를 측정하였다.

#### Drip량 측정

포장된 우유의 총 중량에 포장 개봉 후 유출액의 중량비를 백분율로 표시하였다.

$$\text{유즙 유출율(\%)} = \frac{A - (B + C)}{A - C}$$

A : 포장된 상태의 시료 총 중량(g)

B : 포장 개봉 후 유출액을 제거한 후의 시료중량(g), C : 포장재의 중량(g)

#### TBA(Thiobarbituric acid) value 측정

육 조직내의 지방산패 정도를 알아보기 위해 Salih(1987)등의 extraction method을 사용하여 측정하였다. 시료 10g을 삼각플라스크에 취하고 3.86% perchloric acid 90ml를 넣은 후 100ml의 BHT solution(112.5mg BHT/ml ethanol)을 첨가하고 homogenizer를 이용하여 30초간 교반한 뒤 whatman No. 42 여과지를 이용하여 여과하였다. 여액 5ml와 20mM thiobarbituric acid용액 5

ml를 혼합하여 100℃에서 30분간 발색시켰다. 발색된 용액을 spectrophotometer로 531nm에서 흡광도를 측정하였다.

#### VBN(Volatile basic nitrogen) value 측정

휘발성염기질소량을 측정하기 위해 conway 미량 확산법을 사용하였다. 시료 10g을 취하여 증류수 30ml를 가한 후 blender를 이용하여 2분간 교반하고 whatman No. 42 여과지를 이용하여 여과하였다. 여액 1ml를 conway수기 외실에 넣고 내실에 0.01N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1ml와 conway시약 1ml를 넣고 탄산칼슘용액(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50g/100ml 증류수) 1ml를 빠르게 외실에 주입하고 밀폐한 다음 조심스럽게 흔들어주고 37℃하에서 90분간 배양하였다. 배양이 끝난 수기에 0.01N NaOH용액으로 적정하였다.

#### 미생물 수 측정

총균수는 swab method(Mirinz, 1991)를 사용하여 측정하였다. 먼저 시료 표면에 9cm<sup>2</sup>의 면적을 가진 template를 대고 멸균된 면봉을 이용 10회에 걸쳐 일정한 방향으로 힘을 가해 문질렀다. 그리고 다시 시료를 90℃회전시켜 같은 방법으로 표면을 문지른 다음 절단해 멸균한 0.1% pepton 수에 넣은 후 일정비율로 희석하였다. 이때 사용한 배지는 plate count agar이며, 35℃ 배양기에서 48시간 배양하여 colony를 계수하였다.

혐기성균수는 총균수와 같은 방법으로 시료를 채취, 희석하고 plate count agar배지에 spreading 하여 35℃ CO<sub>2</sub>배양기에서 48시간 배양하여 colony를 계수하였다.

대장균수는 총균수와 같은 방법으로 시료를 채취, 희석하고 대장균균의 선택 배지인 VRBA(Violet red bile agar)배지를 부어 희석액과 응고시키고 그 위에

VRBA배지를 다시 부어 혐기적 조건을 형성시킨 후 35℃ 배양기에서 48시간 배양하여 전형적인 자적색을 띄우는 colony를 계수하였다.

#### 관능검사

훈련된 패널요원 8명에게 1cm 두께의 우유 슬라이스의 진공포장을 절개하여 상온에서 발현된 연도와 다즙성, 육색과 풍미를 9점 척도법으로 측정하도록 하여 점수가 낮을수록 기호도가 높은 것으로 평가하였다.

### 결과 및 고찰

#### pH

저장기간 중 pH의 변화는 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 저장 3일 내에 가장 큰 pH의 감소를 보였으며 3일 이후에는 거의 없었고, 포장재간의 유의적인 차이는 없었으며, WC30은 변화양상을 예측하기 어려웠다.

#### 색도

저장기간 중 색도는 Fig. 2, 3, 4에 나타낸바와 같으며, L값과 b값은 저장기간 중 별다른 차이를 나타내지 않았으나, a값은 저장기간 중 감소하는 경향을 보였다.

#### Drip량

저장기간 중 drip의 양은 Fig. 5에 나타내었다. 저장 기간 중 모든 포장재에서 증가하는 경향을 나타내었으며, 대조구에 비해 WC30과 FCG의 증가폭은 작았고, 나머지 포장재에서는 큰 증가폭을 나타내었다.

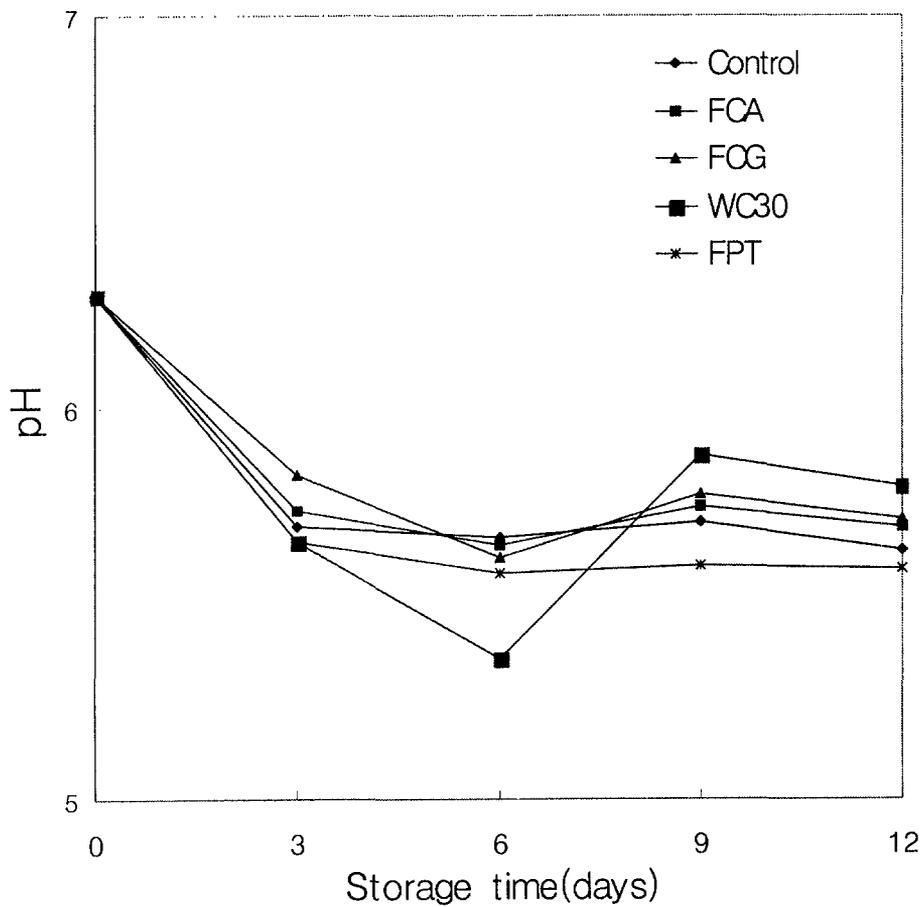


Figure 1. Changes of pH of Korean native cattle meat packaged in different functional films

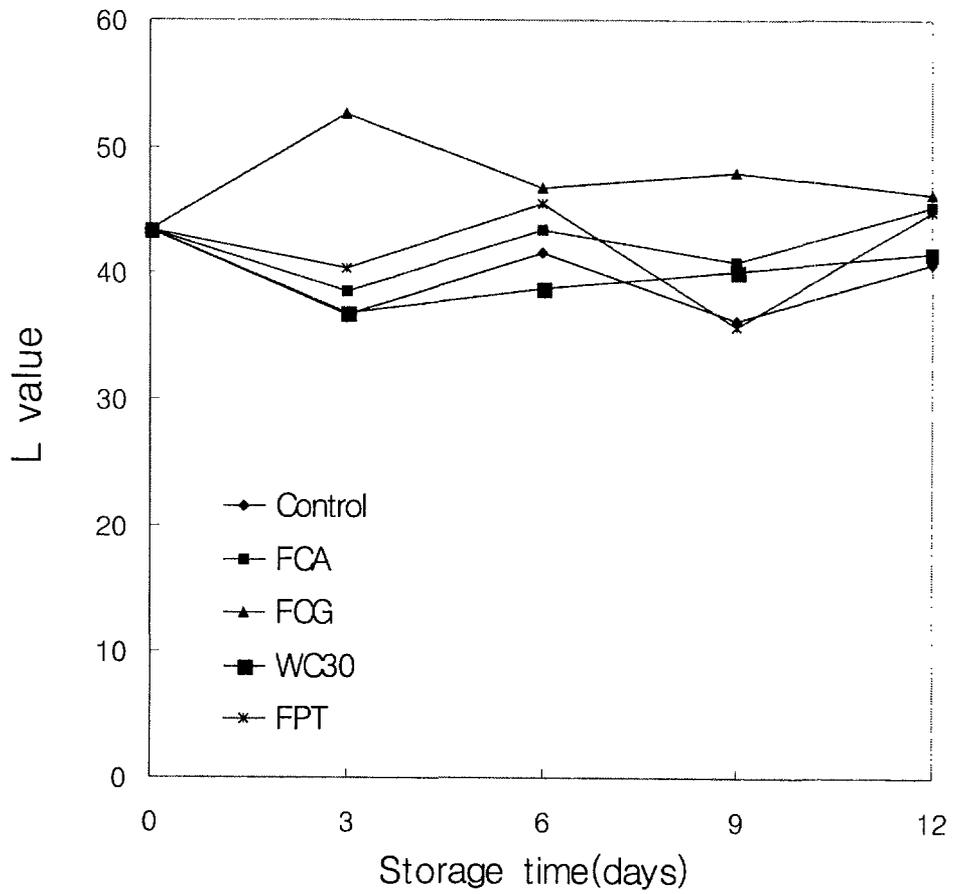


Figure 2. Changes of Hunter L value of Korean native cattle meat packaged in different functional films

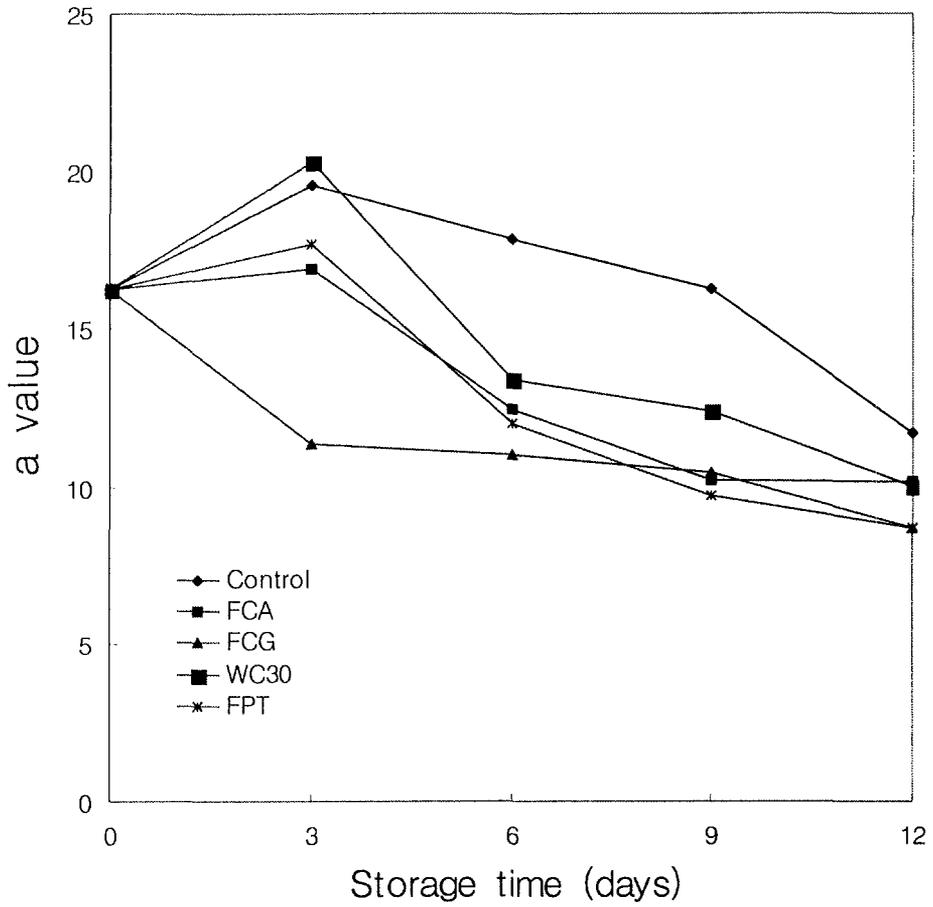


Figure 3. Changes of Hunter a value of Korean native cattle meat packaged in different functional films

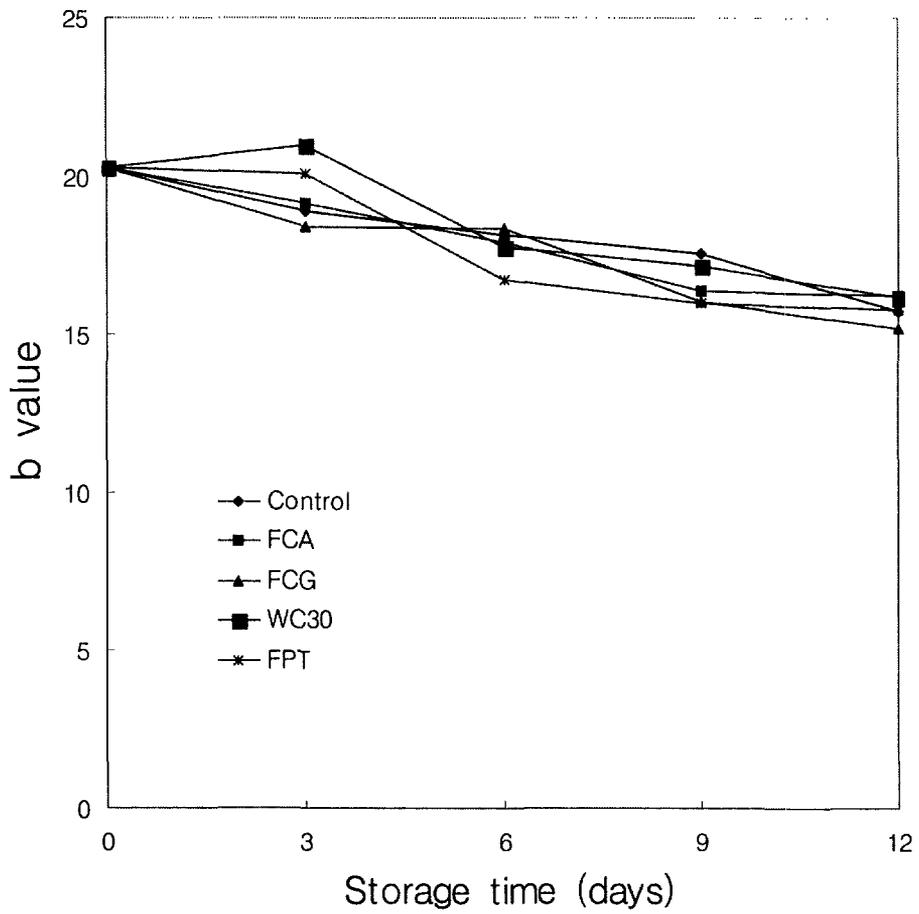


Figure 4. Changes of Hunter b value of Korean native cattle meat packaged in different functional films

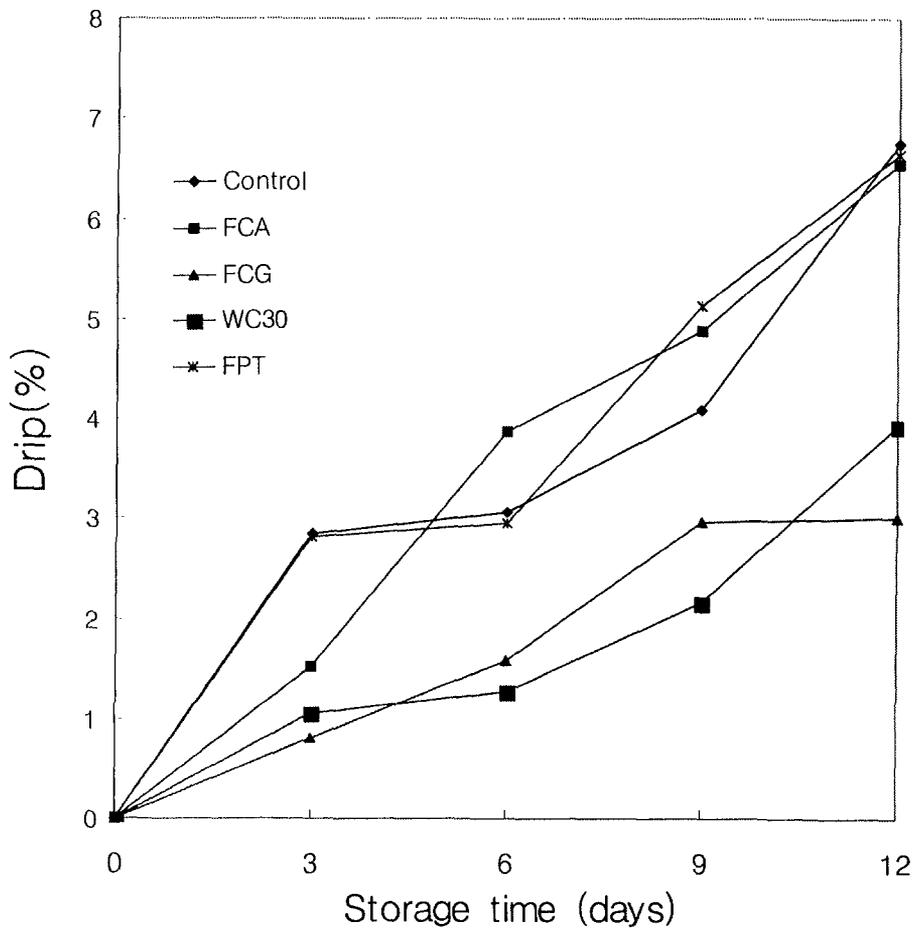


Figure 5. Changes of weight of drip of Korean native cattle meat packaged in different functional films

#### TBA(Thiobarbituric acid) value

우육 내 지방의 산패 정도를 나타내는 TBA값의 변화는 Fig. 6에 나타내었다. 모든 포장재에서 저장기간 중 증가하는 경향을 나타내었으며, 대조구보다 증가폭이 커 우육의 저장에는 적합하지 않은 것으로 생각되었다.

#### VCN(Volatile basic nitrogen) value

포장재별 VCN값의 변화는 Fig. 7에 나타내었다. 모든 포장재에서 저장기간 중 증가하는 경향을 나타내었으며, 대조구보다 증가폭이 커 우육의 저장에는 적합하지 않은 것으로 생각되었다.

#### 미생물 수

포장재별 균수의 변화는 Fig. 8, 9, 10에 나타내었다. Fig. 8은 포장재별 우육의 저장기간 중 총균수 변화인데, 저장 3일까지는 큰 변화를 보이지 않다가 3일 후부터 빠른 증가를 보였으며, 저장 9일까지는 대조구에 비해 WC30을 제외한 모든 포장재에서 낮은 균수를 나타내었으나, 9일 이후부터는 모든 포장재에서 대조구보다 높은 균수를 나타내었다. Fig. 9는 포장재별 우육의 저장기간 중 혐기성 균수의 변화인데, 저장 6일까지는 FPT를 제외한 모든 포장재의 우육에서 대조구보다 높은 균수를 나타내고, 6일 이후에는 FPT도 대조구보다 높은 균수를 나타내었다. Fig. 10은 포장재별 우육의 저장기간 중 대장균 수의 변화를 나타낸 것인데, WC30과 FCG에 포장한 우육은 대조구에 비해 전 기간에서 높은 대장균수를 보였고, FCA와 FPT에 포장한 우육은 6일 이전까지는 대조구보다 낮은 값을 나타내다가 6일 이후부터는 대조구보다 높은 값을 나타내었으며, WC30에 포장한 우육은 대조구나 다른 포장재에 포장한 우육에 비해 전 기간에 걸쳐 높은 대장균수를 나타내었다.

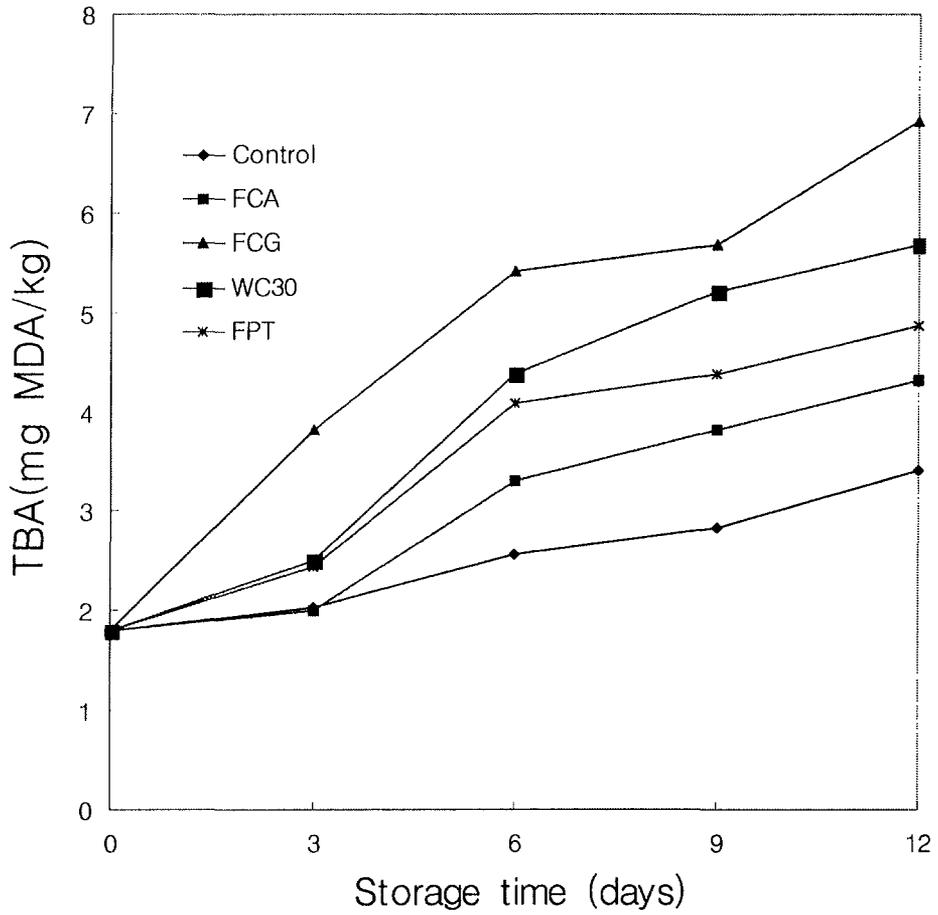


Figure 6. Changes of TBA value of Korean native cattle meat packaged in different functional films

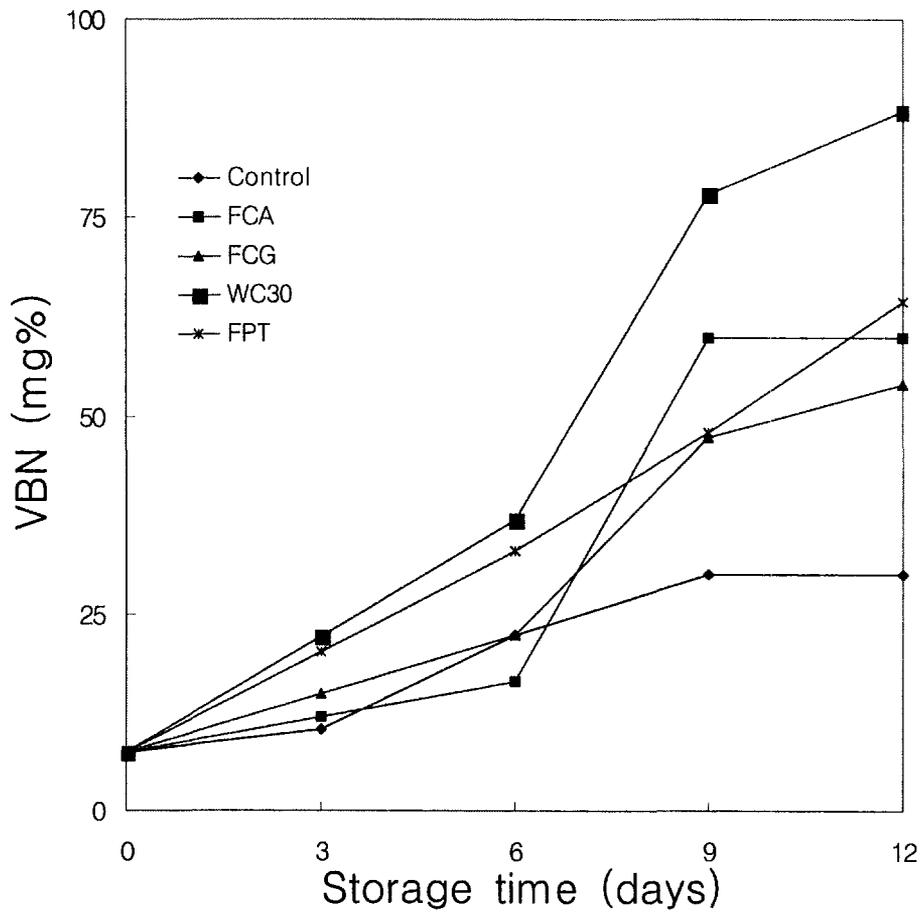


Figure 7. Changes of VBN value of Korean native cattle meat packaged in different functional films

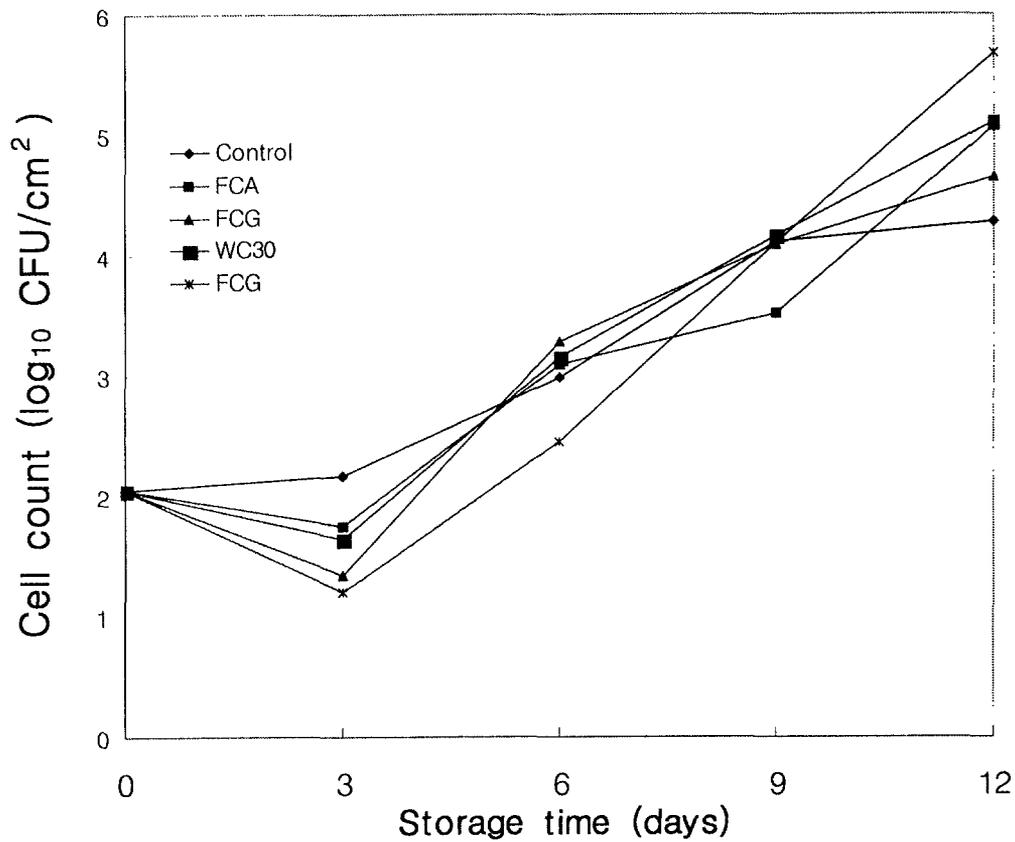


Figure 8. Changes of micro-organism viable cell count of Korean native cattle meat packaged in different functional films

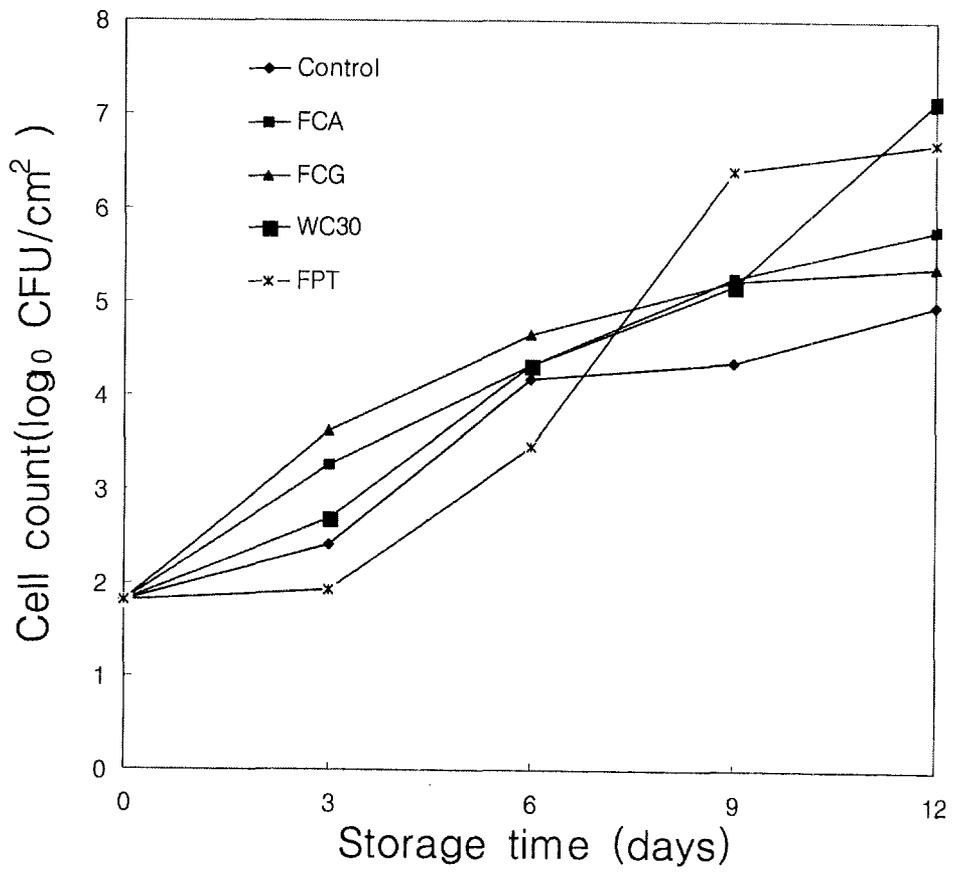


Figure 9. Changes of anaerobic micro-organism cell count of Korean native cattle meat packaged in different functional films

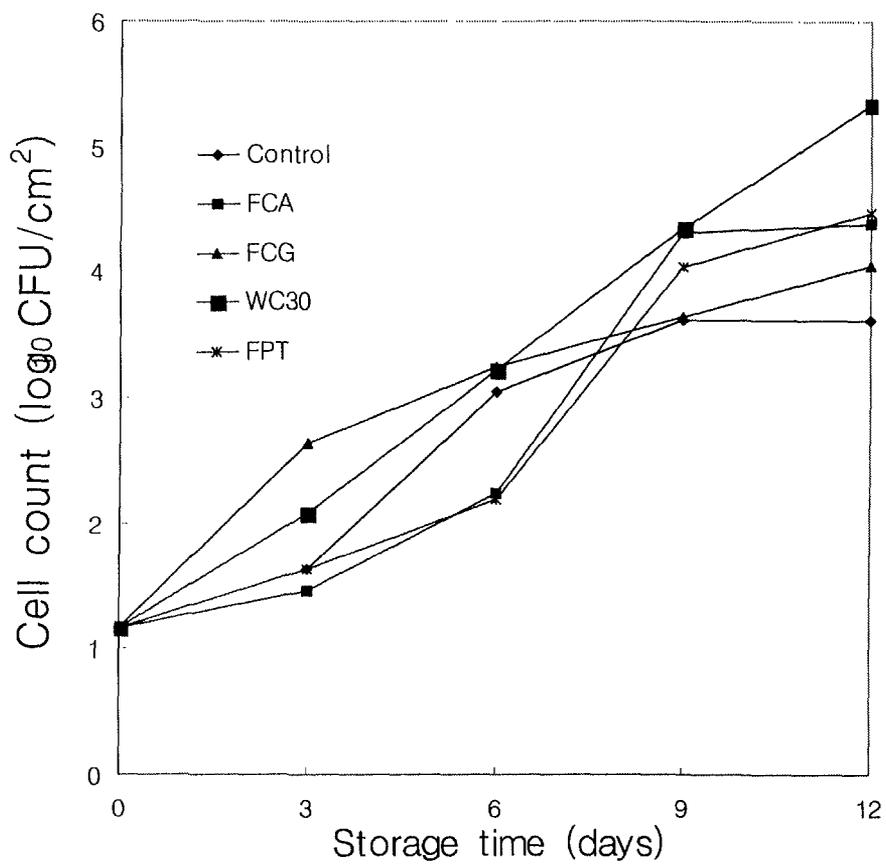


Figure 10. Changes of *E.coli* cell count of Korean native cattle meat packaged in different functional films

## 관능검사

관능검사는 8명의 패널요원이 9점 척도법으로 측정하여 결과를 Table 1, 2, 3, 4에 나타내었다. Table 1에 나타낸 연도는 대조구가 다른 포장재에 비해 낮은 값을 보여 기호도가 높은 것으로 나타났으며, WC30이 가장 기호도가 낮은 것으로 나타났다.

Table 1. Changes of sensory scores in softness of Korean native cattle meat packaged in different functional films

Film Day	Control	FCA	FCG	WC30	FPT
0	2.25±0.433	2.25±0.433	2.25±0.433	2.25±0.433	2.25±0.433
3	3.20±0.748	3.60±1.500	4.20±1.166	3.40±1.020	3.00±0.894
6	4.30±1.487	5.00±1.095	5.70±1.100	5.64±1.226	5.10±1.300
9	3.57±1.178	6.25±2.332	6.14±1.959	5.63±1.317	5.75±1.479
12	4.00±1.291	6.57±1.400	6.29±1.278	7.29±1.686	5.29±1.385

※1 : Excellent 2 : Very good. 3 : Good. 4 : Slightly good.  
 5 : Moderate. 6 : Slightly poor. 7 : Poor. 8 : Very poor.  
 9 : Extremely poor

Table 2에 나타낸 각 포장재별 우육의 저장 기간 중 다즙성의 변화는 6일까지는 대조구가 다른 포장재에 비해 높은 기호도를 나타내다가 6일 이후부터는 대조구보다 다른 포장재에 포장한 우육의 다즙성의 기호도가 더 높은 것으로 나타났다.

Table 2. Changes of sensory scores in succulence of Korean native cattle meat packaged in different functional films

Film Day	Control	FCA	FCG	WC30	FPT
0 일	1.60±0.490	1.60±0.490	1.60±0.490	1.60±0.490	1.60±0.490
3 일	3.20±0.400	3.40±1.356	4.40±1.200	3.60±0.800	2.60±0.800
6 일	3.20±1.470	5.82±1.336	5.53±1.616	5.22±0.470	5.78±1.030
9 일	4.33±1.491	5.38±1.996	4.00±1.852	3.29±0.881	4.14±0.990
12 일	4.13±1.452	3.78±1.618	3.43±1.178	2.50±1.323	3.14±1.355

※1 : Excellent 2 : Very good. 3 : Good. 4 : Slightly good.  
 5 : Moderate. 6 : Slightly poor. 7 : Poor. 8 : Very poor.  
 9 : Extremely poor

각 포장재별 우육의 저장 기간 중 색의 변화는 Table 3에 나타내었는데, 대조구가 전 기간에 걸쳐 개발한 포장재에 포장한 우육에 비해 색의 기호도가 월등히 높은 것으로 나타났으며, FCA와 WC30에 포장한 우육이 기호도 낮은 것으로 나타났다.

Table 3. Changes of sensory scores in color of korean native cattle meat packaged in different functional films

Film Storage day	Control	FCA	FCG	WC30	FPT
0	2.40±0.800	2.40±0.800	2.40±0.800	2.40±0.800	2.40±0.800
3	3.40±1.020	4.20±1.166	4.20±1.166	3.60±1.497	3.20±0.748
6	2.44±1.257	5.40±1.281	6.60±0.197	6.00±1.311	4.90±1.136
9	2.56±1.066	8.25±0.061	7.25±0.661	5.38±0.992	6.83±1.067
12	2.86±1.245	6.14±1.125	5.86±1.245	7.17±1.462	6.00±1.069

※1 : Excellent 2 : Very good. 3 : Good. 4 : Slightly good.  
 5 : Moderate. 6 : Slightly poor. 7 : Poor. 8 : Very poor.  
 9 : Extremely poor

각 포장재별 우육의 저장 기간 중 풍미의 변화는 Table 4에 나타내었는데, 저장 3일까지는 모든 포장재에서 풍미가 좋은 것으로 나타났으나, 3일 이후부터 기호도가 급격히 낮아졌다. 대조구가 다른 포장재에 비해 풍미의 변화가 늦은 것으로 나타났으나 12일째는 다른 포장재와 다를 바 없이 낮은 기호도를 나타내었다.

Table 4. The changes of sensory scores in taste of korean native cattle meat packaged in different functional films

Film Storage day	Control	FCA	FCG	WC30	FPT
0	2.33±0.471	2.33±0.471	2.33±0.471	2.33±0.471	2.33±0.471
3	2.75±0.433	3.25±1.639	3.25±1.639	2.50±0.500	2.75±0.433
6	4.45±2.350	6.40±0.063	6.80±0.980	7.08±1.115	5.00±1.491
9	5.57±1.498	6.83±0.898	7.14±1.125	7.86±1.125	7.29±0.700
12	7.29±1.030	6.71±1.161	7.00±1.069	7.29±1.385	7.29±0.881

※1 : Excellent 2 : Very good. 3 : Good. 4 : Slightly good.  
 5 : Moderate. 6 : Slightly poor. 7 : Poor. 8 : Very poor.  
 9 : Extremely poor

위에서 살펴본 바와 같이, 대조구인 미국산 포장재에 비해 개발 포장재가 기능면  
세서 조금 떨어지는 면이 있었지만 전체적인 평가로 보아 대체로 비슷한 양상을 보  
여주었다. 개발된 포장재 중에서 FCA의 경우가 장기간 보관시 풍미면에서는 대조  
구 포장재에 비하여 더 좋은 값을 나타내었지만, 전체적으로는 FCG포장재(은으로  
처리하지 않은 30미크론 크기의 생리활성 세라믹 분말을 함유한 필름이 가장 안쪽  
에 있고, 그 바깥 양쪽에 LDPE필름이 겹쳐있는 3중 필름)가 대조구인 미국산 포장  
필름과 비슷한 양상을 보여주었으며, 단기간 저장에는 몇 가지 기능 면에서 약간  
더 좋은 결과를 보여 주었다.

#### 참고문헌

- [1] K.T. Lee and K.J. Lee, "Animal Products and Processing: Quality Changes of Vacuum Packaged Hanwoo Beef during Cold Storage", J. Kor. Soc. Animal Sci., 40/6, pp651~660(1998)
- [2] D.H. Oh, "Effects of Packaging Method and Storage Temperature on Meat Color of Korean Native Cattle", J. Kor. Sci. Food Sci. Animal Resources, 17/3, pp212~217(1997)
- [3] Y.I. Choi, Y.K. Kim and C.L. Lee, "Animal Products and Processing; Effects of packaging Method and Aging Temperature on Color, Tenderness and Storage Characteristics of Korean Beef", J. Kor. Animal Sci., 37/6, pp639 (1995)
- [4] C.J. Kim, "Studies on the Cold and Frozen Storage for the Production of High Quality Meat of Korean Native Cattle I. Effects of cold and Frozen Storage on the Meat color, Sarcomere Length and Tenderness in Korean Native Cattle", J. Kor. Sci. Food Sci. Animal Resources, 14/2, PP151~

154(1994)

- [5] C.J. Kim, "Studies on the cold and Frozen Storage for the Production of High Quality Meat of Korean Native Cattle II. Effects of Cold and Frozen Storage on the Drip , Storage Loss and Cooking Loss in Korean Native Cattle", J. Kor. Sci. Food Sci. Animal Resources, 14/2, PP155~158(1994)

## 제 8 절 항균 세라믹처리 넛트를 이용한 한우 육의 저장성 평가

현재 시중 백화점에서 쇠고기를 폴리스틸렌 tray에 담아 wrap을 씌워 판매하고 있는데, 이때 drip으로 인해 발생된 수분에 의해 미생물의 성장이 활발하여 저장을 오래할 수 없으므로 이를 개선하기 위하여 요즘 배를 상자에 담거나 판매할 때 쓰는 폴리스틸렌 net에 항균 세라믹을 첨가하여 제조된 세라믹 net을 쇠고기 포장에 이용하여 drip으로 발생한 수분과 직접 쇠고기가 접촉하는 것을 막고 아울러 항균 세라믹net가 쇠고기와 접촉하여 항균 작용으로 인해 저장기간 동안 품질변화를 최소화하고자 하였다.

### 재료 및 실험방법

#### 우육

전북 순창군 구림면에서 도축한 509Kg 내외의 3년생 한우 암소육의 등심근(*M. longissimus*)을 1cm 두께의 스테이크로 슬라이스하여 사용하여 실험하였다.

#### 시험구의 배치

본 연구진에 의해 개발된 세라믹을 처리한 폴리스틸렌 net과 현재 시중에서 배의 포장에 주로 이용되고 있는 무처리 net, 총 2종류의 net을 각각의 net 1개로 슬

라이스한 우육을 감싸서 포장한 시험구(net 1점)와 동일 포장재를 사용해 슬라이스한 우육의 아래, 위에 두점을 포장한 시험구(net 2점)로 나누어 각각 2개씩 준비해, 총 8개를 시중에서와 같이 폴리스틸렌 tray에 담아 wrap으로 겹포장한 후 5℃로 유지되는 항온기(BI-1000M, JEIO -TECH, Korea)에 12일간 저장하면서 3일 간격으로 채취하여 아래의 방법으로 품질을 평가하여 비교하였다.

#### pH 측정

우육 10g에 증류수 20ml를 가하여 homogenizer를 이용해 균질화한 후 pH meter 로 측정하였다.

#### 색도 측정

색차계(CM-3500d, Minolta, Japan)를 이용해 색도를 측정하여 Hunter 값인 L, a, b로 나타내었다.

#### Drip량 측정

포장된 우육의 총중량에 포장개봉 후 유출액의 중량비를 백분율로 표시하였다.

$$\text{유즙 유출율(\%)} = \frac{A - (B + C)}{A - C}$$

A : 포장된 상태의 시료 총중량(g)

B : 포장개봉 후 유출액을 제거한 후의 시료중량(g)

C : 포장재의 중량(g)

#### TBA(Thiobarbituric acid) value 측정

육조직내의 지방산패 정도는 Salih(1987)등의 extraction method에 의해 측정하였다. 시료 10g을 삼각플라스크에 취하고 3.86% perchloric acid 90ml를 넣은 후 1ml의 BHT solution(112.5mg BHT/ml ethanol)을 첨가하고 homogenizer를 이용하여 1분간 교반한 뒤 whatman No. 42 여과지를 이용하여 여과하였다. 여액 5ml와

20mM thiobarbituric acid용액 5ml를 혼합하여 100℃에서 30분간 발색시켰다. 발색된 용액을 spectrophotometer로 531nm에서 흡광도를 측정하여 아래의 계산식에 의해 TBA값을 산출하였다.

$$TBA \text{ value (MDA mg/kg)} = \text{standard curve로 부터 MDA의 농도} \times K$$

$$K = MDA \text{의 분자량} \cdot 100\% \text{ recovery} \cdot 10^{-2} / 1$$

$$= 72 \cdot (100 / 93) \cdot 10^{-2} = 0.77$$

VBN(Volatile basic nitrogen) value 측정

Conay 미량 확산법으로 측정하였다. 시료 10g을 취하여 TCA(Trichloroacetic acid) 100ml를 가한 후 blender를 이용하여 3분간 교반하고 whatman No. 42 여과지를 이용하여 여과하였다. 여액 1ml를 conway수기 외실에 넣고 내실에 0.01N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1ml를 넣고 탄산칼슘용액(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50g/100ml 증류수) 1ml를 빠르게 외실에 주입하고 밀폐한 다음 조심스럽게 흔들어주고 37℃하에서 90분간 배양하였다. 배양이 끝난 수기에 0.01N NaOH용액으로 적정하였다.

$$VBN (mg\%) = 0.14 \times \frac{(b-a) \times D \times f \times 100}{\text{sample채취량}(g)}$$

a : 본 실험에서의 0.01N-NaOH 소비량

b : Blank test에서의 0.01N-NaOH 소비량

f : 0.01N-NaOH의 factor

D : 희석배수

0.14 : 0.01N-NaOH 1ml에 상당하는 질소량(mg)

미생물 수 측정

총 균수는 swab method(Mirinz, 1991)를 사용하여 측정했는데, 시료 표면에 9cm<sup>2</sup>의 면적을 가진 template를 대고 멸균된 면봉을 이용 10회에 걸쳐 일정한 방향으로 힘을 가해 문질렀다. 그리고 다시 시료를 90℃회전시켜 같은 방법으로 표면을 문지른 다음 절단해 멸균한 0.1% peptone 수에 넣은 후 일정비율로 희석하였다. 이때 사용한 배지는 PCA(Plate Count Agar, Difco Lab)이며, 35℃ 배양기에서 48시간

배양하여 colony를 계수하였다.

대장균균수는 총균수와 같은 방법으로 시료를 채취, 희석하고 대장균균의 선택 배지인 VRBA(Violet red bile agar, Difco Lab)배지에 0.1% peptone 수로 단계 희석한 시료를 spreading한 후 35℃ 배양기에서 48시간 배양하여 전형적인 자적색을 띄우는 colony를 계수하였다.

#### 관능검사

훈련된 패널요원 8명에게 1cm 두께의 우육 슬라이스의 진공포장을 절개하여 상온에서 발견된 연도와 다즙성, 육색과 풍미를 9점 척도법으로 측정하도록 하여 점수가 높을수록 기호도가 높은 것으로 평가하였다.

### 결과 및 고찰

#### pH

저장기간 중 pH의 변화는 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 저장기간이 증가함에 따라 모든 시험구에서 증가하였는데, 3일까지는 pH가 감소하다가 3일 이후부터 증가하였다. 무처리 net 1겹으로 포장한 시험구는 3일 이후 급격한 증가를 보였고, 세라믹처리 net 1겹과 2겹으로 각각 포장한 시험구는 9일 이후 급격한 증가를 보였다. 이는 우육이 숙성중 근육내의 효소나 미생물이 분비한 효소들에 의해서 주로 단백질이 분해되어 유리 아미노산 및 비단백질 질소화합물들을 증가시키는데, 이렇게 급격히 증가한 단백질 분해산물들이 pH증가에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

#### 색도

저장기간 중 색도의 변화는 Fig. 2에 나타낸바와 같으며, L값은 무처리 net 시험구에서는 서서히 감소하였으나 세라믹처리 net 시험구에서는 저장 6일까지는 감소하다가 6일 이후에는 약간 증가하는 추세를 나타내었다. a값은 각 시험구에서 증가하다가

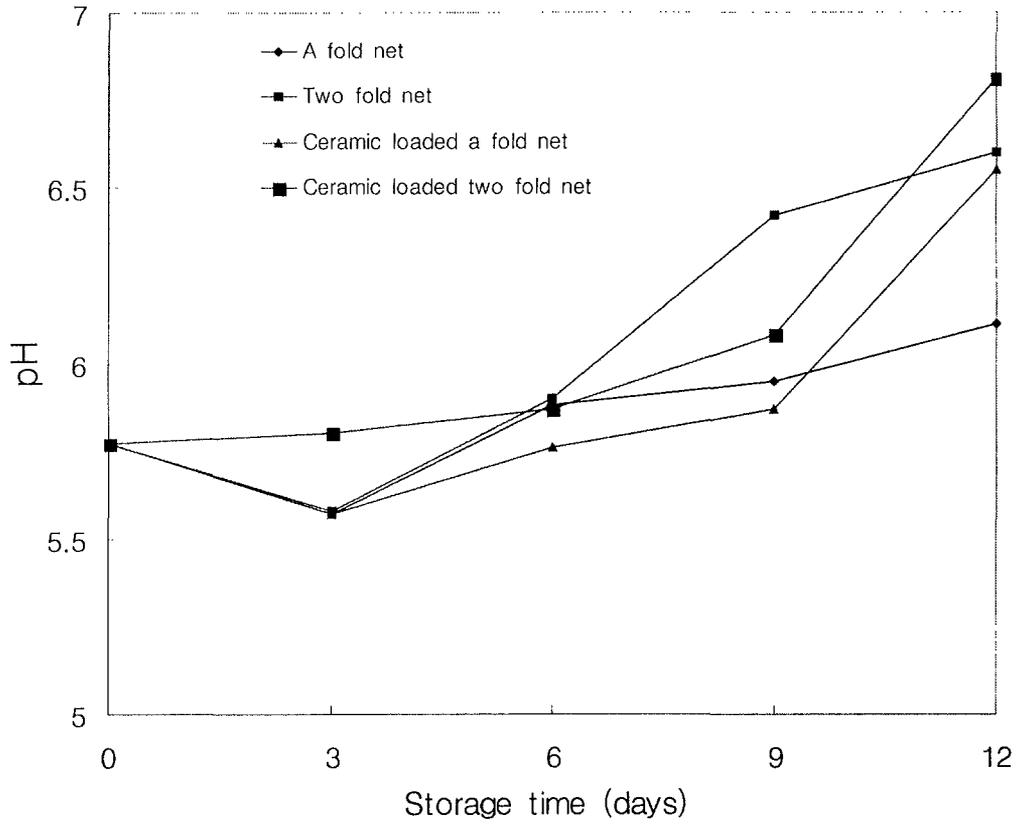


Figure 1. Changes of pH of Korean native cattle meat packaged in different package method

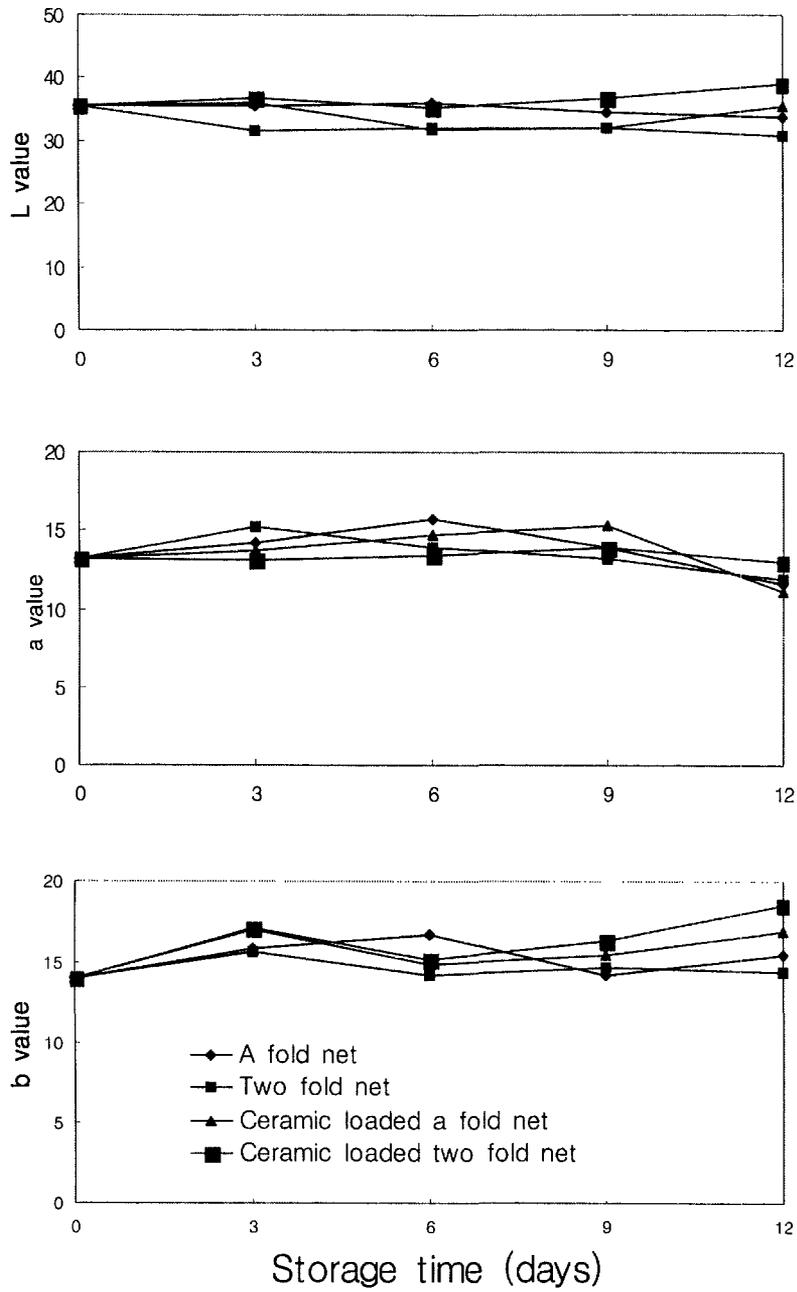


Figure 2. Changes of Hunter L, a, b value of Korean native cattle meat packaged in different package methods

감소하는 경향을 나타내었는데, 세라믹처리 net 시험구가 무처리 포장재 시험에 비해 a값의 감소가 지연되었음을 알 수 있었다. b값은 저장기간 3일까지는 증가하다가 다시 감소하고 6일 이후부터 다시 증가하여 장기간 중 증가와 감소를 반복하였다. 이러한 육색의 변화는 우육의 숙성이 진행될수록 환원효소들의 활력과 지방의 산화가 촉진됨으로써 결과적으로 산소소비량이 증가하게 되고, 또한 호기성 미생물의 성장은 산소압을 저하시킴으로써 갈색의 metmyoglobin형성을 촉진하며, 금속이온들에 의한 myoglobin의 자동산화를 촉진하여 일어나는 것으로 사료된다.

### Drip량

저장기간 중 drip의 양은 Fig. 3에 나타내었다. 저장 기간 중 모든 시험구에서 증가하는 경향을 나타내었으며, 무처리 net 시험구 모두와 세라믹처리 net 1겹으로 포장한 시험구에서는 저장 초기부터 3일까지 drip량이 급격히 증가하다가 3일 이후부터는 완만한 증가를 보였으며, 세라믹처리 net으로 포장한 시험구가 무처리 net으로 시험구에 비해 전기간에 걸쳐 낮은 drip량을 나타냈다.

그러나, 세라믹처리 net 2겹으로 포장한 시험구에서는 저장 3일에는 다른 시험구에 비해 낮은 drip량을 나타내다가 3일 이후부터 급격히 증가하고 9일부터는 다시 감소하여 무처리 net 시험구보다 낮은 값을 나타내었다.

### TBA(Thiobarbituric acid) value

우육내 지방의 산패 정도를 나타내는 TBA값의 변화는 Fig. 4에 나타내었다. 모든 시험구에서 저장기간 중 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 우육의 지방이 지방분해 효소에 의해 가수분해적 변화와 미생물대사에 의한 산패가 일어나 carbonyl화합, alcohol, ketone, aldehyde등의 부산물로 분해되므로 TBA값이 증가하는 것으로 사료되어진다.

무처리 net 1겹과 2겹으로 각각 포장한 시험구는 저장 6일까지는 완만한 증가를 보이다가 저장 6일 이후부터는 급격히 증가하여 12일째는 각각 1.47, 1.58의 값을 나타내었다.

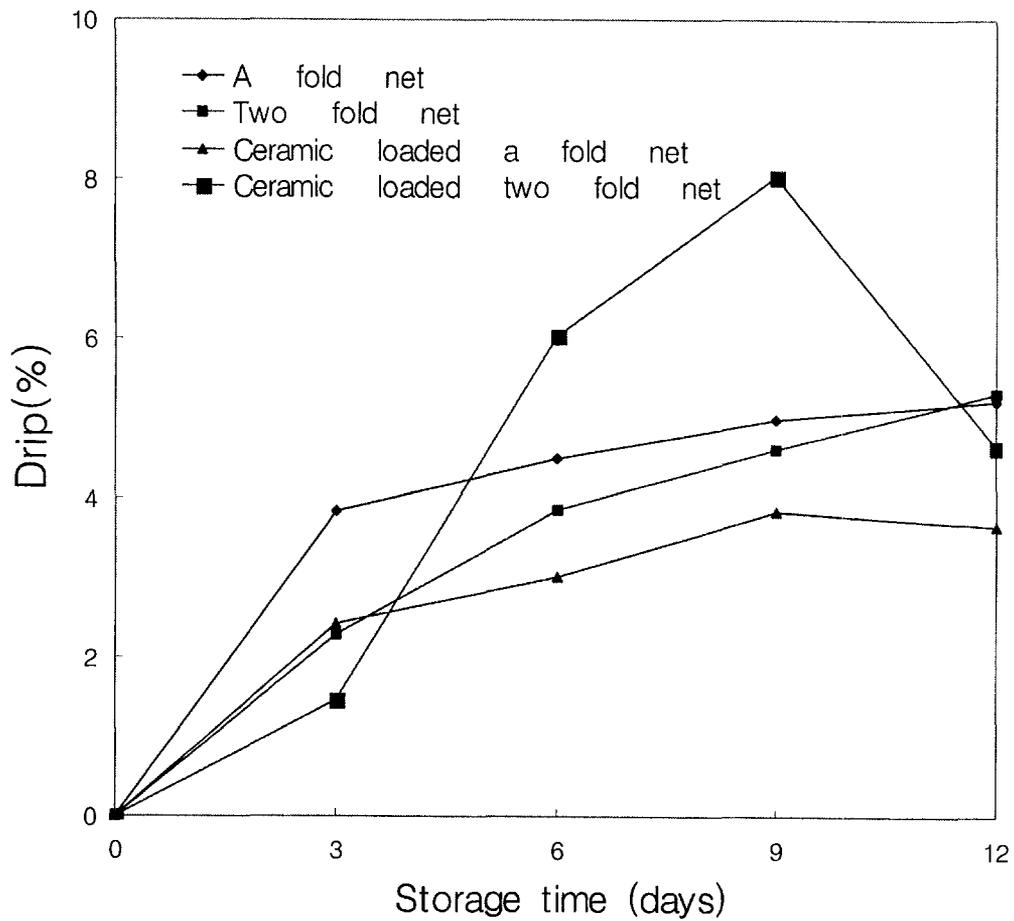


Figure 3. Changes of drip of Korean native cattle meat packaged in different package methods

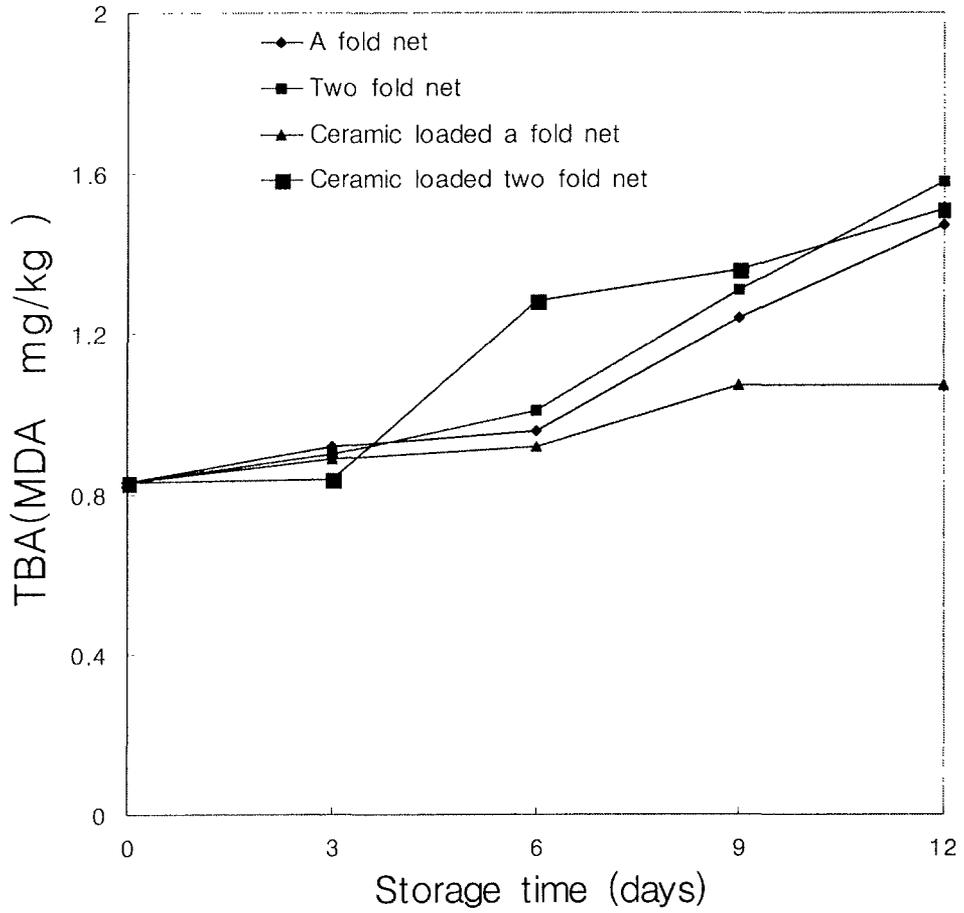


Figure 4. Changes of TBA value of Korean native cattle meat packaged in different package methods

세라믹처리 net 1점으로 포장한 시험구는 전기간에 걸쳐 모든 시험구보다 낮은 값을 나타내었으며, 증가폭도 완만하여 12일째는 값이 1.07이었다.

#### VCN(Volatile basic nitrogen) value

단백질 식품의 부패 정도를 측정하는데 사용되는 휘발성염기질소 값의 변화는 Fig. 5에 나타내었다. 모든 시험구에서 저장기간 중 증가하는 경향을 나타내었으며, 세라믹처리 net 1점과 2점으로 각각 포장한 시험구가 무처리 포장재 시험구에 비해 모든 저장기간에 걸쳐 낮은 값을 나타내었으며, 그중 세라믹처리 net 1점으로 포장한 시험구가 가장 낮은 값을 나타내 가장 적합한 우육의 포장재임을 알 수 있었다.

#### 미생물 수

포장재별 균수의 변화는 Fig. 6, 7에 나타내었다. Fig. 6은 우육의 저장기간 중 총균수 변화인데, 세라믹처리 net 시험구는 저장 3일까지는 큰 변화를 보이지 않다가 3일 후부터 빠른 증가를 보였으며, 저장 9일부터는 다시 큰 변화를 보이지 않았다. 그에 비해 무처리 net 시험구는 지속적인 증가를 보였으며, 세라믹처리 net 시험구에 비해 많은 균수를 나타내었다. Fig. 7은 우육의 저장기간 중 대장균 수의 변화를 나타낸 것인데, 무처리 net 시험구는 6일까지 급격한 대장균수의 증가를 보이다가 6일 이후에는 완만하게 증가하였고, 세라믹처리 net으로 포장한 시험구는 6일에서 9일까지 급격한 대장균수의 증가를 보이다가 9일 이후에는 완만한 증가를 보였고, 무처리 net 시험구에 비해 대장균의 수는 적었다.

#### 관능검사

관능검사는 9명의 패널요원이 9점 척도법으로 측정하여 결과를 Table 1, 2, 3, 4에 나타내었다. Table 1에 나타낸 연도는 모든 시험구에 걸쳐 3일 이후부터 기호도가 급격히 낮아졌음을 알 수 있었고, 세라믹처리 net 1점으로 포장한 시험구가 가장 기호도가 좋은 것으로 나타났다.

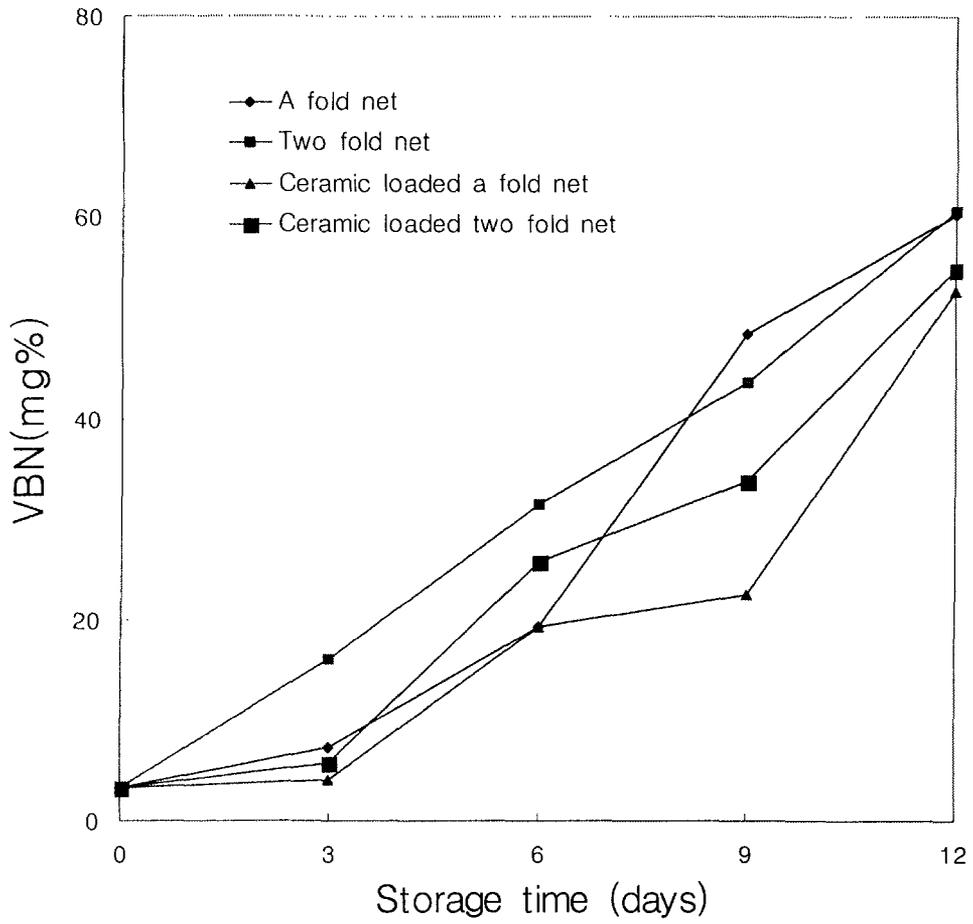


Figure 5. Changes of VBN value of Korean native cattle meat packaged in different package methods

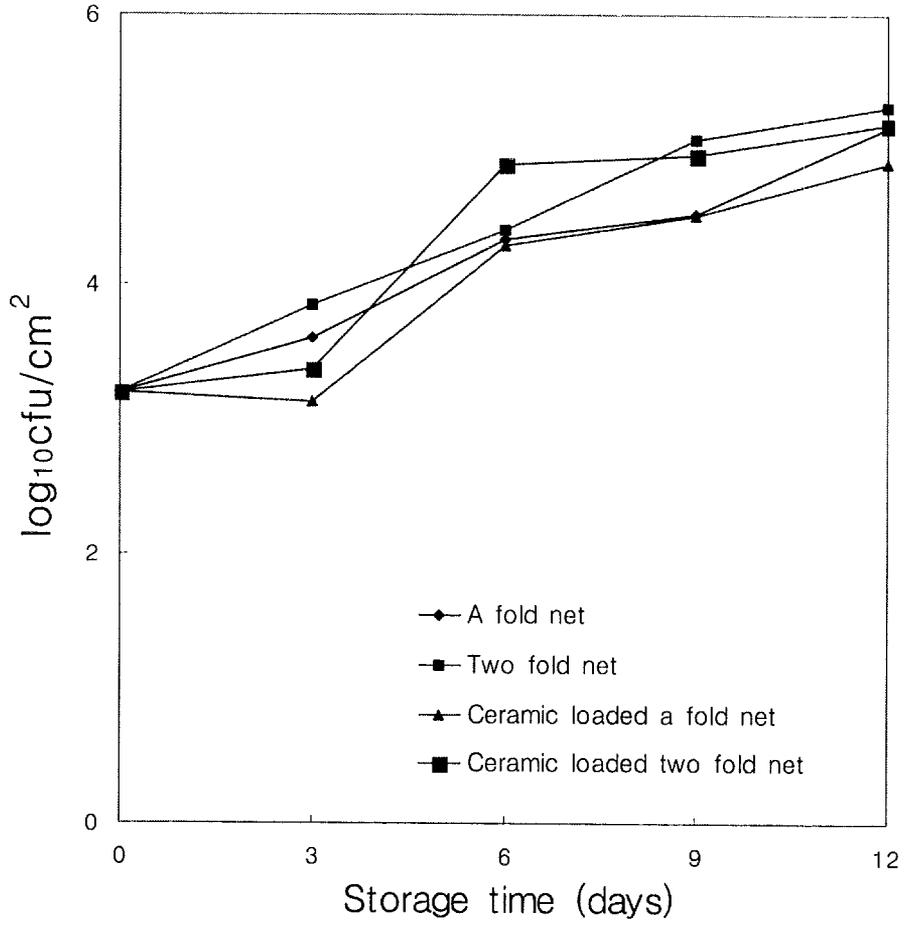


Figure 6. Changes of micro-organism viable cell count of Korean native cattle meat packaged in different package methods

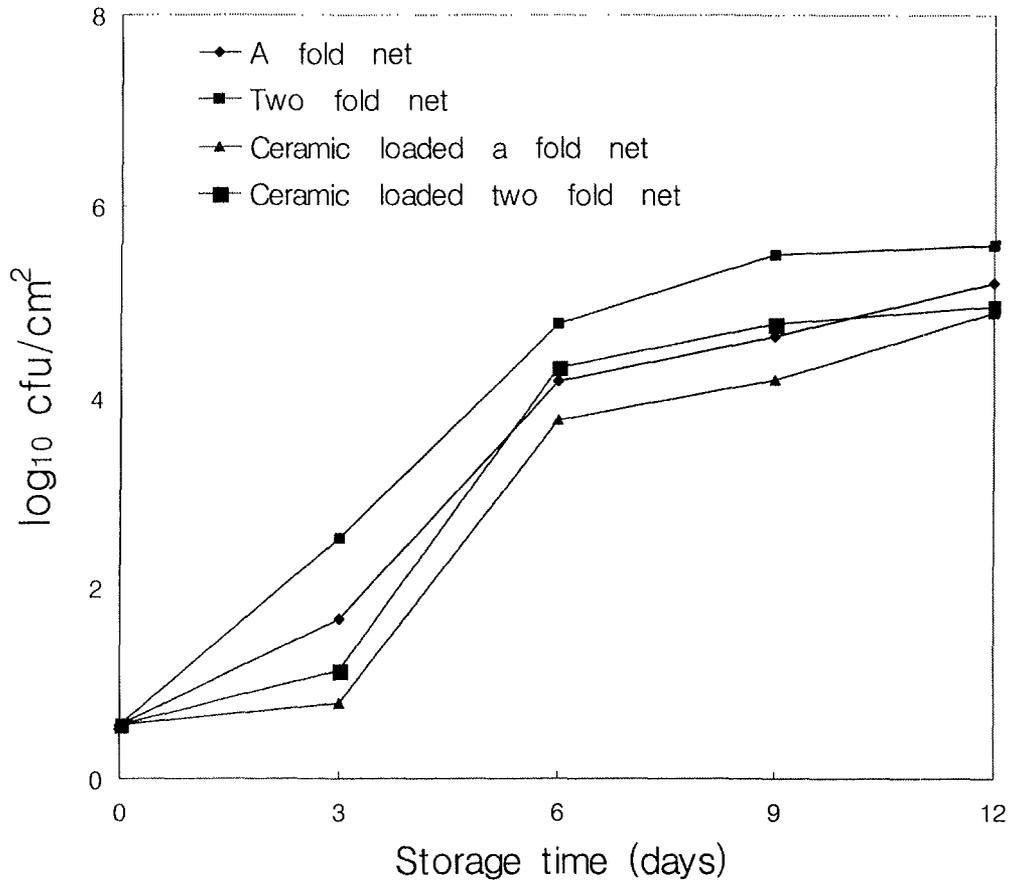


Figure 7. Changes in *E.coli* cell count of Korean native cattle meat packaged in different package methods

Table 1. Changes of sensory scores in softness of Korean native cattle meat packaged in different functional package methods

Day \ Package	A fold net	Two fold net	Ceramic loaded a fold net	Ceramic loaded two fold net
0	7.00±0.63	7.00±0.63	7.00±0.63	7.00±0.63
3	5.73±1.29	5.27±1.39	6.00±1.03	5.93±1.48
6	3.76±0.25	3.53±0.24	4.10±0.58	3.98±0.21
9	2.56±0.50	3.10±1.32	3.10±0.83	3.10±0.70
12	2.50±0.50	2.67±0.94	3.00±1.10	2.70±0.64

※1 : Excellent 2 : Very good. 3 : Good. 4 : Slightly good.  
 5 : Moderate. 6 : Slightly poor. 7 : Poor. 8 : Very poor.  
 9 : Extremely poor

Table 2. Changes of sensory scores in succulence of Korean native cattle meat packaged in different functional package methods

Day \ Package	A fold net	Two fold net	Ceramic loaded a fold net	Ceramic loaded two fold net
0	7.33±0.47	7.33±0.47	7.33±0.47	7.33±0.47
3	5.27±1.29	5.53±1.50	5.13±1.15	5.13±0.72
6	3.85±0.58	3.82±1.20	4.20±0.62	3.95±0.32
9	2.50±0.96	2.40±0.92	3.88±0.93	3.13±0.78
12	2.22±1.03	2.33±0.67	3.14±0.83	2.44±0.83

※1 : Excellent 2 : Very good. 3 : Good. 4 : Slightly good.  
 5 : Moderate. 6 : Slightly poor. 7 : Poor. 8 : Very poor.  
 9 : Extremely poor

Table 2 에 나타낸 각 포장재별 우육의 저장기간 중 다즙성의 변화는 3일 이후 부터 급격한 기호도의 감소를 가져왔으며 세라믹처리 net 1겹으로 포장한 시험구가 가장 기호도가 높은 것으로 나타났다. 각 포장재별 우육의 저장기간 중 색의 변화는 Table 3에 나타내었는데, 저장 3일 이후에 급격한 기호도의 감소를 가져와 12일째 는 아주 낮은 기호도를 나타내었는데, 세라믹처리 net 1겹으로 포장한 시험구가 가

장 기호도가 좋은 것으로 나타났다. 각 포장재별 우육의 저장기간 중 풍미의 변화는 Table 4에 나타내었는데, 저장 3일 이후부터 기호도가 낮아져 12일째는 아주 낮은 기호도를 나타내었고, 세라믹처리 net 1겹으로 포장한 시험구가 그중 기호도가 좋은 것으로 나타났다.

Table 3. Changes of sensory scores in color of Korean native cattle meat packaged in different functional package methods

Package Day	A fold net	Two fold net	Ceramic loaded a fold net	Ceramic loaded two fold net
0	7.33±0.47	7.33±0.47	7.33±0.47	7.33±0.47
3	5.07±1.39	5.87±1.26	5.47±1.20	5.07±1.39
6	4.12±0.52	3.89±0.85	4.35±0.86	4.32±0.33
9	2.25±0.66	1.75±0.43	2.71±0.67	2.57±0.90
12	2.13±0.33	1.63±0.86	2.13±0.93	1.56±0.83

※1 : Excellent 2 : Very good. 3 : Good. 4 : Slightly good.  
 5 : Moderate. 6 : Slightly poor. 7 : Poor. 8 : Very poor.  
 9 : Extremely poor

Table 4. Changes of sensory scores in tastes of Korean native cattle meat packaged in different functional package methods

Package Day	A fold net	Two fold net	Ceramic loaded a fold net	Ceramic loaded two fold net
0	6.83±0.69	6.83±0.69	6.83±0.69	6.83±0.69
3	4.47±1.63	4.93±1.69	5.40±1.42	5.27±1.39
6	2.95±0.78	3.05±1.03	3.56±0.69	3.21±0.78
9	2.00±0.82	2.11±0.74	2.25±0.66	2.18±1.03
12	1.70±0.78	1.70±0.78	1.88±0.78	1.75±0.66

※1 : Excellent 2 : Very good. 3 : Good. 4 : Slightly good.  
 5 : Moderate. 6 : Slightly poor. 7 : Poor. 8 : Very poor.  
 9 : Extremely poor

## 결 론

세라믹을 처리한 net과 무처리한 net을 이용하여 각각 1점과 2점으로 한우육을 상하로 덮고 폴리스틸렌 tray에 놓고 wrap으로 포장한 뒤 5℃에 저장하면서 그 품질 변화를 측정하였다. 기호성이 비교적 양호한 저장 3일째에 세라믹 처리한 net으로 포장한 시험구는 TBA value가  $0.87 \pm 0.03$ 로 무처리 net으로 포장한 시험구  $0.91 \pm 0.01$ 에 비해 낮은 값을 나타내었으며, 그중 세라믹처리 net 1점으로 포장한 시험구는 0.89로 다른 시험구에 비해 낮은 값을 나타내었다. VBN 값은 세라믹 처리한 net으로 포장한 시험구는 저장 3일째 VBN 값이  $11.73 \pm 4.45$ 로 무처리 net으로 포장한 시험구  $4.85 \pm 0.81$ 에 비해 낮은 값을 나타내었으며, 그중 세라믹처리 net 1점으로 포장한 시험구는 4.04로 다른 시험구에 비해 낮은 값을 나타내었다. 총균수 역시 세라믹 처리한 net으로 포장한 시험구는 저장 3일째  $3.25 \pm 0.12$ 로 무처리 net으로 포장한 시험구  $3.73 \pm 0.12$ 에 비해 낮은 값을 나타내었으며, 그중 세라믹 처리 net 1점으로 포장한 시험구는 3.13으로 다른 시험구에 비해 낮은 값을 나타내었다. 대장균수 역시 세라믹 처리한 net으로 포장한 시험구는 저장 3일째  $0.97 \pm 0.17$ 로 무처리 net으로 포장한 시험구  $2.11 \pm 0.43$ 에 비해 낮은 값을 나타내었으며, 그중 세라믹처리 net 1점으로 포장한 시험구는 1.14로 다른 시험구에 비해 낮은 값을 나타내었다. 위의 결과로 알 수 있듯이 항균 세라믹 처리한 net은 무처리 net에 비해 저장성이 높은 것을 알 수 있었고, 그중 세라믹처리 net 1점으로 포장한 우육이 세라믹처리 net 2점으로 포장한 우육에 비해 저장성이 더 좋은 것으로 사료되어져 이 항균 세라믹처리 net는 우육의 포장에 유용한 포장제임을 알 수 있었다.

## 참고문헌

- [1] K.T. Lee and K.J. Lee, "Animal Products and Processing: Quality Changes of Vacuum Packaged Hanwoo Beef during Cold Storage", J. Kor. Soc.

Animal Sci., 40/6, pp651~660(1998)

- [2] D.H. Oh, "Effects of Packaging Method and Storage Temperature on Meat Color of Korean Native Cattle", J. Kor. Sci. Food Sci. Animal Resources, 17/3, pp212~217(1997)
- [3] Y.I. Choi, Y.K. Kim and C.L. Lee, "Animal Products and Processing; Effects of packaging Method and Aging Temperature on Color, Tenderness and Storage Characteristics of Korean Beef", J. Kor. Animal Sci., 37/6, pp639 (1995)
- [4] C.J. Kim, "Studies on the Cold and Frozen Storage for the Production of High Quality Meat of Korean Native Cattle I. Effects of cold and Frozen Storage on the Meat color, Sarcomere Length and Tenderness in Korean Native Cattle", J. Kor. Sci. Food Sci. Animal Res. 14/2, PP151~154(1994)
- [5] C.J. Kim, "Studies on the cold and Frozen Storage for the Production of High Quality Meat of Korean Native Cattle II. Effects of Cold and Frozen Storage on the Drip , Storage Loss and Cooking Loss in Korean Native Cattle", J. Kor. Sci. Food Sci. Animal Res. 14/2, PP155~158(1994)