KOREAN JOURNAL OF PACKAGING SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 30, No. 3 249~255 (2024)
https://doi.org/10.20909/kopast.2024.30.3.249

PBAT/PLA-ZnO 항균 복합필름의 특성 및 식품포장재 적용 연구

권구윤[1] · 신봉수[1,2] · 김제섭[1] · 우지안[3] · 정준재[3] · 고성혁[1]*

[1]연세대학교 패키징및물류학과
[2](주)용봉
[3]한국식품산업클러스터진흥원 식품패키징팀

Study on Characterizations and Applicability of PBAT/PLA-ZnO Composite Film for Antimicrobial Food Packaging

Guyoon Kwon[1], Bongsoo Shin[1,2], Jesub Kim[1], Jian Woo[3], Junjae Jung[3], and Seonghyuk Ko[1]*

[1]Department of Packaging & Logistics, Yonsei University, Wonju 26493, Republic of Korea
[2]Research and Development Department, YONGBONG Co., Ltd., Incheon 22850, Republic of Korea
[3]Food Packaging Center, The Food Industry Promotional Agency of Korea, Iksan 54576, Republic of Korea

Abstract: In this study, poly(butylene adipate-*co*-terephthalate)(PBAT) and poly(lactic acid)(PLA) were compounded with zinc oxide nanoparticles(ZnONPs) to evaluate their potential in antimicrobial food packaging application. PBAT, PBAT/PLA, PBAT/PLA-ZnO 0.5%, and PBAT/PLA-ZnO 2.0% composite films have prepared via blown extrusion and characterized for physicochemical, oxygen barrier and antimicrobial properties. SEM results revealed smoother surface resulting from decreasing PLA agglomerates with addition of ZnO. PBAT/PLA film has lower strength and flexibility than those of PBAT because of dissimilarity of chemical affinity. In contrast, PBAT/PLA-ZnO composite films showed the same flexibility as PBAT and highly enhanced oxygen barrier property due to the better compatibility between PBAT and PLA and the inclusion of ZnO inside leading to interfere gas diffusion. PBAT/PLA-ZnO composite films exhibited excellent antimicrobial activity against *E. coli* with over 99.9% of reduction. In addition, as a result of storage test using bread, ZnO-containing PBAT/PLA composite films are very effective in securing food quality by preventing microbiological contamination.

Keywords: poly(butylene adipate-*co*-terephthalate), poly(lactic acid), Nano ZnO, Antimicrobial Activity, Food Packaging

서 론

전 세계적으로 환경오염, 이상기후와 같은 범인류적 문제가 지속됨에 따라 환경문제에 대한 관심이 증가하고 패키징 산업을 포함한 다양한 산업 영역에서 환경 친화적 활동이 적극적으로 추진되고 있다. 국내 또한 2050 탄소중립 녹색성장 위원회가 출범하였으며, 생활 폐기물에 대하여 재활용률을 90%까지 증가시키고 생활 및 사업장 플라스틱의 47%를 바이오 플라스틱으로 대체한다는 내용을 포함한 2050 탄소중립 시나리오를 발표하였다[1]. 이에 맞춰, 패키징 산업에서는 3R(Reduce, Reuse, Recycle)을 바탕으로 석유원료 소재 사용의 최소화, 자연유래 또는 생분해성 고분자의 활용, 소재의 물리·화학적 재활용, 다회용기 사용 정책 등과 관련한 연구개발이 적극적으로 이루어지고 있다. 그 중, 생분해성 고분자는 자원 소모량을 감축하고 생산과 폐기 과정 중 발생하는 환경부하를 효과적으로 감소시킬 수 있으며, 폐기 과정에서 수거, 세척, 재활용 등의 번거로움이 없는 장점으로 인해 일회용품 시장을 비롯하여 식품패키징 분야에도 이를 적용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다[2,3].

생분해성 고분자는 원료물질에 따라 polybutylene adipate-*co*-terephthalate(PBAT)와 polycaprolactone(PCL) 등의 석유 기반 고분자와 polylactic acid(PLA), polybutylene succinate (PBS), polyhydroxyalkanoate(PHA) 및 cellulose·casein·starch based biopolymer 등의 자연유래 물질 기반 고분자로 분류된다. 그 중, PBAT는 높은 연성을 가져 범용적으로 활용되

*Corresponding Author: Seonghyuk Ko
Department of Packaging & Logistics, Yonsei University, 1 Yonseidae-gil, Wonju, Gangwon-do, 26493, Republic of Korea
Tel: +82-33-760-2299
E-mail: s.ko@yonsei.ac.kr

는 석유기반 플라스틱 중 low density poly-ethylene (LDPE) 수준의 우수한 연신율과 더불어, 호기성 산업퇴비화 조건(58±2°C)에서 90일 이내에 90% 이상의 빠른 생분해가 가능하다고 알려져 있다[4,5]. 한편, PLA는 우수한 인장강도, 내열성, 생체 적합성 및 경제성을 가지는 자연유래 물질 기반 생분해성 플라스틱으로 지속 가능한 패키징을 위한 주요 소재로 떠오르고 있다[6,7]. 이러한 특장점을 활용하여 PBAT와 PLA의 복합소재화 및 생분해성, 기계적 특성 등의 상호보완 연구가 활발하게 이루어지고 있다. P. A. Palsikowski[8] 등은 PBAT 및 PLA를 다양한 비율로 조합하고 사슬 연장제를 첨가하여 토양 내 생분해 거동을 분석하였으며, 비교적 낮은 PLA의 생분해 특성이 PBAT의 첨가로 인해 일부 개선됨을 확인하였다. 뿐만 아니라, S. Y. Yap[9] 등과 S. Lv[10] 등은 일반 토양 매립조건(28±5°C)에서 60일 동안 PBAT의 경우 6.23%, PLA는 0.05%의 매우 저조한 생분해 결과를 보고하였으며, 이러한 선행연구는 PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 효과적인 생분해를 위해서는 산업퇴비화 조건과 같은 특정 온·습도 환경이 요구됨을 의미한다. 또한, V. Gigante[11] 등은 PLA가 7.1%의 연신율을 나타내지만, PBAT를 25% 함량까지 분산상으로 혼합하였을 경우, 연신율이 332.3%까지 증가해 PLA의 유연성이 크게 개선되었음을 보고하였다. W. Chen[12] 등은 PBAT에 PLA를 20% 함량으로 혼합하였을 때, 취성의 PLA가 혼합되어 연신율이 102.1%로 감소하지만, 영율(Young's modulus)이 증가하여 PLA의 높은 탄성 특성과 PBAT의 우수한 인성을 동시에 가질 수 있는 것을 확인하였다.

한편, 식품의 품질 보존과 안전에 대한 지속적인 사회적 관심은 수분 흡수제, 산소 흡수제, 에틸렌 흡수제와 같은 샤쉐를 식품패키징 내부에 포함시켜 식품의 보존기간을 늘리거나 소재 자체적으로 항산화성, 항균성 등의 기능성을 부여하는 액티브 패키징에 관한 다양한 연구와 제품개발을 이끌고 있다[13]. 특히, 항균 식품패키징은 미생물에 의한 식품의 오염과 부패를 억제하고 저장성 증진과 함께 소비자의 안전을 도모할 수 있는 액티브 패키징으로, 에센셜 오일(Essential oil), 식물성 추출물 등의 유기항균물질 또는 은나노(Ag), 산화아연(ZnO), 산화구리(CuO) 등과 같은 무기항균물질의 적용 연구가 보고되고 있다[14,15]. 그 중 ZnO는 유럽연합[16] 및 미국 식품의약국(Food and drug administration; FDA)에서 일반적으로 안전하다고 인정되는 물질(Generally recognized as safe; GRAS)로 분류된 식품접촉 가능 물질로서 낮은 농도에서도 우수한 항균성과 열 안정성을 가지는 것으로 알려져 있다[17]. A. Azam[18] 등은 ZnO, CuO 및 Fe_2O_3 나노입자의 항균성을 비교·분석하였으며, 그람음성균(*Escherichia coli* 및 *Pseudomonas aeruginosa*)과 그람양성균(*Staphylococcus aureus* 및 *Bacillus subtilis*)에 대하여 ZnO가 상대적으로 가장 우수한 항균성을 나타내었다고 보고하였다. R. Venkatesan[19] 등은 PBAT에 ZnO 나노입자를 첨가하여 순수 PBAT 필름의 열 안정성, 기계적 특성, 산소 차단 특성 개선과 함께 식품 병원성 박테리아 중 *E. coli* 및 *S. aureus*에 대한 항균성을 보고하였다. N. Bumbudsanpharoke[20] 등은 PBAT/TPS 복합필름 내 ZnO 나노입자를 0.5-5.0% 함량으로 첨가하여 복합필름의 기계적 특성, 수분 및 산소차단성을 향상시켰으며, *E. coli*를 대상으로 최대 99.99% 이상의 균 감소율을 확인하였다. 또한 A. Emamifar[21] 등은 Ag 및 ZnO 나노입자를 포함한 LDPE 필름에 오렌지 주스를 저장하여 28일 동안 오렌지 주스로 이행된 Zn 이온의 양을 분석한 결과, ZnO 나노입자 함량 0.25% 및 1%에서 각각 0.16 및 0.11 μg/l가 측정되었으며, 이는 미국 국립보건원(National institutes of health; NIH)에서 설정한 건강한 성인의 아연에 대한 일일 최대 섭취량(Upper intake level)인 40 mg보다 낮았다.

본 연구에서는 PBAT 기반 PLA-ZnO 친환경 항균 복합소재의 식품패키징 적용을 위한 기초연구로서 PBAT, PBAT/PLA, PBAT/PLA-ZnO 0.5% 및 PBAT/PLA-ZnO 2.0%의 총 4종의 필름을 제조하여 이화학적 소재 특성과 기능성을 평가하고, 항균성에 의한 식품 품질보존 효과의 검증을 위해 수분함량 등의 영향을 최소화하고 제조부터 소비까지의 기간이 짧은 식빵을 대상으로 식품의 저장성 증진 효과를 조사하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에 사용된 PBAT(BG1000, ANKOR BIOPLASTICS, Wonju, Republic of Korea) 및 PLA(BG4000, ANKOR BIOPLASTICS, Wonju, Republic of Korea)는 상업용 제품을 구매하여 사용하였으며, PBAT/PLA 복합필름의 용융흐름성 조절을 목적으로 중간 입도가 3~5 μm 크기의 탄산칼슘(An Tien Industries, Yen Bai, Vietnam)을 첨가제로 사용하였다. 항균물질로 평균 입자크기 20 nm의 ZnO 나노파우더(NP-10, Nano Future and Life Inc., Seoul, Republic of Korea)를 사용하였다. 항균성 평가에 사용된 Nutrient broth(234000), Nutrient agar(213000), MacConkey agar (211387)는 벡톤디킨슨(Becton, Dickinson and Company, Bergen county, USA)에서 구매하였고, 대상 균주는 그람음성균 중 *Escherichia coli* (ATCC 8739, Korean Culture Center of Microorganisms, Seoul, Republic of Korea)를 분양 받아 사용하였다.

2. PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 제조

PBAT, PLA, 탄산칼슘을 7:1:2 비율로 혼합하고 트윈 스크류 압출기(BA-19, BAUTEK, Hwaseong, Republic of

Korea)를 사용해 PBAT/PLA 혼합물을 컴파운딩하였으며 제조한 PBAT/PLA 펠렛에 ZnO 나노파우더를 전체 중량 대비 0.5 및 2.0 wt%를 투입하여 동일한 방법으로 PBAT/PLA-ZnO 0.5% 및 2.0% 펠렛을 제조하였다. 컴파운딩 된 펠렛은 60°C로 설정된 대류오븐(JSOF-100, JS Research Inc., Gongju, Republic of Korea)에서 12시간 건조시킨 후 싱글 스크류 압출기(㈜유림산업, Siheung, Republic of Korea)에 링 다이를 연결하여 PBAT, PBAT/PLA, PBAT/PLA-ZnO 0.5% 및 PBAT/PLA-ZnO 2.0% 필름을 40 μm 두께로 블로운 압출하였다.

3. 실험방법

3.1. PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 이화학적 특성 분석

제조된 복합필름 표면의 형태학적 특징은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, JSM-7100F, ZEOL Ltd., Tokyo, Japan)을 이용하여 분석하였다. 샘플 홀더에 전도성 카본 테이프와 시편을 놓고 Sputter coater(108 auto, Cressington, Watford, UK)로 50 mA에서 30초간 백금 코팅하였으며, 작동거리 10 mm 및 가속전압 10 kV에서 배율 2,000배로 측정하였다.

화학적 구조는 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR, Spectrum 65, PerkinElmer, Waltham, USA)를 이용하여 감쇠 전체 반사 모드(Attenuated total reflectance mode)로 측정하였으며, 각 스펙트럼은 64회의 스캔과 4000-400 cm^{-1} 범위에서 2 cm^{-1}의 파수 간격으로 투과도를 측정하였다.

인장강도 및 연신율은 표준시험법 ASTM D638[22]에 따라 시편을 절단하고 25°C, 50 %RH 항온항습 조건에서 24시간 이상 전처리한 후, 만능시험기(Universal Testing Machine, UTM, QM100T_C, Qmesys co., Uiwang, Republic of Korea)에 20 kgf 로드셀을 장착하여 500 mm/min의 인장속도로 5회 반복 측정하고 평균값을 취하였다.

산소차단 특성 평가를 위해 ASTM D3985[23]에 따라 산소투과도 측정기(Model 8101e, Systech illinois, Thame, UK)를 이용하여 시편의 산소투과도(Oxygen permeability)를 3회 반복 측정하여 평균값을 취하였다.

3.2. PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 항균성 평가

*E.coli*에 대한 항균성은 ASTM E2149[24]를 준용하여 평가하였다. 미생물 수를 조절하기 위해 균 배양액을 Nutrient agar에 획선도말하여 35±1°C, 90±5%RH의 인큐베이터에서 24시간 동안 배양하고, 배양한 Nutrient agar에서 독립적인 집락을 분리하여 Nutrient broth에 다시 24시간 동안 배양하여 미생물 배양액을 제조하였다. 시편 1 g을 10 × 10 mm 미만의 크기로 절취하여 자외선(UV-C) 멸균 후, 미생물 배양액에 담지하여 35±1°C, 90±5%RH의 인큐베이터에서 24시간 동안 접촉시켰다. 시편과 접촉한 미생물 용액 1 ml를 9 ml의 멸균생리식염수에 넣어 완전히 혼합하였으며 희석단계별로 이를 반복하여 10배씩 연속으로 희석하였다. 희석된 용액 200 μl를 MacConkey agar에 평판도말하고 35±1°C, 90±5%RH의 인큐베이터에서 24시간 동안 배양한 뒤 30-300개의 집락이 생성된 평판의 집락 수를 계수하였다. 시편의 항균성을 나타내는 균 감소율(%Reduction)은 다음과 같이 계산하였다.

$$\%\text{Reduction} = \left[\frac{A - B}{A}\right] \times 100(\%)$$

여기에서, A는 시편과 반응하기 전 미생물 용액의 집락형성단위(CFU)를 나타내며, B는 시편과 24시간 동안 접촉한 뒤 미생물 용액의 CFU를 나타낸다.

3.3. 식품 저장성 평가

실제 식품에 대한 품질 지속효과를 확인하기 위하여 간이 저장성 평가를 진행하였다. PBAT/PLA, PBAT/PLA-ZnO 0.5% 및 2.0% 필름 시편을 150 × 500 mm 크기로 잘라 반으로 접어 임펄스 접착기(ISS-350-10, GASUNGPAK, Gwangju, Republic of Korea)로 3면 접착하여 150 × 250 mm 크기의 파우치 형태로 제조하였고 시판 중인 지퍼형 LDPE 파우치를 대조군으로 활용하였다. 대조군과 제조한 파우치에 식빵을 넣은 후 밀봉하여 빛에 의한 식품 및 시편의 열화를 방지하기 위해 빛을 차단한 암실에서 실온(21-23°C) 보관하고 14일간 식품의 품질변화를 관찰, 확인하였다.

3.4. 통계분석

인장강도, 연신율 및 산소투과도 측정값에 대한 통계분석은 SPSS 통계프로그램(SPSS 28.0 for windows, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 활용하였다. 집단 간의 유의한 차이를 검증하기 위하여 Duncan's multiple range test가 사용되었으며, 유의수준 $p < 0.05$로 유의성을 확인하였다.

결과 및 고찰

1. PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 형태학적 구조

ZnO 나노입자 첨가에 따른 PBAT/PLA 복합필름의 표면 SEM 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. PBAT의 표면은 전반적으로 평탄한 표면을 가지고 있으며 간헐적인 흰색 반점이 퍼져 있는 형태로 관찰되었고 PBAT/PLA 필름의 경우 거친 표면과 함께 최대 8 μm 크기의 응집체가 발견되었다. 반면 PBAT/PLA 복합필름 내 ZnO 나노입자가 첨가되고 그 함량이 증가함에 따라 응집체의 크기는 감소하여 PBAT/PLA-ZnO 2.0%의 표면에서 최대 4 μm 크기가 확인되었다. S. Su[25] 등은 PBAT 매트릭스에 PLA를 혼합하면

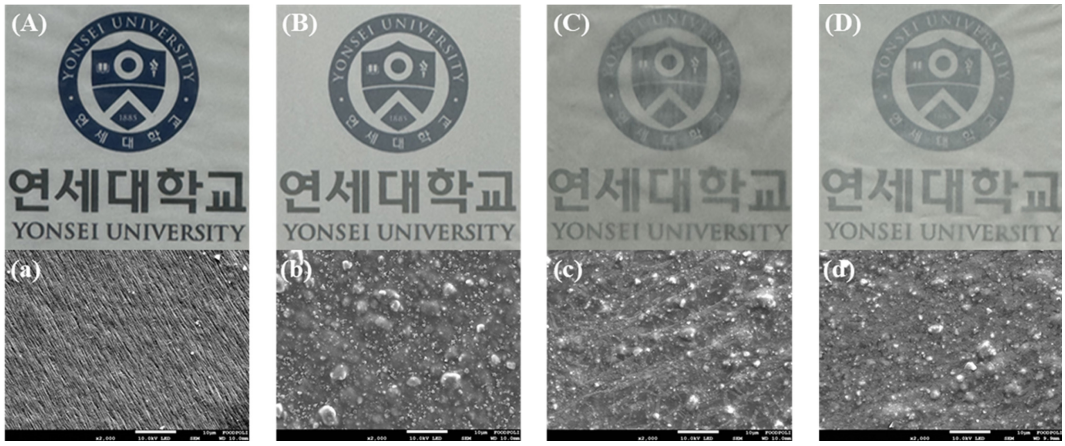


Fig. 1. Visual appearances and surface morphologies of (A/a) PBAT, (B/b) PBAT/PLA, (C/c) PBAT/PLA-ZnO 0.5% and (D/d) PBAT/PLA-ZnO 2.0% composite films.

두 물질 사이의 낮은 계면 접착력으로 인해 상분리와 함께 PBAT 표면에 PLA 응집체가 형성되고 PLA 함량이 10%에서 30%로 증가함에 따라 응집체 또한 커지는 현상을 보고하였다. 또한, P. Ma[26] 등은 본 연구결과와 유사하게 PLA/PBAT 복합체 내 나노입자의 첨가에 따라 계면 접착력이 증가하여 응집체가 작아질 수 있음을 보고하였다.

2. PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 화학적 구조

Fig. 2는 제조된 복합필름의 FTIR 분석 결과로 PBAT의 방향족 및 지방족 내 존재하는 CH_2의 비대칭 신축 진동(2957 cm^{-1}), C=O 결합(1712 cm^{-1}), C-H 결합(1456 cm^{-1}) 및 C-O 결합(1270, 1168 및 1102 cm^{-1})에 기인하는 피크가 확인되었다[27]. PBAT와 PLA 및 탄산칼슘이 혼합됨에 따라 PLA 분자구조 내 CH_3의 비대칭 신축 진동(1450 cm^{-1}) 피크와 C-O-C 결합(1042, 1080 및 1180 cm^{-1})에 기인하는 피크가 발견되었으며[28], 탄산칼슘 내 탄산이온의 비대칭 신축 진동(1426 cm^{-1})을 나타내는 피크와 굽힘 진동(876 및 713 cm^{-1}) 피크가 새롭게 형성되었다[29]. 그러나, ZnO 나노입자의 첨가에 따른 PBAT/PLA 복합필름의 피크 변화는 없었으며, 이는 PBAT/PLA와 ZnO 나노입자 간 화학적 상호작용이 없음을 의미한다[3].

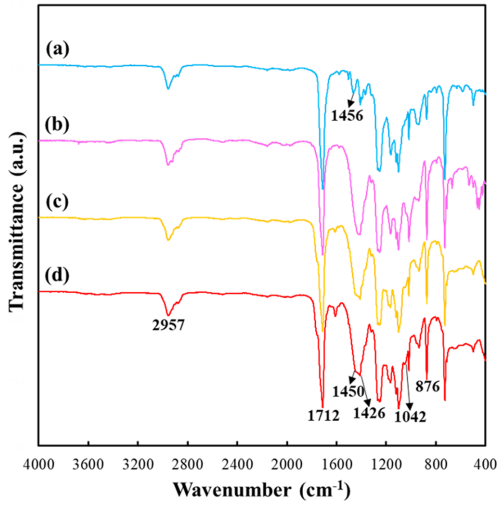


Fig. 2. FTIR spectra of (a) PBAT, (b) PBAT/PLA (c) PBAT/PLA-ZnO 0.5% and (d) PBAT/PLA-ZnO 2.0% composite films.

3. PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 기계적 특성

PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 인장강도 및 파단 연신율 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. PBAT의 인장강도와 연신율은 각각 PBAT 40.55 MPa, 522.76%로 확인된 반면

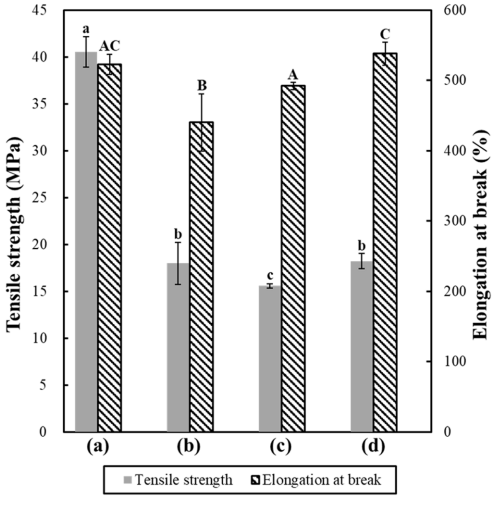


Fig. 3. Tensile strength (TS) and elongation at break (EB) of (a) PBAT, (b) PBAT/PLA, (c) PBAT/PLA-ZnO 0.5% and (d) PBAT/PLA-ZnO 2.0% composite films. Lowercase (a–c) and uppercase letters (A–C) are significantly different (p<0.05) by Duncan's multiple range test.

PBAT/PLA 복합필름의 경우 각각 17.98 MPa, 440.15%까지 감소하였다. 이는 PBAT 및 PLA 간 비혼화성이 발생하고 Fig. 1에서 보였듯이 PLA의 응집으로 인해 PBAT 매트릭스의 연속성이 파괴되어 나타난 결과로 판단된다[12]. 반면, PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 경우 ZnO 첨가에 따라 인장강도의 감소는 약화되고 연신율은 회복하는 경향을 나타내어 ZnO 2.0% 함량비에서 PBAT와 유사한 수준인 538.02%까지 증가하였다. X. Zhai[30] 등은 PBAT 기반 폴리머에 ZnO 나노입자 1.0%를 첨가하였을 때, 인장강도는 유의한 차이가 없었으나 연신율이 778.00%에서 864.67%로 증가하여 나노입자에 의한 응력 전달이 필름의 기계적 특성을 향상시킬 수 있다는 유사한 결과를 보고하였다.

4. PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 산소차단 특성

Fig. 4는 PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 산소투과도 측정 결과이다. PBAT 필름의 산소투과도는 56.69 mm*cc/m^2*day로 확인되었고 PBAT/PLA 복합필름의 산소투과도는 67.41 mm*cc/m^2*day로 PBAT 필름에 비해 18.91% 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 PBAT와 PLA 간 낮은 계면 접착으로 인한 상분리에 기인한 것으로 Q. Yao[31] 등은 PBAT 및 PLA 간 상분리로 인한 매트릭스 내부 공극의 형성이 차단 특성 저하를 유발할 수 있다고 보고하였다. 반면 Fig. 4의 (c)와 (d)에서 볼 수 있는 바와 같이 PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 경우 산소투과도가 현저히 감소하여 PBAT/PLA 복합필름 대비 약 60% 산소차단성이 향상되었으며 이는 ZnO 나노입자가 매트릭스 내부에 고르게 분산됨으로써 가스 확산을 방해한 것으로 판단된다. R. Venkatesan[19] 등은 PBAT와 ZnO 나노입자의 혼합을 통한 PBAT 산소차단성 개선 효과를 연구하여 PBAT 대비 최대 34.44% 산소투과도가 감소하였음을 보고하였다.

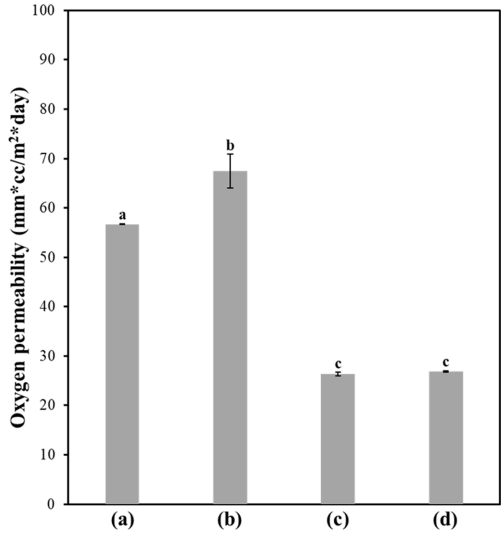


Fig. 4. Oxygen permeabilities (OP) of (a) PBAT, (b) PBAT/PLA, (c) PBAT/PLA-ZnO 0.5% and (d) PBAT/PLA-ZnO 2.0% composite films. Lowercase letters (a–c) are significantly different (p<0.05) by Duncan's multiple range test.

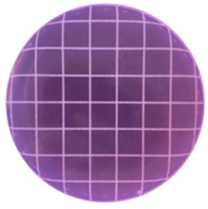
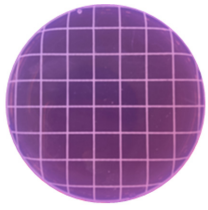
5. PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 항균성 평가

PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 *E. coli*에 대한 항균성 평가 결과는 Table 1과 같다. Table 1에서 볼 수 있듯이 순수 PBAT 및 PBAT/PLA 복합필름은 균 감소율이 확인되지 않는 반면, PBAT/PLA-ZnO 복합필름에서는 모두 99.9% 이상의 균 감소율을 보여 우수한 항균성을 나타내었다. N. Bumbudsanpharoke[20] 등은 PBAT 기반 생분해성 복합필름에 ZnO 나노입자 0.5% 및 1.0% 함량에서 *E. coli*에 대해 각각 99.90% 및 99.95%의 균 감소율을 보고하였으며, Kim[32] 등은 PLA에 ZnO 나노입자 3.0% 함량에서 *E. coli*에 대해 100%의 균 감소율을 보고하여 본 연구와 유사한 결과가 확인되었다. ZnO 나노입자는 Zn^{2+} 이온을 형성하며, Zn^{2+} 이온이 박테리아 세포막, DNA 및 미토콘드리아에 비가역적 손상을 일으키고 활성산소종(ROS)의 형성과 산화 스트레스를 유발함으로써 호흡 효소의 작용을 억제하고 세포 사멸을 유발하는 것으로 알려져 있다[33].

6. PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 식품저장성 평가

Fig. 5는 PBAT/PLA-ZnO 복합필름을 활용한 식품의 품질유지 효과를 평가한 결과이다. 보관 1일 차에는 모든 샘플에 대하여 변화가 없었으며, 9일 차에 LDPE 및 PBAT/PLA 파우치에서 5 mm 내외 크기의 곰팡이가 발생하였다.

Table 1. Antimicrobial activity of PBAT/PLA-ZnO composite films

Sample	PBAT	PBAT/PLA	PBAT/PLA-ZnO 0.5%	PBAT/PLA-ZnO 2.0%
Appearance of *E. coli* growth				
% Reduction	NULL	NULL	99.90 %	99.91 %

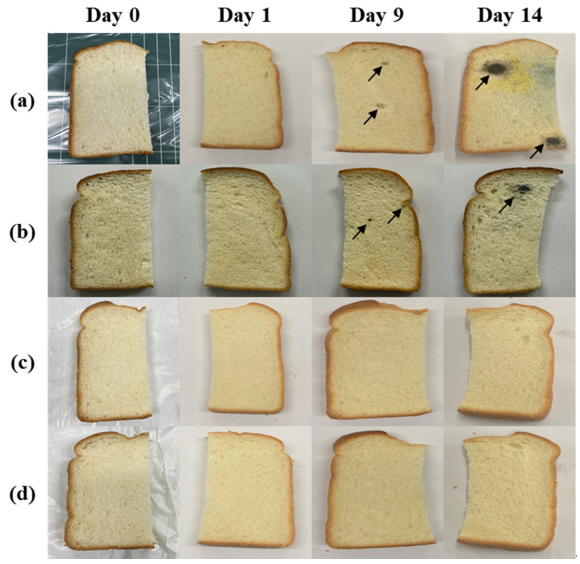


Fig. 5. Quality changes of bread in storage after 0, 1, 9 and 14 days at (a) LDPE, (b) PBAT/PLA, (c) PBAT/PLA-ZnO 0.5% and (d) PBAT/PLA-ZnO 2.0% nanocomposite films.

이후, 14일 차에 LDPE 파우치에 보관한 식빵은 전체적으로 곰팡이가 퍼지면서 완전히 부패한 모습을 보였으나, PBAT/PLA 파우치는 9일 차와 유사하게 일부분에만 곰팡이가 발생하였다. 반면, PBAT/PLA-ZnO 복합필름에 보관한 식빵의 경우 ZnO 나노입자 함량과 관계없이 모두 14일차까지 외관상 정상적인 형태를 보였다. X. Zhai[30] 등은 PBAT 기반 폴리머에 첨가한 Ag 및 ZnO 나노입자의 조합에 따른 복숭아에 대한 식품 저장성 실험을 수행한 결과, 14일차에서 LDPE 및 PBAT 기반 폴리머에서는 복숭아가 완전히 부패한 반면, ZnO 1.0% 함량에서는 표면 일부에서 갈변현상만 발생되어 본 연구와 유사한 식품의 품질 지속효과를 보고하였다.

요 약

본 연구에서는 PBAT, PBAT/PLA, PBAT/PLA-ZnO 0.5%, PBAT/PLA-ZnO 2.0%의 총 4종의 PBAT 기반 친환경 항균 복합필름을 제조하고 이화학적, 기계적 및 산소차단 특성과 항균성 평가 및 식품의 품질 지속효과 분석을 통해 식품포장소재로서 적용 가능성을 조사하였다. 제조된 복합필름의 SEM 분석을 통해 ZnO의 혼입이 PBAT와 PLA 계면의 결합과 혼화성을 개선시킴을 확인하였으며 FTIR 분석 결과 PBAT/PLA 복합필름 고유의 화학적 구조에 변화가 없음을 확인하였다. 또한, PBAT/PLA 복합필름의 경우 기계적 특성과 산소차단성 모두 PBAT 대비 감소한 반면, ZnO를 첨가한 PBAT/PLA-ZnO 복합필름의 연신율과 산소차단성은 증가하였다. 특히, PBAT/PLA-ZnO 2.0% 필름의 경우 538.0%의 연신율을 나타내어 522.7%의 PBAT와 유사한 수준으로 회복하였으며, 산소투과도는 26.92 mm*cc/m^2*day로 확인되어 PBAT 대비 약 60% 산소차단성이 향상되었다. 또한, PBAT/PLA-ZnO 0.5% 및 2.0% 복합필름은 *E. coli*에 대하여 99.9% 이상의 우수한 항균성을 보였으며 식빵에 적용한 간이 저장성 평가에서 LDPE 및 PBAT/PLA 파우치와 비교해 뚜렷한 품질 유지 효과를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2023년도 한국식품산업클러스터진흥원 공동기술개발사업의 연구개발비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 탄소중립녹색성장위원회. 2021. 2050 탄소중립 시나리오. Available from https://www.2050cnc.go.kr/flexer/view/BOARD_ATTACH?storageNo=360
2. Zhang, W., Azizi-Lalabadi, M., Roy, S., Salim, S. A., Castro-Muñoz, R. and Jafari, S. M. 2023. Maillard-reaction (glycation) of biopolymeric packaging films; principles, mechanisms, food applications. Trends in Food Science & Technology
3. de Souza, A. G., Komatsu, L. G. H., Barbosa, R. F., Parra, D. F. and Rosa, D. S. 2022. The effect of ZnO nanoparticles as Ag-carrier in PBAT for antimicrobial films. Polymer Bulletin: 1-18.
4. Dammak, M., Fourati, Y., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P. and Boufi, S. 2020. Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: Mechanical properties, rheological behaviour and biodegradability. Industrial Crops and Products, 144: 112061.
5. Ferreira, F. V., Cividanes, L. S., Gouveia, R. F. and Lona, L. M. 2019. An overview on properties and applications of poly (butylene adipate-co-terephthalate)–PBAT based composites. Polymer Engineering & Science, 59(s2): E7-E15.
6. Ncube, L. K., Ude, A. U., Ogunmuyiwa, E. N., Zulkifli, R. and Beas, I. N. 2020. Environmental impact of food packaging materials: A review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acid based materials. Materials, 13(21): 4994.
7. Wang, X., Peng, S., Chen, H., Yu, X. and Zhao, X. 2019. Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in-situ reactive compatibilization. Composites Part B: Engineering, 173: 107028.
8. Palsikowski, P. A., Kuchnier, C. N., Pinheiro, I. F. and Morales, A. R. 2018. Biodegradation in soil of PLA/PBAT blends compatibilized with chain extender. Journal of Polymers and the Environment, 26: 330-341.
9. Yap, S. Y., Sreekantan, S., Hassan, M., Sudesh, K. and Ong, M. T. 2020. Characterization and biodegradability of rice husk-filled polymer composites. Polymers, 13(1): 104.

10. Lv, S., Zhang, Y., Gu, J. and Tan, H. 2017. Biodegradation behavior and modelling of soil burial effect on degradation rate of PLA blended with starch and wood flour. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 159: 800-808.
11. Gigante, V., Canesi, I., Cinelli, P., Coltelli, M. B. and Lazzeri, A. 2019. Rubber toughening of polylactic acid (PLA) with poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT): mechanical properties, fracture mechanics and analysis of ductile-to-brittle behavior while varying temperature and test speed. European Polymer Journal, 115: 125-137.
12. Chen, W., Qi, C., Li, Y. and Tao, H. 2021. The degradation investigation of biodegradable PLA/PBAT blend: Thermal stability, mechanical properties and PALS analysis. Radiation Physics and Chemistry, 180: 109239.
13. Vermeiren, L., Devlieghere, F., van Beest, M., de Kruijf, N. and Debevere, J. 1999. Developments in the active packaging of foods. Trends in Food Science & Technology, 10(3): 77-86.
14. Christopher, D., Anbalagan, A., Govindarajan, V. U. and Muthuraman, M. S. 2024. Biofabrication of copper oxide nanoparticles incorporated chitosan/gelatin films for food packaging applications. Biomass Conversion and Biorefinery: 1-18.
15. Kim, Y. H., Bang, Y.-J., Yoon, K. S. and Rhim, J.-W. 2019. UV barrier and antimicrobial activity of agar-based composite films incorporated with ZnO nanoparticles and grapefruit seeds extract. KOREAN JOURNAL OF PACKAGING SCIENCE & TECHNOLOGY, 25(3): 69-77.
16. European Union. 2023. Consolidated text: Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food (Text with EEA relevance)Text with EEA relevance.
17. La, D. D., Nguyen-Tri, P., Le, K. H., Nguyen, P. T., Nguyen, M. D.-B., Vo, A. T., Nguyen, M. T., Chang, S. W., Tran, L. D. and Chung, W. J. 2021. Effects of antibacterial ZnO nanoparticles on the performance of a chitosan/gum arabic edible coating for post-harvest banana preservation. Progress in Organic Coatings, 151: 106057.
18. Azam, A., Ahmed, A. S., Oves, M., Khan, M. S., Habib, S. S. and Memic, A. 2012. Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study. International journal of nanomedicine: 6003-6009.
19. Venkatesan, R. and Rajeswari, N. 2017. ZnO/PBAT nano-composite films: Investigation on the mechanical and biological activity for food packaging. Polymers for Advanced Technologies, 28(1): 20-27.
20. Bumbudsanpharoke, N., Nurhadi, R. P., Chongcharoenyanon, B., Kwon, S., Harnkarnsujarit, N. and Ko, S. 2024. Effect of migration on the functionality of zinc oxide nanoparticle in polybutylene adipate terephthalate/thermoplastic starch films: A food simulant study. International journal of biological macromolecules, 263: 130232.
21. Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M. and Soleimanian-Zad, S. 2010. Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 11(4): 742-748.
22. ASTM D638-03. 2012. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
23. ASTM D3985-17. 2024. Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor.
24. ASTM E2149-01. 2010. Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions.
25. Su, S., Duhme, M. and Kopitzky, R. 2020. Uncompatibilized PBAT/PLA blends: manufacturability, miscibility and properties. Materials, 13(21): 4897.
26. Ma, P., Jiang, L., Yu, M., Dong, W. and Chen, M. 2016. Green antibacterial nanocomposites from poly (lactide)/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/nanocrystal cellulose–silver nanohybrids. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 4(12): 6417-6426.
27. da Silva, J. B. A., Santana, J. S., de Almeida Lucas, A., Passador, F. R., de Sousa Costa, L. A., Pereira, F. V. and Druzian, J. I. 2019. PBAT/TPS-nanowhiskers blends preparation and application as food packaging. Journal of Applied Polymer Science, 136(26): 47699.
28. Sritham, E., Phunsombat, P. and Chaishome, J. (2018). Tensile properties of PLA/PBAT blends and PLA fibre-reinforced PBAT composite. Paper presented at the MATEC web of conferences.
29. Liu, Z., Meng, F., Tang, X., Su, C., Mu, Q. and Ju, G. 2023. Research on Properties of PBAT/CaCO3 Composite Films Modified with Titanate Coupling Agent. Polymers, 15(10): 2379.
30. Zhai, X., Zhou, S., Zhang, R., Wang, W. and Hou, H. 2022. Antimicrobial starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposite films loaded with a combination of silver and zinc oxide nanoparticles for food packaging. International journal of biological macromolecules, 206: 298-305.
31. Yao, Q., Song, Z., Li, J. and Zhang, L. 2020. Micromorphology, mechanical, crystallization and permeability properties analysis of HA/PBAT/PLA (HA, hydroxyapatite; PBAT, poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate); PLA, polylactide) degradability packaging films. Polymer International, 69(3): 301-307.
32. Kim, I., Viswanathan, K., Kasi, G., Sadeghi, K., Thanakkasaranee, S. and Seo, J. 2019. Poly (lactic acid)/ZnO bionanocomposite films with positively charged ZnO as potential antimicrobial food packaging materials. Polymers, 11(9): 1427.
33. Kim, I., Viswanathan, K., Kasi, G., Thanakkasaranee, S., Sadeghi, K. and Seo, J. 2022. ZnO nanostructures in active antibacterial food packaging: preparation methods, antimicrobial mechanisms, safety issues, future prospects, and challenges. Food Reviews International, 38(4): 537-565.

투고: 2024.11.29 / 심사완료: 2024.12.04 / 게재확정: 2024.12.10