

ISSN 1226-0207(Print) / 3058-2024(Online)

한국연구재단 등재 학술지

KOREAN JOURNAL OF PACKAGING SCIENCE & TECHNOLOGY

한국포장학회지

Vol. 31 No. 3
2025. 12



한국포장학회

KOREA SOCIETY OF PACKAGING SCIENCE & TECHNOLOGY



한국포장학회지

KOREAN JOURNAL OF PACKAGING SCIENCE & TECHNOLOGY

2025년도 학회 임원명단

명예회장	김중경(한국건설생활환경시험연구원)		
회장	유하경(소프트팩㈜)		
수석부회장	박수일(연세대학교)	오재영(한국건설생활환경시험연구원)	
부회장 (가나다순)	고성혁(연세대학교)	김준태(경희대학교)	김영선(㈜진우아이앤피)
	박종민(부산대학교)	서종철(연세대학교)	손수경(백제예술대학교)
	신준섭(웅인예술과학대학교)	윤찬석(㈜에버캠텍)	정현모(경북과학대학교)
	조영진(한국식품연구원)	하상도(중앙대학교)	
감사	민세철(서울여자대학교)	박상희(한국생산기술연구원)	
수석이사	한재준(고려대학교)		
총무이사	유승란(세계김치연구소)		
재무이사	주민정(한국건설생활환경시험연구원)		
편집이사	김기석(서울대학교)	김도원(강릉원주대학교)	안덕순(경남대학교)
	황성욱(계명대학교)		
학술이사	강동호(한국생산기술연구원)	김도영(전남대학교)	김수현(한국컨테이너풀㈜)
	도한솔(이화여자대학교)	박지훈(이화여자대학교)	박태훈(한국재료연구원)
	이지현(서울대학교)	정영훈(경북대학교)	
정보이사	안재환(한국식품연구원)	장윤지(국민대학교)	정성균(㈜아모레퍼시픽)
	허준(한국식품산업클러스터진흥원)		
홍보이사	김김수(㈜경연전람)	김나영(인하공업전문대학)	김미연(㈜투유에이치앤비)
	김재영(CJ프레시웨이 R&D센터)	박주해(롯데중앙연구소)	이진경(㈜씨피알에스앤티)
사업이사	강홍상(한국폴리네트론)	권대현(올촌화학)	권학찬(한국순환자원유통지원센터)
	김경원(㈜LG생활건강)	김금탐(Dspack㈜)	김연동(㈜BMTS)
	김인수(㈜가성팩)	류진형(동조케미칼)	문병근(한국건설생활환경시험연구원)
	박동일(㈜알앤에프케미칼)	박영철(한국중량물포장)	박정훈(㈜세롬)
	백소라(세종사이버대학교)	백인걸(한솔제지㈜)	서도찬(로지스올㈜)
	서원태(삼성전자㈜)	안덕준(㈜SPC PACK)	유정권(팩티브코리아)
	윤승일(핀테크그리드)	이보영(㈜네고팩)	이재정(한국포장재활용사업공제조합)
	이청일(CJ비오솔)	이혁진(㈜하벤)	이현철(㈜서일)
	이해성(㈜태림포장)	장욱(한국플라스틱포장용기협회)	전재호(㈜유진로지스틱스)
	조현준(한국인삼공사)	정성태(한양사이버대학교)	정준재(한국식품산업클러스터진흥원)
	정해원(㈜아모레퍼시픽)	진영석(㈜유한팩)	최민수(㈜팩플러스)
	최석(㈜씨모랩코리아)		
	국제이사	김영택(Virginia Polytechnic Institute & State Univ. USA)	노유래(Michigan State Univ. USA)
신종민(California Polytechnic State Univ. USA)		오상원(한솔제지, USA)	이의학(Michigan State Univ. USA)
편집위원회			
위원장	김준태(경희대학교)		
부위원장	김기석(서울대학교)	김도원(강릉원주대학교)	안덕순(경남대학교)
	황성욱(계명대학교)		
편집의원 (가나다순)	강동호(한국생산기술연구원)	박수일(연세대학교)	박종민(부산대학교)
	박태훈(한국재료연구원)	서종철(연세대학교)	

한국포장학회지 제31권 제3호

KOREAN JOURNAL OF PACKAGING SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 31. No.3, 2025

발행처: (사)한국포장학회
서울특별시 서초구 강남대로 441(서산빌딩),
9층 007호 (사)한국포장학회
우) 06612
TEL : 02-6257-9477
E-mail : kopast2021@gmail.com
Web site : www.kopast.or.kr

Published by: KOREA SOCIETY OF
PACKAGING SCIENCE & TECHNOLOGY
#007, 9F, 441, Gangnam-daero, Seocho-gu, Seoul, 06612,
Republic of Korea
TEL : 82-2-6257-9477
E-mail : kopast2021@gmail.com
Web site : www.kopast.or.kr

발행일: 2025년 12월 31일

Published Date: 2025. 12. 31.

편집처: 한림원(주)
TEL: 02-2273-4201
FAX: 02-2273-4240
E-mail: hanrim@hanrimwon.co.kr

Designed by : Hanrimwon Co. Ltd
TEL : 82-2-2273-4201
FAX : 82-2-2273-4240
E-mail: hanrim@hanrimwon.co.kr



한국포장학회지

KOREAN JOURNAL OF PACKAGING SCIENCE & TECHNOLOGY

제31권 제3호

2025년 12월

연구논문

PVA /Tea Leaf-Derived Carbon Quantum Dots Nanocomposites for Enhanced Barrier and Antimicrobial Food Packaging Films
Mohammadreza Jozaghkar, Jamilur R. Ansari, and Jongchul Seo 195

씨없는 수박의 적정 저장온도 및 MA 필름 포장 효과 구명
조미애 · 이한나 · 정주형 · 김신백 · 임희택 · 박미향 · 임은화 · 홍윤표 ... 203

에너지 하베스팅 기술을 활용한 스마트 패키징 연구 동향
신은애 · 심진기 215

개질된 나노셀룰로오스의 첨가에 따른 PBAT 필름의 이화학적 특성 관찰
방세라 · 이은황 · 신계화 225

팔랑금버터샌드에 적용된 변형기체포장의 품질 유지 효과
김수찬 · 정수연 · 박어진 · 안덕순 239

수성 그라비아 잉크의 누적 증발량에 따른 pH 및 점도 변화의 연구
임서준 · 정지현 · 정진도 ... 249

상용 아미노산 종류별 처리에 따른 '청상추'의 생육 및 수확후 품질 변화: 유공 PE 필름 포장 하 4°C 저장 조건 특성 평가
박기영 · 이정수 257

플로론기를 갖는 ABC 삼중블록 공중합체 필름의 방오 효과
조영진 267



- PVA /Tea Leaf–Derived Carbon Quantum Dots Nanocomposites for Enhanced Barrier and Antimicrobial Food Packaging Films
 Mohammadreza Jozaghkar, Jamilur R. Ansari, and Jongchul Seo 195
- Comparison of Storage Temperatures and Effects of Modified Atmosphere Film Packaging on the Postharvest Quality of Seedless Watermelon
 MiAe Cho, Hanna Lee, Ju-Hyung Jeong, Sinbad Kim, Heui-Taek Lim,
 Mi-Hyang Park, Eun-Hwa Lim, and Yoonpyo Hong..... 203
- Research Trends of Energy Harvesting Utilized on Smart Packaging
 EunAe Shin and Jin Kie Shim 215
- Observation of Physicochemical Properties of PBAT Films with the Addition of Modified Nanocellulose
 Se Ra Bang, Eun Hwang Lee, and Gye Hwa Shin 225
- Effect of Modified Atmosphere Packaging on Quality Preservation of Sliced White Bread Filled with Red Bean Paste and Butter
 Su Chan Kim, Soo Yeon Jung, Eo Jin Park, and Duck Soon An 239
- Study on pH and Viscosity Changes of Water-based Gravure Inks as a Function of Cumulative Evaporation
 Seojun Lim, Jihyun Chung, and JinDo Chung 249
- Influence of Different Commercial Amino Acid Treatments on the Growth and Postharvest Quality of ‘Cheongchima’ Leaf Lettuce: Characterization under Perforated Polyethylene (PE) Film Packaging and 4oC Storage Conditions
 Ki Young Park and Jung-Soo Lee 257
- Antifouling Effect of ABC Triblock Copolymer Films with Pluronic Groups
 Youngjin Cho 267

PVA /Tea Leaf–Derived Carbon Quantum Dots Nanocomposites for Enhanced Barrier and Antimicrobial Food Packaging Films

Mohammadreza Jozaghkar, Jamilur R. Ansari, and Jongchul Seo*

Department of Packaging & Logistics, Yonsei University, 1 Yonseidae-gil, Wonju, Kangwon-do, 26493, South Korea

Abstract This study explores the multifunctional enhancement of polyvinyl alcohol (PVA) films through the incorporation of tea leaf–derived carbon quantum dots (CQDs) at loadings of 0.5, 1.0, 2.0, and 3.0 wt.%, focusing on structural, optical, mechanical, antimicrobial, and barrier properties. FTIR spectroscopy revealed strengthened hydrogen bonding and compatibility between PVA and CQDs, with broadened O-H stretching peaks indicating interactions with CQDs surface groups. XRD analysis showed preserved semi-crystalline PVA structure with increased crystallinity at higher CQDs loadings, suggesting uniform dispersion without phase separation. Photoluminescence spectra demonstrated strong blue emission from CQDs at 450 nm upon 360 nm excitation, attributed to quantum confinement and functional groups. Tensile testing indicated significant improvements in stress at break (from 25.01 MPa for pure PVA to 83.28 MPa at 3.0 wt.% CQDs) and Young's modulus (from 26.09 MPa to 115.84 MPa), highlighting reinforcement effects. Oxygen transmission rate decreased markedly from 6.32 cc/m²·day for pure PVA to 0.11 cc/m²·day at 3.0 wt.% CQDs. UV shielding was enhanced by the incorporation of CQDs, achieving complete UV-B blocking at 2.0 and 3.0 wt.% loadings and over 75% UV-A blocking at 3.0 wt.%, while maintaining visible transparency. Antibacterial disk diffusion assays exhibited concentration-dependent inhibition zones, maximizing at 3.0 wt.% CQDs, likely due to reactive oxygen species generation and electrostatic interactions.

Keywords Tea leaves, carbon quantum dots, polyvinyl alcohol, antimicrobial packaging, oxygen barrier, UV shielding

Introduction

Conventional petroleum-derived packaging materials provide effective protection for food products but generate significant environmental concerns due to their non-biodegradability^{1,2}. The resulting plastic waste crisis has intensified research into sustainable and biodegradable alternatives that can offer equivalent or superior protective properties. Polyvinyl alcohol (PVA) is a promising candidate owing to its film-forming ability, mechanical strength, and oxygen barrier performance. However, its high hydrophilicity and limited antimicrobial properties restrict its broader application in food packaging^{3,4}.

Nanomaterial incorporation into polymer matrices has emerged as an effective strategy to overcome these limitations. Among them, carbon quantum dots (CQDs) have attracted attention due to their tunable surface chemistry, excellent dispersibility, photoluminescence, and antimicrobial activity. Recent studies have shown that CQDs can enhance polymer

crystallinity, mechanical reinforcement, UV shielding, and barrier properties, making them suitable for active packaging applications. Importantly, CQDs derived from renewable biomass precursors provide additional environmental benefits compared with conventional synthesis routes⁵⁻⁷.

Tea leaves, a biomass waste generated in large quantities from forestry and landscaping, are an abundant and underutilized precursor for green nanomaterials. Their high carbon content and natural polyphenolics make them ideal for the sustainable synthesis of CQDs via hydrothermal carbonization. Biomass-derived CQDs not only reduce waste but also offer inherent antimicrobial and antioxidant activities, which can be harnessed in food preservation^{8,9}.

Although several studies have explored the incorporation of nanomaterials such as graphene oxide, cellulose nanocrystals, and CQDs from various biomass sources (e.g., fruit peels, agricultural residues, and lignin) into polymer matrices for food packaging, limitations remain. Many biomass-derived CQDs reported to date provide moderate improvements in UV shielding and barrier performance but show variable antimicrobial efficiency. Moreover, few studies have systematically examined the integration of biomass CQDs with PVA to balance barrier, antimicrobial, and mechanical properties. Tea leaves are an abundant, renewable, and underexploited precursor rich

*Corresponding Author: Jongchul Seo
1 Yonseidae-gil, Wonju, Kangwondo 26493, South Korea
Tel: +82-33-760-2774
E-mail: jcese@yonsei.ac.kr

in aromatic compounds, which may yield CQDs with enhanced antimicrobial and antioxidant functionalities. However, their application in the development of biodegradable nanocomposite films has not been extensively investigated. This gap underscores the need to explore tea leaf-derived CQDs as sustainable nanofillers to advance the multifunctionality of PVA-based food packaging¹⁰⁻¹².

In this study, waste green tea leaves were chosen as a carbon source due to their rich carbon matrix and nitrogen-containing polyphenols, enabling the synthesis of self-doped CQDs without additional reagents. We hypothesize that CQDs will enhance the barrier properties of PVA by reducing oxygen transmission and increasing hydrophobicity, while simultaneously imparting antimicrobial effects against foodborne pathogens. To test this, PVA/CQDs nanocomposite films were fabricated at varying loadings and systematically characterized for their structural, optical, barrier, mechanical, and antimicrobial properties. The outcomes of this work highlight the potential of biomass-derived quantum dots as eco-friendly nanofillers for advanced food packaging applications.

Experimental

1. Materials and Methods

1.1. Synthesis of Tea Leaf-Derived CQDs

Dried and powdered waste black tea leaves (2 g) were dispersed in 40 mL of distilled water and hydrothermally treated at 200°C for 6 h in a Teflon-lined autoclave. After cooling, the solution was centrifuged (10,000 rpm, 10 min) and filtered (0.22 µm) to remove large particulates. The filtrate containing CQDs was dialyzed (1 kDa cutoff) for 24 h and stored at 4°C.

1.2. Preparation of PVA/CQDs Films

A 10 wt.% aqueous PVA solution was prepared by dissolving PVA at 90°C with constant stirring for 1 h. CQDs were then introduced into the PVA solution at loadings of 0.5, 1.0, 2.0, and 3.0 wt.% relative to PVA weight, followed by additional stirring for 2 h to ensure homogeneity. The mixed solutions were cast into Petri dishes and dried at 40°C for 48 h. The resulting films were peeled and conditioned at 25°C and 50% RH before testing.

The final film thickness was in the range of 95-100 µm, measured at five random points using a digital thickness gauge. The CQD concentration range was selected to study concentration-dependent effects on film performance while avoiding CQD aggregation at higher loadings.

1.3. Characterization

Transmission electron microscopy (TEM) images of CQDs were obtained using a JEM-2100F JEOL microscope by placing a sample drop on a copper grid and evaporating it at room temperature. Fluorescence images of PVA and PVA/CQDs

nanocomposite films were captured under UV light. Attenuated total reflection Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy (65 FTIR, PerkinElmer) analyzed the chemical structure of pure PVA and PVA/CQDs nanocomposite films in transmission mode (4,000-400 cm⁻¹, 64 scans, air as reference). X-ray diffraction (XRD) using a Smart Lab diffractometer (Ultima IV, Rigaku, λ = 0.1539 nm) characterized the nanocomposite films, with intensities normalized over 2θ = 58° - 60°. Mechanical properties were evaluated using a Universal Tensile Strength Machine (UTM, Qmesys Co., South Korea) to measure tensile strength and elasticity. Oxygen transmission rate (OTR) was assessed using OX-TRAN 702 (MOCON, USA), and film thicknesses were measured with a thickness tester. Antibacterial efficacy against *S. aureus* was tested via disk diffusion (JIS Z 2801:2010). *S. aureus* (ATCC 6538) was selected as the representative Gram-positive foodborne bacterium due to its prevalence in food contamination and human pathogens. The bacterial suspension was adjusted to 0.5 McFarland standard (≈1 × 10⁸ CFU/mL). Sterile film samples (25 mm diameter) were placed on inoculated tryptic soy agar plates and incubated at 37°C for 24 h. The inhibition zone diameter was measured using a digital caliper, and results were reported as mean ± SD from three independent tests.

Results and Discussion

1. Morphological Analysis of the synthesized CQDs

The microstructure and morphology of the synthesized CQDs were analyzed using transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). The monodispersity and spherical morphology of the synthesized CQDs are presented in Figure 1a. HR-TEM images clearly reveal lattice fringes of CQDs with an interplanar spacing of 0.21 nm, corresponding to the (001) crystal plane of carbon. The particle size distribution histogram of the synthesized CQDs (Figure 1b) indicates that the CQDs have diameters below 10 nm, with an average particle size of 3-4 nm^{12,13}.

2. PL analysis of the synthesized CQDs

The photoluminescence (PL) properties of the synthesized CQDs were investigated, as shown in Figure 2. The PL spectra consist of excitation (blue line) and emission (red line) spectra, measured in the 350-650 nm wavelength range. The excitation spectrum exhibits maximum intensity at approximately 360 nm, indicating the optimal excitation wavelength for CQDs. When excited at this wavelength, the emission spectrum peaks at 430 nm, demonstrating strong blue luminescence. The Stokes shift, calculated as the difference between excitation and emission maxima, highlights energy losses due to vibrational relaxation and solvent interactions within the CQDs structure.

Inset images display the visual appearance of the CQDs solution under visible light (left) and under UV (right). The

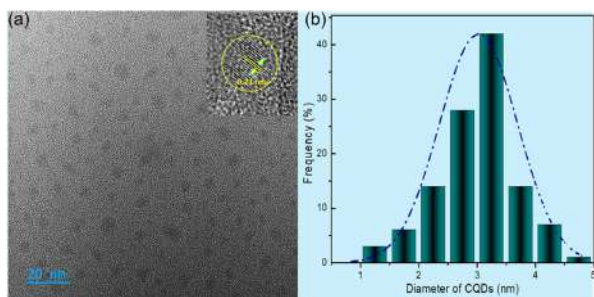


Fig. 1. (a) TEM of CQDs with 20 nm magnification (inset shows HR-TEM of CQDs with lattice structure of 0.21 nm) and (b) particle size distribution histogram

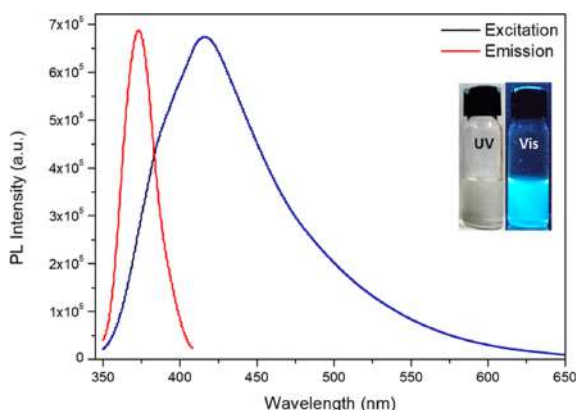


Fig. 2. PL spectra of the synthesized CQDs.

synthesized CQDs appear as a colorless solution under visible light, and bright blue luminescence under UV irradiation, corroborating the PL data. This blue luminescence is attributed to quantum confinement effects and the presence of surface functional groups (e.g., hydroxyl and carboxyl groups), which promote radiative recombination of excitons. The observed PL properties suggest the potential of CQDs for applications in food packaging, leveraging their tunable emission and high quantum yield¹⁴⁻¹⁶.

3. Structural Analysis of PVA/CQDs nanocomposite films

Figure 3 presents the FTIR spectra of pure PVA and PVA/CQDs nanocomposites with varying CQDs loadings (0.5, 1.0, 2.0, 3.0 wt.%). The spectra were recorded in transmission mode over the 4,000-500 cm^{-1} wavenumber range. All samples exhibit characteristic PVA absorption bands, including a broad O-H stretching vibration at 3,300 cm^{-1} due to intermolecular hydrogen bonding, asymmetric and symmetric C-H stretching modes at 2,940 cm^{-1} and 2,850 cm^{-1} , a CH_2 bending vibration at $\sim 1,430 \text{ cm}^{-1}$, and a C-O stretching vibration at 1,090 cm^{-1} .

The addition of CQDs induces subtle changes in these bands, with the O-H peak broadening and intensifying as

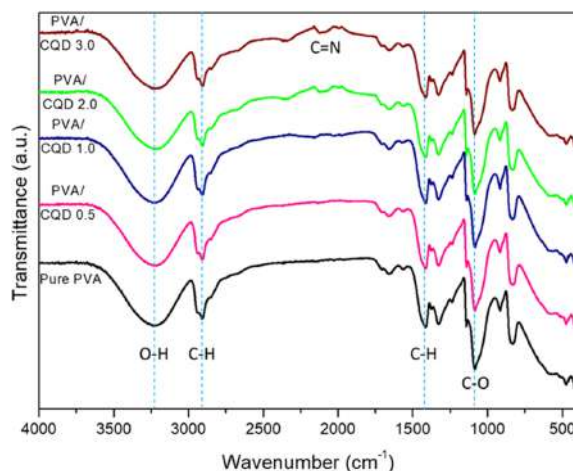


Fig. 3. FT-IR spectra of PVA/CQDs nanocomposite films.

CQDs concentration increases, suggesting enhanced hydrogen bonding interactions between PVA hydroxyl groups and CQDs functional groups (e.g., carboxyl or hydroxyl). Additionally, a slight intensity increase in the C=O and C-O bands is observed with higher CQDs content, reflecting contributions from oxygenated surface groups of CQDs. The overall spectral profiles remain similar across samples, confirming excellent compatibility and uniform dispersion of CQDs within the PVA matrix. Unlike pure PVA, the nanocomposite films exhibit a characteristic peak at around 2200 cm^{-1} , indicating successful nitrogen doping of CQDs¹⁷⁻¹⁹.

4. UV Vis Transmittance analysis of PVA/CQDs nanocomposite films

The selective attenuation of UV-Vis by PVA/CQDs nanocomposite films arises from electronic transitions in the car-

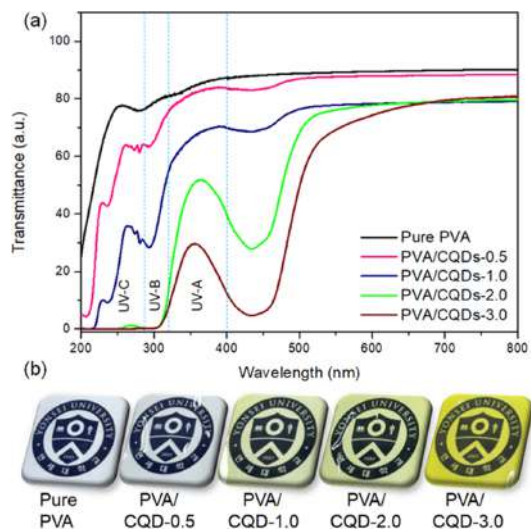


Fig. 4. (a) UV-spectra and (b) appearance of PVA/CQDs nanocomposite films.

bonaceous domains and surface functional groups introduced during hydrothermal synthesis. The complete UV-B blocking was achieved for nanocomposites containing 2.0 and 3.0 wt.% of CQDs. Sample PVA/CQDs-3.0 also showed more than 75 % UV-A blocking, demonstrating the ability of biomass-derived CQDs to deliver targeted photoprotection without compromising product visibility. Thickness-normalized absorption coefficients indicate an increased effective absorption per unit thickness with higher CQDs loading, supporting the role of CQDs as efficient UV-absorbing nanofillers. This improvement is primarily attributed to the strong UV absorption properties of the synthesized CQDs. CQDs possess abundant π -conjugated domains and oxygen-containing functional groups such as carbonyl, hydroxyl, and carboxyl moieties. These structures facilitate π - π^* and n - π^* electronic transitions, enabling efficient absorption of UV photons. When CQDs are uniformly dispersed within the PVA matrix, they act as nano-sized UV filters, absorbing the harmful UV radiation before it can penetrate the film.

Moreover, the nanoscale dimensions of CQDs (<10 nm) provide an additional scattering effect, particularly for shorter wavelengths in the UV region²⁰. This dual mechanism of UV photon absorption and scattering contributes to the overall enhancement of UV-shielding efficiency. As a result, the PVA/CQDs films block a substantial portion of UV light while maintaining relatively high transparency in the visible region, which is crucial for applications like food packaging, where visibility of the packaged product is essential.

5. XRD analysis of PVA/CQDs nanocomposite films

Figure 5 presents the X-ray diffraction (XRD) patterns of pure PVA and PVA/CQDs nanocomposite films with varying CQDs loadings. The diffraction patterns were recorded over a 2θ range of 10° - 60° , enabling the characterization of the samples' structural properties. Pure PVA exhibits a broad dif-

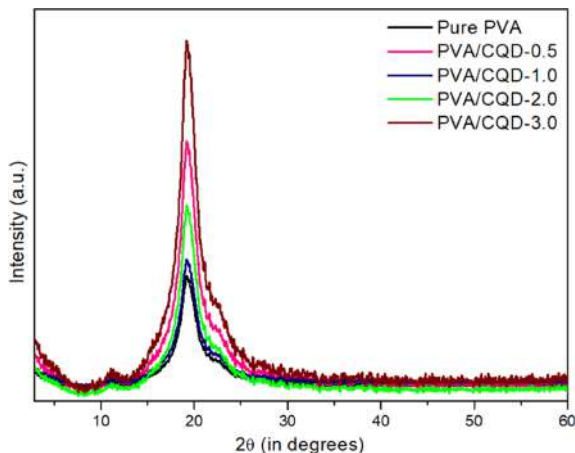


Fig. 5. XRD graph of PVA/CQDs nanocomposite films.

fraction peak centered at 19.5° , indicative of its semi-crystalline nature with a predominantly amorphous structure and random polymer chain orientation.

The addition of CQDs induces subtle changes in the diffraction profile. The primary peak at 19.5° persists across all CQDs-loaded samples, suggesting that the crystalline regions of PVA are largely preserved. However, as CQDs content increases, an increase in peak intensity is observed, particularly pronounced in the PVA/CQDs-3.0 sample. This phenomenon may reflect changes in crystallinity due to the nucleation effects of CQDs. No distinct new peaks corresponding to CQDs were detected, indicating excellent compatibility and uniform dispersion of CQDs within the PVA matrix, with no formation of independent CQDs crystalline phases²¹. These findings suggest that CQDs incorporation maintains the structural integrity of the PVA matrix while increasing its crystallinity degree, potentially influencing mechanical properties for applications in food packaging.

6. UTM analysis of PVA/CQDs nanocomposite films

The tensile properties of pure PVA and PVA/CQDs nanocomposite films were evaluated through stress-strain testing, as shown in Figure 6 and summarized in Table 1. The stress-strain curves reveal distinct mechanical behaviors across the samples. Pure PVA exhibits a stress at break of 25.01 ± 1.4 MPa with a strain at break of $95.86 \pm 5.1\%$ and a Young's modulus of 26.09 ± 0.3 MPa, indicative of its characteristic ductility and moderate stiffness. Incorporation of CQDs enhances the mechanical strength progressively with increasing CQDs content. PVA/CQDs-0.5 shows a stress at break of 33.48 ± 2.1 MPa, strain at break of $90.22 \pm 4.8\%$, and Young's modulus of 37.10 ± 0.4 MPa; PVA/CQDs-1.0 reaches 54.06 ± 2.5 MPa, $80.74 \pm 4.2\%$, and 66.95 ± 0.6 MPa; PVA/CQDs-2.0 achieves 71.89 ± 3.2 MPa, $78.04 \pm 4.1\%$, and 92.11 ± 0.7 MPa; and PVA/CQDs-3.0 attains the highest values of 83.28 ± 3.7 MPa, 71.89

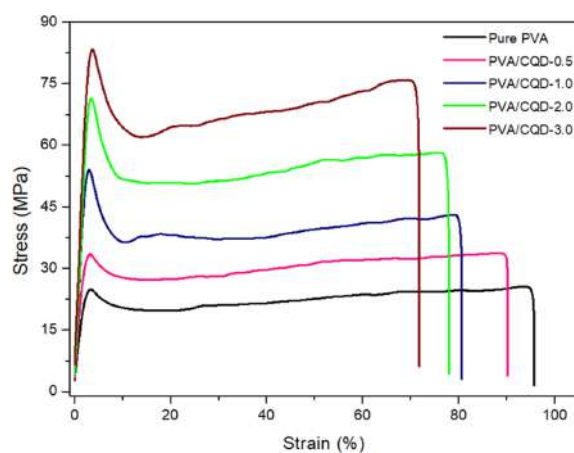


Fig. 6. Stress-strain curve of PVA/CQDs nanocomposite films.

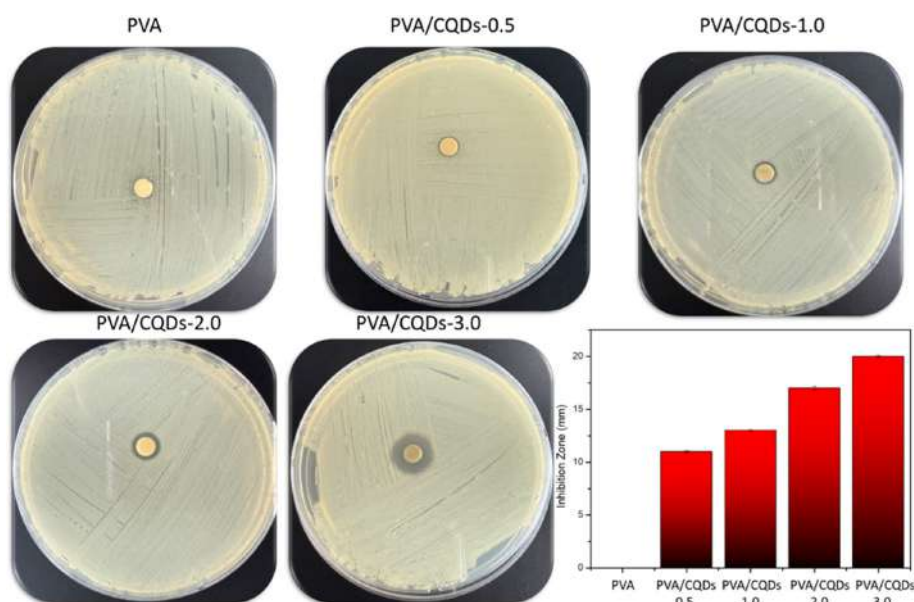
Table 1. Mechanical and oxygen barrier characteristics of PVA/CQDs nanocomposite films

	Film Thickness (μm)	Stress (MPa)	Strain (%)	Young's Modulus (MPa)	OTR ($\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)
Pure PVA	97.6 ± 1.4	25.01 ± 1.4	95.86 ± 5.1	26.09 ± 0.3	6.32 ± 0.8
PVA/CQDs (0.5)	98.2 ± 1.4	33.48 ± 2.1	90.22 ± 4.8	37.10 ± 0.4	0.58 ± 0.02
PVA/CQDs (1.0)	92.3 ± 1.3	54.06 ± 2.5	80.74 ± 4.2	66.95 ± 0.6	0.21 ± 0.01
PVA/CQDs (2.0)	98.9 ± 1.7	71.89 ± 3.2	78.04 ± 4.1	92.11 ± 0.7	0.16 ± 0.01
PVA/CQDs (3.0)	95.3 ± 1.2	83.28 ± 3.7	71.89 ± 3.9	115.84 ± 0.9	0.11 ± 0.01

$\pm 3.9\%$, and 115.84 ± 0.9 MPa, respectively. The initial linear elastic region, followed by a yield point and subsequent plastic deformation, is evident in all samples, with pure PVA displaying the largest strain capacity before failure. The increase in stress at break and Young's modulus with higher CQDs loading suggests a reinforcing effect due to the uniform dispersion of CQDs within the PVA matrix, enhancing intermolecular interactions and load transfer. The observed reinforcement can be directly correlated with the structural evolution evidenced by FTIR and XRD analyses. The broadening of the O–H stretching band (Figure 3) suggests stronger hydrogen bonding between PVA hydroxyls and oxygenated CQD surfaces, enhancing load transfer efficiency under stress. Simultaneously, the intensified XRD peak at 19.5° (Figure 5) indicates increased crystallinity, which contributes to stiffness and tensile strength. These combined effects explain the progressive mechanical improvement observed with higher CQD content. These findings highlight the potential of CQDs-reinforced PVA composites for applications requiring improved mechanical strength, such as food packaging, with the optimal CQDs loading depending on the desired balance between strength and flexibility^{6,22}.

7. Oxygen barrier performance of PVA/CQDs nanocomposite films

The oxygen transmission rate (OTR) of pure PVA and PVA/CQDs nanocomposite films was evaluated, as summarized in Table 1. The OTR values, expressed in $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$, were measured for films with thicknesses ranging from 95.3 to 97.6 μm . Pure PVA exhibited an OTR of 6.32 ± 0.8 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$, reflecting its moderate oxygen permeability due to its semi-crystalline structure with inherent hydrophilic properties. The incorporation of CQDs significantly reduced the OTR, demonstrating a concentration-dependent barrier enhancement: PVA/CQDs-0.5 showed an OTR of 0.58 ± 0.02 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$, PVA/CQDs-1.0 reduced it to 0.21 ± 0.01 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$, PVA/CQDs-2.0 further decreased it to 0.16 ± 0.01 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$, and PVA/CQDs-3.0 achieved the lowest OTR of 0.11 ± 0.01 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$. This progressive reduction in OTR with increasing CQDs content is attributed to the uniform dispersion of CQDs within the PVA matrix, which likely creates a tortuous path for oxygen diffusion, enhancing the barrier properties. The slight variations in film thickness (e.g., 97.6 ± 1.4 μm for pure PVA vs. 95.3 ± 1.2 μm for PVA/CQDs-3.0) have a minimal impact on OTR, as the data are normalized per unit area and thickness effects are

**Fig. 7.** Antibacterial activity of PVA/CQDs nanocomposite.

accounted for in standard testing protocols. These results suggest that CQDs-reinforced PVA films, particularly at higher loadings, are promising candidates for oxygen barrier applications, such as food packaging or protective coatings, where reduced oxygen permeability is critical to extend shelf life or prevent degradation^{5,6,22}.

8. Antibacterial Performance

The antibacterial efficacy of the pure PVA and PVA/CQDs nanocomposite films was evaluated using the standard disk diffusion assay, with results shown in Figure 7. Disks impregnated with the respective materials were placed at the center of agar plates inoculated with a bacterial lawn. After incubation, zones of inhibition were observed and compared. The pure PVA control exhibited no distinct zone of inhibition, indicating a lack of inherent antibacterial properties in the polymer matrix. In contrast, PVA/CQDs nanocomposites demonstrated a clear concentration-dependent enhancement in antibacterial activity. At 0.5 wt.% CQDs, the inhibition effect was minimal, but the zone of inhibition progressively widened at 1.0 and 2.0 wt.%, with the most pronounced antibacterial effect observed at 3.0 wt.% CQDs, where the inhibition zone extended significantly across the plate. The inhibition zones for PVA/CQDs films were 0, 11 ± 0.1 , 13 ± 0.1 , 17 ± 0.2 , and 20 ± 0.1 mm for the films containing 0, 0.5, 1.0, 2.0, and 3.0 wt.% CQDs, respectively.

This trend underscores the critical role of CQDs in imparting antibacterial properties to the composites, primarily through mechanisms involving reactive oxygen species (ROS) generation, which induces oxidative stress and leads to cell membrane disruption. Additionally, the positively charged surface of CQDs promotes electrostatic interactions with negatively charged bacterial cell walls, enhancing adhesion and bactericidal effects. These findings highlight the potential of PVA/CQDs films as food packaging materials, offering tunable antibacterial performance to mitigate infection risks while maintaining biocompatibility⁹.

Conclusion

This work demonstrates the successful synthesis of CQDs from tea leaves via a sustainable hydrothermal route and their effective incorporation into PVA to produce multifunctional nanocomposite films. The addition of CQDs significantly enhanced the films' physicochemical and functional properties, including mechanical strength, barrier performance, UV shielding, and antimicrobial activity. At optimal loading, tensile strength and Young's modulus improved, oxygen transmission decreased markedly from 6.32 to 0.11 cc/m² at 3.0 wt.% CQDs, and the films achieved complete UV-B blocking while maintaining high visible transparency. Antimicrobial assays confirmed strong inhibitory effects against *S. aureus* bacteria,

verified the potential to extend shelf life through reduced microbial growth. These results highlight the potential of PVA/CQDs nanocomposites as biodegradable, sustainable, and active food packaging materials that address both environmental and food safety challenges. The use of an abundant biomass precursor such as tea leaves further underscores the green and circular nature of the approach.

Acknowledgements

The authors would like to express their appreciation to the Regional Innovation System & Education (RISE) program through the Gangwon RISE Center, funded by the Ministry of Education (MOE) and the Gangwon State (G.S.) [Grant No. 2025-RISE-10-001 & 2025-RISE-10-006].

References

- Jozaghkar, M., Arabi, H., Heydari, F., Hasanpour, M. 2023. Effect of Microstructure on Rheological Behavior of Linear- and Branched-Polyethylene. *Polymerization*. 14(1), 55-59.
- Jozaghkar, M., Jahani, Y., Arabi, H., Ziaee, F. 2017. Preparation and Assessment of Phase Morphology, Rheological Properties, and Thermal Behavior of Low-Density Polyethylene/Polyhexene-1 Blends: *Polymer-Plastics Technology and Engineering*: 57(8) 1344858.
- Abdullah, Z. W., Dong, Y., Davies, I. J., Barbhuiya, S. 2017. PVA, PVA Blends, and Their Nanocomposites for Biodegradable Packaging Application. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 56, 1307-1344.
- Jiang, S., Liu, S. Feng, W. 2011. PVA hydrogel properties for biomedical application. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 4, 1228-1233.
- Ansari, J. R., Park, K., Sadeghi, K., Seo, J. 2025. Preparation of MoS₂ modified with carbon quantum dots and its application to extremely high oxygen-barrier nanocomposite films for packaging. *Food Packaging and Shelf Life* 49, 101504.
- Ansari, J. R., Park, K., Seo, J. 2025. Improving the oxygen barrier properties of composite films using green tea extracted CQDs and PVA for active packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life* 48, 101460.
- Park, K., Ansari, J. R., Seo, J. 2025. Synthesis of white carbon quantum dots for the upcycling of highly durable olefin plastics. *Materials Today Nano* 31, 100670.
- Namita, N., Ariba, K., Ansari, J. 2025. MoS₂ quantum dots and their diverse sensing applications. *emergent mater.* 8, 2773-2803.
- Han, S., Ansari, J. R., Park, K., Sadeghi, K. Seo, J. 2025. Carbon quantum dots synthesized from a lemon extract in ethyl acetate to enhance the performance of polylactic acid films for packaging applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- Zhao, Y., Yang, D., Yu, C., Yan, H. 2025. A review on pho-

- tocatalytic CO₂ reduction of g-C₃N₄ and g-C₃N₄-based photocatalysts modified by CQDs. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 13, 115348.
11. Shariq, M. Alghamdi, G., Alotaibi, R. 2025. Design, synthesis, and structural engineering of carbon quantum dots and multifunctional N, P, B, S-doped CQDs for photocatalytic water purification. *Journal of Water Process Engineering* 77, 108450.
 12. Huang, Y. Yu, Z., Huang, Y., Yan, W., Yang Z, 2026. Study on the performance and mechanism of NH₂-MIL-101(Fe)/CQDs@UCN composite photocatalyst with self-Fenton effect. *Materials Research Bulletin* 194, 113716.
 13. Jozaghkar, MR., Sepehrian Azar, A., Ziaee F., Mirtaleb F. 2022. Preparation, assessment, and swelling study of amphiphilic acrylic acid/chitosan-based semi-interpenetrating hydrogels. *Turkish Journal of Chemistry* 46(2), 499-505.
 14. Latif, Z. 2024. Reinforcement using undoped carbon quantum dots (CQDs) with a partially carbonized structure doubles the toughness of PVA membranes. *Nanoscale Adv.* 6, 1750-1764.
 15. Jozaghkar MR., Jahani, Y., Arabi, H., Ziaee F. 2019. Effect of polyethylene molecular architecture on the dynamic viscoelastic behavior of polyethylene/polyhexene-1 blends and its correlation with morphology." *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 58(5) 560-572.
 16. Mirtaleb, F., Jozaghkar, M. Ziaee, F., 2025. Controlled polymerization route to novel α -methyl styrene-olefin tri-block copolymers with tailored architecture. *Polyolefins Journal*.
 17. El-Shamy, A. G. Zayied, H. S. S. 2020. New polyvinyl alcohol/carbon quantum dots (PVA/CQDs) nanocomposite films: Structural, optical and catalysis properties. *Synthetic Metals* 259, 116218.
 18. El-Shamy, A. G. 2019. Novel hybrid nanocomposite based on Poly(vinyl alcohol)/ carbon quantum dots/fullerene (PVA/CQDs/C60) for thermoelectric power applications. *Composites Part B: Engineering* 174, 106993.
 19. El-Shamy, A. G. 2019. Novel conducting PVA/Carbon quantum dots (CQDs) nanocomposite for high anti-electromagnetic wave performance. *Journal of Alloys and Compounds* 810, 151940.
 20. Gao, R. 2024. Phosphorus-doped carbon dots as an effective flame retardant for transparent PVA composite films with enhanced UV shielding property. *Reactive and Functional Polymers* 197, 105877.
 21. Radhakrishnan, K. 2024. Sustainable synthesis of fluorescent polymer carbon dots@PVA for sensitive chlortetracycline detection. *Luminescence* 39, 4846.
 22. Ansari, J. R., Park, K. Seo, J. 2025. Improving the oxygen barrier properties of composite films using green tea extracted CQDs and PVA for active packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life* 48, 101460.

투고: 2025.09.29 / 심사완료: 2025.10.29 / 게재확정: 2025.11.06

씨없는 수박의 적정 저장온도 및 MA 필름 포장 효과 구명

조미애¹ · 이한나² · 정주형³ · 김신백⁴ · 임희택⁵ · 박미향⁵ · 임은화⁵ · 홍윤표^{6*}

¹세종그룹 CXL 바이오센터

²단국대학교 농생명자원학과

³전북특별자치도농업기술원 과채류연구소

⁴㈜디타스

⁵한국농식품유통품질관리협회

⁶㈜마켓바이오

Comparison of Storage Temperatures and Effects of Modified Atmosphere Film Packaging on the Postharvest Quality of Seedless Watermelon

MiAe Cho¹, Hanna Lee², Ju-Hyung Jeong³, Sinbad Kim⁴, Heui-Taek Lim⁵, Mi-Hyang Park⁵, Eun-Hwa Lim⁵, and Yoonpyo Hong^{6*}

¹CXL Bio Center, Sejung Group, Chungju city, 28220, Republic of Korea

²Department of Environmental and Resource Economics, Dankook University Cheonan Campus, Cheonan city, 31116, Republic of Korea

³Fruit and Vegetables Research Institute, Jeonbuk State A.R.E.S, Gochang-gun, 56469, Republic of Korea

⁴DTAAS Co. Ltd., Seoul city 06735, Republic of Korea

⁵Korea Agri-food Quality Management Association Suwon city, 16432, Republic of Korea

⁶MarketBio Co. Ltd., Goesan-gun 28001, Republic of Korea

Abstract This study aimed to investigate the quality changes of seedless watermelon during storage to determine the optimal storage temperature and to identify suitable plastic films for extending shelf life to promote exportation. Seeded watermelon (cv. Dangdanghan) and seedless watermelon (cv. Seedless) were stored at 2, 4, 10, and 25°C under 85-90% relative humidity for up to 40 days, and changes in weight loss, firmness, stem-end browning, water-soaking symptoms, and freshness index were evaluated. As the storage temperature increased, quality deterioration progressed more rapidly, and water-soaking and softening occurred earlier at temperatures above 10°C. In contrast, storage at 4°C resulted in the slowest decline in firmness and water-soaking symptoms, maintaining marketable quality for up to 40 days. However, chilling injury occurred at 2°C, leading to an increased water-soaking index. Therefore, 4°C was determined to be the optimal storage temperature for seedless watermelon. To extend shelf life, the seedless cultivars ‘Seedless’ and ‘1%’ were packaged with various plastic films. The functional film containing zeolite and perlite effectively suppressed water-soaking symptoms and reduced firmness loss compared to the control. Although the specific mechanism through which the functional film interacts with watermelon tissue to produce these improvements remains unclear, it effectively delayed overall quality deterioration. This outcome indicates that the film has practical potential for long-term storage and distribution of seedless watermelons, particularly for export-oriented supply chains.

Keywords seedless watermelon, storage temperature, film packaging, water-soaking, freshness index

서론

*Corresponding Author: Yoonpyo Hong
DTAAS Co. Ltd., Seoul city 06735, Republic of Korea
Tel: +82-10-3327-6124
E-mail: hongyp0113@naver.com

수박(*Citrullus lanatus*(Thunb.) Matsum. Et Nakai)은 박과(Cucurbitaceae) 채소의 대표적인 과채에 속한다. 수박은

씨가 있는 품종과 씨가 없는 품종으로 나눌 수 있으며, 최근에는 소비자의 편의성을 중시하는 경향에 따라 씨 없는 수박의 재배 면적은 2010년 130ha에서 2024년 930ha로 약 7배 정도 증가하였다. 2022년에 개정된 한국의 농산물 표준규격에서는 ‘씨 없는 수박’을 4등분 단면에서 보이는 씨가 7개 이하인 것으로 정의하고 있으며, 이와 같은 기준은 씨 없는 수박이 국내의 유통 시장에서 독립적인 품목으로 자리 잡고 있음을 보여준다.

저장온도와 관련하여, 수박은 10-15°C 범위에서 약 2-3 주간 품질이 유지되며^{1,2)}, 10°C 또는 7°C 이하에서는 과피와 과육에서의 수침현상(water soaking), 갈변, 연화, 과육 색소 감소, 상온 전환 시 부패 증가 등의 저온장해가 발생할 수 있다고 알려져 있다^{1,3,4)}.

씨 없는 수박은 씨 있는 수박과 비교하여 수확 후 생리적 변화와 저장 특성에서 차이를 보인다. 여러 연구에서 씨 있는 수박은 저장 중 무게 및 수분 손실, 총용해성 고형물(SSC) 감소, 경도 저하, 색도 변화 등에 더 민감하게 반응하여 저장성 측면에서 상대적으로 불리하다고 알려져 있으나^{4,6)}, 씨 없는 수박의 수확 후 관리에 대한 연구는 다른 과채류에 비해 매우 제한적이며, 보고된 저장온도들도 매우 다양하다.

Yau 등⁷⁾은 씨없는 수박을 28°C, 70-80% RH 조건에서 저장한 결과, 최적 섭취 품질은 수확 후 1주일 이내였으며, 최대 2주까지 보관이 가능하다고 하였다. Saftner 등⁴⁾은 씨 없는 수박(cv. ‘Sugar Heart’)을 12°C에서 저장한 후 절단하여 5°C에서 보관하였을 때, 절단 과실의 저장수명이 약 12일에 불과하였으며, 1-MCP 및 ethylene 처리는 품질 저하를 유의하게 개선하지 못한다고 보고하였다. Maimunah Mohd Ali 등⁸⁾은 씨없는 수박을 10°C, 85% RH 조건에서 21일간 저장한 결과, 저장 기간 동안 과육의 채도(C) 값과 색차(ΔE)가 뚜렷하게 증가한다고 하였다. 이어 동일한 조건에서 씨없는 수박을 저장한 결과, 무게 손실, 총용해성 고형물(SSC) 감소, 경도 저하가 뚜렷하게 나타났으며, 씨 있는 수박보다 품질 저하 속도가 더 빠르다고 보고하였다⁹⁾. 최근 Jeong 등⁶⁾은 씨없는 수박(cv. ‘Seedless Plus’)을 5°C, 10°C, 20°C 조건에서 2-4주간 저장하여 품질을 비교한 결과, 5°C에서 아삭한 식감과 외관 품질이 가장 잘 유지되었다고 보고하였다.

최근 신선 농산물의 선박 수출 수요가 증가하고 있으나, 씨없는 수박은 장기 저장과 유통 과정에서 수침현상, 연화, 꼭지마름 등 품질 저하가 빠르게 진행되어 원거리 수출 확대에 제약이 되고 있다. 2023년 수박 수출량은 약 806톤이며, 주요 수출 대상국도 일본, 홍콩 등 인접국가에 한정되어 있는 점이 이를 반영한다. 수박의 저장성 연장을 위해 에틸렌 작용 억제제(1-MCP) 처리³⁾가 보고되었으나, 씨없는 수박의 장기간 유통에 필요한 안정성을 확보하기에는 한계가 있었고^{4,7)}, 포장 기술을 이용한 장기 저장성 개선 효과

또한 충분히 검증되지 않았다.

따라서 본 연구는 씨없는 수박의 저장 중 품질변화를 온도별로 비교하여 적정 저장온도를 구명하고, 다양한 플라스틱 필름 포장재를 적용하여 저장성 연장에 적합한 필름 유형을 평가하고자 하였다. 본 연구 결과는 씨없는 수박의 장기 저장 및 해상 수송 시 품질 관리 전략에 필요한 기초자료로 활용될 수 있다.

재료 및 방법

1. 재료 및 방법

1.1. 적정 저장온도 구명

실험 재료로는 2024년 충청북도 음성군 금왕 지역에서 생산된 적숙기의 수박을 사용하였다. 씨없는 수박품종으로 ‘씨드리스’(NH Nongwoo Bio Co., Ltd., Korea)를, 씨있는 수박 품종으로 ‘당당한’(Farm Hannong Co., Ltd., Korea)을 대조구로 사용하였다(Fig. 1). 두 품종 모두 평균과중은 7-8 kg, 평균 당도는 11-12°Bx 범위의 것을 비파괴 선별하여 사용하였다.

수박꼭지는 부착한 상태로 저장하였으며, 저장 온도는 2°C, 4°C, 10°C 및 실온(약 25°C)의 네 조건으로 설정하였다. 수박은 윗면이 뚫린 골판지 상자(430 × 350 × 340 mm, 바닥에 완충 골판지 삽입)에 한 통씩 넣어 팔레트 단위로 적재하여 저장하였다. 저장 기간 동안 저장고 내 상대습도는 85-90% 수준으로 유지하였다. 저장 기간은 최대 40일까지 두었으며, 일주일 간격으로 품질 평가를 수행하였다. 평가 항목으로는 중량감소율, 경도, 꼭지마름 정도, 부패율, 수침현상(water-soaking) 발생정도 및 신선도 지수를 포함하였다.

1.2. 플라스틱 필름 처리 및 효과 검증

씨없는 수박 품종의 선박 수출 시 유통 기한 연장을 위하여, 2024년 충청북도 음성군 금왕 지역에서 재배된 씨없는

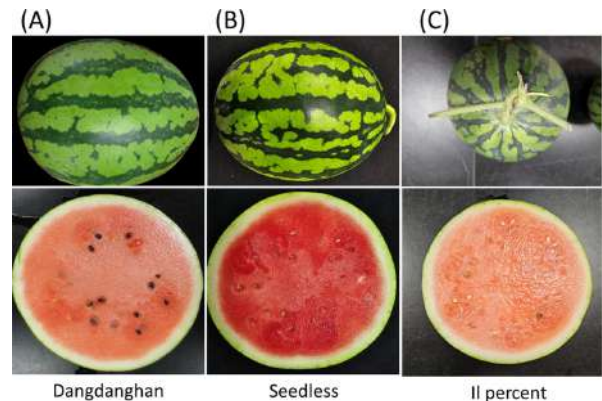


Fig. 1. External and internal morphology of the seeded watermelon ‘Dangdanghan’ (control) and the seedless cultivar ‘Seedless’ and ‘il percent’ used in the experiment.

Table 1. Packaging treatments and film characteristics for seedless watermelon

No.	Treated film type	Thickness (μm)	Oxygen transmission (OTR)	Micro perforation	Basic material composition
1	Control (non-packaging)	-	-	-	-
2	LDPE	30	9,000	×	LDPE
3	HDPE	20	7,000	×	HDPE
4	Perforated A	35	12,000	○	LDPE + Nylon multilayer film, perforation rate 2.5%
5	Perforated B	25	7,000	○	LDPE + Nylon multilayer film, perforation rate 3%
6	Perforated C	30	6,000	○	LDPE + Nylon multilayer film, perforation rate 4%
7	Functional film(prototype)	35	8,000	×	LDPE + mixture of perlite and zeolite

Film size : 1,100×1,000mm



Fig. 2. Packaging treatments of seedless watermelon using six types of plastic films (LDPE, HDPE, perforated A, perforated B, perforated C, and functional prototype film with PGT+ETZ), applied as inner or outer packaging in corrugated boxes.

는 수박 품종 ‘씨드리스’와 ‘일퍼센트’(스마일에프앤드㈜전 유신, 한국)를 적숙기에 수확하여 비파괴선별기로 평균 과 중과 평균당도가 각각 7-8 kg, 11-12°Bx이며, 결점과가 없는 것을 선별하여 실험에 사용하였다. 수확한 수박을 6종의 플라스틱 필름(LDPE, HDPE, 유공 A, 유공 B, 유공 C 및 PGT+ETZ 물질이 혼합된 기능성 시작품 필름)으로 수박 개별 골판지박스(430 × 350 × 340 mm, 바닥에 완충 골판지 삽입)에 외포장 및 내포장하였다(Table 1, Fig. 2). 외포장 또는 내포장 시 플라스틱 필름의 끝부분을 완전히 겹쳐 덮고 밀폐하지 않은 상태로 포장하였다. 대조구로는 필름 포장하지 않은 처리구를 두었다. 포장한 씨없는 수박을 적정 저장온도로 구멍된 4°C에서 40일간 저장하면서 10일 간격으로 품질 특성을 조사하였다. 저장 기간 동안 저장고 내 상대습도는 85-90% 수준으로 유지하였다. 품질 평가 항목으로는 경도와 수침현상 발생 정도를 조사하였다.

1.3. 품질 특성 조사

1.3.1. 중량감소율

저장기간의 수분 손실 정도를 확인하기 위하여 각 처리구의 저장 전 초기 중량과 저장 후 측정 중량을 정밀 저울로 측정하여 백분율로 환산하여 나타내었다.

1.3.2. 경도

경도는 총가용성고형물 함량 측정을 위해 절취한 동일 디스크에서 중간 부위를 이용하였다. 각 디스크에서 상부와 하부 두 지점을 선정하여 텍스처 분석기(Texture Analyzer, TA-XT2i, Stable Micro Systems, UK)에 5 mm probe를 장착하고 2 mm/s 속도로 압입하여 측정하였다. 각 지점의 측정값을 평균하여 N 단위로 표시하였다.

1.3.3. 썩지마름 정도

썩지마름 정도는 저장 중 썩지 부위의 변색 및 건조 상태를 육안으로 관찰하여 평가하였다. 평가는 4단계 척도로 구분하였으며, 1은 아주 양호(시들음 및 갈변 없음), 2는 양호(약간의 시들음과 갈변 시작), 3은 불량(썩지의 약 1/2 정도 갈변), 4는 아주 불량(완전히 시들 및 갈변)으로 정의하였다(Fig. 3). 각 저장 조건과 저장 경과일수별 평가 결과를 평균하여 분석에 사용하였다.

1.3.4. 부패율

부패율은 저장 중 곰팡이 발생, 연부병, 변색 등의 부패 증상을 보인 과실의 개수를 조사하여 전체 시료 대비 비율(%)로 산출하였다.

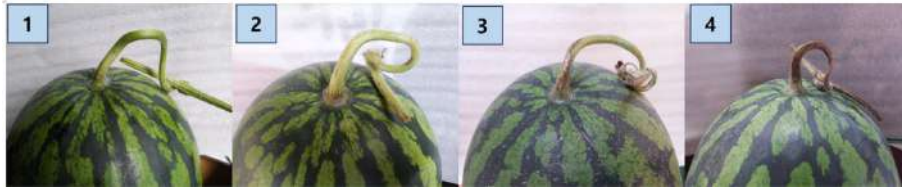


Fig. 3. Scoring scale for peduncle wilting index of watermelon during storage: 1 = very good(no wilting), 2 = good(slight wilting with initial browning), 3 = poor(approximately 1/2 of the peduncle browning), and 4 = very poor(completely wilted).

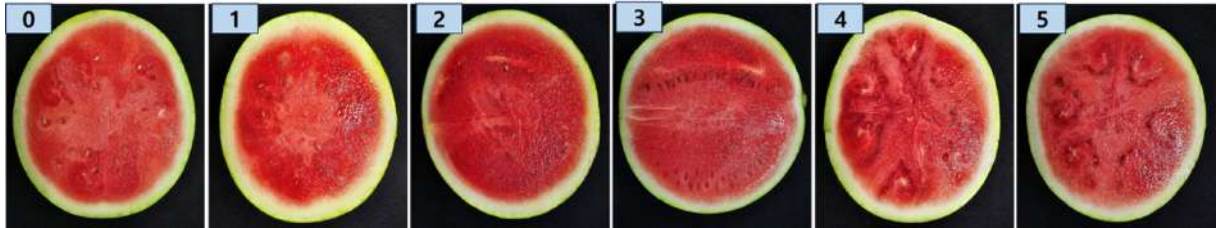


Fig. 4. Scoring scale for water-soaking index of watermelon flesh during storage: 0 = none, 1 = trace, 2 = slight (<10%), 3 = moderate (<30%), 4 = severe (<50%), and 5 = very severe (≥50%).

1.3.5. 수침현상(water-soaking) 발생 정도

수침현상은 과피 표면에 나타나는 수분 침투 부위를 육안으로 관찰하여 평가하였다. 수침 부위의 면적 비율에 따라 6단계로 구분하였으며, 0은 없음, 1은 아주 적음, 2는 10% 이내의 적음, 3은 30% 미만의 보통, 4는 50% 미만의 많음, 5는 50% 이상의 아주 많음으로 정의하였다(Fig. 4). 각 저장 조건과 경과일수별 평가 결과를 평균하여 분석에 사용하였다.

1.3.6. 신선도 지수

신선도 지수는 외관(appearance), 식감(texture), 풍미(flavor) 세 항목을 종합적으로 평가하였다. 외관은 과피 및 과육의 변색, 탈수, 곰팡이 발생 등 시각적 품질 변화를, 식감은 과육의 경도, 수분 유지력, 조직감의 탄력성을, 풍미는 당도 저하, 발효취 및 이취 발생 여부, 신선한 향의 유지 정도를 평가 기준으로 삼았다. 신선도 지수는 5점 척도(5: 매우 우수, 4: 우수, 3: 보통, 2: 불량, 1: 매우 불량)로 평가하였다. 이 결과는 소비자가 수박을 구매할 의향을 나타내는 시각적 구매의향으로 간주하여, 저장 중 외관 품질의 소비자 수용 가능성을 간접적으로 추정할 수 있다. 본 지수는 Mehrweg 등¹⁰⁾의 척도를 기초로 하여 수박의 저장 특성에 맞게 수정, 보완한 정량적 평가 지표로, 저장 중 품질 변화를 종합적으로 반영하기 위한 보조 지표로 활용하였다. 다만, 본 연구는 실험실 규모의 저장시험에 국한되어 표준화된 관능검사 프로토콜(KS H ISO 8586)을 완전히 적용하지 못한 한계를 가진다.

1.4. 통계분석

본 실험은 완전임의배치로 3반복으로 수행하였다. 모든

측정값은 처리 또는 처리×저장기간 조합별 평균 ± 표준편차로 제시하였다. 처리 간 평균 비교는 덩컨 다중범위검정(Duncan's multiple range test, $\alpha=0.05$)으로 수행하여 유의차를 판정하였다. 통계 분석은 SAS 프로그램(SAS 9.4, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)을 이용하여 수행하였다.

결과 및 고찰

1. 적정 저장온도 구명

1.1. 저장 기간 동안의 중량감소율

저장 말기 수박의 중량감소율은 실온 저장 구에서 약 5% 이내, 2°C, 4°C 및 10°C의 저온 처리구에서는 2% 이하의 중량감소가 발생하였다(데이터 미제시). 5% 이하의 중량감소 상태에서 수박 과일의 표피는 위조가 발생하지 않은 상태로 겉보기 품질은 양호한 상태였다.

1.2. 저장온도에 따른 경도 변화

수박의 경도는 모든 처리구에서 저장기간이 경과함에 따라 점차 감소하는 경향을 보였다(Fig. 5). 상온(RT) 저장에서는 씨있는 수박과 씨없는 수박 모두 저장 10일 이후 급격한 연화가 나타났으며, 30일 이후에는 경도가 거의 유지되지 않은 상태였다. 저온 저장에서는 경도 저하가 상대적으로 완만하게 진행되었으며, 특히 2°C와 4°C 처리구에서 가장 높은 경도가 유지되었다. 씨없는 수박은 동일한 조건에서 씨있는 수박보다 경도 감소 속도가 더 느리게 진행되어 저장성 측면에서 상대적으로 유리함이 확인되었다.

1.3. 저장온도에 따른 꼭지마름 지수 변화

꼭지마름지수(peduncle wilting score)는 저장기간이 길어

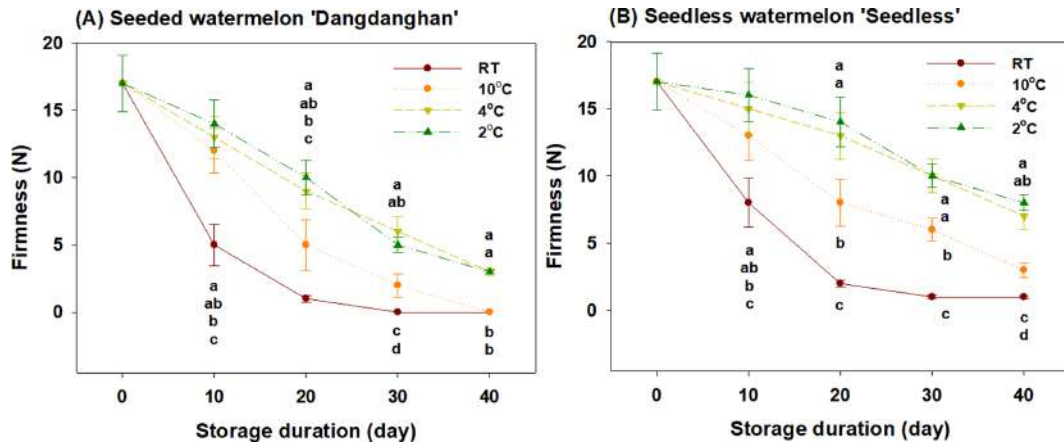


Fig. 5. Changes in firmness of watermelon during storage at different temperatures: (A) seeded watermelon (cv. Dangdanghan) and (B) seedless watermelon (cv. Seedless). All values are presented as the mean ± SE (n = 5). Means with the same letters are not significantly different according to Duncan’s multiple range test at $p < 0.05$.

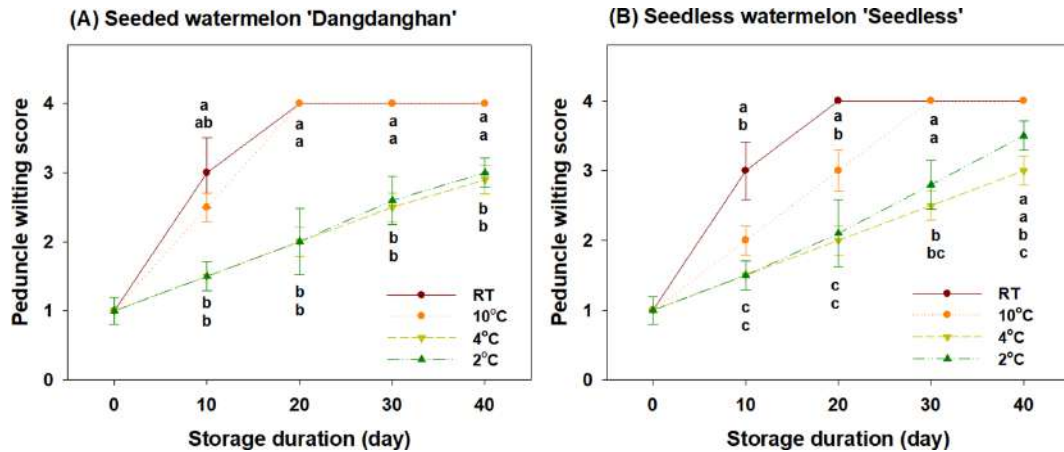


Fig. 6. Changes in peduncle wilting score of watermelon during storage at different temperatures: (A) seeded watermelon (cv. Dangdanghan) and (B) seedless watermelon (cv. Seedless). Peduncle wilting score: 1 = very good, 2 = good, 3 = poor, and 4 = very poor. All values are presented as the mean ± SE (n = 5). Means with the same letters are not significantly different according to Duncan’s multiple range test at $p < 0.05$.

짐에 따라 모든 처리구에서 점차 증가하였다(Fig. 6). 상온(RT) 저장구에서는 씨있는 수박과 씨없는 수박 모두에서 저장 10일 이후 급격히 꼭지마름이 진행되었으며, 20일 이후에는 최고 수준에 도달하여 저장 내내 유지되었다. 10°C 저장구 역시 시간이 경과함에 따라 꾸준히 꼭지마름지수가 상승하였으나, 상온보다는 낮은 수준이었다. 반면 4°C 및 2°C 저장구에서는 꼭지마름 진행 속도가 상대적으로 완만하여 저장 40일까지도 지수가 낮게 유지되었다. 특히 씨없는 수박은 씨있는 수박과 비교할 때 동일한 저장 조건에서 꼭지마름이 다소 늦게 진행되는 경향을 보였다.

1.4. 저장온도에 따른 수침 현상 발생 지수 변화 및 부패율
수박의 과육 내 수침지수(water soaking score)는 저장기

간이 길어짐에 따라 전반적으로 증가하는 경향을 보였다(Fig. 7). 상온(RT) 저장에서는 씨있는 수박과 씨없는 수박 모두 저장 20일 이후 급격히 수침현상이 진행되어 최종적으로 가장 높은 수침지수를 나타냈다. 10°C 처리구에서도 저장 후반부에 수침이 뚜렷하게 증가하였다. 반면 4°C 저장에서는 수침 발생이 상대적으로 억제되어 저장 40일까지 낮은 수준을 유지하였다. 그러나 2°C 저장구에서는 4°C보다 수침지수가 높게 나타나, 저장 후반부에 수침현상이 심화되었다. 이는 2°C 조건에서 저온장해(chilling injury)가 발생하였음을 의미한다. 또한 씨없는 수박은 동일한 저장 조건에서 씨있는 수박보다 수침지수의 상승 속도가 완만하여, 수침현상 억제 측면에서 상대적으로 유리한 것으로 나타났다.

저장 기간 동안 수박의 부패율을 조사한 결과, 내부 품질

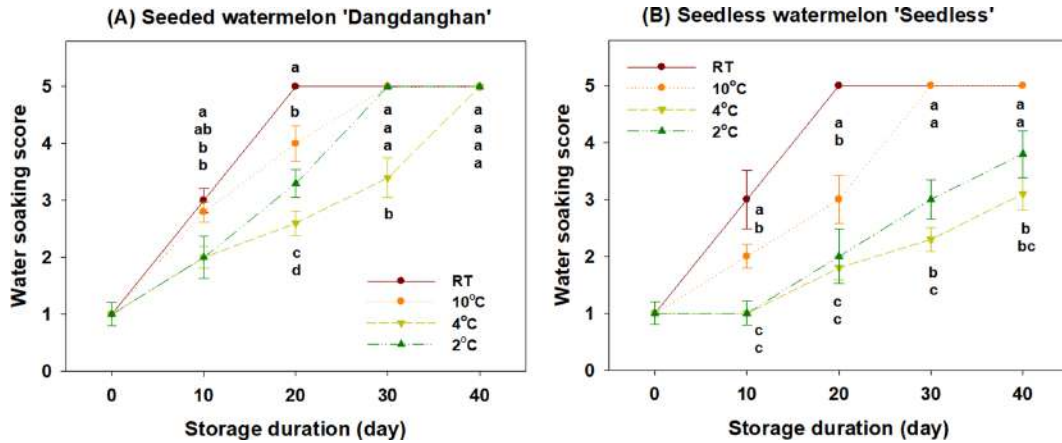


Fig. 7. Changes in water soaking score of watermelon during storage at different temperatures: (A) seeded watermelon (cv. Dangdanghan) and (B) seedless watermelon (cv. Seedless). Water soaking score: 0 = none, 1 = trace, 2 = slight (<10%), 3 = moderate (<30%), 4 = severe (<50%), and 5 = very severe (≥50%). All values are presented as the mean ± SE (n = 5). Means with the same letters are not significantly different according to Duncan's multiple range test at $p < 0.05$.

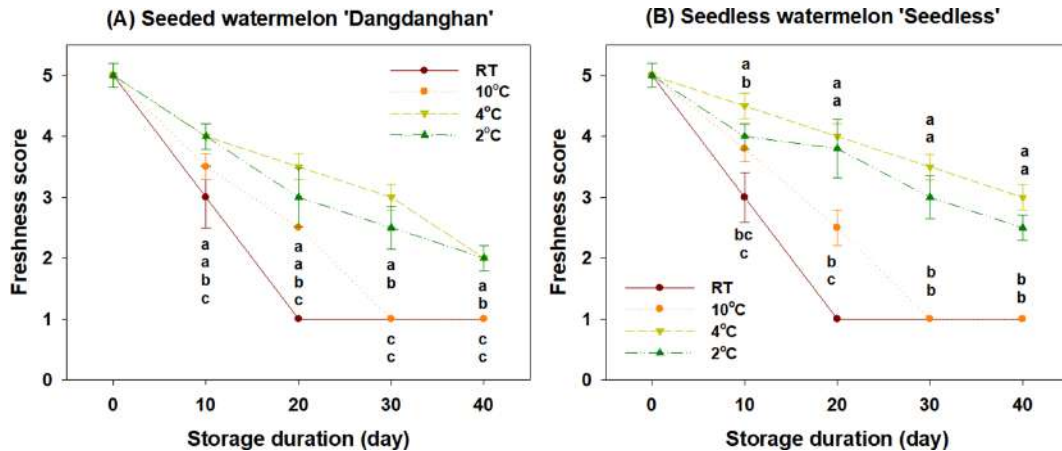


Fig. 8. Changes in freshness score of watermelon during storage at different temperatures: (A) seeded watermelon (cv. Dangdanghan) and (B) seedless watermelon (cv. Seedless). All values are presented as the mean ± SE (n = 5). Means with the same letters are not significantly different according to Duncan's multiple range test at $p < 0.05$.

요인인 수침지수가 최대치에 도달할 때까지 어떠한 부패도 관찰되지 않았다. 즉 과육 내 수침 현상 발생과 그 심화는 저장 기간이 경과함에 따라 뚜렷하게 확인되었으나, 외부적으로 병원성 미생물에 의한 부패는 동반되지 않았다.

1.5. 저장온도에 따른 신선도 지수

신선도 지수는 과실의 외부 및 내부의 외관 등을 종합적으로 평가하여 5점 척도로 정의하였다(5=아주 좋음, 4=좋음, 3=보통, 2=나쁨, 1=아주 나쁨). 저장 기간이 경과함에 따라 신선도 지수는 전반적으로 감소하는 경향을 보였다(Fig. 8). 상온(RT) 저장에서는 씨있는 수박과 씨없는 수박 모두 10일 이후 급격한 저하가 나타나, 20일 이후에는 '나쁨(2)' 이하의 수준에 도달하였다. 10°C 저장구에서도 저장 20일 이후 '보통(3)' 이하로 떨어지며 빠른 신선도 저하가 확인되었다.

반면 4°C와 2°C 저장구에서는 신선도 감소가 완만하게 진행되었으며, 40일까지도 '보통(3)' 이상의 수준을 유지하였다. 특히 씨없는 수박은 동일한 저장 조건에서 씨있는 수박보다 더 높은 신선도 지수를 보여, 장기 저장 시 신선도 유지력이 상대적으로 우수한 것으로 나타났다. 상온저장시 수침현상이 진행됨에 따라 이취도 비례하여 발생하였고, 저온저장시에는 모든 처리구에서 이취는 발생하지 않았다.

2. MA 필름 포장재에 따른 씨없는 수박의 저장 중 품질 특성 변화

2.1. 씨없는 수박의 저장 중 경도 변화

수박의 저장 중 경도 변화를 비교한 결과, 모든 처리구에서 저장 기간이 경과함에 따라 경도가 점진적으로 감소하는 경향을 보였다(Fig. 9). 내포장 및 외포장의 차이는 발생

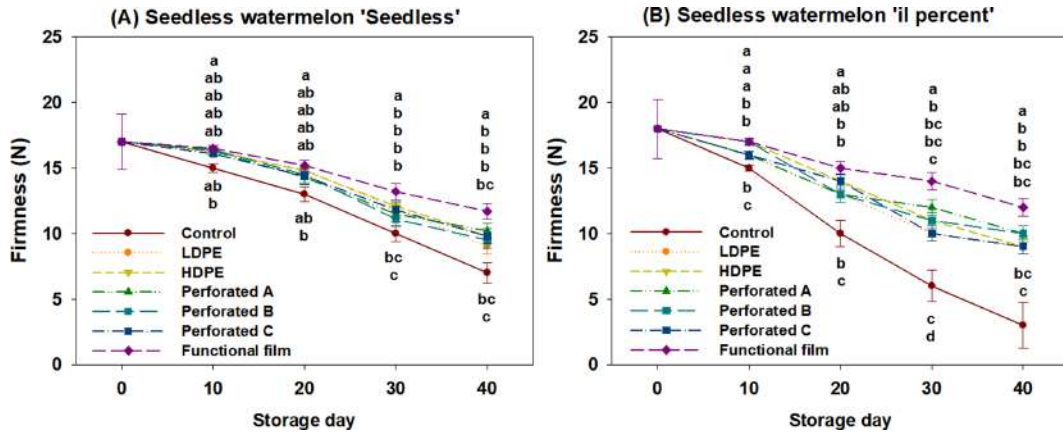


Fig. 9. Changes in firmness of seedless watermelon cultivars ‘Seedless’ (A) and ‘il percent’ (B) during storage at 4°C using different packaging materials (Control, LDPE, HDPE, Perforated A–C, and Functional film). All values are presented as the mean ± SE (n = 5). Means with the same letters are not significantly different according to Duncan’s multiple range test at $p < 0.05$.

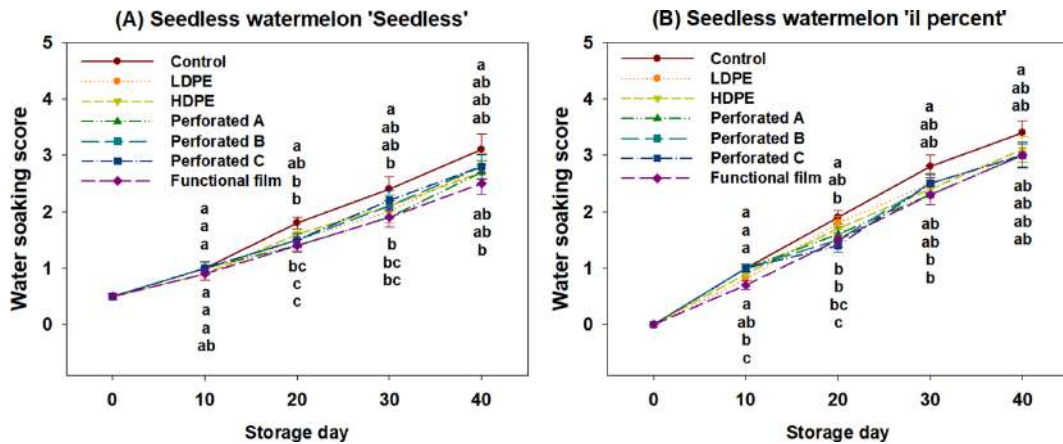


Fig. 10. Changes in water soaking score of seedless watermelon cultivars ‘Seedless’ (A) and ‘il percent’ (B) during storage at 4°C using different packaging materials (Control, LDPE, HDPE, Perforated A–C, and Functional film). All values are presented as the mean ± SE (n = 5). Means with the same letters are not significantly different according to Duncan’s multiple range test at $p < 0.05$.

하지 않았다. 씨없는 수박 ‘씨드리스’와 ‘일퍼센트’ 품종 모두 4°C 저장 동안 포장재의 종류에 따라 경도 유지 정도에 차이를 나타냈다. 대조구(Control)는 40일 저장 기간 동안 가장 낮은 경도를 보였으며, 포장한 처리구들은 유사한 수준의 경도 감소를 보였다. 기능성 필름 처리구는 두 품종 모두에서 가장 높은 경도를 유지하였으며, 이는 포장재에 함유된 제올라이트와 펄라이트가 에틸렌을 흡착 및 분해하며, 포장 내부의 상대습도를 조절하여 저장 중 품질 변이를 줄일 수 있음을 의미한다.

2.2. 씨없는 수박의 저장 중 수침 현상 발생 지수 변화

씨없는 수박의 저장 중 수침현상 발생 정도를 평가한 결과, 모든 처리구에서 저장 기간이 경과함에 따라 수침현상 지수가 점진적으로 증가하는 경향을 보였다(Fig. 10). 내포장 및 내포장의 차이는 발생하지 않았다. ‘씨드리스’와 ‘일

퍼센트’ 두 품종 모두 4°C 저장 동안 포장재의 종류에 따라 수침 정도의 차이를 나타냈다. 대조구(Control)는 저장 40일차에 가장 높은 수침 지수를 나타내었으며, 이는 비포장 상태에서 세포막 손상이 상대적으로 빠르게 진행된 결과로 판단된다. 반면, 포장 처리구에서는 수침현상 발생이 대조구에 비해 느리게, 특히 기능성 필름 처리구가 가장 낮은 수침 지수를 유지하였다. 이러한 결과는 기능성 필름에 함유된 제올라이트와 펄라이트가 포장 내부의 수분 및 가스 조성을 안정적으로 조절하여 과육 내 세포막 파괴와 조직 내 수분 이동을 억제했기 때문으로 해석된다.

3. 고찰

3.1. 수박의 중량감소에 영향을 미치는 요인

박과채소의 저장 중 중량감소는 주로 과피와 대기 간의 수분 기울기에 의해 발생하며, 저온·고습 조건과 적절한 포

장필름(MAP 포함)의 적용을 통해 유의하게 억제된다고 보고되었다¹¹⁻¹⁵). 오이의 경우 포장필름의 종류, 두께 및 투과도(유공/무공)에 따라 7-20°C 범위의 저장에서 감모율이 0.5-1% 수준까지 낮아지거나 2-3%대로 높아지는 차이가 나타났으며, 이는 포장재 선택이 수분손실의 주요 지배요인임을 보여준다. 밤호박은 12°C 저장 온도에서 상대습도(40%, 60%, 80%) 조건에 따라 중량감소율의 차이가 약 7-17%까지 발생하였다. 참외를 0.03 mm PE 필름으로 포장하여 4°C에서 10일간 CA 컨테이너(산소 5% +이산화탄소 12%)로 저장하였을 때 중량감소율은 0.6%로, 대조구인 리퍼 컨테이너에서 발생한 1.3%의 중량감소율에 비해 절반 이하로 낮았다. 이는 고이산화탄소 환경이 증산을 억제하고 필름 포장에 의해 수분 투과성이 낮아진 것이 상호 작용한 결과로 해석된다¹⁶). 이러한 결과들은 박과채소류의 저장 중 감도가 대기 환경 조건 뿐만 아니라 포장 구조적 특성에 의해 크게 영향을 받음을 의미한다. 반면 수박은 과피가 두껍고 기공밀도가 낮아 다른 박과채소에 비해 감모율이 상대적으로 낮게 보고되었다. Perkins-Veazie와 Collins¹⁷)는 종자형 및 무종자형 수박을 5-21°C, 75% RH에서 별도의 필름 포장 없이 14일간 저장하였을 때 중량감소율이 1% 미만으로, 수분손실이 극히 적었다고 보고하였다. Özdemir 등¹⁴) 또한 저장 및 유통 중 수박의 감모율이 1% 이하임을 확인하였으며¹⁴), 이는 본 연구의 결과와 일치한다. Araújo Neto 등¹³)은 상온(22-26°C, 52-60% RH) 저장 21일째 수박의 중량감소율이 3.8%에 달하였으나, 과실은 위조나 외관 손상 없이 상품성을 유지하였다고 보고하였다. 본 실험에서 25°C 부근의 상온에서 40일 경과시 중량감소율은 약 5% 이내로 나타났으며, 이 때 위조나 부패는 관찰되지 않아 Neto 등¹³)의 결과와 일치하였다. Ertürk Çandır 등¹⁵)은 0±0.5°C, 90±5% RH 조건에서 접목 및 무접목 수박을 21일간 저장한 결과, 모든 처리구에서 중량감소율이 1% 미만으로 매우 낮았다고 보고하였다¹⁵). 이는 저온과 고습 환경이 과피와 대기 간의 증기압차를 최소화하여 증산을 억제하고, 절단되지 않은 온전한 상태(intact fruit)로 저장되어 과피의 수분 투과 저항이 유지된 결과로 해석하였다. 한편 수박의 중량감소에 영향을 미치는 요인 중 하나로 접목 여부를 들 수 있다. 접목 수박은 무접목 수박보다 다소 낮은 중량감소율을 보였으며, 이는 대목(rootstock)의 왕성한 수분 흡수 및 이동 능력과 접수(scion) 조직 간의 생리적 결합 강화로 인해 과실 내 수분 유지능이 향상된 결과라고 보고되었다¹⁵). 국내에서는 유통되는 수박 묘의 약 95% 이상이 접목묘이며, 비접목묘 재배는 실험적 목적이나 특정 토양병이 없는 시설 일부 지역에서 제한적으로 이루어지고 있다. 수박꼭지의 제거 유무는 저장 기간 중 중량감소에는 영향을 미치지 않았다¹⁸).

이상의 보고된 결과를 통해 수박 저장시 관찰된 낮은 중

량감소율의 원인으로는 저장 환경의 저온·고습 조건, 수박 과피의 구조적 특성(두꺼운 과피, 낮은 기공밀도)을 들 수 있다. 접목묘의 종류 및 접목 방법이 수박의 품질과 식미도에 미치는 영향에 대해서는 보고되었으나¹⁹), 수박 과일의 저장 중 수분 투과 저항성의 정도에 대한 영향은 아직 보고된 바가 없다.

3.2. 씨있는 수박과 씨없는 수박의 저장성 비교

동일 환경에서 씨있는 수박(cv. 당당한)과 씨없는 수박(cv. 씨드리스)의 품질 변화를 비교한 결과, 씨없는 수박은 경도 감소 속도, 수침 발생 정도, 신선도 지수 측면에서 씨있는 수박보다 저장성이 높았다. 이는 씨없는 수박이 저장 중 구조적 또는 생리적 변화에 상대적으로 안정적이라는 기존 연구^{8,9})와 일치한다. Ali 등⁹)은 씨있는 수박(cv. Crimson Sweet)과 씨없는 수박(cv. Seedless Red)을 10°C, 85% RH에서 21일 저장한 결과, 두 품종 모두에서 경도 및 SSC가 감소하였으나, 씨없는 수박의 경도 저하 속도가 유의적으로 느리다고 보고하였다. 또한 동일 연구팀은 저장 중 광산란 특성을 이용한 비파괴 측정을 통해 씨없는 수박의 색 변화가 더 완만하게 진행된다고 제시하였다⁸). 색소 함량 측면에서, Perkins-Veazie와 Collins¹⁷)는 씨있는 수박(cv. Summer Flavor 800)과 씨없는 수박(cv. Sugar Shack)을 2°C에서 저장한 결과, 리코펜 함량이 각각 6%, 11% 감소하였고, 과즙 누출률은 각각 13%, 11%로 보고하였다. 이는 씨없는 수박이 색소 산화에는 다소 취약할 수 있으나 수분 유지력에서는 양호한 경향을 보임을 의미한다¹⁷). 씨없는 수박의 중량감소율과 경도 유지 효과는 수박의 세포벽 구성 및 수분결합력 차이에 따른 것으로, Maimunah Mohd Ali 등⁹) 이 보고한 씨없는 수박의 연화 지연 특성과 일치한다.

수박의 씨 존재 유무에 따른 저장성 차이는 배수성에 기인한 조직 구조, 수분 보유력, 항산화 활성 및 호흡 대사 차이로 설명되었으며⁹), 종자의 존재가 과육의 저장 품질 저하를 직접 유발한다는 보고는 없다. 그러나 간접적 근거 및 유효한 생리적 메커니즘을 고려하면 이 가능성을 배제할 수 없다. 씨는 생리활성 물질을 포함할 수 있으며 이는 인접 과육 조직의 활성 산소 균형, 세포벽 분해 효소 활성 또는 호르몬 신호 전달에 영향을 줄 수 있다. 따라서 씨가 국소적으로 산화 스트레스를 유도하거나 수분 이동 경로에 영향을 주며, 미생물 확산을 용이하게 함으로써 과육의 변화를 가속화시킬 수 있다. 향후 과육과 씨 조직간 간격별 품질 지표 및 유전자 발현 수준 비교 등을 통해 이 가설을 검증할 필요가 있다.

3.3. 씨없는 수박의 적정 저장 온도

씨없는 수박(cv. 씨드리스)의 저장 중 품질특성을 온도별(2, 4, 10, 25°C)로 분석한 결과, 4°C 저장 조건에서 모든

품질지표가 가장 안정적으로 유지되었다. 이러한 결과는 기존에 보고된 씨없는 수박의 저장 특성과 유사하거나, 일부 항목에서 개선된 경향을 보였다.

Ali 등⁹⁾은 씨없는 수박을 10°C, 85% RH 조건에서 저장하였을 때, 저장기간이 경과함에 따라 경도 감소와 함께 과육의 채도(C) 값 증가 및 색차(ΔE) 변화가 뚜렷하게 나타났다고 보고하였다. 이에 비해 본 연구에서는 4°C 저장에서 경도 저하가 매우 완만하였으며, 40일까지도 시들음이나 연화가 발생하지 않아 상품성이 유지되었다. 이는 저장온도를 기존 연구보다 낮춘 결과로, 저온 환경이 세포벽 분해효소의 활성을 억제하여 조직 연화를 지연시킨 것으로 해석된다.

Saftner 등⁴⁾은 씨없는 수박(cv. 'Sugar Heart')을 whole fruit 상태로 20°C에서 7-14일간 저장한 결과, 과피 부패나 과육 연화 없이 외관상 건전한 상태를 유지하였다고 보고하였다. 본 연구의 25°C 저장 조건에서도 저장 20일경부터 경도 감소와 수침현상이 뚜렷하게 나타났으며, 신선도 지수가 급격히 낮아져 실온에서의 저장 가능 기간이 제한적이었다. 반면 4°C에서는 40일간 저장하였음에도 신선도 지수가 '보통(3)' 이상으로 유지되었다. 따라서 씨없는 수박의 품질안정성은 10°C 이하의 환경에서 높게 유지되며, 25°C 이상에서는 호흡속도 증가와 세포 내 수분 손실이 가속되어 품질 저하가 조기에 진행되는 것으로 파악된다. Yau 등⁷⁾은 씨없는 수박을 28°C, 70-80% RH 조건에서 저장한 결과, 품질이 1주 이내 급격히 저하되어 2주 이상 저장이 불가능하다고 하였다. 수박은 비호흡급등형 품목이지만 에틸렌에 반응하여 연화 및 수침이 진행될 수 있으므로³⁾ 저장 환경의 온도, 상대 습도 및 에틸렌 관리가 필수적이다.

Maimunah Mohd Ali 등⁹⁾은 씨없는 수박을 10°C에서 저장한 결과, 수침현상(water soaking)과 경도 저하가 동시에 진행되었다고 보고하였다. 본 연구에서도 10°C 저장구의 후반부에서 수침 지수가 뚜렷이 상승하였으나, 4°C 처리에서는 수침 발생이 억제되었고, 2°C에서는 저온장해로 인한 수침이 오히려 증가하였다. 따라서 씨없는 수박의 최적 저장온도는 4°C로 판단되며, 이는 Jeong 등⁶⁾이 보고한 5°C에서 외관 품질이 가장 우수하다는 결과와 일치한다.

또한 꼭지마름지수는 모든 처리에서 시간이 경과함에 따라 증가하였으나, 4°C 저장에서 상승 속도가 가장 완만하였다. 이는 Kader 등¹⁾이 제시한 수박의 적정 저장온도(10-15°C)보다 낮은 온도에서도, 상대습도(85-90%)를 충분히 유지할 경우 중량감소의 억제가 가능함을 보여준다.

결과적으로 본 연구에서 확인된 낮은 중량감소율(≤ 2%), 높은 경도 유지력, 낮은 수침 및 꼭지마름 지수, 그리고 4°C 저장에서의 우수한 신선도 유지 결과는 기존 보고보다 품질 유지 기간이 연장될 수 있었음을 나타낸다. 이는 저온(4°C)과 고습(85-90% RH) 환경에서의 증산 억제, 과피의 낮은 수분 투과성, 그리고 재배 단계에서의 원물의 특성이

복합적으로 작용한 결과로 보인다.

이러한 결과는 국내 유통뿐 아니라 해상 수송 등 수출시에도 적용 가능성이 높아 기존의 일본이나 홍콩 등 근거리 위주의 수출 시장에서 중거리 시장까지 확대할 수 있는 기술적 기반을 제공한다.

3.4. 수박 수침 현상 발생 원인 및 MA 필름 포장 효과

수침현상은 수박 과육 조직 내에서 일련의 구조적·생화학적 붕괴 과정의 결과로 발생한다. 먼저, 에틸렌(ethylene)의 내인성 생성 증가 또는 외인적 처리에 의해 과육 내 세포벽 분해 효소(polygalacturonase, pectin methylesterase 등)의 발현 및 활성이 촉진된다. 이러한 효소 활성 증가는 펙틴 및 기타 세포벽 다당류의 탈중합과 분해를 유도하여 세포 간 연결성이 약화되고 조직이 느슨해진다. 이와 동시에, 저장 중 발생하는 저온 스트레스(cold stress), 기계적 손상, 및 급격한 습도 변화는 세포막의 구조적 안정성을 저하시켜 활성산소종(reactive oxygen species, ROS) 생성을 촉진한다. 이로 인해 세포막 지질의 과산화(lipid peroxidation)가 일어나며, 막 투과성이 증가하여 전해질 및 수분이 세포 외부로 누출된다²⁰⁾. 누출된 수분은 세포 간 공간(intercellular space)에 축적되어 과육 내부에 반투명한 액체층(liquid layer)을 형성하며, 이로 인해 외관상 수침조직이 형성된다. 또한, 포장 내부의 통기성이 낮거나 수분 배출이 원활하지 못한 경우, 내부에서 발생한 수증기와 응결수(condensation)가 제거되지 못하고 과잉 축적되어 조직 표면 또는 세포 간 공간에 수분이 고이게 된다. 이러한 수분 축적은 세포막 손상 부위로의 수분 이동을 촉진하여 수침현상을 가속화할 수 있다²¹⁾. 한편, 세포벽 안정성 유지에 중요한 역할을 하는 칼슘(Ca²⁺)이 부족할 경우, 세포벽의 펙틴산(polysaccharide) 간 교차결합(cross-linking)이 약화되어 세포 간 결합이 느슨해지고, 이로 인해 조직 붕괴와 수침 발생률이 높아진다^{22, 23)}.

최근 Wanli You 등²⁴⁾은 캔탈루프 멜론(*Cucumis melo* var. *cantalupensis*) 절단과실에서 1% CaCl₂ 처리가 수침현상을 현저히 완화함을 보고하였다. 처리군에서 수침조직의 비율이 대조군 대비 약 46.5% 감소하였으며, ROS 축적이 억제되고 항산화 효소(SOD, APX, CAT, POD)의 활성이 증가하였다. 또한 CaCl₂ 처리가 미토콘드리아 구조 손상을 완화하고 오탄당인산경로(pentose phosphate pathway, PPP) 관련 효소(G6PDH, 6PGDH, NADK, NADP-ICDH)의 활성을 조절하여 NADPH 생성을 촉진함으로써 산화 손상을 경감시켰다고 하였다. 이러한 결과는 수침현상이 단순한 수분 축적 현상이 아니라 세포 내 산화적 불균형과 연계된 생리적 손상임을 보여준다. 이러한 결과는 수침현상이 단순한 수분 축적 현상이 아니라 세포 내 산화적 불균형과 연계된 생리적 손상임을 보여주며, 수박에서도 이 메커니즘이

적용될 가능성이 있다.

본 연구에서도 대조구에 비해 MA 필름 처리구에서 수침 현상 발생이 억제되었고, 특히 기능성필름 처리구에서는 저장 40일째 가장 낮은 수침 현상 발생 지수를 보였다(Fig. 10). 이는 필름 내부에 혼입된 제올라이트(zeolite)와 펄라이트(perlite)가 포장 내부의 수분과 기체 조성을 효과적으로 제어한 결과로 판단된다. 제올라이트는 다공성 알루미늄실리케이트 구조를 통해 에틸렌과 CO₂를 선택적으로 흡착·방출하여 호흡 속도를 완화시키고, 펄라이트는 높은 표면적을 통한 수분 흡·방출 능력으로 내부 응결수의 축적을 억제한다²¹⁾. 이러한 복합 작용은 수박 과육 내 수분 이동을 안정화시키고 세포막 손상을 완화하여 수침 발생을 지연시킨 것으로 해석된다.

요 약

본 연구는 씨없는 수박의 저장 중 품질 변화를 비교·평가하여 적정 저장온도를 구명하고, 수출 확대를 위하여 다양한 플라스틱 필름으로 포장하여 유통기한 연장에 적합한 필름을 선정하고자 하였다. 씨있는 수박(cv. 당당한)과 씨없는 수박(cv. 씨드리스)을 2, 4, 10, 25°C의 조건과 85-90% 상대습도에서 40일까지 저장하며 중량감소율, 경도, 꼭지마름, 수침현상, 신선도 지수를 조사하였다. 저장온도가 높을수록 품질 저하가 빠르게 진행되었고, 10°C 이상에서는 수침현상과 연화가 조기에 발생하였다. 반면 4°C 저장에서는 경도 저하와 수침 발생이 가장 완만하여 40일까지 상품성을 유지하였다. 2°C 저장에서는 저온장해가 발생하여 수침 지수가 증가하였다. 따라서 씨없는 수박의 적정 저장온도는 4°C로 판단된다. 씨없는 수박의 유통기한 연장을 위하여 ‘씨드리스’와 ‘일퍼센트’ 품종을 다양한 플라스틱 필름에 포장한 결과, 제올라이트와 펄라이트를 함유한 기능성 필름은 무처리 대조구에 비해 수침 발생을 억제하고 경도 손실을 감소시켰다. 이러한 개선 효과는 기능성 필름으로 공시된 재질이 수박과 어떤 메커니즘으로 작용을 하여 나타난 결과인지 정확히 알 수 없으나 품질 변화를 지연시키는데 효과적이어서 향후 수박의 장기 저장 등에 실용적으로 활용될 가능성을 제시하였다고 볼 수 있다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 연구사업(RS-2024-00439032)에 의해 수행되었으며 해당 연구자들에게 감사의 말씀드립니다.

참고문헌

1. Kader A.A. 2002. Postharvest Technology of Horticultural

- Crops, 3rd Edition. University of California Agriculture & Natural Resources, Davis, CA, USA. Publication 3311. pp. 532-534.
2. Innocent K. and Matenda R. 2018. Postharvest technology and value addition of watermelons (*Citrullus lanatus*): An overview. *J. Postharvest. Technol.* 6:75-83.
3. Mao L., Karakurt Y. and Huber D.J. 2004. Incidence of water-soaking and phospholipid catabolism in ripe watermelon (*Citrullus lanatus*) fruit: induction by ethylene and prophylactic effects of 1-methylcyclopropene. *Postharvest Biol. Technol.* 33:1-9.
4. Saftner R., Luo Y., McEvoy J., Abbott J.A. and Vinyard B. 2007. Quality characteristics of fresh-cut watermelon slices from non-treated and 1-methylcyclopropene- and/or ethylene-treated whole fruit. *Postharvest Biol. Technol.* 44:71-79.
5. Ali M.M., Hashim N., Bejo S.K. and Shamsudin R. 2017. Determination of the difference on color changes of watermelons by laser light backscattering imaging. *J. Food Sci. Technol.* 54:3650-3657.
6. Jeong J.H., Kim J.H., Lee E.Y., Cho S.H., Kim H.G., Song E.J. and Seo K.W. 2024. Comparison of changes in quality characteristics of seedless watermelon according to storage temperature. *Proceedings of the 2024 Autumn Conference of the Korean Society for Horticultural Science*, Changwon, Korea. p. 375.
7. Yau E., Rosnah S., Noraziah M., Chin N. and Osman H. 2010. Physico-chemical compositions of the red seedless watermelons (*Citrullus lanatus*). *Int. Food Res. J.* 17:327-334.
8. Ali M.M., Hashim N., Bejo S.K. and Shamsudin R. 2017. Quality evaluation of watermelon using laser-induced backscattering imaging during storage. *Postharvest Biol. Technol.* 123:51-59.
9. Ali M.M., Hashim N., Bejo S.K. and Shamsudin R. 2020. Correlation between physicochemical changes of seeded and seedless watermelons during postharvest storage. *Int. J. Postharvest Technol. Innov.* 7:73-86.
10. Mehrweg S.I., Pelka M., and Kreyenschmidt J. 2013. Determination of spoilage levels of fresh fruit and vegetables according to the type of packaging, Evaluation Report. University of Bonn, Fraunhofer Institute for Material Flow and Logistics and Cold-Chain Management Working Group. 15:1-34.
11. Lee J.S., Kim G., Kim H., Jeong D., Chei D.K., Chea Y.R., Park M.H., Jang M.S. and Hong Y.P. 2021. The effect of packaging and storage temperature on quality changes of 'White Dadagi'cucumber. *Korean J. Packag. Sci. Technol.* 27:115-121.
12. Park H.W., Kim Y.H., Lee S.A. and Kim Y.M. 2007. Effect of storage temperature and ESP packaging container on quality changes of cucumber. *Korean J. Packag. Sci. Technol.* 13:5-8.
13. Araújo Neto S.Ed., Hafle O.M., Gurgel Fd.L., Menezes J.B. and Silva G.Gd. 2000. Quality and postharvest shelf life of crimson sweet watermelon marketed in Mossoro. *Rev. Bras.*

- Eng. Agric. Ambient. 4:235-239.
14. Özdemir A.E., Çandır E., Yetişir H., Aras V., Arslan Ö., Baltaer Ö., Üstün D. and Ünlü M. 2016. Effects of rootstocks on storage and shelf life of grafted watermelons. *J. Appl. Bot. Food Qual.* 89:191-201.
 15. Çandır E., Özdemir A.E., Yetişir H., Aras V., Arslan Ö., Baltaer Ö. and Ünlü M. 2021. Effects of chilling injury, physical and biochemical changes on grafted watermelons stored at low temperature. *Hort. Stud.* 38(2):71-84.
 16. Han M.S., Lee J. and Kim Y.J. 2025. Effect of controlled atmosphere containers on maintaining the quality of fresh korean agricultural products. *Korean J. Packag. Sci. Technol.* 31:65-76.
 17. Perkins-Veazie P. and Collins J.K. 2006. Carotenoid changes of intact watermelons after storage. *J. Agric. Food Chem.* 54:5868-5874.
 18. Kim N.K., Chang Y.H., Yu S.P., Ha K.J., Je H.J., Hong K.P. and Lee S.D. 2015. Storage characteristics of watermelon before and after removing the T-shaped stalk. *Food Sci. Preserv.* 22:159-166.
 19. Kwon J.K., Kweon G.B., Kang K.H., Choi Y.H., Kang N.J., Lee J.H., Jeong H.J. and Park J.M. 2005. Effect of different rootstocks and double grafting on the fruit quality and withering occurrence of greenhouse watermelon. *Kor. J. Hort. Sci. Technol.* 23:382-387.
 20. Quandoh E. and Albornoz K. 2025. Fresh-cut watermelon: postharvest physiology, technology, and opportunities for quality improvement. *Front. Genet.* 16:1523240.
 21. Linke M. and Geyer M. 2013. Condensation dynamics in plastic film packaging of fruit and vegetables. *J. Food Eng.* 116:144-154.
 22. Hurtado G. and Knoche M. 2022. Calcium ions decrease water-soaking in strawberries. *PLoS One* 17:e0273180.
 23. Madrid R., Valverde M., Alcolea V. and Romojaro F. 2004. Influence of calcium nutrition on water soaking disorder during ripening of Cantaloupe melon. *Sci. Hortic.* 101:69-79.
 24. You W., Zhang J., Ru X., Xu F., Wu Z., Jin P., Zheng Y. and Cao S. 2025. CaCl₂ alleviates water-soaking disorder by attenuating mitochondrial oxidative damage in fresh-cut cantaloupe. *Food Chem.* 493:145967.
- 투고: 2025.10.13 / 심사완료: 2025.11.14 / 게재확정: 2025.11.20

에너지 하베스팅 기술을 활용한 스마트 패키징 연구 동향

신은애 · 심진기*

한국생산기술연구원 패키징기술센터

Research Trends of Energy Harvesting Utilized on Smart Packaging

EunAe Shin and Jin Kie Shim*

Korea Packaging Center, Korea Institute of Industrial Technology

Abstract Packaging has evolved from its traditional role of containment and protection to the concept of smart packaging, which integrates monitoring, communication, and security functions. To implement such advanced features, researchers have increasingly explored the incorporation of energy harvesting technologies, enabling packaging to become self-powered and autonomous. Over the past decade, extensive research has been conducted to explore how energy harvesting can enable autonomous sensing, wireless communication, and real-time product monitoring within packaging systems. This review provides a comprehensive overview of recent advances in energy harvesting-based packaging technologies. We first introduce the fundamental principles of triboelectric, piezoelectric, thermoelectric, photovoltaic, radio frequency, and hydrovoltaic energy harvesting. We then examine their applications in logistics monitoring, food quality and safety evaluation, anti-counterfeiting, autonomous power supply, and the direct use of packaging materials as functional harvesters. Challenges such as energy output stability, large-scale fabrication, and compliance with food safety standards are also discussed. Finally, we outline future perspectives on hybrid systems, biodegradable materials, and the convergence of energy harvesting with IoT and AI. By synthesizing these developments, this review aims to highlight both the opportunities and limitations of energy harvesting in packaging, positioning it as a key enabler of sustainable and intelligent supply chains.

Keywords Energy harvesting, Smart packaging, Intelligent packaging, Food quality monitoring, Anti-counterfeiting, Sustainable supply chain

서론

패키징은 오랫동안 제품을 보호하고 운송 및 보관을 용이하게 하는 기본적인 역할을 수행해왔다. 그러나 최근 식품, 의약품, 물류 산업의 발전과 함께 패키징에 요구되는 기능은 단순한 보호를 넘어서는 수준으로 확대되고 있다. 현대 사회의 소비자는 제품의 품질과 안전성에 대한 높은 신뢰를 요구하며, 동시에 글로벌 공급망은 보다 투명하고 효율적인 관리 체계를 필요로 한다. 이러한 변화는 패키징 기술이 단순 포장재를 넘어 지능형 기능을 갖춘 스마트 패키징 (Smart packaging) 시스템으로 진화하도록 이끌고 있

다. 특히 식품 및 의약품 산업에서는 유통 과정 전반에 걸친 실시간 모니터링과 보안성 확보가 핵심 과제로 떠오르고 있다. 제품의 신선도를 유지하고, 변질이나 위조를 방지함으로써 소비자 안전을 보장하는 것은 필수적인 요구사항이다. 또한 물류 환경에서 충격·손상 감지, 위치 추적, 재고 관리 등 다양한 기능이 포장 단계에서부터 통합적으로 수행하고자 하는 수요가 증가하고 있으며, 나아가 환경적 측면에서 지속가능성과 친환경성을 갖춘 패키징은 글로벌 규제와 소비자 요구에 따라 점점 더 중요한 과제가 되고 있다.

그러나 이러한 기능을 수행하기 위해 필요한 센서와 통신 장치는 대부분 배터리에 의존하고 있으며, 이는 제한된 수명, 교체의 번거로움, 폐기물 발생 등의 문제를 야기한다. 따라서 외부 전원 없이 자율적으로 구동할 수 있는 새로운 에너지 솔루션이 필요하다. 에너지 하베스팅 (Energy Harvesting) 기술은 주변 환경에서 발생하는 기계적, 광학적, 열적, 전자기적 에너지를 전력으로 변환하여 배터리 없는

*Corresponding Author: Jin Kie Shim
Korea Packaging Center, Korea Institute of Industrial Technology
14449, Republic of Korea
Tel: +82-32-624-4771
E-mail: jkshim@kitech.re.kr

시스템을 가능하게 하는 기술로, 이러한 문제의 유력한 해결책으로 부상하고 있다.

본 리뷰 논문은 에너지 하베스팅 기반 패키징 기술의 최신 연구 동향을 종합적으로 고찰하고자 한다. 구체적으로, 에너지 하베스팅의 기본 원리를 간략히 소개한 후, 전원 공급 및 자율 시스템, 식품 품질 및 안전성 평가, 유통·물류 모니터링, 보안 및 위조 방지와 같은 응용 분야별 연구 사례를 체계적으로 분석한다. 또한 기술적 과제와 향후 발전 방향을 논의함으로써, 에너지 하베스팅 기반 패키징 기술이 지속가능한 공급망 구축의 핵심 기술로 발전할 가능성을 제시한다.

에너지 하베스팅 기술 원리

에너지 하베스팅(Energy Harvesting)은 주변 환경에서 발생하는 물리적·화학적 에너지를 수확하여 전기에너지로 변환하는 기술로, 자율 구동형 전자 시스템을 가능하게 하는 핵심 원리이다. 수확할 수 있는 에너지원의 특성과 환경 조건에 따라 다양한 메커니즘이 적용되며, 각 방식은 고유의 장점과 한계를 지닌다. 본 절에서는 패키징 응용에서 주목받고 있는 여섯 가지 대표적 에너지 하베스팅 방식을 구체적으로 설명한다. (Fig. 1)

마찰전기(Triboelectric Nanogeneration, TENG)는 서로 다른 전기적 성질을 가진 두 소재가 접촉하고 분리되는 과정에서 전자가 이동하여 전위차가 발생하는 마찰전기 효과(triboelectrification)와 정전유도(electrostatic induction)를 기반으로 한다. 발생한 전위차는 전극 사이 전류로 흐르며 전력으로 활용된다. TENG은 단순한 구조와 제작 용이성, 소재 선택의 자유도 덕분에 다양한 형태로 구현될 수 있다. 특히 유연한 필름, 종이, 플라스틱 기반으로 제작이 가능해

포장재와의 융합이 용이하다. 물류 과정의 충격, 진동, 압력과 같은 기계적 자극을 에너지원으로 활용할 수 있어 충격·손상 감지 센서, 가스 모니터링, RFID 전원 공급 등 다방면에서 활용되고 있다. 다만 출력 전력의 밀도가 낮고 외부 조건(습도, 표면 거칠기)에 영향을 받기 쉽다는 한계가 있어, 소재 표면 처리와 다층 구조 설계 등으로 성능을 보완하는 연구가 활발하다.

압전 (Piezoelectric Nanogeneration, PENG) 기술은 특정 결정 구조(예: ZnO, PVDF, BaTiO₃ 등)에서 압력, 인장, 굽힘과 같은 기계적 변형이 전기분극을 유도하는 압전 효과를 기반으로 한다. 변형이 가해지면 결정 내 전하 중심이 이동하면서 양·음 전하가 분리되고, 이 전위차가 외부 회로에서 전류로 변환된다. 구조가 단순하고 내구성이 우수하여 포장재나 적층형 센서로 구현하기에 적합하다. 특히 물류 과정에서 발생하는 압착, 진동을 활용해 손상 감지나 제품 상태 모니터링에 적용될 수 있다. 출력 안정성이 높고 장기간 사용 가능하다는 장점이 있으나, 발생 전력이 제한적이어서 단독 전원보다는 TENG과 함께 복합적으로 사용하는 하이브리드 구조 연구가 증가하고 있다.

열전 (Thermoelectric Generation, TEG) 기술은 두 지점 사이의 온도차에 의해 전위차가 발생하는 제벡 효과(Seebeck effect)를 활용한다. 서로 다른 전도체나 반도체 재료를 직렬로 연결했을 때, 온도차가 형성되면 전자가 고온부에서 저온부로 이동하면서 전류가 흐른다. 냉장·냉동 식품 유통 환경에서는 포장 내부와 외부 사이의 온도차가 자연적으로 존재하기 때문에, 이를 에너지원으로 활용할 수 있다. 예를 들어 냉장식품 내부의 산소 농도를 측정하는 센서를 구동하거나, 온도 유지 여부를 장기간 모니터링하는데 적용된다. 출력 전력은 온도차에 크게 의존하기 때문에, 대규모 전력 공급에는 한계가 있으나 패키징 내부의 저전력 센서에는 충분히 적합하다.

광전력(Photovoltaic harvesting, PV)은 광전 효과(photo-voltaic effect)를 기반으로 태양광 또는 인공조명의 광자를 흡수하여 전자를 여기시키고 전류를 생성한다. 실리콘 기반 태양전지뿐만 아니라 유연한 박막 태양전지, 유기 태양전지 등이 패키징 연구에 활용되고 있으며, 창고나 매장 조명 환경에서도 구동할 수 있다는 장점이 있다. 포장재에 소형 PV 모듈을 부착하면 과일, 음료, 의약품 패키징에서 온도, 가스 농도 등을 지속적으로 측정하는 센서를 구동할 수 있다. 다만 광원이 없는 환경에서는 전력 공급이 어렵기 때문에, 주로 물류·유통 과정에서 RF나 TENG 등과 함께 보완적으로 사용된다.

Radio Frequency (RF) Harvesting은 주변에 존재하는 무선 주파수 신호를 안테나로 수신하여 전력으로 변환하는 방식이다. 수신된 RF 에너지는 정류회로를 거쳐 직류 전력으로 변환되어 센서를 구동한다. RFID 태그와 결합하기에



Fig. 1. 에너지 하베스팅 종류.

적합하며, 물류 과정에서 상자의 위치 추적, 신선도 평가, 무선 통신에 활용되고 있다. RF 기반 전력 공급은 기존 통신 인프라와 쉽게 연동할 수 있어 IoT 기반 스마트 패키징의 핵심 기술로 평가된다. 다만 송신원과의 거리, 전파 세기, 환경 장애물에 따라 효율이 크게 달라지는 한계가 있다.

수분 기반 에너지 하베스팅(Hydrovoltaic Energy Generation, HEG)은 물과 고체 표면 간의 상호작용, 즉 물 분자의 흡착, 증발, 확산, 이온 이동 등을 통해 전기 에너지를 발생시키는 방식이다. 예를 들어 수분이 친수성 소재 표면에 흡착되거나 증발하면서 전하가 분리되고, 이 전하 이동이 전력으로 전환된다. HEG는 습도가 높거나 수분 교환이 활발한 환경에서 특히 효과적이므로, 신선식품 포장이나 고습 환경에서의 품질 모니터링에 적합하다. 셀룰로오스, 종이, 전분 기반 고분자와 같은 친환경 소재와 결합하면 생분해성과 에너지 자급성을 동시에 확보할 수 있어 지속가능한 포장재 설계에 유리하다. 현재 출력 밀도는 낮지만, 포장 내부의 습도 감지와 같은 저전력 응용에는 충분히 적용 가능하다.

이와 같이 다양한 에너지 하베스팅 방식은 각기 다른 환경 조건에서 작동할 수 있으며, 공통적으로 유연성, 저비용, 저전력 적합성, 친환경성이라는 장점을 지닌다. 특정 응용 환경에 맞추어 적절한 방식을 선택하거나, 여러 방식을 결합한 하이브리드 구조를 도입함으로써 자율 구동형 패키징의 상용화를 가속화할 수 있을 것으로 기대된다.

에너지 하베스팅 기술 활용 패키징 연구 동향

에너지 하베스팅 기술은 패키징에 자율 전원 공급 기능을 부여함으로써 기존 배터리 기반 한계를 극복하고, 다양한 스마트 기능 구현을 가능하게 하고 있다. 최근 연구들은 포장재 자체 또는 통합된 센서를 통해 전력을 수확하여, 식품 품질과 신선도 평가, 유통 과정 모니터링, 보안 기능 등으로 활용 범위를 확장해 왔다. 전력 공급을 통한 자율 구동 패키징은 물류 및 저장 환경에서 장기적이고 지속적인 센서 네트워크 운용을 가능하게 하며, 품질 및 안전성 모니터링의 기반을 제공한다. 또한 충격·진동 감지와 같은 유통 환경 안전 기능은 제품 파손 방지와 공급망 관리의 효율성을 높이고, 위변조 방지 기능은 소비자 신뢰를 강화하는 핵심 요소로 부각되고 있다. 이처럼 에너지 하베스팅 기반 패키징 연구는 단순 보호를 넘어 지속가능성과 지능형 기능을 아우르는 새로운 패러다임으로 발전하고 있다. (Fig. 2)

1. 자가 발전형 자율 구동 패키징

배터리 대신 전자기기에 전력을 공급하는 것은 에너지 하베스팅의 가장 본질적이고 핵심적인 역할이다. 스마트 패키징 기술을 구현하기 위해서는 센서, 데이터 송신 등 전자기기를 활용하기 마련인데, 이러한 전자기기의 전원으로서 에

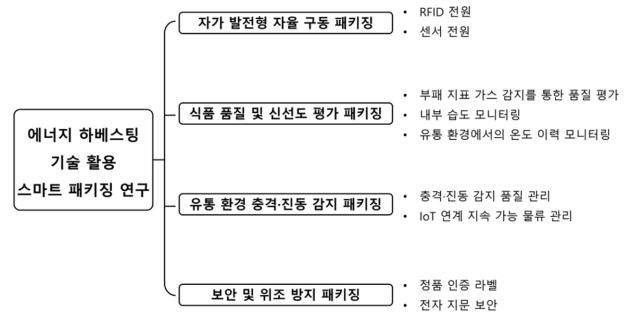


Fig. 2. 에너지 하베스팅 기술 활용 스마트 패키징 연구 동향 요약.

너지 하베스팅 기술을 적용하여 자가 발전형의 자율 구동 스마트 패키징 연구가 활발히 진행되고 있다. (Table 1)

물류·유통 과정에서는 제품의 위치와 상태를 실시간으로 추적하기 위해 Radio Frequency Identification (RFID) 기술이 널리 활용되고 있다. 그러나 기존 수동형 RFID 태그는 전력 부족으로 인식 거리가 짧고 안정성이 떨어져, 대규모 물류 관리에서 한계가 있었다. 최근에 보고된 TENG 기술을 RFID 모듈에 적용한 리터어블 접이식 플라스틱 상자 개발 연구에서는 수송 과정에서 발생하는 진동과 충격을 에너지로 전환하여 RFID 태그에 필요한 전력을 공급할 수 있음을 입증하였다¹⁾. (Fig. 3) TENG는 테플론과 양극산화 알루미늄(Anodized aluminum oxide, AAO)을 조합한 구조로 제작되었으며, AAO의 에칭 공정 시간을 최적화하여 전압과 전류 발생량을 향상시켰다. 모듈은 실제 농산물인 양파가 적재된 상자 내부에 장착되어 랜덤 진동 시험을 통해 검증되었으며, 그 결과 TENG와 통합된 RFID 모듈은 지속적인 사용에도 방전 없이 일정 전압을 유지하는 충전 특성을 보였다. 이를 통해 RFID 태그가 기존의 수동형 방식보다 안정적으로 동작할 수 있었으며, 인식 거리도 최대 1.4 m까지 확보되었다. 기존 수동형 RFID 태그는 짧은 인식거리와 전력 부족으로 물류 현장에서 활용도가 낮았으나, 본 연구의 TENG 기반 모듈은 외부 배터리 교체 없이도 장시간 구동이 가능해 이러한 한계를 극복하였다. 운송 과정에서 발생하는 반복적 진동은 일반적으로 식품과 의약품의 품질 저하 요인으로 인식되지만, 동시에 이를 전력 자원으로 전환할 수 있는 잠재력도 지니고 있다. 본 기술은 농산물 물류에서 효율적이고 지속 가능한 스마트 패키징 솔루션으로 적용 가능성이 높으며, 향후 반응동형 RFID 태그에도 확장될 수 있는 기반을 마련한 사례라 할 수 있다.

또한 제습제를 기반으로 한 마찰전기 나노발전기(desiccant-based TENG, D-TENG)도 보고되었다²⁾. 최근 제안된 제습제 기반 마찰전기 나노발전기(desiccant-based triboelectric nanogenerator, D-TENG)는 이러한 진동 에너지를 수확하여 포장 내 센서를 구동하는 자가 발전형 스마트 패키징 시스템으로 활용된 대표적인 사례이다. 이 장치



Fig. 3. 랜덤 진동 활용 RFID 모듈이 설치된 농산물 물류용 플라스틱 상자.

는 종이 기반 벌집 구조에 실리카겔과 같은 제습제를 삽입하고, 이를 PTFE/Cu 전극과 접촉·분리시키며 전하를 발생시키는 방식으로 동작했다. 물류 유통 과정에서 상하 진동이 발생하면 제습제가 PTFE와 반복적으로 접촉·분리되면서 전하가 발생하고, 이를 통해 수십에서 수백 볼트의 개방전압을 얻을 수 있다. 다양한 진동 조건에서 최대 수백 볼트 수준의 전압과 수 마이크로 암페어의 전류를 출력할 수 있었으며, 이를 축전지에 저장하여 온도·습도 센서를 구동하는데 성공했다. 제습제는 원래 포장 내부의 습기를 흡수해 제품을 보호하는 기능을 가지는데, 본 연구에서는 이를 동시에 전기 발생 재료로 활용하여 구조적 단순성과 기능적 다중성을 확보했다. 또한 수분을 흡착하여 출력이 감소하더라도, 건조 과정을 거치면 본래 성능이 회복되어 반복적으로 사용할 수 있음을 확인하였다. 이는 장기간의 유통 및 재사용을 고려한 실제 응용 가능성을 높이는 중요한 결과이다.

자가 발전형 자율 구동 패키징을 구현하기 위해서는 다양한 물류·저장 환경에서도 안정적인 전력 확보가 필수이며, 이를 위해 서로 다른 방식의 에너지 하베스팅을 결합한 하이브리드 구조가 효과적인 대안으로 주목되고 있다. 단일 방식은 저주파·저조도·고속 등 특정 조건에서 출력이 크게 저하되는 반면, 하이브리드 구조는 한 방식의 취약점을 다른 방식이 보완할 수 있어 출력 안정성, 환경 대응성, 충전 효율이 전반적으로 향상된다. 보고된 연구들에서는 공통적으로 저주파에서도 안정적 출력 유지, 고전압 충전 가능 범위 확대, 조명·습도·진동 변화에 대한 내성 증가 등 일관된 성능 개선 경향을 보여 스마트 패키징의 자율 구동을 위한 실질적 기술적 기반이 될 잠재성을 갖고 있다. 대표적인 사례로, triboelectric-electromagnetic hybrid generator(TEHG)의 연구는 하이브리드 구조의 장점을 실제 식품 저장 환경에서 실증적으로 보여주고 있다³⁾. TEHG는 냉장 창고의 팬 회전에서 발생하는 저주파 기계적 동작(90 r/min)에서도 8 V 이상의 안정적인 포화 전압을 유지하며, 고속 조건(600 r/min)에서는 단일 EMG 대비 포화 전압이 33.3% 증가한 것으로 보고되었다. 또한 초기 충전 단계에서는 EMG가 높은

전류를 공급해 빠르게 충전을 진행하고, 이후 고전압 영역에서는 TENG가 전력을 보완함으로써 충전 속도와 전압 확보 범위를 동시에 향상시키는 상호 보완적 작동 특성이 확인되었다. 이러한 구조적 시너지 덕분에 TEHG는 실제로 500 mAh 리튬 이온 배터리를 충전하여 자율 구동형 무선 센서를 안정적으로 운영할 수 있었으며, 이는 하이브리드 하베스팅이 스마트 패키징 분야에서 배터리 교체 없는 장기 자율 구동을 실현할 수 있는 실질적 가능성을 보여주는 의미 있는 결과이다.

2. 식품 품질 및 신선도 평가 패키징

식품의 부패와 품질 저하는 포장 내부의 가스 조성 변화와 습도 증가와 밀접하게 관련되어 있다. 대표적으로 암모니아, 에틸렌, 이산화탄소와 같은 휘발성 가스와 포장 내부 습도 증가는 식품 부패와 품질 저하의 주요 지표로 활용된다. 더불어 유통 과정에서 온도가 제대로 유지되지 않으면 제품의 기능과 소비자 안전이 위협받는다. 따라서 스마트 패키징 분야에서는 이러한 환경 변화를 실시간으로 감지할 수 있는 자가 발전형 센서 개발이 핵심적인 연구 과제로 부상하였다. (Table 2)

Table 1. 자가 발전형 자율 구동 패키징 연구 사례

에너지 하베스팅	패키징 기능	적용처	참고 문헌
TENG	물류 진동 활용	양파 상자	[1]
TENG	물류 진동 활용	모니터링 센서	[2]
TENG	물류 진동 활용	물류 상자	[4]
TENG	물류 진동 활용	식품 패키징	[5]
TENG	물류 진동 활용	식품 패키징	[6]
TENG	물류 진동 활용	식품 패키징	[7]
TENG+PENG	물류 진동 활용	식품 패키징	[8]
TENG+EMG	분광 모듈 기반 센서	마나나 숙성도	[3]
Solar cell (PV)	온도 모니터링 센서	포도 신선도	[9]
Solar cell (PV)	온습도 모니터링 센서	과일 신선도	[10]

2.1. 부패 지표 가스 감지를 통한 품질 평가

목재 다공체를 기반으로 한 자가 발전형 TENG와 암모니아 감지 기능을 결합한 무선 센서 시스템이 개발되었다¹¹⁾. 이 장치는 냉장 유통 과정에서 발생하는 식품 부패 지표 가스(특히 암모니아)를 실시간으로 감지하여 식품 품질을 평가하도록 설계되었는데, 목재의 3차원 다공 구조와 CNT의 높은 전도성 및 흡착 특성 덕분에, 제작된 TENG는 넓은 표면적을 확보했다. 암모니아 농도 증가에 따라 TENG의 출력 전압 감소를 민감하게 반영하는 특성을 보여, 출력 전압에 따라 암모니아 농도를 감지할 수 있다. 또한, $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 저온과 75% 상대습도 환경에서도 출력 안정성을 유지하여 냉장·냉동 유통망에서 적용 가능성을 입증하였다. 제작된 TENG는 포장 내부 진동을 활용해 충분한 전력을 공급할 수 있었으며, 무선 송신 모듈과 통합된 시스템은 TENG의 출력 변화를 직접 식품 상태 데이터로 변환해 외부 수신기에 전송함으로써, 소비자가 저장 환경 변화를 즉시 파악할 수 있도록 지원한다. 실제 돼지고기와 생선 시편을 이용한 시험에서도 부패 진행에 따른 암모니아 농도 상승을 실시간으로 추적할 수 있었으며, 부패 임계값을 기준으로 유통 중 품질 저하 시점을 명확히 식별하였다. 이 연구는 외부 전원이 필요 없는 친환경적이고 단순한 구조의 스마트 패키징 솔루션을 제시하며, 실시간 원격 모니터링을 통해 식품 안전 확보와 폐기물 저감을 동시에 달성할 수 있음을 보여주었다.

2.2. 내부 습도 모니터링

습도 변화에 따른 TENG의 전압 출력 변화를 정량적으로 측정하여 과일의 신선도를 평가할 수 있는 스마트 패키징이 보고되었다¹²⁾. 목재 펄프에 존재하는 헤미셀룰로오스를 xylanase 효소로 부분 분해하여, 섬유 표면에 미세한 거칠기를 형성하고 $-\text{OH}$ 그룹을 노출시켰다. 이 과정은 표면 접촉 면적을 늘리고, 수분 흡착 시 표면 전하가 소거되어 출력 전압이 감소하는 원리를 이용했다. 개발한 TENG는 과일 저장 및 유통 중 호흡과 증발을 통해 방출하는 수분에 의한 포장 내부 습도 변화를 민감하게 감지할 수 있다. 실제 7일간의 딸기 저장 실험을 통해 TENG의 출력을 추적하였다. 저장 시간이 경과함에 따라 딸기의 부패와 함께 포장 내부 습도가 증가하였고, 이에 따라 TENG 출력 전압은 초기 92.11 V에서 69.36 V까지 점차 감소하였다. 이는 출력 신호가 중량, 경도, pH 등 생리적 지표와 잘 일치함을 보여주며, 별도의 전원 없이 실시간 신선도 모니터링이 가능한 스마트 패키징으로의 적용이 가능함을 입증하였다.

수용성 다당류인 펙틴도 활용이 가능한데, 상대 습도를 감지한 TENG를 활용한 식품 품질 모니터링이 가능한 스마트 패키징이 보고되었다¹³⁾. 펙틴과 글리세롤을 조합한 필름형 TENG는 글리세롤 함량 변화에 따라 기계적 유연성

및 전기적 출력 특성이 달라졌다. 글리세롤 함량이 증가하면 필름의 유연성이 향상되어 기계적 변형에 따른 접촉 면적 확보가 용이해지고, 이에 따라 마찰 대전 및 전하 분리 효율이 개선되었다. 반면 본 연구의 최적 조건인 50% 조성의 경우, 필름 표면이 수분 흡착에 민감하게 반응하여 상대 습도 변화에 따른 전하 축적 및 소거 과정이 두드러지게 나타났다. 이러한 습도 의존적 전기 출력 특성은 펙틴 및 글리세롤의 친수성 작용기에 기인하며, 포장 내부 습도 변화를 전기적 신호로 직접 변환할 수 있는 센싱 기능을 가능하게 한다. 이러한 특성을 활용해 ‘Triboelectric Food-Quality Sensor (TFQS)’가 설계되었는데, 소비자가 포장을 살짝 눌렀을 때 발생하는 전기 신호는 모니터링 시스템에 전달되어 “적합”, “주의”, “부적합”과 같은 직관적 지표로 표시된다. 특히 크래커와 같은 저수분 식품의 경우 습기 흡수로 인한 경도 감소가 전기 신호 변화와 직접적으로 연관되어, 기존의 단순 인쇄된 유통기한 대신 실제 저장 조건을 반영한 동적 품질 모니터링이 가능해졌다. 이와 같은 시스템은 소비자에게 더 정확한 품질 정보를 제공하여 불필요한 식품 폐기를 줄일 수 있으며, 특히 자가 발전과 생분해성 소재라는 장점 덕분에 지속 가능한 스마트 패키징 솔루션으로 평가된다.

2.3. 유통 환경에서의 온도 이력 모니터링

온도는 냉장·냉동 식품의 안전성을 결정짓는 가장 기본적인 요소인데, 냉장 유통 과정에서 온도가 조금만 벗어나도 미생물의 급격한 증식이나 화학적 변질이 발생할 수 있기 때문이다. HEG를 기반으로 한 신선식품 운송용 온도 이력 표시 스마트 패키징도 개발된 바 있다¹⁴⁾. (Fig. 4) 이 시스템은 식품이나 의약품 포장 표면에 경고 라벨을 부착하고, 그 위를 인가된 전압에 따라 투과율이 변하는 고분자 분산 액정 필름(polymer dispersed liquid crystal, PDLC)으로 덮어 구성된다. PDLC 필름은 HEG와 연결되어 있으며, HEG의 출력 전압은 온도가 상승할수록 수분의 흡착·이동·증발 속도가 빨라지면서 증가한다. 정상 상태에서는 PDLC가 반투명하여 라벨 문구가 보이지 않지만, 특정 온도 이상에 도달하면 발생 전압이 임계값을 넘어 PDLC가 투명해지고, 그 아래에 숨겨져 있던 “떡지 마세요”와 같은 경고 문구가 드러나 소비자에게 품질 이상을 즉시 알린다. 또한 이 패키징은 단순히 경고를 표시하는 것에 그치지 않고, 제품이 고온 환경에 노출된 이력까지 표시할 수 있도록 설계되었다. PDLC 하단에 조도 센서를 배치하여 필름이 투명해질 때 들어오는 빛의 세기를 감지하고, 이 값이 일정 시간 이상 지속되면 LED가 점등되도록 하여, 이후 온도가 내려가 PDLC가 다시 불투명해져도 고온 노출 이력이 남도록 하였다. 사용된 HEG 소자는 셀룰로오스 기반으로 제작되어, 폐기 후 효소 처리로 분해 가능하며 전자 폐기물 문제

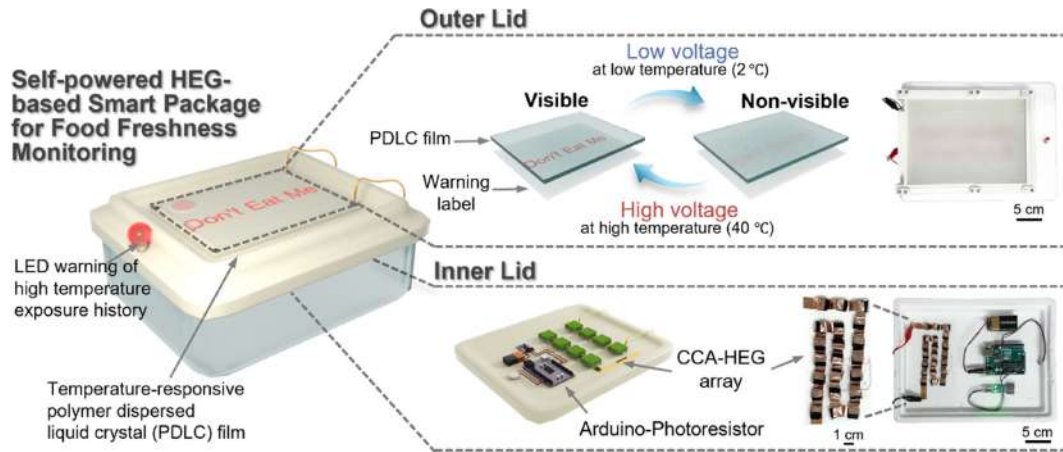


Fig. 4. 자가 발전형 신선식품 유통 환경 온도 모니터링 박스 개념도.

를 최소화할 수 있다는 장점도 갖는다.

에너지 하베스팅 기술이 도입된 식품 품질 및 신선도 모니터링 시스템은 가스, 습도, 온도 등 다양한 지표를 포괄한다. 습도와 온도 센서는 기본적으로도 광범위하게 활용되고 있으며, 가스 검출은 부패와 신선도 평가의 핵심 지표로 자리잡았다. 세균 및 화학적 위해 요소 검출은 소비자 건강 보호와 직접 연결된다. 향후 이러한 기술들은 식품 유통 과정에서의 안전성 확보, 소비자 신뢰 제고, 불필요한 폐기물 저감 등 사회적·산업적 파급 효과를 가져올 것으로 기대된다.

3. 유통 환경 충격·진동 감지 패키징

식품 및 농산물의 유통 과정에서는 낙하, 충격, 진동 등 다양한 기계적 스트레스가 빈번하게 발생한다. 이러한 물리적 충격은 제품의 외관 손상뿐 아니라 내부 품질 저하를 초래하며, 소비자 불만족과 식품 폐기로 이어진다. 따라서 물류 과정에서 발생하는 충격과 진동을 실시간으로 감지하고 기록할 수 있는 스마트 패키징 기술은 품질 관리와 물류 안전성을 확보하는 핵심 요소로 자리잡고 있다. 최근에는 유통·물류 과정에서 발생하는 기계적 진동을 전기 에너지로 변환하며 이를 센서로 활용하는 자가 발전형 센서 연구가 보고되고 있다. (Table 3)

최근 연구에서는 과일 운송 과정에서 발생하는 충격 문제를 해결하기 위해, 충격을 전기 신호로 바꾸어 활용할 수 있는 자가 발전형 스마트 패키징 기술이 제안되었다¹⁵⁾. 셀룰로오스와 키토산, 알긴산나트륨과 같은 천연 소재를 이용해 마찰전기 나노발전기(NP-TENG)를 제작하고 이를 포장재에 적용하였다. 이 장치는 운송 중 상자가 흔들리거나 충격을 받을 때 발생하는 힘을 전기적 신호로 변환하여, 외부 배터리 없이도 포장 내부의 충격 상황을 스스로 기록하고 전달할 수 있도록 설계되었다. 제작된 NP-TENG는 높은

Table 2. 식품 품질 및 신선도 평가 패키징 연구 사례

에너지 하베스팅	패키징 기능	적용처	참고 문헌
TENG	충돌, 손상 모니터링	과일	[15]
TENG	습도 모니터링	과일	[12]
TENG	습도 모니터링	크래커	[13]
TENG	습도 모니터링	식품, 의약품 패키징	[16]
TENG	박테리아 농도 감지	물	[17]
TENG	Melamine (불법 포장소재) 감지	-	[18]
TENG	산소 농도 모니터링	-	[19]
TENG	암모니아 가스 모니터링	육류	[11]
TENG	암모니아 가스 모니터링	돼지고기, 조개	[20]
HEG	온도 모니터링	신선식품	[14]
NFC	암모니아 가스 모니터링	어류	[21]
NFC	암모니아 가스 모니터링	시금치	[22]
NFC	압력(CO ₂ 가스에 의한 부피팽창) 모니터링	김치	[23]
PV	O ₂ , CO ₂ 농도 모니터링	-	[24]
TEG	산소 농도 모니터링	냉장 식품	[25]

내구성과 안정성을 보여, 수만 회의 반복 충격에도 일정한 출력을 유지했다. 또한 실제 과일 운송을 모사한 실험에서, 충격의 세기와 위치, 적재 높이에 따라 출력 신호가 달라지는 것이 확인되었으며, 이 값은 과일의 손상 정도와 직접적으로 연관되었다. 키워 운송 실험에서는 진동이나 적재 높이가 커질수록 출력 신호와 손상률이 동시에 증가하는 결과가 관찰되었다. 더 나아가 실제 도로 환경에서도 가속이나 감속, 요철 통과 시 발생하는 충격을 즉각적으로 감지할 수 있었다. 이러한 특성은 과일과 같은 민감한 신선식품이

Table 3. 유통 환경 충격·진동 감지 패키징 연구 사례

에너지 하베스팅	패키징 기능	적용처	참고 문헌
TENG	유통 상황 모니터링	IoT 앱	[26]
TENG	상자 개수 카운팅	포장 상자	[27]
TENG	위치 파악	밀폐포장	[28]
EMG	저장고 문 개폐 인식	냉장 식품	[29]
RF	내부 압력 모니터링	고기, 생선	[30]
RF	온도, 습도, VOC 모니터링	돼지고기	[31]
RF	온도, 습도, 암모니아, 황하수소 가스	돼지고기	[32]

운송 과정에서 어떤 환경에 노출되었는지를 실시간으로 추적할 수 있게 하며, 유통 후 소비자에게 보다 신뢰성 있는 품질을 보장하는 기반이 된다. 결국 NP-TENG를 적용한 스마트 패키징은 충격 기록을 통해 물류 안전성을 높이고, 불필요한 손실을 줄이며, 장기적으로는 IoT 기반 유통 관리 시스템과 결합해 식품 폐기를 줄이는 지속 가능한 솔루션으로 발전할 수 있음을 보여주었다.

4. 보안 및 위조 방지 패키징

글로벌 유통 및 소비 시장의 확대와 함께, 위조품 및 불법 유통 제품의 문제는 날로 심각해지고 있다. 의약품, 주류 등 고가 제품은 위조와 불법 복제의 주요 대상이 되고 있으며, 이는 단순한 경제적 손실을 넘어 소비자의 안전과 건강에도 직접적인 위협을 가한다. 제품의 진위 여부를 확인하고 위변조를 방지하며, 추적 가능성을 확보하는 보안 기술을 통합한 스마트 패키징 기술에 에너지 하베스팅 기술을 접목한 연구 사례가 보고되고 있다. (Table 4)

기능화된 종이를 활용한 TENG 기반 보안 태그가 보고되었는데, 이 라벨은 손가락 터치와 같은 인간-기기 상호작용을 통해 전기 신호를 발생시키며, 이를 무선으로 전송해 정품 여부를 인증한다^[33]. 이 라벨은 소비자가 단순히 라벨을 터치하는 것만으로도 제품의 진위 여부를 확인할 수 있으며, 위조자가 동일한 출력 신호를 모방하기는 매우 어렵다. 이 보안 태그는 터치 인터페이스뿐 아니라 IoT 네트워크와 연동될 수 있어, 정품 인증뿐 아니라 제품 추적 및 공급망 관리까지 가능하게 한다. 즉, 소비자가 제품을 구매할 때 스마트폰을 통해 정품 여부를 확인할 수 있고, 동시에 제조사와 유통업자는 해당 제품의 유통 경로를 추적할 수 있다.

또한 투명한 나노페이퍼를 활용해 인간-인터랙티브 방식으로 작동하는 보안 시스템도 제시되었다.^[34] 사용자가 라벨을 터치하면 고유한 전기 신호가 생성되어, 정품 인증 과정에서 일종의 전자 지문 역할을 한다. 이러한 방식은 시각적 요소만을 모방하는 기존 위조품에 비해 훨씬 높은 수준의 보안성을 제공한다. 이 시스템은 그림이나 조각 작품의

Table 4. 보안 및 위조 방지 패키징 연구 사례

에너지 하베스팅	패키징 기능	적용처	참고 문헌
TENG	제품 인증, 위조 판별, 접근 제어	상자 라벨	[33]
TENG	위변조 방지	고가 제품	[34]
TENG	보안	QR코드	[35]
TENG	보안	딥러닝	[36]
TENG	보안	문자 암호화	[37]
RFID	보안	보안인쇄	[38]

표면에 직접 부착해도 시각적 손상이 거의 없으며, 소유자가 작품을 확인할 때만 전기 신호를 발생시킨다. 이는 제품의 미적 가치를 해치지 않으면서도 고유한 보안성을 부여한다. 또한 이 태그는 가품 제작자가 동일한 출력을 재현하기 어렵기 때문에, 정품 인증의 신뢰도를 크게 높일 수 있다.

에너지 하베스팅 기반 보안 및 위조 방지 스마트 패키징 기술은 단순히 시각적 식별을 넘어, 에너지 자급자족형 전자적 인증을 가능하게 한다는 점에서 큰 의미를 갖는다. 기존의 홀로그램, 특수 잉크, QR 코드 등이 여전히 유효하지만, 이들은 모방 가능성과 전원 의존성이라는 한계를 벗어나기 어렵다. 반면 에너지 하베스팅 기반 라벨과 태그는 배터리스 구동, 무선 통신 연동, 고유 전기적 반응을 특징으로 하며, 위조 방지 난이도를 크게 높인다.

결론

1. 요약

에너지 하베스팅 기술은 기존 패키징이 수행하던 단순 보호 기능을 넘어, 센서·전원·보안 기능이 통합된 스마트 패키징으로의 진화를 가능하게 하는 핵심 기술로 자리 잡고 있다. 에너지 하베스팅은 식품 품질 모니터링, 유통 과정 관리, 위변조 방지 등 다양한 기능을 위해 포장재에 자율 전원 공급 기능을 부여하며, 이를 통해 장기간 배터리 교체 없이 지속적인 센서 운용과 실시간 모니터링이 가능해짐이 확인되었다.

또한 TENG, PENG, PV 등 다양한 에너지 하베스팅 방식은 포장재 자체의 변형, 진동, 충격, 빛 등 주변 환경 요소를 활용하여 전력을 확보할 수 있어, 물류·저장 환경 전반에서 지능형 패키징 플랫폼을 구성하는 기반 기술로 기능한다. 이러한 기술은 식품 신선도 유지, 제품 안전성 강화, 공급망 투명성 향상 등을 지원하며 스마트 패키징의 핵심 역할을 하고 있다.

2. 전망

최근 사례들에서 눈에 띄는 경향은 생분해성·친환경 소

재를 활용한 에너지 하베스팅 기반 스마트 패키징 기술이다. 연구에서 제시된 목재 다공체 기반 TENG, 셀룰로오스 및 종이 기반 HEG, 천연 다당류 필름 기반 TENG와 같은 생분해성·친환경 소재들은 기존의 석유계 고분자 기반 에너지 하베스팅 소자를 대체할 수 있을 뿐 아니라, 기능성 측면에서도 우수한 특성을 나타내고 있다. 이러한 생분해성 기재들은 사용 후 자연 분해가 가능해 폐기물 축적 문제를 줄일 뿐 아니라, 식품·물류 환경에서 요구되는 안전성·비독성·규제 적합성 측면에서도 기존 고분자 대비 유리한 장점을 가진다. 따라서 친환경 기반 에너지 하베스팅 소자의 도입은 지속가능성을 확보하는 전략적 선택일 뿐 아니라, 스마트 패키징의 성능과 신뢰성을 동시에 개선할 수 있는 핵심적 기술 방향으로 자리매김하고 있다.

특히 패키징 재료 자체를 기능적 하베스터로 전환하는 이중 기능성 설계 전략은 자율 구동형 패키징 설계의 새로운 패러다임을 제안한다. 본 논문에서 소개한 사례로서, 식품 포장에 널리 사용되는 알루미늄 포일을 마찰 대전층으로 재해석한 TENG 구조는 기존 포장의 기계적 보호 성능을 유지하면서도 반복 접촉·마찰을 통해 유의미한 전기적 출력을 생성하여 센서 구동이 가능한 수준의 에너지를 제공하였다. 또한 본 논문에서 소개한 제습제가 갖는 수분 흡착 특성을 전하 발생 메커니즘과 결합한 사례는, 포장 내부의 습도 조절 기능과 에너지 생성 기능을 동시에 수행함으로써 패키징 내부 환경 관리와 전력 공급을 단일 소재로 해결할 수 있음을 보여주었다. 이처럼 본래의 보호·보존 기능을 수행하던 소재를 전력 생성 플랫폼으로 전환하는 방식은 소자 부피나 구조적 복잡성을 증가시키지 않으면서도 자율 구동형 패키징 구현을 가능하게 하는 혁신적 접근으로 평가된다. 따라서 향후 스마트 패키징 기술은 외부 전원·별도 모듈에 의존하지 않고, 포장재 자체가 센서와 모니터링 기능을 구동할 수 있는 재료 내재적 기능 중심의 설계로 확장될 가능성이 크며, 이는 지속가능성과 비용 효율성 측면에서도 중요한 연구 방향이 될 것이다.

에너지 하베스팅 기반 스마트 패키징은 향후 식품 신선도 모니터링, 의약품·백신 콜드체인 관리, 충격·진동 기반 물류 기록, 환경 변화 감지(습도·가스·온도), 위조 방지·정품 인증, NFC 기반 소비자 인터페이스 등 다수의 응용 분야로 확장될 잠재력이 크다. 산업적으로는 소비자 안전·신뢰성 강화, 물류 비용 절감, 폐기물 저감, 자동화 기반 공급망 관리의 정밀도 향상 등 다양한 이점을 제공하며, IoT·RFID·NFC 기반의 디지털 유통 인프라와 결합할 경우 스마트 패키징의 자율·지능 기능이 한층 강화될 것으로 기대된다. 향후 유망한 제품군으로는, 소비자와의 인터랙션을 강화하는 NFC 연동형 정보 제공 패키징, 저장된 에너지를 이용해 상태 변화(부패·습도·악화·온도 이상)를 시각적으로 표현하는 전력 자립형 표시 시스템, 물류 중 발생하는 환경

스트레스를 자동 기록하는 자가 기록형 패키징, 포장재 자체가 센서·전극 역할을 수행하는 재료 융합형 패키징 등이 주목된다.

3. 해결 과제

한편 이러한 에너지 하베스팅 기반 스마트 패키징 기술이 상용화로 나아가기 위해서는 다음과 같은 기술적·공정적·산업적 과제를 해결해야 한다.

3.1. 출력 밀도 향상 및 에너지 관리 기술 확보

현재 보고된 에너지 하베스팅 소자의 출력 밀도는 수 μW ~ mW 수준으로, BLE·RFID·NFC 등 무선 통신 모듈의 구동에 요구되는 수 W 수준의 전력 대비 여전히 부족한 수준이다. 특히 물류·저장 환경에서 발생하는 기계적 자극은 저주파·불규칙성이 크기 때문에 순간 출력의 변동폭도 크며, 이는 센서·통신 모듈의 안정 구동에 직접적인 제한 요소가 된다. 이러한 한계를 극복하기 위해 최근 연구에서는 표면 미세구조 최적화(나노·마이크로 패터닝), 다층·3D 적층 구조, 비접촉 TENG 구조, 산화 알루미늄 에칭 공정 최적화 등을 통해 전하 밀도 및 전력 변환 효율을 향상시키는 전략이 제시되고 있다. 또한 초저손실 정류기, 임피던스 매칭 기반 승압 회로, 저전력 전력관리반도체와 같은 에너지 관리 회로의 고효율화는 동일 입력 대비 사용 가능한 유효 전력을 크게 증가시킬 수 있다. 나아가 마이크로 슈퍼커패시터·소형 리튬 배터리 등과 결합한 간헐 구동 전략은 낮은 출력 환경에서도 센서·통신 모듈의 신뢰성 있는 작동을 가능하게 한다. 따라서 향후 연구는 단일 하베스터의 출력 향상을 넘어, 에너지 수집·저장·소비 흐름을 통합적으로 최적화하는 시스템 수준의 설계가 필수적이며, 이는 스마트 패키징 분야에서 자율 구동 구현의 핵심 기술로 자리잡을 것으로 전망된다.

3.2. 대량생산 공정과의 호환성 확보

에너지 하베스팅 기반 패키징 기술은 필름·종이·플라스틱 등 저비용 기재와의 높은 적합성을 강점으로 가지지만, 실제 산업용 패키징 라인(roll-to-roll, 라미네이션, 인쇄 공정 등)과의 호환성에서는 여전히 기술적·경제적 병목이 존재한다. 기존 패키징 라인은 50-300 m/min 수준의 고속 공정을 요구하는 반면, 표면 패터닝·금속 증착·다층 적층 기반 하베스터는 공정 속도 저하, 계면 박리, 기계적 응력 손상 등으로 품질 안정성이 저해될 가능성이 크다. 또한 기능성 하베스터 필름의 단가가 기존 패키징 필름 대비 수 배 이상 증가할 수 있어, 생산비용 측면의 장벽 또한 상용화를 제한하는 핵심 요소로 작용한다. 이를 해결하기 위해 최근 연구에서는 인쇄 기반 전극(탄소 잉크, PEDOT:PSS), 저온 공정, 단층 구조 설계, micro-texture 기반 저가 표면 기능

화, 기존 라미네이션 조건(압력·온도·속도)에 적합한 계면 안정화 공정, 나아가 장비 조건을 고려한 공정-소자 공동 최적화(co-optimization) 전략이 제시되고 있다. 이러한 접근은 기능성 유지와 제조 비용 절감을 동시에 달성하며, 기존 패키징 라인의 설비·속도·기계적 조건과의 간극을 줄여 상용화 장벽을 점진적으로 해소하는 핵심 전략으로 평가된다.

3.3. 장기 신뢰성 및 실사용 환경 내 안정성 검증

스마트 패키징이 실제 유통·물류 환경에서 활용되기 위해서는 에너지 하베스팅 소자가 장기간에 걸쳐 안정적인 출력을 유지할 수 있어야 한다. 그러나 포장재가 직면하는 조건은 온도 변화(냉장·상온), 고습도(50-95% RH), 반복적 진동·충격, 굽힘·압력, 표면 마찰, 장기간 저장으로 인한 노화 등 매우 가혹하며, 이는 에너지 하베스팅 소자의 출력 안정성과 내구성에 직접적인 영향을 미친다. 이러한 한계를 극복하기 위해 최근 연구는 수분·열 안정성이 높은 고분자 또는 복합 소재의 도입, 내굴곡성 유연 전극 개발, 봉지 기술 적용, 고습 환경에서도 전하 유지가 가능한 이온 기반 또는 표면 처리 기술 등을 통해 장기 신뢰성 확보 전략을 제시하고 있다. 또한 하베스터와 센서·전극 사이의 계면 안정성을 향상시키기 위한 접착층 최적화, 라미네이션 조건 조절, 표면 개질 등도 필수적이며, 반복 하중 및 환경 노출을 모사한 가속 수명 시험의 표준화 필요성도 제기되고 있다. 특히 실제 물류 환경(저주파 진동, 반복 충격, 장기 냉장 조건)에서의 출력 유지성은 자율 구동 패키징 상용화의 핵심 검증 단계이며, 향후 연구는 소재·구조·공정 수준의 내환경성 확보와 함께 출력 편차를 최소화하는 장기적 안정성 설계에 집중될 것으로 전망된다.

3.4. 표준화 및 규제 적합성 확보

식품 접촉 물질 (Food Contact Material, FCM) 규제(FDA/EU), 전자파 규제, 생분해성 인증 등 산업별 표준을 충족시키기 위한 소재·구조·공정 레벨의 연구가 병행되어야 한다. 특히 셀룰로오스, 키토산, 알긴산나트륨, 펙틴 등 바이오 기반 재료는 본질적으로 인체 및 환경에 안전한 소재로 평가받고 있다. 특히 셀룰로오스의 경우 FDA 21 CFR 176.170에서 식품 접촉 용도로 사용 가능한 물질로 분류되고 있으며, EU Regulation 10/2011 목록에서도 자연 유래 다당류로서 인정받고 있다. 또한 펙틴, 전분 등 식품 등급 소재는 EU Regulation No. 1333/2008에서 이미 식품첨가물로 허용되고 있어 소재 안전성 기반이 구축되어 있다. 따라서 향후 스마트 패키징 분야에서는 전력 생성 기능을 넘어, 식품 규제 인증을 충족하는 소재 공학적 설계와 검증 절차가 기술 상용화의 필수 단계로 자리잡을 것으로 전망된다.

위 내용을 종합하면, 에너지 하베스팅 기술은 단순 전력 보조 기술을 넘어 스마트 패키징의 기능·신뢰성·지속가능성

을 동시에 향상시키는 핵심 플랫폼으로 발전하고 있다. 기술적 해결 과제와 공정적 장벽이 점진적으로 해소될수록, 스마트 패키징은 식품·의약·물류·소비재 등 다양한 산업 전반에서 빠르게 확산될 것으로 전망된다.

감사의 글

본 논문은 한국생산기술연구원 기본사업 "신재생 에너지 구현 친환경 고효수성수지 기반 수분 유도 발전기 개발 (KITECH UR250066)"의 지원으로 수행한 연구입니다.

참고문헌

1. Park, J.-M.; Jung, H.-M. Development of a Returnable Folding Plastic Box RFID Module for Agricultural Logistics using Energy Harvesting Technology. *Korean Journal of Packaging Science and Technology* 2023, 29 (3), 223-228.
2. Pang, Y.; Huang, Z.; Fang, Y.; Xu, X.; Cao, C. Toward self-powered integrated smart packaging system - Desiccant-based triboelectric nanogenerators. *Nano Energy* 2023, 114.
3. Meng, W.; Yang, Y.; Zhang, R.; Wu, Z.; Xiao, X. Triboelectric-electromagnetic hybrid generator based self-powered flexible wireless sensing for food monitoring. *Chemical Engineering Journal* 2023, 473.
4. Park, J.-M.; Jung, H.-M. Analysis of Power Generation Characteristics of TENG (Triboelectric Nanogenerator) Suitable for Domestic Transport Environment. *Korean Journal of Packaging Science and Technology* 2022, 28 (3), 193-199.
5. Ravi Sankar, P.; Supraja, P.; Mishra, S.; Prakash, K.; Rakesh Kumar, R.; Haranath, D. A novel triboelectric nanogenerator based on only food packaging aluminium foils. *Materials Letters* 2022, 310.
6. Esmeria, J. M.; F. Ligutan, D. D.; Abad, A. C. Triboelectric nanogenerator (TENG) energy harvester using polypropylene-based recycled food packaging materials. *Japanese Journal of Applied Physics* 2025, 64 (9).
7. Sankar, P. R.; Prakash, K.; Supraja, P.; Rakesh Kumar, R.; Mishra, S.; Haranath, D. A triboelectric nanogenerator based on food packaging Aluminium foil and Parafilm for self-powered electronics. *Physica Scripta* 2021, 96 (12).
8. Slobodian, P.; Olejnik, R.; Matyas, J.; Riha, P.; Hausnerova, B. A coupled piezo-triboelectric nanogenerator based on the electrification of biaxially oriented polyethylene terephthalate food packaging films. *Nano Energy* 2023, 118.
9. Xiao, X.; Wang, M.; Cao, G. Solar energy harvesting and wireless charging based temperature monitoring system for food storage. *Sensors International* 2023, 4.
10. Xiao, X. Facile fabrication of flexible sustainable light energy harvester for self-powered sensor system in food monitoring. *Sensors International* 2022, 3.
11. Cai, C.; Mo, J.; Lu, Y.; Zhang, N.; Wu, Z.; Wang, S.; Nie, S. Integration of a porous wood-based triboelectric nanogenerator and gas sensor for real-time wireless food-quality assessment. *Nano Energy* 2021, 83.

12. Du, J.; Jiao, C.; Li, C.; Tao, Y.; Lu, J.; Cheng, Y.; Xia, X.; Tan, M.; Wang, H. Eco-friendly and humidity-sensitive cellulosic triboelectric materials tailored by xylanase for monitoring the freshness of fruits. *Nano Energy* 2023, 116.
13. Jin, Z.; Fu, Y.; Zhao, H.; Ding, W.; Wang, Y.-C. Carbohydrate polymer-based triboelectric devices for energy harvesting and intelligent packaging for food-quality monitoring. *Nano Energy* 2025, 134.
14. Shin, E.; Kim, G.; Zhao, K.; Zan, G.; Kim, H.; Li, S.; Lee, J.; Kang, D.; Oh, J. W.; Jung, J.; et al. Environmentally sustainable moisture energy harvester with chemically networked cellulose nanofiber. *Energy & Environmental Science* 2024, 17 (19), 7165-7181. DOI: 10.1039/d4ee01881h.
15. Su, J.; Gao, Y.; Yang, Y.; Fan, P.; Zhou, Z.; Wang, Z.; Zhang, X.; Fang, L. Natural Polysaccharide Film-Based Triboelectric Sensor for Fruit Transportation Collision Monitoring. *ACS Appl Mater Interfaces* 2024, 16 (10), 12417-12427.
16. Rehman, H. M. M. U.; Prasanna, A. P. S.; Rehman, M. M.; Khan, M.; Kim, S.-J.; Kim, W. Y. Edible rice paper-based multifunctional humidity sensor powered by triboelectricity. *Sustainable Materials and Technologies* 2023, 36.
17. Wang, C.; Wang, P.; Chen, J.; Zhu, L.; Zhang, D.; Wan, Y.; Ai, S. Self-powered biosensing system driven by triboelectric nanogenerator for specific detection of Gram-positive bacteria. *Nano Energy* 2022, 93.
18. Zhu, H.; Wang, N.; Xu, Y.; Chen, S.; Willander, M.; Cao, X.; Wang, Z. L. Triboelectric Nanogenerators Based on Melamine and Self-Powered High-Sensitive Sensors for Melamine Detection. *Advanced Functional Materials* 2016, 26 (18), 3029-3035.
19. Won, S.; Won, K. Self-powered flexible oxygen sensors for intelligent food packaging. *Food Packaging and Shelf Life* 2021, 29.
20. Gao, C.; Zhang, W.; Liu, T.; Luo, B.; Cai, C.; Chi, M.; Zhang, S.; Liu, Y.; Wang, J.; Zhao, J.; et al. Hierarchical porous triboelectric aerogels enabled by heterointerface engineering. *Nano Energy* 2024, 121.
21. Douaki, A.; Ahmed, M.; Longo, E.; Windisch, G.; Riaz, R.; Inam, S.; Tran, T. N.; Papadopoulou, E. L.; Athanassiou, A.; Boselli, E.; et al. Battery-Free, Stretchable, and Autonomous Smart Packaging. *Adv Sci (Weinh)* 2025, 12 (22), e2417539.
22. Naik, A.; Lee, H. S.; Herrington, J.; Barandun, G.; Flock, G.; Guder, F.; Gonzalez-Macia, L. Smart Packaging with Disposable NFC-enabled Wireless Gas Sensors for Monitoring Food Spoilage. *ACS Sens* 2024, 9 (12), 6789-6799.
23. Nguyen, T. B.; Tran, V. T.; Chung, W. Y. Pressure Measurement-Based Method for Battery-Free Food Monitoring Powered by NFC Energy Harvesting. *Sci Rep* 2019, 9 (1), 17556.
24. Escobedo, P.; de Vargas-Sansalvador, I. M. P.; Carvajal, M.; Capitán-Vallvey, L. F.; Palma, A. J.; Martínez-Olmos, A. Flexible passive tag based on light energy harvesting for gas threshold determination in sealed environments. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2016, 236, 226-232.
25. Araque, P. E.; Perez de Vargas-Sansalvador, I. M.; Lopez-Ruiz, N.; Capitan-Vallvey, L. F.; Palma, A. J.; Carvajal Rodriguez, M. A.; Martínez-Olmos, A. Thermoelectric Energy Harvesting for Oxygen Determination in Refrigerated Intelligent Packaging. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 2020, 69 (4), 1353-1361.
26. Wang, Y.; Liu, G.; Meng, Q.; Jiang, X.; Li, X.; Liu, H.; Li, Z. Bending the straight into curved: A tree-ring-inspired fully printed omnidirectional triboelectric nanogenerator with ring-nested structure for all-in-one wearable self-powered systems and IoT smart packaging. *Nano Energy* 2025, 135.
27. Kang, M.; Cui, X.; Zhou, Y.; Han, Y.; Nie, J.; Zhang, Y. Self-powered wireless automatic counterweight system based on triboelectric nanogenerator for smart logistics. *Nano Energy* 2024, 123.
28. Yang, Y.; Mu, B.; Wang, M.; Nikitina, M. A.; Zafari, U.; Xiao, X. Triboelectric nanogenerator-based wireless sensing for food precise positioning. *Materials Today Sustainability* 2022, 19.
29. Xiao, X.; Yang, Y.; Wu, Z. Biomechanical energy harvested wireless sensing for food storage. *Biosensors and Bioelectronics: X* 2022, 12.
30. Do, H.-D.; Kim, D.-E.; Lam, M. B.; Chung, W.-Y. Self-Powered Food Assessment System Using LSTM Network and 915 MHz RF Energy Harvesting. *IEEE Access* 2021, 9, 97444-97456.
31. Lam, M. B.; Dang, N. T.; Nguyen, T.-H.; Chung, W.-Y. A Neural Network-Based Model of Radio Frequency Energy Harvesting Characteristics in a Self-Powered Food Monitoring System. *IEEE Sensors Journal* 2019, 19 (19), 8813-8823.
32. Nguyen, N. H.; Lam, M. B.; Chung, W.-Y. Battery-less Pork Freshness Monitoring Based on High-Efficiency RF Energy Harvesting. *Journal of Sensor Science and Technology* 2020, 29 (5), 293-302.
33. Ferreira, G.; Opinião, A.; Das, S.; Goswami, S.; Pereira, L.; Nandy, S.; Martins, R.; Fortunato, E. Smart IoT enabled interactive self-powered security tag designed with functionalized paper. *Nano Energy* 2022, 95.
34. Zhong, J. W.; Zhu, H. L.; Zhong, Q. Z.; Dai, J. Q.; Li, W. B.; Jang, S. H.; Yao, Y. G.; Henderson, D.; Hu, Q. Y.; Hu, L. B.; et al. Self-Powered Human-Interactive Transparent Nanopaper Systems. *ACS Nano* 2015, 9 (7), 7399-7406.
35. Xia, Y.; Zhu, Y.; Yang, B.; Guo, W.; Han, S.; Wang, X. Wireless-controlled, self-powered, and patterned information encryption display system based on flexible electroluminescence devices. *Nano Energy* 2022, 102.
36. Chen, W.; Kang, J.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Zhou, X.; Yan, Q.; Kim, H.-S.; Guo, T.; Wu, C.; Kim, T. W. An information display and encrypted transmission system based on a triboelectric nanogenerator and a cholesteric liquid crystal. *Nano Energy* 2025, 134.
37. Han, F.; Wang, T.; Chen, Y.; Ren, X.; Peng, Z.; Zheng, X.; Wang, K.; Gao, Y.; Cheng, Y.; Gao, G. Aligned triboelectric all-nanofiber generator as self-powered sensors for message cryptography. *Composites Part B: Engineering* 2025, 306.
38. Simske, S. J. Smart Packaging for Security and Logistics. *NIP & Digital Fabrication Conference* 2011, 27.

개질된 나노셀룰로오스의 첨가에 따른 PBAT 필름의 이화학적 특성 관찰

방세라 · 이은황 · 신계화*

국립군산대학교 식품영양학과

Observation of Physicochemical Properties of PBAT Films with the Addition of Modified Nanocellulose

Se Ra Bang, Eun Hwang Lee, and Gye Hwa Shin*

Department of Food and Nutrition, Kunsan National University, Gunsan 54150, Republic of Korea

Abstract PBAT films were prepared by mixing and incorporating microcrystalline cellulose (MCC), cellulose nanocrystals (CNC), TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils (TEMPO-CNF), and Kenaf-derived cellulose nanocrystals (K-CNC), each at concentrations of 0.5 wt%, 1.0 wt%, and 3.0 wt%. The morphological, mechanical, and thermal properties, and the contact angle of the fabricated films were analyzed. FTIR and XRD analyses showed no chemical changes in the CNC added PBAT films compared to pure PBAT films. UV-Vis spectroscopy demonstrated that films exhibited improved visible light-blocking performance at 660 nm compared to pure PBAT films. In particular, the PBAT/K-CNC film with 1.0 wt% K-CNC showed the lowest transmittance in the visible light range, indicating enhanced light-blocking properties. The tensile strength and elongation at break of the PBAT/0.5%TEMPO-CNF films showed the highest tensile strength and elongation at break, while exhibiting the lowest Young's modulus. However, PBAT/CNC (3.0 wt%) films exhibited the lowest mechanical performance. TGA analysis confirmed that cellulose incorporation did not affect the thermal stability of the PBAT films. Contact angle analysis indicated that the dispersion of CNC and K-CNC in the PBAT matrix reduced water molecule diffusion across the film surface, resulting in higher contact angles. Notably, the PBAT film containing 3.0 wt% K-CNC exhibited the highest contact angle of $78.20 \pm 1.02^\circ$.

Keywords Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), cellulose nanocrystals, kenaf cellulose, biodegradable films, TEMPO-CNF

서 론

전세계 연간 플라스틱 생산량과 소비량은 지속적으로 증가하고 있으며, 이로 인한 플라스틱 쓰레기 배출량은 급격하게 증가하여 2060년에는 10억톤이 넘을 수 있다는 2022년 경제협력개발기구의 공식 발표도 있다¹⁾. 특히, 플라스틱 쓰레기 배출량 증가로 인한 환경오염, 인체에 유해 성분 전달 및 기후 위기 문제 등이 크게 이슈화되고 있으며, 최근에는 이를 저감하기 위해 친환경 소재로 플라스틱의 대체, 플라스틱 폐기물 자체의 저감, 플라스틱 재활용 등이 대안으로

제시되고 있다²⁾. 또한 세계 각국에서 생분해성 플라스틱, 바이오매스 플라스틱 등 기존의 화석연료 기반 플라스틱을 대체할 수 있는 원료 및 기술 개발에 대한 많은 연구가 진행되고 있다³⁾.

생분해성 고분자는 자연환경에서 미생물에 의해 분해되어 결국 이산화탄소와 물로 분해되는 고분자로 정의할 수 있으며, (1) 미생물이 생성하는 폴리에스터, (2) 천연 폴리사카라이드 및 기타 생체고분자, (3) 합성 폴리머, 특히 지방족 폴리에스터로 세 가지 주요 범주로 분류할 수 있다³⁻⁴⁾. 합성 생분해성 고분자에 있어서 Poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)는 지방족과 방향족 단량체의 중합체로 생분해성이 높고 높은 연성을 가져 가장 널리 활용되고 있다⁵⁾. 그러나, PBAT는 신축성이 있고 연신율이 높은 소재이지만 강도는 약한 단점을 가지고 있다⁴⁻⁶⁾. 또한, PBAT에 존재하는 카르보닐기는 자외선에 노출되면 광분해를 유도하

*Corresponding Author: Gye Hwa Shin
Department of Food and Nutrition, Kunsan National University,
Gunsan 54150, Republic Korea
Tel: +82-63-469-4634
E-mail: winnie19@kunsan.ac.kr

여 기계적 특성이 저하되어 PBAT의 낮은 빛 차단성으로 인해 PBAT 단독 사용 제품 생산에 어려움이 있어 다양한 소재와 블렌딩 공정 연구가 필요하다고 보고된다^{6,7)}.

석유 기반 고분자를 대체하기 위한 대표적인 천연 고분자 중 하나인 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부하게 존재하는 천연 고분자로 제지, 펄프를 비롯한 기타 화학 소재 등 다양한 분야에서 사용되고 있다⁸⁾. 셀룰로오스는 다양한 바이오매스로부터 얻을 수 있을 뿐만 아니라 폐기 시 토양에서 다시 생분해되는 특성으로 셀룰로오스를 활용한 친환경적인 기능성 소재 개발 연구에 대한 수요와 관심은 높아지고 있다⁸⁾. 결정질 부분과 무정질 부분으로 구성되어 있는 셀룰로오스는 각 가닥 사이에 존재하는 수산기의 수소결합으로 인해 높은 기계적 특성을 갖고 있다⁹⁾. 친환경적인 고분자 재료의 필요성이 증가하면서 셀룰로오스섬유의 나노화 연구는 나노 복합소재의 보강재로 응용범위를 확대하는 주요 연구가 되었다^{10,11)}. 나노셀룰로오스는 제조하는 방법에 따라 그 종류가 다르며, 기계적 처리, 화학적 처리, 미생물을 이용한 생물학적 처리의 적절한 방법을 통해 나노셀룰로오스를 형성하기도 한다¹⁰⁾. 셀룰로오스 섬유가 산에 의해 가수분해될 때, 비결정영역을 제거하여 결정 영역만을 남게 하여 주로 결정 영역으로 이루어진 막대 형태의 입자를 얻을 수 있다¹¹⁾. 이를 셀룰로오스 나노결정(cellulose nanocrystals, CNCs)으로 칭한다¹¹⁾. 이러한 셀룰로오스 나노결정은 높은 강성, 영률 및 인장강도 특성이 있으며, 차단 특성이 우수하고 낮은 열팽창 계수를 가지고 있어 기능성 소재, 약물 전달 및 식품 포장 등과 같은 다양한 분야에서 잠재적인 응용 가능성을 가지고 있다¹²⁾. 특히, 나노셀룰로오스를 활용한 필름은 나노셀룰로오스의 우수한 기계적 특성 및 차단 특성으로 다양한 복합소재에서 보강재로 활용된다¹⁰⁾.

케나프(*Hibiscus cannabinus L.*)는 무궁화과에 속하는 1년생 초본류 중 성장 속도가 빠르고, 환경에 대한 적응성이 높고, 4~5개월 안에 수확이 가능한 장점으로 바이오매스 생산량이 높아 전세계적으로 널리 재배되는 초본류이다¹³⁾. 산업용 케나프는 일반적으로 섬유와 고단백질 동물 사료를 얻기 위해 재배되며, 인피 섬유는 펄프 종이나 복합 직물 등을 생산하는데 사용된다¹⁴⁾. 케나프 줄기는 주로 두 가지 구성 요소인 외부 인피 섬유(35%)와 내부 속대(65%)로 구성되어 있다^{13,14)}. 케나프 인피 섬유의 화학성분은 리그닌(14.7%), 홀로셀룰로오스(86.8%) 중 헤미셀룰로오스(31.8%), α -셀룰로오스(55.0%), 회분(5.4%)으로 구성되어 있다^{14,16)}. 케나프는 고분자 매트릭스 복합재의 보강재로 사용되는 천연 섬유 중 하나이다¹⁵⁾. 이러한 케나프 섬유를 포함한 천연 섬유를 폴리머 매트릭스에 첨가하는 동안 발생하는 주요 단점은 두 성분 간의 상호작용이 부족하여 최종 제품의 특성이 좋지 않다는 것이다¹⁷⁾. 케나프 섬유 표면의 극성 하이드록실기는 비교적 비극성 매트릭스와 잘 결합된 계면을 형

성하는 데 어려움이 있다^{17,18)}. 또한, 케나프 섬유를 필러로 고분자 매트릭스에 첨가하면 섬유가 서로 수소 결합을 형성하는 경향으로 인해 분산이 불충분해져 응집이 발생하는 경우가 많다^{17,18)}. 이러한 섬유-고분자 매트릭스의 계면 접착력은 섬유의 여러 화학적 또는 물리적 변형을 통해 개선할 수 있다.

한편 TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) 매개 산화법은 셀룰로오스의 1차 알코올기를 선택적으로 카복실기(-COOH)로 전환하여 표면에 음전하를 부여함으로써 섬유의 분산성 향상과 계면 결합력 증대에 효과적인 방법으로 알려져 있다. 이 반응은 일반적으로 NaBr과 NaClO를 보조 산화제로 사용하는 촉매적 산화 반응으로, 반응 조건을 조절함에 따라 결정성을 유지하면서 표면의 반응성만 선택적으로 조절할 수 있다. TEMPO 산화 과정을 통해 제조된 TEMPO-산화 셀룰로오스 나노섬유(TEMPO-oxidized cellulose nanofiber, TOCN)는 표면에 다수의 카복실기를 갖게 되어 수소결합 및 정전기적 상호작용을 통해 PBAT와 같은 폴리에스터 매트릭스 내에서 균일한 분산과 강한 계면 접착력을 형성할 수 있으며, 이러한 특성으로 인해 PBAT/케나프 복합소재의 기계적 강도와 열적 안정성을 향상시킬 수 있는 유망한 표면개질 방법으로 주목받고 있다⁹⁾.

본 연구에서는 PBAT 매트릭스에서 microcrystalline cellulose(MCC), cellulose nanocrystals(CNC), TEMPO-mediated oxidized cellulose nanofibers(TEMPO-CNF) 및 케나프 섬유를 황산 가수분해하여 제조된 kenaf cellulose nanocrystals(K-CNC)을 PBAT를 기반으로 할 필름 제조 시 각각 0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt% 함량비로 혼합하여 PBAT, PBAT/MCC, PBAT/CNC, PBAT/TEMPO-CNF 및 PBAT/K-CNC 복합필름을 제조하였고, 제조된 모든 복합필름의 이화학적 특성, 광학적 특성 및 기계적 특성을 관찰하고 평가하였다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)는 안코바 이오플라스틱(ANKOR BIOPLASTICS, South Korea)에서 BG1000을 구매하여 사용하였다. 케나프 인피 섬유는 케나프코리아(Kenaf Korea, South Korea)에서 제공받아 사용하였다. Microcrystalline cellulose powder (MCC)는 시그마알드리치(Sigma-Aldrich, USA)에서 구매하여 사용하였다. Cellulose nanocrystals powder(CNC)와 TEMPO-mediated oxidized cellulose nanofibers(TEMPO-CNF)는 에이엔폴리(ANPOLY, South Korea)에서 구매하여 사용하였다. 케나프 셀룰로오스 나노결정(kenaf nanocellulose crystals, K-CNC) 제조는 톨루엔(Samchun chemical, South Korea), 에탄올

(Samchun chemical, South Korea), 수산화나트륨(NaOH) (Samchun chemical, South Korea), 아염소산나트륨(Sigma-Aldrich, USA), 아세트산(Junsei Chemical, Japan), 황산(Samchun chemical, South Korea)을 사용하였다.

2. 케나프 셀룰로오스나노결정 (K-CNC) 제조

케나프 인피 섬유를 세척 후 60°C의 온도에서 건조한 다음 10 mm 크기로 잘라 시료로 사용하였다. 준비된 케나프 줄기 시료를 실온에서 톨루엔과 에탄올의 혼합물(2:1, v/v)에 처리하여 왁스를 제거하였다. 왁스를 제거한 후 2% NaOH 용액으로 알칼리 처리하였다. 알칼리 처리한 섬유를 아염소산 나트륨과 아세트산 용액으로 표백 처리하였다. 케나프 셀룰로오스나노결정(CNC)은 64% 농도로 희석된 황산을 사용하여 표백 처리된 케나프 나노셀룰로오스섬유를 상온에서 60분 동안 처리하여 산 가수분해 하였다. 산 가수분해 처리 후 증류수에 48시간 투석하여 pH가 중성이 되면, 15분간 초음파 처리하였다. 초음파 처리 후 72시간 동안 동결건조하여 케나프 줄기로부터 셀룰로오스나노결정(K-CNC) 분말을 제조하였다.

3. PBAT 기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF, K-CNC 복합필름 제조

복합필름의 압출을 위해 PBAT 레진을 80°C에서 24시간 동안 건조하여 수분을 제거하여 사용하였다. 복합필름의 제조는 전체 중량 대비 MCC(0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt%), CNC(0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt%), TEMPO-CNF(0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt%), K-CNC(0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt%)를 각각 PBAT 레진과 혼합하고 T-다이 이축압출기(Twin screw extruder L/D 40, BA-19, Bautek, South Korea)로 160°C에서 175°C 온도 및 스크류 속도 150 rpm 조건에서 약 180~200 μm 두께의 필름을 제조하였다.

4. 분석 방법

4.1. 제조된 복합필름의 형태학적 특성

제조된 복합필름 표면의 형태학적 특성은 field emission scanning electron micro-copy(FE-SEM, SU8000, Hitachi, Matsuda, Japan)을 이용하여 2,000배로 관찰하였으며, 필름 시편을 30초간 백금의 얇은 층으로 sputtering 전처리 후 가속전압 3 kV 조건으로 측정하였다.

4.2. 제조된 복합필름의 FTIR 분석

제조된 PBAT 기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC 복합필름의 화학적 구조는 fourier transform infrared spectrometer (FTIR, Spectrum 3, Pekin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA)를 사용하여 4000~400 cm^{-1} 의 파수 범위에서 분석하였다.

4.3. 제조된 복합필름의 X-선 회절 분석

제조된 복합필름의 결정성을 분석하기 위해 X-선 회절분석기 (X-ray diffraction, XRD, EMPYREAN, Panalytical, Netherlands)를 이용하여 분석하였다. 측정조건은 40 kV/40 mA으로 2 θ = 10~40° 범위에서 측정하였다.

4.4. 제조된 복합필름의 UV차단 특성 분석

제조된 복합필름의 광학적 특성을 분석하기 위해 자외선 및 가시광선 분광 광도계 (Optizen POP, Mecasys, Seoul, South Korea)를 이용하였다. 각 복합필름에 대하여 280 nm, 660 nm 영역의 빛을 투과하여 빛 투과도 및 흡광도를 측정하였다.

4.5. 제조된 복합필름 기계적 특성

제조된 복합필름의 인장강도와 영률, 파단연신율은 ASTM D882 표준법에 따라 만능시험기(INSTRON, Model 3365, Canton, MA, USA)를 사용하여 측정하였다. 로드셀(Load cell)은 25 kN을 사용하였고, 그립 사이의 간격은 50 mm이다. 시편은 길이 100 mm, 너비 25 mm의 규격으로 시편을 5개 이상 제작하여 측정하였다.

4.6. 제조된 복합필름 열적 안정성

제조된 복합필름의 열적 특성을 분석하기 위해 열중량분석기(SDT Q600, TA instruments, New Castle, DE, USA)를 사용하여 열적 특성 변화를 확인하였다. 분석 조건은 시편 건조 후 질소 가스 조건에서 10°C/min의 승온 조건에서 온도 범위 35~700°C로 진행하였다.

4.7. 제조된 복합필름 표면접촉각

복합필름의 표면접촉각(contact angle)은 Kress DSA-100S를 사용하여 실온에서 증류수를 사용하여 측정하였다. 증류수 5 μL 를 필름 표면에 떨어뜨린 후, 소프트웨어를 사용하여 접촉각을 자동으로 계산하였다. 각 필름 샘플에 대해 다른 위치에서 세 번 측정 후, 평균값을 취하여 필름 샘플 표면의 접촉각을 계산하였다.

4.8. 통계처리

모든 샘플의 반복 실험 결과는 SPSS통계프로그램 (Statistical Package for the Social Science (SPSS))을 이용하여 Duncan's multiple range test를 실시하였고 $p < 0.05$ 수준에서 유의적 차이를 검정하였다.

결과 및 고찰

1. 제조된 복합필름의 형태학적 구조

제조된 PBAT기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF, K-CNC

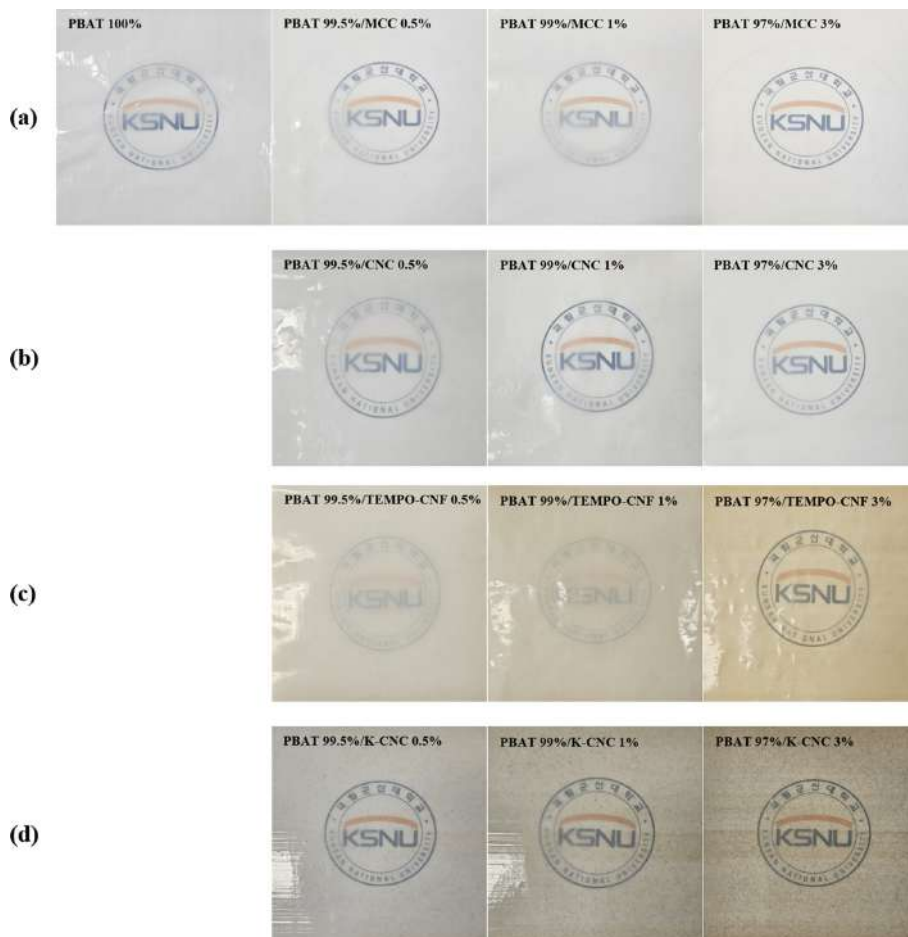


Fig. 1. Digital photographs of PBAT and PBAT/MCC films (a), PBAT/CNC films (b), PBAT/TEMPO-CNF films (c), and PBAT/K-CNC films (d).

복합필름의 이미지를 Fig. 1에 나타내었다. 순수 PBAT 필름은 투명하고 매끄러운 표면을 나타냈으며, 충전재의 종류와 첨가량에 따라 필름의 투명도 및 색조가 다르게 나타났다. MCC와 CNC를 첨가한 복합필름의 경우, 첨가량이 증가함에 따라 점차 불투명도가 증가하여 백탁현상이 두드러졌으며, TEMPO-CNF 복합필름은 약간의 황색을 띠는 경향을 보였다. 반면, K-CNC 복합필름은 크래프트 셀룰로오스 유래의 고유한 색상으로 인해 다소 갈색조를 띠며, 충전재 농도가 높아질수록 색이 짙어지는 경향을 나타냈다. 이러한 시각적 변화는 필름 내 셀룰로오스 기반 충전재의 분산 정도와 상호작용에 기인한 것으로 판단된다. 복합 필름의 표면 전계 방사형 주사 현미경(SEM) 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 순수 PBAT 필름(Fig. 2a)의 표면은 분리되거나 공극 없이 매끄러운 표면 형태를 나타내어, 단일 PBAT 고분자의 우수한 필름 형성 특성을 확인할 수 있었다. 반면, PBAT/MCC복합필름(Fig. 2a)의 표면의 경우, MCC 함량이 증가할수록 필름 표면에 불규칙한 응집체가 관찰되었으며, 특히, MCC 함량이 3.0 wt%로 필름에 혼합

됨에 따라 필름 표면에 더 많은 불규칙한 응집이 뚜렷하게 관찰되었다. PBAT/CNC 복합필름(Fig. 2b)의 SEM 이미지를 통해 필름 표면을 관찰하였을 때, PBAT 필름에 혼합된 CNC 함량이 높아질수록 필름 표면에 더 다량의 입자형태들이 관찰되었다. 특히, CNC 분말이 3.0 wt% 혼합된 복합필름의 경우, 필름 표면에 작은 크기의 많은 응집이 관찰되었다. CNC는 표면에 풍부한 하이드록실기(-OH)를 가지므로 PBAT와의 계면 친화성이 낮고, 그 결과 입자간 수소결합을 통해 응집 구조를 형성하는 경향이 있다. 이러한 결과는 다른 선행 연구에서 보고된 바와 같이, PBAT에 셀룰로오스 나노입자를 첨가할 때 필러 간의 상호결합이 강해져 고분자 매트릭스 내 균일 분산이 어려워지는 현상과 일치한다¹⁸⁾. 반면, PBAT/TEMPO-CNF 복합필름(Fig. 2c)에서는 TEMPO-CNF의 첨가로 인해 순수 PBAT 필름과 비교하였을 때 약간의 입자들이 관찰되었다. TEMPO-CNF 함량이 증가된 경우, 필름 표면에 다소 응집된 부분이 관찰되었으나 PBAT/CNC복합필름과 비교하였을 때 상대적으로 고르게 분산된 것으로 확인되었다. 이는 TEMPO 산화 과

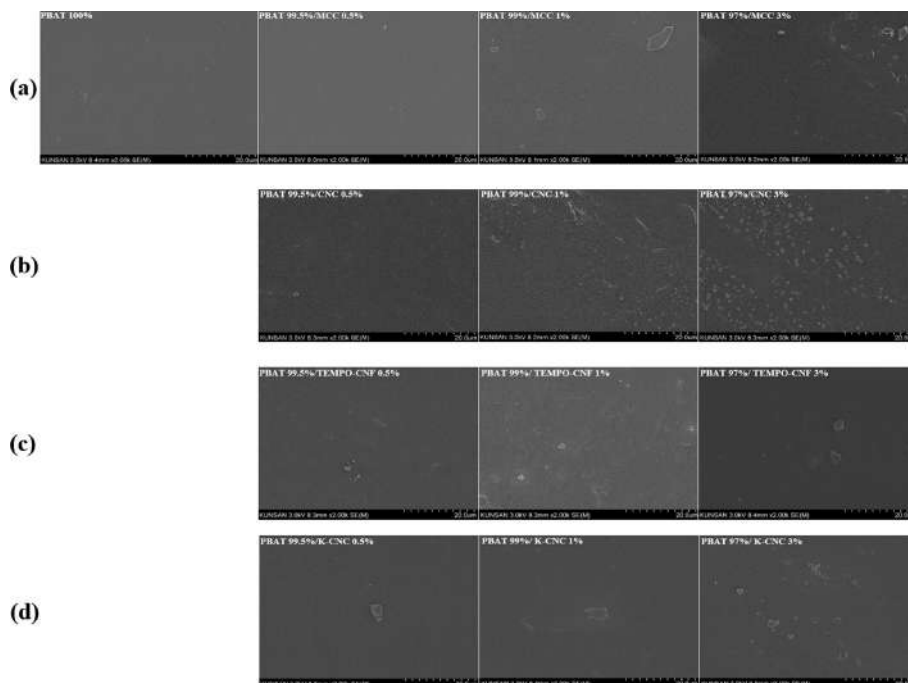


Fig. 2. SEM image of PBAT and PBAT/MCC films (a), PBAT/CNC films (b), PBAT/TEMPO-CNF films (c), and PBAT/K-CNC films (d).

정을 통해 셀룰로오스 표면에 카르복실기(-COOH)가 도입되어 음전하를 띠게 되며, PBAT 내에서 정전기적 반발로 인해 섬유 간의 심한 응집이 억제되었기 때문으로 추정된다. 이러한 결과는 다른 선행 연구에서 TEMPO-CNF가 고분자 내 분산성을 향상시켜 균일한 필름 구조를 형성한다고 보고된 바와 유사하다⁹⁾. 또한, PBAT/K-CNC 복합필름 (Fig. 2d)에서는 K-CNC 함량이 증가할수록 복합필름 표면에 일부 응집이 나타났지만, PBAT/CNC 복합필름에 비해 상대적으로 균일한 분산이 유지되었다. 이는 케나프 유래 셀룰로오스가 황산 가수분해를 통해 표면에 음전하를 가진 황산기(-SO₃⁻)를 형성함으로써 PBAT 매트릭스 내에서 입자 간 정전기적 반발을 유도해 응집이 완화된 결과로 판단된다¹⁹⁾. 이러한 균일한 분산성은 복합필름의 기계적 안정성 및 광학적 특성 향상에도 긍정적인 영향을 미칠 수 있다. 결과적으로, 본 연구에서 제조된 모든 복합필름은 셀룰로오스 종류 및 함량에 따라 응집 형태가 다르게 나타났으며, 저함량(≤1.0 wt%)에서는 비교적 매끄럽고 균일한 표면을 유지하였으나 고함량(3.0 wt%)에서는 셀룰로오스 입자 간 상호결합으로 인한 응집이 두드러졌다. 이러한 결과는 셀룰로오스의 종류, 표면 개질 여부, 그리고 매트릭스와의 계면 상호작용이 필름의 미세구조 형성에 중요한 요인임을 시사한다.

2. 제조된 복합필름의 FTIR 분석

Fig. 3은 PBAT기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-

CNC 복합필름의 FTIR 분석 결과를 나타내었다. 제조된 모든 필름에서 PBAT 특유의 주요 흡수 피크가 확인되었으며, 이는 PBAT 구조 내의 방향족 및 지방족 결합 특성에 기인한다. Fig. 3a에서 MCC의 FTIR 스펙트럼은 3,334 cm⁻¹의 넓은 영역대는 MCC의 O-H기의 신축 진동으로 인한 것이며, 2,875 cm⁻¹의 피크는 MCC의 C-H 결합의 비대칭 신축 진동에 속하고, 1,428 cm⁻¹에서는 C-H 결합의 굽힘 진동을 나타낸다^{1,2)}. 또한, 1,160 cm⁻¹의 피크는 셀룰로오스의 C-O 결합에 해당한다²⁰⁾. Fig. 3b에서 CNC의 FTIR 스펙트럼은 3,331 cm⁻¹에서 O-H기의 신축 진동, 2,899 cm⁻¹ 및 1,428 cm⁻¹에서 CH₂ 신축 및 대칭 굽힘 진동에 해당하는 피크를 나타냈다²¹⁾. 1,161 cm⁻¹, 1,105 cm⁻¹, 1,053 cm⁻¹ 및 1,031 cm⁻¹에서는 셀룰로오스 사슬의 글루코시드 결합으로 인한 피크가 나타났다²¹⁾. Fig. 3c의 TEMPO-CNF 복합필름에서는 1,602 cm⁻¹ 부근에서 TEMPO 산화로 도입된 -COO⁻ 피크가 뚜렷하게 나타났는데, 이는 TEMPO 매개 산화로 생성된 카르복실기(carboxylate group)에 기인하며²²⁾, 이러한 표면기의 존재는 PBAT의 C=O 및 C-O-C 에스터기와 비공유적 상호작용을 형성하여, 매트릭스 내 셀룰로오스 섬유의 계면접착력을 증가시키는 것으로 보고되었으며, 친수성 상호작용을 강화하는 것으로 해석된다^{22,24)}. 이러한 상호작용은 셀룰로오스의 친수성 증가와 함께 미세구조적 응집을 감소시키며, 본 연구의 SEM에서 관찰된 균일한 분산성과도 일치한다^{22,24)}. K-CNC는 황산 가수분해 과정에서 표면에 -SO₃⁻ 치환기가 도입되는데, 이는 CNC보다 더 높

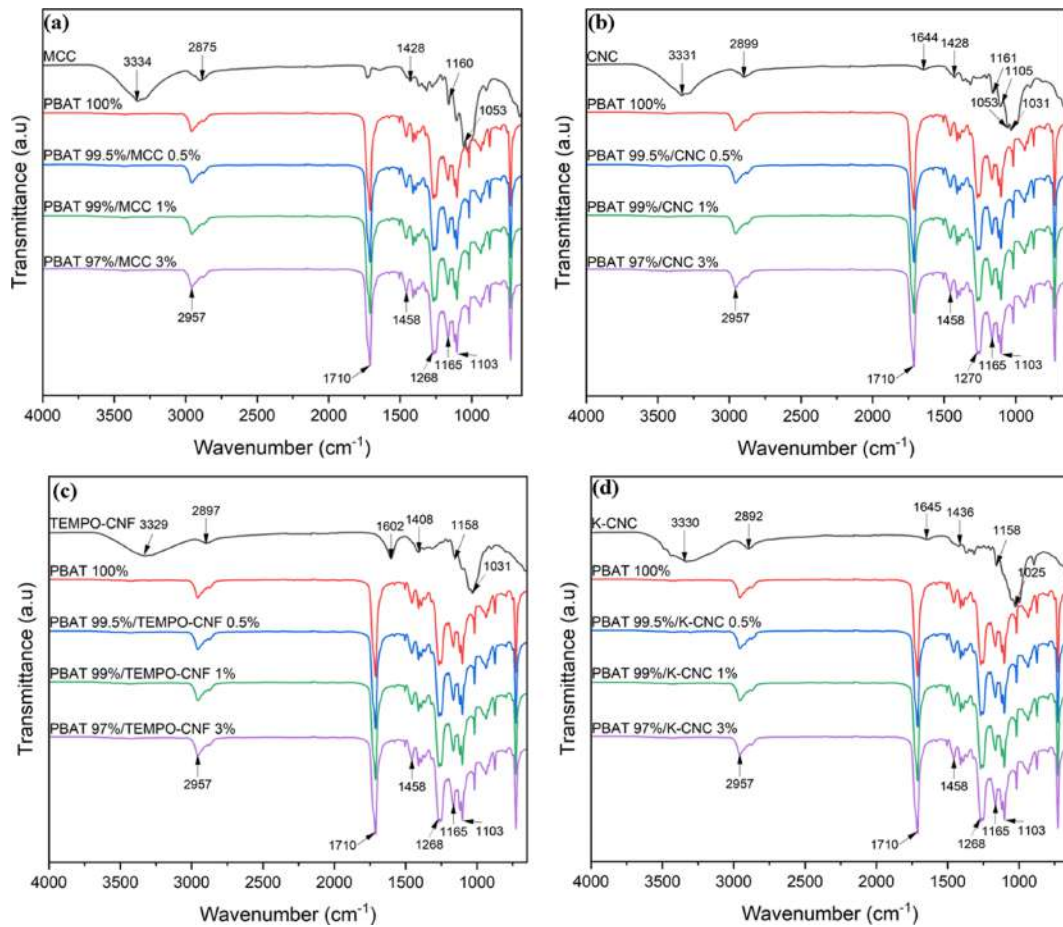


Fig. 3. FTIR spectra of PBAT/MCC films (a), PBAT/CNC films (b), PBAT/TEMPO-CNF films (c), and PBAT/K-CNC films (d)

은 음전하 밀도를 제공하여 PBAT 매트릭스 내에서 입자간 전기적 반발력을 유도하는 것으로 알려져 있다^{11,19}. 이러한 음전하 기반 분산 메커니즘은 FTIR에서 새로운 피크로 나타나지 않지만, 실제로 SEM 분석에서 관찰된 표면상의 CNC입자들의 응집되는 정도와 관련이 있다고 판단되며, XRD 결과에서 PBAT 결정성 혼입에 부분적인 영향을 나타내는 등 구조적 변화로 이어짐을 확인할 수 있다. 이는 PBAT/셀룰로오스 복합소재 연구에서 반복적으로 보고된 특성이다^{19,24}. Fig. 3d에서 K-CNC의 FTIR 스펙트럼은 $2,892\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,436\text{ cm}^{-1}$ 에서 CH_2 신축 및 대칭 굽힘 진동, $1,645\text{ cm}^{-1}$ 에서 O-H 굽힘 진동에 해당하는 피크를 나타냈으나, PBAT의 강한 에스터 밴드와 중첩되어 신규 화학결합을 시사하는 신호는 관찰되지 않았다²⁵. $1,158\text{ cm}^{-1}$, $1,025\text{ cm}^{-1}$ 에서는 셀룰로오스 사슬의 글루코시드 결합으로 인한 피크가 나타났다. 결과를 통해 CNC와 K-CNC의 FTIR 스펙트럼이 유사한 결과를 나타낸 것으로 확인되었다. 제조된 모든 PBAT 기반 셀룰로오스 복합 필름의 FTIR 스펙트럼은 셀룰로오스의 종류 및 함량에 관계없이 $2,957\text{ cm}^{-1}$ 피크에서 PBAT의 방향족 및 지방족 내 존재하는 CH_2 의

비대칭 신축 진동에 해당하는 피크, $1,712\text{ cm}^{-1}$ 피크에서 카보닐기의 C=O 신축 진동에 해당하는 피크를 나타내었다²³. $1,456\text{ cm}^{-1}$ 피크에서는 C-H 신축 진동, $1,270\text{ cm}^{-1}$, $1,168\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,102\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O 결합에 해당하는 피크가 공통적으로 관찰되었으며, 이는 복합화 과정에서도 PBAT의 에스터 결합 구조가 화학적으로 변하지 않았음을 의미한다²³. 그러나, MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC의 첨가에 따른 PBAT 복합필름의 FTIR 스펙트럼 결과에서 셀룰로오스에 특이적인 피크는 뚜렷하게 나타나지 않았는데, 이는 두 가지 요인으로 해석될 수 있다. 셀룰로오스 특이 피크가 PBAT 밴드 아래에 묻혀 관찰되지 않는 현상은 기존 PBAT/셀룰로오스 복합체에서도 보고되는데, 이는 PBAT의 강한 에스터 밴드($1,712\text{ cm}^{-1}$, $1,270\text{--}1,100\text{ cm}^{-1}$)가 셀룰로오스의 약한 C-O-C 및 O-H 진동을 덮어버리는 전형적인 peak overlapping 현상으로 해석된다²³⁻²⁵. 첫째, 특히 PBAT의 농도 비율이 압도적으로 높고, 첨가된 셀룰로오스의 함량이 전체 필름 중 0.5~3.0 wt%로 매우 낮기 때문에 FTIR 스펙트럼에서 PBAT의 강한 에스터 결합 피크가 뚜렷하게 나타나지 않는 것이 일반적이다²³⁻²⁵. 둘째, PBAT 매트릭스와

셀룰로오스 간의 결합이 주로 물리적 상호작용에 한정되어 있으며, 화학적 공유결합은 형성되지 않았기 때문이다. 이러한 결과는 PBAT와 셀룰로오스 간의 화학적 상호작용이 강하지 않거나 거의 없음을 의미하며, 복합화 과정이 주로 물리적 블렌딩에 의해 이루어졌음을 시사한다²³⁻²⁵.

3. 제조된 복합필름의 X선 회절 분석

Fig. 4는 PBAT 기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC 복합필름의 X선 회절(XRD) 패턴을 나타내었다. XRD 분석 결과, 순수 PBAT 필름은 $2\theta \sim 16.3^\circ, 17.6^\circ, 20.4^\circ, 23.3^\circ, 24.8^\circ$ 부근에서 뚜렷한 회절 피크를 보여 반 결정성 구조를 가진 α -형 결정상(orthorhombic form)이 존재함을 확인하였다²⁶. 나노셀룰로오스 충전제가 첨가된 복합필름에서도 이러한 주요 회절 피크의 위치와 상대적 세기는 크게 변하지 않았으며, 이는 PBAT의 결정 구조가 복합화 과정에서 화학적 변화 없이 유지되었음을 의미한다^{23,27}. PBAT 기반 복합필름에서 주요 피크 위치가 유지된 것은 PBAT 사슬의 정렬된 결정 영역(orthorhombic α -form)이 나노셀룰로오스 첨가에 의해 교란되지 않았음을 의미하며, 이는 PBAT/셀룰로오스 계 복합소재에서 반복적으로 보

고된 특징적인 거동과 일치한다^{23,27}. 즉, 셀룰로오스 입자가 PBAT 결정 격자 내에 삽입되지 않고 주로 비정질 영역에 존재하기 때문에, PBAT 고유의 결정 피크는 크게 변형되지 않는다^{24,25}. 이러한 피크들은 PBAT 사슬의 정렬된 부분에서 유래된 결정 영역과 무정형 영역의 공존을 나타내며, 전형적으로 셀룰로오스 I의 (1-10) 결정 평면에 할당된 $14.5^\circ\text{--}15.3^\circ$ 2 θ 반사, (110) 결정 평면에 할당된 $15.7^\circ\text{--}16.30^\circ$ 2 θ 반사, 비정질 상에 할당된 $18.30^\circ\text{--}18.40^\circ$ 2 θ 반사, (200) 결정 평면에 할당된 $21.90^\circ\text{--}22.20^\circ$ 2 θ 반사를 보여준다²⁷. 한편, MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC의 XRD 패턴에서는 $2\theta = 15.7^\circ, 22.5^\circ$ 및 35° 부근에서 셀룰로오스 결정 I 구조에 해당하는 특성 피크가 관찰되었다²⁸. TEMPO-CNF의 경우, TEMPO 매개 산화처리로 인해 CNF의 비결정성 특성이 증가되어 상대적으로 낮은 강도의 피크가 관찰되었다²⁹. TEMPO-CNF는 $-\text{COO}^-$ 기를 포함하므로 표면 친수성이 크게 증가하며, 이는 PBAT 사슬 간 규칙적 배열을 방해하여 상대적으로 넓은 반치폭 증가, 피크 강도 감소 등의 결정성 저하 경향을 유발한다는 보고와도 일치한다^{22,29}. 이러한 효과는 TEMPO-CNF의 높은 계면 활성으로 인해 PBAT의 결정을 성장시키는 연속적

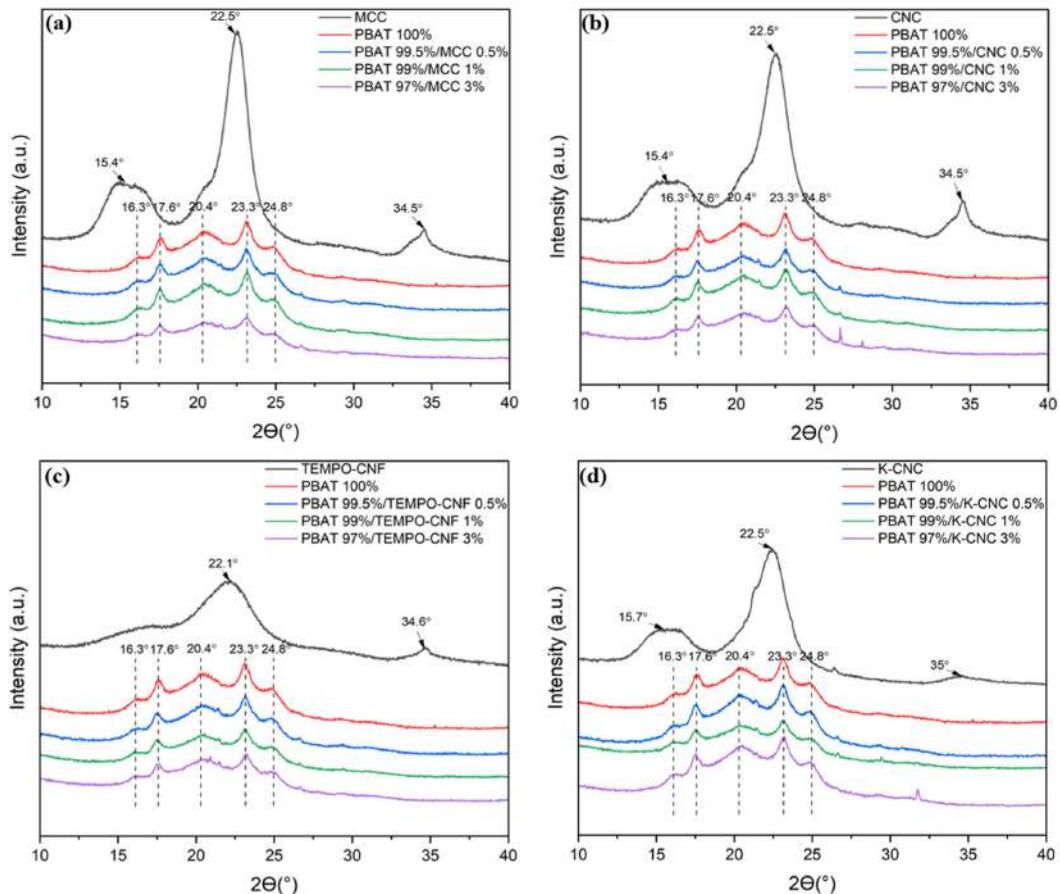


Fig. 4. XRD patterns of PBAT/MCC films (a), PBAT/CNC films (b), PBAT/TEMPO-CNF films (c), and PBAT/K-CNC films (d).

인 결합망이 형성되지 못했기 때문으로 해석된다²²). K-CNC는 $-SO_3^-$ 기를 갖고 있어 PBAT 매트릭스와의 상호작용 방식이 CNC와 다르며, 그 표면 음전하가 결정 성장 초기단계에서 국소적 핵형성을 촉진할 수 있다는 연구 결과가 보고된 바 있다¹⁹). 본 연구에서 관찰된 24° 부근의 약한 shoulder 피크는 이러한 국소적 핵형성 효과의 반영으로 해석될 수 있으며, CNC보다 결정성 감소 폭이 적었던 결과와도 일관된다^{19,27}). TEMPO-CNF는 비정질화가 진행된 CNF이기 때문에 상대적으로 결정 피크 강도가 낮고 반치폭이 넓어지는 경향을 보이지만²⁹), K-CNC는 황산 가수분해 기반의 높은 결정성 유지 특성으로 인해 피크 강도가 CNC와 유사하거나 더 높은 경향을 보일 수 있다^{19,28}). 이러한 대비는 두 충전제의 구조적 특성과 표면화학의 차이를 반영하며, PBAT와의 상호작용 방식에 따른 결정성 변화의 민감성을 설명한다^{19,22}). PBAT 기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC 복합필름의 XRD 패턴에서는 셀룰로오스에 특이적인 피크가 뚜렷하게 나타나지 않으며, 순수 PBAT와 거의 동일한 회절 패턴을 보였다. MCC, CNC, TEMPO-CNF, K-CNC의 첨가량이 0.5–3 wt% 수준으로 낮기 때문에, 셀룰로오스의 고유 회절 피크(2θ ≈ 22.5° 부근, (200)면)는 PBAT의 강한 회절 신호에 의해 부분적으로 매몰되었다. 이는 나노셀룰로오스가 PBAT 결정 격자에 직접 삽입되기보다는 비정질 영역에 균일하게 분산된 형태로 존재함을 시사한다^{24,25}). 다시말해, 이는 셀룰로오스 기반 충전제들의 결정성이 사라졌다는 의미가 아니라, PBAT 매트릭스의 상대적으로 높은 결정성 신호가 셀룰로오스의 회절 강도를 압도한 것으로 사료된다²⁸). XRD에서 PBAT 결정 피크가 뚜렷하게 유지되고 셀룰로오스 피크가

미약하게 나타나는 것은 FTIR 분석 결과와도 일관되며, 복합체가 주로 물리적 블렌딩으로 형성되었음을 재확인하는 근거로 해석된다^{18,23,27}). 즉, 셀룰로오스는 PBAT 사슬과 공유결합 없이 비정질 영역에 균일하게 분산되어 PBAT 결정성에 제한적(incremental) 영향만을 미친다는 기존 연구와 동일한 패턴이다^{24,25}).

4. 제조된 복합필름의 광학적 특성

PBAT기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC 복합필름의 자외선(UV) 및 가시광선 차단 특성은 각각 280 nm 및 660 nm에서 투과율(T_{280} , T_{660})과 흡광도 (A_{280} , A_{660})를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 제조된 모든 필름은 UV 영역(280 nm)에서 측정 가능 범위 내에서 가장 낮은 투과율(0.01%) 및 가장 높은 흡광도(4.00%)를 나타냈다. 이는 PBAT 기반 필름이 벤젠 및 카르보닐과 같은 작용기에서 유래된 높은 UV 차단 특성에 기인하여 우수한 UV 차단 성능을 가지고 있음을 나타낸다³¹). 이러한 결과는 PBAT가 본질적으로 자외선 흡수기를 포함하고 있어, 광분해나 변색을 억제하는 효과가 있음을 의미한다. 가시광선 영역(660 nm)에서 투과율과 흡광도는 셀룰로오스의 종류와 첨가 함량에 따라 뚜렷한 차이를 보였다. 순수 PBAT 필름은 투명한 외관으로 인해 $31.30 \pm 0.42\%$ 의 높은 투과율과 $0.50 \pm 0.01\%$ 의 낮은 흡광도를 나타내었다. 반면, PBAT/셀룰로오스 복합필름에서는 전반적으로 투과율이 감소하는 경향이 나타났는데, 이는 필름 내부에 분산된 셀룰로오스 입자가 빛의 산란과 반사를 유도했기 때문이라 추정된다. 특히, PBAT/MCC 복합필름은 순수 PBAT 필름에 비해 투과율이 감소하는 경향을 보였는데, 이는 필름이 불투명해지고

Table 1. Light transmittance of PBAT/MCC, PBAT/CNC, PBAT/TEMPO-CNF, and PBAT/K-CNC films

Sample	T_{280} (%)	T_{660} (%)	A_{280} (%)	A_{660} (%)
PBAT 100%	$0.01 \pm 0.00^{a,*}$	31.30 ± 0.42^c	4.00 ± 0.00^a	0.50 ± 0.01^g
PBAT 99.5%/MCC 0.5%	0.01 ± 0.00^a	27.81 ± 2.32^e	4.00 ± 0.00^a	0.56 ± 0.04^e
PBAT 99%/MCC 1%	0.01 ± 0.00^a	21.77 ± 0.01^h	4.00 ± 0.00^a	0.66 ± 0.02^b
PBAT 97%/MCC 3%	0.01 ± 0.00^a	23.44 ± 2.06^g	4.00 ± 0.00^a	0.63 ± 0.03^c
PBAT 99.5%/CNC 0.5%	0.01 ± 0.00^a	37.99 ± 0.02^a	4.00 ± 0.00^a	0.42 ± 0.01^i
PBAT 99%/CNC 1%	0.01 ± 0.00^a	33.15 ± 0.02^b	4.00 ± 0.00^a	0.48 ± 0.02^h
PBAT 97%/CNC 3%	0.01 ± 0.00^a	23.25 ± 0.01^g	4.00 ± 0.00^a	0.63 ± 0.03^c
PBAT 99.5%/TEMPO-CNF 0.5%	0.01 ± 0.00^a	31.03 ± 0.02^c	4.00 ± 0.00^a	0.51 ± 0.01^{fg}
PBAT 99%/TEMPO-CNF 1%	0.01 ± 0.00^a	25.20 ± 0.01^f	4.00 ± 0.00^a	0.60 ± 0.01^d
PBAT 97%/TEMPO-CNF 3%	0.01 ± 0.00^a	25.08 ± 0.02^f	4.00 ± 0.00^a	0.60 ± 0.02^d
PBAT 99.5%/K-CNC 0.5%	0.01 ± 0.00^a	29.38 ± 0.02^d	4.00 ± 0.00^a	0.53 ± 0.01^f
PBAT 99%/K-CNC 1%	0.01 ± 0.00^a	11.01 ± 0.01^i	4.00 ± 0.00^a	0.95 ± 0.02^a
PBAT 97%/K-CNC 3%	0.01 ± 0.00^a	24.47 ± 0.01^{fg}	4.00 ± 0.00^a	0.61 ± 0.01^{cd}

*Different letters indicate a significant difference at $p < 0.05$.

가시광선 영역에서의 차단 특성이 향상된 것으로 볼 수 있다. PBAT/CNC 복합필름의 경우에도, 함량이 증가함에 따라 투과율이 감소하였다. CNC는 수십 나노미터 크기의 결정성 입자로, PBAT 매트릭스 내에서 미세 산란을 유도한다³²⁾. 특히, 3.0 wt% CNC를 혼합한 PBAT 97%/CNC 3% 복합필름의 투과율은 $23.25 \pm 0.01\%$ 로 낮은 투과율과 $0.63 \pm 0.03\%$ 의 높은 흡광도를 나타내어 CNC 혼합량이 높아질수록 가시광선 영역에서 필름의 차단 특성이 향상됨을 나타낸다. 마찬가지로 PBAT/TEMPO-CNF 복합필름은 TEMPO-CNF 함량이 증가할수록 투과율이 감소하여 차단 특성을 향상시키는 것으로 볼 수 있다. PBAT/K-CNC 복합필름의 경우, PBAT 99%/K-CNC 1% 복합 필름은 $11.01 \pm 0.01\%$ 의 가장 낮은 투과율과 $0.95 \pm 0.02\%$ 로 가장 높은 흡광도를 나타냈다. 반면, PBAT 97%/K-CNC 3% 복합필름은 투과율이 $24.47 \pm 0.01\%$ 로 증가하고 흡광도가 $0.61 \pm 0.01\%$ 로 감소하는 경향을 나타냈는데, 이는 PBAT 매트릭스 내에 K-CNC의 응집으로 인해 필름 내 빛 산란 효과가 감소한 것으로 볼 수 있다. 제조된 PBAT 복합필름의 광학적 특성 분석 결과, 순수 PBAT 필름과 비교하였을 때 모든 PBAT/셀룰로오스 복합필름은 셀룰로오스 존재로 인해 빛의 산란 및 반사를 유도하여 자외선뿐만 아니라 가시광선 차단 성능이 크게 향상되는 것으로 나타났다³¹⁾.

5. 제조된 복합필름의 기계적 특성

PBAT기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC 복합필름의 인장강도, 영률 및 파단 연신율을 Table 2에 나타내었다. 순수 PBAT 필름은 인장강도 26.02 ± 6.34 MPa, 영률 74.02 ± 10.35 MPa 및 파단 연신율 $838.19 \pm 36.21\%$

로, 전형적인 높은 연성의 열가소성 폴리에스터 특성을 보였다. PBAT/MCC 복합필름의 결과에서 인장 강도 및 영률은 순수 PBAT와 유사한 결과를 보였으며, 파단 연신율은 증가하는 경향을 보였다. 특히, MCC 함량이 3.0 wt% 이상일 때, 인장강도는 감소하며, 파단 연신율은 $927.14 \pm 55.75\%$ 로 증가함을 확인하였다. 이는 낮은 농도에서는 MCC가 물리적 보강재로서 응력 전달 효율을 높이고, MCC의 -OH기가 PBAT의 에스터기와 수소결합을 일부 형성하여 계면접착성을 개선했기 때문이라 해석할 수 있다. 반면, 고농도에서는 MCC 입자 간 응집이 발생해 응력 집중점이 형성되고, 계면 결합이 증가하여 인장강도가 저하된 것으로 보인다³³⁾. PBAT/CNC 복합필름의 경우, CNC 함량이 0.5 wt% 및 1.0 wt%로 혼합된 복합필름의 인장 강도와 영률은 순수 PBAT 필름과 유사한 결과를 보였으며, 파단 연신율은 증가하는 경향을 보인 반면, CNC 함량이 3.0 wt% 혼합된 복합필름의 경우, 인장 강도 19.06 ± 1.24 MPa, 영률 64.11 ± 5.25 MPa 및 파단 연신율 $835.70 \pm 26.31\%$ 로 순수 PBAT 필름과 비교했을 때 감소하는 결과를 보였다. 이는 과도한 CNC 농도가 응집을 유도하고 응력 전달 경로를 방해했기 때문일 가능성이 있다. PBAT/TEMPO-CNF 복합필름의 경우, TEMPO-CNF 함량이 0.5 wt% 및 1.0 wt%로 혼합된 복합필름의 인장 강도와 파단 연신율은 순수 PBAT 필름과 비교했을 때 증가하는 경향을 보인 반면, TEMPO-CNF 함량이 3.0 wt%로 혼합된 복합필름의 경우 순수 PBAT와 유사한 결과를 보였으며, 이는 CNC 3.0 wt%가 혼합된 복합필름과 유사한 경향을 나타내었다. 이는 CNC 계열과 마찬가지로 고농도에서의 응집이나 계면 불균질성이 영향을 미쳤을 가능성이 있다. PBAT/K-CNC

Table 2. Mechanical properties of PBAT/MCC, PBAT/CNC, PBAT/TEMPO-CNF, and PBAT/K-CNC films

Sample	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	Elongation (%)
PBAT 100%	$26.02 \pm 6.34^{cd,*}$	74.02 ± 10.35^{ab}	838.19 ± 36.21^f
PBAT 99.5%/MCC 0.5%	27.79 ± 0.52^{bcd}	69.40 ± 3.83^{ab}	877.12 ± 5.13^{ef}
PBAT 99%/MCC 1%	28.65 ± 3.51^{bc}	77.79 ± 13.06^a	867.34 ± 64.21^{ef}
PBAT 97%/MCC 3%	23.50 ± 1.44^d	80.95 ± 15.92^a	927.14 ± 55.75^{cde}
PBAT 99.5%/CNC 0.5%	29.29 ± 3.09^{abc}	67.96 ± 6.44^{ab}	904.50 ± 66.20^{de}
PBAT 99%/CNC 1%	28.81 ± 5.17^{bc}	78.62 ± 21.26^a	917.15 ± 65.48^{de}
PBAT 97%/CNC 3%	19.06 ± 1.24^e	64.11 ± 5.25^{ab}	835.70 ± 26.31^f
PBAT 99.5%/TEMPO-CNF 0.5%	33.55 ± 1.76^a	57.91 ± 3.05^b	1037.46 ± 0.68^a
PBAT 99%/TEMPO-CNF 1%	30.78 ± 2.07^{ab}	65.90 ± 3.80^{ab}	1011.94 ± 31.78^{ab}
PBAT 97%/TEMPO-CNF 3%	27.75 ± 1.54^{bcd}	71.86 ± 7.99^{ab}	950.32 ± 41.12^{bcd}
PBAT 99.5%/K-CNC 0.5%	30.22 ± 3.22^{abc}	67.03 ± 20.32^{ab}	988.52 ± 37.74^{abc}
PBAT 99%/K-CNC 1%	29.01 ± 0.56^{bc}	71.59 ± 15.64^{ab}	969.45 ± 15.82^{bcd}
PBAT 97%/K-CNC 3%	27.86 ± 2.58^{bcd}	67.69 ± 7.24^{ab}	961.51 ± 39.53^{bcd}

*Different letters indicate a significant difference at $p < 0.05$.

*The data is the mean \pm SD of three replicates.

복합필름은 대체로 인장강도와 영률이 순수 PBAT 필름과 유사한 경향을 나타내었으며, 모든 농도에서 파단 연신율은 순수 PBAT 필름과 비교하였을 때 증가하는 결과를 보였다. 이는 K-CNC의 표면 황산기가 입자 간 전기적 반발을 유도하여 적절한 분산을 유지하면서도 필름의 연성을 보조했기 때문이라 추정된다³⁴⁾. 결과적으로, 본 연구에서 제조된 복합필름들은 낮은 농도(≤ 1.0 wt%)에서는 셀룰로오스 첨가에 의해 파단 연신율이 향상되는 장점을 보였지만, 높은 농도(≥ 3.0 wt%)에서는 응집과 계면 결합 등의 영향으로 인장강도 저하가 발생하는 경향을 보인다. 셀룰로오스 종류, 표면 개질, 분산 정도, 계면 상호작용 등이 복합물의 기계적 거동을 결정하는 핵심 요인이 확인된다.

6. 제조된 복합필름의 열적 안정성 특성

PBAT 및 PBAT기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC 복합필름의 열 중량 분석(TGA)을 Fig. 5에 나타내었다. 순수 PBAT 필름은 365°C 부근에서 열에 의한 중량 감소가 시작되어 440°C 부근에서 급격한 열분해가 일어났으며, 450°C 이후 약 5.0 wt% 미만의 잔류물을 나타내었다. 이러한 단일 열분해 구간은 PBAT 구조에 존재하는

adipic acid와 1,4-butanediol의 분해에 기인하며, 약 340~400°C 부근에서 분해가 일어난다²⁵⁾. PBAT에 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC를 각각 0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt% 첨가하여 제조한 복합필름에서도, 약 365°C에서 분해가 시작되어 440°C 부근에서 주요 열분해가 완료되는 유사한 경향을 나타냈다. 이는 모든 복합필름이 단일 중량 감소 패턴을 보였음을 의미하며, 첨가된 셀룰로오스의 종류나 함량이 PBAT의 열적 분해 거동에 뚜렷한 영향을 미치지 않았음을 보여준다. 이는 셀룰로오스 함량이 3.0 wt% 이하의 낮은 농도 범위에 머물러 PBAT의 연속적인 고분자 사슬 구조 내에서 새로운 열분해 경로를 형성하지 못했기 때문으로 판단된다. 또한 MCC, CNC, TEMPO-CNF, K-CNC 모두 300°C 이하에서 이미 탈수 및 탄화 반응을 시작하지만, 이 온도는 PBAT의 주요 분해 구간보다 낮기 때문에 두 물질 간의 분해 반응이 상호간섭을 일으키지 않는다. 따라서 첨가된 셀룰로오스는 단지 비활성 충전재로 작용하여 전체적인 분해 온도(Td)나 잔류 탄소율에 영향을 주지 않은 것으로 해석된다.³⁵⁾ PBAT/MCC 복합필름의 열 중량 분석 그래프(Fig. 5a)를 관찰하였을 때, 순수 PBAT 필름과 동일한 378°C 부근에서 분해가 시작되고 420°C 부

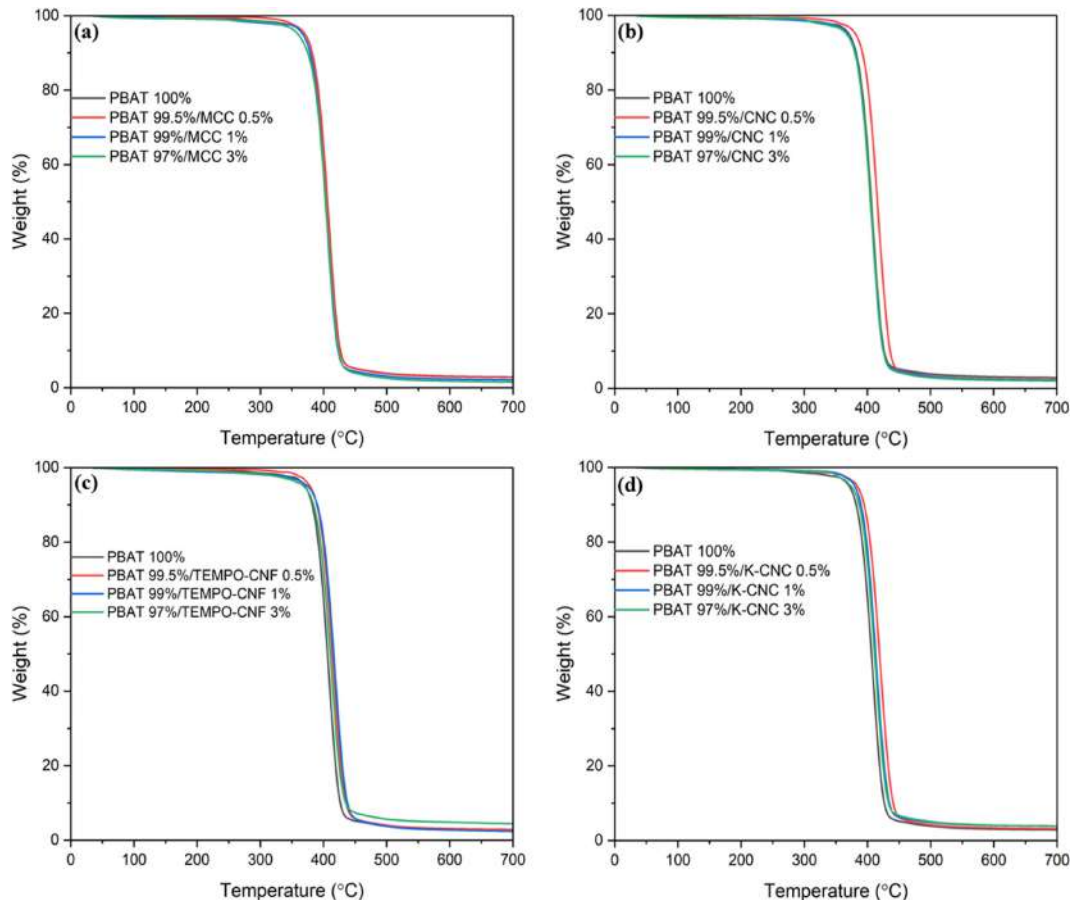


Fig. 5. TGA thermal analyses of PBAT/MCC films (a), PBAT/CNC films (b), PBAT/TEMPO-CNF films (c), and PBAT/K-CNC films (d).

근에서 완전한 중량 감소가 일어난 것으로 관찰되었다. PBAT/CNC 복합필름의 열 중량 분석 그래프(Fig. 5b)를 관찰하였을 때, PBAT 99.5%/CNC 0.5% 복합필름의 경우 390°C 부근에서 열에 의한 중량 감소가 시작되어 440°C 부근에서 완전한 중량 감소가 일어난 것으로 관찰되었다. PBAT/TEMPO-CNF 복합필름(Fig. 5c)의 경우 약 380°C 부근에서 분해가 시작되고 440°C 부근에서 완전한 중량 감소가 일어난 것으로 관찰되었다. fqlmrtjd 최종 잔류물의 경우 혼합된 TEMPO-CNF의 함량에 따른 잔류물의 차이가 있는 것으로 관찰되었다. PBAT/K-CNF 복합필름(Fig. 5d)의 경우 380°C 부근에서 분해가 시작되고 440°C 부근에서 완전한 중량 감소가 일어난 것으로 관찰되었다. 결과적으로, PBAT 복합필름은 셀룰로오스 종류 및 함량에 관계없이 유사한 단일 열분해 거동을 나타내었으며, 이는 셀룰로오스가 PBAT의 열분해 메커니즘에 큰 영향을 주지 않고, 단지 비활성 충전제로서 거동함을 보여준다.

7. 제조된 복합필름의 표면접촉각 측정

Fig. 6은 PBAT 및 PBAT 기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC 복합필름의 표면 접촉각 분석 결과를 나타낸다. 순수 PBAT 필름의 접촉각은 $70.18 \pm 2.36^\circ$ 로 나타났다. PBAT/MCC 복합필름은 MCC 함량이 증가함에 따라 접촉각이 $71.14 \pm 5.20^\circ$, $72.61 \pm 1.32^\circ$, $75.66 \pm 2.57^\circ$ 로 점진적으로 증가하였다. 특히, MCC 함량을 3% 혼합하여 제조된 PBAT 97%/MCC 3% 복합필름에서 표면접촉각이 통계적으로 유의미하게 증가하였다 ($p < 0.05$). PBAT/CNC

복합필름 또한 CNC 함량이 증가함에 따라 접촉각이 $74.20 \pm 1.80^\circ$, $75.68 \pm 2.79^\circ$ 및 $77.56 \pm 1.50^\circ$ 로 증가하였다. CNC는 결정성 셀룰로오스 입자로, PBAT 매트릭스 내에서 균일하게 분산될 경우 표면 자유에너지의 불균질성을 유발해 물 분자와의 접촉 면적을 감소시키며, 결과적으로 소수성을 향상시킨다¹⁹⁾. 특히, CNC 함량이 1.0 wt% 및 3.0 wt% 혼합된 복합필름에서 순수 PBAT 필름보다 접촉각이 통계적으로 유의미하게 증가한 것을 알 수 있다 ($p < 0.05$). 또한, PBAT/K-CNC 복합필름의 경우, K-CNC 0.5 wt%, 1.0 wt% 및 3.0 wt% 함량에 따라 접촉각이 각각 $76.75 \pm 0.26^\circ$, $77.05 \pm 2.23^\circ$ 및 $78.20 \pm 1.02^\circ$ 로 나타나, 모든 농도에서 순수 PBAT 필름보다 통계적으로 유의미하게 증가하였다 ($p < 0.05$). 이는 K-CNC 표면에 존재하는 황산기($-\text{SO}_3^-$)가 PBAT 매트릭스 내에서 전기적 반발을 유도해 균일한 분산 상태를 유지시키고, 필름 표면에 비극성 영역이 형성되면서 물 분자의 흡착을 억제하기 때문으로 판단된다^{19,34)}. 특히, PBAT 97%/K-CNC 3% 복합필름의 경우, $78.20 \pm 1.02^\circ$ 로 가장 높은 접촉각을 나타내었다. 반면, PBAT/TEMPO-CNF 복합 필름에서는 TEMPO-CNF 함량이 증가할수록 접촉각이 $65.25 \pm 3.20^\circ$, $63.23 \pm 2.35^\circ$ 및 $62.71 \pm 2.17^\circ$ 로 감소하였다. 이는 TEMPO 산화로 인해 셀룰로오스 표면에 도입된 카르복실기($-\text{COOH}$)가 물 분자와의 수소결합을 촉진시켜 필름 표면의 친수성을 증가시켰기 때문으로 해석된다⁹⁾. PBAT/TEMPO-CNF 복합필름은 순수 PBAT 필름보다 낮은 접촉각을 나타냈다. 제조된 복합필름의 표면 접촉각 측정 결과를 통해 PBAT/CNC 복합필름 및 PBAT/

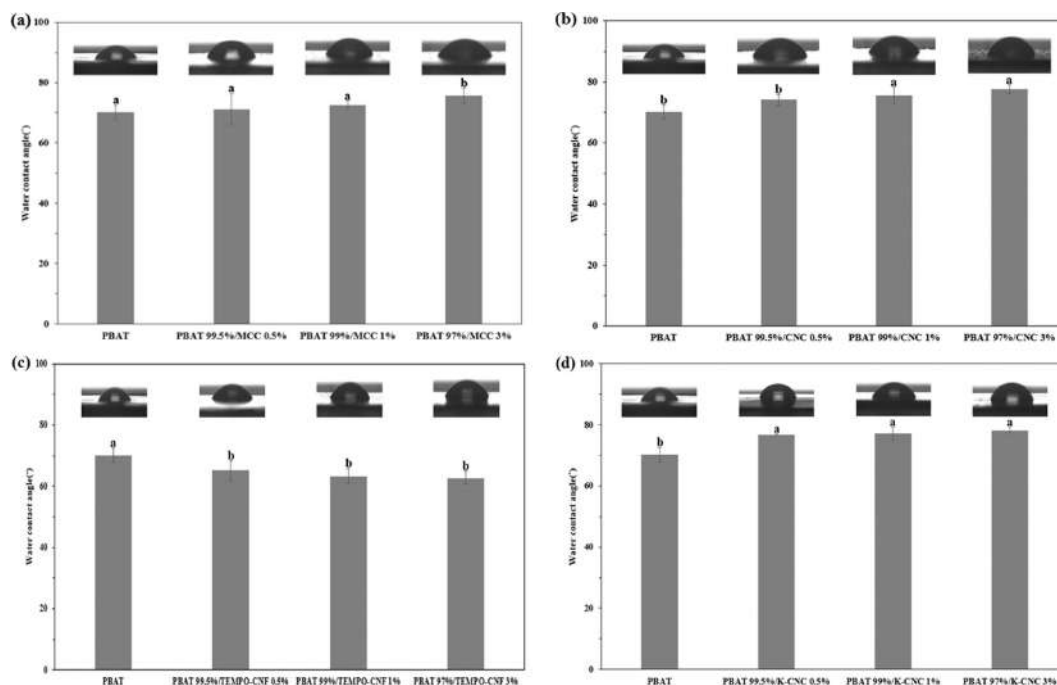


Fig. 6. Contact angle analysis of PBAT/MCC films (a), PBAT/CNC films (b), PBAT/TEMPO-CNF films (c), and PBAT/K-CNC films (d).

K-CNC 복합필름에서 순수 PBAT 필름보다 증가된 접착각 특성을 나타냈는데, 이는 PBAT 매트릭스에 CNC, K-CNC의 분산이 복합필름 표면에서 물 분자의 확산을 줄여 필름의 소수성을 증가시킨다고 볼 수 있다.³⁶⁾

요 약

본 연구에서는 PBAT 기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 케나프 섬유로부터 황산 가수분해로 제조된 K-CNC를 각각 0.5 wt%, 1.0 wt% 및 3.0 wt% 혼합하여 생분해성 복합필름을 제조하고, 제조된 복합필름의 이화학적 특성 광학적 특성, 기계적 특성, 열 안정성과 필름 표면 접착각을 측정하였다. 제조된 PBAT 기반 셀룰로오스 복합필름의 표면은 SEM 분석을 통해 셀룰로오스의 함량이 높아질수록 필름 표면에 CNC 입자들의 응집이 관찰되었으며, FTIR 및 XRD 분석 결과 PBAT 기반 셀룰로오스 복합필름은 순수 PBAT 필름의 화학적 구조만을 나타내어 셀룰로오스 첨가에 의한 복합필름의 화학적 변화가 없음을 알 수 있었다. 제조된 복합필름의 광학적 특성을 측정하기 위해 280 nm, 660 nm에서 투과율 및 흡광도를 측정한 결과 가시광선 영역(660 nm)에서 셀룰로오스를 혼합한 복합필름이 순수 PBAT 필름에 비해 차단성이 높아짐을 확인하였다. 특히, K-CNC 1.0 wt%를 혼합한 PBAT/K-CNC 복합 필름이 가시광선 영역에서의 가장 낮은 투과율을 나타내어 UV 차단성이 향상된 것을 알 수 있었다. 또한, 셀룰로오스의 함량이 1.0 wt%일 때, PBAT 기반 셀룰로오스 복합필름에서 인장강도는 유지하면서 연신율이 증가하는 것을 확인하였다. 반면, 셀룰로오스 함량이 3.0 wt%일 때 인장강도 및 연신율이 감소하는 경향을 나타내었다. 열 중량 분석 결과를 통해 PBAT 기반 셀룰로오스 복합필름을 비교하였을 때, 순수 PBAT 필름과 유사한 열 분해 곡선을 나타낸다. 이는 셀룰로오스 종류 및 함량에 상관없이 제조된 복합필름의 열 안정성에 큰 변화를 일으키지 않는다는 것을 알 수 있다. 제조된 복합필름의 표면 접착각 특성 분석을 통해 PBAT 매트릭스에 CNC, K-CNC의 분산으로 인해 필름 표면에서 물 분자의 확산을 줄여 접착각이 높아진 것을 알 수 있었다. 특히 K-CNC 3.0 wt%를 혼합한 복합 필름에서 가장 높은 $78.20 \pm 1.02^\circ$ 로 가장 높은 접착각을 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 2024년도 국립군산대학교 연구년 지원사업의 지원을 받아 수행된 것으로 이에 감사드립니다. 또한 본 연구는 농림축산식품부(MAFRA)가 지원한 한국농림식품기술기획평가원(IPET)의 고부가가치 식품기술개발사업(RS-2025-02217034)을 통해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Park, H.S., Song, K.Y., Kang, J.R., Seo, W.J., Lee, S.J., and Lee, W.K. 2015. Study on properties of eco-friendly pot with biodegradable PLA/PBAT blend film. *Journal of Environmental Science International*. 24(8): 1037-1043.
2. Kang, T.J., Lee, Y.J., Kim, H.S., Park, N.K., Lee, S.C., Choi, B.C., Jeon, D.M., and Kang, S.H. 2023. Analysis of domestic and international policies and market trends to promote a circular economy based on waste plastics. *Journal of Energy & Climate Change*. 18(2): 205-235.
3. Okada, M. 2002. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in polymer science*. 27(1): 87-133.
4. Oh, H.W., and Lee, S.H. 2022. A study on the production and quality characteristics of bacterial cellulose film using coffee by-products. *Food Engineering Progress*. 26(3): 195-202.
5. Gu, S.Y., Zhang, K., Ren, J., and Zhan, H. 2008. Melt rheology of polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Carbohydrate Polymers*. 74(1): 79-85.
6. Kim, J.K., Bang, J.S., Park, S.W., Jung, M.J., Jung, S.O., Yun, H.C., Kim, J.H., Choi, I.G., and Kwak, H.W. 2023. Enhanced barrier properties of biodegradable PBAT/acetylated lignin films. *Sustainable Materials and Technologies*. 37: e00686.
7. Wang, S., Tang, K., Zhang, Z., Liu, H., Yao, Y., and Liao, X. 2024. PBAT/lignin-ZnO composite film for food packaging: Photo-stability, better barrier and antibacterial properties. *International Journal of Biological Macromolecules*. 275(2): 133651.
8. Kim, E.J. 2023. A study on the basel convention & ocean dumping and trade regulation of plastic waste. *Journal of Global Trade & Management*. 31: 45-68.
9. Choo, K., Ching, Y.C., Chuah, C.H., Julai, S., and Liou, N.S. 2016. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-chitosan composite films reinforced with cellulose nanofiber. *Materials*. 9(8): 644.
10. Cho, E.H., and Kim, Y.H. 2021. A study on the compatibility of nanocellulose-LDPE composite. *Clean Technology*. 27(2): 124-131.
11. Ryu, J.H., and Youn, H.J. 2011. Effect of sulfuric acid hydrolysis condition on yield, particle size and surface charge of cellulose nanocrystals. *Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry*. 43(4): 67-75.
12. Abdul Khalil, H.P.S., Bhat, A.H., and Ireana Yusra, A.F. 2012. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymer*. 87(2): 963-979.
13. Saba, N., Jawaid, M., Hakeem, K.R., Paridah, M.T., Khalina, A., and Alothman, O.Y. 2015. Potential of bioenergy production from industrial kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) based on Malaysian perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 42: 446-459.
14. Firsty, V.G., Lim, S.K., Gu, Y.M., Lee, J.H., and Shin, S.J. 2023. Preparation of higher purity cellulose from kenaf core

- by acid hydrolysis. *Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry*. 55(1): 13-19.
15. Akil, H.M., Omar, M.F., Mazuki, A.A.M., Safiee, S., Ishak, Z.A.M., and Abu Bakar, A. 2011. Kenaf fiber reinforced composites: A review. *Materials and Design*. 32(8-9): 4107-4121.
 16. Mohd Radzuan, N.A., Ismail, N.F., Fadzly Md Radzi, M.K., Razak, Z.B., Tharizi, I.B., Sulong, A.B., Che Haron, C.H., and Muhamad, N. 2019. Kenaf composites for automotive components: enhancement in machinability and moldability. *Polymers*. 11(10): 1707.
 17. Corrales, F., Vilaseca, F., Llop, M., Gironés, J., Méndez, J.A., and Mutjé, P. 2007. Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites. *Journal of Hazardous Materials*. 144(3): 730-735.
 18. Barbosa, R.F.S., Souza, A.G., and Rosa, D.S. 2020. Acetylated cellulose nanostructures as reinforcement materials for PBAT nanocomposites. *Polymer Composites*. 41(7): 2841-2854.
 19. Shojaeiarani, J., Bajwa, D.S., and Chanda, S. 2021. Cellulose nanocrystal based composites: A review. *Composites Part C*. 5: 100164.
 20. Othman, N.A., Adam, F., and Yasin, N.H.M. 2021. Reinforced bioplastic film at different microcrystalline cellulose concentration. *Materials Today: Proceedings*. 41(1): 77-82.
 21. Hung, Y.J., Chiang, M.Y., Wang, E.T., and Wu, T.M. 2022. Synthesis, characterization, and physical properties of maleic acid-grafted poly(butylene adipate-co-terephthalate)/cellulose nanocrystal composites. *Polymers*. 14(13): 2742.
 22. Fukuzumi, H., Saito, T., Okita, Y., and Isogai, A. 2010. Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose. *Polymer Degradation and Stability*. 95(9): 1502-1508.
 23. 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.
 24. Maria-Cristina, P. 2017. Structure and sorption properties of CNC reinforced PVA films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 101: 783-790.
 25. Hamdan, M.A., Ramli, N.A., Othman, N.A., Amin, K.N.M., and Adam, F. 2021. Characterization and property investigation of microcrystalline cellulose (MCC) and carboxymethyl cellulose (CMC) filler on the carrageenan-based biocomposite film. *Materials Today: Proceedings*. 42(1): 56-62.
 26. Ferreira, R.R., Souza, A.G., and Rosa, D.S. 2021. Essential oil-loaded nanocapsules and their application on PBAT biodegradable films. *Journal of Molecular Liquids*. 337: 116488.
 27. Poletto, M., Junior, H.L.O., and Zattera, A.J. 2014. Native cellulose: structure, characterization and thermal properties. *Materials*. 7(9): 6105-6119.
 28. Lizundia, E., Fortunati, E., Dominici, F., Vilas, J.L., León, L.M., Armentano, I., Torre, L., and Kenny, J.M. 2016. PLLA-grafted cellulose nanocrystals: Role of the CNC content and grafting on the PLA bionanocomposite film properties. *Carbohydrate Polymers*. 142: 105-113.
 29. Kim, H.J., Roy, S., and Rhim, J.W. 2021. Effects of various types of cellulose nanofibers on the physical properties of the CNF-based films. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9(5): 106043.
 30. Ferreira, R.R., Souza, A.G., Barbosa, R.F.S., Marciano, J.S., Marques, F.A.S., Mitra, S.K., and Rosa, D.S. 2023. The synergistic effect of nanocellulose and nanocapsules into poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) films for active packaging. *Food Packaging and Shelf Life*. 35: 100996.
 31. Roy, S., Ghosh, T., Zhang, W., and Rhim, J.W. 2024. Recent progress in PBAT-based films and food packaging applications: A mini-review. *Food Chemistry*. 437(1): 137822.
 32. Caixeiro, S., Peruzzo, M., Onelli, O.D., Vignolini, S., and Sapienza, R. 2017. Disordered cellulose-based nanostructures for enhanced light scattering. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 9(9): 7885-7890.
 33. Lang, H., Chen, X., Tian, J., Chen, J., Zhou, M., Lu, F., and Qian, S. 2022. Effect of microcrystalline cellulose on the properties of PBAT/thermoplastic starch biodegradable film with chain extender. *Polymers*. 14(21): 4517.
 34. Kamal, M.R., and Khoshkava, V. 2015. Effect of cellulose nanocrystals (CNC) on rheological and mechanical properties and crystallization behavior of PLA/CNC nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 123: 105-114.
 35. Gan, P.G., Sam, S.T., Abdullah, M.F.B., and Omar, M.F. 2019. Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites: A review. *Journal of applied polymer science*. 137(11): 48544.
 36. Andrade, M.S., Ishikawa, O.H., Costa, R.S., Seixas, M.V.S., Rodrigues, R.C.L.B., and Moura, E.A.B. 2022. Development of sustainable food packaging material based on biodegradable polymer reinforced with cellulose nanocrystals. *Food Packaging and Shelf Life*. 31: 100807.

투고: 2025.10.30 / 심사완료: 2025.11.10 / 게재확정: 2025.11.25

팔앙금버터샌드에 적용된 변형기체포장의 품질 유지 효과

김수찬¹ · 정수연^{1,2} · 박어진¹ · 안덕순^{1*}

¹경남대학교 제약공학과

²주SPC삼립

Effect of Modified Atmosphere Packaging on Quality Preservation of Sliced White Bread Filled with Red Bean Paste and Butter

Su Chan Kim¹, Soo Yeon Jung^{1,2}, Eo Jin Park¹, and Duck Soon An^{1*}

¹Department of Pharmaceutical Engineering, Kyungnam University, 7 Kyungnamdaehak-ro, Masanhappo-gu, Changwon, 51767 South Korea

²SPC samlip, 101 Gongdan 1 daero, Siheung, Gyeonggi-do, South Korea

Abstract Modified atmosphere packaging (MAP) helps maintain food quality by suppressing microbial growth and lipid oxidation by replacing the gas inside the packaging with gas composition different to normal atmospheric air. In this study, the shelf-life extension effect of MAP on sliced bread filled with red bean paste and butter was evaluated by storing the product packaged in high-barrier EVOH film bag under MAP conditions at 10°C for 25 days. The gas concentration in headspace, aerobic total bacterial count, yeast & molds, pH, peroxide value (POV), and texture were measured during the storage for the control group and the MAP treatment groups of 30% CO₂/70% N₂ and 60% CO₂/40% N₂. The gas concentration decreased to 23.1% for 30% CO₂/70% N₂ group and 47.7% for 60% CO₂/40% N₂ group, and then remained stable due to the CO₂ dissolution in the food. During the storage period, the aerobic total bacterial count and yeast & molds growth were high in the control group and 30% CO₂/70% N₂ group, and inhibited bacterial growth was observed in 60% CO₂/40% N₂ group. The pH increased in the sliced bread during storage, while that in the component of red bean paste and butter decreased, and there was no difference between the treatment groups. POV was maintained at a high value in the control group due to oxidation of butter, but in both treatment groups low POV values were observed showing inhibited oxidation. There was no significant difference in texture between treatments during the storage period. MAP conditions of 60% CO₂/40% N₂ gas could help maintain the product quality and extend the shelf life.

Keywords Sliced white bread, Red bean paste and butter, MAP (Modified atmosphere packaging), Total aerobic bacteria, Yeast & Molds, Peroxide value

서론

글로벌 베이커리 제품 시장은 2024년부터 2030년까지 연평균 4.6% 성장률을 보일 것으로 예상하고 있다¹⁾. 이러한 성장률에 맞맞추어 제빵 기기와 자동화된 공정은 제품의 저장수명 및 품질 기준을 유지하면서 대량 생산이 가능하게 되었다. 대량 생산된 제품은 유통 및 소비 과정 중에 물리

적, 화학적, 미생물적 작용으로 여러 가지 품질 변화를 나타낸다. 이화학적 변화는 수분함량의 변화 또는 전분 노화로 인한 향과 질감의 손실, 산패로 인한 신선도 감소 등을 포함한다^{2,3)}. 미생물적 부패는 박테리아, 효모 및 곰팡이 성장으로 불쾌한 맛을 형성하고 곰팡이 포자 형성은 소비자의 시각적 거부 반응을 일으키며 더 나아가 식중독을 일으킬 우려가 있다⁴⁾.

베이커리 제품들 중에서 일부 제품은 여러 가지 재료를 혼합하여 높은 온도에서 구운 후 위생적인 냉각 공정을 통해 미생물적 부패로부터 비교적 안정적이다. 특히 곰팡이와 그 포자는 굽는 과정에서 열에 의해 불활성화된다⁵⁾. 일부 제품은 높은 온도에서 구운 빵에 2차적인 가공 작업을 진

*Corresponding Author:

Department of Pharmaceutical Engineering, Kyungnam University,
7 Kyungnamdaehak-ro, Changwon 51767, South Korea
Tel: +82-55-249-2360
E-mail: ads2004@kyungnam.ac.kr

행하게 되는데, 냉각하는 과정에서 곰팡이에 오염될 수 있어 위생적 공정 관리 및 2차 가공에 사용되는 여러 가지 재료들의 품질 관리가 중요하다⁶⁾. 따라서 베이커리 제품의 품질을 유지하기 위해 가공 과정에서 재료에 식품첨가물인 보존료를 넣어 만드는 방법과 가공 후 포장 단계에서 변패를 제어하기 위한 포장 방법을 선택하여 사용할 수 있다.

가공 과정에서 식품 재료에 주로 사용되는 보존료는 약한 유기산인 프로피온산과 소르빈산의 염 형태로 첨가 허용 한계를 정해두고 있으며⁵⁾, 빵 표면에 에탄올을 사용하면 소르빈산 칼륨 또는 프로피온산 칼슘의 효과를 향상시키는 것으로 보고되고 있다⁷⁾. 베이커리 원료에 첨가되는 보존료는 화학적 기반으로 제조된 제품으로서 첨가물의 사용을 줄이거나 전혀 첨가되지 않는 제품에 대한 소비자의 요구를 만족시키지 못하고 있다⁸⁾.

베이커리 제품의 가공 후 포장 단계에서 변패를 제어하기 위한 포장 방법으로 항균 물질을 필름에 적용하여 제작된 항균성 포장재질로 포장하는 방법, 그리고 수분 흡수제, 산소 흡수제, 알코올 휘산제와 같은 기능적 특성을 가진 sachet을 동봉하여 포장하는 방법, 포장 내부의 기체 농도를 달린 변형기체포장(MAP, modified atmosphere packaging) 방법 등이 있다. 플라스틱 포장필름에 항균 특성을 가진 물질(마늘 추출물, 계피, 정향, 레몬, 포도씨 추출물 등)을 코팅하여 제작한 항균성 포장재질로 베이커리를 포장하면 항균 물질이 휘발되어 식품 표면으로 이동하여 미생물에 대한 항균 활성을 가진다⁹⁻¹²⁾. 항균 활성을 나타낼 수 있도록 휘발되는 항균 물질의 농도 조절이 중요하고, 포장 외부로 휘발 물질이 방출되지 않도록 관리되어야 하며, 항균 물질 특유의 이취가 베이커리 제품의 향미에 영향을 줄 수 있으므로 이런 부분을 고려하여 항균성 포장재를 선정해야 한다.

포장 내 수분함량을 낮추거나 산소를 제거하면 미생물의 성장을 억제하거나 지질 산화를 지연시킬 수 있으며 이러한 목적으로 수분 흡수제, 산소 흡수제, 알코올 휘산제 등의 sachet을 동봉하여 포장하면 제품의 품질을 보존할 수 있다¹³⁻¹⁵⁾. 이러한 sachet을 활용한 포장 방법은 생산 과정이나 유통 중에 sachet이 터지거나 제품과 접촉 시 소비자의 시각적 감각에 좋지 않은 영향을 주게 된다. 상업적 제품에 보존료 또는 항균성 물질, sachet을 사용할 경우 위에서 언급했던 제품에 대한 소비자의 거부감 또는 이취 같은 부정적인 요소가 발생할 수 있다. 이러한 단점을 극복하기 위한 품질 향상 방안으로 MAP가 제안될 수 있다.

MAP는 포장 내부의 기체 종류를 변경하거나 기체 농도를 조절하는 방법으로 주로 미생물 성장과 지질 산화에 관여하는 O₂를 제거하고, CO₂와 N₂ 비율을 조절하여 포장하게 된다. 불활성기체인 N₂는 포장된 식품과 반응하지 않으면서 포장 부피를 일정하게 유지하는 역할을 하며, CO₂는 미생물 성장을 억제하는 역할을 하는데, 베이커리 제품에서

곰팡이 등과 같은 미생물 증식을 억제하여 저장수명 연장의 목적으로 사용된다¹⁶⁻¹⁸⁾. 베이커리 제품의 특성에 맞는 적절한 변형 기체 환경은 14일에서 최대 28일까지 저장수명을 연장할 수 있으며¹⁹⁾, CO₂/N₂를 50/50의 비율로 식빵을 포장하면 15°C에서 저장수명이 최대 158%까지 증가된다는 연구 결과가 있다²⁰⁾. 또한, 슬라이스된 글루텐프리 빵에 항균 필름과 MAP 활성 포장을 적용하였을 때 미생물 증식 억제에 도움이 된다²¹⁾. 이러한 결과는 빵 내부에 충전물이 없는 제품의 형태로 충전물이 포함된 빵에 MAP를 적용한 사례는 미비하다.

다양한 베이커리 제품들 중에서 양버터 제품은 빵류나 과자류에 두꺼운 버터와 비슷한 두께의 팔앙금을 넣어 만든 제품이다. 우리나라에서는 다양한 종류의 빵, 떡, 호두과자 등에 넣어서 판매되기도 한다. 팔앙금버터샌드의 경우, 슬라이스된 식빵에 팔앙금과 버터를 넣어 만드는 제품으로 2차 가공 공정이 이루어지는 제품이다. 대형 마트나 편의점에서 판매되는 제품은 대량 생산 방식으로 판매 및 소비되고 있어 제품의 저장수명 관리가 중요하다. 팔앙금버터샌드에 사용되는 슬라이스된 식빵은 높은 수분함량에 의한 부패, 버터는 지질 산화에 의한 산패, 팔앙금은 미생물적 오염에 의한 부패로 유통 과정에서 물리적, 화학적, 미생물적 변화를 겪는다. 본 연구에서는 2차 공정이 진행되는 팔앙금버터샌드 제품에 대해 MAP를 적용하여 미생물 증식과 지질 산화를 억제하여 저장수명을 연장할 수 있는 가능성을 확인하고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

팔앙금버터샌드는 (주)SPC삼립으로부터 공급받아 Fig. 1과 같이 4개(230 ± 10 g)를 기준으로 4면 접착 파우치 형태(130 × 230 mm, 90 μm, PP/PE/nylon/EVOH/nylon/PE/LLDPE, Cryovac Division, Sealed Air Corporation, Duncan, SC, USA)로 포장하였다. 저장온도는 10°C로 설정하고, 식품공전에서 제시하고 있는 냉장유통식품의 일반세균 수 허용기준인 100,000 CFU/g 이하를 품질한계로 설정하여 25일간 저장하였다. 일반 공기 조성(21% O₂/78% N₂)인 합기 포장을 대조구로 하고, 처리구 조건은 30% CO₂/70% N₂와 60% CO₂/40% N₂이다. 두 포장 처리구는 가스 치환 포장기(M-6TM, Lee Pack, Incheon, Korea)로 포장 내 O₂를 제거한 후 제시된 혼합 가스를 주입하여 포장하였다.

2. 포장 내 기체 조성

저장 기간에 따른 포장 내 기체 농도 변화는 기체 시료 1 mL를 기밀성 syringe로 샘플링하여 CTR I column (Alltech Associate Inc., Deerfield, IL, USA)과 TCD가 장착된 기

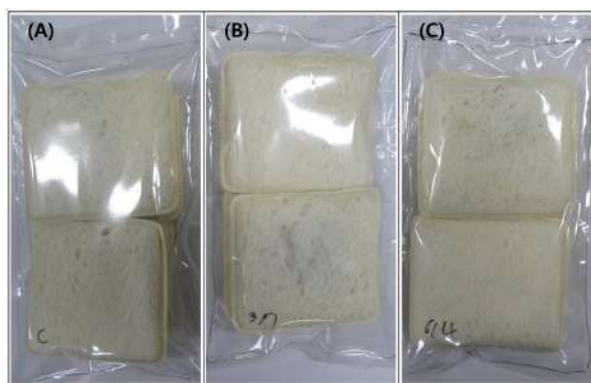


Fig. 1. Initial appearance of packages of sliced white bread filled with red bean paste and butter packed in different atmosphere. A: Control, B: 30% CO₂/70% N₂, C: 60% CO₂/40% N₂.

체크로마토그래피(Model 3800, Varian Inc, Palo Alto, CA, USA)에 주입하여 분석하였다. 기체 시료 분석 조건은 column 온도 50°C, injection 온도 80°C, detector 온도 120°C를 유지하고, carrier gas는 30 mL/min로 He gas를 사용하였다.

3. 품질 측정

팥앙금버터샌드의 품질은 수분활성도(water activity, a_w), 수분함량(moisture content, %), 당도(sugar content, °Bx), 총호기성균(TAB, total aerobic bacteria, log CFU/g), 효모 및 곰팡이(yeast & molds, log CFU/g), pH, 과산화물가(POV, peroxide value, meq/kg), 조직감(texture)으로 구분하여 측정하였다. 내부 충전물인 팥앙금버터와 슬라이스된 식빵으로 구분하여 품질을 측정하였으며, 과산화물가는 팥앙금버터 중에서 버터에 대해, 조직감은 슬라이스된 식빵에 대해서만 측정하였다. 수분활성도, 수분함량, 당도는 초기 품질에 대해서만 확인하고, 저장 중 품질 변화는 총호기성균, 효모 및 곰팡이, pH, 과산화물가, 조직감에 대해 진행하였다. 수분활성도는 일정량의 시료를 측정용 용기에 담은 후 실온에서 수분활성도 측정기기(Humidat IC-3/2, Novasina AG, Switzerland)를 사용하여 측정하였고, 수분함량은 식품공전²²에 제시된 상압가열건조법으로 진행하였으며, 당도는 당도계(PR-32α, Atago Co., Japan)를 사용하여 측정하였다. 총호기성균과 효모 및 곰팡이는 일정량의 시료를 멸균백에 넣고 0.05% 멸균 펩톤수로 희석한 후, stomacher (Stomacher 400 circulator, Seward Limited, The UK)를 이용하여 300 rpm에서 30 s 동안 균질화하여 시료 원액으로 이용하였다. 시료 원액을 단계별로 10배씩 희석한 후, 총호기성균은 plate count agar (PCA, Difco Laboratories, Detroit, USA)를 사용하여 30°C에서 1~2일간 배양하여 콜로니 수(CFU, colony forming unit)를 계수하였다. 효모 및 곰팡이는 10% tartaric acid를 사용하여 pH 3.5로 조절된 potato dextrose agar (PDA, Difco Laboratories, Detroit, USA)를 사용하

여 25°C에서 3~5일간 배양하여 콜로니 수(CFU, colony forming unit)를 계수하였다. pH는 5 g의 시료에 증류수 45 mL를 넣고 균질화 및 여과(Whatman No. 41)한 후, 액만 취해서 유리 전극(8102BN, Thermofisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA)이 장착된 pH meter (Orion Star A211, Thermofisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) 기기로 pH를 측정하였다. 과산화물가는 식품공전²²에 제시된 방법으로 시료 1 g에 초산(acetic acid):클로로포름(chloroform)을 3:2(v/v)로 25 mL 가하여 용해시킨 후 포화된 KI 용액을 넣고 10분간 암반응을 진행하였다. 1% 전분지시약을 가한 후 0.01 N sodium thiosulfate 용액으로 적정하여 식 (1)을 통해 과산화물가를 계산하였다.

$$\text{과산화물가(POV, meq/kg)} = \frac{(a-b) \times f}{s} \times 10 \quad (1)$$

여기서, a 는 0.01 N sodium thiosulfate의 적정량(mL), b 는 공시험에서의 0.01 N sodium thiosulfate의 적정량(mL), f 는 0.01 N sodium thiosulfate의 역가, s 는 시료 양(g)이다.

조직감은 20 × 20 × 5 mm로 절단된 시료를 조직감 측정용 기기 중앙에 올려놓고 측정하였다. 측정에 사용된 기계는 texture analyzer (CT3, Brookfield, Middleboro, MA., USA)를 사용하여 trigger load 7 g, test speed 2~5 mm/sec, ø 12.7 mm cylinder probe, 25% deformation의 분석 조건으로 진행하였으며 texture profile analysis (TPA) 측정 mode로 경도(hardness), 부착성(adhesiveness), 응집성(cohesiveness), 씹힘성(chewiness), 탄력성(springiness), 검성(gumminess)을 확인하였다.

결과 및 고찰

1. 팥앙금버터샌드의 초기 품질과 포장 내 기체조성 변화

Fig. 1에서 대조구에 비해 CO₂ 기체로 치환된 처리구에서 포장 부피가 감소되어 포장 형태가 약간 수축한 것으로 보인다. 이는 CO₂ 기체가 식품에 용해되는 특성^{2,23} 때문이며, 시각적인 측면에서 포장되는 제품의 외형에는 크게 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다. 팥앙금버터샌드의 초기 품질 특성은 Table 1과 같다. 내부 충전물인 팥앙금버터와 슬라이스된 식빵의 수분활성도는 각 0.92와 0.94로 확인되었다. 미생물과 수분활성도의 관계에서 일반 세균의 a_w 는 0.91, 효모의 a_w 는 0.88, 곰팡이의 a_w 는 0.80의 최저 생육 a_w 값으로 알려져 있다. 팥앙금버터샌드 제품은 변패 미생물이 활발하게 증식할 수 있는 수분활성도 범위에 있는 것으로 확인되며, 미생물적 품질 변화가 저장성을 결정하는 요소가 될 수 있다²⁴. 내부 충전물인 팥앙금버터의 수분함량은 35.5%, 당도는 36.3 °Bx이고, 슬라이스된 식빵의 수분함량은 40.5%, 당도는 10.0 °Bx이다. 제품의 초기 품질 상태

Table 1. Initial quality of sliced white bread filled with red bean paste and butter

Component	Water activity (a_w)	Moisture content (%)	Sugar content (°Bx)
Red bean paste and butter	0.92±0.01	35.5±0.6	36.3±0.8
Sliced white bread	0.94±0.01	40.5±1.3	10.0±2.0

를 고려해볼 때, 내부 충전물인 팥앙금버터에 비해 슬라이스된 식빵에서 높은 수분함량과 낮은 당농도로 인해 품질 저하가 빨리 나타날 것으로 추정한다.

10°C에서 25일 저장 동안 포장 내 기체 농도 변화를 제시하였다(Fig. 2). 대조구인 합기포장의 경우, 초기 21%의 O₂ 농도에서 차츰 감소하여 저장 25일에 O₂ 농도가 12.1%까지 감소하고, CO₂ 농도는 20.5%로 증가하였다. 총호기성균의 증식으로 인해 내부 O₂ 농도가 감소하고 CO₂ 농도가 증가한 것으로 추측되며, 이는 저장 중 미생물 증식과도 관련성이 있다(Fig. 3-4). O₂ 농도 조건에 따른 연구에서 포장 내 O₂ 농도가 낮을수록 곰팡이 성장이 억제되었고, 이로

인해 포장 외부로부터 유입되는 O₂ 농도의 관리가 중요함을 설명하고 있다²⁵⁾. 반면에 30% CO₂/70% N₂ 처리구에서는 초기 CO₂ 농도 30%에서 일부 CO₂ 기체가 제품에 용해되어 약 23%로 감소한 후 유지되었으며, 60% CO₂/40% N₂ 처리구에서는 초기 CO₂ 농도 60%에서 약 48%로 감소한 후 유지되었다. 이는 CO₂가 낮은 온도, 높은 수분과 지질 함량에 잘 용해되는 특성이 반영되어 초기 치환 기체 농도 대비 약 20% 비율로 감소하였으며, 제품에 잘 녹아 들어갈수록 미생물 증식을 억제할 것으로 생각된다. 슬라이스된 식빵을 50% CO₂ 농도로 치환하고 온도가 다른 조건에서 저장하였을 때, 22-25°C에서 슬라이스된 식빵의 저장 수명이 2일인데 반해 15-20°C에서 11일의 저장수명 연장 효과가 있었다²⁰⁾. 저장 25일 동안 포장 내 기체 농도 변화로 포장의 형태가 시각적으로 크게 수축되는 변화는 없었으며, Fig. 1에 제시된 포장의 형태와 비슷하게 유지되었다.

2. 팥앙금버터샌드의 저장 중 품질 변화

내부 충전물인 팥앙금버터에 대한 미생물 증식 데이터는

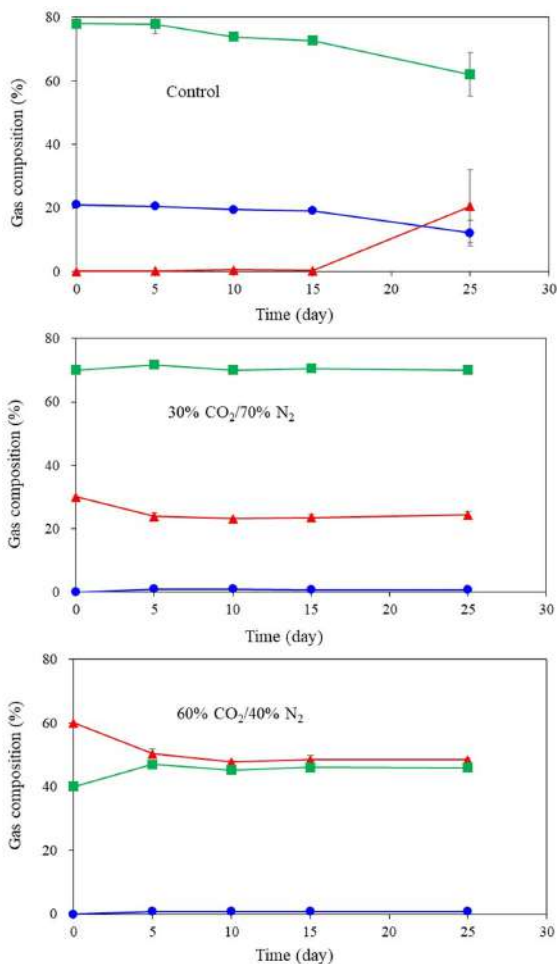


Fig. 2. Changes in headspace gas composition of packages of sliced white bread filled with red bean paste and butter during storage 25 days at 10°C. ▲: CO₂, ●: O₂, ■: N₂. Vertical bars are standard deviations.

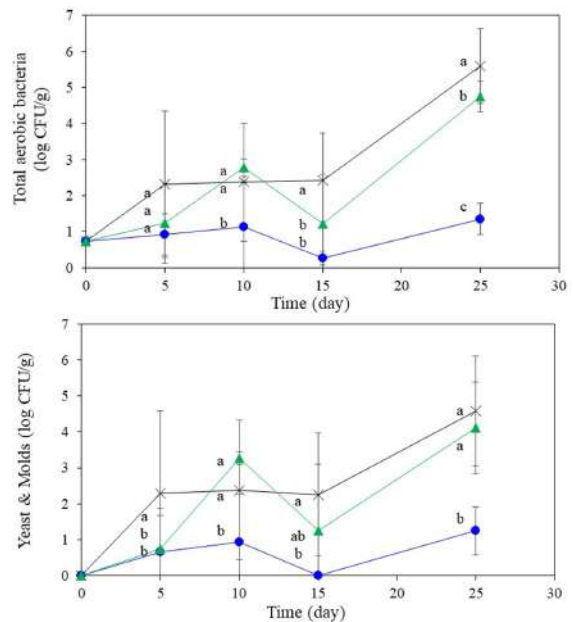


Fig. 3. Changes in total aerobic bacteria and yeast & molds of red bean paste and butter of packaged product during storage 25 days at 10°C. X: Control, ▲: 30% CO₂/70% N₂, ●: 60% CO₂/40% N₂. Vertical bars are standard deviations. Different letters for the same storage times mean significant difference among treatments at $\alpha = 0.05$.

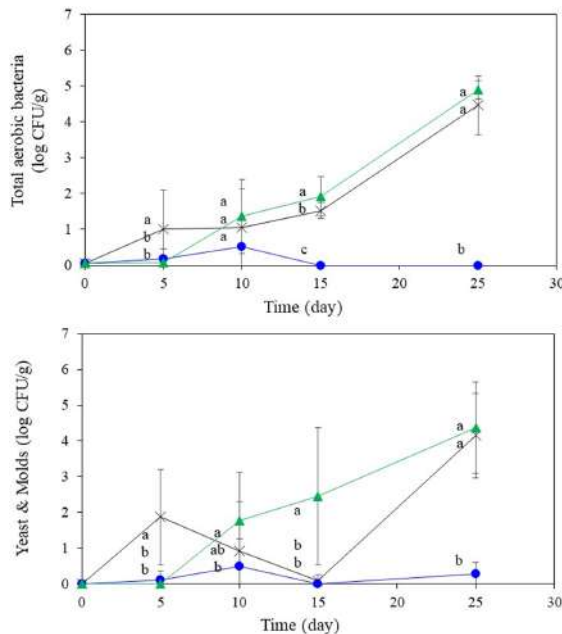


Fig. 4. Changes in total aerobic bacteria and yeast & molds of sliced white bread of the packaged product during storage 25 days at 10°C. X: Control, ▲: 30% CO₂/70% N₂, ●: 60% CO₂/40% N₂. Vertical bars are standard deviations. Different letters for the same storage times mean significant difference among treatments at $\alpha = 0.05$.

Fig. 3에, 슬라이스된 식빵에 대한 데이터는 Fig. 4에 제시하였다. Fig. 3에서, 내부 충전물인 팥앙금버터의 초기 총호기성균은 0.74 ± 0.14 log CFU/g, 효모 및 곰팡이는 0 ± 0.00 log CFU/g으로써 위생적으로 제조된 제품으로 초기 품질이 잘 관리되고 있음을 확인하였다. 대조구의 경우, 총호기성균수는 저장 5일 2.31 ± 2.03 log CFU/g에서 저장 25일 5.60 ± 1.03 log CFU/g까지 증식하였으며, 효모 및 곰팡이는 저장 5일 2.29 ± 2.30 log CFU/g에서 저장 25일 4.58 ± 1.53 log CFU/g까지 증식하였다. 저장 5일에서 미생물 군수에 대한 큰 표준편차는 2차 가공 중에 오염원에 잠재적으로 노출되어 시료 간에 편차가 큰 것에 기인한 것으로 생각된다. 30% CO₂/70% N₂ 처리구에서, 총호기성균수는 1.24 ± 1.11 log CFU/g에서 4.75 ± 0.42 log CFU/g까지 증식하고, 효모 및 곰팡이는 0.75 ± 1.12 log CFU/g에서 4.12 ± 1.27 log CFU/g까지 증식하였다. 대조구에 비해 균 증식이 약간 억제되었지만, 30% CO₂의 농도로는 균 증식 억제에 크게 도움이 되지 않는 것으로 보인다. 60% CO₂/40% N₂ 포장 처리구에서, 총호기성균과 효모 및 곰팡이의 증식이 저장 25일까지 1.35 log CFU/g 이하로 유지되고 있어 높은 CO₂ 농도로 인하여 균 증식이 억제되는 것을 확인하였으며, 통계적인 분석 결과 유의성이 확인되었다.

슬라이스된 식빵의 데이터를 제시한 Fig. 4에서, 초기 총호기성균(0.06 ± 0.12 log CFU/g)과 효모 및 곰팡이 (0 ± 0.00

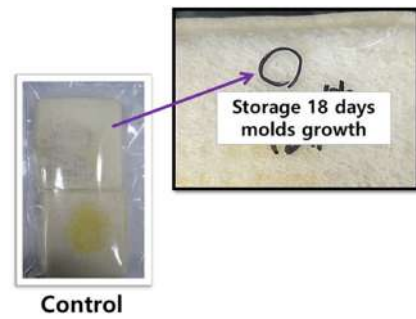


Fig. 5. Molds growth observed on the surface of sliced white bread after 18 days of storage in control packaging at 10°C.

log CFU/g)의 균 농도가 팥앙금버터와 비슷한 수준으로 초기 품질이 잘 관리되고 있다. 대조구와 30% CO₂/70% N₂ 처리구의 경우, 저장 기간 동안 비슷한 농도의 균수로 증가하였으며, 저장 25일에 총호기성균수는 4.47 - 4.89 log CFU/g, 효모 및 곰팡이는 4.15 - 4.38 log CFU/g로 증식하였다. 60% CO₂/40% N₂ 포장 처리구에서, 슬라이스된 식빵에서의 총호기성균과 효모 및 곰팡이의 증식이 저장 25일까지 0.53 log CFU/g 이하로 유지되고 있었다. 높은 CO₂ 농도로 균 증식이 억제된다는 것을 확인하였으며, 팥앙금버터에서 미생물 증식 억제와 비슷한 효과를 보이면서 통계적인 유의성도 확인되었다. 현재 판매중인 팥앙금버터샌드는 냉장유통온도에서 6일의 소비기한으로 표기 후 유통되고 있다. 본 연구에서는 합기 포장인 대조구 포장에서 저장 18일에 빵 표면에 형성된 곰팡이를 확인하였으며(Fig. 5), 처리구 포장에서는 표면 곰팡이가 확인되지 않았다. 표면 곰팡이 형성을 시각적인 부패 기준으로 본다면 10일 정도의 더 연장된 소비기한을 정할 수 있지만, 10°C의 일정한 온도에서 저장되었기 때문에 유통환경과 다를 수 있다. 처리구 포장에서는 저장 25일까지 표면 곰팡이를 확인할 수 없었으며, 시각적 부패 측면에서 MAP 포장이 미생물적 안정성 확보에 도움이 된다. 미생물 데이터에서 측정 시점에 따라 높은 편차를 보이는 경우가 있었는데 포장된 제품의 개별적인 오염도가 영향을 준 것으로 생각된다. 업체에서 제품을 당일 공급받아 실험실에서 MAP 포장 후 연구를 진행했으며, 생산에서부터 기체 치환 포장까지 자동화 공정으로 포장된 제품에 비해 제품 개별 잠재적 오염도가 높을 수 있다. 자동화 공정으로 생산된 제품에서는 시료 반복간 미생물 편차가 크지 않을 것으로 추정한다. 포장 내 기체 농도 조건과 미생물 증식과 관련하여 정리하면, 포장 내 치환된 CO₂ 농도(60% CO₂)가 높고 1% 이하의 O₂ 농도에서 미생물 증식 억제 효과가 뚜렷하게 나타났다. 팥앙금버터에 비해 슬라이스된 식빵에서 높은 수분함량과 낮은 당 농도로 품질저하가 빨리 나타날 수 있음에도 불구하고, 슬라이스된 식빵에서 균 성장이 억제되었다. 이는 CO₂가 식빵 표면 외부에서 먼저 녹아들어가 후 높은 수분함량 및

Table 2. pH changes in packaged sliced white bread filled with red bean paste and butter during storage 25 days at 10°C

Storage time (day)	Red bean paste and butter			Sliced white bread		
	Control	30% CO ₂ /70% N ₂	60% CO ₂ /40% N ₂	Control	30% CO ₂ /70% N ₂	60% CO ₂ /40% N ₂
0	5.61±0.05	5.61±0.05	5.61±0.05	5.05±0.03	5.05±0.03	5.05±0.03
5	5.43±0.11 ^b	5.64±0.01 ^a	5.53±0.04 ^{ab}	5.08±0.03 ^a	5.08±0.06 ^a	5.08±0.03 ^a
10	5.41±0.07 ^a	5.45±0.05 ^a	5.41±0.04 ^a	5.17±0.02 ^a	5.16±0.01 ^a	5.11±0.02 ^b
15	5.45±0.05 ^a	5.42±0.10 ^a	5.39±0.04 ^a	5.18±0.11 ^a	5.11±0.06 ^a	5.13±0.06 ^a
25	5.32±0.08 ^a	5.30±0.02 ^a	5.38±0.07 ^a	5.07±0.06 ^a	5.15±0.05 ^a	5.14±0.05 ^a

Values are means ± standard deviations. Different alphabetical superscript within a row means significant difference at $\alpha = 0.05$ among treatments for same storage time.

식빵의 다공성 구조^{26,27})로 인해 조직내로 용이하게 용해된 것으로 생각된다. 빵의 다공성 구조로 인해 잔류 O₂ 함량이 3~5%이면, 곰팡이 성장 억제에 충분하지 않다는 연구 결과가 있으며²⁸), 본 연구에서는 1% 이하의 O₂ 농도로 증식 억제에 도움이 되었다.

통밀 빵을 30%, 50%, 70%, 100% CO₂ 농도 조건으로 포장했을 때, 100% CO₂ 농도로 치환된 통밀 빵에서 미생물 증식 억제 효과와 함께 저장수명이 연장되는 것으로 보고되었으며, 미생물 증식은 포장 내 남아있는 O₂ 농도에 의존적으로 작용하는 것으로 나타났다²⁹⁻³¹). 내부 충전물인 팔앙금버터와 슬라이스된 식빵의 저장 기간에 따른 pH 변화는 Table 2에 제시하였다. 팔앙금버터의 pH는 저장 초기 5.61에서 저장 25일에 5.30-5.38의 범위로 감소하였으며, 포장 처리구별 큰 차이는 없었다. 다만, 저장 5일에 대조구와 30% CO₂/70% N₂ 처리구 포장에서 pH가 유의미하게 감소하였으며, 이 시기에 POV 수치가 높아 버터의 산패가 빠르게 진행될 것으로 추정한다. 저장 기간에 따른 pH 감소는 충전물로 사용된 버터의 산패로 pH가 떨어질 수 있는 것으로 추정한다. 슬라이스된 식빵의 pH는 저장 초기 5.05에서 저장 25일에 5.07-5.15의 범위로 저장 기간별 포장 처리구별 뚜렷한 차이 없이 일정한 수준으로 유지되었다. 초기 팔앙금버터의 pH는 5.61이고 슬라이스된 식빵의 pH는 5.05으로, 빵 부위에서 팔앙금버터에 비해 pH 값이 낮았다. 슬라이스된 식빵의 발효에 의해 생성된 산의 영향으로 보이며, 이는 초기 빵 부위의 균수가 0 log CFU/g인 부분과도 관련이 있다. 즉, 대부분의 미생물이 성장하기 위한 최적의 pH 범위는 6.6-7.5 범위^{32,33})인데, 이 보다 낮은 pH 범위는 미생물 증식 억제에 도움을 줄 수 있으며, 특히 빵 부위의 더 낮은 pH가 초기 균수 관리에 도움이 된 것으로 보인다.

내부 충전물인 팔앙금버터의 POV 변화는 Fig. 6에 제시하였다. 대조구의 경우, 초기 POV 0.75 meq/kg에서 저장 5일 3.53 meq/kg까지 증가한 후 저장 25일에 1.93 meq/kg로 확인되었다. 30% CO₂/70% N₂ 포장 처리구에서 저장 5일에 1.87 meq/kg까지 증가하였으며, 이후 저장 25일까지

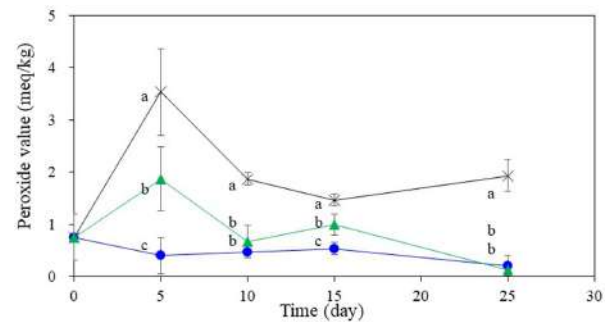


Fig. 6. POV changes of red bean paste and butter of the packaged product during storage 25 days at 10°C. X: Control, ▲: 30% CO₂/70% N₂, ●: 60% CO₂/40% N₂. Vertical bars are standard deviations. Different letters for the same storage times mean significant difference among treatments at $\alpha = 0.05$.

30% CO₂/70% N₂ 포장 처리구와 60% CO₂/40% N₂ 포장 처리구에서 1.00 meq/kg 이하로 유지되고 있다. 25일 저장 기간 동안 60% CO₂/40% N₂ 포장 처리구에서 POV 수치가 유의미하게 낮았다. 대조구 포장은 포장 내부 O₂ 농도가 높아 산화가 쉽게 일어났으며, 30% CO₂/70% N₂ 포장 처리구와 60% CO₂/40% N₂ 포장 처리구는 대조구에 비해 상대적으로 O₂ 농도가 낮아서 버터의 산화를 지연시키는 효과가 있었다. 포장 내부를 50% 이상의 CO₂ 농도로 치환하고 O₂ 농도를 5%로 감소시켜 포장하면 포장된 버터에서 과산화물 함량이 대조구에 비해 현저히 낮게 유지되었다는 연구 결과와 일치하였다³⁴).

슬라이스된 식빵에 대해 측정된 경도, 부착성, 응집성, 씹힘성, 탄력성, 검성 데이터를 Table 3에 제시하였다. 저장 일자별로 각 조직감의 특성에 따라 일부 유의미한 결과가 나왔으나, 전체 저장 기간 동안 유의적인 차이를 확인할 수 없었다. 통밀가루 빵이나 호박 설기떡 포장에서 변형기체포장에 사용된 CO₂ 기체 농도는 제품의 경도에 영향을 주지 않는다는 연구 결과 내용과 일치하였다^{29,35}). 저장 기간 중 대조구와 처리구 모두에서 경도가 증가하였는데, 이는 전분의 노화로 전분 조직의 결정화 및 건조 현상이 영향을 준 것으로 추측되며, 바움쿠헤 케이크와 식빵에서 경도 증가가

Table 3. Texture changes of the packaged sliced white bread during storage 25 days at 10°C

Storage time (day)	Hardness (g)			Adhesiveness (g)			Cohesiveness (%)		
	Control	30% CO ₂ /70% N ₂	60% CO ₂ /40% N ₂	Control	30% CO ₂ /70% N ₂	60% CO ₂ /40% N ₂	Control	30% CO ₂ /70% N ₂	60% CO ₂ /40% N ₂
0	201.3±51.7	201.3±51.7	201.3±51.7	1.25±0.62	1.25±0.62	1.25±0.62	0.60±0.08	0.60±0.08	0.60±0.08
5	225.4±52.6 ^b	246.7±48.6 ^b	296.3±62.6 ^a	1.30±0.49 ^a	1.20±1.08 ^a	1.17±0.59 ^a	0.56±0.10 ^b	0.66±0.09 ^a	0.59±0.07 ^b
10	327.5±71.3 ^a	363.1±78.8 ^a	340.7±113.1 ^a	1.10±0.51 ^b	0.93±0.27 ^b	1.97±1.67 ^a	0.50±0.04 ^b	0.66±0.14 ^a	0.65±0.15 ^a
15	251.3±88.8 ^a	309.6±96.8 ^a	252.7±47.7 ^a	1.36±1.36 ^b	1.07±0.73 ^b	3.31±3.00 ^a	0.57±0.09 ^c	0.64±0.10 ^b	0.72±0.08 ^a
25	351.6±160.0 ^b	499.3±175.7 ^a	374.9±125.9 ^b	1.96±1.81 ^a	1.00±0.28 ^b	1.03±0.61 ^b	0.69±0.12 ^a	0.60±0.08 ^b	0.68±0.13 ^{ab}
Storage time (day)	Chewiness (g)			Gumminess (g)			Springiness (%)		
	Control	30% CO ₂ /70% N ₂	60% CO ₂ /40% N ₂	Control	30% CO ₂ /70% N ₂	60% CO ₂ /40% N ₂	Control	30% CO ₂ /70% N ₂	60% CO ₂ /40% N ₂
0	98.9±24.1	98.9±24.1	98.9±24.1	117.1±29.4	117.1±29.4	117.1±29.4	0.84±0.04	0.84±0.04	0.84±0.04
5	109.5±27.9 ^b	147.5±41.3 ^a	148.0±26.5 ^a	126.3±30.4 ^b	162.4±42.2 ^a	171.9±32.4 ^a	0.87±0.03 ^b	0.91±0.03 ^a	0.86±0.02 ^b
10	136.6±22.9 ^b	207.4±64.8 ^a	185.6±48.6 ^a	161.5±29.0 ^b	237.1±65.3 ^a	213.3±53.7 ^a	0.85±0.02 ^a	0.87±0.07 ^a	0.87±0.04 ^a
15	124.5±56.1 ^b	173.7±65.6 ^a	157.7±13.5 ^{ab}	144.8±61.0 ^b	192.5±70.8 ^a	179.0±14.1 ^{ab}	0.85±0.03 ^b	0.87±0.03 ^{ab}	0.88±0.02 ^a
25	208.4±90.8 ^a	271.6±130.1 ^a	220.8±79.4 ^a	239.3±102.2 ^a	306.5±135.5 ^a	250.2±86.5 ^a	0.86±0.04 ^a	0.87±0.05 ^a	0.88±0.03 ^a

Values are means ± standard deviations. Different alphabetical superscript within a row means significant difference at $\alpha = 0.05$ among treatments for same storage time.

관찰된 유사한 연구 결과가 있다³⁶⁻³⁷).

요 약

변형기체포장(MAP, modified atmosphere packaging)은 포장 내 기체를 일반 공기조성과 다르게 변형하여 포장 내 O₂를 감소 또는 제거하고 CO₂ 또는 N₂로 치환함으로써 미생물의 증식과 지질의 산화를 억제하여 식품의 품질 유지에 도움을 준다. 팥앙금버터샌드를 고차단성 다층 EVOH 포장재에 MAP조건으로 포장하여 품질 유지 효과를 확인하였다. 대조구인 합기 포장, 처리구인 30% CO₂/70% N₂ 포장, 60% CO₂/40% N₂ 포장으로 하여 10°C에서 25일 저장 동안 포장 내 기체 농도, 총호기성균수, 효모 및 곰팡이, pH, 과산화물가(POV), 조직감을 측정하였다. 포장 내 기체 농도의 경우 CO₂가 식품에 용해되는 특성이 있어 30% CO₂/70% N₂ 포장은 23.9%로 감소하였고, 60% CO₂/40% N₂ 포장은 48%로 감소하였다. 대조구에서는 저장 25일에 증식된 미생물의 호흡으로 인해 CO₂가 20.5%로 증가하였다. pH는 저장 동안 내부 충전물인 팥앙금버터에서 감소하였고, 슬라이스된 식빵의 pH는 증가하였으며 처리구 간 차이는 없었다. POV는 대조구에서 버터의 산화로 인해 높은 수치를 보였으며, 30% CO₂/70% N₂ 포장과 60% CO₂/40% N₂ 포장에서 낮은 수치로 산화가 억제되는 것을 확인하였다. 저장 기간 동안 대조구와 30% CO₂/70% N₂ 포장에서 총호기성균과 효모 및 곰팡이의 증식이 높았으며, 60% CO₂/40% N₂ 포장에서 균 증식이 억제되는 것을 확인하였다. 조직감은 저장 기간 및 처리구별 뚜렷한 차이가 없었다. 고차단성 포장재에 60% CO₂/40% N₂ 포장 조건으

로 포장 내 기체 조성을 변형하여 적용하면 팥앙금버터샌드의 품질 유지에 도움을 줄 수 있었다.

감사의 글

본 결과는 2023년 한국식품산업클러스터진흥원 기업기술 지원사업의 지원을 받아 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Research and Markets. 2024. Global Bakery Products Business Analysis Report 2024-2030 - Developed markets dominate consumption, while developing countries spearhead growth.
2. Lee, D.S. 2021. Modified atmosphere packaging of foods: Principles and Applications. Hoboken, NJ, USA: John Wiley and Sons. pp. 1-18.
3. Martinez, S., and Carballo, J. 2021. Physicochemical, sensory and nutritional properties of foods affected by processing and storage. *Foods*, 10(12): 1-8.
4. Magan, N., Arroyo, M., and Aldred, D. 2003. Mould prevention in bread. In: *Bread Making*, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, pp. 482-494, Cauvain, S. P. Ed., Woodhead Publishing.
5. Melini, V., and Melini, F. 2018. Strategies to extend bread and GF bread shelf-life: From sourdough to antimicrobial active packaging and nanotechnology. *Fermentation*, 4: 1-18.
6. dos Santos, J.L.P., Bernardi, A.O., Pozza-Morassi, L.L., Silva, B.S., Copetti, M.V., and Sant'ana, A.S. 2016. Incidence, populations and diversity of fungi from raw materials, final products and air of processing environment of multigrain

- whole meal bread. *Food Res. Int.*, 87: 103-108.
7. Katsinis, G., Rigas, F., and Doulia, D. 2008. Synergistic effect of chemical preservatives with ethanol on the microbial shelf life of bread by factorial design. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 43: 208-215.
 8. Park, M.K., Lee, H.Y., Kim, B.K., Kang, M.C., Kim, T.K., Sung, J.M., Jeon, E.Y., and Choi, Y.S. 2023. A survey on domestic consumer's awareness of food additives and clean label concept. *Food and Life*, 2023(3): 95-103.
 9. Heras-Mozos, R., Muriel-Galet, V., Lopez-Carballo, G., Catala, R.N., Hernandez Munoz, P., and Gavara, R. 2019. Development and optimization of antifungal packaging for sliced pan loaf based on garlic as active agent and bread aroma as aroma corrector. *Int. J. Food Microbiol.*, 290: 42-48.
 10. Fasihi, H., Noshirvani, N., Hashemi, M., Fazilati, M., Salavati, H., and Coma, V. 2019. Antioxidant and antimicrobial properties of carbohydrate-based films enriched with cinnamon essential oil by Pickering emulsion method. *Food Packag. Shelf Life*, 19: 147-154.
 11. Wang, K., Lim, P.N., Tong, S.Y., and Thian, E.S. 2019. Development of grapefruit seed extract-loaded poly(ϵ -caprolactone)/chitosan films for antimicrobial food packaging. *Food Packag. Shelf Life*, 22: 100396.
 12. Lee, J.S., Park, M.A., Yoon, C.S., Na, J.H., and Han, J. 2019. Characterization and preservation performance of multilayer film with insect repellent and antimicrobial activities for sliced wheat bread packaging. *J. Food Sci.*, 84: 3194-3203.
 13. Hempel, A.W., O'Sullivan, M.G., Papkovsky, D.B., and Kerry, J.P. 2013. Use of smart packaging technologies for monitoring and extending the shelf-life quality of modified atmosphere packaged (MAP) bread: Application of intelligent oxygen sensors and active ethanol emitters. *Eur. Food Res. Technol.*, 237: 117-124.
 14. Latou, E., Mexis, S.F., Badeka, A.V., and Kontominas, M.G. 2010. Shelf life extension of sliced wheat bread using either an ethanol emitter or an ethanol emitter combined with an oxygen absorber as alternatives to chemical preservatives. *J. Cereal Sci.*, 52: 457-465.
 15. Soltani Firouz, M., Mohi-Alden, K., and Omid, M. 2021. A critical review on intelligent and active packaging in the food industry: Research and development. *Food Res. Int.*, 141: 1-24.
 16. Galić, K., Curić, D., and Gabrić, D. 2009. Shelf life of packaged bakery goods: a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 49(5): 405-426.
 17. Garcia, M.V., and Copetti, M.V. 2019. Alternative methods for mold spoilage control in bread and bakery products. *Int. Food Res. J.*, 26: 737-749.
 18. Qian, M., Liu, D., Zhang, X., Zhongping, Y., Ismail, B.B., Ye, X., and Guo, M. 2021. A review of active packaging in bakery products: Applications and future trend. *Trends Food Sci. Technol.*, 114: 459-471.
 19. Wyrwisz, J., Kurek, M., Karp, S., Moczowska, M., Stelmasiak, A., and Wierzbicka, A. 2017. Optimization of modified atmosphere gases composition used for storage of high-fiber muffins. *J. Food Process Eng.*, 26(1): 1-11.
 20. Rodriguez, M., Medina, L.M., and Jordano, R. 2000. Effect of modified atmosphere packaging on the shelf life of sliced wheat flour bread. *Food Nahrung.*, 44(4): 247-252.
 21. Gutiérrez, L., Batlle, R., Andújar, S., Sánchez, C., and Nerín, C. 2011. Evaluation of antimicrobial active packaging to increase shelf life of gluten-free sliced bread. *Packag. Technol. Sci.*, 24: 485-494.
 22. MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2023. General analytical method. In: Korean Food Code. Retrieved from <https://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/ext/Document/FC>.
 23. Licciardello, F., Giannone, V., del Nobile, M.A., Muratore, G., Summo, C., Giarnetti, M., Caponio, F., Paradiso, V.M., and Pasqualone, A. 2017. Shelf life assessment of industrial durum wheat bread as a function of packaging system. *Food Chem.*, 224: 181-190.
 24. Choi, D.M., Kim, N.Y., Chung, S.K., Kwon, H.R., and Lee, D.S. 2012. Effect of modified atmosphere packaging on preservation of the steamed bread added with black rice. *Korean J. Packag. Sci. Tech.*, 18(1&2): 33-38.
 25. Upasen, S., and Wattanachai, P. 2018. Packaging to prolong shelf life of preservative-free white bread. *Heliyon.*, 4(9): e00802
 26. Falcone, P.M., Baiano, A., Zanini, F., Mancini, L., Tromba, G., Montanari, F., and del Nobile, M.A. 2004. A novel approach to the study of bread porous structure: phase-contrast X-ray microtomography. *J. Food Sci.* 69(1): 38-43.
 27. Esteller, M.S., Jr, O.Z., Palmeira, C.N.S., and Lannes, S.C.S. 2006. The effect of kefir addition on microstructure parameters and physical properties of porous white bread. *Eur. Food Res. Technol.* 222: 26-31.
 28. Haasum, I., and Nielsen, P.V. 1998. Ecophysiological characterization of some food-borne fungi in relation to pH and water activity under atmospheric compositions. *J. Appl. Microbiol.* 84: 451-461.
 29. Narserifar, D., Sahiner, A., and Esmer, O.K., 2024. Effects of carbon dioxide concentration in modified atmosphere packaging on the shelf life and quality criteria of whole wheat bread during storage. *Packag. Technol. Sci.*, 34(4): 213-223.
 30. Kütahneçi, E., and Ayhan, Z. 2021. Applications of different oxygen scavenging systems as an active packaging to improve freshness and shelf life of sliced bread. *J. Consum. Prot. Food Saf.*, 16(3): 247-259.
 31. Degirmencioglu, N., Göçmen, D., Inkaya, A.N., Aydin, E., Guldas, M., and Gonenc, S. 2011. Influence of modified atmosphere packaging and potassium sorbate on microbiological characteristics of sliced bread. *J. Food Sci. Technol.*, 48(2): 236-241.
 32. Axel, C., Zannini, E., and Arendt, E.K. 2017. Mold spoilage of bread and its biopreservation: A review of current strategies for bread shelf life extension. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 57: 3528-3542.
 33. Umaraw, P., Munekata, P.E.S., Verma, A.K., Barba, F.J.,

- Singh, V.P., Kumar, P., and Lorenzo, J.M. 2020. Edible films/coating with tailored properties for active packaging of meat, fish and derived products. *Trends Food Sci. Technol.*, 98: 10-24.
34. Nekera, K.D., Kuyu, C.G, Tola, Y.B., and Gemechu, A.T. 2023. Chemical, microbial, and sensory characteristics of cow butter as affected by modified atmospheric packaging. *J. Agric. Food Res.*, 14: 1-11.
35. Moon, K.B., Kim, H.K., An, D.S., and Lee, D.S. 2010. Effect of modified atmosphere packaging on preservation of pumpkin rice cake. *Korean J. Food Preserv.*, 17(1): 908-913.
36. Kim, M.R. 2005. Antimicrobial activity of PHB/chitosan films and quality of white bread packaged with the films. *Korean J. Hum. Ecol.*, 14(2): 321-330.
37. Lee, M.H., Kim, M.H., and Lee, Y.S. 2023. Quality changes of 'Baumkuchen' cake with modified atmosphere packaging during storage. *Korean J. Packag. Sci. Tech.*, 29(2): 87-94.

투고: 2025.11.04 / 심사완료: 2025.11.23 / 게재확정: 2025.12.11

수성 그라비아 잉크의 누적 증발량에 따른 pH 및 점도 변화의 연구

임서준¹ · 정지현^{2*} · 정진도³

¹호서대학교 대학원 에너지기후환경융합기술학과

²서울한영대학교 환경스마트기술전공

³호서대학교 환경공학과

Study on pH and Viscosity Changes of Water-based Gravure Inks as a Function of Cumulative Evaporation

Seojun Lim¹, Jihyun Chung^{2*}, and JinDo Chung³

¹Department of Energy-Climate-Environment Convergence Technology, Graduate School, Hoseo University

²Environmental Smart Technology Major, Seoul Hanyeong University

³Department of Environmental Engineering, Hoseo University

Abstract Gravure printing dominates food packaging, yet conventional solvent-borne inks emit VOCs. This study quantifies pH and viscosity drift of water-based gravure inks under open-system evaporation using cumulative evaporation (E%) as a state variable. A base ink (S-A1) and two amine-adjusted inks with the same base formulation were examined: S-B1 with ammonia (bp -33°C) and S-B2 with AMP-95 (bp 163-165°C). Samples (350 g) were evaporated at 40°C/40% RH in identical beakers (6.5 cm i.d.) with 650 rpm stirring, and mass loss was recorded to compute E%. After rapid cooling and temperature control ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$), pH was measured at 0, 30, and 60 s and viscosity at 25°C (120 s, duplicate mean). Stabilization rates in the 30-60 s interval (SR=58.3% and 72.7% at $\epsilon=0.05$) justified using the 60 s pH value. For S-A1, pH decreased quasi-linearly (slope -0.065 pH/%; $r=-0.90$) with a three-stage pattern, while viscosity increased ($\eta=55.59+14.04E$; $r=0.95$) and accelerated beyond $E\approx 3\%$. For S-B1/S-B2, pH followed $\text{pH}=8.97-0.176E$ ($r=-0.94$) and viscosity followed $\eta=65.21+10.33E$ ($r=0.98$), with a similar transition near $E\approx 3\%$. Surface observations indicated aggregation/skin at $E\approx 3\%$ and gelation near $E\approx 5\%$. These results define an E%-based control window and support evaporation-stage correction rules considering amine volatility.

Keywords Water-based gravure ink, Cumulative evaporation (E%), pH stability, Viscosity growth, Amine volatility

서론

그라비아 인쇄는 국내 식품 포장재의 대부분의 비중을 차지한다. 미세 패턴 재현력과 색 재현성이 높아 플라스틱 필름, 알루미늄, 종이 등 여러 사용처로 폭넓게 적용되며 특히 식품포장재로 많이 사용된다. 기존 그라비아 공정 라인에는 MEK, EA, 에탄올 등 유기용매 잉크를 사용해 왔다¹⁾. 건조는 빠르고 잉크 전달은 안정적이지만, VOCs 배출과 작업자 건강 위해, 환경 오염 문제의 문제점이 있었다²⁾. 최

근에는 MEK 저감과 상대적으로 독성이 낮은 용매로의 전환이 진행 중이다. 하지만 점진적 개선만으로는 분명한 한계가 있으며 이 구조적 과제를 풀 대안으로 그라비아 공정의 수성잉크 본격 도입이 필요하다³⁾.

수성잉크의 가장 큰 장점으로서는 주 용제가 물이어서 VOCs 배출을 크게 줄일 수 있다⁴⁾. 인화점이 높아 화재 위험이 낮고, 현장의 냄새 및 환기 부담도 완화된다. 특히 식품 포장재처럼 인체와의 접촉 가능성이 있는 인쇄물에서는 화학적 안정성 측면에서 유해성으로부터 노출을 저감할 필요성이 있다. 이에 따라 현재 중국을 포함한 주요 인쇄 국가에서 그라비아 공정용 수성잉크의 상용화 사례가 보고되고 있으며, 국내 또한 그라비아 수성 기술이 현재 시점에서 높은 상용화 가능성을 보여준다.

*Corresponding Author: Jihyun Chung
Seoul Hanyeong University, Guro-gu, Seoul, Republic of Korea
Tel: +82-2-2669-2459 Fax: +82-2-3282-5463
E-mail: jjh4356@naver.com

유기용매 잉크인 MEK, EA, 에탄올 등은 용해도가 높은 단일상 균질 용액으로써, pH 개념이 없고, 점도 관리가 핵심 변수로 작동한다⁵⁾. 수성잉크는 물을 용제로 한 분산형 체계의 잉크이며, 안료 입자가 현탁되어 있다⁶⁾. 분산 응집을 억제하려면 알칼리 영역에서 표면전하를 지속적으로 유지해야 한다. 따라서 전하 안정성을 위한 pH 제어와 유동 특성 관리를 위한 점도 제어를 동시에 수행해야 하며, 이는 공정관리의 복잡성을 높이는 근본적인 원인이 된다⁶⁾.

그라비아 인쇄공정은 개방형 공정으로써 공정 운용상의 가장 큰 제약 사항이 발생한다. 롤러 및 닥터 블레이드, 담금 용기에서 잉크가 지속적으로 공기와 접촉한다. 그 과정에서 물과 휘발성 아민이 지속적으로 증발하고, 물질 조성은 시간에 따라 변한다. pH와 점도 값 역시 동시에 변동한다. 결국 누적 증발량의 변화를 전제로 pH와 점도를 단계적으로 재조정하는 운전 규칙이 필요하다⁷⁾.

증발 환경에서 수성잉크 물성 변화를 정량화한 자료는 현장 적용의 기초가 될 수 있다. 특히 증발량 변화에 따른 pH 및 점도의 동시 응답을 정량적으로 확인 할 필요성이 있다. 이에 관련 선행연구는 제한적이며, 증발의 변화를 축으로 두 변수를 하나의 관점에서 체계적으로 분석한 보고는 국내외에서 드물다. 더 나아가 잉크에 투입되는 아민 종의 휘발성 차이가 이러한 동시 응답에 미치는 영향을 비교하여 정량한 연구도 아직 확인되지 않는다.

따라서 본 연구는 다음의 과학적·산업적 목표를 설정한다. 누적 증발량에 따른 pH의 정량적 변화 패턴과 60 s 내 안정화 메커니즘을 규명한다. 누적 증발에 수반되는 점도의 비선형 증가 양상과 임계 전환점을 도출한다. 두 물성의 교차 거동을 계량화하여 공정 품질관리 기준을 제시한다. 고 휘발성 아민과 저휘발성 아민의 pH 안정성 차이를 정량 비교하고 기작적 해석을 제공한다^{8,9)}.

본 연구는 정확한 계측 조건과 데이터 처리 방법론을 통해 수성잉크의 증발 중 물성 변화를 체계적으로 규명하고, 그라비아 인쇄 공정에서의 수성잉크 실용화를 위한 과학적 근거를 제공하고자 한다.

실험방법 및 조건

1. 시험 시료

본 연구는 Table 1에 따라 S-A1, S-B1, S-B2의 3개 시료를 사용하였다. S-A1은 국내에서 상용적으로 사용되는 배

합 구성인 바이너(수분산성 수지), 가용성 수지(분산 안정화/레트다운), 안료, 물, 소포제, 습윤제로 구성된 베이스 시료이다. S-B1과 S-B2는 S-A1의 베이스 조성을 그대로 유지한 채, 아민 종만 달리해 초기 pH를 조정한 비교 시료이다. S-B1에는 고휘발성 아민인 암모니아(끓는점 -33°C)⁸⁾를, S-B2에는 저휘발성 아민인 AMP-95(끓는점 $163\text{--}165^{\circ}\text{C}$)⁹⁾를 각각 추가하였다. 실제 수성 그라비아 잉크는 pH 8.5를 중심으로 pH 9.0 범위까지 운용되는 경우가 많으므로, 본 연구는 베이스 조성은 고정하고 아민 2종을 투입해 pH만 정렬하여 비교하였다.

2. 실험 환경조건

사용되는 모든 계측기는 측정 소급성이 확보된 교정된 장치를 사용하였다. 실험 절차는 Fig. 1에 요약하였다. 증발 조건과 측정 조건은 다음과 같이 설정하였다.

2.1. 증발 환경조건

본 연구의 증발 환경은 항온항습 챔버를 이용하여 전 과정 동일 조건($40^{\circ}\text{C}/40\% \text{RH}$)으로 실험하였다.

이하 ‘증발 환경조건’은 $40^{\circ}\text{C}/40\% \text{RH}$ 항온항습 챔버 조건을 의미한다. 시험 용기는 내경 6.5 cm, 내부 높이 13 cm의 원형 비커를 사용하여 노출 표면적을 동일화하였다. 교반 속도는 650 rpm으로 유지하였고, 시료 투입량은 350 g으로 통일하였다.

2.2. 측정 환경조건

2.2.1. 누적 증발량 측정 조건

증발 환경조건 노출 직후 질량을 재측정하여 증발량을 산출하였다. 반복 노출·측정 과정에서 발생하는 시료 손실량은 제외하여 증발에 의한 질량 감소만 반영하였다.

2.2.2. pH 및 점도 측정 조건

pH 안정화 구간을 특정하기 위해 전극 투입 후 0 s, 30 s, 60 s에서 연속 3회 측정하였다^{12,13)}. pH와 점도는 25°C 에서 측정하였다^{10,11)}. 증발 직후 시료를 챔버에서 꺼내 5°C 항온수조에 1차 침지하여 급속 냉각한 뒤, 가열식 교반기를 이용하여 온도를 $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 까지 미세 조정하였다. 점도는 스피들 속도를 조정해 토크가 80%를 초과하지 않도록 설정하고, 120 s 기준으로 동일 조건에서 2회 반복 측정하였다¹⁴⁾.

Table 1. Experimental ink formulations (amine as the single variable)

Component	Water-dispersible resin	Pigment (Blue)	Water	Defoamer	Soluble resin	Wetting agent	Amine (NH ₃)	Amine (AMP-95)
S-A1	20	30	30	0.15	20	0.5	-	-
S-B1	20	30	30	0.15	20	0.5	1.0	-
S-B2	20	30	30	0.15	20	0.5	-	1.0

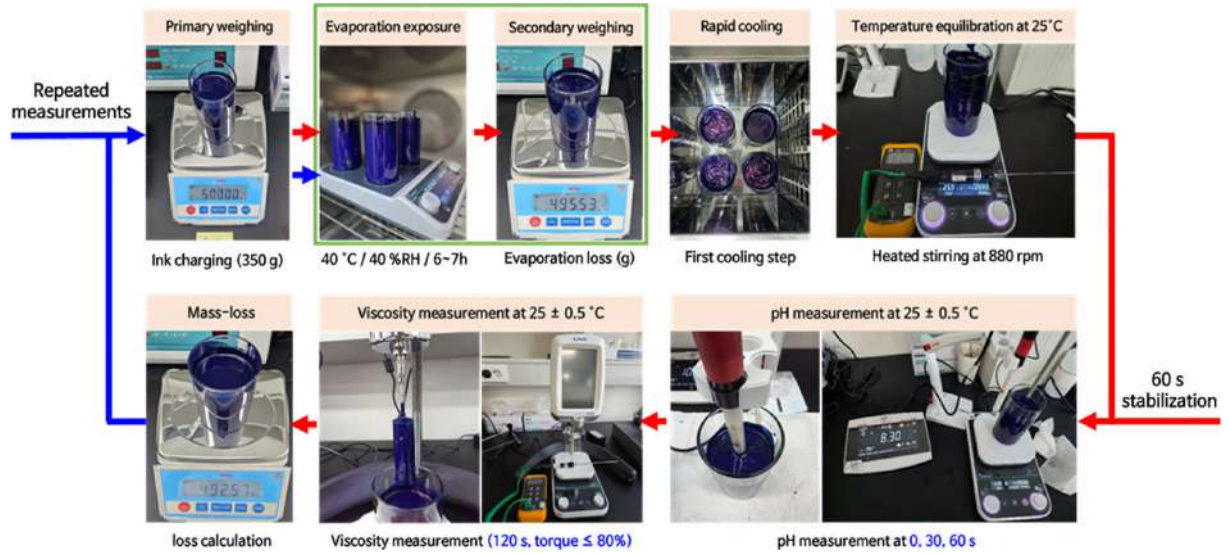


Fig. 1. Post-evaporation conditions and procedures for pH and viscosity measurements.

3. 데이터 처리 및 계산식

3.1. 공통 표기 기호

본 연구에서 사용한 기호는 다음과 같다.

- 시료: j (S-A1, S-B1, S-B2), $j = 1, \dots, J$
- 측정 시점: i , $i = 1, \dots, n$
- 누적 증발량: E_{ij} (단위 %)
- pH: pH_{ij}
- 점도: η_{ij} (mPa·s, 25°C)
- 기준 점도: η_0

3.2. pH 데이터 처리

본 연구는 pH를 0 s, 30 s, 60 s 3번 측정하여 값이 안정 범위로 진입하는 구간의 값을 활용하였다. 식 (1)을 이용해 0 s(i)에서 30 s(j) 구간, 30 s(i)에서 60 s(j) 구간의 변화 크기·방향을 정량화하고, 그 변화가 임계값 $\epsilon = 0.05$ 미만이면 안정으로 간주해 비율을 SR(%)로 산출하였다.

$$SR_{i \rightarrow j}(\epsilon) = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N 1(|\Delta pH_{i \rightarrow j, k}| < \epsilon) \quad (1)$$

3.3. 점도 데이터 처리

점도(η)는 동일 시점에서의 1차·2차 측정값의 산술평균을 대표 값으로 사용하였다.

$$\eta_{rep} = \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} \quad (2)$$

3.4. 증발 기울기 계산식

3.4.1. 평균 정의

$$\bar{E} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_i \quad \bar{pH} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n pH_i \quad \bar{\eta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \eta_i \quad (3)$$

3.4.2. pH에 대한 E의 기울기

$$b_{pH} = \frac{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})(pH_i - \bar{pH})}{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2} \quad (4)$$

$$a_{pH} = \bar{pH} - b_{pH} \bar{E}$$

3.4.3. 점도에 대한 E의 기울기

$$b_{\eta} = \frac{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})(\eta_i - \bar{\eta})}{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2} \quad (5)$$

$$a_{\eta} = \bar{\eta} - b_{\eta} \bar{E}$$

3.5. 상관계수(Pearson r) 계산식

3.5.1. E와 pH의 상관계수

$$r_{E, pH} = \frac{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})(pH_i - \bar{pH})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (pH_i - \bar{pH})^2}} \quad (6)$$

3.5.2. E와 점도의 상관계수

$$r_{E, \eta} = \frac{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})(\eta_i - \bar{\eta})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\eta_i - \bar{\eta})^2}} \quad (7)$$

3.6. 변동계수 CV 계산식

동일 조건에서 복제 시료 $j = 1, \dots, J$, H 값: pH $_j$, 점도 값: η_j

3.6.1. 평균

$$\overline{pH} = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J pH_j \quad (8)$$

$$\overline{\eta} = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \eta_j$$

3.6.2. 표준편차(SD)

$$SD_{pH} = \sqrt{\frac{1}{J-1} \sum_{j=1}^J (pH_j - \overline{pH})^2}$$

$$SD_{\eta} = \sqrt{\frac{1}{J-1} \sum_{j=1}^J (\eta_j - \overline{\eta})^2} \quad (9)$$

3.6.3 변동계수(CV,%)

$$CV_{pH} = \frac{SD_{pH}}{\overline{pH}} \times 100\%$$

$$CV_{\eta} = \frac{SD_{\eta}}{\overline{\eta}} \times 100\% \quad (10)$$

4. 베이스 시료의 증발량 대비 pH 및 점도 변화측정

베이스 시료 S-A1 4개를 증발 환경조건에서 1시간 간격으로 총 6회에 걸쳐 증발량, pH, 점도를 측정하였다. 누적 증발량에 대한 pH 및 점도의 변화를 정량 분석하여 증발과 물성의 상관관계를 평가하였다.

5. 아민 2종 추가 시료의 증발량 대비 pH 및 점도 변화측정

S-A1 베이스 시료에, 각기 다른 아민 2종을 추가한 S-B1, S-B2 2개의 시료를 증발 환경조건에서 2시간 간격으로 총 3회에 걸쳐 증발량, pH, 점도를 측정하였다. S-A1 대비 초기 pH 차이에 따른 산염기 평형 변화와 유변 특성의 상대적 영향을 비교함으로써, 증발 구간별 pH 및 점도의 상관관계를 정량 평가하였다.

6. 누적 증발량에 따른 표면 변화측정

S-A1, S-B1, S-B2의 시료를 증발 환경조건에서 노출시키고, 누적 증발량에 따라 원형 비커의 증발 표면적에 응집 현상, 겔화현상 등 특이 현상이 관찰되면 누적증발량과 pH 및 점도를 기록하였다.

결과 및 고찰

1. 데이터 처리 결과

pH 데이터 처리 결과, 모든 실험의 30~60 s 구간에서 SR값이 58.3% / 72.7%으로 높은 안정화 값이 산출되었다. SR이 높을수록 pH 값의 변동성이 0.05 미만으로 판단된 부분으로써, pH 값의 높은 신뢰성을 갖는다. 결과적으로 pH의 값은 60 s에서 측정된 값을 활용하였다.

점도의 경우, 2회 측정된 평균 값을 그대로 사용하였다.

2회 측정된 데이터의 편차가 측정기기의 측정 오차율 범위보다도 매우 적은 수치에 근접하여 데이터의 신뢰성이 있음이 관찰되었다.

2. 베이스 시료의 증발량 대비 pH 및 점도 변화측정 결과

Fig. 2는 S-A1 시료 4개의 누적 증발량 대비 pH와 점도 변화의 평균 거동을 나타낸다. 이하 (가)-(다)에서는 Fig. 2를 바탕으로 누적 증발량과 pH, 점도, 그리고 pH-점도의 상관관계를 정량적으로 논의한다.

2.1. 누적 증발량과 pH의 상관관계

누적 증발량이 증가할수록 pH는 전체 범위(0-5%)에서 거의 선형적으로 감소하며, 전체 평균 회귀 기울기가 약 -0.065 pH·%와 Pearson $r=-0.90$ 으로 강한 음의 상관으로 나타났다.

세부적으로는 0-2%구간에서 pH가 기울기:-0.138pH·%로 가장 가파르게 감소 한 뒤, 2-3.5% 구간에서는 기울기:-0.012pH·%로써 pH가 8.1-8.2 부근에 머무는 평탄·완충된 구간이 나타나고, 3.5-5.0% 구간에서는 기울기:-0.062pH·%로 다시 완만한 하강구조로 전환되었다. 동일한 4개의 시료 모두 CV가 1.5% 이하로 유지된다는 점은 이 3단 패턴이 재현되는 구조적 경향임을 뒷받침한다.

2.2. 누적 증발량과 점도의 상관관계

점도는 누적 증발량 증가에 따라 전체적으로 선형에 가깝게 상승하며, 평균 Pearson $r=0.95$ 로 강한 양의 상관으로 증가 경향으로 나타났다.

구간별로 보면 0-2%에서 기울기가 8.03 mPa·s·%로 완만한 증가가 나타나고, 2-3%에서는 기울기가 10.96mPa·s·%로써 소폭 커지는 전이 양상이 관찰되었으며, 3-5%에서는 기울기가 22.52 mPa·s·%로 크게 증가하면서 점도 상승이 가속되고 시료 간 산포(CV)도 14%로 확대되었다. 증발이

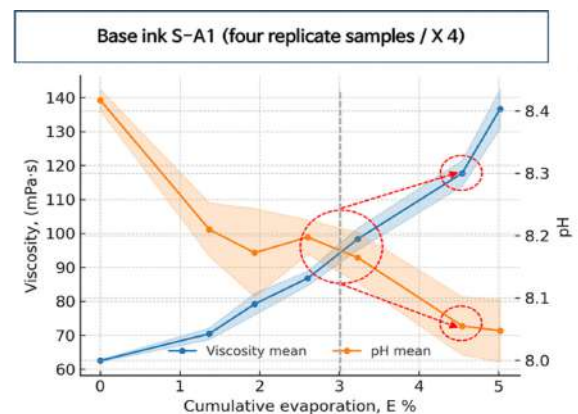


Fig. 2. Correlation between viscosity and pH as a function of cumulative evaporation (E%) for S-A1.

일정 수준을 넘으면 고농축 상태에서 점도 민감도가 커지는 거동이 뚜렷해지는 경향이 관찰되었다.

2.3. pH-점도의 상관관계

누적 증발이 진행될수록 pH는 감소하고 점도는 증가하는 역상관 구조가 일관되게 형성되며, 특히 3%를 경계로 변화 특성이 달라지는 것이 관찰되었다. 3% 미만에서는 pH와 점도 변화 폭이 비교적 제한적이고 변동성도 작아 완만한 관리 영역으로 볼 수 있는 반면, 3% 이상에서는 점도가 급격히 상승하고 변동성도 커져 고점도·고변동성 영역으로 전환되는 것을 확인하였다.

3. 아민 2종 추가 시료의 증발량 대비 pH 및 점도 변화측정 결과

Fig. 3은 S-B1과 S-B2 시료에서 누적 증발량에 따른 pH 및 점도 변화의 평균 거동을 나타낸다. 이하 (가)-(다)에서는 Fig. 3을 바탕으로 누적 증발량과 pH, 점도, 그리고 pH-점도의 상관관계를 정량적으로 논의한다.

3.1. 누적 증발량과 pH의 상관관계

각기 다른 아민을 투입한 pH 9.0 이상의 S-B1과 S-B2 시료조건에서도, 누적 증발량이 증가할수록 pH가 뚜렷하게 감소하는 경향을 보인다. S-B1의 전체 기울기가 -0.190pH·%, Pearson r=-0.93로 관찰되었고, S-B2의 전체 기울기가 -0.165pH·%, Pearson r=-0.99로 기울기 값이 유사하였다. 두 개 시료 모두 CV가 0.24-1.18%로 낮은 수치로 기록됨으로써 아민 조건이 달라도 pH 감소 민감도·재현성이 비슷하게 유지되었다.

구간 별로는 두 시료 평균을 계산하면, 0-2%에서 기울기 -0.347pH·%로 가장 급격히 감소 한 뒤, 2-3.5%에서 기울기가 -0.205pH·%로 다소 완화되는 전이를 거쳐, 3.5-4.6%에서 다시 기울기가 -0.286pH·%로 하강되는 경향이 확인되었으므로 이는, 이전 베이스 시료 실험과 유사한 3단 패턴

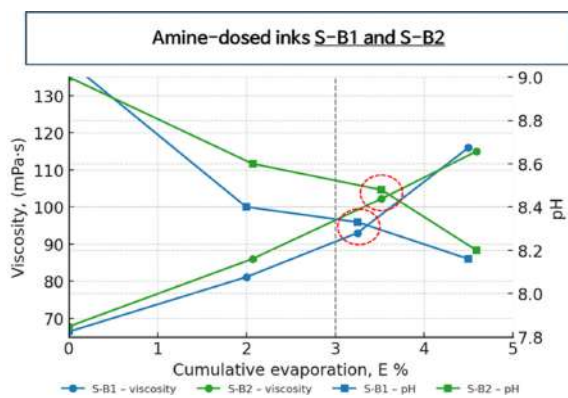


Fig. 3. Correlation between viscosity and pH as a function of cumulative evaporation (E%) for S-B1 and S-B2.

으로 관찰되었다.

3.2. 누적 증발량과 점도의 상관관계

점도는 아민 투입 조건에서도 누적 증발량에 대해 완전한 선형 증가를 보이며, Pearson r=0.95로 강한 양의 상관관계가 확인되었다. 시료별 전체 평균 기울기 역시, S-B1에서 기울기가 10.36 mPa·s·%로 관찰되었으며 S-B2에서 기울기가 10.26 mPa·s·%로 사실상 동일해, 초기 pH와 아민 투입량 차이에도 증발 1%당 점도 상승 민감도가 동일 수준으로 나타났다.

구간별 평균으로는 0-2%에서 기울기가 8.54 mPa·s·%의 완만한 증가 이후, 3-5%에서 기울기가 16.52 mPa·s·%로 약 2배로 커지는 급상승으로 전환되며, CV는 10-13% 수준으로 유지되어 베이스 실험 결과와 동일하게 E% 단일 변수 기반 선형 모델이 점도 보정·제어에 유효하다는 근거가 된다.

3.3. pH-점도의 상관관계

아민 투입계에서도 베이스 시료 실험과 동일하게 역상관 구조가 유지되었다. 특히 E≈3%를 경계로 거동이 달라지는데, 3% 미만에서는 pH와 점도가 비교적 완만하게 함께 이동하며 두 잉크의 차이도 제한적이지만, 3% 이상에서는 pH 변화 폭은 상대적으로 작아지는 반면 점도가 20 mPa·s 안팎으로 빠르게 상승하고 잉크 간 격차 및 곡선 교차가 나타나는 고농축 영역으로 전환되었다. 따라서 아민 보정 조건에서도 3%를 기준으로 pH·점도 허용 범위와 보정 전략을 구간별로 차등 적용하는 접근이 타당하다고 정리된다.

4. 누적 증발량에 따른 표면 변화 측정

Fig. 4를 참조하면, 누적 증발량 3% 지점에서 응집 현상이 관찰되었고, 5% 구간에서는 증발 표면이 겔화 상태로 전이되는 양상이 관찰되었다.

5. 실험 고찰

누적 증발량(E%)이 증가할수록 pH는 감소하고 점도는 증가하는 경향이 반복적으로 관찰되었다. 이러한 pH 감소는 본 잉크가 알칼리 가용형 수지(ASR, 카르복실기 보유), 아크릴 라텍스, 안료, 물에 더해 휘발성 아민을 포함하는 조성이며, 개방계 증발에서 물만 감소하는 것이 아니라 휘발성 염기 성분도 함께 소실되어 용액의 염기성 기여가 약화되기 때문이다¹⁵⁻¹⁷⁾. 이에 따라 pH가 하강하면 Henderson-Hasselbalch 관계에 의해 ASR의 중화도(이온화도, α)가 감소(-COO⁻ 비율감소, -COOH 비율상승)하고, 알칼리 유지 능력과 분산 안정성이 동시에 약화되는 방향으로 평형이 이동한다^{16,18)}.

점도 증가는 우선적으로 증발로 연속상이 감소하면서 고형분 체적분율이 증가해 분산계가 고농축 상태로 이동하기

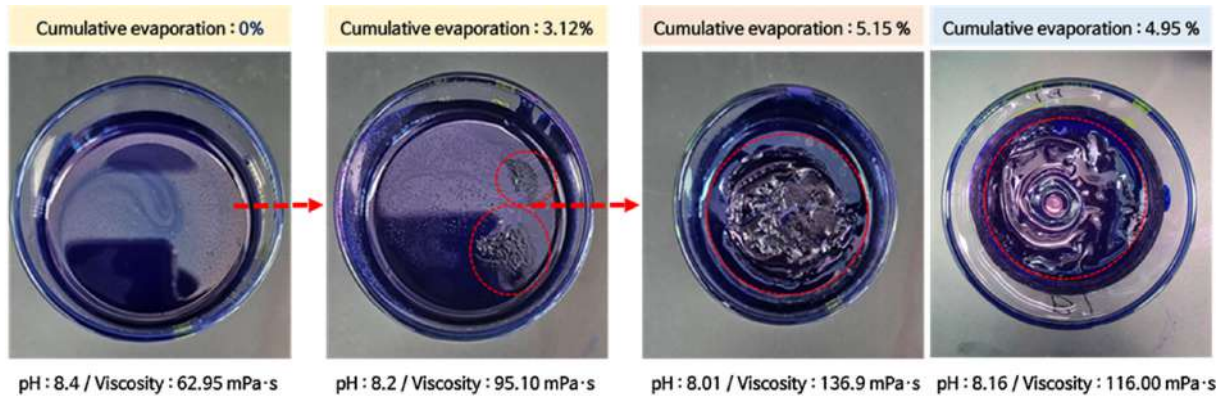


Fig. 4. Surface morphology of the water-based gravure ink as a function of cumulative evaporation (E%), pH, and viscosity.

때문에 발생한다^{15,19}). 여기에 pH 하강과 이온환경 변화가 중첩되면 전하 안정화가 약해져 입자·수지의 플록/네트워킹이 발달하고, 구조 점도가 커져 점도 상승이 가속될 수 있다^{2,4}). 따라서 pH가 점도를 직접 결정한다고 단정하기보다는, pH 변화가 분산 안정성 및 미세구조 변화를 매개하여 점도 거동에 기여하는 간접 연동으로 정리하는 것이 타당하다^{16,18}).

또한 본 실험은 폐계 농축이 아니라 개방계 증발이므로, NH₃와 같은 휘발성 염기 성분의 이탈이 우세한 경우 물 농축으로 [OH⁻]가 증가해 pH가 상승할 것 이라는 단순 가정이 성립하기 어렵고, 오히려 pH 하강이 나타날 수 있다^{16,20,21}). 한편, 본 연구의 누적 증발량은 질량 감소 기반 상대변수이므로 물뿐 아니라 공용제·휘발성 아민 등 모든 휘발 성분의 손실을 포함하며¹⁵), 질량감소만으로 물/아민 손실을 성분별로 분리 정량하기에는 한계가 있다. 따라서 후속 연구에서는 HS-GC, 트랩 포집, 적정 등을 통해 아민 잔류량을 정량하여 pH 변화와의 관계를 추가로 검증할 필요가 있다.

요 약

누적 증발량이 증가할수록 pH는 감소하고 점도는 증가하는 경향이 베이스(S-A1)와 아민 투입계(S-B1/S-B2) 모두에서 반복적으로 확인되었다. 특히 누적증발량 3%를 경계로 3% 미만에서는 변화가 비교적 완만한 반면, 3% 이상에서는 점도 상승이 가속되고 변동성도 커지는 고농축 구간으로 전환되었다. 표면 관찰에서도 3%에서 응집/피막 징후, 5%에서 겔화 전이가 확인되어, 3%를 pH·점도 관리 및 보정 전략을 차등 적용해야 하는 공정 임계점으로 제시한다 이는 누적 증발량 3% 초과 시에 잉크 이송·레벨링이 불안정해져 닥터 스트릭/핀홀, 농도·색 균일도 저하, 망점 번짐 등 인쇄 품질 불량률이 증가되기 때문이다^{22,25}).

pH는 30-60 s 구간에서 안정화가 확인되어 60 s 값을 대표

값으로 사용하였고, 점도는 2회 반복 평균으로 처리하였다.

참고문헌

1. Simseker, O., Kurt, B., Arman, E. 2012. Effects of Different Solvents to Printability in Gravure Printing. *Asian J. Chem.* 24(11): 5253-5256.
2. Kim, K.-R. & Lee, Y.-K. 2020. Volatile content and VOCs emitted from inks used in the printing industry. *J. Odor & Indoor Environ.* 19(2):166-176.
3. Hong, Seok-In. 2025. Trends in eco-friendly printing technology for food packaging. *Food Science & Industry*, 58(1):66-75.
4. U.S. Environmental Protection Agency. 1997. Reducing VOCs in Flexography: A Case Study. U.S. EPA, Washington, DC, USA.
5. Dan, J. 1993. Development Trends of Water-Based Gravure Inks. *Korean J. Packag. Sci. Technol.* 3(1): n.p.
6. Rentzhog, M. 2006. Water-Based Flexographic Printing on Polymer-Coated Boards. Doctoral Thesis, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
7. Lee, D.; Wohlfarth, J. 1999. Water-based gravure printing ink. US Patent 5,972,088.
8. Andre, R.S.; et al. 2022. Recent progress in amine gas sensors for food quality monitoring: Novel architectures for sensing materials and systems. *ACS Sens.* 7(8): 2104-2129.
9. Solvay S.A. 2020. Amine-imino dialcohol neutralizing agents for low volatile compound aqueous organic coating compositions and methods for using same. EP Patent 3242907B1.
10. Anchawale, S., Raghav Rao, M.P., Nerkar, Y. 2020. Optimization of water-based ink formulation: Influence of raw materials and their relative proportions on performance of printing inks. *J. Print Media Technol. Res.* 9(3): 145-161.
11. Salaoru, I., Morris, D., Ware, E., Nama Manjunatha, K. 2024. Influence of Surface Chemical and Topographical Properties on Morphology, Wettability and Surface Coverage of Inkjet-Printed Graphene-Based Materials. *Micromachines* 15(6): 681.
12. ISO. 2013. ISO 976: Rubber and plastics — Polymer dispersions and rubber latices — Determination of pH. ISO,

- Geneva, Switzerland.
13. American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Method 4500-H⁺ B (Electrometric Method). APHA/AWWA/WEF, Washington, DC, USA.
 14. Fernandes, I.J., Aroche, A.F., Schuck, A., et al. 2020. Silver nanoparticle conductive inks: synthesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flexible electrodes. *Sci. Rep.* 10: 8878
 15. Barcelos, G.F.J., Souza, P.D.C. and Cotting, F. 2021. Analysis of drying process of water-based architectural paints. *Orbital: Electron. J. Chem.* 13(1): 1-10.
 16. Hester, R.D. and Squire, D.R., Jr. 1997. Rheology of Waterborne Coatings. *J. Coat. Technol.* 69(864): 109-114.
 17. Wang, T., Canetta, E., Weerakkody, T.G., Keddie, J.L. and Rivas, U. 2009. pH-dependence of the properties of waterborne pressure-sensitive adhesives containing acrylic acid groups. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1(3): 631-639.
 18. Kheirandish, S., Guybaidullin, I., Wohleben, W. and Willenbacher, N. 2008. Shear and elongational flow behavior of acrylic thickener solutions. Part I: Effect of intermolecular aggregation. *Rheol. Acta* 47: 999-1013. (DOI:10.1007/s00397-008-0292-1).
 19. Krieger, I.M. and Dougherty, T.J. 1959. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Trans. Soc. Rheol.* 3: 137-152
 20. National Institute of Standards and Technology (NIST). Ammonia (CAS 7664-41-7), NIST Chemistry WebBook. (accessed 2025-12-15).
 21. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2004. Toxicological Profile for Ammonia—Analytical Methods (Chapter 7). U.S. DHHS.
 22. Gane, P.A.C., Matthews, G.P. and Schoelkopf, J. 2003. Offset ink tack and rheology correlation part 1: ink rheology as a function of concentration. *TAPPI J. Online Exclusive*, June 2003, 2(6).
 23. ASTM International. 1999. Standard terminology relating to print problems. ASTM D6488-99.
 24. Davies, G.R., Hawthorne, G., Bould, D.C. and Claypole, T.C. Automatic viscosity control in gravure printing. *Proceedings/Conference(TAGA)*
 25. Weichmann, A., Sprinzing, T. and Galus, M. 2023. Ink spreading in gravure printing. *Advances in Printing and Media Technology.* 49: 87-98.

투고: 2025.11.12 / 심사완료: 2025.12.01 / 게재확정: 2025.12.23

상용 아미노산 종류별 처리에 따른 '청상추'의 생육 및 수확후 품질 변화: 유공 PE 필름 포장 하 4°C 저장 조건 특성 평가

박기영¹ · 이정수^{2*}

¹공주교육대학교 실과교육과

²농촌진흥청 국립원예특작과학원

Influence of Different Commercial Amino Acid Treatments on the Growth and Postharvest Quality of 'Cheongchima' Leaf Lettuce: Characterization under Perforated Polyethylene (PE) Film Packaging and 4°C Storage Conditions

Ki Young Park¹ and Jung-Soo Lee^{2*}

¹Dept. of Practical Art Education, Gongju National University of Education, Gongju 32578, Korea

²National Institute of Horticultural & Herbal Science, Rural Development Administration, Muan 58545, Korea

Abstract This study investigated the effects of different amino acid-based fertilizers on the growth and postharvest quality of leaf lettuce (*Lactuca sativa* L. cv. 'Cheongchima'). Three formulations were evaluated: a monosodium glutamate (MSG)-based amino acid solution prepared from food-grade crystals, a fermentation by-product-derived commercial liquid fertilizer, and a collagen hydrolysate-based liquid fertilizer containing supplementary nutrients such as nitrogen, potassium, and calcium. Lettuce plants were cultivated under rooftop conditions, and growth characteristics and postharvest parameters were assessed under 4°C refrigerated storage in perforated polyethylene (PE) film packaging for 14 days. Results indicated that the MSG-based amino acid solution slightly delayed leaf yellowing and maintained chlorophyll content (SPAD values) during storage under perforated PE film packaging, although its effect on fresh weight accumulation was limited. The fertilizer derived from fermentation by-products exhibited the lowest growth and chlorophyll levels, likely due to residual salts or organic acids that inhibited early growth. In contrast, the collagen hydrolysate-based fertilizer promoted vigorous vegetative development and produced the highest fresh weight and SPAD values during both cultivation and storage. Across all treatments, the effectiveness of amino acid fertilizers varied depending on raw material composition and processing methods. The MSG-derived formulation showed potential for practical use in leafy vegetable production, but yield enhancement may require combined application with mineral nutrients. Meanwhile, complex nutrient formulations such as the collagen hydrolysate fertilizer were more effective in improving both growth performance and postharvest quality. These findings demonstrate that amino acid fertilizers can serve as promising biostimulant resources for sustainable and resource-circulating agriculture, while also highlighting the potential of food-grade MSG as an alternative agricultural input.

Keywords Amino acid fertilizer, *Lactuca sativa*, Packaging, Perforated polyethylene film, Postharvest quality, Sustainable agriculture, Visual quality

서 론

*Corresponding Author: Jung-Soo Lee
National Institute of Horticultural & Herbal Science, Rural Development Administration, Muan 58545, Korea
Tel: +061-450-7405
E-mail: ljs808@korea.kr

아미노산은 단백질을 구성하는 기본 단위로, 식물 성장과 대사 조절에 핵심적인 역할을 하는 물질이다^{1,2,3}. 근래 농업 분야에서는 아미노산 기반 액상비료(liquid amino acid

fertilizers)가 새로운 biostimulant로 주목받고 있다^{4,5)}. 아미노산 제제는 동·식물 유래 자원을 가수분해하거나 발효 과정을 통해 얻은 아미노산 및 펩타이드 성분을 포함하며, 작물에 직접 공급될 경우 광합성 촉진, 양분 흡수 증진, 생리적 스트레스 완화, 항산화 물질 증가, 품질 향상 등에 기여할 수 있다고 알려져 있다^{6,7,8)}. 아미노산 제제의 비료는 질소(N) 및 칼슘(Ca)과 같은 요소를 함께 함유하는 경우가 많아, 생육 증진뿐만 아니라 저장성과 품질 안정성에도 긍정적 효과를 미칠 수 있다^{9,10)}. 일부 연구에서는 아미노산 제제 처리 시 작물의 엽록소 함량, 항산화 활성, 무기 영양소 축적이 유의적으로 증가한다고 보고하였다^{7,11)}. 그러나 아미노산 제제의 효과는 원료의 종류와 제조 공정에 따라 상이할 수 있으며, 발효 부산물을 활용한 액비의 경우 정제가 불충분하면 엽류나 유기산 등 불순물이 잔존하여 초기 생육을 저해할 가능성도 지적된 바 있다¹¹⁾. 정제 과정을 거치지 않은 발효 액비를 사용할 경우 초기 생장이 억제된다고 보고가 있으나, 불순물을 제거한 발효 부산물 내 잠재적 유해 성분이 제거될 경우 아미노산 제제로 생육이 개선된다고 하였다^{12,13)}. 아미노산 계열 제제는 질소 비료의 대안으로서도 관심을 받고 있는데, 발효 아미노산 용액을 옥수수에 처리했을 때, 식물의 키, 줄기 직경, 엽수 및 생체중이 대조구 대비 2.5~3배 이상 증가했다고 보고되었다¹⁴⁾. 아미노산 제제는 저비용·고효율의 녹색 비료 자원으로 활용 가능성이 제기되고 있으며, 쌀, 밀 등 주요 식량작물뿐 아니라 원예작물에서도 응용 가능성이 보고되고 있다^{8,16)}. 상추는 재배 기간이 짧고 수확후 품질 저하가 빠른 대표적 엽채류로서¹⁶⁾, 농림축산식품부에 따르면 엽채류의 재배면적 47,403 ha 중에 상추는 4번째인 4,096 ha를 점유하고 있다¹⁸⁾. 한국농촌경제연구원의 식품소비 형태와 농소모 보고에 따르면, 상추와 같은 원예작물의 신선 채소류는 자급 소비 증가¹⁹⁾와 도시농업으로 텃밭 생산이 확산^{19,20)}이 되고 있으며, 소비 형태는 친환경 또는 유기농업 채소에 대한 관심이 급증²¹⁾하고 있어, 화학비료의 소비를 줄일 수 있는 아미노산 제제의 효과를 검증하기에 적합한 작물이다. ‘청상추’는 국내 상추 중에서 이용이 많은 품종으로, 생육량뿐 아니라 잎의 색택과 수확후 저장성 유지가 상품성 확보에 중요한 요인으로 작용한다²²⁾. 아미노산 제제가 상추(*Lactuca sativa* L.)의 생육 및 수확후 품질 유지에 어떠한 영향을 미치는지 확인을 통해 원예작물의 처리 가능성을 탐색할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 ‘청상추’를 대상으로 시판 아미노산 제제를 이용하여 생육 촉진 효과와 저장 중 품질 유지 효과를 객관적으로 평가하고자 하였다. Lee 등¹⁶⁾과 Lee 등²²⁾은 상추같이 저장 온도에 민감한 엽채류는 20°C 저장 시 품질 저하가 급격히 진행되어 포장 처리 간 차이가 거의 나타나지 않는다고 하였으나, 저온 저장에서 포장을 하면, 저장 기간이 연장되면서 수확전 요인에 따른 처리 효과를 명확

하게 구분할 수 있다고 하였다. 본 연구를 통하여 원예작물 재배에서의 아미노산 처리의 실용화 가능성을 검증하고, 나아가서 재배 중 아미노산 처리가 수확후 저온 포장 조건에서도 작물의 품질 개선과 저장성 개선에 효과적인지를 검증하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 공시 재료 및 재배 조건

본 실험은 2025년 3월부터 5월까지 수행되었으며, 공시 재료로 상추(*Lactuca sativa* L.) 품종인 ‘청상추(Kwonong Seed Co., Ltd., Chungju, Korea)’를 사용하였다. 실험에 사용된 ‘청상추’ 육묘는 인근 종묘상에서 구입하였고 3월 24일에 최종 옥상 텃밭 상자에 정식하였다. 재배 용기는 가로 589 mm × 세로 395 mm × 높이 205 mm 크기의 플라스틱 상자(채소재배상자 2호, ㈜남영플라스틱, 서울, 한국)를 사용하였고, 각 상자에 동일 품종 ‘청상추’ 3주씩 식재하여 하나의 상자를 하나의 처리 반복구로 간주하였다. 재배 기질은 상업용 원예용 상토(넘버원상토, ㈜참그로, 홍성, 한국)를 사용하였으며, 주요 성분은 코코피트 60%, 피트모스 14%, 버미큘라이트 5%, 펄라이트 13%, 제오라이트 2.8%, 펄프 5% 등의 혼합 토양이다. 해당 상토에는 초기 기비로 완효성 비료 성분(질소·인·칼륨 등)이 소량 포함되어 있어 정식 초반 생육을 보조하였으며, 이후 생육 기간 동안 추가 비료는 시비하지 않았다. 재배는 비가림 시설이 설치된 옥상 텃밭 환경에서 이루어졌고 광 조건은 자연광에 따랐다. 관수는 토양 표층이 마를 때 수돗물로 충분히 주어 수분 스트레스를 최소화하였다. 실험 기간(3~5월) 동안 옥외 평균 기온은 약 15~20°C 범위였으며 상추 생육에 비교적 적합한 온도가 유지되었다.

2. 실험 처리 및 방법

본 연구에서는 상추의 아미노산 제제의 4개의 처리로 생육 특성을 비교하였다(Table 1). 대조구(Control)는 증류수를 엽면 살포한 처리로, 외부 영양물질을 공급하지 않은 조건에서의 생육을 파악하기 위한 기준으로 삼았다. Treatment A의 MSG 기반 아미노산 처리는 대상(주)의 식품용 미원(L-글루탐산나트륨 97.3%, 5'-리보뉴클레오티드나트륨 2.7%; Daesang Co., Seoul, Korea)을 증류수에 용해하여 사용하였다. Treatment A 제품의 주요 유효성분은 L-glutamic acid (C₅H₉NO₄, 99% 이상 순도)이며, 총 질소 함량은 약 8.2%에 달하는 것이었다. Treatment B는 곡물 발효 부산물 유래한 아미노산 액상비료(메가에너지G, ㈜대유, 서울, 한국)로 총 질소 8%, 유리 아미노산 12% 이상, 총 유기탄소 20%, pH 6.5 수준이며, 주요 아미노산은 alanine, leucine, aspartic acid, glycine 등으로 해당 제품은 곡물 발효 부산

Table 1. Composition and characteristics of amino-acid-based fertilizer treatments

Treatment	Treatment description	Major components and characteristics
Control	Distilled water, foliar spray	No nutrient supplementation; baseline control
Treatment A	MSG-based solution (L-glutamic acid), applied by foliar spray and drench	L-glutamic acid-based single amino-acid formulation; approx. 8.2% total nitrogen
Treatment B	Amino-acid liquid fertilizer derived from cereal-based fermentation by-products	≥12% free amino acids; 20% total organic carbon; may contain residual salts and organic acids
Treatment C	Collagen hydrolysate-based liquid fertilizer	Rich in proline, hydroxyproline, and glycine; contains 9% N, 2% water-soluble K, and 9% water-soluble Ca

물(맥아, 옥수수 글루텐 등)을 원료로 제조되었다. Treatment C는 국내 제조 콜라겐 가수분해물 기반 아미노산 액상비료(면역력, ㈜조비, 서울, 한국)는 질소 9%, 수용성 칼륨 2%, 수용성 칼슘 9%를 포함하며, 주요 아미노산은 proline, hydroxyproline, glycine으로 구성되어 있으며, 동물성 콜라겐 단백질을 효소 가수분해하여 제조된 액상 복합비료로서, 아미노산 질소 외에도 미량 무기양분(Ca, K, Mg 등)을 함유하고 있다. 아미노산 제제의 처리는 제조사의 권장 희석 배율을 고려하여 유효성분 기준 1,000 ppm 농도의 수용액으로 조제하였다. 모든 처리는 동일한 농도, 처리 시기, 처리 횟수 및 방법을 적용하였으며, 차이는 사용된 아미노산 제제의 종류에 한하였다. 처리 방법은 엽면 살포와 관주를 병행하여 실시하였으며, 분무기를 이용해 식물체 지상부(잎과 성장점)에 고르게 분사하고, 1주당 약 5 mL의 용액이 잎에 충분히 묻도록 처리하였다. 처리는 정식 후 활착이 완료된 시점부터 7일 간격으로 총 3회(1차: 3월 31일, 2차: 4월 7일, 3차: 4월 15일) 실시하였다. 처리 기간 동안 모든 처리구는 동일한 관수량과 생육 환경을 유지하였으며, 처리 용액 외 별도의 추가 시비는 실시하지 않았다.

3. 조사 항목 및 방법

생육 조사는 아미노산 처리 4주차에 해당하는 수확기인 5월 13일에 조사를 실시하였다. 생육조사 시에는 각 처리구 ‘청상추’에 대하여 엽수(주당 엽수), 엽장(가장 큰 엽의 길이, cm), 엽폭(가장 큰 엽의 폭, cm), 초폭(지상부 관목 직경, cm), 초고(지상부 높이, cm)를 농촌진흥청 농사시험연구조사기준²³⁾에 따라 측정하였다. SPAD값(상대적인 엽록소 농도)은 휴대용 엽록소 측정기(SPAD-502, Konica Minolta, Tokyo, Japan)를 이용하여 중심부 어린잎을 측정하였고, 색차계(Chroma Meter CR-400, Konica Minolta, Tokyo, Japan)를 통해 일부 시료의 엽 색깔 Lab(명도와 색상) 값을 측정하였다. 수확 시 생육조사에서는 생육조사 항목들(엽수, 엽장, 엽폭, 초폭, 초고 등)에 더해 지상부 전체 생체중을 측정하였다. 생체중은 뿌리를 제외한 지상부 전체를 수확하여 전자저울로 계량하였다.

저장성 조사는 수확된 상추는 처리구별로 3반복으로 육공의 폴리에틸렌(Perforated polyethylene (PE) film, thickness:

0.03 mm, perforation: 4 holes; $\Phi=0.5$ cm) 봉투에 밀봉하여 냉장 조건(4°C)에서 14일간 저장하였다. 포장 후 저장 단계에서 품질 유지와 중량감소 등의 품질 변화를 관찰하기 위해 포장 후 저장 7일째와 14일째에 각각 봉투를 개봉하여 시료를 조사하였다. 생체중량 감소율은 포장 후 각 시료의 0일차(수확 직후)를 기준으로 하여, 저장 7일 및 14일 경과 후 개체의 중량을 동일 저울로 측정하여 초기 대비 백분율을 계산하였다. 저장 기간 중 ‘청상추’의 외관의 품질 평가는 5점 척도를 사용하였는데, 기준은 5점(우수), 4점(양호), 3점(보통), 2점(불량), 1점(매우 불량)으로 구분하였으며, 포장 상태에서 저장 중 외관의 품질 평가는 부패 발생 여부, 엽의 위조(wilting) 및 변색 등 외관 품질 변화를 육안으로 RDA 조사기준²³⁾에 따라 관찰하였다. SPAD값은 저장 기간 동안 같은 개체의 엽을 완전히 전개된 바깥쪽 잎을 선정하여 잎의 중앙에 위치한 중륵을 제외하고, 광합성 활성이 가장 높은 녹색의 엽신(Lamina) 부분만을 반복 측정하여 경과일에 따라 감소 정도를 측정하였다.

4. 데이터 분석

실험 설계와 분석은 처리구별 3반복의 완전임의배치법으로 하였다. 하나의 재배상자를 한 반복구로 보고, 상자 간 배치는 무작위로 배열하여 주변 환경 영향을 균일화하였다. 통계분석 시 생육 및 저장성 데이터의 기본 단위는 상자당 3개 개체의 평균값을 사용하였다. 생육 및 저장성 관련 측정 데이터 처리구 간 차이를 검정하기 위해 SAS 통계 소프트웨어(Version 9.2, SAS Inc., Cary, USA)를 활용하였다. 처리구를 고정효과로 한 일원배치 분산분석(ANOVA)을 수행하고, 처리 효과가 유의한 경우 5% 유의수준에서 Duncan의 다중범위검정으로 처리구 간 평균을 비교하였다.

결과 및 고찰

1. 생육

시판 아미노산 처리는 제제의 종류에 따라 ‘청상추’ 생육 및 엽색 등의 반응이 달리 보였다. Table 2에 ‘청상추’ 생육에서 아미노산에 따라 초장·초폭·생체중 등 생육 지표가 향상 또는 저하되는 경향을 보였다. 시판 아미노산 제제의

Table 2. Growth and leaf color characteristics of lettuce as affected by different amino acid treatments

	Plant height (cm)	Plant width (cm)	Fresh weight (g)	Number of leaves (ea/plant)	Leaf length (cm)	Leaf width (cm)	Lab			Hue angle (O)	SPAD
							L	*a	*b		
Control	13.9±0.9a ^z	20.8±2.7a	31.7±3.2a	11.3±1.5a	15.7±1.2a	8.3±1.3a	45.0±1.9ab	-18.5±0.3a	26.8±0.3b	124.7±0.4a	32.0±1.7a
Treatment A	14.3±0.8a	18.4±3.2a	26.2±3.9ab	10.0±1.0a	14.7±1.5a	8.6±0.1a	45.5±1.3ab	-19.7±1.0a	29.9±2.0b	123.4±0.7ab	32.5±2.9a
Treatment B	11.4±0.9b	15.2±2.8b	16.3±4.4b	9.7±0.6a	11.3±0.8b	5.9±1.3b	47.4±1.6a	-20.6±1.1a	35.4±2.5a	122.8±0.8ab	26.0±0.9b
Treatment C	13.6±1.0a	20.0±2.4a	33.1±9.9a	11.3±2.3a	14.9±1.1a	8.6±0.8a	42.5±2.0b	-18.4±2.2a	28.7±3.7b	120.2±3.4b	32.0±2.0a

^zMeans with the same letter(s) within a column in each treatment are not significantly different at $p \leq 0.05$ according to Duncan's multiple range test.

조성 및 원료 특성에 따라 작물의 생리적 반응이 다르게 발현될 수 있는 것을 확인 할 수 있었다. Table 2에서 ‘청상추’에 대한 아미노산 종류에 따른 처리 효과를 보면, 초장은 처리 간에 유의적인 차이를 보여서 Control, Treatment A 및 Treatment C는 서로 유사한 수준을 나타내는 반면에, Treatment B는 이들 처리에 비해 초장이 유의적으로 낮은 값을 보였다. 초장에서 Treatment A가 14.3 cm, Control이 13.9 cm, Treatment C가 13.6 cm이었으며, Treatment B가 11.4 cm로 나타나서 Treatment A에서 다소 큰 경향을 보였고 Treatment B는 짧았다. 초폭은 Control에 비해 Treatment C와 Treatment A는 큰 차이를 보이지 않은 유의 수준을 보인 반면에 Treatment B는 Control에 비해 초폭이 감소하여 생육이 부진하게 나타났다. 초폭은 Control이 20.8 cm, Treatment C가 20.0 cm, Treatment A가 18.4 cm, Treatment B가 15.2 cm으로 나타나, Control에서 가장 넓었으며 Treatment B에서 좁았다. 생체중은 각 처리 간 작물의 생체중이 유의차이를 나타내서($p < 0.05$), Treatment C는 Control과 더불어 높은 수준의 생체중을 보였으며, Treatment A의 생체중은 중간 수준으로 Control 처리와 비교했을 때 유의적인 차이를 보이지는 않았으나 Treatment B는 모든 다른 처리와 비교하여 유의적으로 낮은 생체중을 나타냈다. 생체중을 처리 간 비교 했을 때 Treatment C가 33.1 g, Control이 31.7 g, Treatment A가 26.2 g, Treatment B가 16.3 g으로 Treatment C > Control > Treatment A > Treatment B 순이었다. 아미노산 처리는 초장·초폭과 생체중에서 Control에 비해 Treatment C나 Treatment A가 비슷하거나 더 좋은 것으로 나타났으나, Treatment B는 상대적으로 생육이 낮은 경향을 보였다. Table 2에서 아미노산 처리는 모든 처리에서 동일한 효과를 보이지 않았지만, ‘청상추’의 엽폭 확대와 생체중 증가에 Treatment C 처리가 유리한 영향을 미쳐서, 성장 활성화에 효과적인 것으로 보였다. Treatment A는 비슷한 수준, Treatment B는 상대적으로 낮은 생육을 보여 처리의 효과가 아미노산의 종류에 따라 상이하게 나타날 수 있는 것을 확인 할 수 있었다. Khan 등²⁵⁾는 아미노산 별로 상추에 처리했을 때, 뿌리의 성장에 영향을 주어 생육과 생산량을 늘린다고 하였는데, Henderson 등⁴⁾이 아미노산 제제는 엽록소 합성을 촉진시켜

나 광합성 II의 전자 전달을 개선해서 광합성 효율을 높이고, 항산화 물질 합성을 늘려 산화 스트레스로부터 식물을 보호하기 때문이라 하였다. Khan 등²⁵⁾는 아미노산 종류에 따라 생체 자극 촉진과 생육 증가 효과를 높이며, 작물 재배 효율을 높이는데 기여할 수 있다고 하였다. Treatment A에 이용한 L-글루탐산은 식물의 필수 아미노산 생합성에 관여하는 전구체로서 식물 성장과 발달에 중요한 역할을 하며, 스트레스 완화 효과를 지닌 생물자극제(biostimulant)로 알려져 있으며, 글루탐산의 처리는 비생물적 스트레스 조건에서 배추의 성장과 수확량을 유지하기 위한 재배적으로 적용 가능한 화학적 처리 방법으로, 저온 스트레스 시 광합성 조절과 항산화효소 활성을 증가시켜 저온으로 인한 생리학적 손상을 완화시킬 수 있다고 알려져 있다²⁶⁾. 발효 유래 아미노산 제제는 다양한 아미노산을 공급함으로써 식물에 이용 가능한 유기 질소원을 제공하고, 작물의 효소 활성과 물질대사를 촉진하여 광합성 색소 합성에도 기여할 수 있어서^{27,28)}, Treatment A에서 글루탐산 공급을 통해 상추의 성장 촉진과 생리 활성 증진 효과를 확인할 수 있었다. 발효 유래 아미노산 제제는 다양한 아미노산을 공급함으로써 식물에 이용 가능한 유기 질소원을 제공하고, 작물의 효소 활성과 물질대사를 촉진하여 광합성 색소 합성에도 기여할 수 있다고 알려져 있는데²⁸⁾, 글리신과 글루탐산 계열 아미노산은 미네랄을 킬레이트화하여 미량원소의 흡수를 촉진하고 식물 세포 내로의 이동을 용이하게 만드는 것으로 회자되고 있다²⁹⁾. Treatment B는 작물의 영양소 이용 효율을 높이고 생육 활력을 증진시킬 수 있어서, 다중 아미노산 혼합 공급을 통한 상추의 성장 촉진 효과와 양분 이용 개선 효과를 파악할 수 있었다. Treatment C와 같은 콜라겐 유래 아미노산인 프롤린과 하이드록시프롤린은 식물 세포 내에서 삼투조절과 막 안정화에 기여하는 것으로, 외부 공급 시 가뭄이나 염류 등의 스트레스 하에서 성장을 유지하고 광합성 효율 저하를 방지하는 효과가 보고되었다²⁹⁾. 글리신은 엽록소 생합성 경로에 관여하는 아미노산으로 충분한 공급 시 엽록소 함량 및 광합성 능력 향상에 도움을 줄 수 있으며²⁸⁾, Treatment C 비료에 함유된 칼슘(Ca)은 식물 세포벽을 강화하여 잎의 조직 강도를 높이고 저장성을 향상시키는 한편, 식물의 병해 저항성과 연관된 2차 신호전달 물질

로 작용하여 작물의 면역 반응을 증진시킬 수 있을 것으로 보인다²⁹⁾. 아미노산과 결합된 형태로 칼슘을 공급하면 칼슘이 다른 이온들과의 침전을 방지하면서 흡수율을 높일 수 있고, 흡수된 칼슘은 식물체 내에서 세포벽 구성과 방어반응에 적극 활용되어 작물의 내병성과 생육 활력을 높이는 데 기여할 수 있을 것으로 판단하였다²⁹⁾. 아미노산 처리가 ‘청상추’ 생육에 긍정적 영향을 줄 수 있으나, 효과는 아미노산 종류에 따라 달라짐을 확인할 수 있었다. Treatment C는 생육 촉진 효과가 있었던 반면에 Treatment B는 오히려 억제 효과를 보여 아미노산의 선택적 적용이 필요함을 시사하는 것으로 나타났다. Treatment B는 모든 생육 지표가 가장 저조하게 나타나는 원인을 밝혀야 할 과제로 남았다. 해당 액비는 발효 공정의 부산물을 원료로 만든 비료로서 유기산이나 염류 함량이 높고, 질소 형태도 아미노산태 외에 암모니아태 또는 질산태 질소가 상당 비율 포함되었을 가능성이 있다. 따라서 본 연구에서 1,000 ppm 희석액으로 엽면 살포한 농도 자체가 어린 상추에는 약한 염해 (salt injury) 또는 약해(藥害)를 유발하여 초기 생장이 위축되었을 수 있을 것으로 보여서^{8,17)}, 작물의 생육단계에 따른 농도에 대한 고려가 필요 할 것으로 보였다. 발효 부산물 액비에는 식물이 곧바로 흡수하기 어려운 고분자 유기물이 다량 포함되어 있을 수 있는데, 단기간 재배에서는 이들이 토양 미생물에 의해 분해되는 과정에서 일시적으로 질소 이용을 지연시키거나 토양 산소를 소모하여 뿌리 활력을 저해했을 가능성도 고려된다¹⁵⁾. Pasković 등¹³⁾와 López-Rubio 등¹²⁾의 연구에서도 여과 등 정제를 거치지 않은 발효 액비를 작물에 사용하면 초기 생장이 억제되지만, 불순물을 제거하여 처리하면 생육이 개선된다고 보고하였다. 이러한 문헌을 참고할 때, 본 실험의 Treatment B 액비도 희석 배수를 더 높이거나 시비 방법을 달리하면 부정적 영향을 완화할 여지가 있다. 추후 토양 관주 활용이나 보다 낮은 농도 처리 등의 보완 실험을 통해 해당 액비의 적정 활용 조건을 규명할 필요가 있다. 이와는 상반되게 Treatment C는 생육 지표상 전반적으로 양호한 효과를 보였다. 비록 일부 측정 항목에서 Control과 대비하여 통계적으로 유의한 증가는 아니었으나, 엽수와 생체중이 증가하는 경향을 보였다. 사용한 시판 아미노산 제제인 Treatment C는 아미노산 제제 외에도 질소, 칼슘(Ca), 칼륨(K) 등 상추 생장에 필요한 다량 양분이 함께 함유되어 있어서, 보다 종합적인 영양 공급 효과를 발휘한 것으로 판단된다³⁰⁾. 칼슘은 상추에서 팁번(tipburn)과 같은 생리장해를 억제하고 세포 구조를 강화하여 결과적으로 수량과 품질을 높일 수 있는 중요한 요소로 알려져 있다. 수확전 칼슘 시비가 저장 중 상추 품질 유지에 긍정적 효과를 준다는 선행 연구도 보고된 바 있다⁹⁾. 아울러 Treatment B 액비의 원료인 콜라겐 가수분해물에는 프롤린, 하이드록시프롤린, 글리신 등 식물 세포벽 구성과

조직 발달에 관여하는 아미노산들이 풍부하여 세포분열과 신장 생장에 기여할 가능성이 있을 것으로 기대하였다. 그러나 Treatment B 처리는 초장이나 초폭과 같은 생육지표가 낮아 발효 부산물의 특성에 따른 부정적 영향으로 판단된다. 그러나 상추에 아미노산 복합제를 엽면 살포했을 때 식물체 내 항산화물질 함량이 증가하고 품질이 개선되었다는 선행 연구도 보고된 바 있으며^{5,7,11)}, NFT 수경재배 상추에 아미노산 엽면시비제를 처리했을 때 신선중량이 25-39%, 엽수가 19-23% 증대되었고¹¹⁾, 엽 내의 질소·칼륨 등 무기영양소 함량과 총 페놀 및 항산화 활성까지 유의하게 향상되었다고 보고되었다⁷⁾. 원예작물은 생육기에 양질의 영양 공급을 받은 아미노산 처리를 통해 저장 중 품질 안정성 측면에서도 이점을 가질 수 있을 것으로 보였다.

엽수를 비롯한 엽 특징에서 아미노산 처리에 따른 처리간의 유의차가 없었는데, 아미노산 처리에 따른 엽수는 Treatment C와 Control이 11.3매로 많았으며 Treatment A가 10.0매, Treatment B가 9.7매이었다. 엽장은 처리 간에 유의한 차이가 나타내서, Control, Treatment A, Treatment C는 비슷한 수준을 보였으나, Treatment B는 이들보다 짧아서, Control이 15.7 cm로 가장 길었고 Treatment A가 14.7 cm, Treatment C가 14.9 cm로 비슷한 수준을 보였으며, Treatment B는 11.3 cm로 짧았다. 엽폭은 Control, Treatment A, Treatment C가 비슷한 수준을 보인 반면에 Treatment B는 이들보다 유의적으로 작았다. 엽폭은 Treatment A와 Treatment C가 8.6 cm으로 넓었고, Control이 8.3 cm였으며, Treatment B는 5.9 cm로 가장 좁았다. 엽수, 엽장 및 엽폭은 처리에 따른 다른 경향을 보여서, Table 2에서 엽수·엽장·엽폭에서 Control, Treatment A, Treatment C가 유사한 수준을 유지하였으나, Treatment B는 다른 처리구보다 엽 생육 특성이 저하되는 양상을 나타냈다. 아미노산 처리 조건에 따라 상추의 엽장과 엽폭에서 차이를 유발할 수 있으며, Treatment B처리는 생육이 더딘 것으로 나타났다. 아미노산 처리는 엽과 관계된 생육에 뚜렷한 증진 효과를 확인 할 수는 없었지만, Control과 비교했을 때 안정적인 생육을 유지하는 수준을 보였다. Hebe 등³¹⁾과 Salinas 등³²⁾은 아미노산의 처리가 생장과 품질에 긍정적인 영향을 주어서, 엽수, 엽장 및 엽폭의 증가를 가져온다고 하였다. 아미노산 처리는 ‘청상추’의 엽수·엽장·엽폭에 긍정적 영향을 줄 수 있으나, 효과는 아미노산 종류에 따라 다른 것으로 나타났다.

농산물에서 색상 측정은 소비자 선호 및 품질 판단의 지표로 농산물의 외관, 특히 색은 소비자가 품질을 직관적으로 평가하는 가장 중요한 요인 중 하나로, 상품성에 직접적으로 영향을 주는 것으로 농식품을 비롯한 식품에서 CIE L*a*b*와 같은 표준화된 색 공간을 활용하면 실험 간, 연구 간 비교가 가능하고 국제적으로 통용될 수 있다³³⁾. 엽장

의 색상에서 L값은 처리 간에 유의한 차이가 나타나 Treatment B가 가장 높았으며, Treatment C는 낮은 경향을 보였고, Control과 Treatment A는 이들 중간 수준을 보였다. 엽색의 L*값에서 Treatment B가 47.4이고, Control은 45.0, Treatment A는 45.5, Treatment C는 42.5이었다. a* 값은 유의차이가 없었는데, Treatment B가 -20.6이었고, Treatment A가 -19.7, Control이 -18.5, Treatment C가 -18.4로 나타났다. b* 값은 Treatment B에서 가장 높았으며, Control, Treatment A, Treatment C는 이보다 낮아서, Treatment B가 35.4이고, Treatment A가 29.9, Treatment C가 28.7, Control이 26.8이었다. ‘청상추’의 아미노산 처리에 의해 Hue angle 값에 유의적인 영향을 주었고, Control과 Treatment C 사이에서 뚜렷한 차이가 확인할 수 있었으나, 다른 아미노산 처리는 Control과의 유의적 차이를 확인할 수 없었다. Hue angle은 Control이 124.7로 높았으며, Treatment A가 123.4, Treatment B가 122.8, Treatment C가 120.2 순으로 나타났다. SPAD는 Control, Treatment A, Treatment C가 비슷한 수준을 보였으며, Treatment B는 이들보다 유의적으로 낮았다. SPAD 수치는 Control이 32.0, Treatment A가 32.5, Treatment C가 32.0로 비슷한 수준을 보였으며, Treatment B는 26.0이었다. 엽색 특성 중 L*, a*, b* 값 및 SPAD는 처리에 따른 다른 경향을 보여, Table 2에서 Treatment B는 L* 값과 b* 값에서 다른 처리구보다 높은 경향을 보였으며, SPAD에서는 값이 낮은 경향을 나타냈다. 아미노산 처리에 따른 엽의 SPAD 값에서 Control, Treatment A, Treatment C가 유사한 수준을 보인 반면에 Hue angle은 Control, Treatment A, Treatment B가 유사한 수준을 유지하였다. ‘청상추’의 아미노산 처리는 엽색(L*, a*, b*)과 SPAD, Hue angle에서 다소 영향을 주었으며, 대부분 처리에서는 비슷한 수준을 보였으나 Treatment B는 색상 측면에서 다소 다른 경향을 나타냈다.

Won 등³⁴⁾이나 Kraboun 등⁸⁾은 아미노산 효과는 언급되지 않았지만, 비료 성분 처리에 따라 생리 대사 및 엽록소 합성과 밀접히 관련하여, 본 연구 결과는 아미노산 처리에 따른 엽색 변화와 생육 반응을 간접적으로 뒷받침할 수 있을 것으로 판단되었다. 본 연구의 Treatment C 처리에서 수확 시 엽록소 함량(SPAD 값)이 높았고 저장 중 엽의 녹색도 유지율이 가장 높았던 것 역시 수확 후 저장에도 이점을 가질 것으로 보였다³⁶⁾. 본 연구 결과는 아미노산 처리는 ‘청상추’의 생육과 색상 특성에 영향을 주어서, Treatment C는 생체중 증가와 안정적 생육에 유리하여 Treatment A는 Control과 유사한 반면에 Treatment B는 초장·초폭·생체중·SPAD 등 대부분의 지표에서 낮은 경향을 나타냈다. 아미노산 처리는 ‘청상추’ 생육과 품질 개선에 유효할 수 있겠지만, 효과는 아미노산의 종류별 특성에 크게 의존하는 것으로 나타났다. 소비자가 원하는 상추를 비롯한 엽채류의

친환경적인 생산성과 품질을 동시에 높이는 효과적 재배 기술이 요구되고 있어²¹⁾, 효율적인 아미노산 제재를 선정한다면, 활용가치가 높을 것으로 기대된다.

2. 포장 후 저장 중 특성

2.1. 생체중량 감소

‘청상추’ 수확 후 포장해서 4°C 내 냉장 저장기간 동안 생체중량 감소율(Fig. 1)과 외관 등 품질 변화를 비교한 결과(Fig. 2), 수확 전 처리에 따른 다소 차이를 보였다. 천공된 PE 포장재 내의 생체중량은 처리 기간이 경과함에 따라 처리한 시판 아미노산 종류에 의해 차이가 발생하였으며, 저장 기간 동안 조사일별로 차이를 보였다(Fig. 1). 천공된 PE 포장재 수확 후 포장 조건 하에서 저장된 상추의 생체중량

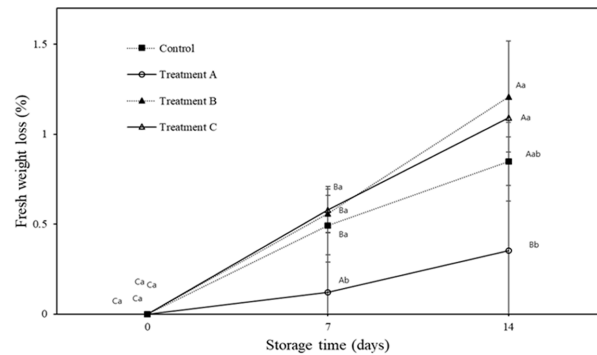


Fig. 1. Effect of different amino acid treatments on fresh weight loss of leaf lettuce cultivar ‘Cheongchima’ during storage at 4°C. Mean values with different capital letters across storage times indicate statistically significant changes during storage according to Duncan’s multiple range test ($P \leq 0.05$). Mean values with different small letters within the same storage day indicate statistically significant differences among amino acid treatments according to Duncan’s multiple range test ($P \leq 0.05$).

변화는 저장 7일부터 차이가 나타나기 시작하여, Treatment A는 낮은 생체중량 감소 정도를 보였으며, Control과 Treatment B, Treatment C는 이보다 높은 생체중량 감소 정도가 높았다. 저장 14일차에도 유사하여, Treatment A는 낮은 생체중량 감소 정도를 보인 반면에, Treatment B와 Treatment C가 Control보다 높은 수준의 생체중량 감소 정도를 보였다. 상추 저장 동안의 생체중량 감소 정도를 보면, 수확 후(0일차)를 0%로 두고 7일 및 14일 저장 후 생체중량 감소 정도를 측정된 결과, 중량감소 정도가 0.4~1.2%로 모든 처리구에서 14일 후에도 초기 대비 98~99% 수준의 생체중량이 유지되어서, 저장 동안 생체중량 감소 정도가 크지 않은 차이를 보였다. 천공된 PE 포장재 수확 후 포장 조건 하에서 저장된 상추의 생체중량은 저장 기간 중 통계적으로 유의한 차이가 있었으나, 그 변화 폭이 2% 이하로 크지 않았으며, 이는 본 실험에서 폴리백 밀봉과 저온

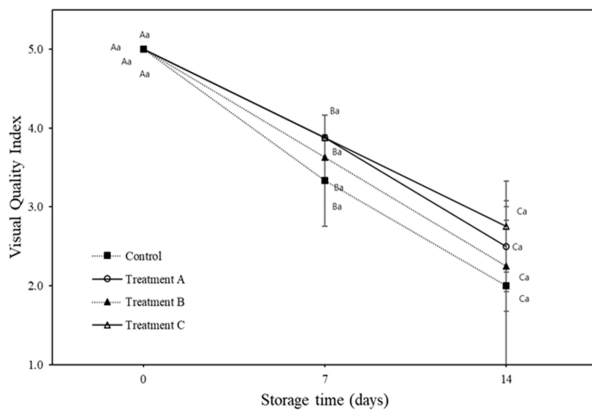


Fig. 2. Effect of different amino acid treatments on visual quality index of leaf lettuce cultivar ‘Cheongchima’ during storage at 4°C. Grade from visual quality index: 5 (excellent), 3 (fair), and 1 (very poor). Mean values with different capital letters across storage times indicate statistically significant changes during storage according to Duncan’s multiple range test ($P \leq 0.05$). Mean values with different small letters within the same storage day indicate statistically significant differences among amino acid treatments according to Duncan’s multiple range test ($P \leq 0.05$).

보관으로 수분 손실을 효과적으로 억제한 결과로 판단된다. 처리별 중량 감소율을 보면, 14일 후 Treatment A는 약 0.3% 감소로 가장 낮았으며, Control은 약 0.8% 감소하였고, Treatment B와 Treatment C는 각각 1.2%, 1.1% 감소하였다. 본 연구 결과 생체중량 감소는 Treatment A는 전 기간에서 가장 낮은 감소율을 유지하였는데, 다소 차이는 보이지만 소량의 MSG 또는 아미노산 성분 처리가 조직 내 수분 보유력에는 주는 영향이 크지 않음을 알 수 있었다. 본 연구에서 상추 저장 동안의 생체중량 감소가 2% 이하로 미비하였는데, 이는 Lee 등³⁶⁾과 Lee 등³⁷⁾이 언급한 바와 같이 perforated PE 포장은 상추의 호흡을 완전히 차단하지 않으면서 수분 손실을 최소화하는 형태의 수동 MA(modified atmosphere) 저장 환경을 형성해서, 포장에 의해서 외부의 영향을 감소시켜 생체중량 감소 정도를 현격히 낮추었으며, 수확후 조건에 의한 생체중량에 미치는 영향보다는 수확전 요인에 의한 생체중량 감소를 확인할 수 있었다. 본 연구에서 사용된 유공 PE 포장 조건은 국내의

신선 채소 유통에서 가장 널리 적용되는 포장 형태로³⁶⁾, 본 연구 결과에서 재배 중 아미노산 처리를 이용한 상추의 상용화 시에 포장을 통해 상추 생체중 유지와 같은 품질 보존 효과를 가질수 있었다.

2.2. 외관지수

상추의 저장 기간에 따른 외관지수 변화를 조사한 결과, 모든 처리에서 시간이 경과함에 따라 저장 동안에 외관지수가 감소하는 경향을 보였다(Fig. 2). Fig. 3는 수확후 외관모습이 처리 간에 뚜렷한 차이를 보이지 못하였으나, Fig. 2의 수확후 포장 조건 하에서 저장 동안의 외관지수 변화는 수확전 아미노산 처리 종류에 따라 변화 정도에 차이를 보였는데, 저장 동안에 지수가 감소 추세이지만, 아미노산 처리가 Control보다 7일과 14일에서 다소 높게 유지되는 경향을 나타냈다. Fig. 2에서 외관지수는 0일차에는 모든 처리구가 5.0으로 동일하였으나, 수확후 포장 조건 하에서 저장 7일차에 Control의 외관지수가 3.3으로 가장 낮았으며, Treatment B는 3.6, Treatment A와 Treatment C는 각각 3.9의 값을 유지하였다. 저장 14일에는 Control이 2.0으로 가장 낮은 외관 품질을 나타냈으며, Treatment B는 2.3, Treatment A는 2.5, Treatment C는 2.8의 외관지수를 보이며 품질을 유지하는 것으로 나타났다. 저장 동안 외관에 영향을 주는 부패 등의 상품성 저하를 관찰한 결과, 수확후 포장 조건 하에서 냉장 보관한 모든 처리 시료에서 심각한 부패나 병해는 발생하지 않았지만, Control의 경우 일부 엽 가장자리에 갈변과 시듦 현상이 나타나는 반면에, Treatment A와 아미노산 처리구는 조직이 비교적 단단하고 색이 유지되는 경향을 보였다. 아미노산 처리 상추는 대조구 보다 엽 조직이 두꺼웠으며, 저장 중 수분 손실과 변색에 대한 변화 속도가 다소 느린 것으로 관찰되었는데, 이러한 현상은 아미노산 처리가 칼슘 공급 효과와 관련된 가능성이 있을 것으로 추측되었다. 엽채류에서 칼슘은 세포막 안정화와 세포벽 강화에 관여하여 채소의 저장성을 향상시키는 원소로 잘 알려져 있으며, 실제 선행 연구들에서도 수확전 칼슘 처리가 상추 저장 중 품질 유지에 도움이 된다고 보고된 바 있다^{9,10)}. Treatment A의 경우에 외관 지수가 다소 높은 것은 아미노산에 함유된 MSG 내 이온이 일부 세포벽에 축



Fig. 3. Morphological appearance of leaf lettuce cultivars ‘Cheongchima’ at harvest under different amino acid treatments.

적되어 조직 연화를 억제했을 가능성이 있어서, 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다. 본 연구 결과, 상추의 외관 품질 측면에서는 Treatment C > Treatment A > Treatment B > Control 순으로 유지 되는 경향을 보였다. 이는 아미노산 처리가 엽의 수분 보전, 변색 억제, 조직 유지력에 다소 영향을 주는 것으로 판단되며, 향후 품질 변화와 관련된 세포 조직학적·생리학적 기작 분석이 필요할 것으로 보인다. 본 연구 결과는 본 연구에서 사용된 perforated PE 포장 조건 하에서 검증된 결과로써 다른 MA 포장재에서는 포장 종류 및 가스교환 조건 변경으로 저장 특성이 달라질 수 있으므로 포장 적용성과 통합하여 향후에 검토가 필요할 것으로 보인다.

2.3. Hue angle

상추의 재배 중 아미노산 처리 후 저장 기간에 따른 Hue angle 변화를 조사한 결과, 시간이 경과함에 따라 Hue angle 값이 전반적으로 감소하는 경향을 보였으나, 수확 후 포장 조건 하에서 아미노산 처리에 따른 효과는 불분명하였다(Fig. 4). Hue angle의 변화 경향을 보면, 초기(0일)에는 처리 간 차이가 없었으나 7일차에서 Control과 다른 처리구 간 유의적인 차이가 발생하였으나, 14일차에는 다시 처리 간 차이가 사라지는 양상을 보였다. 이는 수확 전 처리 효과가 일시적으로 발휘되었으나 장기적으로는 차이가 유지되지 않았음을 시사하는 것으로 보인다. 상추의 저장 중 Hue angle 값의 감소는 저장 기간이 길어짐에 따라 Lee 등²²⁾의 보고와 같이 엽의 엽록소가 분해되고 황화(yellowing) 현상이 가속화되어 나타나는 것으로 보인다. 아미노산 처리에 따른 저장 7일차에 Hue angle 값이 Control에서 120.8로 다른 처리구보다 높은 경향을 보였으

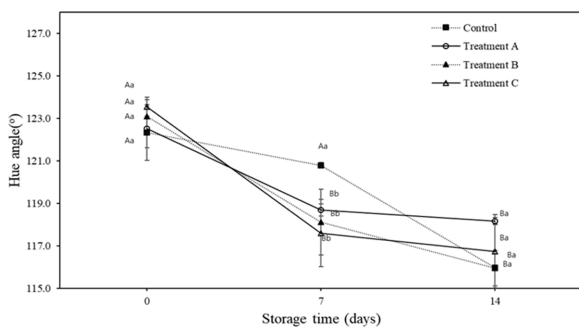


Fig. 4. Effect of different amino acid treatments on Hue angle of leaf lettuce cultivar 'Cheongchima' during storage at 4°C. Mean values with different capital letters across storage times indicate statistically significant changes during storage according to Duncan's multiple range test ($P \leq 0.05$). Mean values with different small letters within the same storage day indicate statistically significant differences among amino acid treatments according to Duncan's multiple range test ($P \leq 0.05$).

나, 저장 14일에 Treatment A와 Treatment C가 각각 118.2와 116.7로 유지되어, Control 및 Treatment B보다 황화가 지연되는 효과를 보였다. 이는 Control에 비해 Treatment A 및 Treatment C 처리의 엽색 변화를 늦추고, 황화진행이 지연되어 외관 품질을 유지하는 데 다소 효과적임을 시사한다. 저장 중 상추의 색도 변화를 최소화하기 위해서는 Treatment A 및 Treatment C와 같은 아미노산 처리가 유효할 것으로 판단되며, 포장을 통해 소비자 선호도가 높은 녹색 유지에 기여할 수 있을 것으로 보인다. 향후에는 색소 조성 분석을 통해 Hue angle 변화와 관련된 실제 엽록소 및 카로티노이드와 같은 색소 함량 변화를 규명하는 연구가 필요할 것으로 보인다.

2.4. SPAD

상추의 저장 기간에 따른 SPAD 값 변화는 저장 동안 감소할 뿐만 아니라, 저장 후기에는 아미노산 종류와 처리 여부에 따라 달라지는 경향을 보였다(Fig. 5). SPAD는 초기(0일)에 Control을 비롯하여 모든 처리에서 동일 집단으로 유의적인 차이가 없었으며, 수확 후 포장 조건 하에서 저장 7일차에 수확 직후보다 SPAD 값이 유의적으로 감소하였지만 처리 간 차이는 나타나지 않았다. 그러나 저장 14일차에는 Treatment C와 Treatment A가 상대적으로 높은 수준을 유지하여 유의적 차이를 보였다. 저장 중 엽 색갈 변화에서는 처리에 따라 다소 차이가 나타났다. 수확 직후 엽의 SPAD 값(엽록소 함량 지수)은 Treatment A와 Treatment C가 34 내외로 가장 높았고, Control은 약 31로 가장 낮았다. 저장 14일 후에는 모든 처리에서 SPAD 값이 감소하였는데, Control의 SPAD는 평균 14까지 크게

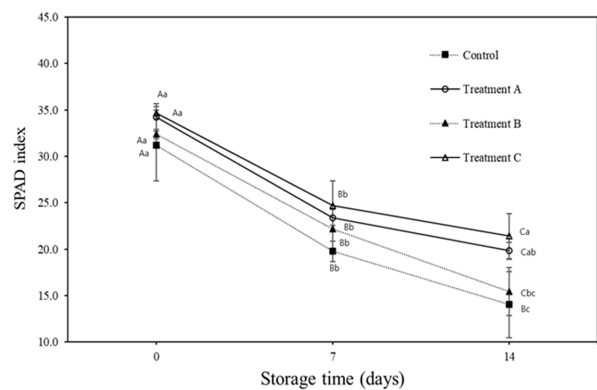


Fig. 5. Effect of different amino acid treatments on SPAD of leaf lettuce cultivar 'Cheongchima' during storage at 4°C. Mean values with different capital letters across storage times indicate statistically significant changes during storage according to Duncan's multiple range test ($P \leq 0.05$). Mean values with different small letters within the same storage day indicate statistically significant differences among amino acid treatments according to Duncan's multiple range test ($P \leq 0.05$).

떨어진 반면, Treatment C는 21으로 비교적 높은 값을 유지했으며, Treatment A와 Treatment B의 SPAD는 각각 20 및 15로 측정되어, 아미노산 처리 여부가 Control보다 엽의 황화 진행이 덜한 것을 확인할 수 있었다. 저장 14일 후에는 모든 처리에서 엽이 상당히 황변되고 SPAD 값이 0일차 대비 30~50% 감소하였으나, 포장 조건하의 저장 동안 처리 간에 SPAD도 순위는 유사하게 유지되는 것으로 나타났다(Treatment A \approx Treatment C > Treatment B > Control). 본 연구에서 분석 결과, 아미노산 처리에 따른 저장 중 SPAD 감소폭 차이는 10% 유의수준에서 저장 후기에 유의성이 있는 것으로 나타났으며, 전반적으로 Treatment A와 Treatment C가 Control보다 다소 높은 SPAD 값을 유지하는 경향을 보였다. Treatment A 및 특정 아미노산 성분이 저장 중 엽록소 분해를 지연시키거나 엽의 항산화물질 함량을 높여 색택 유지에 기여했을 가능성을 시사한다. 시판 아미노산인 Treatment C는 수확 시 엽록소 함량이 가장 높았을 뿐 아니라, 포장 후 저장 7일 후 SPAD 유지 정도(약 71%)도 가장 높아, 엽의 녹색 유지 측면에서 가장 효과적인 처리로 판단된다. 반면 Treatment B도 Control보다는 저장 중 엽록소 감소폭이 적었지만, Treatment B 처리는 수확 직후 엽색 자체가 진하지 않았던 점을 고려하면 저장 중 엽색 유지에서 두드러진 이점을 보였다고는 할 수 없었다. 저장 동안 외관에 영향을 주는 부패 등의 상품성 저하를 관찰한 결과, 포장 후 냉장으로 보관한 모든 처리에서 심각한 부패나 병해는 발생하지 않았지만, Control의 경우 일부 엽 가장자리에 갈변과 시듦 현상이 나타난 반면에 Treatment A, Treatment B, Treatment C는 엽의 녹색이 유지되는 경향을 보였다. 본 연구에서 ‘청상추’의 수확후 변화 요인을 제한하기 위해 수확후 천공된 PE 필름으로 포장하여 저장성을 평가한 결과, 저장 기간 동안 SPAD 값과 Hue angle 변화 등에서 처리 간 차이가 관찰되었다. 전반적으로 모든 처리에서 시간 경과에 따라 품질과 관련된 지표가 감소하는 경향을 보였으나, 아미노산 처리는 Control에 비해 감소 폭이 완화되는 양상을 나타냈다. Treatment A는 저장 기간 동안에 가장 낮은 생체중량 감소율을 유지하였고, Treatment C는 외관지수와 SPAD 유지 측면에서 우수하여 품질 유지 효과가 뚜렷했다. 또한 Hue angle 분석에서도 Treatment A와 Treatment C가 Control보다 황화 진행이 지연되는 결과를 보였다. 이러한 결과는 아미노산 처리가 저장 중 수분 손실 억제와 엽록소 분해 지연에 기여하여, ‘청상추’의 외관 품질과 녹색 유지에 긍정적인 영향을 줄 수 있음을 시사한다. 따라서 수확후 저장 과정에서 아미노산 처리는 상추의 신선도 유지에 보조적 수단으로 활용될 가능성이 있으며, 향후 관련 성분의 작용 기작에 대한 세포 조직 및 생리적 연구가 필요할 것으로 판단된다.

요 약

본 연구는 ‘청상추’를 대상으로 발효 아미노산 제제 (Treatment A) 및 상업용 아미노산 액상비료(Treatment B, Treatment C)가 생육과 저장성을 유공 PE 필름 포장 하 4 °C 저장 조건에서 저장성을 조사하여 수확후 차이를 평가하였다. 본 결과에서 Control과 비교할 때 Treatment A는 엽록소 함량(SPAD) 유지 및 저장 중 포장 하에서 황화 지연에 일부 긍정적인 효과를 나타냈으나, 생체중 증대와 같은 양적 생육 증가 효과가 제한적이었다. 일부 아미노산 제제는 재배 후 생체중은 Control보다 낮게 나타나 Treatment B에서 일부 아미노산 제제의 한계가 확인되었다. Treatment B는 발효 부산물 유래 액비로서 모든 생육 지표에서 가장 저조한 결과를 보였으며, 염류나 유기산 등 불순물의 영향으로 초기 생육이 억제된 것으로 해석된다. 반면, 콜라겐 가수분해물 기반의 Treatment C는 엽수와 생체중에서 양호한 경향을 보였으며, 수확후 유공 PE 포장 상태에서 저장 평가를 수행한 결과, 저장 중 외관지수와 SPAD 유지에서도 가장 우수하여 ‘청상추’ 품질 안정성 측면에서 유리하게 작용하였다. 본 연구에서 아미노산 제제의 효과가 원료 성분과 제조 공정에 따라 크게 달라질 수 있음을 보여준다. 단일 성분의 Treatment A는 생육 개선에 잠재적 활용 가치가 있는 것으로 보이며, Treatment C와 같이 복합 영양소를 함유한 제제는 생육 및 저장성 개선에 보다 효과적임을 확인하였다. 따라서 아미노산 제제는 엽채류의 생산성과 저장성을 동시에 향상시킬 수 있는 유망한 관리 기술이 될 수 있으며, 향후 작물별 최적 처리 농도와 병용 전략에 대한 추가 연구가 필요하다. 본 연구는 다양한 원료 기반의 아미노산 제제가 상추 생육 및 저장성에 미치는 차별적 효과를 비교함으로써, 아미노산 기반 제제의 활용성을 평가하고 향후 자원순환형 농업 기술 개발을 위한 기초 자료를 제공한다는 점에서 의의가 있다.

참고문헌

1. Atero-Calvo, S., Navarro-León, E., Polo, J., and Ruiz, J.M. 2025. Physiological efficacy of amino acid-based biostimulants Pepton 85/16, Pepton origin, and Nutriterra in lettuce grown under optimal and reduced synthetic nitrogen fertilization. *Plant Sci.* 16:1645768.
2. Colla, G., Roupael, Y., Canaguier, R., Svecova, E., and Cardarelli, M. 2014. Biostimulant action of a plant-derived protein hydrolysate produced through enzymatic hydrolysis. *Front. Plant Sci.* 5:448.
3. Ra, S.B. 2013. Effects of liquid by-products of amino acids on chemical and biological properties of upland soil. Ph.D. Dissertation, Kongju National University, Gongju, Korea.
4. Henderson, B.C.R., Sanderson, J.M., and Fowles, A. 2025. A review of the foliar application of individual amino acids as biostimulants in plants. *Discover Agriculture* 3:69.
5. Yakhin, O.I., Lubyantsev, A.A., Yakhin, I.A., and Brown, P.H.

2017. Biostimulants in plant science: a global perspective. *Front. Plant Sci.* 7:2049.
6. Bulgari, R., Franzoni, A., and Ferrante, A. 2019. Biostimulants application in horticultural crops under abiotic stress conditions. *Agriculture* 9:252.
 7. Bi, X., Zhang, Y., Li, J., Wang, M., Liu, H., and Yu, S. 2022. Effects of plant-derived protein hydrolysates on yield, quality, and nutrient uptake of lettuce and tomato. *Agronomy* 12:1791.
 8. Kraboun, K., Tochampa, W., Chatdamrong, W., and Kongbangkerd, T. 2013. Effect of monosodium glutamate and peptone on antioxidant activity of Monascal waxy corn. *Int. Food Res. J.* 20:623-628.
 9. León, K.A., García, G.O., Mendieta, M., and Rodríguez, E.M. 2010. Calcium chloride treatments to maintain postharvest quality of lettuce. *J. Sci. Food Agric.* 90:2267-2274.
 10. Zhou, J., Li, X., Huang, R., Zheng, S., Wei, X., He, H., and Yu, J. 2021. Foliar application of pig blood-derived protein hydrolysates improves antioxidant activity in lettuce. *Sci. Hortic.* 291:110602.
 11. Abdelhamid, M.T., El-Bassiouny, H.T., Ghoname, A.A., Asaad, A., and El-Sawy, A.A. 2023. Effect of amino acid biostimulant (Perfectose) on lettuce yield and quality in NFT system. *J. Plant Nutr.* 46:4373-4387.
 12. Lopez-Rubio, J.F., Cebrian-Tarancon, C., Alonso, G.L., Salinas, M.R., and Sanchez-Gomez, R. 2025. Preparation and characterization of liquid fertilizers produced by anaerobic fermentation. *Agriculture* 15:1225.
 13. Pasković, I., Popović, L., Pongrac, P., Pasković, M.P., Kos, T., Jovanov, P., and Franić, M. 2024. Protein hydrolysates—production and use in agriculture. *Horticulturae* 10:1041.
 14. Ahmad-Faris Seman-Kamarulzaman, A.F., and Mohamad, M.A. 2019. The effects of monosodium glutamate as an alternative fertilizer towards the growth of *Zea mays*. *Gading J. Sci. Tech.* 2:1-7.
 15. Lin, D. 2010. Study on chicken manure and MSG promoting soil microbes. *China Agric. Sci.* 43:2498-2504.
 16. Lee, J.S., Chun, C.H., Choi, J.W., Chung, D.S., Lim, C.I., Seo, T.C., and Do, G.L. 2005. Effects of lettuce cultivars and cultivation methods on growth, quality, and shelf-life. *Korean J. Hortic. Sci. Technol.* 23:12-18.
 17. Li, J., Li, B., Xu, S., Liu, X., Sun, W., and Pan, G. 2022. Recycling of monosodium glutamate waste liquid as a fertilizer for rice cultivation. *J. Clean. Prod.* 333:130164.
 18. Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (MAFRA). 2024. Status of greenhouse vegetables and production performance of vegetable crops. MAFRA, Sejong, Korea, pp. 1-161.
 19. Korea Rural Economic Institute (KREI). 2014. Activity report of the food consumption trend monitor (NongSoMo). KREI, Naju, Korea, pp. 1-113.
 20. Korea Rural Economic Institute (KREI). 2013. Activity report of the food consumption trend monitor (NongSoMo). KREI, Naju, Korea, pp. 1-177.
 21. Korea Rural Economic Institute (KREI). 2024. Food consumption behavior survey statistical report. KREI, Naju, Korea, pp. 1-1171.
 22. Lee, J.S., Chung, D.S., Lee, J.U., Lim, B.S., Lee, Y., and Chun, C. 2007. Effects of cultivars and storage temperatures on shelf-life of leaf lettuces. *Korean J. Food Preserv.* 14:345-350.
 23. Rural Development Administration (RDA). 2012. Manual for agricultural investigation. RDA, Suwon, Korea.
 24. Rural Development Administration (RDA). 2021. Research data standards manual for vegetables: Lettuce. National institute of horticultural and herbal science, RDA, Wanju, Korea.
 25. Khan, S., Yu, H., Li, Q., Gao, Y., Sallam, B.N., Wang, H., Liu, P., and Jiang, W. 2019. Exogenous application of amino acids improves the growth and yield of lettuce. *Agronomy* 9:266.
 26. Sim, H.S., Cho, J.S., Woo, U.H., Moon, Y.H., Lee, T.Y., Lee, H.J., Wi, S.H., and Kim, S.G. 2022. Effects of foliar application of glutamic acid on ABA, carbohydrate, and glucosinolate metabolites in Chinese cabbage under low-temperature conditions. *J. Bio-Environ. Control* 31(3): 170-179.
 27. ICL Growing Solutions. 2023. Enhancing crop performance with amino-acid-based biostimulants. ICL Agricultural Knowledge Hub, Tel Aviv, Israel. (Technical Report).
 28. Grower's Secret Inc. 2023. Stronger plants with amino acids: Effects of amino-acid-based biostimulants on crop performance. Grower's Secret Technical Bulletin, California, USA. (Technical Report).
 29. Inayat, H., Mehmood, H., Danish, S., Alharbi, S.A., Ansari, M.J., and Datta, R. 2024. Impact of cobalt and proline foliar application for alleviation of salinity stress in radish. *BMC Plant Biol.* 24(1): 287.
 30. Yaseen, T., Spinelli, A., Khalid, F., Piccinotti, M., and Celano, G. 2022. Effect of plant biostimulants on macronutrient content of lettuce cultivars. *S. Afr. J. Bot.* 147:223-232.
 31. Hebe, S., El-Batran, H.S., and Mohammed, M.H. 2019. Response of lettuce plants to foliar application of amino acids under different rates of vermicompost. *Res. J. Agric. Biol. Sci.* 14:10-16.
 32. Salinas, M., Gandolfo, E., Hakim, G., and Di Benedetto, A. 2019. Foliar amino acids sprays on lettuce biomass accumulation. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 8:2183-2196.
 33. Choi, H.W., Park, S.E., and Son, H.S. 2023. Color image expression through CIE Lab* system in foods. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 52:223-229.
 34. Won, H.S., Lee, E., Lee, S., Nam, J.H., Jung, J., Cho, Y., Evert, T., Kan, N., Kim, S., and Kim, D.S. 2025. Image analysis using smartphones for lettuce leaf color and weight evaluation. *Front. Plant Sci.* 10:3389.
 35. Tsouvaltzis, P., Siomos, I., and Gerasopoulos, D. 2020. Effect of reduced nitrogen and amino acids on nutritional quality of lettuce. *Agronomy* 10:922.
 36. Lee, J.S., Chung, D.S., Choi, J.W., Cho, M.A., Lee, Y.S., and Chun, C.H. 2006. Effects of storage temperature and packaging treatment on the quality of leaf lettuce. *Korean J. Food Preserv.* 13: 8-12.
 37. Lee, J.S., Lee, H.E., Lee, Y.S., and Chun, C.H. 2008. Effect of packaging methods on the quality of leaf lettuce. *Korean J. Food Preserv.* 15: 630-634.

플로론기를 갖는 ABC 삼중블록 공중합체 필름의 방오 효과

조영진*

한국식품연구원 안전유통연구단

Antifouling Effect of ABC Triblock Copolymer Films with Pluronic Groups

Youngjin Cho*

Food Safety and Distribution Research Group, Korea Food Research Institute, Wanju 55365, Jeollabuk-do, Republic of Korea

Abstract The development of active food packaging materials has traditionally focused on antimicrobial strategies to inhibit microbial growth. However, protein adsorption, microbial adhesion, and biofilm formation on food packaging film surfaces remain insufficiently studied. In this study, we propose an antifouling approach based on the development of a functional polymer-based multilayer film that not only inhibits cell death but also inhibits initial protein adsorption and microbial adhesion. Pluronic-based amphiphilic polymers were synthesized and coated to form a multilayer film. The surface properties of the film were analyzed using various methods. The adsorption of BSA protein, and the adhesion and growth of the marine microorganism *Ulva*, on the multilayer film surface were investigated. The developed pluronic-based ABC triblock copolymer film significantly reduced BSA protein adsorption, *Ulva* adhesion and growth, and biofilm formation. This result was supported by various surface analyses, which demonstrated that the surface of the ABC block copolymer-based multilayer film containing pluronic groups undergoes structural rearrangement in an aqueous environment, resulting in excellent hydrophilicity and hydration layer properties. Unlike existing antimicrobial packaging research, this study presents a novel, preventive approach based on surface design, thereby providing new directions and solutions for the development of safe and sustainable packaging films and containers for proteins, microorganisms, and other substances in food.

Keywords Antifouling, Block copolymer, Multi-layers film, Hydrophilicity, Hydrophobicity

서 론

식품 포장은 최근 식품의 단순한 보존과 물리적 보호 기능을 넘어서, 능동포장(active packaging)의 한 분야로써, 습식 및 액체 상태 환경 조건의 포장 필름 및 용기의 내부 표면에서의 단백질 및 미생물의 부착과 더불어 생체막(biofilm) 형성을 제어하는 기술이 빠르게 진화하고 있다. 특히, 포장 재료 표면에 미생물이 부착하여 생체막을 형성하면, 식품의 부패, 오염, 유통기한 단축, 안전성 저하로 이어질 수 있다¹⁾. 기존 항균 포장은 미생물 성장 억제에 집중되어 있지만, 초기 부착과 생체막 형성 단계는 충분히 제

어되지 못하고 있는 실정이다.

전통적으로 생물부착(biofouling)의 개념은 해양공학, 의료기기, 수처리 시스템 등에서 주로 다루어지며, 부착 유기체가 표면의 성능을 저해하는 문제에 초점을 두고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 개발된 방오(antifouling) 전략은 미생물의 초기 부착을 억제하고, 생체막 형성을 방지하는데 효과적이며, 더 나아가 부착된 미생물을 쉽게 떨어지게 하는 기능까지 포함하고 있다. 예를 들면, 양쪽성 이온성(zwitterionic) 및 고분자 코팅, 수화층(hydration layer) 형성, 표면 에너지 조절 등의 다양한 재료 및 표면들이 개발되고 있다.

식품 포장에 생물부착 및 방오 개념을 적용하는 것은 비교적 새로운 접근 방법이다. 기존 연구에서는 주로 항미생물(antimicrobial) 포장재에 초점을 맞추어 왔다. 가령, 생체유래 고분자에 금속 나노입자(ZnO), 항균 펩타이드, 천연 추출물 등을 도입한 필름이 개발되어 왔다²⁾. 또한, 지속 가

*Corresponding Author: Youngjin Cho
Food Safety and Distribution Research Group, Korea Food Research Institute, Wanju 55365, Jeollabuk-do, Republic of Korea
Tel: +82-63-219-9428
E-mail: yjcho74@kfri.re.kr

능한 활성 포장용 소재로서 생분해성 고분자와 자연 항미생물 물질의 결합이 크게 주목받고 있다³⁾. 그러나, 대부분의 항미생물 포장 전략은 미생물의 증식 억제에 중점을 두고 있다. 즉, 포장재가 미생물을 죽이거나 성장을 둔화시키는 방식이지, 미생물이 먼저 부착하는 것을 근본적으로 막는 전략은 상대적으로 연구가 부족한 편이다. 이에 반해 생물부착/방오 개념을 도입하면, 초기 부착 단계 및 물리화학적 상호작용- 표면 습윤성, 수화성, 탄성, 표면 거칠기 등을 정밀하게 설계함으로써, 생체막 형성을 예방할 수 있다.

최근 식품 포장 연구에서도 표면개질 포장재의 중요성이 점차 부각되고 있다. 예를 들어, 표면개질된 고성능 기능성 포장재에 관해 다양한 표면 개질 기술(grafting, 코팅, 레이어 조립 등)과 이들이 저장 안정성, 미생물 부착, 물성에 미치는 영향을 체계적으로 보고되었다⁴⁾. 펄프 레이저를 활용하여 식품포장용 HDPE, PP, PET 필름 표면에 다양한 나노 및 마이크로 패턴을 구현하여 기능성을 처음으로 부여하기도 하였다⁵⁾. 또한, 생체막 제어 관련 열처리, 전기장, 초음파 등의 물리적 전략 뿐만 아니라, 화학적 및 표면 개질 전략이 식품 접촉 표면에서의 미생물 부착을 효과적으로 억제하는 수단으로 제시되었다⁶⁾. 최근 박테리오파지(bacteriophage)를 로딩한 알지네이트 기반 필름 및 코팅이 *Escherichia coli* 및 *Pseudomonas*속 균주에 대한 생체막 형성을 억제할 수 있음이 보고 되었다⁷⁾. 또한, Zein/PEG 친환경 고분자 기반 나노섬유에 생체활성 분자를 도입하여 생체막 형성을 현저하게 감소시킨 결과가 보고 되었다⁸⁾.

따라서, 본 연구에서는 플로론기를 갖고 있는 Polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polyisoprene(PS-*b*-P(E/B)-*b*-PI, ABC) 블록 공중합체 기반 필름의 방오 효과를 연구함으로써, 포장 필름 표면에 단백질 및 미생물의 초기 부착을 억제하고, 생체막 형성을 방지할 수 있는 새로운 방오 포장 전략을 제안하고자 한다. 특히, 플로론기를 갖고 있는 ABC 블록 공중합체는 양쪽성 성질을 갖고 있도록 소재 설계가 되었고, 이를 이용하여 안정적인 다층필름을 제조한 후에 다양한 표면 분석과 더불어 단백질 및 미생물 부착 실험을 통하여 방오 효과를 살펴보았다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

Polystyrene_{8K}-block-poly(ethylene-ran-butylene)_{25K}-block-polyisoprene_{10K}(PS-*b*-P(E/B)-*b*-PI, K3) 삼중블록 전구체 공중합체는 Kraton Polymers로부터 공급받아 사용하였다. Pluronic[®] L-31, L35, 10R5, Phosphate buffered saline (PBS), Triethylamine, anhydrous chloroform (CHCl₃), cyclohexane, dichloromethane, Tetrahydrofuran, Bovine serum albumin(BSA) 등은 시그마-알드리치에서 구입하여 사용하

였다. 그 외의 모든 시약은 추가적인 정제없이 그대로 사용하였다.

2. 표면 활성 블록 공중합체(Surface active block copolymers, SABC) 합성

Pluronic[®] L-31, L35, 10R5의 한쪽의 수산기(-OH)는 benzenesulfonate 및 fluorobenzenesulfonate 그룹으로 보호하였다. 표면 활성 블록 공중합체(Surface active block copolymers, SABC)는 간단한 2단계 과정을 통하여 합성하였다. 삼중블록 전구체의 polyisoprene(PI) 블록은 잔류 알켄기의 에폭시화 반응 후, 한쪽이 보호된 플로로닉 알코올을 이용한 촉매적 에테르화 반응을 통하여 추가하였다. 일반적인 에폭시 반응에서 PS-*b*-P(E/B)-*b*-PI 중합체(5.0g, 반응성 isoprene의 14.5 mmol)를 둥근 바닥 플라스크에서 시클로헥산 150 mL에 용해시켰다. 3-클로로퍼오시벤조산(mCPBA, 3.9 g, 17.4 mmol)을 혼합물에 첨가하고, 용액을 실온에서 5 시간 동안 격렬하게 교반하였다. 반응 종료 후, 중합체 혼합물을 메탄올에 침전시키고, 여과하여 수집한 후, 디클로로메탄에서 재침전시켜 잔류 mCPBA와 부산물을 제거하였다. 백색의 고무질 생성물을 실온에서 감압 하에 48시간 동안 건조시켜 잔류 용매를 제거하였다. 에폭시화된 PS-*b*-P(E/B)-*b*-PI 2.1 g을 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 플로로닉 알코올을 3배 몰(17.4 mmol) 과량 첨가하였다. 반응 플라스크를 아르곤으로 충전한 후에 150 mL의 무수클로로포름에 용해시켰다. 삼플루오린화붕소 디에틸 에테레이트 촉매(0.345 g, 2.4 mmol)을 첨가한 후, 실온에서 48시간 동안 격렬하게 교반하여 에테르화를 수행하였다. 반응 후, 6.25N 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 잔류 붕소 촉매를 킨칭하고, 반응 혼합물을 감압 농축하였다. 생성된 SABC는 메탄올에 침전시켜 여과하여 수집한 후, 클로로포름에 두번 재침전하여 추가적인 잔류물을 제거했다. 최종 생성물은 실온에서 48시간 동안 감압 건조하여 잔류 용매를 완전히 제거하여 얻었다 (Fig. 1). ¹NMR 스펙트럼은 중수소화 클로로포름 용매와 Varian Gemini 분광기를 사용하여 분석하였다. 또한, 표면 활성 블록 공중합체의 중량 백분율 C, H, O, S, F에 대한 원소 분석은 Quantitative Technologies, Inc.(QTI) 장비로 수행하였다.

3. 다층 필름 제조

스프레이 코팅은 스핀 코팅, 코팅바를 이용한 코팅, 전기방사(마이크로/나노섬유) 등의 여러 코팅 공정 방법 중에 하나로써, 다층 필름 제조 시, 코팅 층을 만들 때, 활용되는 방법 중에 하나이다. 스프레이 코팅 기반의 다층 필름은 다음과 같은 과정으로 제조되었다. 유리 슬라이드는 진한 H₂SO₄와 30 wt% H₂O₂ 용액의 7:3(v/v) 혼합물에 담가 세척하고, 물로 잘 헹구고 건조한 후, 에탄올에 4%(w/v) 3-(글

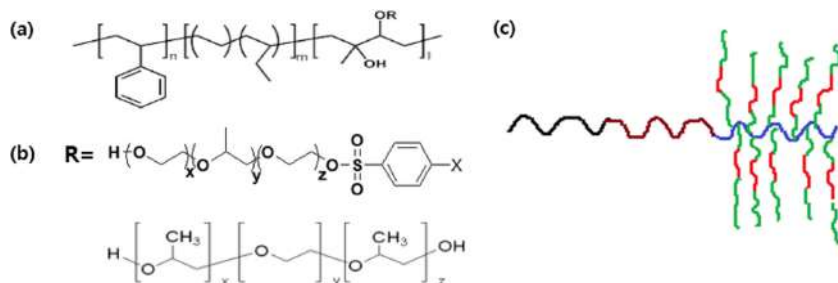


Fig. 1. Chemical structures of base polymer K3 (a), SABC components (b), and schematic molecular structure of ABC triblock copolymer with pluronic group, K3-Pluronic polymer (c).

리시독시)트리메톡시실란 용액에 담금 처리로 기능화했다. 기능화된 유리 슬라이드를 110°C에서 2시간 동안 가열한 후, 실온으로 천천히 냉각하여 실란 그룹을 경화했다. 이에폭시 함유 실란은 톨루엔(5% Kraton FG-1901X 또는 2% MD 6945)에 7% w/v Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene Thermoplastic Elastomer (SEBS) 용액을 스핀 코팅한 초기 SEBS 층에 대한 접착 촉진제 역할을 했습니다. 그런 다음 톨루엔에 12% w/v SEBS 용액을 세 번 연속 스핀 코팅하여 SEBS 기본 층을 형성하였다. 단단한 파울러를 효율적으로 제거하기 위하여 이 엘라스토퍼 층이 필요하다⁹⁾. 마지막으로, SABC의 비교적 얇은 층을 톨루엔의 3% w/v 용액에서 스프레이 분무 코팅을 통해 SEBS 기저층 위에 증착했다. 코팅된 유리 슬라이드를 60°C에서 24시간, 120°C에서 24시간 동안 어닐링을 진행했다. 생성된 SEBS 기저층 두께는 약 500 μm 정도였다. 한편, 스프레이 분무 코팅을 통해 SEBS 기저층 위에 증착된 SABC 층은 약 20 μm 두께의 층을 생성했다. 다층필름의 구조는 Fig. 2에서 보여준다. *Ulva*에 대한 우수한 파울링 방출 특성을 갖는 것으로 알려진 폴리(디메틸실록산) 엘라스토퍼(PDMS) (Silastic T2; Dow Corning)는 Schumacher 등이 설명한 대로 제조되었으며¹⁰⁾, 방출 분석에 표준 대조군으로 사용하였다. SEBS 및 PS_{8K}-b-P(E/B)_{25K}-b-PI_{10K} 삼블록 전구체 공중합체(K3)도 대조군으로 포함되었다.

4. 다층 필름의 특성 분석

제조된 필름은 물 접촉각, 수중에서의 공기 방울 접촉각, Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy(SFG),

Near Edge X-ray Absorption Fine Structure(NEXAFS) 분광기 등으로 필름의 표면 특성을 분석하였다. 물 접촉각은 실온에서 접촉각 측각기(AST Products, Inc. 모델 VCA Optima XE)를 사용하여 측정하였다. 동적 물 접촉각 측정은 표면에 작은 물방울(2 μL)을 떨어뜨리고, 빼는 방식으로 수행하여 측정하였다. 접촉각의 전진 및 후퇴 거동은 디지털 방식으로 기록되었고, 이미지 분석 소프트웨어를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 표면의 두 영역에 대해 각각 세 번씩 측정하였다. 수중에서의 공기 방울 접촉각은 제작된 물이 담긴 작은 수조 속에 필름을 거치 시키고, 주사기 바늘로 필름의 표면에 공기 방울을 부착시킨 후, 광학 접촉각 측각기로 측정하였다.

SFG 및 NEXAFS 분석을 통하여 공기 및 수중에서 필름 표면의 어떠한 작용기들이 영향을 미치는지를 해석할 수 있다. SFG 신호를 수집하기 위해 'face-down' 기하학을 사용하였고, 이 기하학에서 SFG 입력 가시광선과 적외선(IR) 빔은 실리카 창 쪽에서 나온다. 이들은 창 기판을 통과한 다음 고분자/공기 또는 고분자/물 계면에서 공간적, 시간적으로 겹친다. 가시광선과 적외선은 각각 60°와 54°의 입력 각도를 가지며, 빔 직경은 약 500 μm이다. 두 빔의 펄스 에너지는 각각 120 및 100 μJ로 조정되었다. SFG 스펙트럼은 ssp(s-편광 SFG신호, s-편광 입력 가시광선, p-편광 입력 IR)를 사용하여 수집되었다.

NEXAFS의 X선 빔은 타원 편광(편광 인자 = 0.85)되었으며, 전기장 벡터는 주로 저장 링 평면에 있다. 광자 플럭스는 일반적인 저장 링 전류 750 mA에서 초당 약 1×10^{11} 광자이다. 구형 회절격자 단색화 장치를 사용하여 0.2

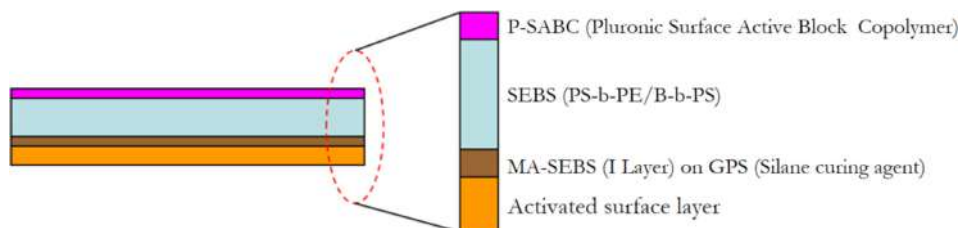


Fig. 2. Schematic structure of multi-layered film based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers).

eV의 에너지 분해능에서 단색 소프트 X선을 얻었다. C 1s NEXAFS 스펙트럼은 270~320 eV 범위의 입사 광자 에너지에 대해 얻었다. 샘플 표면에서 측정된 X선 빔의 입사각은 다양하게 조사하였다. 부분 전자 수율(PEY) 신호는 조절 가능한 입구 그리드 바이어스(EGB)를 갖춘 채널트론 전자 증배기를 사용하여 수집하였다. 데이터는 -150V의 그리드 바이어스에 대해 보고하였다. 채널 트론 PEY 검출기는 샘플 챔버의 적도면에서 35° 각도로, 그리고 입사 X선 빔에 대해 해당 평면에서 36° 각도로 배치되었다¹¹⁾. PEY C 1s 스펙트럼은 선형 프리에지 베이스라인을 빼고, 에지 점프를 320 eV에서 단일로 설정하여 정규화하였다. 광자 에너지는 폴리스티렌에서 가장 낮은 π^* 페닐 공명의 피크 위치를 285.5 eV로 조정하여 보정하였다.

5. 단백질 흡착 실험

Fluorescein isothiocyanate-labeled BSA 단백질(FITC-BSA 단백질) 0.5mg을 PBS 완충액 5mL에 용해시켰다. 필름을 각 단백질 용액에 담가, 암실에서 2시간 동안 배양한 후, 탈이온수로 깨끗이 헹군 후, 마지막으로 N₂ 가스를 흘려 건조시켰다. 형광 현미경 관찰은 40배 UPlan Fluorite 40 배 건식 대물렌즈(N.A. 0.75)를 장착한 Olympus BX51 정립 현미경을 사용하였다. 이미지는 Roper Cool Snap HQ CCD 카메라와 Image Pro 이미지 수집 및 처리 소프트웨어를 사용하여 획득하였다. Fluorescein과 FITC는 450 nm 여기 필터와 550 nm 방출 필터 세트를 사용하여 관찰하였다.

6. *Ulva* 부착 및 성장 실험

9개의 반복 시험 샘플을 30L 용량의 재순환 탈이온수 탱크에 약 20°C에서 48시간 동안 담갔다. 다층필름 코팅 슬라이드는 실험 시작 1시간 전에 인공 해수에서 평형을 시켰다. 유주자(Zoospore)는 *Ulva linza*의 비옥한 식물에서 방출되어 이전에 설명한 대로 분석을 위해 준비하였다¹²⁾. 그 다음 유주자 현탁액 10 mL 분취량(mL당 1×10^6 포자)을 각각 시험 슬라이드가 들어 있는 Quadriperm 폴리스티렌 배양 접시(Greiner Bio-One)의 개별 구획에 피펫으로 옮겼다. 시험 슬라이드를 약 20°C에서 1시간 동안 어두운 곳에서 배양한 후, 가라앉지 않은 유주자를 제거하기 위해 바닷물로 부드럽게 세척하였다. 3개의 슬라이드를 바닷물에 2.5% 글루타르알데히드를 사용하여 고정했고, 이 반복 시험은 이전에 보고된 대로 표면에 부착된 유주자의 밀도를 정량화하는 데 사용되었다¹³⁾. *Ulva*의 포자낭을 각 코팅의 6회 반복 배양하였다⁹⁾. 세척 후, 샘플을 영양분이 풍부한 해수가 담긴 접시에 7일 동안 옮겼다. Tecan 플레이트 판독기(GENios Plus)를 사용하여 포자낭의 염록체에 포함된 염록소의 형광을 직접 측정하여 성장을 추정하였다¹⁴⁾. 형광

은 직접 판독하여 상대 형광 단위(RFU)로 기록하였다. 슬라이드(6회 반복)는 중앙 25cm²에서 슬라이드당 70회씩 상단에서 판독하였다.

7. 통계 처리

시료에 대한 실험 결과 데이터는 SPSS Statistics 17 (IBM Co., Armonk, NY, USA)를 이용하여 통계 처리하였다. Duncan's multiple range test를 실시하여 평균값 간의 유의성 검정을 하였다($p < 0.05$). 모든 실험은 3 반복 이상 수행하였고, 평균±표준오차로 나타내었다.

결과 및 고찰

1. 표면 활성 블록 공중합체(SABC) 합성 및 특성

플로론기를 갖는 양친매성 표면 활성 블록 공중합체(SABC)는 Fig. 1에서 보여주는 것처럼, 기저 고분자로 PS_{8K}-b-P(E/B)_{25K}-b-PI_{10K} 전구체 중합체(K3)(Fig. 1a)와 사이드 체인 고분자로 PEO와 PPO의 삼중블록으로 구성된 플로론 알코올 고분자의 촉매적 에테르화 반응으로 합성되었다. 플로론 알코올 고분자는 기저 고분자(K3)에 28.1-29.8% 부착되었다. 이 표면 활성 블록 공중합체의 분자구조는 Fig. 1c에서 보여주는 형태로 구성되어 있다. 에폭시화 반응 후, ¹H NMR 분석으로 더 이상 알켄 양성자의 증거가 없음을 명확히 보여주었고, 2.7 ppm에서 새로운 피크가 나타나, PI 백본에서 새로 형성된 옥시란 고리에 인접한 양성자의 존재를 확인 할 수 있었다. 이후 플로론 알코올을 사용한 촉매적 고리 개방으로 ¹H NMR 스펙트럼에서 에폭시드 피크가 사라졌다. 플로론기 작용화된 삼중 블록 공중합체의 경우, 폴리에틸렌 및 프로필렌 옥사이드(PEO 및 PPO)의 백본 수소들은 3.25- 3.75 ppm 사이에서 주요 피크가 나타났고, PPO의 메틸수소는 1.04 ppm에서 보여졌다. 플로론기의 방향족 수소는 7.13-7.17 및 7.84-7.87 ppm에서 각각 더블렛 피크로 명확하게 나타남으로써, 표면 활성 블록 공중합체가 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다. 기저 고분자인 PS_{8K}-b-P(E/B)_{25K}-b-PI_{10K} 전구체 중합체(K3), 각각의 플로론 알코올 고분자, 기저 고분자에 부착률, SABC의 화학적 구조 및 라벨링은 Table 1에 정리되었다. 또한, 합성된 표면 활성 블록 공중합체(BSP1100, BSP1900, FBSP1100, FBSP1900, P2000)를 원소 분석한 결과, 탄소, 수소, 산소, 황, 불소가 각각 77.86-80.37, 11.51-12.00, 7.41-9.52, 0.19-0.22, 1.91-2.13%로 구성되어 있음을 확인하였다 (Table 2).

2. 다층 필름의 표면 특성

제조된 다층 필름의 표면 특성은 물 접촉각, 수중에서의 공기 방울 접촉각, Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy(SFG), Near Edge X-ray Absorption Fine

Table 1. Labeling, base polymer, SABC, attachment of SABC, chemical structure of ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers)

Labeling	Base polymer of SABC	SABC, R=	Attachment (%)	Structure of K3-Pluronic Polymers
FBSP1100	PS _{8K} - <i>b</i> -P(E/B) _{25K} - <i>b</i> -PI _{10K}	Pluronic [®] L-31 (Mn 1100, PEG 10%)	29.4%	
FBSP1900	PS _{8K} - <i>b</i> -P(E/B) _{25K} - <i>b</i> -PI _{10K}	Pluronic [®] L-35 (Mn 1900, PEG 50%)	28.6%	
BSP1100	PS _{8K} - <i>b</i> -P(E/B) _{25K} - <i>b</i> -PI _{10K}	Pluronic [®] L-31 (Mn 1100, PEG 10%)	29.8%	
BSP1900	PS _{8K} - <i>b</i> -P(E/B) _{25K} - <i>b</i> -PI _{10K}	Pluronic [®] L-35 (Mn 1900, PEG 50%)	28.1%	
P2000	PS _{8K} - <i>b</i> -P(E/B) _{25K} - <i>b</i> -PI _{10K}	Pluronic [®] 10R5 (Mn 2000, PEG 50%)	28.7%	

Table 2. Elemental analysis results of ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers)

Compounds	%C	%H	%O	%S	%F
BSP1100	80.37	12.00	7.41	0.22	
BSP1900	79.99	11.89	7.93	0.19	
FBSP1100	77.86	11.57	8.23	0.21	2.13
FBSP1900	78.72	11.78	7.39	0.20	1.91
P2000	78.97	11.51	9.52		

Structure(NEXAFS) 분광기 등으로 분석하였다.

SABC의 동적 물 접촉각 분석 결과, SEBS 대조군의 $\theta_w,advancing$ 과 $\theta_w,receding$ 은 $119.8\pm 3.2^\circ$ 와 $59.8\pm 3.9^\circ$ 를 나타냄으로써, 낮은 표면 에너지를 갖고 있고, 소수성으로 보여진다. 플로론기를 포함하는 SABC의 경우, $\theta_w,advancing(Ad)$ 은 $99.0\pm 2.5^\circ$ 에서 $106.2\pm 2.8^\circ$ 사이에서 보여 주었고, $\theta_w,receding(Re)$ 은 $22.1\pm 3.7^\circ$ 에서 $32.9\pm 0.2^\circ$ 사이로 측정되었다 (Table 3). 다섯 가지 샘플 모두에서 높은 접촉각 히스테리시스가 관찰되었으며, 이는 표면에서 친수성 PEO기를 배향시키기 위해 측쇄가 쉽게 재정렬되었음을 시사한다. PEG 10% 보다는 50%를 포함하고 있는 샘플에서 더 낮은 접촉각을 보여주었다.

Fig. 3은 2일간 각각의 다층 필름 샘플을 수중에 보관하면서, 공기 방울에 의한 접촉각을 시간대별로 측정된 결과이다. 결과 그래프에서 보여지는 것처럼, 다섯개 각 샘플

Table 3. Contact angles of multi-layered film based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers)

	Ad	Re
Silicon wafer	21.6±1.6	8.9±0.5
SEBS	119.8±3.2	59.8±3.9
FBSP1100	103.6±1.9	29.8±3.2
FBSP1900	99.0±2.5	22.1±3.7
P2000	106.2±2.8	27.3±1.3
BSP1100	104.4±1.4	32.9±0.2
BSP1900	103.5±2.6	28.1±0.9

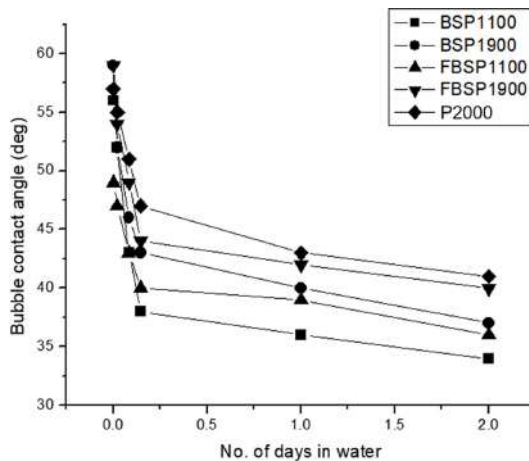


Fig. 3. Air bubble contact angles of multi-layered film based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers), FBSP1000, FBSP1900, P2000, BSP1100, and BSP1900 in the water.

표면의 초기 접촉각은 약 48.5-58.5°에서 보여지고, 시간이 지남에 따라 감소하면서, 수중 2일차에서는 34.2-41.5°를 보여주었다. 이 결과는 수중에서 시간이 지남에 따라, 필름의 표면은 친수성으로 동적으로 변화되고 있음을 보여주고 있고, 이는 SABC의 PEO기가 표면에 주도적으로 배향되는 방향으로 재정렬되고 있음을 증명해준다. 특히, PEG 10%를 포함하고 있는 샘플이 50% 포함 샘플보다 수중에서 공기 방울에 의한 좀더 낮은 접촉각을 보여주었는데, 이는 2

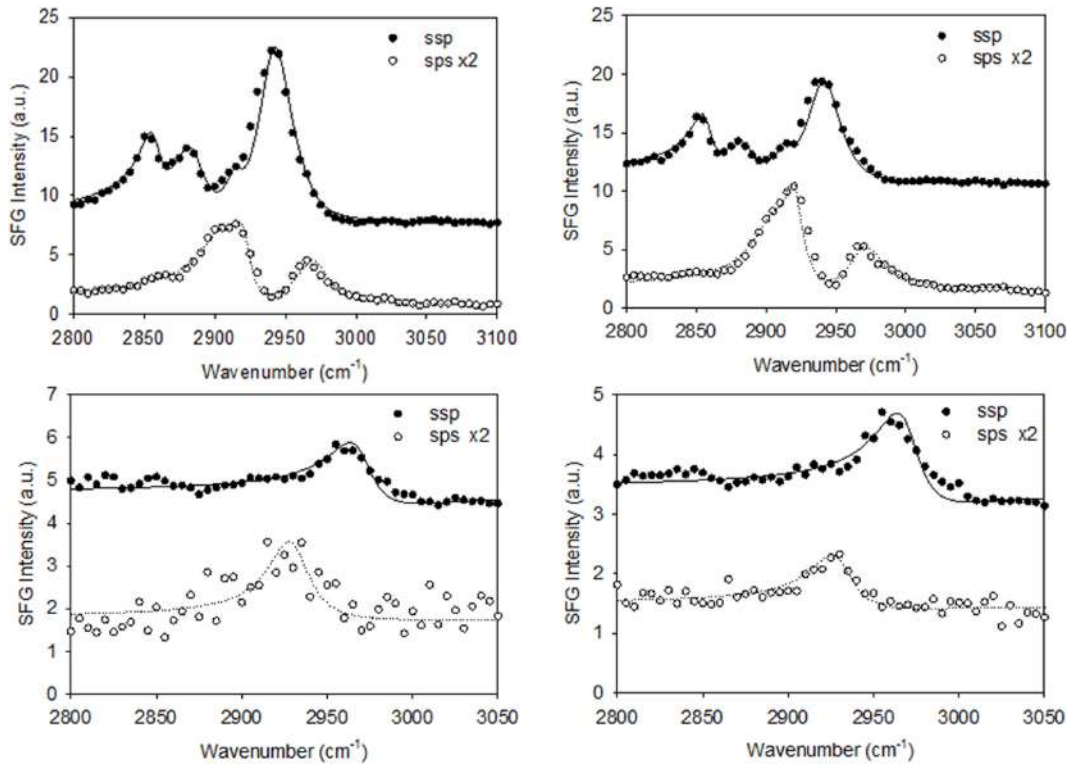


Fig. 4. SFG spectra of multi-layered film based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers), BSP (left) and FBSP (right) in air (top) and D2O (bottom)

일단 수중에서 충분히 배향되면서, PEG가 상대적으로 적은 10% 샘플에서 더욱더 다이내믹한 재배열이 일어났음을 보여준다.

유사한 화학 조성을 가진 두 가지 새로운 블록 공중합체인 BSP와 FBSP 다층 필름 샘플의 SFG 분석을 수행하였다. 두 샘플의 구조에서 분자식의 유일한 차이점은 모든 FBSP 샘플은 불소 원자를 가지고 있는 반면, BSP 샘플은 불소 원자를 가지고 있지 않다는 것이다. BSP와 FBSP 표면에서 수집한 SFG 스펙트럼은 약간 다르다 (Fig. 4). 두 표면에서 모두 메틸기와 메틸렌기가 우세하게 나타내었다. 그러나, 표면 메틸기는 공기 중에서 서로 다른 배향을 보여주었다. FBSP 표면에서는 표면의 불소 원자와의 상호작용으로 인해 메틸기가 표면에 더 많이 나타내었다.

Fig. 5는 플루론기가 부착된 PS_{8K}-b-P(E/B)_{25K}-b-PI_{10K} 전구체로부터 유래된 양친매성 SABC의 스프레이 분무 코팅 표면에 대한 정규화된 C 1s NEXAFS 스펙트럼을 표면과 연결 X선 빔 사이의 20°에서 125° 각도에서 측정된 결과를 보여준다. 288 eV 근처의 날카로운 공명 피크는 C 1s → σ^*C-H 신호에 기인한 것이다. 이 피크는 표면 에너지가 낮은 폴리에틸렌-*r*-부틸렌 블록이 지배적인 표면을 나타내며, 지방족 및 PEO 부분의 기여에 의한 것이다. 이 삼중 블록 공중합체에서 293 eV 근처의 특징적인 신호를 쉽게 확인할 수 있고, 이는 C 1s → σ^*C-O 공명을 나타내며,

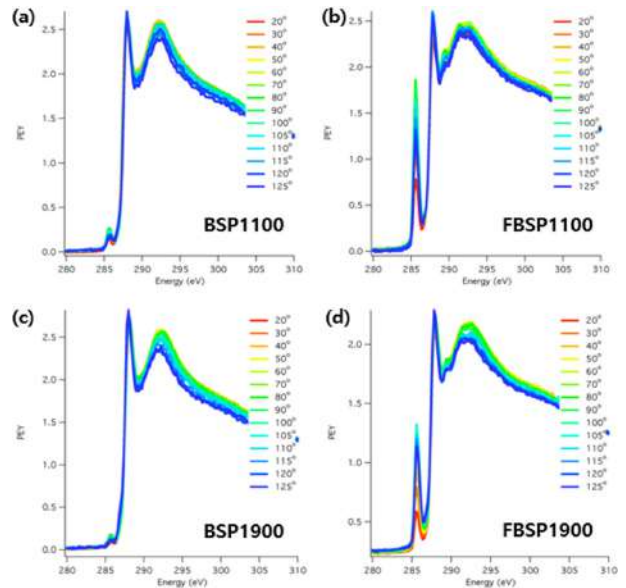


Fig. 5. NEXAFS spectra of multi-layered film based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers), BSP and FBSP.

표면에 측쇄기를 포함하는 PEO가 존재함을 보여준다¹⁵⁻¹⁶. 폴리스티렌 블록에서 유래된 특징적인 C 1s → $\pi^*C=C$ 신호는 285.5 eV 근처에서 관찰되었다. 특히, 불소 원소를 갖

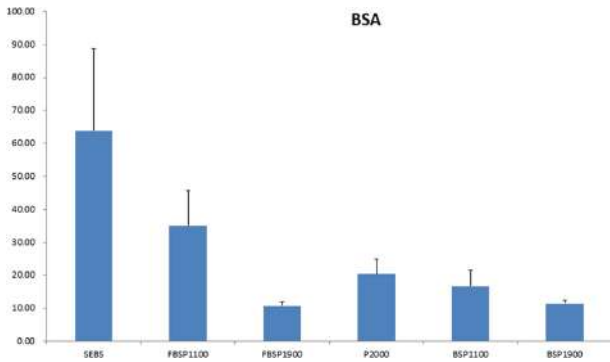


Fig. 6. Protein adsorption results of multi-layered films based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers).

고 있는 플로론기 기반 SABC에서는 폴리스티렌 블록과 더욱 강한 상호작용에 의해서 $C 1s \rightarrow \pi^*C=C$ 신호가 명백히 크게 증가함을 보여주었다. 이 결과는 이 다층 필름 표면은 공기중에서 폴리스티렌 블록과 불소 플로론기가 표면을 지배하고 있음을 보여준다.

3. 단백질 흡착 특성

Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 다섯 개의 표면 활성 블록 공중합체 표면은 SEBS 대조군과 비교했을 때, 소혈청 알부민의 흡착에 강한 저항성을 나타내었다. 각 샘플에서의 단백질 흡착 형광이미지는 Fig. 7에서 보여준다. SEBS 대조군 샘플 표면에서는 전체적으로 밝은 형광을 보여주고 있고, 이는 소혈청 알부민 단백질이 SEBS 표면에 전체적으로 흡착되어 있음을 보여준다. 특히, 상대적으로 PEG를 많이 포함하고 있는 PEG 50% 포함 샘플인 FBSP1900 및 BSP2000

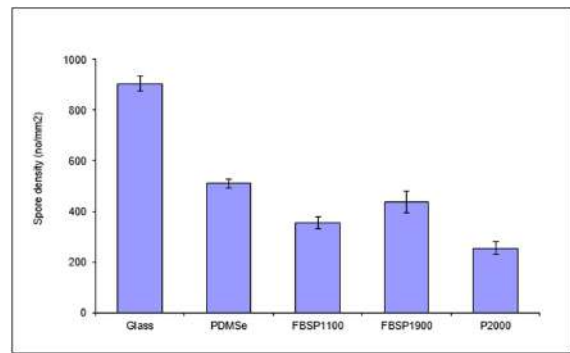


Fig. 8. Density of attached *Ulva* spore on multi-layered films based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers)

샘플에서는 단백질 흡착의 거의 일어나지 않는 결과가 나타났다. 해당 샘플에서의 흡착된 BSA-FITC의 측정된 표면 농도는 SEBS 대조군 표면 대비 약 6배 이상 더 낮게 나타났다. 이는 친수성 PEO가 상대적으로 많은 구조인 FBSP1900, BSP1900의 샘플 표면이 수환경 속에서 친수성이 그룹들이 강하게 지배되고 있음에 의한 결과로 기인된다.

4. Ulva 부착 및 성장 특성

Fig. 8은 기관 유리와 PDMS 방오 표준물질(대조군), FBSP1100, FBSP1900, P2000 양친매성 SABC다층 필름 표면에서 *Ulva* 포자의 부착 밀도를 보여준다. 기관 유리 대조군에서 가장 높은 *Ulva* 포자의 부착 밀도를 보여주었다. 방오 표준물질로 일반적으로 사용되는 PDMS 코팅 필름 표면에서는 유리 대조군 보다 약 50% 감소 효과를 나타내고 있다. 세가지 FBSP1100, FBSP1900, P2000 양친

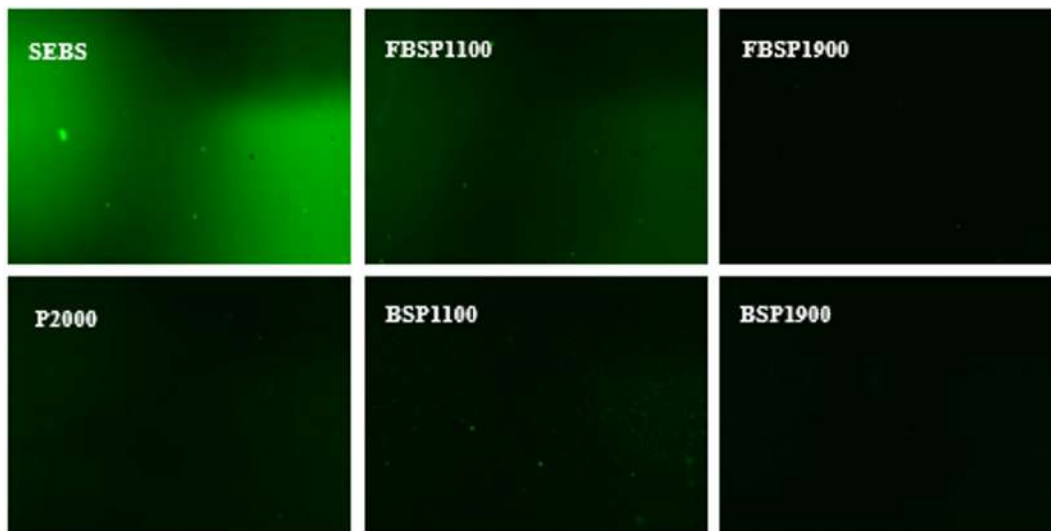


Fig. 7. Fluorescence microscopy images on protein adsorption results of multi-layered films based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers).

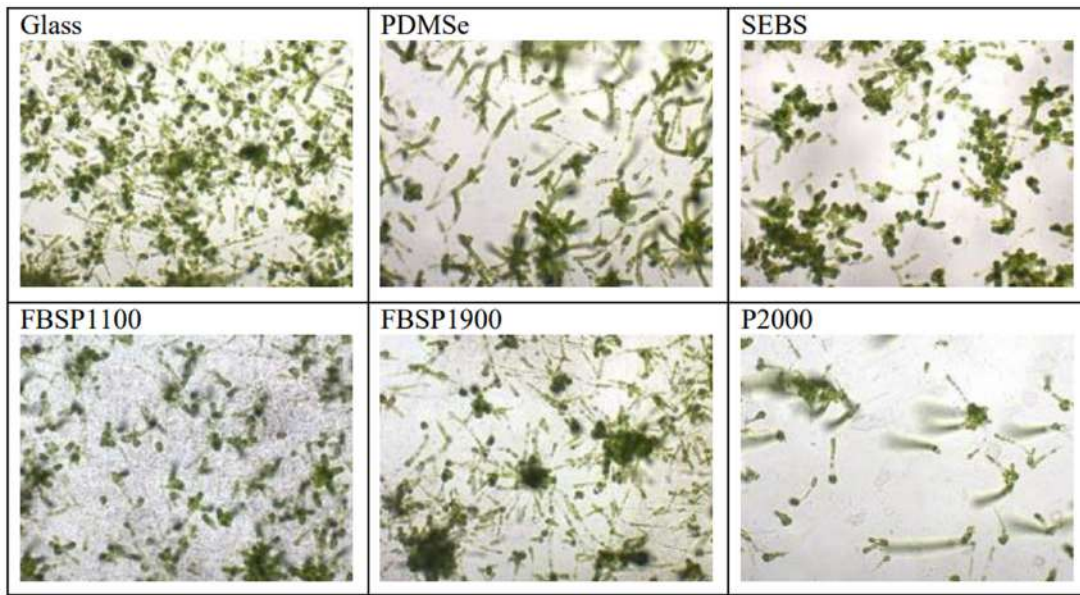


Fig. 9. Images of *Ulva* sporelings growing on controls(Glass and PDMSe) and multi-layered films based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers). Image width approx. 730 μ m.

매성 SABC 다층 필름 표면에서 *Ulva* 포자의 부착 밀도는 표준물질인 PDMSe 보다 모두 낮은 결과를 보여주었다. 특히, PEG 50% 함유 샘플인 P2000 샘플이 가장 좋은 *Ulva* 부착 저항성을 나타내었다. *Ulva* 포자는 소수성의 저에너지 표면에 우선적으로 부착하는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 동적 물 접촉각 분석 결과로부터 세 가지 SABC 모두 유사한 높은 접촉각 히스테리시스가 관찰되었으며, 이는 비극성 환경에서 소수성 표면이 물과 같은 극성 환경에 놓이면, 재정렬이 일어나서 친수성이 될 수 있음을 나타낸다.

Ulva 포자의 성장은 포자의 부착에서 관찰되는 경향을 대체로 따랐다 (Fig. 9). P2000 표면에서의 *Ulva*의 성장은 포자 부착 데이터에서 예상했던 것보다 낮았다. 현미경으로 관찰한 결과로써, 성장한 식물 수는 적었고, 추가적인 실험 결과에 의해 독성 징후는 없는 것으로 판명되었다.

요 약

본 연구에서는 플루론기를 갖고 있는 ABC 블록 공중합체(SABC)를 합성하여 다층 필름을 제조하였다. 이 다층 필름 표면에 단백질(BSA)의 흡착과 해양 미생물인 *Ulva*의 초기 부착, 성장 및 생체막 형성 등을 살펴보고, 그 효과의 원인을 증명하였다. 플루론기를 갖고 있는 ABC 블록 공중합체 기반의 다층 필름 표면은 단백질의 흡착과 *Ulva*의 초기 부착, 성장 및 생체막 형성을 효과적으로 억제할 수 있음을 보여주었다. 이 결과는 플루론기를 갖고 있는 ABC 블록 공중합체 기반의 다층 필름 표면은 수 환경에서 구조적으로 재배열 되어 우수한 친수성 및 수화층 특성을 바탕

으로 기인된 것으로 다양한 표면 분석으로 증명되었다.

이 연구는 기존 항균 포장 연구들과는 달리, 표면 설계에 기반한 예방적인 새로운 접근 방법을 제시함으로써, 식품에서 단백질, 미생물 등으로부터 안전성과 지속가능한 포장 필름 및 용기 개발을 위한 새로운 방향성과 솔루션을 제공한다. 향후에는 다양한 필름 표면 개발과 더불어 곰팡이, 바이러스 등의 다양한 미생물, 장기 저장 조건, 산업적 스케일업 및 비용-효율성 평가 등을 포함한 후속 연구를 통하여, 관련 연구를 더욱 확장할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부 지원에 의한 한국식품연구원의 기본연구사업(E0211002-05)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Myska, K. and Czaczyk, K. 2011. Bacterial Biofilm on Food Contact Surfaces – a Review. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 61(3): 173-180.
2. Malhotra, B., Keshwani, A. and Kharkwal, H. 2015. Antimicrobial food packaging: potential and pitfalls. *Front. Microbiol.* 6: 611.
3. Purnama, P., Samanta, T., Dewi, R. T. K., Iswadi, I., Samsuri, M., Saldi, Z. S., Tsang, M. Y., Diguna, L. J. and Birowosuto, M. D. 2025. Recent Advances in Antimicrobial Food Packaging From Bio-Based Polymers: A Comprehensive Review. *J. Polym. Sci.* 142(32): e57275.
4. Liu, Z., Zhang, M., Hao, Y., Hu, W., Zhu, W., Wang, H. and

- Li, L. 2024. Application of surface – modified functional packaging in food storage: A comprehensive review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 23(3): e13343.
5. Cho, Y. 2023. Surface Patterning and Characterization of Food Packaging Films Using Femtosecond Laser. *J. Korea Soc. Packag. Sci. & Tech.* 29(2): 111-118.
6. Dawan, J., Zhang, S. and Ahn, J. 2025. Recent Advances in Biofilm Control Technologies for the Food Industry. *Antibiotics.* 14(3): 254.
7. Coelho, F., Fonseca, L. R., Pastrana, L., Sillankorva, S. and Zucolotto, V. 2026. Phage-loaded alginate films and coatings for biofilm inhibition and control in food packaging. *Food Res. Int.* 223(1): 117859.
8. Pleva, P., Bartošová, L., Janalíková, M., Šišková, A. O., Matošková, L., Krejčí, O. and Sedlářková, J. 2025. Biodegradable zein/PEG nanofibers incorporated with natural antimicrobial compounds for eco-friendly food packaging. *New Biotech.* 88: 12-21.
9. Chaudhury, M. K., Finlay, J. A., Chung, J. Y., Callow, M. E. and Callow, J. A. 2005. The influence of elastic modulus and thickness on the release of the soft-fouling green alga *Ulva linza* (syn. *Enteromorpha linza*) from poly(dimethylsiloxane) (PDMS) model networks. *Biofouling.* 21(1): 41-48.
10. Schumacher, J. F., Carman, M. L., Estes, T. G., Feinberg, A. W., Wilson, L. H., Callow, M. E., Callow, J. A., Finlay, J. A. and Brennan, A. B. 2007. Engineered antifouling microtopographies – effect of feature size, geometry, and roughness on settlement of zoospores of the green alga *Ulva*. *Biofouling.* 23(1): 55-62.
11. Sohn, K. E., Dimitriou, M. D., Genzer, J., Fischer, D. A., Hawker, C. J. and Kramer, E. J. 2009. Determination of the Electron Escape Depth for NEXAFS Spectroscopy. *Langmuir.* 25(11): 6341-6348.
12. Callow, M. E., Callow, J. A., Pickett-Heaps, J. D. and Wetherbee, R. 1997. PRIMARY ADHESION OF EN^TTEROMORPHA (CHLOROPHYTA, ULVALES) PROPAGULES: QUANTITATIVE SETTLEMENT STUDIES AND VIDEO MICROSCOPY. *J. Phycol.* 33: 938-947.
13. Callow, M. E., Jennings, A. R., Brennan, A. B., Seegert, C. E., Gibson, A., Wilson, L., Feinberg, A., Baney, R. and Callow, J. A. 2002. Microtopographic Cues for Settlement of Zoospores of the Green Fouling Alga *Enteromorpha*. *Biofouling.* 18(3): 237-245.
14. Casse, F., Ribeiro, E., Ekin, A., Webster, D. C., Callow, J. A. and Callow, M. E. 2007. Laboratory screening of coating libraries for algal adhesion. *Biofouling.* 23(3/4): 267-276.
15. Thomas, H. E., Dean, M. D. and Michael, J. F. 2007. Substrate Surface Energy Dependent Morphology and Dewetting in an ABC Triblock Copolymer Film. *Langmuir.* 23(6): 3355-3362.
16. Robert, J. K., Daniel, A. F. and Joseph, L. L. 2008. Systematic Oxidation of Polystyrene by Ultraviolet-Ozone, Characterized by Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure and Contact Angle. *Langmuir.* 24(15): 8187-8197.

투고: 2025.11.24 / 심사완료: 2025.12.09 / 게재확정: 2025.12.17

한국포장학회지 투고규정 및 원고작성 요령

2005년 4월 1일 제정

2007년 8월 17일 개정

2008년 11월 25일 개정

1. 한국포장학회지(이하 본지)에의 투고는 한국포장학회 회원에 한한다. 비회원의 투고는 본회 회원과의 공동 연구인 경우에만 허용한다. 단, 국제 심포지엄이나 세미나에서 발표된 논문 혹은 자료 등 초청원고는 예외로 한다.
2. 본지에의 투고원고는 다른 학술지에 원본으로서 발표되지 아니한 것이어야 한다. 단, 초청원고는 예외로 한다.
3. 논문의 투고 일자(논문이 본회에 도착한 날)를 접수일로 하고 최종심사 종료일을 채택일로 한다.
4. 투고 시에는 원고가 포함된 워드프로세스 파일(한글 또는 MS word)을 인터넷 웹 또는 이메일을 통해서 접수시킬 수 있다(아래 제 14항 참조).
5. 투고 원고는 포장과학 및 기술에 관한 연구논문, 연구노트, 총설 및 자료 등으로 한다. 다만, 포장과학 및 기술의 확산과 전파에 도움이 되는 특별한 필요가 있는 경우에, 편집위원회에서 다른 형식의 원고를 접수하여 게재를 검토할 수 있다.
6. 논문은 국문, 국한문 혹은 영문으로 작성한다. 영문원고의 경우에는 모든 내용이 영문으로 작성되어야 하며 국문 사용은 금한다. 원고는 한줄 건너서(double space) 워드프로세스(한글 또는 MS word)로 작성한 파일로 투고한다
7. 항목별 작성방법은 다음과 같다.
 - (1) 제목, 저자명, 연구기관 및 주소
 - 원고 겉표지에 제목, 저자명, 연구기관을 국문과 영문 순으로 표시한다. 중단과 하단에 소제목과 연락처를 표기한다. 주저자와 소속이 다른 저자의 경우에는 저자명 다음에 위첨자 숫자로 구별되도록 한다.
 - 교신저자(corresponding author)의 이름 우측에 위첨자로 *를 표시하고 페이지 하단에 소속기관, 주소, 전화번호, fax번호 및 E-mail 주소를 영문으로 표기한다.
 - 연구기관 및 주소는 저자명 순으로 표기하고, 여러 다른 저자의 소속 연구기관이 있는 경우 해당 저자 소속 연구기관 이름 왼쪽 상단에 저자에 해당되는 위첨자 숫자로 구별되도록 한다.
 - 10단어 이내의 단축제목(running head)을 교신저자란 위에 한글논문은 한글로, 영어논문은 영어로 제시한다.
 - (2) 요약
 - 국문논문일 경우 영문초록(abstract)을 수록하고 국문 요약을 본문에 수록한다. 영문 초록은 200단어 내외로

한다. 5개 이내의 영문 색인어(Key words)를 영문초록 다음에 적는다.

- (3) 본문
 - 논문의 본문이 국문인 경우에는 Abstract(영문), 서론, 재료 및 방법, 결과 및 고찰, 요약, 참고문헌 순으로 작성하는 것을 원칙으로 하며, 논문의 특성에 따라 달리할 수 있다. 영문논문인 경우에는 Abstract, Introduction, Materials & Methods, Results & Discussion, Conclusions, References 순에 따르는 것을 원칙으로 한다. 감사의 글(Acknowledgement)이 있는 경우에는 참고문헌 앞에 수록한다.
 - 원고는 다음과 같이 분류 포인트 시스템으로 기술한다.
 - 서론
 - 재료 및 방법
 - 1.
 - 2.
 - 결과 및 고찰
 - 1.
 - 2.
 - 요약
 - 참고문헌
- (4) 참고문헌(References)
 - 인용된 문헌들은 본문에 인용된 순서대로 해당 문구의 알맞은 곳에 오른쪽 반괄호 속의 아라비아 숫자로 일련번호를 부여하고 위첨자로 표시하여야 한다. 수학공식의 경우에는 대괄호 속의 아라비아 숫자로 일련번호를 부여하고 대괄호는 우측정렬한다.
 - 예) 국문원고 - Kim과 Lee¹⁾는... Kim 등²⁾에..., 이와 박³⁾은..., ...이루어진 바 있다⁴⁾.
 - 영문원고 - Paine and Shin¹⁾ reported..., Park et al.²⁾ stated.. ...has been developed³⁾.
 - 참고문헌이 학술잡지의 경우는 저자명, 출판년도, 논문명, 잡지명, 권수(호수), 쪽수 순으로, 단행본이나 편집서의 경우는 저자, 출판년도, 책명, 편집자, 권수, 출판사명, 출판사 소재지, 쪽수의 순으로 명기하여야 한다. 단, 없는 항목은 생략할 수 있다. 저자명은 성, 이름 순으로 명기한다. 잡지명의 약기 방식은 ISI 잡지 약어(ISI Journal Abbreviation)에서 채택한 것을 사용하여야 한다. 한국포장학회지를 비롯한 국문 학

술지에 게재된 논문도 영문으로 인용한다. 참고문헌의 기재방식은 다음 예를 따라 작성한다.

예)

- 정기간행물

1. Lee, M.H. and Park, J.M. 2000. Experimental investigation for flexural stiffness of paperboard-stacked structure, Korean J. Packag. Sci. Tech. 7(1): 9-15.

- 단행본 저서

2. Twede, D. and Goddard, R. 1998. Packaging Materials. Pira International, Leatherhead, UK, pp. 193-203.

- 편집서

3. DeLassus, P.T., Brown, W.E. and Howell, B.A. 1997. Vinylidene chloride copolymers. In: The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology. 2nd Ed. Brody A.L. and Marsh K.S. (eds.), John Wiley & Sons, New York, USA, pp. 958-961.

- 학술대회 발표논문집

4. Choi, Y.W., Lee, S.Y. and Kim, J.N. 2008. Development of the functional films coated with nano-TiO₂ particles for application in food packaging. Proceeding of 16th IAPRI World Conference on Packaging (International Association of Packaging Research Institutes), Bangkok, Thailand, pp. 143.

- 학위논문

5. Song, Y.S. 1995. Modeling respiration and transpiration in a modified atmosphere packaging system containing blueberry and moisture absorbent. Ph.D. Dissertation, Rutgers University, New Brunswick, USA.

- 특허

6. Lee, D.S. and Jeong, S.K. 1998. Container for storing kimchi. US Patent 5766660.

(5) 표

- 모든 표는 명료하게 작성하고 표 내의 긴 단어는 적당한 약어로 대체한 후 아래에 약어를 정의하여야 한다. 모든 표는 아라비아 숫자로 일련 번호를 부여하여야 한다. (예 : Table 1.)

(6) 그림

- 그림의 원본은 인쇄시 가로 길이가 6.9 cm 또는 14.8 cm가 된다는 것을 염두에 두고 깨끗이 작성하여야 한다. 모든 그림은 아라비아 숫자로 일련번호를 부여해야 한다. (예 : Fig. 1.)

- 모든 표와 그림의 설명은 영어로 하여야 한다. 모

든 표와 그림은 각각 별도의 쪽에 작성하며 그림과 떨어진 하단에 그림 일련번호를 표기한다. 그림의 설명은 별지에 모아 작성하여야 한다.

(7) 기타 사항

- 모든 단위는 SI 단위를 사용함을 원칙으로 하나 일반화된 단위를 사용할 수도 있다. (예: 평량 g/m², 초지속도 m/mm 등). 온도(°C)와 농도(%)를 제외한 모든 단위는 한 칸 띄워 쓰기를 한다.

- 본문 그림 및 표에 사용된 약어, 시료명, 기호 등은 그것이 처음 사용된 곳에서 한번만 정의해 주어야 한다.

- 투고된 논문은 저자 체크리스트의 모든 사항을 만족시킬 경우에 한하여 출판에 들어간다.

8. 논문 게재 확정시에는 인쇄 페이지당 소정의 게재료를 납부하여야 한다. 천연색 사진을 사용한 경우에는 실비를 추가로 납부해야 한다. 편집위원회에서 정하는 특정 조건에 한해서 게재료 납부를 면제할 수 있다.

9. 별쇄본은 30부를 증정하며 그 이상은 자비 부담으로 한다.

10. 게재원고는 반환하지 않으나, 사진과 그림은 투고 시 요구할 경우에 한하여 반환한다.

11. 저자교정은 초교에 한하며, 이때는 인쇄상의 오식에 대해서만 수정할 수 있고, 개변 또는 추가를 원할 때에는 편집위원회의 승인을 얻어야 한다.

12. 채택되어 저자교정이 끝난 원고에 대해서는 출판 및 인용색인 데이터베이스작업 등을 위해 저작권 이전동의서 제출, 저자의 필요한 인적사항정보 제공 등을 요청할 수 있고, 저자는 이에 협조하여야 한다.

13. 저자교정이 끝난 원고는 등기속달 또는 전자메일을 이용하여 한국포장학회 사무국에 명시된 기한 내에 도착하도록 송부해야 한다. 부득이하여 저자교정 마감기간을 지키지 못할 경우에는 전화, 팩스 또는 전자메일로 마감기일 전까지 연락하여야 한다. 편집위원장은 저자교정 마감일을 지키지 못한 원고의 게재를 다음 호로 연기할 수 있다.

14. 한국포장학회지 논문 투고는 아래의 두 방법을 통해 이루어질 수 있다.

(1) 학회홈페이지로 접속하여 '논문투고'의 하위 폴더상에 업로드하거나,

(2) 혹은 E-mail(editor@kopast.or.kr)

Guideline for Authors

Original manuscripts containing new significant results in the fields of science and technology for packaging, and not published or not scheduled for publication elsewhere will be considered for publication of Korean Journal of Packaging Science and Technology published by Korea Society of Packaging Science and Technology. Reviews and manuscripts based on preprints from conferences may also be accepted. The copyright of the published article belongs to the author(s). All manuscripts will be refereed by two or more members of the KOPAST Editorial Board who make a critical appraisal of the substance and structure of the paper and recommend whether it should be published taking into consideration what is already published in the literature on the subject concerned.

Manuscript Preparation

The manuscript should preferably be submitted by e-mail or by other electronic copy. Figures and tables should be supplied on separate pages. KOPAST is published in black and white, but only if asked by related authors, the relevant papers may be published in color with the payment of actual expenses.

English Language

The manuscripts must be written by MS words in good English, linguistically revised. The font style should be Time New Roman. Either American or British spelling may be used, but consistency is desired.

Title, authors and headings

The title must be short but shall contain essential information. It should not contain abbreviations. Authors' names and affiliation follow the title.

Headings, sub headings and sub-sub headings should be written as follows;

Introduction

Materials and Methods

1.

...

Abstract

The summary at the beginning of the paper should be informative, not merely indicative. It should state briefly the purpose of the work, the significant results and conclusions.

It should be no more than 200 words. Abbreviations and acronyms should be avoided.

Keywords

Keywords should be given to help abstracting services to classify the paper.

Address(es) of the author(s)

Addresses (including corresponding author's e-mail) at the time of the publication are given for each author in a footnote.

Introduction

State scope of the problem investigated, review of pertinent literature, method of investigation, and the aim of the work.

Materials and Methods

Give full details of all the experiments, so that they can be repeated. Results should not be reported here.

Results and Discussion

Representative data shall be presented. Methods shall not be described here. Discuss principles and relationships, pointing out exceptions. Show agreement with published research work. The significance of the work or conclusions should be presented in the end of the discussion or in a separate section.

Mathematics

The SI system (metric system) shall be used throughout. Each equation should be set on the separate line and numbered with square brackets 'Eq. [X]'. Use arabic numerals. All mathematical symbols must be explained.

Tables

Wherever tables are mentioned, write 'Table X'. A short heading should be provided for each table. Tables should be consecutively numbered with arabic numerals like 'Table X'. Units should preferably be given in column headings. Use capital letters sparingly.

Illustrations

Wherever figures are mentioned, write 'Fig(s). X'. Figures should be consecutively numbered with arabic numerals with a short heading. The lines of the figures, on separate sheets, must be sufficiently heavy to be readily legible and the letters and symbols sufficiently large. The minimum resolution of pictures must be 300

dpi (10 cm width). Units should be given on the axes. Photographs must have good contrast when printed. Magnification of photomicrographs must be indicated e.g., with a scale line.

Conclusions

The conclusions of the work should be clearly stated in a separate section.

Acknowledgement and Appendix

Special thanks and information can be given as an Acknowledgement and Appendix.

References

References should not include unpublished works. They should be indicated in the text by numbers in parentheses and the order of the numbers must be the order in which they appear in the text. They list must be in numerical order. They style to be used is exemplified by the following :

- Periodicals

1. Lee, M.H. and Park, J.M. 2000. Experimental investigation for flexural stiffness of paperboard-stacked structure. Korean J. Packag. Sci. Tech. 7(1): 9-15.

- Book

2. Twede, D. and Goddard, R. 1998. Packaging Materials. Pira International, Leatherhead, UK, pp. 193-203.

- Edited book

3. DeLassus, P.T., Brown, W.E. and Howell, B.A. 1997. Vinylidene chloride copolymers. In: The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology 2nd Ed. Brody A.L. and Marsh K.S. (eds.), John Wiley & Sons, New York, USA, pp. 958-961.

- Conference proceeding

4. Choi, Y.W., Lee, S.Y. and Kim, J.N. 2008. Development of the functional films coated with nano-TiO₂ particles for application in food packaging. Proceeding of 16th IAPRI World Conference on Packaging (International Association of Packaging Research Institutes), Bangkok, Thailand, pp. 143.

- Thesis

5. Song, Y.S. 1995. Modeling respiration and transpiration in a modified atmosphere packaging system containing blueberry and moisture absorbent. Ph.D. Dissertation, Rutgers University, New Brunswick, USA.

- Patent

6. Lee, D.S. and Jeong, S.K. 1998. Container for storing kimchi. US Patent 5766660.

Submission of paper

Papers may be submitted directly to the society office as follows :

Korea Society of Packaging Science & Technology
#007, 9F, 441, Gangnam-daero, Seocho-gu, Seoul, 06612,
Republic of Korea
TEL : 82-2-6257-9477
E-mail: editor@kopast.or.kr

(사)한국포장학회 소식

1. 학회안내

1.1 **학회홈페이지 안내:** <https://www.kopast.or.kr>

학회홈페이지를 많이 이용해 주시기 바랍니다. 아직 홈페이지를 통해 회원등록을 하지 않으신 회원 여러분은 회원 명단의 전산화를 위해 반드시 회원등록을 다시 해주시기를 부탁드립니다.

1.2 학회 연회비 안내

종 신 회 원	500,000원	정 회 원	50,000원
법 인 회 원	2,000,000원 이상~	학 생 회 원	20,000원

※ 종신회원은 이사회의 승인 후 가입이 가능합니다.

※ 계좌번호: 국민은행 302501-04-266761(예금주: 한국포장학회)

2. 학회 소식

1) 주 제: 기술과 환경의 시대, 패키징의 뉴노말 (Redefining

※ **12/03 (WED) 13:00~18:00**

13:00~18:00	등록 (Registration)	
14:00~14:10	개회사 (유하경 회장, 한국포장학회)	
	한라홀	사라홀
	Young Scientist Presentation	Graduate Student Oral Competition
	좌장: 유승란 박사, 세계김치연구소	좌장: 신계화 교수, 군산대학교
14:10~14:30	Multifunctional PVA/MoS ₂ -CQDs Nanocomposite Films: Toward Smart and Sustainable Food Packaging Solutions (Jamilur R. Ansari Post Doctoral Fellow, Yonsei University)	Inhibition of Short-term Retrogradation in Cooked Rice using a Soy Protein Isolate-Xanthan Gum Composite Coating (정재윤, 이화여자대학교)
14:30~14:50	Dual-mode antibacterial and UV-blocking properties of poly(vinyl alcohol)/carrageenan-based composite films incorporated with metal glycerate complex (Thangarasu Sasikumar Brain Pool Fellow, Kyung Hee University)	Potential of carbon quantum dots derived from olefin plastic waste for packaging applications (박기태, 연세대학교)
14:50~15:10	Development and characterization of different shellac-based edible coating for strawberry storage at refrigeration temperature conditions (Tanweer Alam Additional Director And Regional Officer, Indian Institute Of Packaging, Delhi, India)	Effective Strategies for Enhancing Interfacial Adhesion in PBAT-Based Blends and Composites (추지은, 계명대학교)
15:10~15:30	Isosorbide as a renewable building block for fully bio-based poly(butylene sebacate) copolyesters with tunable properties for sustainable flexible packaging applications (장현호 연구원, 한국생산기술연구원)	Synthesis and characterization of biodegradable pressure-sensitive adhesives (PSA) based on itaconated epoxidized soybean oil and gum rosin (최신희, 연세대학교)
15:30~15:50	모델기반 탄성도 해석을 통한 디스펜서형 분리상자의 기계적 성능개선 (조항덕 수석연구원, (주)에이치케이씨 기술연구소)	학생 종합토론
15:50~16:10	BREAK	
16:10~18:00	Poster Session	

Packaging: At the Crossroads of Technology and Sustainability)

2) 일 시: 2025. 12. 03(수), 13:00 ~ 12. 05(금), 12:00

3) 장 소: 제주시 오리엔탈호텔

4) 주 최: (사)한국포장학회

5) 공동주관: (사)한국포장학회, (사)한국포장재활용사업공제조합, (재)한국건설생활환경시험연구원, (주)에버캡텍, 한국생산기술연구원, 한국식품산업클러스터진흥원, 로지스올(주), 연세패키징기술경영최고위과정 총동문회, 한솔제지(주), 식품의약품안전평가원

6) 후 원: (주)에버캡텍, 소프트팩(주)

7) 프로그램 :

※ 12/04 (THU) 08:30~18:00

08:30~18:00	등록 (Registration)		
개회식(Opening Ceremony) (한라홀)		사회: 한재준 수석이사, 한국포장학회	
09:00~09:20	개회사	유하경 회장, 한국포장학회	
	축사	김일환 총장, 제주대학교	
	축사	김동진 이사장, 한국포장재활용사업공제조합	
	경과보고	박수일 수석부회장, 한국포장학회	
Plenary Lecture 세션 (한라홀)		좌장: 유승란 총무이사, 한국포장학회	
09:20~09:50	(PL 1) 국내 통제로 제조명한 패키징 산업 (심진기 센터장, 한국생산기술연구원)		
09:50~10:20	(PL 2) 지속가능성 제고를 위한 쿠팡의 친환경 유통물류 패키징 노력 (오상원 상무, 쿠팡) - 김토중		
10:20~10:50	(PL 3) 기업 혁신을 주도하는 인공지능 전환(AI): 디자인 사례를 통한 탐구 (조성민 대표, 윤디자인)		
10:50~11:00	BREAK		
장소	한라홀	장소	사라홀
	Session A-1: 산업용 포장 및 부품 적용을 위한 소재 개발 (주관: 소재환경분과)		Session B-1: 순환자원을 위한 디지털, 정책, 기술 (주관: 한국식품산업클러스터진흥원)
	좌장: 박태훈 박사, 한국재료연구원		좌장: 조중상 부장, 한국식품산업클러스터진흥원
11:00~11:20	Kuraray's solution to sustainable packaging (Yasuda Hirotaka R&D Manager, 쿠라레이)	11:00~11:25	순환자원을 위한 기술지원사례 (허준 과장, 한국식품산업클러스터진흥원)
11:20~11:40	기능성 필름을 이용한 식품 포장 및 전기차 응용 산업 (강보석 박사, 리젠피엔엠)	11:25~11:50	그린워싱동향 및 향후 전망 (조성문 실장, 한국환경산업기술원)
11:40~12:00	Protective coating of electrically conductive and transparent electrodes with functional nanomaterials (김영관 교수, 동국대학교)	11:50~12:20	순환자원 포장 최적화를 위한 디지털 전환과 시뮬레이션 접근 (정현모 교수, 경북과학대학교)
12:00~12:20	탄소 중립형 고분자 소재의 물성향상 기술 (박태훈 박사, 한국재료연구원)		
12:20~13:20	LUNCH BREAK		
	Session A-2: 포장재 감량 및 자원순환 우수사례 (주관: 한국포장재활용사업공제조합)		Session B-2: 탄소중립 사회를 향한 패키징 기술과 산업 전략 (주관: 한국생산기술연구원)
	좌장: 김영희 박사, 한국포장재활용사업공제조합		좌장: 이준혁 박사, 한국생산기술연구원
13:20~13:40	건강한 자원순환을 선도하는 Plastic Diet 국가대표 기관, 김해클리닉 (이성태 주무관, 김해시청)	13:20~13:40	친환경 소재 기반의 지속가능한 패키징 솔루션 (윤혜성 책임연구원, LG 화학)
13:40~14:00	지속 가능한 미래를 위한 'JPDC 환경가치 경영전략 및 성과' (양정환 차장, 제주특별자치도개발공사)	13:40~14:00	펄프보드 순환경제를 담다, 소비자에게 달다 (곽경선 매니저, K&L Pack)
14:00~14:20	'자원순환을 이끄는 LESS PLASTIC 전략 : 이모레퍼시픽의 친환경 패키징 사례' (이현희 부장, 아모레퍼시픽)	14:00~14:20	에너지 하베스팅 기반 패키징 기술 연구 동향 (신은애 박사, 한국생산기술연구원)
14:20~14:40	지속가능경영 전략과 자원순환 확대 (김원기 부장, 이마트)	14:20~14:40	홈 컴포스팅 가능한 생분해성 고분자 기반 차세대 친환경 소재 연구 (이준혁 박사, 한국생산기술연구원)
14:40~15:00	COFFEE BREAK		
	Session A-3: Recyclable high-barrier 포장 소재의 혁신과 응용 (주관: 에버캡텍)		Session B-3: 식품용 기구 및 용기·포장 안전성 평가 (주관: 식품의약품안전평가원)
	좌장: 윤찬석 박사, 에버캡텍		좌장: 최윤주 과장, 식품의약품안전평가원

15:00~15:20	국내 연포장재 재활용 정책 방향 (이재정 팀장, 한국포장재재활용사업공제조합)	15:00~15:20	우리나라 식품용 기구·용기·포장의 규제과학 연구 동향 (최시원 연구관, 식품의약품안전평가원)
15:20~15:40	고차단성 단일소재 포장재를 위한 배리어 기술과 사례 (조영진 박사, 한국식품연구원)	15:20~15:40	식품용 기구·용기·포장 안전성 평가 모델에 대한 개념적 접근 및 프레임워크 (김준태 교수, 경희대학교)
15:40~16:00	택배용 유통포장재 감량화 정책 동향 및 플라스틱백(PB) 포장의 합리적 규제 개선 방안 (오재영 박사, KCL) Recyclable high-barrier 포장 소재 개발 및 응용 방향 (윤찬석 박사, 에버캠텍)	15:40~16:00	한국형 식품용 기구·용기·포장 안전성 평가 모델 필요성 및 연구 방향 (최시내 대표, (주)케이엔에이)
16:00~16:10	BREAK		
	Session A-4: AI X Design Synergy : Packaging New Nomal (주관: 디자인융합분과) 좌장: 김니영 교수, 인허공업전문대학		Session B-4: 대한민국 패키징 기업의 현실과 미래 (주관: 연세패키징기술경영최고위과정 총동문회) 좌장: 김인수 교수, 연세대학교 / 대표, 가성팩
16:10~16:40	디자인 세상에 생성형 AI가 상상과 함께 다가왔다 (장순규 교수, 계명대학교)	16:10~16:40	우리가 만든 커피봉투 100종, 그 안의 구조 이야기 (김고은 연구원, 소프트팩주)
16:40~17:10	생성형 AI 2년: 패키지 디자인 워크플로우는 어떻게 진화했나 (배수규 대표, 오세븐)	16:40~17:10	플라스틱 필름포장과 친환경적 개발 (박대철 대표, (주)동신인앤피)
17:10~17:50	(사)한국포장학회 정기총회 (사라홀)		사회: 한재준 수석이사, 한국포장학회
18:00~20:00	만찬, 시상식, 장학금 수여식 (한라홀)		사회: 한재준 수석이사, 한국포장학회

※ 12/05 (FRI) 09:00~12:00

09:00~12:00	등록 (Registration)		
장소	한라홀		사라홀
	Session C-1: 지속가능한 포장, 안전한 식품: 뉴노말을 위한 기술 전략 (주관: 식품분과) 좌장: 이지현 교수, 서울대학교		Session D-1: 순환물류포장 (Returnable Transport Packaging) (주관: 로지스올) 좌장: 김수현 박사, 로지스올
09:00~09:20	Upcycled dietary fiber as functional food ingredients (김현정 교수, 제주대학교)	09:00~09:15	미래 SCM 패러다임 변화 대응전략 (지동화와 공동물류 중심으로) (박정훈 대표, 로지스올컨설팅)
09:20~09:40	Bacteriophage-based colorimetric biosensors for on-site bacteria: application to food packaging (최인영 교수, 경기대학교)	09:15~09:30	EV 배터리 패키징 개발 및 물류관리 현황 (송창현 프로, LOGISALL 기술연구소)
09:40~10:00	Production of novel nanocellulose using subcritical water treatment and its application to food packaging system (도한솔 교수, 이화여자대학교)	09:30~09:45	E-commerce packaging과 순환물류와의 협력 전략 (이혜정 본부장, 한국컨테이너풀㈜)
		09:45~10:00	유통을 통한 친환경 물류혁신과 그린커머스 (최민석 팀장, 쿠팡) - 검토중
10:00~10:10	BREAK		
	Session C-2: 원료, 소재, 그리고 패키징 선택의 뉴노말 (주관: 한솔제지) 좌장: 백인걸 박사, 한솔제지		Session D-2: 에코 패키징 디자인 최적화 및 평가 시스템 개발 (주관: KCL 유통물류센터) 좌장: 오재영 박사, KCL
10:10~10:30	PPWR, Are you Ready? (부제 : 친환경포장, PPWR로 본 미래 패키징 설계방향) (이진경 대표, (주)씨피알에스엔티)	10:10~10:30	에코시스템 디자인 데이터베이스 구축 및 프레임워크 개발 (문병근 수석연구원, KCL)
10:30~10:50	변화하는 시장과 종이패키징 기술동향 (정하윤 팀장, 한솔제지 중앙연구소)	10:30~10:45	물리적 재생 플라스틱의 식품 및 물류용기 적용 연구 (주민정 책임연구원, KCL)

10:50-11:10	콜드체인 포장재의 새로운 기준 “프레쉬드림리 (Fresh Dreamy)” (김수나 대표, 포장드림)	10:45-11:00	기업에서 활용 가능한 AI기반 패키지 디자인 개발 프로세스 (김나영 교수, 인하공업전문대학)
11:10-11:30	무인양품의 자원재순환 첫걸음 (강명보 본부장, 무인양품)	11:00-11:15	생성형 AI를 활용한 친환경 수송박스 디자인 폼팩터 생성 (류정우 이사, 어니컴)
		11:15-11:30	Global Shifts Toward Sustainability: Trends in U.S. and International Packaging Legislation (노유래 교수, Michigan State University)
		폐회식 (Closing Ceremony) (한라홀) 사회: 한재준 수석이사, 한국포장학회	
11:30~12:00	경품추첨 / 단체사진 촬영 / 폐회사 (유하경 회장, 한국포장학회)		

3. 임원회의

3.1. 제 7차 정기 이사회

- ◎ 일 시 : 2025. 09. 18(목), 17~18시
- ◎ 장 소 : 토즈 강남컨퍼런스점 및 온라인 (Zoom)
- ◎ 안 건 : 학술지 진행 사항, 25년 사업계획 및 예산(안), 기타 학회 발전 및 운영 방안 논의 등

3.2. 제 8차 정기 이사회

- ◎ 일 시 : 2025. 10. 23(목), 17~18시
- ◎ 장 소 : 토즈 강남컨퍼런스점 및 온라인 (Zoom)
- ◎ 안 건 : 학술지 진행 사항, 25년 사업계획 및 예산(안), 기타 학회 발전 및 운영 방안 논의 등

3.3. 제 9차 정기 이사회

- ◎ 일 시 : 2025. 11. 17(월), 17~18시
- ◎ 장 소 : 토즈 강남컨퍼런스점 및 온라인 (Zoom)
- ◎ 안 건 : 학술지 진행 사항, 25년 사업계획 및 예산(안), 기타 학회 발전 및 운영 방안 논의 등

3.4. 정기총회

- ◎ 일 시 : 2025. 12. 4(수), 17시 10분~17시 50분
- ◎ 장 소 : 제주 오리엔탈호텔 사라홀
- ◎ 안 건 : 정관 개정 여부 등

4. 2025년 한국포장학회 법인회원

- ◎ 엔피씨(주), (주)세립, 주식회사 월로그, (주)삼양패키징, 한솔제지(주), 태림페이퍼(주), 소프트팩 주식회사, 한국순환자원유통지원센터, 한국컨테이너폴(주), (주)한솔, (주)가성팩, 주식회사 진우아이앤피, 일진팩, 쿠라레트레이딩 주식회사, (주)에버캠텍

5. 포장학회 논문 투고안내

- ◎ 한국포장학회는 포장과학 및 기술에 관련된 다양한 주제를 다룬 연구논문, 연구노트, 총설 등의 논문을 심사를 거쳐 게재하고 있습니다. 논문투고는 학회 홈페이지 (<https://www.kopast.or.kr>)의 [논문투고/온라인논문투고] 메뉴에서 업로드하시면 가능합니다.
- ◎ 문 의
E-mail: kopast2021@gmail.com
Tel: 02)6257-9477