

과실 채소류의 MA포장용 소재의 효과제고에 관한 연구(2)

박형우, 박종대, 김병삼, 김훈*, 양한철**
한국식품개발연구원, LG화학 생활건강연구소, 고려대학교 식품공학과*

Development of MA Packaging Materials for Freshness Extension of Fruits and Vegetables(2)

Hyung-Woo Park, Jong-Dae Park, Byung-Sam Kim, Hoon Kim*, and
Han-Chul Yang**

Korea Food Research Institute, Cos. & House Product R&D Center
of LG Chem. Co., Korea University**

Abstract

Zeolite powder used by molecular sieve, adsorbants and catalyst. 1N HCl treated zeolite powders for freshness extension of fruits and vegetables showed that specific surface area was 300.29m²/g largest then that of the others, and ethylene gas adsorbability was 29.07 cc/g. And then 0.5N NaCl treating after 1N HCl treated zeolite powder showed that specific surface area and ethylene gas adsorbability was 329.43m²/g and 35.64 cc/g largest then those of the others. Specific surface area of processed zeolite powder treated by high intensity magnetic separator(HIMS) showed 369.67m².g, ethylene gas adsorbability was 39.87cc/g. In this study, it could be employ 0.5N NaCl treat and HIMS methods as MA packaging materials for freshness extension of fruits and vegetables.

Key words:MA packaging material, zeolite powder, fruits and vegetables

I. 서 론

제올라이트가 molecular sieve, 흡착분리제 및 촉매로 널리 사용되고 있으나 천연 제올라이트에는 불순물이 혼재되어 있으며 그 순도 및 특성이 산지에 따라 다르기 때문에 특성을 일정하게 해주고 순도를

높혀 주기 위해서 김 등⁽¹⁾이 천연제올라이트를 여러농도의 NaOH 용액과 HCl 용액에서 흡착에 의한 중금속 Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ 이온의 흡착량이 비교시험을 하였고, 신 등⁽²⁾도 국내산 제올라이트들의 흡착량을 높이기 위해 산, 염기처리를 하였다. 그외에도 제올라이트의 흡착량을 높히

기 위해 산, 염기처리를 하였다. 그외에도 제올라이트의 흡착능을 향상시키기 위한 연구는 HCl과 NaOH용액으로 천연제올라이트를 처리하여 H₂O, C₂H₅OH 및 C₆H₆에 대한 흡착능 시험을 하였고⁽³⁾, 하⁽⁴⁾는 제올라이트의 구조와 성질에 관하여, 정 등⁽⁵⁾은 국내산 천연 제올라이트를 이용하여 폐수중의 중금속 제거에 관한 연구를 보고한 바 있다. 이상의 연구는 주로 폐수 처리나 molecular sieve에서의 흡착제, 금속제거제 등으로 이용하고자 하였으나, 본연구는 전보에서 처럼 신선도 유지기능을 부여하고자, 산처리한 천연 제올라이트의 특성이 가장 우수하게 나타나 이것의 에틸렌 가스흡착 효과증진에 관하여 검토하고자 한다.

II. 재료 및 방법

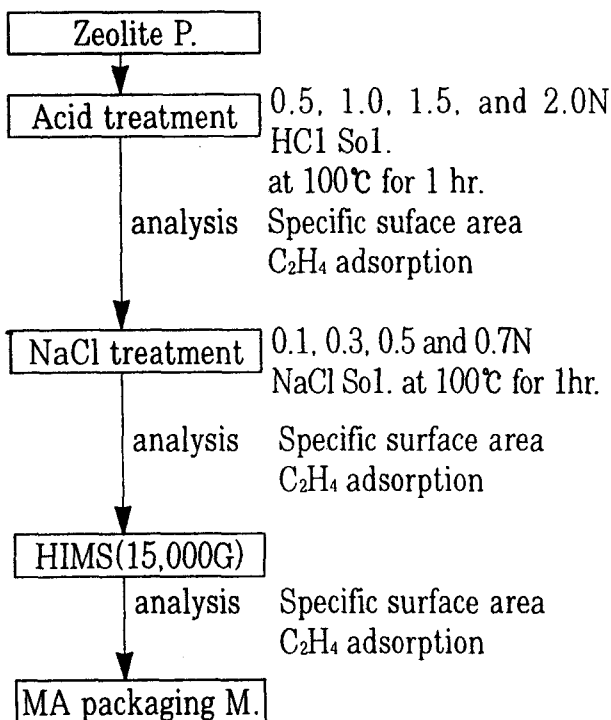


Fig. 1. Production process of MA packaging material
* DTA: Differential thermal analysis
TG: Thermogravimetry

1. 소재의 제조

구룡포산 제올라이트를 전보의 공정에 의해 선택한 소재를 농도별로 산처리를 한 다음, 비표면적이 큰 것을 선택하여 다시 농도별 염기처리를 하고 고구배자력 선별기에서 소재를 처리하여 제조하였으며 각 단계별 세부 가공 방법은 Fig. 1과 같다.

2. 산, 염기처리

제올라이트를 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0N 농도로 만든 HCl 용액에, 100°C에서 각각 1시간씩 처리하여 증류수로 세척⁽²⁾하였다. 비표면적과 X-ray 회절분석⁽⁶⁻⁷⁾을 한 다음 값이 큰 소재를 선택하였고, 이 소재를 NaCl 0.1, 0.3, 0.5 및 0.7N 용액에 소재를 100°C에서 1시간 동안 각기 처리하여 증류수로 세척후 비표면적과 에틸렌 가스 흡착능력을 분석한 후, 값이 큰 것을 소재로 선택하였다.

3. 철분제거

가공처리한 소재에 포함되어 있는 철분을 제거하기 위하여 HIMS(high intensity magnetic separator)를 사용, 15,000gause로 자력을 조절하여 분말시료의 철분을 제거하고자 3반복하여 처리했다.

4. 비표면적 측정

비표면적 측정은 전보와 같은 방법으로 흡착량을 측정⁽⁸⁾하였다.

5. 에틸렌 가스 흡착량 측정

에틸렌 가스 측정도 전보와 같은 방법으로 측정⁽⁹⁾하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 산처리한 시료들의 특성

이 분말 시료를 산농도별로 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0N HCl 용액에서 각기 처리한 시료들의 비표면적을 조사한 것은 Fig. 2와 같다. 0.5N HCl 용액으로 처리한 것의 비표면적은 $229.30\text{m}^2/\text{g}$ 이었고, 1N HCl의 경우는 $300.29\text{m}^2/\text{g}$, 1.5N HCl의 경우는 $271.21\text{m}^2/\text{g}$ 이었고, 2N HCl의 경우는 $248.21\text{m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다. 이 결과는 김⁽¹⁰⁾이 국내산 영일만 지역의 bentonite를 NaHSO_4 용액과 Na_2SO_4 용액에서 농도별로 흡착력을 시험을 한 결과 2N 이상에서는 흡착력이 떨어진다고 하는 결과와도 일치하고 있었다. 정 등⁽¹¹⁾은 2N 산처리구의 비표면적이 $320\text{m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다고 보고했는데 이는 소재의 산지와 처리 방법에 의한 것이라고 생각되었다. 또 농도별로 산처리한 소재들의 에틸렌가스 흡착량을 시험한 결과는 Fig. 3과 같다. 천연 제올라이트 분말의 에틸렌가스 흡착량은 $17.03\text{cc}/\text{g}$ 이었고, 0.5N HCl 용액에서 처리한 처리구는 $22.02\text{cc}/\text{g}$, 1.0N은 $29.07\text{cc}/\text{g}$, 1.5N은 $26.31\text{cc}/\text{g}$, 2.0N HCl은 $24.25\text{cc}/\text{g}$ 으로 나타났다.

따라서 1N HCl 용액으로 처리한 제올라이트 분말을 소재로 선택하였다. 산처리한 시료를 다시 NaCl 0.1, 0.3, 0.5 및 0.7N NaCl 용액에서 각기 1시간씩 처리하여 각 소재별 비표면적을 조사한 결과는 Fig. 4와 같다. 0.1N NaCl 용액으로 처리한 처리구는 $300.36\text{m}^2/\text{g}$ 이었고 0.3N NaCl은 $312.14\text{m}^2/\text{g}$, 0.5N 처리구는 $329.43\text{m}^2/\text{g}$ 으로 1N HCl 용액으로 처리한 시료보다 9.7% 비표면적이 증가되었

으며 0.7N 처리구는 $319.23\text{m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다. 박 등⁽¹²⁾은 국내산 제올라이트를 Cr과 NaCl 용액 처리로 불순물을 제거한 결과 처리하기 전보다 질소 흡착량이 10% 정도 증가되었다고 보고한 결과와 일치하고 있었다. Matsuda 등⁽¹³⁾도 PVC 수지에 히드라진, 에틸렌, 디아민 등을 혼합하여 다공성 PVC 제품을 생산시 NaCl의 첨가로 흡착능이 향상되었다고 보고한 바 있다. 또 에틸렌가스 흡착량 시험을 한 결과는 Fig. 5와 같다. 0.1N NaCl 처리구는 $29.37\text{cc}/\text{g}$ 이었고, 0.3N 처리구는 $32.12\text{cc}/\text{g}$, 0.5N 처리구는 $35.64\text{cc}/\text{g}$ 으로 1N HCl 용액으로 처리한 시료보다 에틸렌가스 흡착능이 20% 향상되었으며 0.7N 처리구는 $33.42\text{cc}/\text{g}$ 으로 나타났다. 따라서 0.5N NaCl 용액으로 100 C에서 1시간동안 처리한 시료를 에틸렌가스 흡착용 소재로 선택하였다. 상기 소재를 고구배차력 선별처리를 고구배 자력 선별기에서 15,000 gause로 3회 통과시킨 결과 비표면적은 $369.67\text{m}^2/\text{g}$ 으로 HIMS로 처리하지 않은 소재보다 12.2% 정도 비표면적이 커졌다. Chiba 등⁽¹⁴⁾도 자장속을 이온교환수지 등을 통과시킴으로서 흡착력이 5~10% 증가되었다고 이미 보고한 바 있다. 에틸렌가스 흡착량 시험을 측정한 결과 $39.87\text{cc}/\text{g}$ 으로 0.5N NaCl 용액으로 처리한 소재보다 11.9% 정도 에틸렌가스 흡착능이 높아졌다. 이는 제올라이트 분말 내의 철성분의 감소를 가져와 에틸렌가스 흡착량이 증가된 것으로 추측되며, 이와 같은 결과는 신 등⁽²⁾이 국내산 제올라이트 특성 연구에서도 이미 보고한 바 있다. 따라서 제올라이트를 산처리후 0.5N NaCl 처리를 하고 HIMS를

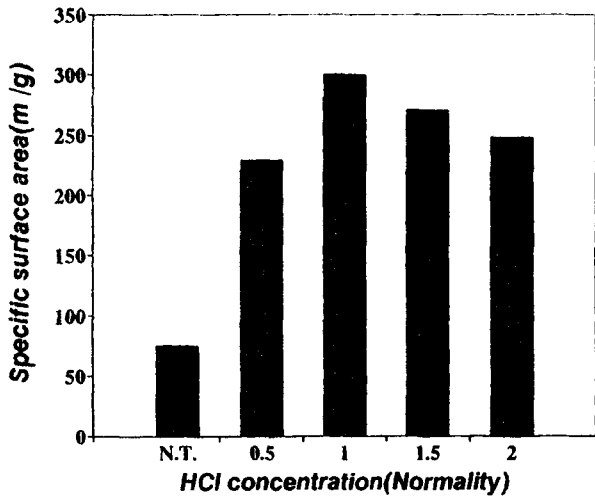


Fig. 2. Specific surface area of acidic treated zeolite powder.

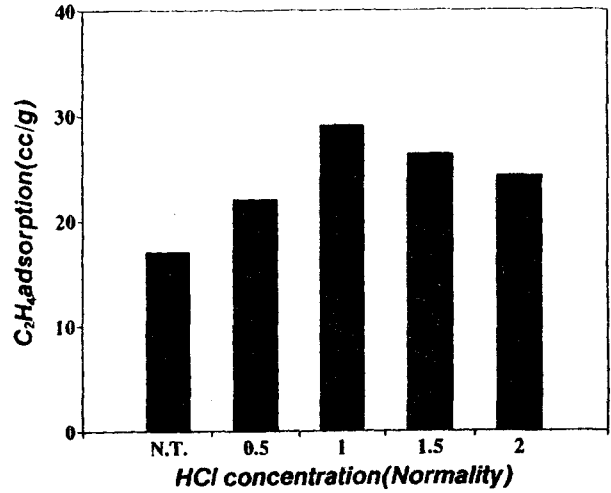


Fig. 3. Ethylene adsorption of acidic treated zeolite powder.

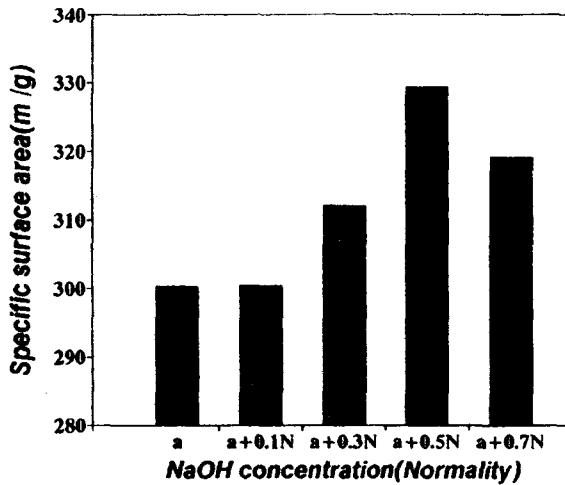


Fig. 4. Specific surface area of acidic treated, and NaOH treated zeolite powder.
a: acidic treated zeolite powder

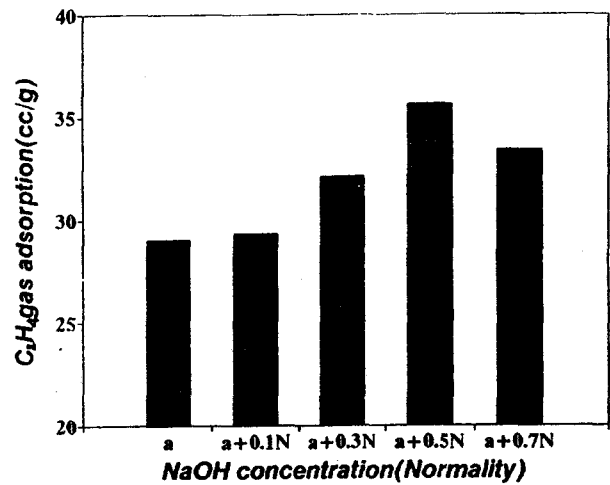


Fig. 5. Ethylene adsorption of acidic treated, and NaOH treated zeolite powder.

통과시켜 이를 에틸렌가스를 흡착기능이 있는 MA포장용 소재로 택하였다.

참고문헌

1. 김진만, 최경수, 권숙문, 신방섭: 국내 산 천연제올라이트 광물의 활성화와 폐수중의 중금속제거에 관한 연구, 대한광산학회지, 19, 306(1982)
2. Shin, B. S., Han, N. W., Lee, W. T., Kim, J. H., and Oh, J. G. : Adsorption properties of domestic natural zeolite, J. Res. Institute for Catalysis, 3, 23(1981)
3. Kim, J. T., Sohn, J. R., Choi, W. H., and Kim, H. W.: A study on natural zeolite(I), J. Korean Institute Chem. Eng., 17, 331(1979)
4. Ha, B. H.: Structure and properties of zeolite, Hwahak Konghak, 16, 1(1978)
5. Jung, C. J., Shin, B. S., Choi, S. J., Oh, J.

- G., and Choi, K. S.: Study on removal of heavy metal ions from wastewaters by domestic natural zeolite, *Eng. Res. Ins. Tech. Rev.*, 21, 41(1982)
6. Chen, J. P., Graham, E. E.: Production and characterization of stable emulsion of polyethylene and hydrocarbon oils, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 681(1987)
7. Suzuki, K., Kiyozum., Y., Kohtoku, Y., Shin, S.: Synthesis of zeolites and their catalytic application in CI chemistry, *chem. Soc. J.*, 3, 466(1989)
8. 오재규, 윤정환, 권숙분, 신방섭, 한능원: 한국산 석탄류의 가스 흡착-탈착특성에 관한 연구(I), *대한광산학회지*, 21, 112(1984)
9. Suetaka, T., Murakami, T., Yano, T.: Adsorption equilibria of binary gas mixtures on activated alumina, *Chem. Soc. J.*, 9, 1631(1973)
10. Kim, M. S.: On improvement of the adsorption by chemical treatments on Young-II bentonite, *J. Korean Chemical Soc.*, 16, 241(1972)
11. 정종식, 서곤, 전학제, 김호기: 구룡포산 천연제올라이트의 물성 및 촉매 특성, *대한 화학회지*, 21, 204(1977)
12. 박홍철, 서곤, 김기문, 문희: 산소 농축제로서의 천연 제올라이트의 흡착특성, *촉매 화학지*, 3, 1(1981)
13. Matsuda, M., Kamoda, M.: Preparation and complexation properties of polyaminated PVC+, *Chem. Soc. J.*, 12, 1387(1990)
14. Chiba, A., Kanda, H., Ogawa, T.: Magnetic field effects on the adsorption of metal ions onto the ion-exchange resin, *Chem. Soc. J.*, 10, 1677(1989)