

# 천연 식물성 항균소재를 이용한 환경 친화적 신소재 포장재의 개발 및 응용

조 성 환  
경상대학교 식품공학과

## 서 론

현재 물류 유통 과정의 선진화 및 고급화가 이루어지면서 생산되는 과채류의 대부분이 포장되어 다루어지고 있다. 과채류가 포장되면서 저장 및 유통 과정 중에 발생하는 폐기 과채류의 양이 급격히 줄어들게 되었고, 폐기 과채류의 처분 문제도 상당히 해결할 수 있었다. 즉, 과채류가 이송이나 유통, 혹은 저장 중에 과채류끼리의 마찰, 짓눌림, 운반 중의 파손 등으로 인하여 폐기 과채류가 상당히 발생하게 되는데, 이러한 문제가 발생하는 것을 방지하기 위하여 포장이라는 수단을 사용한다. 농·수산물유통공사가 2000년에 전국 농산물 도매시장과 화훼공판장을 대상으로 자체 조사한 결과 표준 규격이 설정된 농산물 37개 품목의 평균 포장화율은 88.0%로 집계됐다. 특히 농산물 중에서도 과일류의 포장화율이 높고 고른 것은 지난 1999년 정부의 농산물 포장화정책이 강화되면서 주산지별로 규격 포장에 의한 농산물 출하가 대폭 늘어났기 때문으로 분석된다. 그러나 포장이라는 수단만 강조하게 되면 포장의 일차적 목적인 외부 충격으로부터 포장 물품의 보호라는 일차적 목적에만 치중하게 되는데, 과채류와 같은 포장 물품이 외부 충격에 의한 파손 뿐만 아니라 저장 및 유통 중의 호흡, 증산 등의 생리 작용에 덧붙여 식물 변패 관여 미생물에 의한 부

패로 인하여 상당한 양의 과채류가 폐기된다는 점을 간과해서는 안 된다. 따라서 단순 포장 기능에 덧붙여 항균 혹은 선도 유지력이 있는 포장 소재의 개발을 통하여 물리적 충격에 의한 폐기 과채류의 양을 줄이면서 동시에 변패 미생물들에 의한 폐기 과채류의 양도 줄일 수 있는 기능성 포장 소재가 개발될 필요가 있다. 더군다나 국민 식생활의 개선으로 과채류에 대한 소비가 급격히 증가하고 있고, 시설 원예의 발달로 과채류의 생산량이 증가하고 있는 상황에서 적정 저장 시설을 갖추지 못한 농촌 실정을 감안할 때 홍수 출하되는 과채류의 저장을 목적으로 한 선도 유지용 포장 소재의 개발도 매우 시급한 실정이다. 현재까지 polyethylene (PE) film이나 polypropylene (PP) film 등과 같은 고분자 필름에 항균제를 처리하여 항균 포장 소재로 이용한 사례가 보고되고 있지만, PE나 PP 소재는 사용 후 분해가 어려울 뿐만 아니라 충격 완화 기능이 없기 때문에 운송 및 유통 중의 충격으로 인하여 과채류의 파손을 초래할 가능성이 높다. 또한 고온에서 PE나 PP를 사출해야 하기 때문에 고온 처리 중에 항균 성분이 파괴되어 항균 효과가 제대로 발현되기 어려운 측면도 안고 있다. 또한 항균 포장 소재를 사용할 지라도 항균력 발현을 위해 첨가된 항균제들이 특정 균에 대해서만 항균성을 나타내는 한계를 안고 있어 다양한 변패 미생물에 대하여 항균성을 나타

내는 항균제의 개발이 절실한 실정이다. 따라서 외부 충격에 대한 포장 물품의 보호라는 포장의 일차적 기능을 살리면서 동시에 재활용 및 분해가 용이한 포장 소재의 선택이 필요하다. 또한 친환경적 포장 소재의 사용에 덧붙여 다양한 변패 미생물에 대하여 강한 항균력을 지닌 항균제를 개발하여 포장 소재에 효과적으로 첨가하는 기술을 개발할 필요가 있다. 보통 과채류 포장용 기능성 소재를 개발할 때 과채류의 선도 유지에 일차적 중요성을 두기 위해서는 세 가지 요인이 반드시 고려되어야 한다. 먼저 수확 후 저장되는 과채류는 호흡 작용을 통하여 에틸렌가스, 산소 및 이산화탄소를 방출하여 최초 품질이 변성되는 현상을 발생시킴으로써 수확 당시의 가치를 떨어뜨린다. 또한 증산 작용을 통하여 과채류가 지니고 있는 수분 손실을 촉진시켜 과채류가 빠르게 시드는 현상을 일으켜 과채류의 품질을 심각하게 훼손시킨다. 마지막으로 수확된 과채류를 저장하는 동안 과채류 자체나 외부에서 들어 온 식물의 변패 관여 미생물이 생육하여 과채류의 부패를 일으킨다. 이러한 세 가지 요인이 복합적으로 작용하여 수확 후 저장되는 과채류의 선도가 얼마나 오랫동안 유지될 수 있는가가 결정된다. 최근 지구 온난화가 가속화되면서 식품 위생에 대한 관심이 날로 높아지고 있기 때문에 선도 유지를 위해 행해지는 여러 가지 화학적 처리에 대하여 대다수의 소비자들은 상당한 거부감을 나타낸다. 따라서 소비자들에게 거부감을 나타내지 않으면서 우수한 선도 유지 효과를 발현시킬 수 있는 천연 항균제를 기능성 포장 소재의 개발에 이용하는 것이 좋은 대안이 될 수 있다. 또한 수출농산물의 경우 포장화 한 상태로 선적되는 것은 일반화되었지만 품질 보존 혹은 선도 유지 등의 문제가 발생하고 있어 제품 자체에 대한 관심과 더불어 포장 소재의 고기능화 및 다양화를 위한 요구가 거세어지고 있다. 만약 국내산 농산물이 고기능성 포장 소재로 포장되어 선적된다면 수출 농산물의 신뢰 회복 및 가치 보존에 큰 역

할을 할 수 있을 것이다. 현재 천연 항균제로써 널리 거론되고 있는 것들로는 식물 추출물, 특정 단백질 및 효소류, 유기산류, bacterocin 등을 들 수 있는데, 본 연구진에 의하여 우수한 항균력이 확인된 자몽종자추출물(Grapefruit Seed Extracts, GFSE)은 천연식품 보존제로서 광범위한 사용 범위가 확인된 물질이며, 특히 인체에 독성이 없는 것으로 확인되었기 때문에 효용 가치가 매우 클 것으로 예상된다. 본 연구에서는 Grapefruit seed extract(GFSE)를 주원료로 하여 항균력 향상을 위한 추가 물질을 첨가하여 더욱 높은 항균력이 발현되는 식물성 천연 항균 물질인 복합제재(Botanical Antimicrobial Agent-GFSE mixture, BAAG)를 개발하여 항균 포장 소재에 응용하였다. 가스 흡착 제거 용도로 사용되는 기능성 물질로는 세라믹, 고흡수성 고분자, 제올라이트, 활성탄,  $KMnO_4$  등과 같은 다양한 재료들이 포장 내의 가스 조성, 에틸렌 가스의 농도 등을 조절하는 기능을 수행한다. 특히 제올라이트는 국내외를 막론하고 농업 분야에서 가장 많이 응용되는 것으로 알려져 있는데, 대표적인 예를 들면 Ag-zeolite를 포장에 혼입시켜 미생물 생육의 억제, 포장 내의 산소나 이산화탄소의 흡수 및 발생을 통한 과채류의 품질 변화 반응 억제, 과채류가 발생하는 숙성 호르몬인 에틸렌가스의 흡수·제거를 통한 숙성 과정 지연 등의 효과를 유도함으로써 포장된 과채류의 선도가 지속적으로 유지되도록 한다. 본 연구에서도 가격이 저렴한 천연 제올라이트를 포장 과채류가 방출하는 에틸렌 가스, 이산화탄소 및 산소 등을 흡수·제거하는 용도로 사용하였다. 또한, 포장 과채류가 보유한 수분 손실을 최소로 줄이기 위하여 포장 소재에 내수성 약품을 처리한다. 일반적으로 제지용 내수화제(혹은 사이즈제)로는 로진 계열의 산성 사이즈제, Alkyl Ketene Dimer (AKD) 및 Alkenyl Succinic Anhydride (ASA)와 같은 중성 사이즈제, 왁스 에멀전 등이 많이 사용된다. 여기서 포장 소재로써 재활용이 용이한 목재 펄프 섬유를 사용하기 때

문에 재활용에 지장을 초래하는 내수성 약품인 왁스 계통은 배제하였고, 또한 초지 시스템의 부식을 수반하는 산성 사이즈제 계통과 제외시켰다. 결국 빠른 반응성을 나타내는 중성 사이즈제인 AKD를 포장 소재의 내수성 부여 목적으로 응용하였다. 기능성 포장 소재의 사용에 덧붙여 적정 저장 방법의 사용을 통하여 과채류의 선도를 보다 오랫동안 유지시킬 수 있다. 저장 방법으로는 저온저장에 덧붙여 저장고내 공기조성을 일반 대기성분과는 다르게 온도, 습도, 공기조성의 3가지를 조절하는 저장 방식인 CA (Controlled Atmosphere Storage) 방법, 저산소저장은 CA저장고의 산소농도를 2~3%에서 1.25%의 저산소 상태로 하여 저장하는 저산소 저장법, 각종 플라스틱 필름 등으로 과일을 포장하는 경우 필름의 기체투과성이나 과일로부터 발생한 기체의 양과 종류에 의하여 포장내부의 기체가 대기와는 현저하게 달라지기 때문에 이것에 의해 저장하는 MA (Modified Atmosphere Packaging) 방법 등이 있다. 적정 저장 방법의 선별을 통하여 새로이 개발된 포장 소재의 효과가 최대로 발휘될 수 있도록 하였다.

지류 포장의 경우에는 충격 흡수용 골(flute)을 채택한 골판지를 사용하기 때문에 저장 및 유통 중에 발생하는 충격으로부터 과채류의 손상을 근본적으로 차단할 수 있다(Savolainen, 2000). 그러나 지류 포장 방식은 합성 수지 포장 방식과는 달리 수많은 펄프 섬유로 구성된 섬유 네트워크의 집합체이기 때문에 다수의 공극을 수반하게 되고, 또한 친수성 천연 고분자인 천연 셀룰로오스(celluloses)가 주체인 목재 섬유로 구성되어 과채류가 보유한 수분의 흡수를 촉진하게 된다. 즉, 다수의 공극을 보유한 지류 포장지는 과채류의 호흡 동안 발생하는 유해 가스를 외부로 방산시키는데 기여하게 되지만, 펄프 섬유가 갖는 고유 성질인 친수성으로 인해 과채류의 수분이 쉽게 제거되는 한계를 안고 있다. 그러므로 포장 상자 제조업체에서는 수분으로 인한 선도

상실을 방지하기 위하여 적정 발수제를 사용하여 일정 수준 이상의 발수 처리를 실시하여 이러한 문제점을 해결한다. 결국 지류 포장 소재가 안고 있는 문제점은 지류 포장 소재 자체에 부가적인 처리를 통하여 쉽게 해소 가능하기 때문에 이 또한 합성 수지와는 구별되는 장점이 될 수 있다. 또한 지류 포장은 셀룰로오스를 주원료로 하는 펄프로 제조되기 때문에 재사용이 가능하고 폐기되더라도 토양 중에서 쉽게 분해가 가능하기 때문에 환경친화적 소재로 널리 알려져 있다. 그러나, 지류 포장이 갖는 이러한 장점들에도 불구하고 현재까지의 포장 방식은 물류 유통 과정 중에 발생할 수 있는 외부 충격으로부터 포장 물품을 보호한다는 일차적 목적에 치중하고 있다. 과채류나 식품 포장에 지류 방식이 사용된다면 골판지에 의한 충격 흡수 기능은 가지지만 유통 및 저장 중에 과채류나 식품에서 발생하는 변패성의 미생물의 발생이나 공격으로부터 포장 물품을 보호할 수 있는 기능은 제외되어 있다. 만약 저장이나 유통 중에 변패성 미생물이 발생하게 되면 포장 물품이 갖는 최초의 가치가 하락되어 생산자나 유통업자에게 경제적 손실을 미치게 되는 것은 자명한 사실이다. 따라서 겉포장이나 속포장, 대량 포장에 사용되는 골판지 상자 등의 포장 원지에 항균 및 가스 제거 성능을 부여함으로써 포장 소재의 용도 다양화를 시도화 필요가 있다. 현재, 수확된 농산물의 선도 유지를 목적으로 지류 포장 봉지(paper packaging bag)나 골판지 포장 상자(corrugated packaging box)에 기능성 약품을 처리하는 기술 개발에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 수확된 과채류의 저장 및 유통 기간 동안 미생물 생육, 수분 손실, 호흡 작용으로 인하여 과채류 선도가 상실되는 것을 최소한으로 줄이기 위하여 포장 원지 제조시 기능성 항균 소재, 제올라이트 및 AKD를 효율적으로 처리하는 기술을 개발하고자 한다. 본 연구를 통하여 개발된 고기능성 포장 원지는 포장 봉지나 골판지 상자

의 이면 라이너에 이용하여 과채류, 식품, 의약품 등의 품질 보존을 위한 포장에 응용하고자 하였다.

## 본 문

### 1. 항균 포장 원지의 개발

#### 1) 지료 조성

포장 원지의 제조를 위해 (주)동해펄프에서 생산하는 미표백 활엽수 크라프트 펄프(Hardwood Unbleached Kraft Pulp, HwUKP)와 국내산 골판지 고지(Korean Old Corrugated Container, KOCC)를 사용하였다. 포장 원지의 제조를 위한 지료 조성 공정은 Tappi Standard Method T200 sp-96에 의하여 수행하였다. 즉, HwUKP와 KOCC는 1.57%의 농도가 되도록 4시간 이상 물에 침지시킨 후 실험실용 Valley beater(Fig. 1 참조)에서 약 5-10분간 해리 하였다. 이 중 해리된 HwUKP는 Valley beater에 5.6kg의 추를 달고 여수도(freeness)가 350ml CSF될 때까지 고해하였다. 해리 및 고해된 지료는 0.3% 농도로 희석하여 초지에 이용하였다.

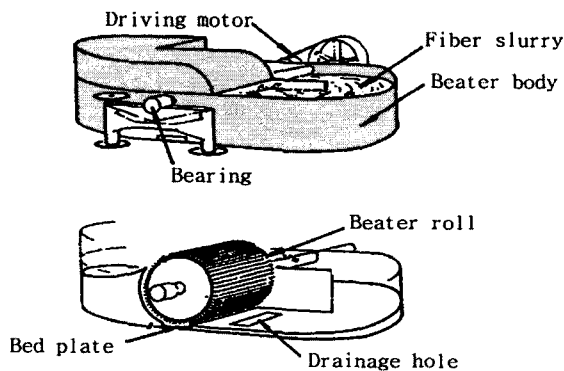


Fig. 1. Laboratory Valley beater for disintegrating and beating pulp fibers in accordance with Tappi T 200.

#### 2) 항균제 배합

항균 포장 원지 개발을 위해 사용된 항균제는 뚜렷한 항균력과 안전성이 확인된 자몽종자 추출물(Grapefruit Seed Extract)을 개량한 것을 사용하였다. 즉, 즉, 외국산 자몽을 구입하여 그 과육부를 분리한 종자들을 수거하여 60℃~70℃의 건조실에서 drum-drying을 행하여 건조시킨 후, milling system으로 80~120mesh 크기로 분쇄하고 감압추출장치를 이용하여 glycerine을 추출용매로 연속 추출하고, 층분리시켜 자몽종자추출물(Grapefruit seed extract : GFSE)을 수집하였다. 이와같이 추출조제한 종자추출물에 lactic acid 5%, citric acid 5%이 되도록 혼합, 교반하고 균질화하는 과정을 반복한 다음, 50~80 rpm의 느린 속도로 일정시간 교반하여 얻어진 추출물을 식물성 천연항균제 자몽종자추출물제제(Botanical antimicrobial agents-GFSE mixture : 이하 BAAG라 칭함) 항균력 실험원액으로 사용하였다. 이와같이 G.M.P.법에 준하여 제조된 식물성 천연항균제품은 물리, 화학적 및 관능학적 분석 결과를 토대로 최종 품질관리 공정을 거쳐 실험용 시료로 하였다. 이 때 얻어지는 천연항균제품은 자외선이 조사되는 무균실에서 특정 온도, 압력, 시간 등의 조건 하에서 품질관리 방법에 의한 검사를 실시하여 일정한 규격의 제품이 되도록 하였으며, 기능성 포장원지의 항균성 첨가제는 상기 원액 50%와 CaCO<sub>3</sub>(식품첨가물용) 50%의 조성비율로 조제한 분말제품을 실험용으로 사용하였다.

분말상의 BAAG가 갖는 입자 크기 분포를 알아보기 위하여 MALVERN Instruments사의 MasterSizer E를 이용하였다. 또한 BAA는 탄산칼슘의 분말 형태로 사용되기 때문에 포장 원지의 초지 시에 지료 상에 보류되기가 힘들다. 따라서 BAAG 분말을 섬유 상에 보류시키기 위하여 한국 BASF사에 공급하는 cationic polyacrylamide(이하 Ca-PAM)를 보류향상제로 사용하였다. 초지 중에 첨가된 BAAG와 Ca-PAM의 조성비율은 각각 0~15%와 0.02%이다.

펄프 지료에 BAAG를 첨가하기 전에 BAAG의 균일한 분산을 위하여 일정량의 증류수에 정해진 양의 BAAG를 넣고 균질 교반기(homogenizer)로 분산시켰다. 균질 분산된 BAAG와 Ca-PAM을 펄프 지료에 함께 넣고 교반기에서 800rpm의 속도로 균일하게 혼합시켰다. 또한 가스 흡착 제거 성능을 부여하기 위하여 제올라이트를 BAAG와 동량으로 함께 첨가하였는데, 첨가된 비율은 합친농도가 펄프지료 총중량의 0, 6%, 9% 및 12%로 하였다.

3) 시험용 항균 포장 원지 제조

Tappi Standard T 205 sp-95에 기초하여 포장 원지를 실험실용 사각 수초지기를 이용하여 초지(papermaking) 하였다. 초지된 포장 원지의 평량은 200 g/m<sup>2</sup>를 기준으로 하였고, 초지 과정은 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 먼저, 앞에서 설명한 비율로 BAAG와 Ca-PAM이 첨가된 일정량의 지료 현탁액을 취하여 80mesh 와이어가 놓여진 사각 수초지기(250×250mm)에 넣고 분산기(baffler)로 균일하게 혼합한 후 감압을 통해 물을 제거하여 습윤 매트를 형성하였다. 이 때 포장 원지에 발수성을 부여하고자 할 때에는 중성 사이즈제인 Alkyl Ketene Dimer (AKD)를 펄프 섬유에 대한 전건 중량에 대하여 0.3%, 0.6% 및 1.0%를 첨가하여 지료 현탁액을 조성하였다. 와이어 상에 형성된 지료 매트가 함유하고 있는 과량의 물은 흡습지(blotting paper)를 매트 상에 올려놓고 카우치 롤(couch roll)을 일정 횟수 왕복시켜 흡수·제거하였다. 카우칭된 습윤 시트는 건조된 흡습지가 아래위로 놓여진 표준 압착기(papermaking press)에 올려놓고 3.5kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 5분간 압착하여 섬유간의 수소결합을 유도하였다. 압착된 원지 시트는 105±3℃로 조절된 드럼 건조기에서 통과시켜 완전 건조된 포장 원지를 제조하였다.

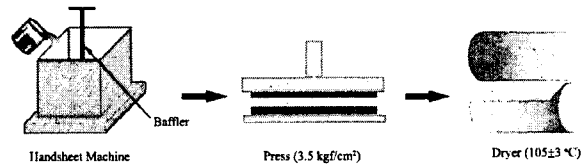


Fig. 2. Papermaking process using handsheet machine in accordance with Tappi T 205.

4) 골판지 상자 및 항균 포장 봉지 제작

골판지 상자의 선도 유지력을 시험하기 위하여 골판지 상자를 제조하였다. 경기도에 소재한 중앙판지에 의뢰하여 골(flute) 형태를 A골로 하여 23×23×22cm의 크기로 항균 상자를 제조하였다. Fig. 3에는 본 연구에서 사용한 양면 골판지(Single wall corrugated board)의 구조를 보여주고 있는데, 라이너 중에서는 골판지 상자의 안 쪽에 해당하는 이면 라이너에 항균 처리한 포장 원지를 사용하였다.

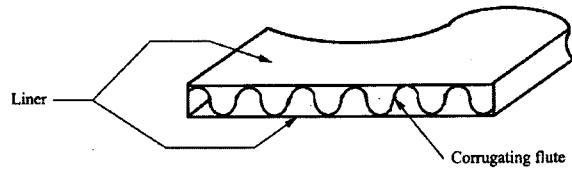


Fig. 3. Single wall corrugated paperboard with A flute.

또한 날개 포장을 위한 항균 포장 봉지(包裝袋)는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 20×10×23cm의 크기로 제작하였고, 실제 모양은 오른쪽에 나타난 종이 봉지와 같다.

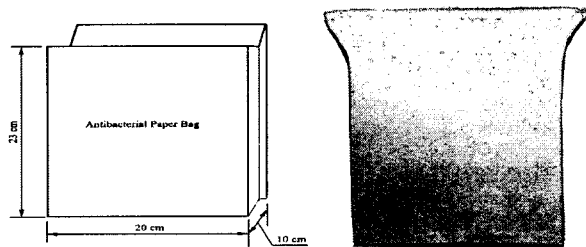


Fig. 4. antimicrobial paper bag for item packaging.

## 2. 항균 포장 원지내 항균 제제의 최적 정착법 탐색

### 1) 항균제 분말의 입도 분포

두 종류의 BAAG 분말의 입도 분포를 MasterSizer E를 이용하여 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 입자 분포 그래프에서 볼 수 있는 바와 같이 대부분의 항균제 분말은 0.6-65 $\mu$ m 사이에 분포하였고, 평균 입자 크기는 약 12.45 $\mu$ m였다. 분말의 평균 입자 크기는 중질탄산칼슘의 입자 크기와 유사하였지만 15 $\mu$ m 이하가 50% 정도를 차지할 정도로 매우 미세한 입자들로 구성되어 있다. 따라서 지료 현탁액에 BAAG 분말만을 첨가하였을 경우에는 섬유 상에 정착되지 않고 모두 빠져나갈 가능성이 크기 때문에 보류 향상제의 사용이 필요하다.

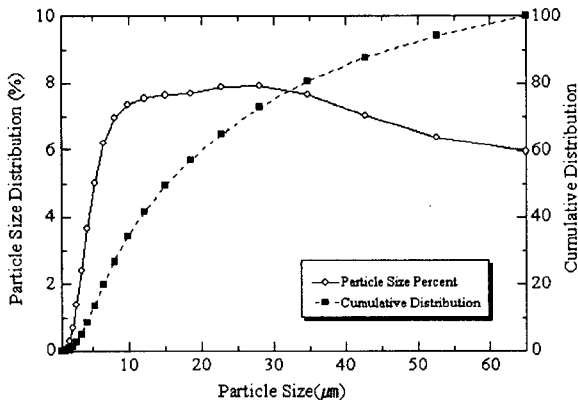


Fig. 5. Particle size distribution of BAAG powder.

### 2) 펄프 섬유 구조 내 최대 정착을 위한 보류 향상제의 선발

본 연구에서 개발한 항균제(BAAG)는 천연 식물성 항균 성분이 주성분으로 하여 CaCO<sub>3</sub>에 침착시킨 분말형 제제이다. 반면에 새로운 기능성 포장 소재는 셀룰로오스를 주성분으로 하는 천연 펄프 섬유로 구성된다. 따라서 Fig. 7의 (a)에 나타낸 바와 같이 항균제와 펄프 섬유 사이에는 화학 결합을 통한 정착이 이루어지지 않기 때문에 정착 보조제(또는

보류 향상제)를 첨가하여 펄프 섬유와 항균제 사이에 인위적 결합을 유도하여야 한다. 섬유 상에 항균제의 정착을 위하여 사용한 보류 향상제는 cationic polyacrylamide (Ca-PAM)로써 그 구조는 Fig. 6과 같다. 이와 같은 고분자 Ca-PAM이 항균제와 함께 섬유 현탁액에 첨가되었을 때 Ca-PAM은 펄프 현탁액 중에서 강한 양이온성(+) 전하를 가지기 때문에 Fig. 7의 (b)에서 보는 바와 같이 음이온성(-) 전하를 띠는 셀룰로오스와 항균제 분말을 서로 결합시켜 섬유 상에 항균제 분말이 쉽게 정착되도록 도와주는 역할을 한다.

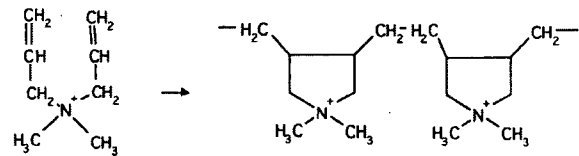


Fig. 6. Chemical structure of cationic polyacrylamide.

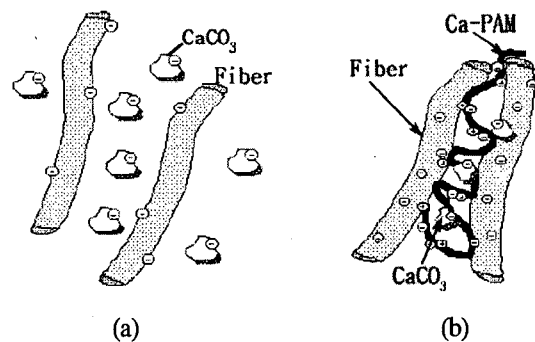


Fig. 7. Effect of a cationic polymer in a fiber network: (a) before adding a retention aid, (b) after adding a retention aid.

### 3) 항균제 및 제올라이트 분말의 보류율

Table 1은 포장 원지내 보류된 항균제의 보류량을 회분 함량(ash content, %)으로 나타낸 것이다. 즉, 회분 함량이 많으면 많을수록 펄프 섬유 상에 정착한 무기 첨가물, 즉 항균제의 양이 증가하는 것을 나타낸다. 항균제의 첨가량을 증가시킬수록 회분 함량이 증가하고 있는 것으로 보아 항균제의 보류

를 향상시키기 위해 사용된 Ca-PAM이 섬유 네트워크 내에 항균제를 정착시키는데 매우 효과적인 보류항상제로서의 역할을 하였다. 이는 Fig. 7의 (b)에 나타낸 바와 같이 Ca-PAM이 표면에 음(-)전하를 띠는 BAAG 항균제를 포집하여 음(-)전하를 띠는 섬유 상에 정착시킴으로써 항균 효과를 발현시킴을 의미하는 것이다. 또한, 제올라이트와 항균제 분말을 동시에 처리한 포장 원지의 경우에는 항균제 분말을 처리한 경우보다 회분 함량이 훨씬 많이 검출되었다. 그러나 제올라이트 입자의 형상이 정육면체이고, 입자의 크기도 BAAG 분말 입자들에 비하여 훨씬 컸다. 따라서 이렇게 큰 입자들을 초지 공정에 사용하게 되면 초지기 금망(wire)의 마모, 지층 불량 등의 문제를 일으킬 수 있기 때문에 제올라이트를 잘게 분쇄하여 100mesh 스크린을 통과하는 것만 취하여 가스 흡착제로 사용하였다. Fig. 7의 (a)와 (b)에서 볼 수 있는 바와 같이 Ca-PAM은 섬유의 전건 중량에 대하여 0.02%로 일정하게 첨가하였지만 BAAG 유도체 분말이나 BAAG와 제올라이트 분말을 혼합 처리한 경우 첨가량이 증가할수록 섬유 상에 보류된 항균제와 제올라이트의 양도 함께 증가하는 것을 쉽게 볼 수 있다. 이를 통해 Ca-PAM이

항균제의 보류에 우수한 효능을 발휘하는 고분자임이 확인할 수 있었다.

#### 4) 항균제 첨가에 따른 포장지의 물성 변화

항균 포장 소재 개발을 위해 첨가된 항균제는 분말형이기 때문에 섬유간 수소 결합에 의존하는 포장지의 물리·강도적 성질에 나쁜 영향을 받게 된다. 따라서 포장지의 물리·강도적 성질에 미치는 영향을 최소화하는 상태에서 항균제가 첨가되어야 한다. Table 2에는 분말형 항균제와 제올라이트를 지료에 첨가하여 포장 원지를 제조하였을 때 항균제 첨가 수준별 포장지의 물성 변화를 나타내었다.

인장강도(tensile strength)와 과열강도(burst strength)는 항균제와 제올라이트를 첨가하지 않았을 때보다 다소 감소하는 경향을 나타내었고, 반면에 강성(stiffness)과 인열강도(tear strength)는 항균제와 제올라이트를 첨가하지 않았을 때보다 증가하는 경향을 나타내었다. 종이의 강도는 섬유간 수소결합(interfiber bonding)에 의하여 영향을 받지만 무기 충전제(inorganic fillers)가 지료에 첨가되면 이웃한 섬유들 사이에 기능성 충전제(혹은 항균제와 제올라이트) 분말이 들어가 섬유간 결합을 방해하게 된다.

Table 1. Ash contents of packaging paper added with BAAG derivatives and zeolite

BAAG	Addition rate(%)* based on OD pulp wt.		0	3	6	9	12	15
	Ash content(%)		0	0.64	2.03	3.03	4.20	5.07
	Zeolite addition rate(%)* based on OD pulp wt.		0	3	6	9	12	-
BAAG + Zeolite	Ash content (%)	BAAG 0%*	0	2.93	3.49	6.17	9.93	-
		BAAG 3%	0	2.26	4.64	6.90	11.57	-
		BAAG 6%	0	2.24	4.68	10.93	13.66	-
		BAAG 9%	0	3.06	4.35	7.64	13.81	-
		BAAG 12%	0	3.06	5.63	8.98	10.53	-

\* Concentration(%) of BAAG-diluted liquid.

특히 인장강도와 파열강도는 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 무기 첨가제에 의해 민감하게 영향을 받게 되어 무기 충전제가 첨가되면 인장 및 파열강도가 감소하게 된다. 기능성 첨가제가 펄프 섬유와의 전건 중량에 대하여 9%까지 첨가되었을 때 인장 및 파열강도가 감소를 보이지만 그 이상의 첨가량에서는 감소 경향이 사라지는 것을 볼 수 있다. 무기 충전제의 입자 크기 또한 섬유간 수소결합에 영향을 미치게 되는데, 충전제 입자 크기가 작아질수록 강도적 성질에 부정적인 영향을 미친다. 그러나 항균제 분말은 일반 제지용 충전제 입자들에 비하여 더 크기 때문에 기능성 첨가제 분말의 첨가량을 증가시킬지라도 포장 원지의 강도적 성질에 미치는 영향이 미미하게 나타난 것으로 보인다. 따라서 기능성 첨가제 분말의 첨가로 인하여 발생할 수 있는 골판지 상자의 라이너나 단위 포장용(item packaging) 포장지의 강도적 성질의 감소 현상이 미미할 것으로 판단되었다. 반면에 휨 강성과 인열강도는 인장 및 파열강도에 비해 충전제에 의한 영향을 훨씬 적게 받는다. Table 2에서 보는 바와 같이 인열강도의 경우에는 인열시 적용되는 힘의 전달이 충전제 입자들에 의해 방해가 받아 충전제를 첨가하지 않았을 때보다 오히려 인열강도가 더욱 증가하는 경향을 보이게 되지만 첨가 이후에는 기능성 첨가제의 첨가량을 증가시킬지라도 큰 변화를 보이지 않았다. 휨 강성의 경우에는 항균제의 첨가와 함께 동일 평

량의 포장 원지를 구성하는데 필요한 섬유의 양이 상대적으로 감소하게 되면서 휨 저항성(bending stiffness)을 증가시키는데 기여한 것으로 사료된다. 골판지 포장 상자의 적재시 골판지 상자의 무게로 인하여 골판지 상자가 찌그러지는 현상이 발생하는 데, 휨 강성의 결과를 통해 볼 때 항균제의 첨가로 인하여 이러한 문제가 거의 일어나지 않을 것으로 추정할 수 있다. 결론적으로 펄기 및 인쇄 용지의 제조시 첨가되는 충전제가 종이 강도에 부정적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있지만 항균 포장지 제조에 사용되는 항균제와 제올라이트 분말은 종이의 물성 열화에 미치는 영향이 크지 않은 것으로 나타났다. 오히려 골판지 포장 상자의 중요한 물성의 하나인 휨 강성의 상승 효과를 가져 왔다.

5) 기능성 포장지의 가스 제거율 분석

포장 상자에 저장되어 유통되는 과채류의 선도는 과채류의 저장 및 유통 중에 과채류의 호흡에 의해 방출되는 에틸렌가스, 이산화탄소 및 산소와 밀접한 관련이 있다. 일반적으로 과채류는 수확되어 영양 보급이 끊어진 후에도 호흡작용을 계속하여 과숙을 촉진하는 열과 물, CO<sub>2</sub>, 에틸렌가스와 같은 휘발성물질을 방출한다. 따라서 수확 후의 청과물에 있어서 부패나 건조 등에 의한 변질을 제외하면 영양성분의 감소나 시듦 등 품질 저하의 대부분은 호흡 작용이 원인이 된다. 이러한 호흡 작용은 호흡작

Table 2. Physical properties of antimicrobial packaging paper

BAAG+Zeolite (%) <sup>*</sup>	Tensile strength (kNm/g)	Stiffness (mN)	Burst strength (kPa g/m <sup>2</sup> )	Tear strength (mN m <sup>2</sup> /g)
0%	0.36	0.03	5.17	1875
6% (BAAG 3 +Zeolite 3)	0.33	0.05	4.50	2275
9% (BAAG 4.5 +Zeolite 4.5)	0.26	0.05	3.16	2307
12% (BAAG 4.5 +Zeolite 4.5)	0.27	0.05	3.19	2346

\* Addition rate is based on oven-dried weight of pulp fibers(g).



용은 온도, 습도, 공기조성, 미생물, 빛, 바람과 같은 환경요인에 의해 좌우되며, 그 중에서도 온도의 영향이 가장 큰 것으로 알려져 있다. 그러나 과채류의 저장 동안에는 CA(controlled atmosphere) 혹은 MA(modified atmosphere) 등의 방법으로 저장 조건의 온도, 습도, 공기 조성을 변화시켜 과채류의 선도를 어느 정도 유지시킬 수 있지만, 유통 중에는 단순히 온도와 습도의 조절에 의존하는 경우가 대부분이기 때문에 공기 조성을 조절하기는 매우 어려운 형편이다. 따라서 유통 중에 물류 유통의 편리함을 위하여 친환경적 포장 도구인 골판지 상자가 사용된다. 고 가정한다면 과채류의 호흡을 방해할 수 있는 매체가 처리된 포장 상자를 사용하여 선도 유지를 도모하여야 할 것이다. 플라스틱 필름 포장과는 달리 골판지 포장 상자는 친환경적 포장 소재라는 장점이 있지만 투기성이 매우 높기 때문에 과채류의 호흡 활동을 지속적으로 일어나게 한다. 따라서 저장 및 유통 중에 변패성 및 병원성 미생물의 생육을 억제하면서 호흡 작용에 의해 방출되는 가스의 제거가 효과적으로 이루어지는 골판지 상자가 사용되어야 한다. Table 3은 BAAG와 제올라이트 첨가에 따른 기능성 포장 원지의 투기도(air permeability) 및 투습도(water vapor transmission rate, WVTR), 그리고 에틸렌가스의 흡착을 변화를 보여준다. 기능성 포

장원지의 에틸렌 가스 제거율은 12.2 ppm의 에틸렌 가스를 포장 원지가 들어 있는 가스 포집병에 투여한 후 24시간 이후에 잔류하고 있는 에틸렌 가스의 양을 나타낸 것이다. 에틸렌 가스에 대한 시험을 통하여 산소 및 이산화탄소에 대한 흡착 제거율도 함께 유추하고자 하였다.

6) 항균 포장지의 내수성 분석

수분을 함유하고 있는 과채류를 포장할 때에는 포장 소재로 사용되는 포장 봉지(packaging bag)나 포장 상자가 내수성을 나타내지 않으면 포장 소재가 포장된 과채류의 수분을 흡수하여 과채류의 선도를 떨어뜨리게 한다. 일반적으로 과채류의 포장에 골판지 상자를 사용할 경우에는 포장되는 과채류의 종류 및 특성에 따라 이면 라이너(inner liner)는 일정 수준 이상의 발수도(water repellency value, WRV)를 나타내어야 한다. Table 4에 나타나 있는 바와 같이 곡물 및 과채류를 포장할 때에는 골판지 상자의 라이너는 R2-R6 수준의 발수도를 가져야 한다. 그러나 R2나 R4 수준의 발수도를 처리하는 것은 어렵지 않지만 R6 이상의 발수도를 얻고자 할 때에는 고도의 내수성을 발현시킬 수 있는 사이즈제(sizing agent)를 처리하여야 한다. 이러한 사이즈제(혹은 발수제)는 석유계 왁스나 파라핀, 지방산

Table 3. Effect of BAAG and zeolite on air permeability, water vapor transmission rate and ethylene gas adsorption rate of packaging paper

BAAG+Zeolite (%) <sup>*</sup>	Air permeability (sec)	Water Vapor Transmission Rate (g/m <sup>2</sup> · 24h)	Ethylene gas content after 24 hrs. (ppm)
0%	165.2	350	10.28
6% (BAAG 3 +Zeolite 3)	62.2	723	9.30
9% (BAAG 4.5 +Zeolite 4.5)	53.8	920	8.00
12% (BAAG 6 +Zeolite 6)	31.8	1065	7.66

\* Addition rate is based on oven-dried weight of pulp fibers(g).

Table 4. Water repellency value (WRV) of inner liner of corrugated boxes for packing fruits and vegetables based on KS M7057.

WRV	Agricultural products packed
R2 이상	건조된 농산물로서 PE대, PP대 등으로 속포장하여 내용물의 수분이 겉포장에 영향을 거의 미치지 않는 농산물 (예: 쌀, 콩, 들깨, 참깨, 땅콩 등)
R4 이상	① 수분 증발과 호흡 작용이 대체로 적은 농산물 (예; 사과, 배, 오이, 호박, 양파 등) ② 수분과 호흡 작용이 과다하나 겉포장 보호를 위하여 PE대 등으로 속포장한 농산물 (예: 상추, 깻잎, 두릅 등)
R6 이상	① 수분과 호흡 작용이 과다하여 내용물의 수분이 겉포장 상자에 영향을 미칠 우려가 있는 농산물 (예: 감자, 고구마, 시금치, 파, 딸기 등) ② PE대 등으로 속포장하여도 수분이 겉포장 상자에 영향을 미칠 우려가 있는 농산물 (예: 미나리)

유도체, 합성수지, 실리콘, 크롬 착염 등을 주성분으로 하고 있지만 가격 문제로 인하여 크라프트지 및 골판지 라이너에는 왁스계가 주로 사용된다. 그러나 왁스계 발수제를 사용하여 내수 처리를 할 경우 골판지 고지의 재사용에 장애를 초래하기 때문에 제한된 용도에 사용하는 것이 바람직하다.

본 연구에서는 골판지 상자의 이면 라이너에만 발수 처리를 가하여 저장 혹은 유통 중에 골판지 상자에 포장된 과채류가 보유한 수분이 감소되는 것을 억제하고자 하였다. 본 연구에서 포장 원지에 대하여 Alkyl Ketene Dimer (AKD)를 처리(발수 처리)하여 포장 원지에 내수성을 부여하였다. 발수도(또는 내수성)는 AMS-2001 (Mirero Co., Korea)을 이용한 접촉각 측정을 통하여 분석하였다. Fig. 8에 보는 바와 같이 AKD가 처리되지 않은 골판지 라이너에서는 접촉각이 거의 형성되지 않는 것을 볼 수 있고, AKD가 0.3%가 첨가되면서부터 접촉각이 일정한 각을 이루면서 포장 원지 상에 형성되는 것을 확인할 수 있다. 보통 접촉각이 90° 이상이 되면 90AKD 0.6% 및 1.0% 첨가되면서 일정 수준 이상의 내수성을 나타내는데, 90° 미만에서는 침투, 젖음 현상이 발생한다. 그러나 AKD 0.6% 이상에서는 접촉각 90° 이상을 나타내어 포장지가 과채류가 보유한 수분을 흡수하여 골판지의 강도를 감소시키는 현상을 지연시킬 수 있을 것으로 짐작할 수 있다.

여기서 인지하여야 할 것은 발수도와 과채류의 증산 작용 억제와는 무관하다는 사실이다.

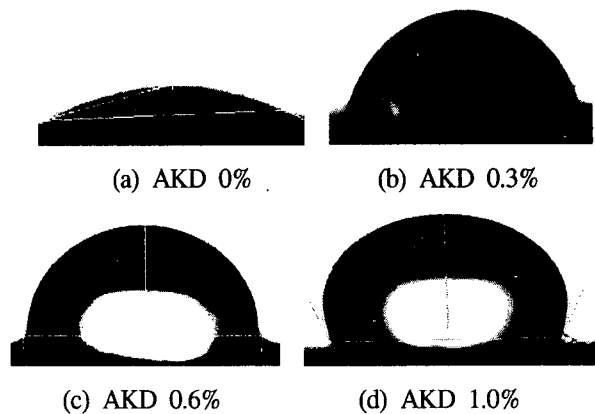


Fig. 8. Contact angles of packaging paper showing water repellency degree.

### 3. 항균 포장지 및 포장 상자의 항균력 시험

#### 1) BAAG가 첨가된 포장지의 항균력 시험

자몽종자추출물과 기타 항균 성능 향상 성분이 혼합된 BAAG를 포장 원지를 구성하는 섬유의 전건 중량에 대하여 0, 3, 6, 9 및 12% 처리한 포장지의 항균력을 시험한 결과가 Fig. 9에 나타나 있다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 과채류의 변패에 관여하는 곰팡이 *Fusarium* sp.와 효모 *Candida albicans*에 대한 항균력에 BAAG 3% 첨가 수준에서는 나타나지 않

있고, 6%에서부터 항균 활성 저해환을 나타내기 시작하였다. 첨가량을 증가시킬수록 균 활성 저해환이 더욱 뚜렷해지는 것을 쉽게 관찰할 수 있고, 곰팡이와 효모 모두에 강력한 항균력을 나타내었다. 특히 *Fusarium* sp.는 항균 포장 원지 주위로 균 활성 저해환이 매우 명확하게 나타날 뿐만 아니라 항균제의 첨가 수준별로 항균 환의 크기가 명확히 차이를 나타내고 있다. BAAG가 첨가된 항균 포장 원지가 곰팡이류에 대해 더욱 강한 항균 활성을 보이는 것으로 확인되었다. 이러한 항균 포장 원지의 항균력은 미세한 분말 형태로 제조된 BAAG가 섬유 상에 효과적으로 정착하여 균의 활성 혹은 생육을 억제시키는 데 효율적으로 작용하기 때문인 것으로 사료된다. 항균 포장 원지로 제조된 항균 포장 상자 (corrugating box)나 항균 포장 봉지(packaging bag)는 변패성 곰팡이나 효모의 활성을 저해하여 포장상자에 저장하는 과채류의 선도 유지에 상당한 기여를 할 것이다. 이상의 결과를 통해 볼 때, 과채류의 수확 후 저장이나 유통 중에 항균 포장 원지(혹은 라이너)로 제조된 골판지 상자나 항균 포장지로 포장을 한다면 과채류의 변패를 일으킬 수 있는 미생물의 활성을 억제하여 과채류의 최초 가치를 보전할 수 있을 것으로 보인다.

### 2) 제올라이트와 BAAG가 처리된 포장 원지의 항균력

천연 항균제인 BAAG와 가스 흡착 제거제인 제올라이트를 동시에 처리하여 제조한 포장 원지의 항균력을 시험한 결과는 Fig. 10과 같다. BAAG와 제올라이트의 첨가 비율은 포장 원지를 구성하는 펄프 섬유 전건 중량(g)에 대하여 각각 0, 3, 4.5 및 6%였다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 BAAG와 제올라이트의 첨가량이 6%일 때부터 생육 저해환이 형성되기 시작하여 첨가량을 9% 및 12%로 증가할수록 저해환의 크기가 커졌다. 포장 원지에 항균력과 가스 흡착력을 부여하기 위하여 제올라이트와

BAAG를 동시에 처리할지라도 제올라이트로 인한 항균 성능의 감소가 전혀 일어나지 않음을 의미한다. 따라서 본 연구를 통하여 BAAG와 제올라이트의 동시 처리를 통한 고기능성 항균 포장 원지 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

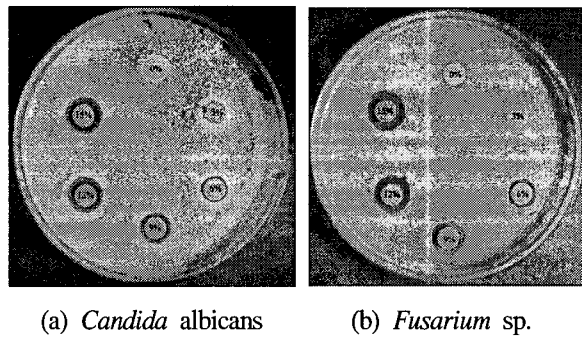


Fig. 9. Inhibitory effect of packaging paper treated with BAAG against fungi and yeast: The numbers on the specimens show the addition ratios.

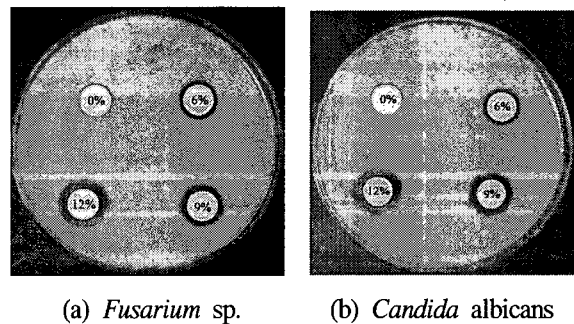


Fig. 10. Inhibitory effect of packaging paper treated with BAAG against fungi and yeast : The numbers on the specimens show the addition ratios (%) of BAAG from 0 to 12% based on an oven-dried pulp weight.

### 3) 항균 포장지와 포장 상자에 저장된 과채류의 선도 평가

본 연구를 통해 개발된 기능성 포장 원지로 제조한 골판지 상자(corrugated box)와 포장 봉지(packaging bag)에 과채류를 포장하여 저장하여 이들 포장 수단

들이 과채류의 선도에 미치는 영향을 조사하였다. 시험용 과채류로는 시중에 판매 중인 귤(mandarin orange)을 이용하였고, 저장 조건은 온도  $10\pm 2^{\circ}\text{C}$ , 습도 50% 조건에서 15일간 저장하여 저장 귤의 생체 중 변화, 미생물 생육 상태의 육안 감별 등을 실시하였다. 이러한 실험은 개발된 항균 포장 원지가 과채류의 포장 수단으로 이용될 때 단순히 과채류의 선도를 유지할 수 있는 능력을 지녔는가의 유무만을 판단하기 위한 것이다. 단위 포장용 포장 봉지에 저장되는 귤의 개수는 10개로 하였고, 골판지 상자에 저장되는 귤의 개수는 20개로 하였다. 매 24시간을 기본 저장 단위로 하여 미생물 발생 유무와 생체 중 변화를 측정하여 귤의 선도를 평가하였다.

가) 포장 봉지(packaging bag)에 저장된 귤 선도 평가

단위 포장(item packaging) 및 골판지 상자에 포장된 귤이 일정 저장 기간을 거쳤을 때 미생물이 발생되었는가를 조사하였다. 미생물의 발생 유무는 포장 봉지와 포장 상자를 열어 육안을 통해 조사하였고, 미생물이 발생된 귤의 개수를 세어 변패율을 계산하여 표기하였다. Fig. 11에는 단위 포장 상태에서 15일 동안 저장된 귤에서 나타난 미생물의 발생 유무를 촬영한 사진이다. Fig. 11의 (a)에서 보는 바와 같이 BAAG과 제올라이트를 전혀 첨가하지 않은 일반 포장 원지로 제조한 포장 봉지는 선도 유지 능력이 거의 발현되지 않아 귤의 상당수가 매우 부패되어 있었다. 따라서 전체적인 저장 귤의 외관이 변패 곰팡이에 오염되어 있어 상품 가치가 상당히 훼손되었다. Fig. 11의 (b)에서 나타난 BAAG와 제올라이트가 각각 3%씩 첨가된 포장 봉지에서는 무처리 상태보다는 귤의 저장 상태가 양호하였지만 귤의 변패가 상당히 진행되어 있었다. 그러나 부패된 귤의 상태는 무처리 포장 봉지에 저장된 귤보다는 수축 현상이 다소 작게 일어나는 것으로 부패에 대한 저항성이 발현되기 시작한 것으로 추정되었다. 포장 원지에 BAAG와 제올라이트의 첨가량이 각각 4.5%

씩 첨가하였을 때의 저장 귤의 상태가 Fig. 11의 (c)에 나타나 있다. Fig. 11의 (a)와 (b)에서 보여진 것과는 달리 저장 귤의 상태가 매우 양호하고 변패된 귤의 개수도 상당히 감소한 것을 볼 수 있다. Fig. 11의 (d)에서 보는 바와 같이 포장 원지에 BAAG와 제올라이트를 각각 6%씩 첨가하였을 때는 저장 귤에서 변패가 전혀 일어나지 않았고 저장 초기의 상태를 그대로 간직하고 있었다. 따라서 BAAG와 제올라이트를 포장 원지에 처리하였을 때는 BAAG에 의하여 항균력이 부여되고 제올라이트에 의하여 숙성 호르몬인 에틸렌 가스가 흡착 제거되면서 저장 귤이 변패되기 쉬운 환경이 제거된다. 반면에 BAAG와 제올라이트를 처리하지 않은 일반 포장 봉지에 저장한 귤에서는 에틸렌 가스를 비롯하여 귤의 호흡 작용을 통하여 방출되는  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  등의 조절이 이루어지지 않아 귤 조직의 연화를 촉진하여 변패 미생물의 생육을 촉발한 것으로 보인다.

그러나 저장 조건이 MA나 CA와 같은 보다 제어된 환경 하에서 기능성 포장 원지로 제조된 포장 소재에 귤을 포함한 기타 과채류가 포장되어 저장된다면 더욱 우수한 선도 유지 능력을 발현할 수 있을 것으로 추론할 수 있다.

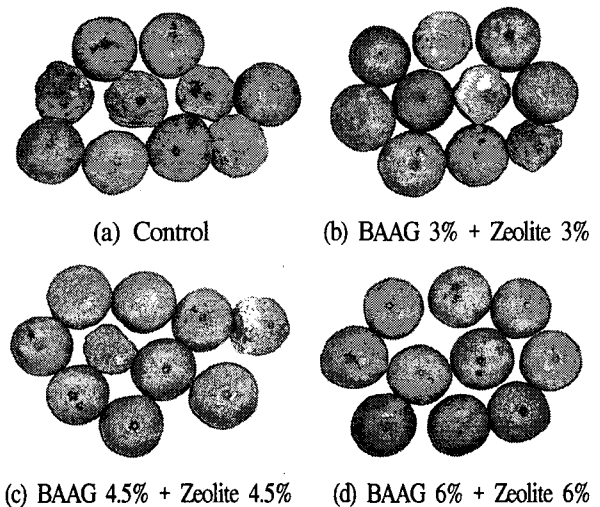


Fig. 11. Mandarin oranges in an antimicrobial packaging bag stored for 15days.

나) 골판지 상자에 저장된 귤의 선도 평가

BAAG와 제올라이트를 처리하여 제조한 항균 포장 원지를 골판지 상자의 이면 라이너(inner liner)로 이용하여 골판지 상자를 제작하였다. 골판지 상자의 골 형태(flute type)는 B골을 이용하였고, 크기는 23×23×22cm로 하였다. 골판지 상자의 선도 유지력을 평가하기 위한 대상 과채류로는 제주산 귤(mandarin orange)을 이용하였고, BAAG과 제올라이트의 처리 조건에 따라 골판지 상자에 각 20개의 귤을 포장하여 12일 동안 저장한 후 귤의 변패 정도 및 생체중 변화율을 조사하였다. 앞서의 포장 봉지 실험에서 같이 무처리 골판지 상자에 저장된 귤이 가장 심한 변패율을 나타내었고, BAAG와 제올라이트의 처리량을 증가시킬수록 변패율의 정도가 줄어들었다. 포장 봉지(packaging bag)에 저장된 귤들에서 비해서 골판지 상자에 저장된 귤의 변패율이 다소 낮은 것을 알 수 있는데, 이는 포장 봉지에 저장된 귤들은 항균 포장지와 직접 접촉하여 변패 미생물의 생육을 직접 억제할 수는 있지만 포장 원지(평균량 200 g/m<sup>2</sup>)로만 구성되어 있어 호흡 및 증산 작용이 빠르게 일어나 조직의 연화를 촉진하였기 때문으로 사료된다. 반면에 골판지 상자에 저장된 귤들은 저장 귤의 개수가 많기 때문에 항균 라이너(antimicrobial liner)와 직접 접촉하지 못하는 귤들이 존재하여 이러한 귤에서부터 변패가 진행된 것으로 보인다.

결 론

Fig. 12는 항균 라이너(antimicrobial liner)로 제작한 골판지 상자 내에서 이루어지는 효과를 정리하였다. 먼저 BAAG에 의하여 과채류 자체나 외부에서 침입할 수 있는 미생물의 생육을 억제할 수 있고, 두 번째로 제올라이트에 의하여 과채류의 호흡 동안에 발생하는 선도 유지에 유해한 가스의 제거

가 이루어지고, 마지막으로 AKD와 같은 내수성 약품을 처리하여 과채류가 보유한 수분의 제거가 최소로 이루어지도록 하였다. 결론적으로 BAAG, 제올라이트, 그리고 AKD로 처리된 포장 원지를 이용하여 제작한 포장대(packaging bag)과 골판지 포장 상자는 저장 과채류의 선도를 유지하는 데 탁월한 효과를 발휘하였고, 기능성 첨가제의 처리로 인한 제조 원가의 상승은 폐기 과채류의 양이 감소하면서 상쇄시킬 수 있었다. 따라서 일반 골판지 상자에 저장된 과채류보다는 기능성 골판지 상자에 저장하는 방법이 보다 경제적인 저장 방법이 될 수 있음을 확인하였다.

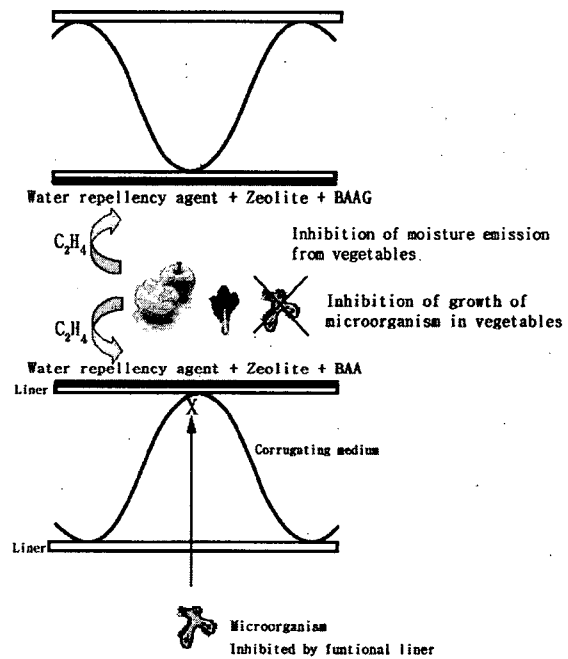


Fig. 12. Functional properties of corrugated box treated with BAAG, zeolite and water repellency agent.

참고 문헌

1. Au, C.O. and Thorn, I., Applications of Wet-End Paper Chemistry, Blackie Academic & Professional,

- pp13-26 (1995).
2. Beuchat, L. R. and Golden, D. A., Antimicrobials occurring naturally in foods. *Food Technol*, 43, 134 (1989).
  3. B.M., Market Trend of corrugated cardboard industry, *Packaging World*, Sept. 2002, pp60-68.
  4. A.A., Zagory, D. and Kerbel, E.L. Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 28, 1-30 (1989).
  5. Kim, Y. M., Lee, N. K., Park, H. D. and Lee, D. S., Migration of bacteriocin from bacteriocin-coated film and its antimicrobial activity. *Food Sci Biotechnol*, 9(5), 325-329 (2000).
  6. Kim, Y.M., Lee, S.B., Cho, S.H. and Lee, D.S. Fabrication of polyethylene films coated with antimicrobials in a binder and their application to modified atmosphere packaging of strawberries. *Korean J. Postharvest Sci. Technol.*, 7, 12-18 (2000).
  7. Levlin J-E. *Pulp and Paper Testing*, Papermaking Sci. & Technology Series, PPI and TAPPI Press, pp137-163 (2000).
  8. Niskanen, K., *Paper Physics*, Papermaking Sci. & Technology Series, PPI and TAPPI Press, pp55-88 (2000).
  9. Paulapuro, H., *Paper and Board Grades*, Papermaking Sci. & Technology Series, PPI and TAPPI Press, pp55-74 (2000).
  10. Shin, J. S., Development project of functional corrugated cardboard, *Packaging World*, Sept. 2002, pp69-73.
  11. TAPPI Standard Method T 200 sp-96 Laboratory beating of pulp (Valley beater method).
  12. TAPPI Standard Method T 205 sp-95 Forming handsheets for physical tests of pulp.
  13. TAPPI Standard Method T 220 sp-96 Physical testing of pulp handsheets.
  14. TAPPI Standard Method T 448 om-98 Water vapor transmission rate of paper and paperboard at 20°C and 50% RH.