

항균 포장원지내 항균소재의 최적 정착법 탐색

김철환¹ · 김재옥¹ · 정준호² · 조성환^{2*}

¹경상대학교 임산공학과

²경상대학교 식품공학과 · 농업생명과학연구원

Exploration of Optimum Retention of Antibacterial Agents in Functional Packaging Paper

Chul-Hwan Kim¹, Jae-Ok Kim¹, Jun-Ho Jung² and Sung-Hwan Cho^{2*}

¹Dept. of Forest Products/IALS, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

²Dept. of Food Science and Technology, Institute of Agriculture and Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

Abstract

Antimicrobial packaging paper was prepared with a powder-type botanical antimicrobial agent from grapefruit seed extract (BAAG) and zeolite according to TAPPI standard method. The functional fillers containing BAAG fixed to CaCO₃ and zeolite were well retained in the fiber network by a retention aid such as cationic polyacrylamide, which was ascertained by the ash contents of paper and the SEM microphotographs. With addition of the functional fillers to paper, tensile strength and burst strength of the paper decreased by interference of the functional fillers with interfiber bonding but bending stiffness and tear strength increased by improved elastic modulus of paper and delayed transfer of tearing energy. Finally, it was confirmed that the antimicrobial packaging paper might be able to be used to make packaging bags and corrugated containers due to the minor deterioration of strength properties.

Key words: antimicrobial packaging paper, BAAG, zeolite, cationic polyacrylamide, ash content

서 론

현재 국내에서 생산되는 포장 소재의 약 46% 정도가 합성수지를 이용한 난분해성 포장 소재이고, 27%는 펄프 섬유를 주원료로 한 지류 포장이 차지하고 있다. 기타 금속, 유리, 목재 등이 포장 용도로 사용되고 있지만 지류, 금속, 유리, 목재와는 달리 합성수지는 사용 후 분해가 어려워 세계적으로 사용 규제를 점차 강화하고 있고, 조만간 사용 자체가 불가능하게 될 것으로 전망된다(1-4). 뿐만 아니라 합성수지 포장 소재는 과채류의 포장에 사용할 때에는 종이에 비하여 수분 보유력은 우수하지만 저장 중에 과채류로부터 방산되는 에틸렌 가스, 이산화탄소, 산소 등과 같은 선도연장에 유해한 가스들을 제거하지 못하는 단점도 안고 있다(5-7). 따라서 과채류가 쉽게 선도를 잃게 되어 과채류가 지니는 최초 가치의 하락을 동반하게 된다.

따라서 저온 저장에서 단기간에 사용될 과채류의 경우에는 합성수지 포장이 유리할 수도 있지만 장기간의 저장 및 유통 기간이 필요한 과채류의 경우에는 지류 포장 방식이 보다 유리할 것으로 판단된다. 더군다나 합성수지로만 포장되

면 저장이나 유통 중에 가해질 수 있는 외부 충격으로 인한 손상을 방지할 수 없기 때문에 별도의 충격 흡수용 포장 방식을 필요로 하게 된다. 결국 포장 소재의 파다 사용으로 인한 환경 부담으로 이어져 지양해야 될 포장 방식으로 치부될 것이다. 지류 포장의 경우에는 충격 흡수용 골(flute)을 채택한 골판지를 사용하기 때문에 저장 및 유통 중에 발생하는 충격으로부터 과채류의 손상을 근본적으로 차단할 수 있다(8,9). 그러나 지류 포장 방식은 합성수지 포장 방식과는 달리 수많은 펄프 섬유로 구성된 섬유 네트워크의 집합체이기 때문에 다수의 공극을 수반하게 되고, 또한 친수성 천연 고분자인 천연 셀룰로오스(celluloses)가 주체인 목질 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 alkyl ketene dimer(AKD) 혹은 파라핀 왁스 계통의 발수제를 사용하여 일정 수준 이상의 발수 처리를 하여

*Corresponding author. E-mail: sunghcho@gsnu.ac.kr
Phone: 82-55-751-5478, Fax: 82-55-753-4630

이러한 문제점을 해결한다.

결국 지류 포장 소재가 안고 있는 문제점은 지류 포장 소재 자체에 부가적인 처리를 통하여 쉽게 해소가 가능하기 때문에 이 또한 합성수지와는 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. 그러나 저장이나 유통 중에 변패생 미생물이 발생하게 되면 포장 물품이 갖는 최초의 가치가 하락되어 생산자나 유통업자에게 경제적 손실을 미치게 되는 것은 자명한 사실이다. 따라서 길포장이나 속포장, 대량 포장에 사용되는 골판지 상자 등의 포장 원지에 항균 및 가스 제거 성능을 부여함으로써 포장 소재의 용도 다양화를 시도할 필요가 있다. 이에 본 연구에서는 포장 원지(혹은 원단) 제조시에 성능이 확인된 천연식물성 항균제(botanical antimicrobial agent, 이하 BAA)를 펄프 지료(stock)에 처리하여 항균 성능을 부가함으로써 저장 과채류나 식품류의 변패를 방지하고, 동시에 저장 및 유통 기간 중에 과채류에서 발생되는 유해 가스의 제거를 위하여 가스 흡착·제거 기능을 갖는 무기 첨가제를 처리함으로써 고기능성을 갖는 포장원지를 개발하고자 하였다.

재료 및 방법

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)에서 약 5~10분간 해리하였다. 이중 해리된 HwUKP는 Valley beater에 5.6 kg의 추를 달고 여수도(freeness)가 350 mL CSF(Canadian Standard Freeness) 될 때까지 고해하였다. 해리 및 고해된 지료는 0.3% 농도로 희석하여 초지에 이용하였다.

항균제 배합

항균 포장 원지 개발을 위해 사용된 항균제는 자몽종자 추출물(grapefruit seed extract)을 개량한 것을 사용하였다. 본 연구에 응용된 천연 식물성 항균소재는 다음과 같은 방법에 준하여 추출, 분리 수집하였다. 즉, 외국산 자몽을 구입하여 그 과육부를 분리한 종자들을 수거하여 60°C~70°C의 건조실에서 drum-drying을 행하여 건조시킨 후, milling sys-

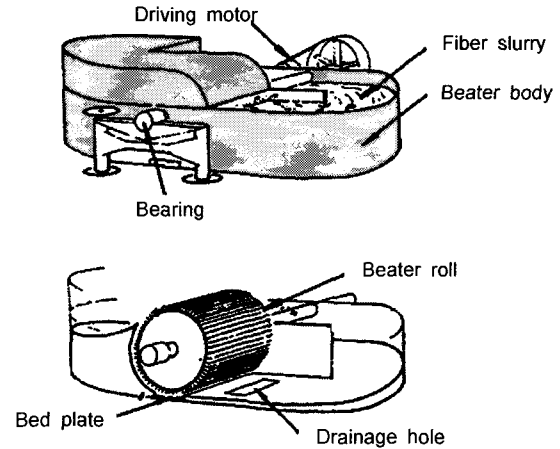


Fig. 1. Laboratory Valley beater for disintegrating and beating pulp fibers in accordance with TAPPI T 200.

tem으로 80~120 mesh 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%가 되도록 혼합, 교반하고 균질화하는 과정을 반복한 다음, 50~80 rpm의 느린 속도로 일정시간 교반하여 얻어진 추출물을 식물성 천연항균제 자몽종자추출물제제(botanical antimicrobial agent-GFSE mixture: 이하 BAAG라 칭함) 항균력 실험원액으로 사용하였다.

분말 형태의 항균제를 사용하기 위해서는 상기 BAAC 원액과 식품 첨가물용 CaCO₃을 50:50(v/v)의 조성 비율로 혼합하여 동결 건조시켰다. 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 보류항상제로 사용하였다. 초지 중에 첨가된 BAAG와 Ca-PAM의 조성은 Table 1에 나타난 바와 같다. 펄프 지료에 BAAG를 첨가하기 전에 BAAG의 균일한 분산을 위하여 일정량의 증류수에 정해진 양의 BAAG를 넣고 균질 교반기(homogenizer)로 분산시켰다. 균질 분산

Table 1. Addition condition of BAAG and Ca-PAM to papermaking stock

	BAAG	Zeolite	Ca-PAM
Addition rate (%) ¹⁾	0.0		
	6.0	×	0.02
	9.0		
	1.02		
Addition rate (%)	0.0	0.0	
	3.0	3.0	0.02
	4.5	4.5	
	6.0	6.0	

¹⁾Addition rate is based on an oven-dried fiber weight (g).

된 BAAG와 Ca-PAM을 펄프 지료에 함께 넣고 교반기에서 800 rpm의 속도로 균일하게 혼합시켰다. 또한 가스 흡착 제거 성능을 부여하기 위하여 제올라이트를 BAAG와 함께 첨가하였는데, 첨가된 비율은 Table 1에 나타내었다.

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/m²를 기준으로 하였고, 초지 과정은 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 먼저 Table 1에 나타난 비율로 BAAG와 Ca-PAM이 첨가된 일정량의 지료 현탁액을 취하여 80 mesh 와이어가 놓여진 사각 수초지기 (250×250 mm)에 넣고 분산기(baffle)로 균일하게 혼합한 후 감압을 통해 물을 제거하여 습윤 매트를 형성하였다. 이때 포장 원지에 발수성을 부여하고자 할 때에는 중성 사이즈 제인 alkyl ketene dimer(AKD)를 펄프 섬유에 전건 중량에 대하여 0.3% 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 3.5 kgf/cm²의 압력으로 5분간 압착하여 섬유간의 수소결합을 유도하였다. 압착된 원지 시트는 105±3°C로 조절된 드럼 건조기에서 통과시켜 완전 건조된 포장 원지를 제조하였다.

포장 원지의 물성 시험

포장 원지의 물성 실험을 위해서 항균제 첨가량별로 각 6장씩 초지하였고, 초지된 종이는 항온항습 장치가 갖추어진 조습실에서 상대습도 50.0±2%, 23.0±1°C의 조건으로 24시간 동안 조습처리하였다. 항균 포장 원지의 물성 시험은 아래의 Table 2에 근거하여 이루어졌다. 물성 시험의 항목은 투기도, 투습도, 인장, 인열 및 파열강도, 그리고 강성이었고, 종이 표면의 구조 및 무기 성분의 관찰을 위하여 주사전자현미경(JEOL JSM-6400, 일본)을 이용하여 15 kV의 전압에서 ×200, ×400, ×500, ×1,000 및 ×10,000 배율에서 관찰하였다. 투기 및 투습은 골판지 상자나 포장 봉지(包裝袋) 내의 가스 투과, 수분 변화 등에 미치는 영향을 알아보기 위한 시험이고, 인장, 인열 및 파열강도, 강성은 포장 원지의 강도적

Table 2. Physical tests for packaging paper

Testing items	Standard methods
Air permeability (sec)	TAPPI Standard T 460 om-96
Tensile (Nm/g), burst (kPa · m ² /g), tear strength (mN · m ² /g), and stiffness (mN)	TAPPI Standard T 220 sp-96 TAPPI Standard T 489 om-99
Surface structure	JEOL JSM-6400
Particle size analysis	MasterSizer E, MALVERN Instruments Co.

성질을 평가하기 위한 항목들이다. 그리고 접촉각 및 스테키히트 사이즈도 측정은 포장 원지의 발수성을 평가하기 위한 실험이다.

선도 유지제의 보류율 측정

지료내 선도 유지제의 보류 정도를 시험하기 위하여 TAPPI Standard Methods T 413 om-93에 의거하여 포장 원지의 회분 함량으로 측정하였다. 즉, 회분 측정용 노(muffle furnace)에서 선도 유지제가 포함된 포장 원지를 525°C의 온도에서 30분간 완전 연소시킨 후 잔류하고 있는 회분의 중량을 측정하여 그 함량 비를 계산한다. 즉, 525°C의 온도에서 선도 유지제를 첨가하지 않고 펄프 섬유로만 초지한 포장 원지 약 1 g을 완전 연소시킨 후 소수점 4자리까지의 질량(C)을 측정하였다. 그 후 항균제를 첨가하여 초지한 포장 원지 약 1 g을 525°C의 온도에서 완전 연소시킨 후 남은 회분의 질량(A)을 측정하였다. 아래의 식에서 보는 바와 같이 펄프 지료 상에 보류되어 있는 무기물만의 함량을 정량화하기 위해서는 항균제가 포함된 회분 질량(A)에서 펄프 섬유만의 회분 질량(C)을 뺀 후 회분 함량 측정을 위해 취한 시료의 전건 중량(B)과의 비를 계산하였다. 이러한 회분 함량 실험은 동일 시료에 대하여 4번 반복 실시하여 그 평균값을 나타내었다. 따라서 회분 함량 비율이 높게 나올수록 섬유 상에 보류된 항균제의 양이 많은 것을 의미한다.

$$\text{Ash, \%} = \frac{(A - C) \times 100}{B}$$

- A = Weight of ash from a test specimen, g
- B = Weight of a test specimen, g moisture-free, g
- C = Weight of ash from a sheet, g

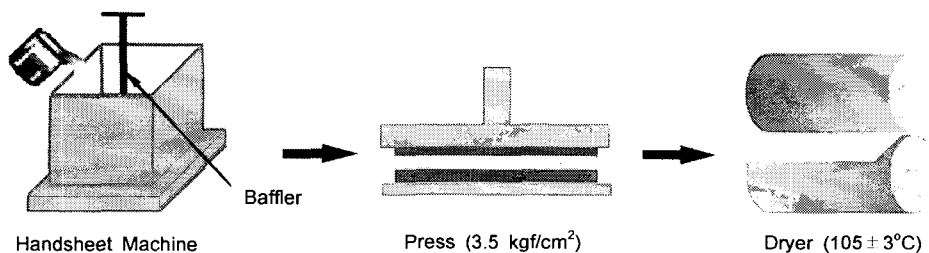


Fig. 2. Papermaking process using handsheet machine in accordance with TAPPI T 205.

결과 및 고찰

항공제 분말의 입도 분포

BAAG 분말의 입도 분포를 MasterSizer E를 이용하여 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 입자 분포 그래프에서 볼 수 있는 바와 같이 대부분의 항공제 분말은 0.6~65 μm 사이에 분포하였고, 평균 입자 크기는 약 12.45 μm였다. 분말의 평균 입자 크기(mean particle size)는 중질탄산칼슘의 입자 크기와 유사하였지만 15 μm 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. 4는 BAAG의 분말의 전자 현미경 사진을 보여 준다. CaCO₃에 침착되어 있는 BAAG는 육면체 형태의 미세한 분말로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이것은 백상지나 아트지 제조시 사용되는 중질 및 경질 탄산칼슘의 형태와는 차이가 있는데, 이것은 항공제 분말 제조시 인위적으로 분쇄하기 때문에 나타난 현상일 것으로 추정된다.

펄프 섬유 구조 내 최대 정착을 위한 보류 향상제의 선별 본 연구에서 개발한 항공제(BAAG)는 천연 식물성 항공

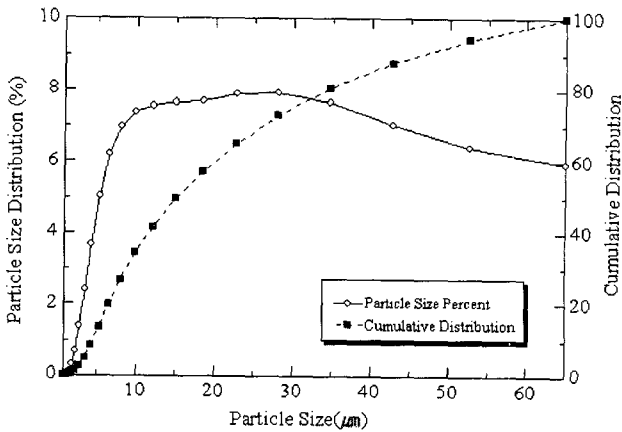


Fig. 3. Particle size distribution of BAAG powder.

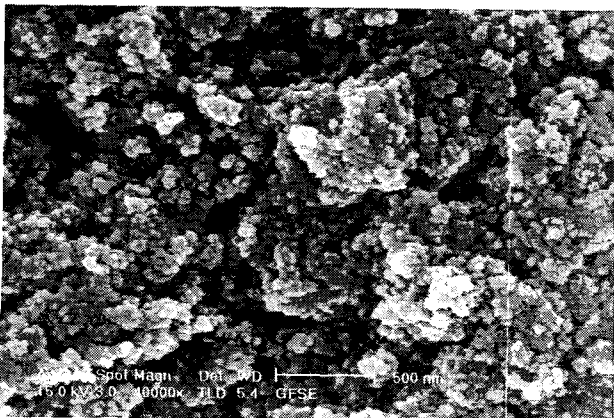


Fig. 4. Scanning electron micrograph of BAAG powder.

성분이 주성분으로 하여 CaCO₃에 침착시킨 분말형 제재이다. 반면에 새로운 기능성 포장 소재는 셀룰로오스를 주성분으로 하는 천연 펄프 섬유로 구성된다. 따라서 Fig. 5의 (a)에 나타낸 바와 같이 항공제와 펄프 섬유 사이에는 화학 결합을 통한 정착이 이루어지지 않기 때문에 정착 보조제(또는 보류 향상제)를 첨가하여 펄프 섬유와 항공제 사이에 인위적 결합을 유도하여야 한다.

섬유 상에 항공제의 정착을 위하여 사용한 보류 향상제는 cationic polyacrylamide(Ca-PAM)로써 그 구조는 Fig. 6과 같다. 이와 같은 고분자 Ca-PAM이 항공제와 함께 섬유 현탁액에 첨가되었을 때 Ca-PAM은 펄프 현탁액 중에서 강한 양이온성(+) 전하를 가지기 때문에 Fig. 5의 (b)에서 보는 바와 같이 음이온성(-) 전하를 띠는 셀룰로오스와 항공제 분말을 서로 결합시켜 섬유 상에 항공제 분말이 쉽게 정착되도록 도와주는 역할을 한다(4).

Ca-PAM 이외에도 제지 공정에서 무기 충전제의 보류를 향상시키기 위하여 많이 사용하는 천연 고분자의 변성체는 양성 전분(cationic starch)이다. 양성전분은 일반 천연 전분에 양이온성을 부과하기 위하여 4가 ammonium기(-NH₄⁺)를 도입하여 변성시킨 것이다. 그러나 항공제 분말의 보류를 위해 양성전분을 첨가하게 되면 Fig. 7에서 보는 바와 같이 라이너 및 백판지 지료에 첨가된 항공제의 항공 성능이 급격히 약화되어 *Salmonella Typhimurium* KCTC 1925 배양된 배지 상에 놓여진 포장지들이 균에 의해 쉽게 공격받는 것을 쉽게 관찰할 수 있었다. 이는 양성전분의 기본 골격 자체가 천연 전분과 유사하기 때문에 외부의 변패 미생물에 쉽게 노출되어 공격을 받아 그 성질을 잃게 되거나 초지 공정 중에서 미생물의 발생원이 될 가능성이 큼을 의미한다. 따라서 본 연구에서는 양성전분을 이용한 보류향상 시스템을 지양

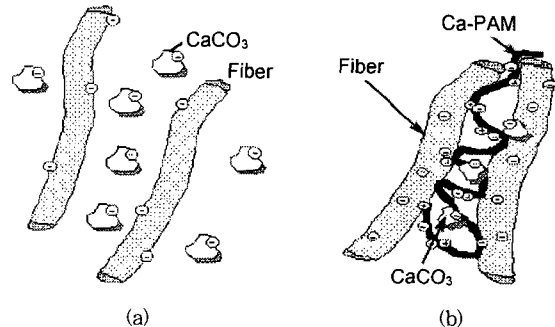


Fig. 5. Effect of a cationic polymer in a fiber network. (a) before adding a retention aid, (b) after adding a retention aid.

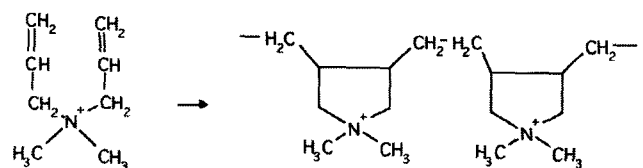


Fig. 6. Chemical structure of cationic polyacrylamide.

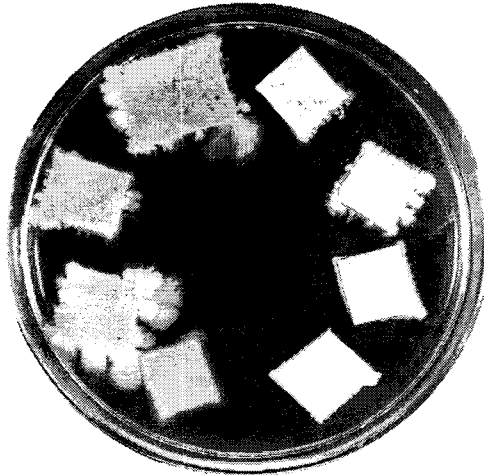


Fig. 7. Packaging paper attacked by *Salmonella* Typhimurium KCTC 1925.
The paper was treated with cationic starch and an antimicrobial agent.

하고, 항균제 보류를 최적화하기 위하여 Ca-PAM을 보류향상제로 채택하였다.

항균제 및 제올라이트 분말의 보류를

Fig. 8은 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 보류를 향상시키기 위해 사용된 Ca-PAM이 섬유 네트워크 내에 항균제를 정착시키는데 매우 효과적인 보류향상제로서의 역할을 하였다. 이는 Fig. 5의 (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 처리

한 경우보다 회분 함량이 훨씬 많이 검출되었다. 따라서 이렇게 큰 입자들을 초지 공정에 사용하게 되면 초지기 금망(wire)의 마모, 지층 불량 등의 문제를 일으킬 수 있기 때문에 제올라이트를 잘게 분쇄하여 100 mesh 스크린을 통과하는 것만 취하여 가스 흡착제로 사용하였다. Fig. 8에서는 Ca-PAM이 항균제 및 제올라이트의 보류에 미치는 효과를 쉽게 알아보기 위하여 그래프로 나타내었다. Fig. 5의 (a)와 (b)에서 볼 수 있는 바와 같이 Ca-PAM은 섬유의 전전 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.

항균 포장지의 전자현미경(SEM) 사진

Fig. 9는 골판지 포장 상자(corrugated packaging box)의 라이너(liner)를 구성하는 섬유 네트워크의 표면을 전자현미경(SEM)으로 촬영한 것이다. 무기계 첨가제가 전혀 첨가되지 않았기 때문에 라이너가 섬유들로만 구성되어 있고, ×1,000배로 확대된 전자현미경 사진(Fig. 9의 b)에서는 라이너를 구성하는 섬유 네트워크 내에 공극들이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 공극들을 통해서 공기가 쉽게 통과하여 포장 상자 내의 과채류가 호흡을 활발하게 하여 과채류의 선도 상실에 기여하게 된다. 따라서 호흡 기능을 최소화시킬 수 있는 기능을 보완할 수 있는 처리를 해주어야만 기능성 포장 상자로서 활용 가치를 가지게 될 것이다.

포장 원지에 BAAG가 첨가된 항균 포장 원지의 전자 현미경 사진을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10의 (a)에 보는 바와 같이 미세한 작은 분말 형태의 항균제가 섬유 네트워크 상에 보류되어 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 10의 (b)는 좀 더 확대하여 찍은 항균 포장 원지의 표면 사진인데, 섬유 상에 정착되

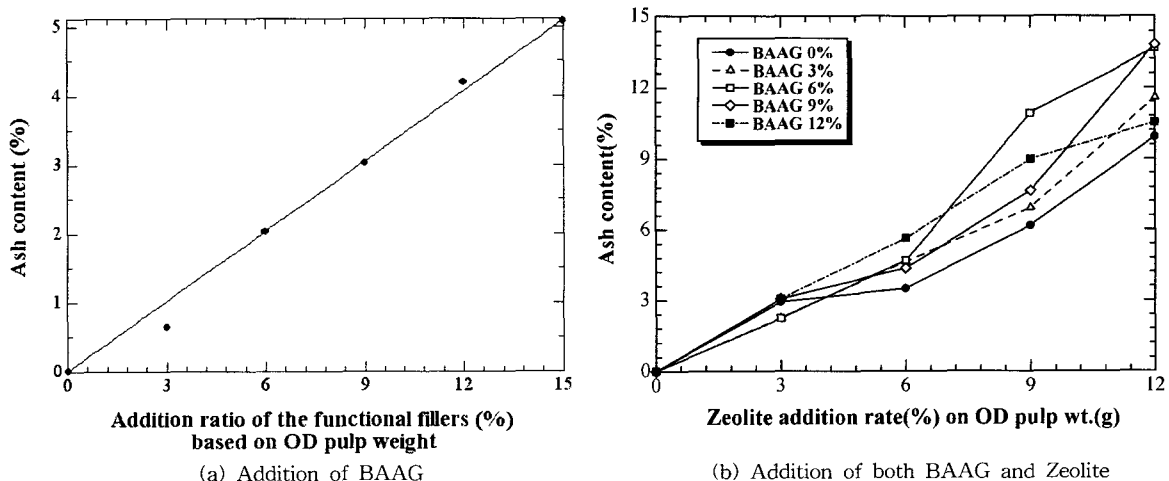


Fig. 8. Retention rate (%) of BAAG powder and zeolite on a packaging paper.

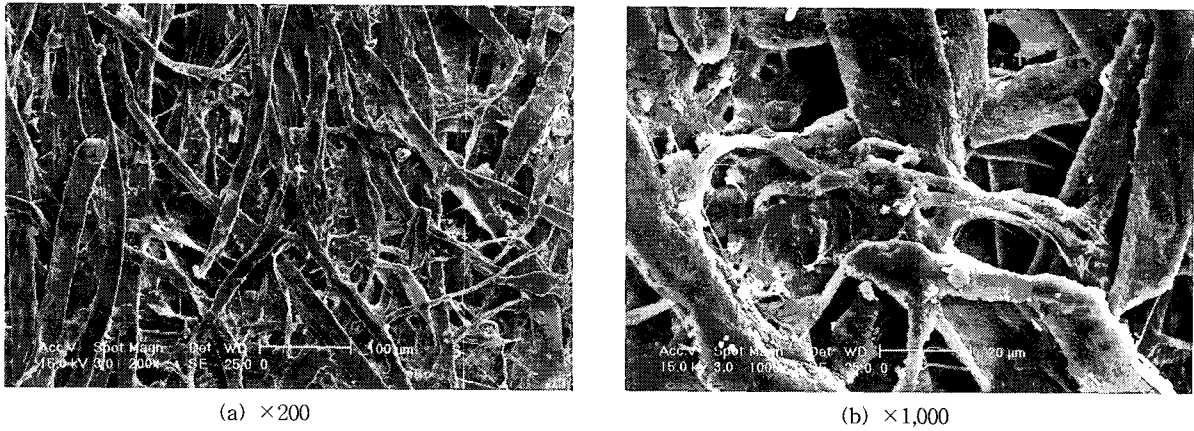


Fig. 9. Scanning electron micrographs of liner.

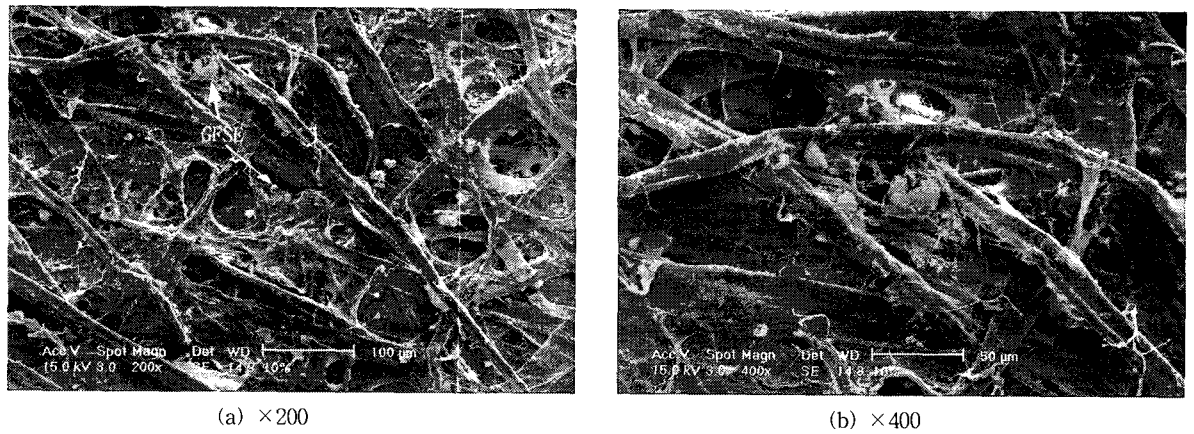


Fig. 10. Scanning electron micrographs of antimicrobial packaging paper.

어 있는 항균제 분말을 더욱 명확하게 확인할 수 있다. 이렇게 정착된 항균제 입자들이 과채류 혹은 식품류의 유통 중에 발생할 수 있는 변패성 미생물의 활동을 억제시키는 역할을 하게 될 것이다. Fig. 11에는 항균제 분말과 제올라이트가 동시에 첨가된 기능성 포장 원지의 표면을 전자 현미경으로 촬영하여 나타내었다. Fig. 11의 (a)에는 항균제와 제올라이트가 포장지를 구성하는 섬유 상에 균일하게 보류되어 있는

것을 확인할 수 있다. Fig. 11의 (b)에는 기능성 항균 포장지의 표면을 고배율로 촬영한 SEM 사진으로써 미세한 기능성 첨가제들이 섬유상에 정착되어 있는 것을 쉽게 관찰할 수 있다. 이와 같은 기능성 포장 원지를 이용하여 단위 포장지 (item packaging bag)이나 골판지 포장 상자의 라이너에 이용하였을 때 항균 및 유해 가스의 제거에 효능을 발휘할 것으로 기대할 수 있다.

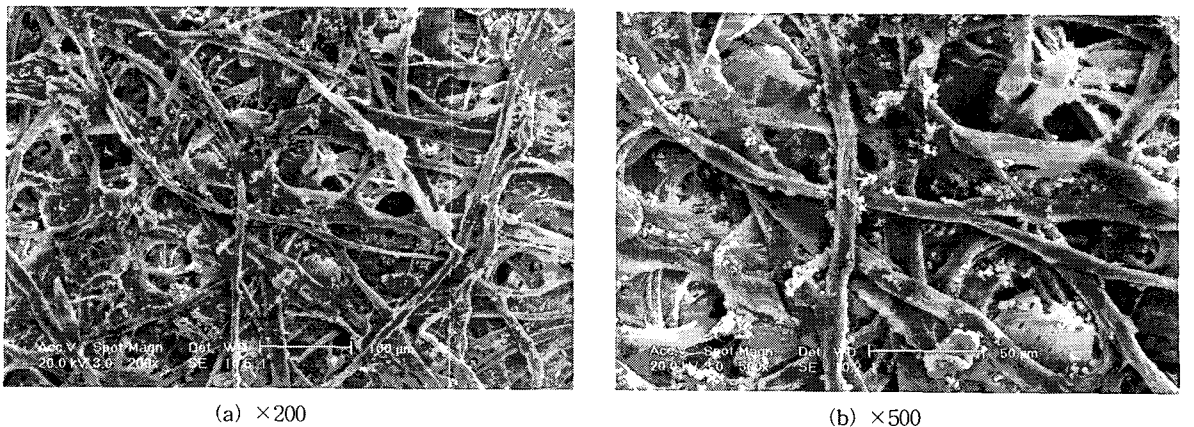


Fig. 11. Scanning electron micrographs of packaging paper treated with BAAG and zeolite.

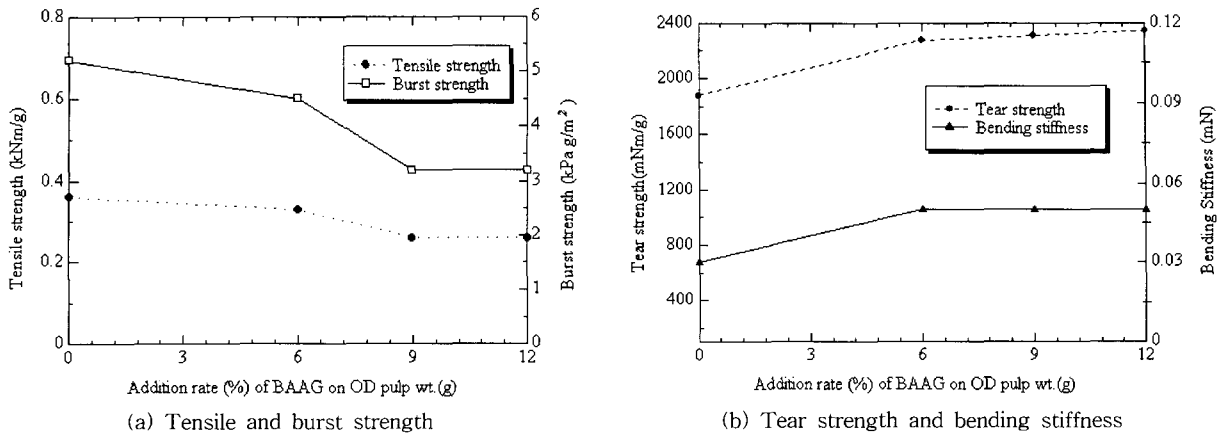


Fig. 12. Effects of BAAG powder on strength properties of antimicrobial paper.

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. Fig. 12에는 분말형 항균제와 제올라이트를 지료에 첨가하여 포장 원지를 제조하였을 때 항균제 첨가 수준별 포장지의 물성 변화를 나타내었다.

인장강도(tensile strength)와 파열강도(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. 그러나 기능성 첨가제를 첨가하지 않은 종이와 첨가한 종이 사이의 강도적 성질에는 0.05% 수준에서 유의성 있는 차이를 보였지만, 첨가된 종이들 사이의 차이는 유의성 있는 차이를 나타내지는 않았다. 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(4). 특히 인장강도와 파열강도는 Fig. 12의 (a)에서 볼 수 있는 바와 같이 무기 첨가제에 의해 민감하게 영향을 받게 되어 무기 충전제가 첨가되면 인장 및 파열강도가 감소하게 된다. 기능성 첨가제가 펄프 섬유의 전진 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(10). 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) 포

장지의 강도적 성질의 감소 현상이 미미할 것으로 판단되었다. 반면에 휨 강성과 인열강도는 인장 및 파열강도에 비해 충전제에 의한 영향을 훨씬 적게 받는다. Fig. 12의 (b)에서 보는 바와 같이 인열강도의 경우에는 인열시 적용되는 힘의 전달이 충전제 입자들에 의해 방해받지 않아 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 평량의 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 발생하는데, 휨 강성의 결과를 통해 볼 때 항균제의 첨가로 인하여 이러한 문제가 거의 일어나지 않을 것으로 추정할 수 있다.

결론적으로 필기 및 인쇄 용지의 제조시 첨가되는 충전제가 종이 강도에 부정적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있지만(10) 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 상승효과를 가져 왔다.

요 약

과채류 포장용 기능성 항균포장지는 항균력이 우수한 식물성 항균소재(botanical antimicrobial agent-grapefruit seed extract mixture: BAAG)의 CaCO₃분말제제와 가스흡착제 기능을 소유한 제올라이트를 일정배합비율로 펄프지료에 첨가하여 TAPPI Standard Method T200 sp-96에 의거하여 제조하였다. 아울러, 보류항상제인 cationic polyacrylamide (Ca-PAM)와 발수처리제 alkyl ketene dimer(AKD)도 같이 첨가하였다. 이때, 사용된 BAAG분말의 평균입자크기는 12.45였으며, Scanning Electron Microscope 촬영사진에서 CaCO₃에 침착되어 있는 BAAG 및 제올라이트가 육면체 형태의 미세한 분말로 지료상에 구성되어 있음을 알 수 있었으며,

포장원지내에 보류된 항균제의 보유량을 회분함량으로 측정한 결과, 항균제의 첨가량을 증가시킬수록 회분함량이 증가하는 것으로 미루어 Ca-PAM이 지료 섬유 네트워크내에 항균제를 정착시키는데 매우 효과적인 보류항상제로 작용함을 알 수 있었다. 한편, 분말형 항균제와 제올라이트를 지료에 첨가하여 포장원지를 제조하였을 때, 포장원지의 인장강도(tensile strength)와 파열강도(burst strength)는 항균제와 제올라이트를 첨가하지 않았을 때보다 다소 감소하는 경향을 나타내었고, 반면에 강성(stiffness)과 인열강도(tear strength)는 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나, 기능성첨가제 분말의 첨가로 인하여 발생할 수 있는 골판지 상자의 라이너나 단위 포장용(item packaging) 포장지의 강도적 성질의 감소현상이 미미할 것으로 판단되어 항균포장지 제조에 사용되는 항균제와 제올라이트분말은 종이의 물성 열화에 미치는 영향이 크지 않는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 논문은 농림부에서 시행된 농림특정연구사업의 연구결과의 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

문헌

1. Cho BM. 2002. Market trend of corrugated cardboard in-

dustry. In *Packaging World*. Sept, p 60-68.

2. Bussel J, Kenigsberger Z. 1975. Packaging green bell peppers in selected permeability films. *J Food Sci* 40: 1300-1303.

3. Kim YM, Lee SB, Cho SH, Lee DS. 2000. 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.

4. Niskanen K. 2000. Paper physics. In *Papermaking Sci & Technology Series*. PPI and TAPPI Press, Helsinki. p 55-88.

5. Zaika LL. 1988. Spices and herbs; their antimicrobial activity and it's determination. *J Food Safety* 9: 97-101.

6. Brackett RE. 1990. Influence of modified atmosphere packaging on the microflora and quality of fresh bell peppers. *J Food Protection* 53: 255-257.

7. Park KW, Kang HM, Kim DM, Park HW. 1999. Effects of the packaging films and storage temperatures on modified atmosphere storage of ripe tomato. *J Kor Hort Sci* 40: 643-646.

8. Savolainen A. 2000. Paper and paperboard converting. In *Papermaking Sci & Technology Series*. PPI and TAPPI Press, Helsinki. p 244-280.

9. Berghage WM. 1996. Prolonging the shelf life of fresh green chile peppers through modified atmosphere packaging and low temperature storage. *J Food Qual* 19: 467-477.

10. Leo N. 2000. Papermaking chemistry. In *Papermaking Sci and Technology Series*. PPI and TAPPI Press, Helsinki. p 134-138.

(2004년 8월 9일 접수; 2005년 1월 25일 채택)