



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0009394
(43) 공개일자 2020년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) A01N 43/52 (2006.01)
B29C 48/00 (2019.01) B65D 65/16 (2006.01)
B65D 81/28 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/3465 (2006.01) C08L 23/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
A01N 43/52 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0083688
(22) 출원일자 2018년07월18일
심사청구일자 2018년07월18일

(71) 출원인
연세대학교 원주산학협력단
강원도 원주시 흥업면 연세대길 1
국가식품클러스터지원센터
전라북도 익산시 왕궁면 국가식품로 100
(72) 발명자
고성혁
강원도 원주시 단구로 416, 402동 908호
권성영
서울특별시 송파구 성내천로 314, 203동 1205호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김보민

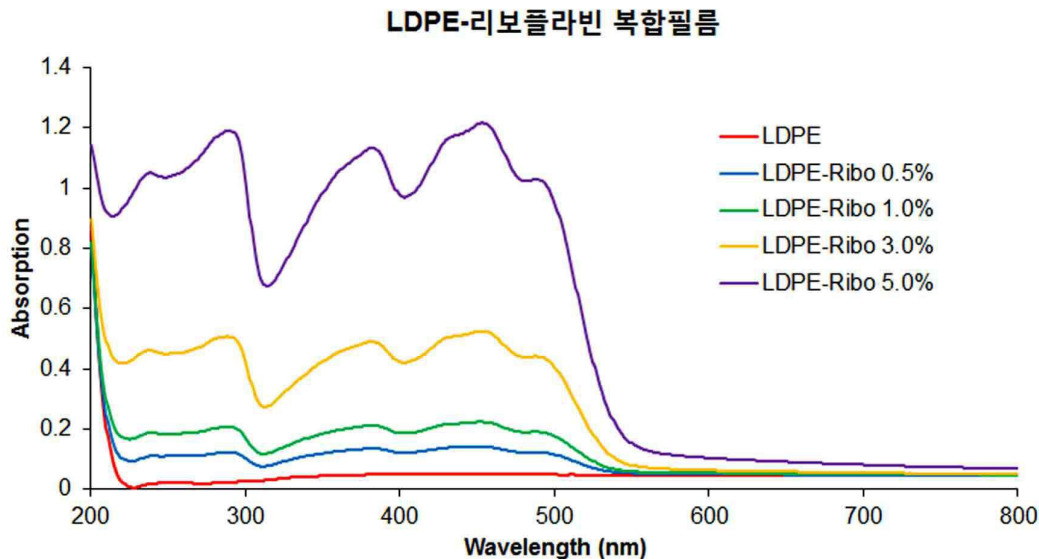
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 천연 광감제를 유효성분으로 함유하는 항균용 포장 필름

(57) 요약

본 발명은 천연 광감제(photosensitizer)를 유효성분으로 함유하는 포장용 항균 필름에 관한 것으로, 구체적으로 광감제(photosensitizer)인 리보플라빈(riboflavin), 클로로필(Chlorophyll) 또는 미오글로빈(Myoglobin)을 포함하는 필름은 자외선과 가시광선을 차단할 뿐만 아니라, 유의적인 항균활성을 나타내므로, 식품의 영양소 파괴, 산패, 이취 등 식품의 품질 변화없이, 식품 고유의 품질을 오랫동안 유지할 수 있는 식품 포장용 항균 필름으로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

B29C 48/08 (2019.02)

B65D 65/16 (2013.01)

B65D 81/28 (2013.01)

C08K 5/0058 (2013.01)

C08K 5/3465 (2013.01)

C08L 23/06 (2013.01)

(72) 발명자

윤찬석

전라북도 전주시 덕진구 만성로 181, 103동 1501호

최정욱

전라북도 익산시 동서로63길 4, 306호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017-51-0462

부처명 농림축산식품부

연구관리전문기관 국가식품클러스터지원센터

연구사업명 용역

연구과제명 고기능성 광차단 소재 및 이를 적용한 식품패키징의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교 원주산학협력단

연구기간 2017.12.21 ~ 2018.10.20

명세서

청구범위

청구항 1

광감제(photosensitizer) 및 고분자 수지를 함유하는 향균 필름.

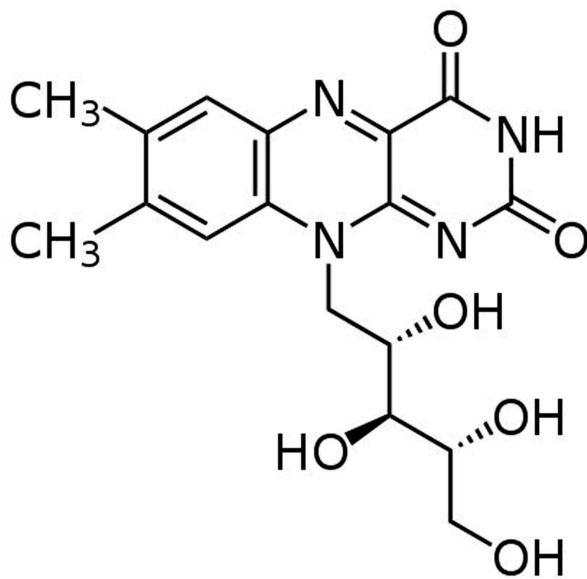
청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 광감제는 리보플라빈(riboflavin), 클로로필(Chlorophyll) 및 미오글로빈(Myoglobin)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 향균 필름.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 리보플라빈은 하기 화학식 1로 기재되는 화합물인 것을 특징으로 하는 향균 필름:

[화학식 1]



청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 고분자 수지는 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), COC(고리형 올레핀 고분자), PVA(폴리비닐알코올), EVOH(에틸렌비닐알코올), PA(폴리아미드), PE(폴리에틸렌), PES(폴리에테르설폰), PEI(폴리에테르이미드), PP(폴리프로필렌), PPE(폴리프로필렌에테르), PPS(폴리페닐렌설파이드), PVC(폴리염화비닐), PVDF(폴리불화비닐리덴), PS(폴리스티렌), AS(아크릴로니트릴스티렌)수지, ABS(아크릴로나이트릴, 부타다이엔 및 스타이렌 copolymer)수지, PVDC(폴리염화비닐리덴), PC(폴리카보네이트), 폴리아미드(나일론), PMMA(폴리메타크릴산메틸), PMP(폴리메틸펜텐), PB(폴리부타디엔), EVA(에틸렌초산비닐공중합수지), IO(아이오노머), FR(불소수지) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 향균 필름.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 PE는 HDPE(고밀도 폴리에틸렌), LDPE(저밀도 폴리에틸렌) 및 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 항균 필름.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 광감제는 항균 필름 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부 첨가되는 것을 특징으로 하는 항균 필름.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 항균 필름은 식품 포장용인 것을 특징으로 하는 항균 필름.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 항균 필름은 그람 양성균(Gram-Positive bacteria) 및 그람 음성균(Gram-negative bacteria)에 대한 항균 활성을 갖는 것을 특징으로 하는 항균 필름.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 그람 양성균은 바실러스 서브틸리스(*Bacillus subtilis*), 스태필로코커스 아우레우스(*Staphylococcus aureus*) 및 스태필로코커스 에피더미디스(*S. epidermidis*)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 항균 필름.

청구항 10

제 8항에 있어서, 상기 그람 음성균은 대장균(*Escherichia coli*), 슈도모나스 에루지노사(*Pseudomonas aeruginosa*), 아시네토박터 바우마니(*Acinetobacter baumannii*) 및 살모넬라 타이피뮤리움(*Salmonella typhimurium*)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 항균 필름.

청구항 11

광감제 및 고분자 수지를 혼합한 후, 압출하는 단계를 포함하는 항균 필름 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 고분자 수지는 HDPE(고밀도 폴리에틸렌), LDPE(저밀도 폴리에틸렌) 및 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 항균 필름 제조방법.

청구항 13

제 11항에 있어서, 상기 항균 필름은 식품 포장용인 것을 특징으로 하는 항균 필름 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 천연 광감제(photosensitizer)인 리보플라빈(riboflavin), 클로로필(Chlorophyll) 또는 미오글로빈

[0001]

(Myoglobin)을 함유하는 항균용 포장 필름에 관한 것으로, 구체적으로, 그람 양성 및 그람 음성균에 대한 유의적인 항균활성을 갖는 식품 포장용 필름에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 식품을 다루는 산업분야에서 가장 중요한 화두는 해당 식품의 보존 기간을 늘려 오랫동안 신선한 상태를 유지할 수 있는 기술을 개발하는 것이다. 즉 인간이 살아가는데 필수불가결한 식품은 어떤 다른 물품보다도 중요한 것이며 이의 품질을 오랫동안 보존할 수 있는 기술을 개발하는 것이 식품과 관련된 기술분야에서 가장 중요하다고 할 수 있다.
- [0003] 이러한 식품은 여러 가지 요인들, 예컨대 산소, 미생물, 해충 또는 수분에 의해 그 보존 기간이 정해지는데, 식품의 저장성을 향상시키기 위해 종래에는 인공합성 첨가물인 방부제를 식품에 직접 또는 간접적으로 투입하여 사용하였지만, 이러한 방부제는 인체에 유해한 물질이므로 사용자의 건강에 악영향을 미칠수 밖에 없고 또한 식품 고유의 맛과 향에도 좋지 않은 영향을 끼치므로 현재는 방부제를 대신할 수 있는 식품 포장용 필름이나 방법이 개발되고 있다.
- [0004] 이와 관련하여, 종래기술로 폴리에스테르필름의 중심층과 항균조성물의 표면층으로 구성된 항균폴리에스테르 필름이 알려져 있는데, 이는 표면층의 입자와 도포막에 의해 필름의 투명성과 항균성 저하를 일으킨다. 이러한 식품 포장용 필름에는 황토, 맥반석, 흑운모, 백옥, 청옥, 제올라이트, 나트륨(Na) 이온을 은으로 치환합성시킨 제올라이트(Zeolite), 은나노, 실리카, 또는 이마잘릴(Imazalil) 등 많은 항균성을 가진 물질을 폴리에틸렌필름의 소재에 첨가하여 과일, 채소, 치즈의 포장에서 곰팡이균의 생육억제 효과를 얻는 포장용 필름 및 항균제인 벤노밀(Benomyl), 니신(Nisin), 유기산인 프로피오네이트(Propionate), 벤조에이트(Benzoate), 솔비트(Sorbate), 와사비 추출물, 키토산 등을 포장재료에 혼합한 포장용 필름 등이 있다.
- [0005] 또한 한국 특허공개공보 제2000-0032538호는 '항균성 바이오세라믹 포장 필름에 관한 것으로, 폴리에틸렌에 산화철, 산화망간, 제올라이트, 세라믹재 분말, 파라핀, 테레핀 수지, 실리콘오일 등을 혼합하여 바이오세라믹 포장 필름을 제조하였다. 그러나, 이 역시 다소 향상된 식품의 보존 능력을 나타내기는 하였으나, 그 효능이 미비하였다.
- [0006] 한편, 식품성분 중 광감제 기능을 갖는 물질은 주로 색소성분으로 비타민 B₂인 리보플라빈(riboflavin)과 엽록소(chlorophyll) 등이 대표적이다. 리보플라빈은 7,8-dimethyl-10-(1'-D-ribityl) isoalloxazine 화학구조를 갖고 있으며, 우유, 치즈, 식물성 오일 등에 함유되어 있다. 한편, 리보플라빈은 빛의 조사에 불안정하고, 광분해, 우유에서 발생하는 소위 'sunlight flavor'를 유발하는 dimethyl disulfide의 생성 등에 관여하는 것으로 보고되어 있으나, 이러한 광감제를 항균용 식품 포장재의 유효성분으로 사용되는 것은 보고된바 없다.
- [0007] 이에, 본 발명자들은 유의적인 항균 효과를 갖는 식품 포장용 필름을 개발하기 위해 노력한 결과, 광감제(photosensitizer)인 리보플라빈, 클로로필 또는 미오글로빈을 포함하는 필름은 자외선과 가시광선을 차단할 뿐만 아니라, 유의적인 항균활성을 나타내므로, 식품의 영양소 파괴, 산패, 이취 등 식품의 품질 변화없이, 식품 고유의 품질을 오랫동안 유지할 수 있는 항균용 식품 포장재료 유용하게 사용될 수 있음을 밝힘으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 광감제(photosensitizer) 및 고분자 수지를 함유하는 포장용 항균 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 천연 광감제(photosensitizer)인 리보플라빈(riboflavin), 클로로필(Chlorophyll) 및 미오글로빈(Myoglobin)으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나; 및
- [0010] 고분자 수지를 함유하는 포장용 항균 필름을 제공한다.
- [0011] 아울러, 본 발명은 천연 광감제 및 고분자 수지를 혼합한 후, 압출하는 단계를 포함하는 포장용 항균 필름 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 광감제(photosensitizer)인 리보플라빈(riboflavin), 클로로필(Chlorophyll) 또는 미오글로빈(Myoglobin)을 포함하는 필름은 자외선과 가시광선을 차단할 뿐만 아니라, 유의적인 항균활성을 나타내므로, 식품의 영양소 파괴, 산패, 이취 등 식품의 품질 변화없이, 식품 고유의 품질을 오랫동안 유지할 수 있는 항균용 식품 포장재로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 리보플라빈(riboflavin) master batch(5.0%)를 나타낸 도이다.

도 2는 필름 압출기를 이용하여 리보플라빈이 함유된 LDPE(Low Density Polyethylene) 필름을 제조하는 공정을 나타낸 도이다.

도 3은 다양한 농도의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름을 나타낸 도이다.

도 4는 리보플라빈의 UV-Vis 측정 결과를 나타낸 도이다.

도 5는 다양한 농도의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름의 UV-Vis 측정 결과를 나타낸 도이다.

도 6은 올리브오일 품질평가 방법을 나타낸 도이다.

도 7은 필름과우치를 적용하지 않은 두 종류의 올리브오일의 광노출시 품질 변화를 확인한 도이다.

도 8은 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름이 적용된 올리브오일의 광노출시 품질 변화를 확인한 도이다.

도 9는 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름과 Tinuvin이 함유된 LDPE 필름의 광흡수능을 비교한 도이다.

도 10은 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름 및 상용 광흡수제가 함유된 LDPE 필름을 적용한 올리브 오일의 품질 변화를 확인한 도이다.

도 11은 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름의 항균효과를 확인한 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

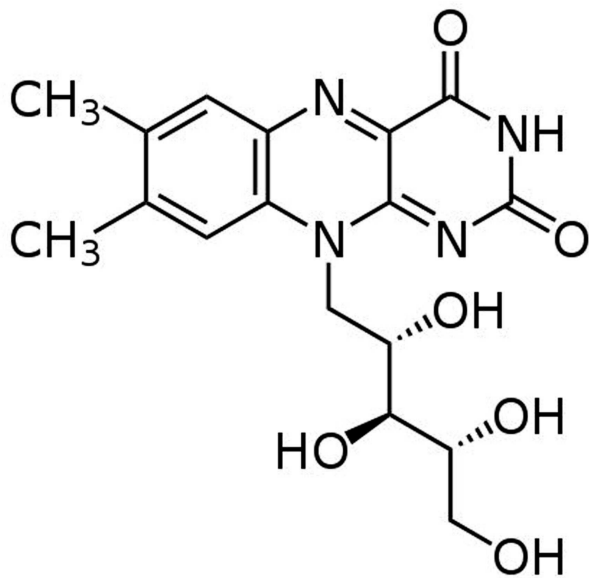
[0014] 이하, 본 발명은 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명은 광감제(photosensitizer) 및 고분자 수지를 함유하는 포장용 항균 필름을 제공한다.

[0016] 상기 광감제는 식품 내에서 빛 에너지를 흡수하여 화학적 반응을 유도하는 특성을 가지는 물질을 의미하는 것으로, 리보플라빈(riboflavin), 클로로필(Chlorophyll) 또는 미오글로빈(Myoglobin)인 것이 바람직하나 이에 한정되지 않는다.

[0017] 상기 리보플라빈은 하기 화학식 1로 기재되는 화합물인 것이 바람직하다:

[0018] [화학식 1]



[0019]

[0020] 상기 고분자 수지는 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), COC(고리형 올레핀 고분자), PVA(폴리비닐알코올), EVOH(에틸렌비닐알코올), PA(폴리아미드), PE(폴리에틸렌), PES(폴리에테르설폰), PEI(폴리에테르이미드), PP(폴리프로필렌), PPE(폴리프로필렌에테르), PPS(폴리페닐렌설파이드), PVC(폴리염화비닐), PVDF(폴리불화비닐리덴), PS(폴리스티렌), AS(아크릴로니트릴스티렌)수지, ABS(아크릴로나이트릴, 뷰타다이엔 및 스타이렌 copolymer)수지, PVDC(폴리염화비닐리덴), PC(폴리카보네이트), 폴리아미드(나일론), PMMA(폴리메타크릴산메틸), PMP(폴리메틸펜텐), PB(폴리부타디엔), EVA(에틸렌초산비닐공중합수지), IO(아이오노머), FR(불소수지) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하고, 상기 PE계 수지는 HDPE(고밀도 폴리에틸렌), LDPE(저밀도 폴리에틸렌) 및 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)인 것이 바람직하며, 본 발명의 고분자 수지로는 LDPE를 사용하는 것이 가장 바람직하나 이에 한정되지 않는다.

[0021] 상기 필름은 당업계에 공지된 다양한 방법을 통해 제조될 수 있으나, 천연 광감제 및 고분자 수지를 혼합한 후, 압출하는 단계를 통해 제조하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 않는다. 또한, 상기 압출시, 공압출, 압출 피복, 또는 압출 적층에 의한 방법으로 압출될 수 있다. 이때, 압출된 필름의 두께는 상기 필름은 두께가 70 μm 이하이며, 바람직하게는 45 내지 65 μm 이나, 적용분야에 따라 다양하게 설정할 수 있다.

[0022] 또한, 공지의 첨가제들, 예를 들면 내열 안정제, 산화 방지제, 광안정제, 조색제, 난연제, 안료, 염료, 경화제, 중축합촉매, 분산제, 정전인가제, 결정화촉진제, 기백제, 블라킹 방지제 등을 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위내에서 첨가해도 무방하다.

[0023] 상기 광감제는 전체 필름 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부 첨가될 수 있으며, 현저한 항균활성을 위해서는 전체 필름 100 중량부에 대하여 1 중량부 이상 첨가되는 것이 바람직하다.

[0024] 또한, 광감제의 첨가량이 증가할수록 고분자수지와와의 혼화성에 문제가 발생하여 필름의 품질도가 현저하게 떨어지므로, 광감제는 10 중량부 이하, 바람직하게는 7 중량부 이하, 가장 바람직하게는 1 내지 7 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 5 중량부 첨가되는 것이 바람직하다.

[0025] 또한, 본 발명의 필름은 광 차단 효과를 가지며, 가시광선 및 자외선 모두에 대하여 광 차단 효과를 갖는다.

[0026] 또한, 본 발명의 필름은 그람 양성균(Gram-Positive bacteria) 및 그람 음성균(Gram-negative bacteria)에 대한 항균 활성을 가지며, 구체적으로 아시네토박터 바우마니(*Acinetobacter baumannii*), 방사선균류속(*Actinomyces* sp.)(예를 들어, 악티노미세스 이스라엘리(*Actinomyces israelii*) 및 악티노미세스 네스룬다이(*Actinomyces naeslundii*)), 에로모나스 속(*Aeromonas* sp.)(예를 들어, 에로모나스 하이드로필라(*Aeromonas hydrophila*), 에로모나스 베로나이 비오바 소브리아(에로모나스 소프리아)(*Aeromonas veronii biovar sobria*(*Aeromonas sobria*)) 및 에로모나스 카비에(*Aeromonas caviae*)), 아나플라스마 페토사이토폰(Anaplasma phagocytophilum), 알칼리제니스 자일로소옥시단(*Alcaligenes xylosoxidans*), 악티노바실러스 악티노미세탐코미탄(*Actinobacillus actinomycetemcomitans*), 바실루스 속(*Bacillus* sp.)(예를 들어 탄저균

(*Bacillus anthracis*), 세레우스균(*Bacillus cereus*), 고초균(*Bacillus subtilis*), 투린지엔시스균(*Bacillus thuringiensis*), 및 바실루스 스티로써머필러스(*Bacillus stearothermophilus*), 가세균 속(*Bacteroides* sp.) (예를 들어, 박테로이드 프레질리스(*Bacteroides fragilis*)), 바르토넬라 속(*Bartonella* sp.) (예를 들어, 바르 토넬라 바실리포르미스(*Bartonella bacilliformis*) 및 바르토넬라 헨셀레(*Bartonella henselae*)), 비피더스균 속(*Bifidobacterium* sp.), 보데텔라 속(*Bordetella* sp.) (예를 들어 백일해균(*Bordetella pertussis*), 파라백일 해균(*Bordetella parapertussis*) 및 보데텔라 브론카이셉티카(*Bordetella bronchiseptica*)), 보렐리아 속 (*Borrelia* sp.) (예를 들어, 회귀열보렐리아(*Borrelia recurrentis*) 및 보렐리아 버그도르페리(*Borrelia burgdorferi*)), 브루셀라균 속(*Brucella* sp.) (예를 들어, 소유산균(*Brucella abortus*), 개유산균(*Brucella canis*), 말타열균(*Brucella melitensis*) 및 돼지유산균(*Brucella suis*)), 버크홀데리아 속(*Burkholderia* sp.) (예를 들어, 버크홀데리아 수도말레이(*Burkholderia pseudomallei*) 및 버크홀데리아 세파시아 (*Burkholderia cepacia*)), 캄필로박터 속(*Campylobacter* sp.) (예를 들어, 공장캄필로박터(*Campylobacter jejuni*), 캄필로박터 콜리(*Campylobacter coli*), 캄필로박터 라리(*Campylobacter lari*) 및 캄필로박터 태아고 균(*Campylobacter fetus*)), 캄노사이토파가 속(*Capnocytophaga* sp.), 카르디오박테리움 호미니스 (*Cardiobacterium hominis*), 클라미디아 트라코마티스(*Chlamydia trachomatis*), 클라미도필라 수모니에 (*Chlamydomphila pneumonia*), 앵무병 클라미도필라 (*Chlamydomphila psittaci*), 시트로박터속 콕시엘라 부르네티 (*Citrobacter* sp. *Coxiella burnetii*), 코리네박테리아 속(*Corynebacterium* sp.) (예를 들어, 디프테리아균 (*Corynebacterium diphtheria*), 코리네박테리움 제이키움(*Corynebacterium jeikeum*) 및 코리네박테리움 (*Corynebacterium*)), 클로스트리듐 속(*Clostridium* sp.) (예를 들어, 웰치균(*Clostridium perfringens*), 클로스 트리듐 디피실리균(*Clostridium difficile*), 클로스트리듐 보툴리눔(*Clostridium botulinum*) 및 파상풍균 (*Clostridium tetani*)), 에이케넬라 코로덴스(*Eikenella corrodens*), 엔테로박터 속(*Enterobacter* sp.) (예를 들어, 엔테로박터 에어로게네스균(*Enterobacter aerogenes*), 엔테로박터 아글로메란스(*Enterobacter agglomerans*), 엔테로박터 클로아케(*Enterobacter cloacae*) 및 장독성원소 대장균(*enterotoxigenic E. Coli*), 장침입성 대장균(*enteroinvasive E. Coli*), 장병원성 대장균(*enteropathogenic E. Coli*), 장출혈성 대장균 (*enterohemorrhagic E. Coli*), 장관집합성 대장균(*enteroaggregative E. Coli*) 및 요로질환 유발성 대장균 (*uropathogenic E. coli*)과 같은 기회 감염성 대장균을 포함하는 대장균(*Escherichia coli*)), 장구균 속 (*Enterococcus* sp.) (예를 들어 엔테로코쿠스 페칼리스(*Enterococcus faecalis*) 및 엔테로코쿠스 페숨 (*Enterococcus faecium*)), 에르리치아 속(*Ehrlichia* sp.) (예를 들어, 에르리치아 카핀시아(*Ehrlichia chafeensis*) 및 에프리치아 카니스(*Ehrlichia canis*)), 돼지단독균(*Erysipelothrix rhusiopathiae*), 유박테리 움 속(*Eubacterium* sp.), 야토병균(*Francisella tularensis*), 누클레아툼균(*Fusobacterium nucleatum*), 가드네 렐라 베지날리스(*Gardnerella vaginalis*), 게멜라 모르빌로럼(*Gemella morbillorum*), 헤모필루스 속 (*Haemophilus* sp.) (예를 들어, 인플루엔자균(*Haemophilus influenzae*), 헤모필루스 듀크레이(*Haemophilus ducreyi*), 헤모필루스 에이집티우스(*Haemophilus aegyptius*), 헤모피루스 헤모인플루엔자(*Haemophilus parainfluenzae*), 헤모필루스 헤모리티쿠스(*Haemophilus haemolyticus*) 및 헤모필루스 파라헤모리티쿠스 (*Haemophilus parahaemolyticus*)), 헬리코박터 속(*Helicobacter* sp.) (예를 들어, 헬리코박터 피포리 (*Helicobacter pylori*), 헬리코박터 시네디(*Helicobacter cinaedi*) 및 헬리코박터 페넬리에(*Helicobacter fennelliae*)), 킹겔라 킹게(*Kingella kingii*), 클레프시엘라 속(*Klebsiella* sp.) (예를 들어, 폐렴간균 (*Klebsiella pneumoniae*), 클레프시엘라 그라눌로마티스(*Klebsiella granulomatis*) 및 클레프시엘라 옥시토카 (*Klebsiella oxytoca*)), 젯산균 속(*Lactobacillus* sp.), 리스트리아 모노사이토제니스(*Listeria monocytogenes*), 랩토스피라 인테로간스(*Leptospira interrogans*), 레지오필라 뉴모필라(*Legionella pneumophila*), 랩토스피라 인테로간스(*Leptospira interrogans*), 펩토사슬알균 속(*Peptostreptococcus* sp.), 모락셀라 카타르할리스(*Moraxella catarrhalis*), 모르가넬라 속(*Morganella* sp.), 모비룬쿠스 속(*Mobiluncus* sp.), 미구균 속(*Micrococcus* sp.), 마이코박테리움 속(*Mycobacterium* sp.) (예를 들어, 나병균(*Mycobacterium leprae*), 마이코박테리움 인트라셀룰레어(*Mycobacterium intracellulare*), 조형결핵균(*Mycobacterium avium*), 소결핵균(*Mycobacterium bovis*) 및 마이코박테리움 마리눔(*Mycobacterium marinum*)), 마이코플라즈마 속 (*Mycoplasma* sp.) (예를 들어, 폐렴 마이코플라즈마(*Mycoplasma pneumoniae*), 마이코플라즈마 호미니(*Mycoplasma hominis*) 및 마이코플라즈마 제니탈리움(*Mycoplasma genitalium*)), 노카르디아균(*Nocardia* sp.) (예를 들어, 노 카르디아 에스테로이드(*Nocardia asteroides*), 노카르디아 시리아시지오지카(*Nocardia cyriacigeorgica*) 및 노 카르디아 브라질리엔시스(*Nocardia brasiliensis*)), 나이세리균(*Neisseria* sp.) (예를 들어, 임균(*Neisseria gonorrhoeae*) 및 수막염균(*Neisseria meningitidis*)), 파스튜렐라 멀토시다(*Pasteurella multocida*), 플레시오 모나스 시겔로이드(*Plesiomonas shigelloides*), 프리보텔라 속(*Prevotella* sp.), 포르피로모나스 속 (*Porphyromonas* sp.), 프리보텔라 멜로니노게니카(*Prevotella melaninogenica*), 프로테우스 속(*Proteus* sp.)

(예를 들어, 프로테우스 불가리스(*Proteus vulgaris*) 및 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*)), 프로비덴시아 속(*Providencia* sp.)(예를 들어, 프로비덴시아 알칼리파시엔(*Providencia alcalifaciens*), 프로비덴시아 레트게리(*Providencia rettgeri*) 및 프로비덴시아 스투아르테(*Providencia stuartii*)), 녹농균(*Pseudomonas aeruginosa*), 프로피온산균 에크니(*Propionibacterium acnes*), 로도코쿠스 에쿠이(*Rhodococcus equi*), 살모넬라균 속(*Salmonella* sp.)(예를 들어, 살모넬라 엔테리카(*Salmonella enterica*), 장티푸스균(*Salmonella typhi*), 파라티푸스균(*Salmonella paratyphi*), 장염균(*Salmonella enteritidis*), 살모넬라 식중독(*salmonella choleraesuis*) 및 켄티푸스균(*salmonella typhimurium*), 세라티아 속(*Serratia* sp.)(예를 들어, 영균(*Serratia marcesans*) 및 세라티아 리퀴파시엔(*Serratia liquifaciens*)), 시겔라 속(*Shigella* sp.)(예를 들어, 지하적리균(*Shigella dysenteriae*), 시겔라 플렉스네리(*Shigella flexneri*), 보이드 설사균(*Shigella boydii*) 및 시겔라 소나이균(*Shigella sonnei*)), 포도상구균 속(*Staphylococcus* sp.)(예를 들어, 황색포도상구균(*staphylococcus aureus*), 표피포도상구균(*Staphylococcus epidermidis*), 스태필로코쿠스 헤모리티쿠스(*Staphylococcus hemolyticus*), 스태필로코쿠스 사프로피티쿠스(*Staphylococcus saprophyticus*)), 연쇄상구균 속(*Streptococcus* sp.)(예를 들어, 폐렴 연쇄상구균(*Streptococcus pneumoniae*), 스펙티노마이신-내성 혈청형 6B 폐렴 연쇄상구균(spectinomycin-resistant serotype 6B *Streptococcus pneumoniae*), 스트렙토마이신-내성 혈청형 9V 폐렴 연쇄상구균(streptomycin-resistant serotype 9V *Streptococcus pneumoniae*), 에리스로마이신-내성 혈청형 14 폐렴 연쇄상구균(erythromycin-resistant serotype 14 *Streptococcus pneumoniae*), 옵토힌-내성 혈청형 14 폐렴 연쇄상구균(optochin-resistant serotype 14 *Streptococcus pneumoniae*), 리팜피신-내성 혈청형 18C 폐렴 연쇄상구균(rifampicin-resistant serotype 18C *Streptococcus pneumoniae*), 테트라사이클린-내성 혈청형 19F 폐렴 연쇄상구균(tetracycline-resistant serotype 19F *Streptococcus pneumoniae*), 페니실린-내성 혈청형 19F 폐렴 연쇄상구균(penicillin-resistant serotype 19F *Streptococcus pneumoniae*) 및 트리메소프림-내성 혈청형 23F 폐렴 연쇄상구균(trimethoprim-resistant serotype 23F *Streptococcus pneumoniae*), 클로람페니콜-내성 혈청형 4 폐렴 연쇄상구균(chloramphenicol-resistant serotype 4 *Streptococcus pneumoniae*), 스트렙토마이신-내성 혈청형 9V 폐렴 연쇄상구균(streptomycin-resistant serotype 9V *Streptococcus pneumoniae*), 옵토힌-내성 혈청형 14 폐렴 연쇄상구균(optochin-resistant serotype 14 *Streptococcus pneumoniae*), 리팜피신-내성 혈청형 18C 폐렴 연쇄상구균(rifampicin-resistant serotype 18C *Streptococcus pneumoniae*), 페니실린-내성 혈청형 19F 폐렴 연쇄상구균(penicillin-resistant serotype 19F *Streptococcus pneumoniae*) 또는 트리메소프림-내성 혈청형 23F 폐렴 연쇄상구균(trimethoprim-resistant serotype 23F *Streptococcus pneumoniae*), 스트렙토코쿠스 아갈락티에(*Streptococcus agalactiae*), 스트렙토코쿠스 뮤탄스(*Streptococcus mutans*), 화농성 연쇄상구균(*Streptococcus pyogenes*), A군 용혈연쇄구균(Group A streptococci), 화농성연쇄상구균(*Streptococcus pyogenes*), B군 용혈연쇄구균(Group B streptococci), 스트렙토코쿠스 아갈락티에(*Streptococcus agalactiae*), C군 용혈연쇄구균(Group C streptococci), 스트렙토코쿠스 안지노수스(*Streptococcus anginosus*), 스트렙토코쿠스 이퀴스밀리스(*Streptococcus equismilis*), D군 용혈연쇄구균(Group D streptococci), 스트렙토코쿠스 보비스(*Streptococcus bovis*), F군 용혈연쇄구균(Group F streptococci) 및 스트렙토코쿠스 안지노수스(*Streptococcus anginosus*), G군 용혈연쇄구균(Group G streptococci), 스피릴룸 마이너스(*Spirillum minus*), 모닐리포르미스연쇄간균(*Streptobacillus moniliformi*), 트레포네마균 속(*Treponema* sp.)(예를 들어, 트레포네마 카라툼(*Treponema carateum*), 트레포네마 페테뉴(*Treponema petenue*), 매독트레포네마(*Treponema pallidum*) 및 트레포네마 엔데미쿰(*Treponema endemicum*), 트로페리마 위펠리(*Tropheryma whippelii*), 유레아플라스마 유레알티쿰(*Ureaplasma urealyticum*), 메요넬라 속(*Veillonella* sp.), 비브리오균 속(*Vibrio* sp.)(예를 들어, 아시아콜레라균(*Vibrio cholerae*), 장염비브리오균(*Vibrio parahemolyticus*), 비브리오 볼니피쿠스균(*Vibrio vulnificus*), 장염비브리오균(*Vibrio parahaemolyticus*), 비브리오 볼니피쿠스(*Vibrio vulnificus*), 비브리오 알지노리티쿠스(*Vibrio alginolyticus*), 비브리오 미미쿠스(*Vibrio mimicus*), 비브리오 홀리세(*Vibrio hollisae*), 비브리오 플루비알리스(*Vibrio fluvialis*), 비브리오 메치니코비(*Vibrio metchnikovii*), 비브리오 댄셀라(*Vibrio damsela*) 및 비브리오 푸르니시(*Vibrio furnisii*)), 예르시니아 속(*Yersinia* sp.)(예를 들어, 예르시니아 엔테로콜리티카(*Yersinia enterocolitica*) 및 페스트균(*Yersinia pestis*) 및 말토필리아(*Xanthomonas maltophilia*)에 대하여 항균 효과를 갖는 것이 바람직하다.

[0027] 아울러, 본 발명은 식품성분 중 광감제 기능을 갖는 물질을 필름에 최초로 적용하여 유의적인 항균 효과를 확인하였으므로, 식품 등 다양한 분야에 포장재로 사용될 수 있는 것이 자명하다.

[0028] 본 발명의 구체적인 실시예에서, 본 발명자들은 리보플라빈, 클로로필 또는 미오글로빈이 함유된 LDPE 필름을 제조한 후, 광 흡광도를 확인한 결과, 리보플라빈 농도가 높아질수록 200 내지 550 nm 파장에서 흡광도가 높아

졌으며, 상기 흡광도 측정 결과로부터 리보플라빈으로 인해 리보플라빈 함유 LDPE 필름도 리보플라빈 농도의존적으로 광차단 효과를 나타냄을 확인하였다(도 5 참조).

[0029] 또한, 본 발명자들은 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름을 적용한 올리브 오일의 품질 변화를 확인한 결과, 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름을 파우치로 제조한 후, 올리브오일을 채운 실험군은 흡광도 그래프에서 630~730 nm 파장대의 흡광도가 리보플라빈 농도 의존적으로 증가하였고, 이를 통해 올리브오일의 클로로필 및 카로틴의 광산화분해가 현저히 억제되는 것을 확인하였다(도 8 참조).

[0030] 또한, 본 발명자들은 기존 광흡수제가 적용된 필름을 제조한 후, 본 발명의 필름과 올리브 오일의 품질에 미치는 효과를 확인한 결과, 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름은 630~730 nm의 흡광도를 비교했을 때, 기존 광흡수제보다 큰 값을 나타냄으로써, 상용화된 광흡수제보다 광차단 효과가 우수한 것을 확인하였다(도 10 참조).

[0031] 아울러, 본 발명자들은 리보플라빈, 클로로필 또는 미오글로빈이 함유된 LDPE 필름의 항균효과를 확인한 결과, 본 발명의 리보플라빈, 클로로필 또는 미오글로빈이 함유된 LDPE 필름은 그람양성균 및 그람음성균 모두에서 우수한 항균효과를 나타냄을 확인하였다(도 11 참조).

[0032] 결론적으로, 본 발명의 광감제를 포함하는 필름은 자외선과 가시광선을 차단할 뿐만 아니라, 유의적인 항균활성을 나타내므로, 식품의 영양소 파괴, 산패, 이취 등 식품의 품질 변화없이, 식품 고유의 품질을 오랫동안 유지할 수 있는 포장용 항균 필름으로 유용하게 사용될 수 있다.

[0033] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0034] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0035] <실시예 1> 천연 광감제가 함유된 필름의 제조

[0036] <1-1> 리보플라빈이 함유된 저밀도 폴리에틸렌(Low Density Polyethylene; LDPE) 필름의 제조

[0037] 리보플라빈을 함유하는 필름을 제조하기 위하여, 농업용, 포장용 등으로 사용되는 LDPE resin에 리보플라빈을 다양한 농도로 첨가한 후, 필름 압출기를 이용하여 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름을 제조하였다.

[0038] 구체적으로, 먼저 순수한 LDPE resin에 5.0% 중량 비율의 리보플라빈을 첨가하여 LDPE-리보플라빈 마스터배치(도 1)를 제조한 후, 제조된 마스터배치를 리보플라빈 함량비(0.5%, 1.0%, 3.0% 또는 5.0%)에 맞도록 LDPE 레진과 혼합하여 최종 리보플라빈 함유 필름의 조성을 조절하였다. 예컨대 0.5% 리보플라빈 함유 필름의 경우 순수 LDPE 레진 90 g에 마스터배치 10 g을 혼합하여 총 100 g의 혼합 레진을 조성한 후 필름의 압출을 진행하였다. 필름 압출 전 모든 레진은 건조 오븐에서 80℃ 조건으로 24시간 동안 건조시킨 후 사용하였고 필름 압출기(도 2)의 부위별 운전조건은 T-die 180℃, Header zone 180℃, zone 1 - 5 180℃, zone 6 140℃, feed zone 100℃로 설정하였고 배럴(barrel)의 압력은 7.9 kgf/cm²이었다. 한편, 최종 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름 두께는 60 μm로 제조하였고, 제조된 필름은 도 3에 나타내었다.

[0039] <1-2> 클로로필(Chlorophyll)이 함유된 저밀도 폴리에틸렌 필름의 제조

[0040] 클로로필을 함유하는 필름을 제조하기 위하여, 상기 실시예 <1-1>과 동일한 방법으로 LDPE resin에 클로로필을 다양한 농도로 첨가한 후, 필름 압출기를 이용하여 클로로필이 함유된 LDPE 필름을 제조하였다.

[0041] <1-3> 미오글로빈(Myoglobin)이 함유된 저밀도 폴리에틸렌 필름의 제조

[0042] 미오글로빈을 함유하는 필름을 제조하기 위하여, 상기 실시예 <1-1>과 동일한 방법으로 LDPE resin에 미오글로빈을 다양한 농도로 첨가한 후, 필름 압출기를 이용하여 미오글로빈이 함유된 LDPE 필름을 제조하였다.

[0043] <실시예 2> 상용 광흡수제가 함유된 LDPE 필름의 제조

[0044] 대표적인 상용 광흡수제인 Tinuvin 326(이하, Tinuvin)를 이용하여, 상기 <실시예 1>과 동일한 방법으로 Tinuvin이 함유된 LDPE 필름을 제조하였다.

[0045]

[0046] <실험예 1> 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름의 광 흡광도 확인

- [0047] 상기 <실시예 1>에서 제조한 천연 광감제를 포함하는 필름 중, 대표적으로 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름, 및 리보플라빈 파우더의 광 흡광도를 확인하기 위하여, UV-Visible 분광법(OPTIZEN 2120UV, Mecasys, 한국) 분석을 수행하였다. 또한, UV-Visible 흡수 스펙트럼은 200~800 nm 파장 범위에서 측정하였다.
- [0048] 그 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, 리보플라빈 파우더는 200 내지 500 nm 파장에서 흡광도가 높아지므로, 자외선 및 가시광선 흡수 특성을 나타냄을 확인하였다(도 4).
- [0049] 또한, 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름의 경우에도 리보플라빈 농도가 높아질수록 200 내지 550 nm 파장에서 흡광도가 높아졌으며, 상기 흡광도 측정 결과로부터 리보플라빈으로 인해 리보플라빈 함유 LDPE 필름도 리보플라빈 농도의존적으로 광차단 효과를 나타냄을 확인하였다(도 5).
- [0050] 따라서, 본 발명의 리보플라빈, 클로로필 또는 미오글로빈을 함유하는 필름은 유의적인 가시광선 및 자외선을 차단하는 필름으로 사용될 수 있음을 확인하였다.
- [0051] **<실험예 2> 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름을 적용한 올리브 오일의 품질 변화 확인**
- [0052] 상기 <실시예 1>에서 제조한 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름을 파우치 형태로 제조한 후, K사 및 D사의 올리브 오일을 채우고 밀봉한 후, 모사태양광(제논램프, 한국)에서 30 cm 거리에서 10시간 모사태양광을 조사한 후, UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 광흡수도를 측정하였으며, 실험 방법은 도 6에 나타내었다.
- [0053] 한편, 대조군으로는 리보플라빈이 함유되지 않은 LDPE 필름을 이용하여 상기 동일한 방법으로 올리브오일의 광 흡수도를 측정하였고, 음성대조군으로는 필름파우치를 적용하지 않은 올리브오일의 광흡수도를 측정하였다.
- [0054] 먼저, 도 7에 나타난 바와 같이, 음성대조군인 필름파우치를 적용하지 않은 두 종류의 올리브오일의 경우, 태양광 조사 시간이 길어질수록 올리브오일 색이 투명하게 얼어지며, 흡광도 그래프에서 650~680 nm, 350~500 nm의 Absorption이 감소함을 확인하였다. 따라서, 올리브오일에 함유되어 있는 클로로필과 카로틴이 광흡수에 따라 광산화 분해됨을 확인하였다(도 7).
- [0055] 그러나, 도 8에 나타난 바와 같이, 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름을 파우치로 제조한 후, 올리브오일을 채운 실험군은 흡광도 그래프에서 630~730 nm 파장대의 흡광도가 리보플라빈 농도 의존적으로 증가하였고, 이를 통해 올리브오일의 클로로필 및 카로틴의 광산화분해가 현저히 억제되는 것을 확인하였다(도 8).
- [0056] **<실험예 3> 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름 및 상용 광흡수제가 함유된 LDPE 필름을 적용한 올리브 오일의 품질 변화 확인**
- [0057] 상기 <실시예 1>에서 제조한 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름과 상기 <실시예 2>에서 제조한 Tinuvin이 함유된 LDPE 필름을 이용하여 광 흡광도와 상기 <실험예 2>와 동일하게 파우치로 제조한 후, 올리브오일의 품질 변화를 확인하였다.
- [0058] 그 결과, 도 9에 나타난 바와 같이 Tinuvin이 함유된 LDPE 필름은 400 nm 이하의 파장대에서만 흡수 피크를 보이며 가시광선 흡수능은 전혀 나타내지 못한 반면, 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름은 500 nm 이하 300 nm 파장대에 걸쳐 가시광선 및 자외선을 모두 흡수하는 결과를 나타냄을 확인하였다(도 9).
- [0059] 또한, 도 10에 나타난 바와 같이, 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름은 630~730 nm의 흡광도를 비교했을 때, 기존 광흡수제보다 큰 값을 나타냄으로써, 상용화된 광흡수제보다 광차단 효과가 우수한 것을 확인하였다(도 10).
- [0060] 따라서, 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름은 기존 광흡수제가 적용된 필름과 비교하여, 가시광선 및 자외선 모두를 유의적으로 흡수하므로, 식품 포장용 필름으로 유용하게 사용될 수 있음을 확인하였다.
- [0061] **<실험예 4> 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름의 항균효과 확인**
- [0062] 상기 <실시예 1>에서 제조된 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름의 항균 효과를 확인하기 위하여, *Staphylococcus aureus*, *E. coli* 미생물을 이용하여 항균 효과를 확인하였다.
- [0063] 구체적으로, 상기 <실시예 1>에서 제조된 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름의 항균 효과는 JIS Z2801법과 KS 규격 KS M ISO22196법(플라스틱 및 기타 비다공성 표면에서 항균 활성 측정)에 따라 평가하였으며, 그람 양성균인 황색포도상구균(ATCC 6538P, *Staphylococcus aureus*, *S. aureus*)과 그람 음성균인 대장균(ATCC 8739, *Escherichia coli*, *E. coli*)에 대해 항균성을 측정하였다.

[0064] 항균시험은 먼저 37℃의 항온항습기에서 24시간 동안 배양된 균주를 분리하여 멸균된 tryptic soy broth로 희석하여 $2.5-10 \times 10^5$ CFU/mL의 균액을 준비하였다. 본 발명의 리보플라빈 함유 LDPE 필름을 5cm × 5cm 크기의 정사각형으로 자른 후 70% 에탄올을 사용해 필름의 표면을 세척하고 자외선으로 30분간 살균하였다. 살균된 필름을 petri dish 위에 얹고 균액 0.4mL($2.5-10 \times 10^5$ CFU/mL)을 샘플 표면 위에 접종 한 후 4cm × 4cm 크기의 LDPE 필름으로 완전히 밀착되도록 덮어주었다. 균이 도포된 필름을 37℃의 항온항습기에서 24시간 배양시킨 후 필름과 tryptic soy broth 영양배지 10 mL을 스토마커 봉투에 함께 넣어 씻어주었다(수세). 씻어낸 균액 1mL을 취하여 이를 100배로 희석한 후 nutrient agar 20mL이 담긴 petri dish에 희석액 1mL을 도말한 후, 37℃의 항온항습기에서 48시간 동안 최종 배양한 후, 균 군집의 수를 세고 하기 수학적 식 1을 이용하여 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름의 항균능력을 평가하였다. 대조군으로는 리보플라빈을 함유하지 않은 순수한 LDPE 필름을 사용하였으며, 3반복 시험하여 평균값을 사용하였다.

수학적 식 1

$$\text{감소율(\%)} = \frac{(\text{초기균수}) - (\text{항균실험후균수})}{\text{초기균수}} \times 100$$

[0065]

[0066] 그 결과, 도 11에 나타난 바와 같이, 본 발명의 리보플라빈이 함유된 LDPE 필름은 그람양성균 및 그람음성균 모두에서 우수한 항균효과를 나타냄을 확인하였다.

[0067] 아울러, 상기 실시예 <1-2> 또는 <1-3>에서 제조된 클로로필(Chlorophyll) 또는 미오글로빈(Myoglobin)을 포함하는 필름에 대해서도 상기 동일한 방법으로 항균 효과를 확인한 결과, 유의적인 항균 활성을 나타냄을 확인하였다.

[0068] 따라서, 본 발명의 리보플라빈, 클로로필 또는 미오글로빈이 함유된 LDPE 필름은 자외선과 가시광선을 동시에 차단함과 함께 우수한 항균성을 나타내므로, 식품의 품질을 유지할 수 있는 다기능 식품 포장필름으로 사용될 수 있다.

도면






도면1



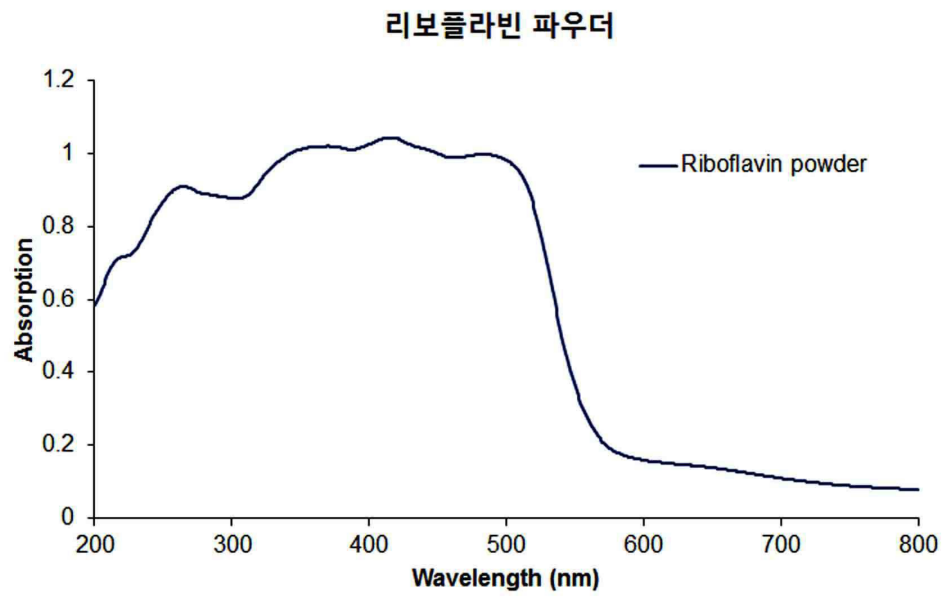
도면2



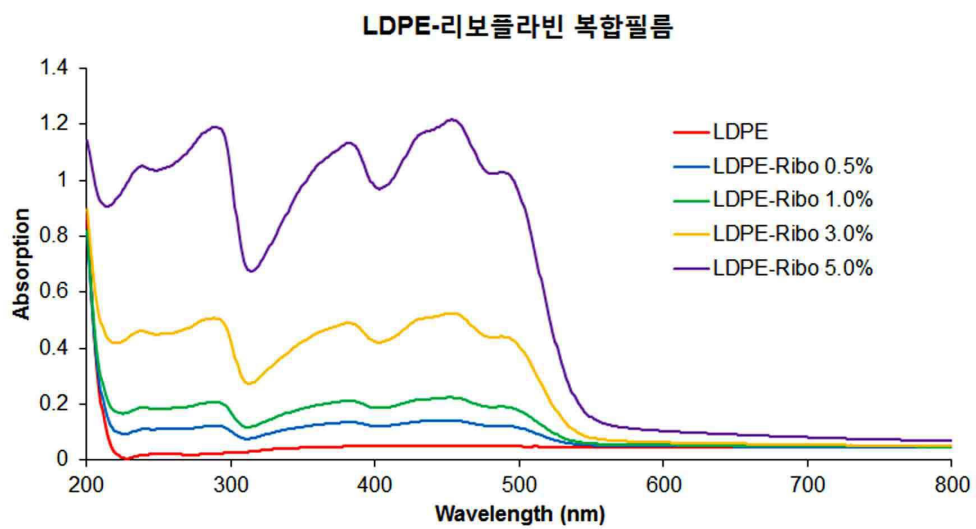
도면3

	 YONSEI UNIVERSITY	 YONSEI UNIVERSITY	 YONSEI UNIVERSITY	 YONSEI UNIVERSITY	 YONSEI UNIVERSITY
조성	LDPE	LDPE + Riboflavin 0.5%	LDPE + Riboflavin 1.0%	LDPE + Riboflavin 3.0%	LDPE + Riboflavin 5.0%
시편명	LDPE	LDPE-Ribo 0.5%	LDPE-Ribo 1.0%	LDPE-Ribo 3.0%	LDPE-Ribo 5.0%

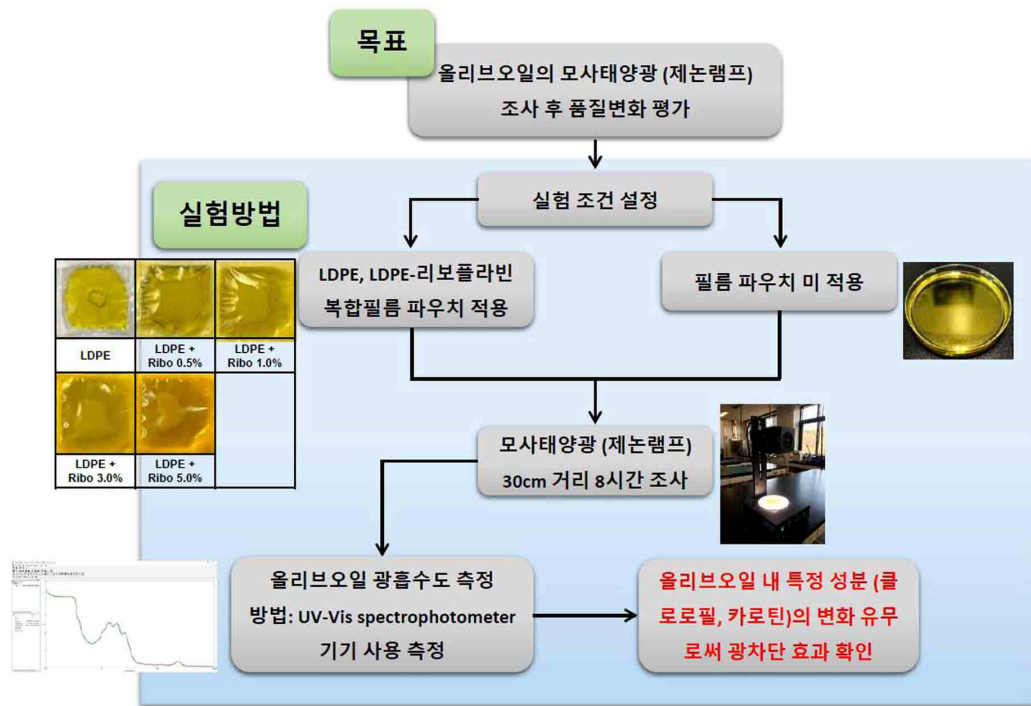
도면4



도면5

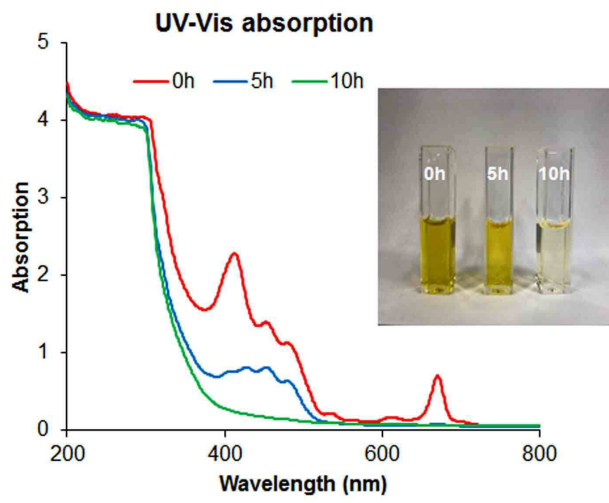


도면6

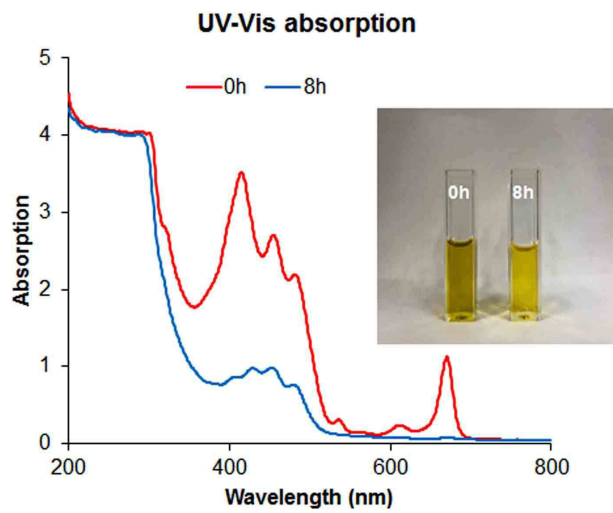


도면7

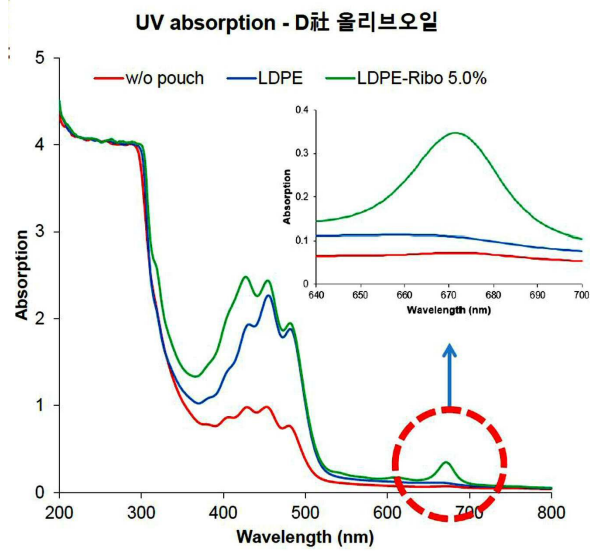
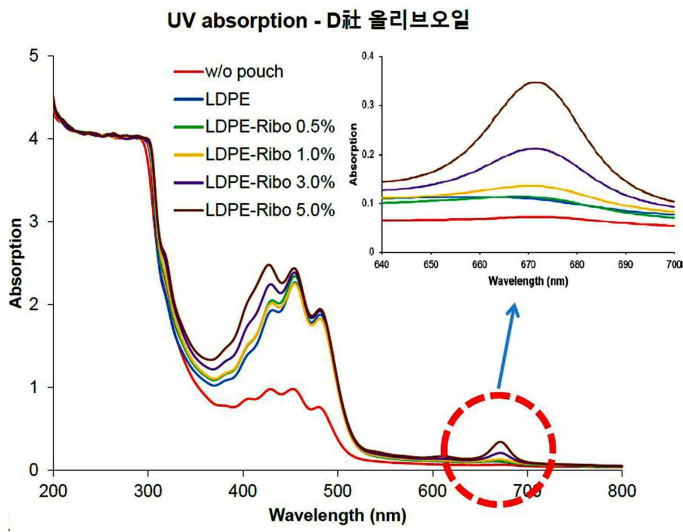
① K社 올리브오일



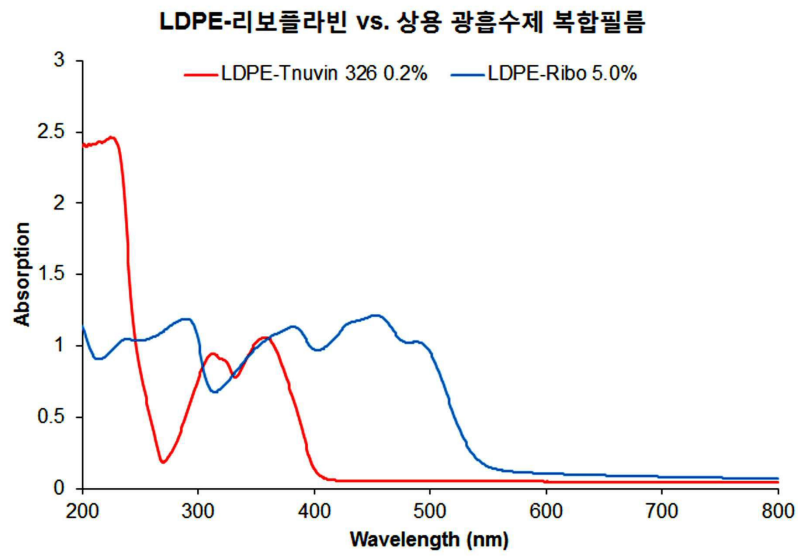
② D社 올리브오일



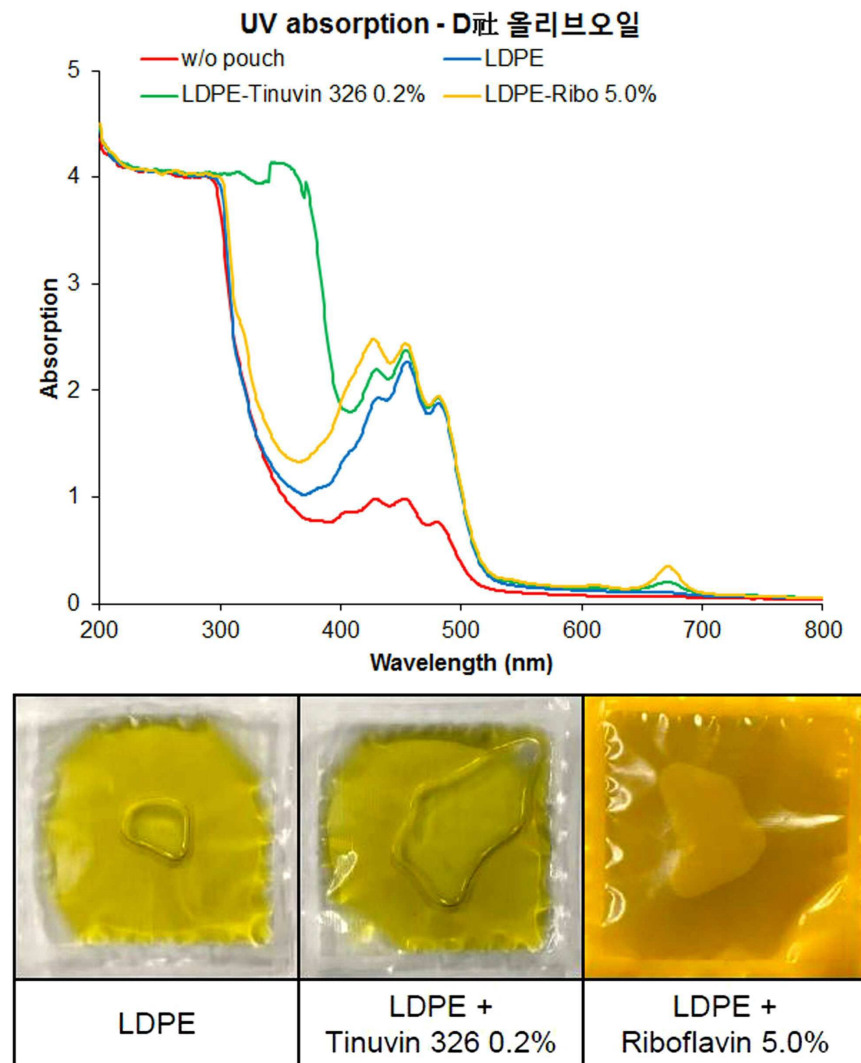
도면8











도면9



도면10



도면11

Antimicrobial activity	Control	LDPE-Ribo 1.0%	LDPE-Ribo 3.0%	LDPE-Ribo 5.0%
<i>E. coli</i>				
Reduction (%)	Nil	87.05±4.55	98.22±0.57	98.57±0.11
<i>S. aureus</i>				
Reduction (%)	Nil	91.09±0.79	90.99±2.22	94.31±4.76