(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0077463
(43) 공개일자 2022년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 11/02 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
B65D 81/28 (2022.01)
(52) CPC특허분류
C01B 11/024 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0166430
(22) 출원일자 2020년12월02일
심사청구일자 2020년12월02일

(71) 출원인
연세대학교 원주산학협력단
강원도 원주시 흥업면 연세대길 1
(72) 발명자
서종철
강원도 원주시 만대로 89, 208동 704호(무실동, 무실 이-편한세상)
이준석
강원도 원주시 강변로 119, 106동 1703호(단구동, 유승아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

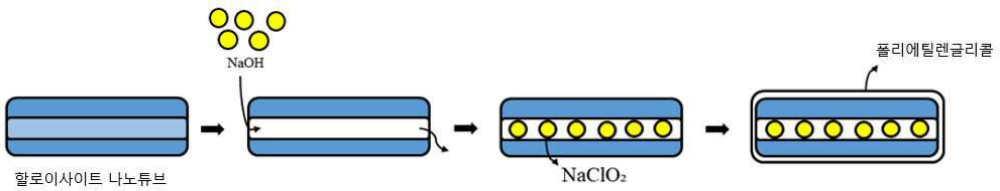
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **아염소산염 담지 분말, 이의 제조방법 및 상기 아염소산염 담지 분말을 포함하는 이산화염소 가스 방출용 사세**

(57) 요 약

본 발명은 아염소산염 담지 분말, 이의 제조방법 및 상기 아염소산염 담지 분말을 포함하는 이산화염소 가스 방출용 사세에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아염소산염을 다공성 담체의 공극 내부에 흡착시켜 아염소산염 담지 분말을 형성하고, 상기 아염소산염 담지 분말의 외표면에 친수성 고분자 코팅층을 형성함으로써 이를 이산화염소 가스 방출용 사세로 적용 시 식품의 호흡으로 발생한 수분과 산 성분의 반응에 의해 생성된 수소 이온이 아염소산염과 직접 반응하는 것을 최소화할 수 있다. 뿐만 아니라 아염소산염 및 친수성 고분자 코팅층의 함량비율을 조절함으로써 반응초기 이산화염소 가스의 과량 방출을 제어하고, 장시간에 걸쳐 균일한 양으로 지속적인 방출을 유도하여 식품의 신선도, 저장 안정성 및 미생물 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B65D 81/28 (2022.01)
(72) 발명자
김한슬
강원도 춘천시 효제길37번길 16-4, 2동 302호(효자동, 삼정주택)
사데기 캄비즈
강원도 원주시 흥업면 세동길 10-32

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 담체;

상기 다공성 담체의 공극 내부에 흡착된 아염소산염; 및

상기 아염소산염이 흡착된 다공성 담체의 외표면을 감싸는 형태로 형성된 친수성 고분자 코팅층;

을 포함하는 아염소산염 담지 분말.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 담체는 할로이사이트 나노튜브, 벤토나이트, 실리카겔, 모데라이트, 세피오라이트, 제올라이트, 카올린, 딕카이트, 나트라이트, 일라이트, 규조토, 나노크레이, 활석 및 산화알루미늄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 아염소산염 담지 분말.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 아염소산염의 흡착량은 상기 아염소산염 담지 분말의 총 함량에 대하여 10 내지 30 중량%인 것인 아염소산염 담지 분말.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 친수성 고분자는 폴리에틸렌글리콜다이아크릴레이트(Polyethylene Glycol Diacrylate, PEGDA), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene Glycol, PEG), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate), PMMA), 폴리에틸렌옥사이드(Poly(ethylene oxide), PEO), 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid, PAA) 및 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone, PVP)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 아염소산염 담지 분말.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 친수성 고분자 코팅층은 상기 아염소산염 담지 분말의 총 함량에 대하여 5 내지 20 중량%인 것인 아염소산염 담지 분말.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 아염소산염 담지 분말; 및

상기 아염소산염 담지 분말에 흡착된 아염소산염과 반응하여 이산화염소 가스를 발생시키는 고상의 산 성분;

을 포함하는 이산화염소 가스 방출용 사세.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 고상의 산 성분은 무기산, 유기산 및 과황산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 이산화염소 가스 방출용 사세.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 무기산은 황산수소나트륨($NaHSO_4$), 황산수소칼륨($KHSO_4$), 인산이수소나트륨(NaH_2PO_4), 인산이수소칼륨(KH_2PO_4) 및 중황산나트륨($NaHSO_4$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고,

상기 유기산은 시트르산, 사과산 및 초산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고,

상기 과황산염의 염으로는 암모늄이온, 알칼리 금속 및 알카리 토금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 이산화염소 가스 방출용 사세.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 사세는 아염소산염 담지 분말 및 산 성분이 1: 0.01 내지 0.09 중량비로 혼합된 것인 이산화염소 가스 방출용 사세.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 사세는 상기 아염소산염 담지 분말 및 산 성분이 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 필름, 폴리프로필렌 필름 또는 이들의 필름이 합지된 복합필름이거나, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 필름 및 폴리프로필렌 필름을 포함하는 다층필름으로 패킹된 것인 이산화염소 가스 방출용 사세.

청구항 11

다공성 담체, 아염소산염 및 증류수를 투입하고, 초음파 처리하여 상기 다공성 담체의 공극 내부에 아염소산염을 흡착시키는 단계;

상기 아염소나트륨이 흡착된 다공성 담체를 건조하여 아염소산염 담지 분말을 수득하는 단계; 및

상기 아염소산염 담지 분말에 친수성 고분자 및 증류수를 혼합한 후 건조하여 상기 아염소산염 담지 분말의 외표면에 친수성 고분자 코팅층을 형성하는 단계;

를 포함하는 아염소산염 담지 분말의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 아염소산염을 흡착시키는 단계에서 상기 다공성 담체, 아염소산염 및 증류수는 1: 3 내지 6: 20 중량비로

혼합되는 것인 아염소산염 담지 분말의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 아염소산염 담지 분말을 수득하는 단계 및 상기 친수성 고분자 코팅층을 형성하는 단계에서 건조는 각각 진공 상태에서 -90 내지 -70 ℃에서 13 내지 18 시간 동안 동결 건조를 수행하는 것인 아염소산염 담지 분말의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 친수성 고분자 코팅층을 형성하는 단계에서 상기 아염소산염 담지 분말에 친수성 고분자 및 증류수는 1: 0.5 내지 4: 10 중량비로 혼합되는 것인 아염소산염 담지 분말의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 다공성 담체는 할로이사이트 나노튜브이고,

상기 아염소산염은 아염소산나트륨이고,

상기 아염소산염을 흡착시키는 단계에서 상기 다공성 담체, 아염소산염 및 증류수는 1: 3.5 내지 5.5: 20 중량비로 혼합되고,

상기 친수성 고분자는 폴리에틸렌글리콜이고,

상기 아염소산염 담지 분말을 수득하는 단계 및 상기 친수성 고분자 코팅층을 형성하는 단계에서 건조는 각각 진공 상태에서 -85 내지 -75 ℃에서 14 내지 16 시간 동안 동결 건조를 수행하고,

상기 친수성 고분자 코팅층을 형성하는 단계에서 상기 아염소산염 담지 분말에 친수성 고분자 및 증류수는 1: 1.2 내지 2: 10 중량비로 혼합되는 것인 아염소산염 담지 분말의 제조방법.

청구항 16

제6항의 사세와 식품을 투입하고 밀봉하는 단계;

상기 식품으로부터 발생하는 수분이 상기 사세의 산 성분과 반응하여 수소 이온을 발생시키는 단계; 및

상기 발생된 수소 이온이 상기 사세 내 아염소산염 담지 분말의 아염소산염과 반응하여 이산화염소 가스를 발생시키는 단계;

를 포함하는 이산화염소 가스의 방출 제어 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 사세와 식품을 투입하고 밀봉하는 단계에서 사세의 투입량은 상기 식품 100 중량부에 대하여 0.2 내지 1.5 중량부인 것인 이산화염소 가스의 방출 제어 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 아염소산염 담지 분말, 이의 제조방법 및 상기 아염소산염 담지 분말을 포함하는 이산화염소 가스 방출용 사세에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 건강 및 식품안전에 대한 대중의 관심과 선호도 증가로 인해 신선제품의 수요가 증가하였고, 이에 따라 신선 제품의 수확 후 품질 관리에서 소독 및 살균제의 역할이 증대되었다. 농식품의 수출이나 국내에서 장거리 물류 이동시 가장 취약한 부분이 바로 산화와 부패이다. 특히 과실류는 호흡을 통해 산화에 노출되기 쉽고, 미생물이 번식하기 쉬운 환경을 제공하고 이는 결과적으로 상품성 저하로 이어진다.

[0003] 이산화염소(ClO_2)는 다양한 세균, 바이러스, 곰팡이, 원생동물에 대하여 강력한 살균 효과를 가지고 있으며, 인체에 가해지는 위험성이 다른 살균제에 비해 적고, 유기물질과 반응하여도 발암물질을 형성하지 않기 때문에 농산물 수확 후 처리 등에 널리 사용된다.

[0004] 그러나 이산화염소는 낮은 비점으로 증발이 매우 빨라 장시간 동안 효과를 유지하는 것이 어려운 문제가 있다. 보편적으로 사용되는 낮은 농도를 가진 액체 분사식은 현재 국내 식약청 기준으로 과실류에 직접 적용이 불가하다. 또한 이산화염소는 저농도에서는 인체에 대하여 안전하여 다양한 용도로 사용될 수 있으나, 고농도에서는 강한 산화로 인해 금속 및 플라스틱 포장재에 손상을 입힐 우려가 있고 폭발의 위험성도 있기 때문에 이산화염소 가스를 안정적으로 발생시키는 것이 필요하다.

[0005] 기존에는 이러한 문제를 해결하기 위해 일부는 사세(Sachet) 형태로 연구 개발되고 있지만 폭발 위험과 이산화염소의 방출량 조절이 어려워 여전히 한계점으로 남아있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2015-0130705호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 아염소산염과 산 성분의 직접 반응을 최소화하여 이산화염소 가스의 방출을 제어할 수 있는 아염소산염 담지 분말을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0008] 또한 본 발명은 식품의 신선도, 저장 안정성 및 미생물 안정성이 향상된 이산화염소 가스 방출용 사세를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 아염소산염 담지 분말의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 이산화염소 가스의 방출 제어 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 다공성 담체; 상기 다공성 담체의 공극 내부에 흡착된 아염소산염; 및 상기 아염소산염이 흡착된 다공성 담체의 외표면을 감싸는 형태로 형성된 친수성 고분자 코팅층;을 포함하는 아염소산염 담지 분말을 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 상기 아염소산염 담지 분말; 및 상기 아염소산염 담지 분말에 흡착된 아염소산염과 반응하여 이산화염소 가스를 발생시키는 고상의 산 성분;을 포함하는 이산화염소 가스 방출용 사세를 제공한다.

[0013] 또한 본 발명은 다공성 담체, 아염소산염 및 증류수를 투입하고, 초음파 처리하여 상기 다공성 담체의 공극 내부에 아염소산염을 흡착시키는 단계; 상기 아염소나트륨이 흡착된 다공성 담체를 건조하여 아염소산염 담지 분말을 수득하는 단계; 및 상기 아염소산염 담지 분말에 친수성 고분자 및 증류수를 혼합한 후 건조하여 상기 아염소산염 담지 분말의 외표면에 친수성 고분자 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 아염소산염 담지 분말의 제

조방법을 제공한다.

[0014] 또한 본 발명은 상기 사세와 식품을 투입하고 밀봉하는 단계; 상기 식품으로부터 발생하는 수분이 상기 사세의 산 성분과 반응하여 수소 이온을 발생시키는 단계; 및 상기 발생된 수소 이온이 상기 사세 내 아염소산염 담지 분말의 아염소산염과 반응하여 이산화염소 가스를 발생시키는 단계;를 포함하는 이산화염소 가스의 방출 제어 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 아염소산염 담지 분말은 아염소산염은 다공성 담체의 공극 내부에 흡착시켜 아염소산염 담지 분말을 형성하고, 상기 아염소산염 담지 분말의 외표면에 친수성 고분자 코팅층을 형성함으로써 이를 이용하여 이산화염소 가스 방출용 사세로 적용 시 식품의 호흡으로 발생한 수분과 산 성분의 반응에 의해 생성된 수소 이온이 아염소산염과 직접 반응하는 것을 최소화할 수 있다.

[0016] 또한 본 발명에 따른 아염소산염 담지 분말은 아염소산염 및 친수성 고분자 코팅층의 함량비율을 조절함으로써 반응초기 이산화염소 가스의 과량 방출을 제어하고, 장시간에 걸쳐 균일한 양으로 지속적인 방출을 유도하여 식품의 신선도, 저장 안정성 및 미생물 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0017] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 아염소산염 담지 분말의 제조방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 이산화염소 가스의 방출 제어 방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명은 아염소산염 담지 분말, 이의 제조방법 및 상기 아염소산염 담지 분말을 포함하는 이산화염소 가스 방출용 사세에 관한 것이다.

[0021] 앞서 설명한 바와 같이, 기존에는 과실류와 같은 식품은 호흡을 통해 산화에 노출되어 미생물 번식으로 상품성이 저하되는 문제가 있다. 이에 식품 포장 시 아염소산나트륨($NaClO_2$)과 같은 아염소산염 분말을 산 성분과 함께 투입하여 식품의 호흡으로 인한 상품성 저하를 최소화하였다. 그러나 이 경우 아염소산염 분말과 산 성분은 반응 시 반응속도와 이산화염소 가스의 방출속도를 제어하는데 한계를 가진다. 즉, 식품으로부터 수분이 발생될 경우 아염소산염 분말과 산 성분은 급격한 반응으로 인해 초기에 다량의 이산화염소(ClO_2) 가스가 방출되고 시간이 지남에 따라 그 방출량이 현저하게 저하됨으로써 이산화염소 가스의 방출량을 조절하는 것이 불가능한 문제가 있었다.

[0022] 이에 본 발명에서는 상기 아염소산염을 다공성 담체의 공극 내부에 흡착시켜 아염소산염 담지 분말을 형성하고, 상기 아염소산염 담지 분말의 외표면에 친수성 고분자 코팅층을 형성함으로써 이를 이용하여 이산화염소 가스 방출용 사세로 적용 시 식품의 호흡으로 발생한 수분과 산 성분의 반응에 의해 생성된 수소 이온이 아염소산염과 직접 반응하는 것을 최소화할 수 있다. 또한 아염소산염 및 친수성 고분자 코팅층의 함량비율을 조절함으로써 반응 초기 이산화염소 가스의 과량 방출을 제어하고, 장시간에 걸쳐 균일한 양으로 지속적인 방출을 유도하여 식품의 신선도를 오래 유지시킬 수 있다. 이러한 본 발명의 아염소산염 담지 분말은 분말 형태로 이루어져 있어 제품의 포장재 또는 항균제로도 적용 가능한 이점이 있다.

[0023] 또한 본 발명의 사세는 상기 아염소산염 담지 분말 및 산 성분의 혼합비 조건을 달리함으로써 이산화염소 가스의 방출량을 제어할 수 있으며, 장거리 운송 및 진열 과정에서 식품의 신선도, 저장 안정성 및 미생물 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0024] 구체적으로 본 발명은 다공성 담체; 상기 다공성 담체의 공극 내부에 흡착된 아염소산염; 및 상기 아염소산염이 흡착된 다공성 담체의 외표면을 감싸는 형태로 형성된 친수성 고분자 코팅층;을 포함하는 아염소산염 담지 분말을 제공한다.

[0025] 상기 다공성 담체는 공극 내부에 상기 아염소산염을 흡착시키는 담체로서, 구체적인 예로는 할로이사이트 나노

튜브, 벤토나이트, 실리카겔, 모데라이트, 세피오라이트, 제올라이트, 카올린, 딕카이트, 나트라이트, 일라이트, 규조토, 나노크레이, 활석 및 산화알루미늄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 다공성 담체는 할로이사이트 나노튜브, 실리카겔, 제올라이트 및 나노크레이로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 더욱 바람직하게는 할로이사이트 나노튜브, 제올라이트 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 할로이사이트 나노튜브일 수 있다,

[0026] 상기 아염소산염은 수소와 반응하여 이산화염소 가스를 생성하기 위한 용도로 포함될 수 있으며, 상기 아염소산염은 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염일 수 있다. 상기 아염소산염의 알칼리 금속염으로는 아염소산나트륨, 아염소산칼륨 및 아염소산리튬으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 상기 아염소산염의 알칼리 토금속염으로는 아염소산칼슘, 아염소산마그네슘 및 아염소산바륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 아염소산염으로 입수가 용이하며 가격이 저렴한 아염소산나트륨을 사용할 수 있다.

[0027] 상기 아염소산염의 흡착량은 상기 아염소산염 담지 분말의 총 함량에 대하여 10 내지 30 중량%, 바람직하게는 15 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 17 내지 21 중량%, 가장 바람직하게는 19 중량%일 수 있다. 이때, 상기 아염소산염의 흡착량이 10 중량% 미만이면 수소와 반응하는 아염소산염의 함량이 너무 적어 결과적으로 이산화염소 가스의 방출량이 줄어들 수 있고, 반대로 30 중량% 초과이면 이산화염소 가스의 방출량이 지나치게 증가하여 인체에 부작용이 있으며, 접촉된 식품 등에 산화 및 퇴색 반응이 발생할 수 있다.

[0028] 상기 친수성 고분자 코팅층은 아염소산염 담지 분말을 이산화염소 가스 방출용 사세로 적용 시 상기 아염소산염 담지 분말과 산 성분의 직접 반응을 막아 과실류 등의 호흡으로 인해 수분이 발생하였을 때 반응 초기에 다량의 이산화염소 가스가 방출되는 것을 방지할 수 있다.

[0029] 또한 생성된 이산화염소 가스가 일정 농도 이상이 되었을 때 악취와 유해성 문제가 발생할 수 있는데, 상기 친수성 고분자 코팅층이 이산화염소 가스가 휘발되는 농도를 낮추고 방출 시간을 지연시켜 기존의 액체 분사 방식에 비해 악취와 유해물질을 제거할 수 있다.

[0030] 또한 상기 친수성 고분자 코팅층은 친수성 고분자로 이루어져 있어 수소 이온(H^+)이 상기 아염소산염 담지 분말의 다공성 담체 공극 내부로 이동하는 것을 용이하게 할 수 있다. 상기 친수성 고분자의 구체적인 예로는 폴리에틸렌글리콜다이아크릴레이트(Polyethylene Glycol Diacrylate, PEGDA), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene Glycol, PEG), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate), PMMA), 폴리에틸렌옥사이드(Poly(ethylene oxide), PEO), 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid, PAA) 및 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone, PVP)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 친수성 고분자는 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리비닐알코올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 폴리에틸렌글리콜일 수 있다.

[0031] 상기 친수성 고분자 코팅층은 상기 아염소산염 담지 분말의 총 함량에 대하여 5 내지 20 중량%, 바람직하게는 10 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게는 12 내지 14 중량%, 가장 바람직하게는 13 중량%일 수 있다. 이때, 상기 친수성 고분자 코팅층의 함량이 5 중량% 미만이면 코팅층의 두께가 너무 얇아 이산화염소 가스의 농도 및 방출 시간을 지연시키는 것이 어려울 수 있고, 반대로 20 중량% 초과이면 코팅층의 두께가 과도하게 두꺼워져 수소 이온의 이동과 이산화염소 가스의 방출이 원활하게 이루어지지 않아 과실류를 포함한 식품의 저장 및 보존 안정성 및 신선도가 현저하게 저하될 수 있다.

[0032] 한편, 본 발명은 상기 아염소산염 담지 분말; 및 상기 아염소산염 담지 분말에 흡착된 아염소산염과 반응하여 이산화염소 가스를 발생시키는 고상의 산 성분;을 포함하는 이산화염소 가스 방출용 사세를 제공한다.

[0033] 상기 사세는 과실류와 같은 식품에서 호흡으로 인해 발생하는 수분이 산 성분과 반응하면 수소 이온(H^+)이 발생하고, 수소 이온이 상기 아염소산염 담지 분말 내 다공성 담체의 공극 내부로 침투하여 아염소산염과 반응하여 이산화염소(ClO_2) 가스를 방출시킬 수 있다.

[0034] 상기 고상의 산 성분은 무기산, 유기산 및 과황산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 유기산일 수 있다. 구체적으로 상기 무기산은 황산수소나트륨($NaHSO_4$), 황산수소칼륨($KHSO_4$), 인산이수소나트륨(NaH_2PO_4), 인산이수소칼륨(KH_2PO_4) 및 중황산나트륨($NaHSO_4$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 유기산은 시트르산, 사과산 및 초산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 과황산염의 염으로는 암모늄이온, 알칼리 금속 및 알카리 토금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람

직하게는 상기 산 성분은 유기산의 시트르산일 수 있다

[0035] 상기 사세는 아염소산염 담지 분말 및 산 성분이 1: 0.01 내지 0.09 중량비, 바람직하게는 1: 0.01 내지 0.05 중량비, 더욱 바람직하게는 1: 0.02 내지 0.03 중량비, 가장 바람직하게는 1: 0.025 중량비로 혼합된 것일 수 있다. 이때, 상기 산 성분의 함량이 0.01 중량비 미만이면, 식품으로부터 생성되는 수분과 반응하는 산 성분의 함량이 현저하게 적어져 미생물 번식으로 상품성이 저하될 수 있다. 반대로 0.09 중량비 초과이면 식품으로부터 생성된 수분뿐만 아니라 식품 자체에 함유된 수분과 과도하게 반응하여 탈색 현상이 일어날 수 있다.

[0036] 상기 사세는 상기 아염소산염 담지 분말 및 산 성분이 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 필름, 폴리프로필렌 필름 또는 이들의 필름이 합지된 복합필름이거나, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 필름 및 폴리프로필렌 필름을 포함하는 다층필름으로 패킹된 것일 수 있으나, 고분자 필름의 종류는 이에 국한되지 않는다.

[0037] 또한, 본 발명은 다공성 담체, 아염소산염 및 증류수를 투입하고, 초음파 처리하여 상기 다공성 담체의 공극 내부에 아염소산염을 흡착시키는 단계; 상기 아염소나트륨이 흡착된 다공성 담체를 건조하여 아염소산염 담지 분말을 수득하는 단계; 및 상기 아염소산염 담지 분말에 친수성 고분자 및 증류수를 혼합한 후 건조하여 상기 아염소산염 담지 분말의 외표면에 친수성 고분자 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 아염소산염 담지 분말의 제조방법을 제공한다.

[0038] 상기 아염소산염을 흡착시키는 단계 전에 상기 다공성 담체를 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 다공성 담체를 세척하는 단계는 상기 다공성 담체, 수산화나트륨 및 증류수를 1: 1 내지 3: 10 중량비, 바람직하게는 1: 1.5 내지 2.5: 10 중량비, 가장 바람직하게는 1: 2: 10 중량비로 혼합하여 다공성 담체의 공극 내부 및 외부 표면을 세척할 수 있다.

[0039] 상기 아염소산염을 흡착시키는 단계에서 상기 다공성 담체, 아염소산염 및 증류수는 1: 3 내지 6: 20 중량비, 바람직하게는 1: 3.5 내지 5.5: 20 중량비, 가장 바람직하게는 1: 5: 20 중량비로 혼합되는 것일 수 있다. 특히, 상기 아염소산염의 함량이 상기 혼합범위를 벗어나는 경우 이산화염소 가스의 방출량이 현저하게 적거나 과량 방출되어 식품의 산화 및 변색 현상이 발생하여 상품성이 저하될 수 있다.

[0040] 상기 아염소산염 담지 분말을 수득하는 단계 및 상기 친수성 고분자 코팅층을 형성하는 단계에서 건조는 각각 진공 상태에서 -90 내지 -70 ℃에서 13 내지 18 시간, 바람직하게는 -85 내지 -75 ℃에서 14 내지 16 시간, 가장 바람직하게는 -80 ℃에서 15 시간 동안 동결 건조를 수행할 수 있다. 상기 각 단계는 비점이 100 ℃인 물에 비해 이산화염소는 11 ℃의 낮은 비점을 가져 일반 진공오븐에서 건조할 경우, 건조에 필요한 시간이 늘어나고 건조 과정에서 이산화염소 가스가 방출되는 문제가 있어 동결 건조를 수행하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 동결 건조의 온도 및 시간 조건을 충족하지 못하는 경우 건조 시간이 지연되거나 이산화염소 가스의 생성 및 방출이 제대로 원활하게 이루어지지 않을 수 있다.

[0041] 상기 친수성 고분자 코팅층을 형성하는 단계에서 상기 아염소산염 담지 분말에 친수성 고분자 및 증류수는 1: 0.5 내지 4: 10 중량비, 바람직하게는 1: 0.8 내지 3: 10 중량비, 더욱 바람직하게는 1: 1.2 내지 2: 10 중량비, 가장 바람직하게는 1: 1.6: 10 중량비로 혼합될 수 있다. 이때, 상기 친수성 고분자의 함량이 상기 범위를 만족하지 못할 경우 이산화염소 가스의 농도 및 방출 시간을 조절하는 것이 어려울 수 있고, 이로 인해 식품의 저장 및 보존 안전성이 현저하게 저하될 수 있다.

[0042] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 아염소산염 담지 분말의 제조방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다. 상기 도 1을 참조하면, 다공성 담체인 할로이사이트 나노튜브를 먼저 수산화나트륨 수용액으로 세척한 후 세척된 할로이사이트 나노튜브의 공극 내부에 아염소산나트륨을 흡착시킨다. 그 다음 아염소산나트륨이 흡착된 할로이사이트 나노튜브의 외표면을 친수성 고분자인 폴리에틸렌글리콜로 코팅층을 형성하여 아염소산염 담지 분말인 다공성 담체/아염소산나트륨 복합체가 제조되는 과정을 나타낸 것이다.

[0043] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 아염소산염 담지 분말의 제조방법에 있어서, 상기 다공성 담체, 아염소산염 및 친수성 고분자의 종류, 이들의 각 혼합비, 건조 조건을 달리하여 제조된 아염소산염 담지 분말을 사세에 적용한 후 포도 및 파를 각각 100 g과 함께 밀봉한 후 25 ℃, 상대습도 70%의 환경에서 20일 동안 보관하였으며, 통상의 방법에 의해 시간 경과에 따른 포도 및 파의 외관상태, 곰팡이 생성여부 및 이산화염소 가스의 방출량을 측정하였다.

[0044] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 포도 및 파의 외관 상태가 변색되지 않았고 곰팡이 등이 번식되지 않고 양호한 수준을 유지하는 것을 확인하였다. 또한 이산화염소 가스의 방출량이 1 내지 50 ppm의 범위를 장시간 유지하여 포도 및 파의 저장 및 보관 안정성이 현저하게 향상된

것을 확인하였다.

[0045] ① 상기 다공성 담체는 할로이사이트 나노튜브이고, ② 상기 아염소산염은 아염소산나트륨이고, ③ 상기 아염소산염을 흡착시키는 단계에서 상기 다공성 담체, 아염소산염 및 증류수는 1: 3.5 내지 5.5: 20 중량비로 혼합되고, ④ 상기 친수성 고분자는 폴리에틸렌글리콜이고, ⑤ 상기 아염소산염 담지 분말을 수득하는 단계 및 상기 친수성 고분자 코팅층을 형성하는 단계에서 건조는 각각 진공 상태에서 -85 내지 -75 ℃에서 14 내지 16 시간 동안 동결 건조를 수행하고, ⑥ 상기 친수성 고분자 코팅층을 형성하는 단계에서 상기 아염소산염 담지 분말에 친수성 고분자 및 증류수는 1: 1.2 내지 2: 10 중량비로 혼합될 수 있다.

[0046] 다만, 상기 6가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 포도 및 파의 외관 상태가 이산화염소 가스에 의해 70% 이상 탈색되거나 곰팡이가 생성되어 상품성이 현저하게 저하된 것을 확인하였다. 또한 반응 초기에 이산화염소 가스가 과다 방출된 후 8일이 경과하였을 때 이산화염소 가스가 거의 방출되지 않는 것을 확인하였다.

[0047] 또한, 본 발명은 상기 사세와 식품을 투입하고 밀봉하는 단계; 상기 식품으로부터 발생하는 수분이 상기 사세의 산 성분과 반응하여 수소 이온을 발생시키는 단계; 및 상기 발생된 수소 이온이 상기 사세 내 아염소산염 담지 분말의 아염소산염과 반응하여 이산화염소 가스를 발생시키는 단계;를 포함하는 이산화염소 가스 방출 제어 방법을 제공한다.

[0048] 상기 사세와 식품을 투입하고 밀봉하는 단계에서 사세의 투입량은 상기 식품 100 중량부에 대하여 0.2 내지 1.5 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 0.3 중량부, 1.025 중량부로 투입할 수 있다. 이때, 상기 사세의 투입량이 0.2 중량부 미만이면 식품에 곰팡이가 번식하여 상품성이 저하될 수 있고, 반대로 1.5 중량부 초과이면 이산화염소 가스가 다량 발생하여 식품에 탈색 현상이 발생할 수 있다.

[0049] 도 2는 본 발명에 따른 이산화염소 가스의 방출 제어 방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다. 상기 도 2를 참조하면, 과실류의 호흡으로부터 발생한 수분이 분자 사세의 산 성분(시트르산)과 결합되어 수소 이온을 생성하고, 상기 수소 이온은 아염소산염 담지 분말의 공극 내부로 침투하여 아염소산염과 반응에 의해 이산화염소 가스가 방출되는 과정을 보여준다.

[0050] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0051] **실시예 1: 아염소산염 담지 분말(HNT/$NaClO_2$ 복합체)의 제조**

[0052] (1) 다공성 담체 전처리

[0053] 할로이사이트 나노튜브(halloysite nanotube, HNT)의 내부의 루멘을 증가시키기 위하여 탈이온수(DI Water)에 수산화나트륨(NaOH)이 용해된 수산화나트륨 수용액을 사용하였다. NaOH 수용액에 HNT를 넣고 1시간 동안 자력 교반기를 이용해 침전물을 최소화하여 교반하였다. 이때, 세척 비율은 HNT: NaOH: DI Water = 1: 2: 10 중량비로 수행하였다. 교반 직후 원심분리기(Centrifuge)를 2회 실시하여 상층의 NaOH 수용액을 모두 제거한 뒤 pH를 조절하였다. 초기 pH는 13.8였으나 원심분리 이후에는 아직 용해되지 않은 침전물과 HNT 내부에 남아있는 NaOH 수용액이 섞여 1.0 가량 pH가 증가할 것으로 예상하여 염산(Hydrochloric acid)으로 pH 6.05까지 조절하였다. 원심분리는 4000 rpm의 속도로 5분 작동하는 조건에서 2회 실시하였다. 가라앉은 세척된 HNT는 유리 페트리 접시에 담아 60 ℃ 건조기에서 15 시간 동안 건조하였다.

[0054] (2) 다공성 담체/아염소산나트륨(HNT/$NaClO_2$) 복합체 제조

[0055] 비커 및 교반기를 이용하여 아염소산나트륨($NaClO_2$)를 증류수에 완전히 용해시키고, 상기 세척된 HNT를 투입하고 30분 동안 자력 교반기를 이용하여 혼합한 후, 초음파 균질기를 사용하여 잔류된 물질이 용액에 골고루 분산되도록 하여 분산용액을 제조하였다. 이때, 초음파 균질기는 50초 작동, 10초간 인터벌의 사이클로 총 10분 작동하도록 설정하였다. 분산용액은 세척된 HNT: $NaClO_2$: DI Water = 1: 5: 20 중량비로 수행하였다. 그 다음 상기 분산용액을 진공오븐에 넣은 후 30분 진공, 30분 인터벌의 사이클로 3회, 총 3시간에 걸쳐 $NaClO_2$ 가 HNT의 공극 내부에 흡착되도록 하였다. 그 다음 상층의 맑은 액을 제거한 후 4000 rpm의 속도로 5 분간 원심분리를 실시하였다. 스냅 튜브(Snap tube)의 바닥에 잔류하는 시료들까지 탈이온수를 이용하여 세척한 후 다시 원심분리를 2회 실시하였다. 그 다음 시료를 채취한 후 동결건조기(Freeze dryer)를 사용하여 -80 ℃, 진공 상태에서 15 시간 건조하여 $NaClO_2$ 가 HNT의 공극 내부에 함침된 HNT/$NaClO_2$ 복합체 분말을 얻었다.

[0056] (3) PEG 코팅층 형성

[0057] PEG를 증류수에 완전히 녹인 후 HNT/$NaClO_2$ 복합체 분말을 넣고 30분 동안 자력 교반기를 이용하여 교반하였다. 이때 혼합비율은 HNT/$NaClO_2$ 복합체: PEG: DI water = 1: 1.6: 10 중량비로 수행하였다. 교반이 끝난 후 초음파 균질기를 사용하여 잔류된 물질이 PEG 수용액에 골고루 분산되도록 하여 혼합물을 제조하였다. 50초 작동, 10초간 인터벌의 사이클로 총 10분 작동하였다. 그 다음 상기 혼합물을 상온(25 ℃)의 진공오븐에 넣고 30분 진공, 30분 인터벌의 사이클로 3회, 총 3시간에 걸쳐 건조하였다. 상층의 맑은 액을 제거한 후 5000 rpm의 속도로 5분간 원심 분리를 실시하였다. 스냅 튜브의 바닥에 잔류하는 시료들까지 탈이온수를 이용하여 세척한 후 2회 원심분리를 실시하였다. 그 다음 채취한 시료를 동결건조기를 사용하여 -80 ℃, 진공 상태에서 15 시간 건조하여 외표면에 PEG 코팅층이 형성된 아염소산염 담지 분말인 HNT/$NaClO_2$ 복합체를 수득하였다.

[0058] **실시예 2 내지 4 및 비교예 1, 2: 사세 제조**

[0059] PET 필름에 상기 실시예 1에서 제조된 다공성 담체/아염소산나트륨(HNT/$NaClO_2$) 복합체와 시트르산을 하기 표 1에 기재된 중량비로 투입하고, 밀봉하여 사세를 제조하였다.

표 1

[0060]

구분	중량비		
	$NaClO_2$	HNT/$NaClO_2$ 복합체	시트르산
비교예 1	-	-	-
비교예 2	1	-	0.05
실시예 1	-	1	0.05
실시예 2	-	1	0.025
실시예 3	-	1	0.01

[0061] **실험예 1-1: 사세의 식품 저장 안정성 평가**

[0062] 상기 실시예 2 내지 4 및 비교예 1, 2에서 제조된 사세를 이용하여 식품의 저장 안정성 실험을 실시하였다. 1.3L의 유리병에 방울토마토 100g(6알 기준)과 각 사세를 함께 저장하였다. 유리병은 25 ℃, 상대습도 70%의 환경에서 보관하였으며, 시간에 따른 방울토마토의 외관 중 꼭지 부분의 잎 색과 곰팡이가 피어난 정도를 6 시간, 1 일, 2 일, 4 일, 6 일에 걸쳐 관찰하였다. 그 결과는 표 2 및 3에 나타내었다.

표 2

[0063]

구분	0 hr	6 hr	1일	2일	4일	6일
비교예 1	0	0	0	0	0	0
비교예 2	0	▲	X	X	X	X
실시예 1	0	0	0	0	▲	▲
실시예 2	0	0	0	0	0	0
실시예 3	0	0	0	0	0	0

잎의 색 변화 평가기준
0: 양호(20% 이하)
▲: 탈색 진행(20~60%)
X: 탈색 (60% 이상)

표 3

[0064]

구분	0 hr	6 hr	1일	2일	4일	6일
비교예 1	0	0	0	4	6	6
비교예 2	0	0	0	0	0	0
실시예 1	0	0	0	0	0	1
실시예 2	0	0	0	0	0	3
실시예 3	0	0	0	0	1	4
곰팡이 번식 기준 n: 6개의 방울토마토 중 곰팡이가 발생한 토마토의 개수						

[0065] 상기 표 2 및 3의 결과에 의하면, 상기 비교예 1의 경우 6 일간 잎의 색 변화는 없었으나 2일부터 곰팡이가 발생하는 것을 확인하였다. 상기 비교예 2의 경우 곰팡이는 번식하지 않았으나 아염소산나트륨과 시트르산의 직접 반응에 의해 이산화염소 가스가 다량 방출되어 6 시간 경과 후 잎이 탈색되는 것을 확인하였다.

[0066] 반면에, 상기 실시예 1 내지 3의 경우 상기 비교예 1 및 2와 대조적으로 잎의 탈색 진행이 일어나지 않았으며 4일 경과 후 일부의 방울 토마토에서만 잎이 탈색되는 정도에 불과하였다. 또한 곰팡이 번식도 마찬가지로 4일 동안은 거의 발생되지 않았으며 6일 경과 후 곰팡이가 일부 생성된 것을 확인하였다. 특히 상기 실시예 2의 경우 저장 안정성이 가장 우수한 것을 알 수 있었다.

[0067] **실험예 1-2: 사세의 식품 저장 안정성 평가**

[0068] HNT/$NaClO_2$ 복합체 및 시트르산의 혼합비율을 상기 실시예 2와 동일한 1: 0.025 중량비를 기준으로 사세를 제조하되, 방울 토마토 100 g에 대하여 사세의 총 투입량(2.05 g, 1.025 g, 0.5125 g, 0.1025 g)을 하기 표 4와 같이 조절하여 상기 실험예 1-1과 동일한 방법으로 식품의 저장 안정성 실험을 실시하였다. 그 결과는 표 4 및 5에 나타내었다.

표 4

[0069]

구분	HNT/$NaClO_2$ 복합체	시트르산	0 hr	6 hr	1일	2일	4일	6일
비교예 1	-	-	0	0	0	0	0	0
비교예 3	2 ($NaClO_2$)	0.05	0	▲	X	X	X	X
실시예 4	2	0.05	0	0	0	▲	▲	▲
실시예 5	1	0.025	0	0	0	0	0	0
실시예 6	0.5	0.0125	0	0	0	0	0	0
실시예 7	0.1	0.0025	0	0	0	0	0	0
잎의 색 변화 평가기준 0: 양호(20% 이하), ▲: 탈색 진행(20~60%), X: 탈색 (60% 이상) (단위: g)								

표 5

[0070]

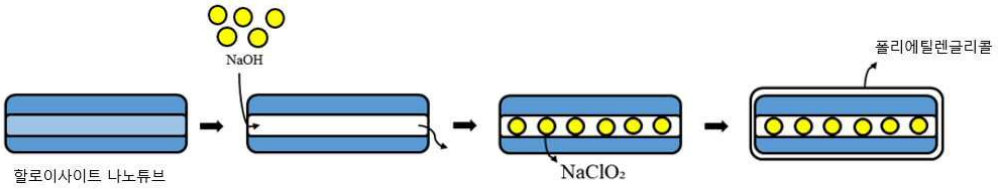
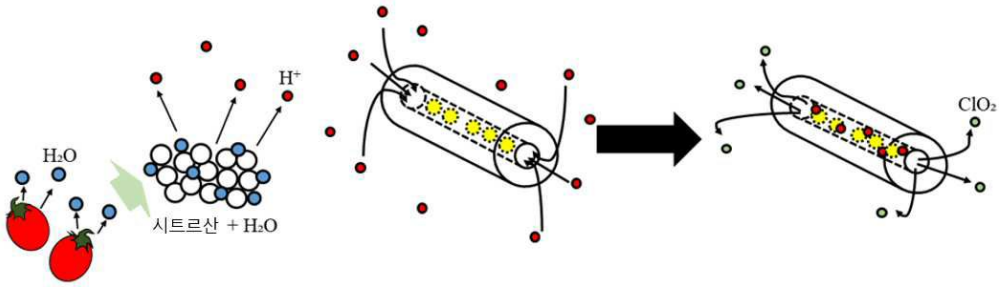
구분	HNT/$NaClO_2$ 복합체	시트르산	0 hr	6 hr	1일	2일	4일	6일
비교예 1	-	-	0	0	0	4	6	6
비교예 3	2 ($NaClO_2$)	0.05	0	0	0	0	0	0
실시예 4	2	0.05	0	0	0	0	0	0
실시예 5	1	0.025	0	0	0	0	0	3
실시예 6	0.5	0.0125	0	0	0	0	1	4
실시예 7	0.1	0.0025	0	0	0	0	5	6
곰팡이 번식 기준 n: 6개의 방울토마토 중 곰팡이가 발생한 토마토의 개수 (단위: g)								

[0071] 상기 표 4 및 5의 결과에 의하면, 상기 비교예 1, 3 및 실시예 4, 7의 경우 탈색이 진행되거나 곰팡이 번식으로 저장 안정성이 현저하게 저하되는 것을 확인하였다. 반면에 상기 실시예 5 및 6의 경우 잎의 탈색이 전혀 발생하지 않았으며, 곰팡이 번식도 마찬가지로 6일 경과 후에 곰팡이 번식이 발생하는 것을 알 수 있었다. 특히 상기 실시예 5의 경우 가장 우수한 저장 안정성을 나타냄을 확인하였다.

[0072] 이를 통해 사세에 함유된 아염소산 담지 분말(HNT/$NaClO_2$ 복합체) 및 시트르산의 혼합비율과 사세의 투입량을 최적의 비율로 조절할 때 식품의 저장 및 보관 안정성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

도면

도면1



도면2