



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월25일

(11) 등록번호 10-2219680

(24) 등록일자 2021년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B65D 65/38 (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)*B32B 27/18* (2006.01) *B32B 27/28* (2006.01)*B32B 27/34* (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)*B32B 37/10* (2006.01) *C08K 3/16* (2006.01)*C08K 5/053* (2006.01) *C08K 5/09* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B65D 65/38 (2013.01)*B32B 27/08* (2021.01)

(21) 출원번호 10-2019-0173013

(22) 출원일자 2019년12월23일

심사청구일자 2019년12월23일

(56) 선행기술조사문헌

JP2018527254 A

JP2012245434 A

(73) 특허권자

연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

(72) 발명자

서종철

강원도 원주시 만대로 89, 208동 704호(무실동, 무실 이-편한세상)

사대기 캄비즈

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1, 패키징학과

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 홍정혜

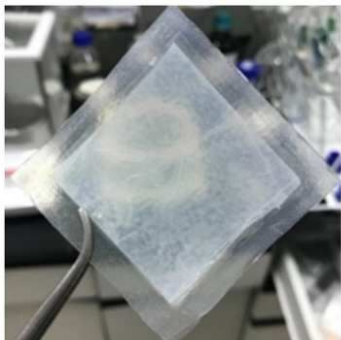
(54) 발명의 명칭 이산화염소 자체방출 시트, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 식품 포장재

(57) 요약

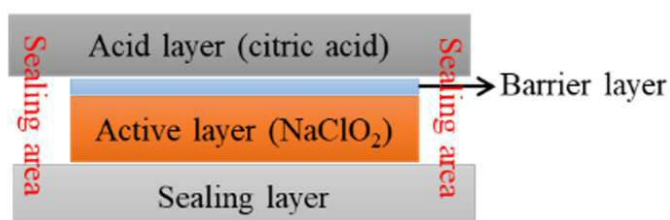
본 발명은 이산화염소 자체방출 시트, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 식품 포장재에 관한 것으로, 보다 상세하게는 친수성 고분자를 매트릭스로 하는 이산화염소 자체방출 시트를 형성하고, 이를 식품 또는 의료기기 포장재 내부에 배치하여 식품의 신선도를 효율적으로 유지하거나, 의료기기의 효율적인 멸균을 수행할 수 있는 이산화염소 자체방출 시트로 응용할 수 있다.

대표도 - 도1

(a)



(b)



(52) CPC특허분류

B32B 27/18 (2013.01)

B32B 27/285 (2013.01)

B32B 27/34 (2013.01)

B32B 27/36 (2013.01)

B32B 37/10 (2013.01)

C08K 3/16 (2013.01)

C08K 5/053 (2013.01)

C08K 5/09 (2013.01)

B32B 2439/70 (2013.01)

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

제1 친수성 고분자 및 폴리에틸렌글리콜을 함유하는 밀봉층;

상기 밀봉층 상에 적층되고, 제2 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 아염소산나트륨을 함유하는 활성층;

상기 활성층 상에 적층되고, 폴리비닐알코올을 함유하는 장벽층; 및

상기 장벽층 상에 적층되고, 제3 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 산을 함유하는 산층;을 포함하는 이산화염소 자체방출 시트.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이산화염소 자체방출 시트의 최상층인 산층 및 최하층인 밀봉층은 상기 활성층 및 장벽층보다 큰 면적으로 상기 활성층 및 장벽층을 수용하면서, 가장자리가 밀봉된 것을 특징으로 하는 이산화염소 자체방출 시트.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1, 제2 및 제3 친수성 고분자는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 폴리(에테르-*h*-아미드) 공중합체), 폴리우레탄, 아크릴계 고분자, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 및 이들 2종 이상의 조합 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화염소 자체방출 시트.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 산은 시트르산, 타르타르산, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 이산화염소 자체방출 시트.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 활성층은 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 제2 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 아염소산나트륨의 혼합물 층이 형성된 것을 특징으로 하는 이산화염소 자체방출 시트.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 밀봉층, 활성층 및 산층 각각에 대한 상기 장벽층의 두께 비율은 0.02 내지 0.2인 것을 특징으로 하는 이산화염소 자체방출 시트.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 밀봉층, 활성층 및 산층의 두께는 50 내지 200 μm 이고,

상기 장벽층의 두께는 1 내지 40 μm 인 것을 특징으로 하는 이산화염소 자체방출 시트.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 산층에 함유된 산 및 상기 활성층에 함유된 아염소산나트륨의 중량비는 1 : 1 내지 2.5인 것을 특징으로 하는 이산화염소 자체방출 시트.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 이산화염소 자체방출 시트의 최상층인 산층 및 최하층인 밀봉층은 상기 활성층 및 장벽층보다 큰 면적을 갖아 상기 활성층 및 장벽층을 수용하면서, 가장자리가 밀봉된 것이고,

상기 제1, 제2 및 제3 친수성 고분자는 각각 독립적으로 폴리(에테르-*h*-아미드) 공중합체이며,

상기 산은 시트르산이며,

상기 활성층은 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 제2 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 아염소산나트륨의 혼합물 층이 형성된 것이며,

상기 밀봉층, 활성층 및 산층 각각에 대한 상기 장벽층의 두께 비율은 0.15 내지 0.17이며,

상기 산층에 함유된 산 및 상기 활성층에 함유된 아염소산나트륨의 중량비는 1 : 1.2 내지 1.5인 것을 특징으로 하는 이산화염소 자체방출 시트.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 이산화염소 자체방출 시트를 포함하는 식품 포장재.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 이산화염소 자체방출 시트를 포함하는 의료기기 포장재.

청구항 12

(a) 제1 친수성 고분자 및 폴리에틸렌글리콜을 함유하는 밀봉층을 형성하는 단계,

(b) 제2 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 아염소산나트륨을 함유하는 활성층을 형성하는 단계,

(c) 폴리비닐알코올을 함유하는 장벽층을 형성하는 단계,

(d) 제3 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 산을 함유하는 산층을 형성하는 단계, 및

(e) 상기 밀봉층, 활성층, 장벽층 및 산층을 순차적으로 적층하는 단계를 포함하는 이산화염소 자체방출 시트의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, (f) 상기 이산화염소 자체방출 시트의 최상층인 산층 및 최하층인 밀봉층이 상기 활성층 및 장벽층보다 큰 면적으로 상기 활성층 및 장벽층을 수용하도록 하여, 가장자리를 밀봉시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화염소 자체방출 시트의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, (g) 상기 가장자리가 밀봉된 이산화염소 자체방출 시트를 15 내지 30 °C 및 5 내지 20 kPa의 압력으로 열 프레스 하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화염소 자체방출 시트의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화염소(chlorine dioxide, ClO₂) 자체방출(self-release) 시트, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 식품 포장재에 관한 것으로, 보다 상세하게는 친수성 고분자를 매트릭스로 하는 이산화염소 자체방출 시트를 형성하고, 이를 식품 또는 의료기기 포장재 내부에 배치함으로써, 식품의 신선도를 효율적으로 유지하거나 의료기기의 효율적인 멸균을 수행할 수 있는 이산화염소 자체방출 시트로 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 신선 제품의 품질은 식품 매개 질병에 크게 의존하는 반면, 인간 건강에 대한 대중의 인식이 높아짐에 따라, 소비자의 신선 제품에 대한 수요는 지속적으로 증가하고 있다. 따라서 신선 제품 보존 기간을 연장하는 소독제의 중요성은 수확 후(postharvest) 품질 관리 기술에서 크게 강조되고 있다. 한 예로 수확 후 품질 관리 기술은 소독제를 사용하여 신선 제품의 오염물질을 제거하고, 미생물 개체수, 관능 특성 및 영양과 같은 신선도 품질을 유지할 수 있는 편리하고 효과적인 절차를 사용하여 달성할 수 있다(비특허문헌 1).

[0003] 염소는 비용의 효율성, 사용 편의성 및 높은 효율성으로 인해 신선 제품을 소독하는 데에 널리 사용되고 있다. 한편 이산화염소는 염소에 비해 최대 2.5배 강한 산화제이면서도, 염소와 달리 유기 물질을 발암성 화합물로 염

소화하지 않는 장점이 있다. 또한 신선 농산물에 대해 사용 가능한 이산화염소의 농도에 대해서는 현재까지 보고된 바는 없지만, 이산화염소 수용액을 과일 및 채소에 사용할 경우, 미국 식약청(FDA) 규정에 따르면 3 내지 5 ppm 이하의 범위에서 통상적으로 사용할 수 있다.

[0004] 오염 제거와는 무관하게, 신선 농산물의 품질에 대한 이산화염소의 기능적 영향, 예를 들어 효소 브라우닝 감소, 숙성 지연, 호흡 및 에틸렌 기체의 발생 지연 등에 관해서는 몇몇 보고된 바가 있다. 그러나, 특별하게 제작된 이산화염소 발생기와 같이 현장에서의 생산 및 적용을 위해서는 추가적인 장비가 요구되기 때문에, 여전히 이산화탄소의 활용에는 많은 제한이 있는 실정이다. 또한 대기 조건에서 이산화염소는 10% 이상의 농도에서 폭발성을 가지며, 이산화염소 수용액을 함유하는 봉지(sachet)에 적용하는 경우, 봉지가 과열되거나 소비자가 처리된 제품을 수용할 수 없게 될 수도 있다. 따라서 이산화염소의 현장 생산 및 활용은 소매 환경에서의 수확 후 처리 및 유통에 적합하지 않는 문제를 지니고 있다(비특허문헌 3 내지 5).

[0005] 따라서, 본 발명자는 친수성 고분자를 매트릭스로 하는 이산화염소 자체방출 시트를 형성하고, 이를 식품 또는 의료기기 포장재 내부에 배치함으로써, 식품의 신선도를 효율적으로 유지하거나 의료기기의 효율적인 멸균을 수행할 수 있는 이산화염소 자체방출 시트로 응용할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) 1. Lopez-Galvez, Francisco, et al. Postharvest biology and technology 85 (2013): 102-108.
- (비특허문헌 0002) 2. Sun, Xiuxiu, Elizabeth Baldwin, and Jinhe Bai. Food control 95 (2019): 18-26.
- (비특허문헌 0003) 3. Saengnil, Kobkiat, et al. Postharvest biology and technology 91 (2014): 49-56.
- (비특허문헌 0004) 4. Guo, Qin, et al. Postharvest Biology and Technology 93 (2014): 9-14.
- (비특허문헌 0005) 5. Saade, Carol, et al. Innovative food science & emerging technologies 47 (2018): 110-119.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 친수성 고분자를 매트릭스로 하는 이산화염소 자체방출 시트를 형성하고, 이를 식품 또는 의료기기 포장재 내부에 배치함으로써, 식품의 신선도를 효율적으로 유지하거나 의료기기의 효율적인 멸균을 수행할 수 있는 이산화염소 자체방출 시트로 응용하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은 제1 친수성 고분자 및 폴리에틸렌글리콜을 함유하는 밀봉층; 상기 밀봉층 상에 적층되고, 제2 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 아염소산나트륨(sodium chlorite, NaClO_2)을 함유하는 활성층; 상기 활성층 상에 적층되고, 폴리비닐알코올을 함유하는 장벽층; 및 상기 장벽층 상에 적층되고, 제3 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 산을 함유하는 산층;을 포함하는 이산화염소 자체방출 시트에 관한 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 이산화염소 자체방출 시트를 포함하는 식품 포장재에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 이산화염소 자체방출 시트를 포함하는 의료기기 포장재에 관한 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 측면은 다음 단계들을 포함하는 이산화염소 자체방출 시트의 제조방법에 관한 것이다.

[0012] (a) 제1 친수성 고분자 및 폴리에틸렌글리콜을 함유하는 밀봉층을 형성하는 단계,

- [0013] (b) 제2 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 아염소산나트륨을 함유하는 활성층을 형성하는 단계,
- [0014] (c) 폴리비닐알코올을 함유하는 장벽층을 형성하는 단계,
- [0015] (d) 제3 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 산을 함유하는 산층을 형성하는 단계, 및
- [0016] (e) 상기 밀봉층, 활성층, 장벽층 및 산층을 순차적으로 적층하는 단계.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따르면, 친수성 고분자를 매트릭스로 하는 이산화염소 자체방출 시트를 형성하고, 이를 식품 또는 의료가기 포장재 내부에 배치함으로써, 식품의 신선도를 효율적으로 유지하거나 의료가기의 효율적인 멸균을 수행할 수 있는 이산화염소 자체방출 시트로 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명에 이산화염소 자체방출 시트의 (a) 실제 이미지 및 (b) 측면 모식도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 이산화염소 자체방출 시트의 제조공정을 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 이산화염소 자체방출 시트에서 포장 헤드 스페이스로의 이산화염소의 방출 속도를 시간 경과에 따라 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 방울 토마토 수확 후 수명에 대한 이산화염소 자체방출 시트의 항균 효능을 나타낸 그래프 및 저장 기간 말에 포장된 방울 토마토의 사진 이미지(대조군, S1 및 S2)이다.
- 도 5는 저장 기간 동안 방울 토마토의 품질 파라미터를 나타낸 것으로, (a) pH, (b) 견고성(firmness), (c) 브릭스(brix)를 나타낸 그래프, 및 (d) S2 시트로 처리된 방울 토마토의 외관(꽃잎 모양의 표면 균열) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0020] 효과적인 살균제인 이산화염소는 농산물의 수확 후 처리에 널리 사용되고 있다. 그러나 현장 사용 및 적용을 위해서는 이산화염소 발생기와 같은 추가적인 장비가 요구되는 등의 제약으로 인해, 이산화염소를 현장에 적용하는 데에는 한계가 있다.
- [0021] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 친수성 고분자를 매트릭스로 하는 이산화염소 자체방출 시트를 형성하고, 이를 식품 포장재 내부에 배치함으로써, 식품의 신선도를 효율적으로 유지하거나 의료가기 포장재 내부에 배치하여 효율적인 멸균을 수행할 수 있는 이산화염소 자체방출 시트를 제공하고자 한다.
- [0022] 본 발명의 일 측면은 제1 친수성 고분자 및 폴리에틸렌글리콜을 함유하는 밀봉층; 상기 밀봉층 상에 적층되고, 제2 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 아염소산나트륨을 함유하는 활성층; 상기 활성층 상에 적층되고, 폴리비닐알코올을 함유하는 장벽층; 및 상기 장벽층 상에 적층되고, 제3 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 산을 함유하는 산층;을 포함하는 이산화염소 자체방출 시트에 관한 것이다.
- [0023] 일 구현예에 따르면, 상기 이산화염소 자체방출 시트의 최상층인 산층 및 최하층인 밀봉층은 상기 활성층 및 장벽층보다 큰 면적을 가지고 있어, 상기 활성층 및 장벽층을 수용하면서 가장자리가 밀봉된 것일 수 있다.
- [0024] 구체적인 예로, 상기 활성층 및 장벽층은 (1 내지 50) μ (1 내지 50) cm^2 , 보다 구체적으로는 (3 내지 30) μ (3 내지 30) cm^2 , 더욱 구체적으로는 (4 내지 10) μ (4 내지 10) cm^2 의 면적을 가질 수 있고, 상기 산층 및 실링층은 (0.1 내지 45) μ (0.1 내지 45) cm^2 , 보다 구체적으로는 (1 내지 25) μ (1 내지 25) cm^2 , 더욱 구체적으로는 (3 내지 8) μ (3 내지 8) cm^2 의 면적을 가질 수 있으나, 본 발명에서 이산화염소 자체방출 시트의 크기는 필요나 요구에 따라서 조절 가능하므로, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0025] 다른 구현예에 따르면, 상기 제1, 제2 및 제3 친수성 고분자는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체, 즉 폴리(에테르-*b*-아미드)(poly(ether-*b*-amide)), 폴리우레탄(polyurethane, PU), 아크릴계 고분자(acrylate-based polymer), 폴리에틸렌글리콜(poly(ethylene glycol),

PEG), 폴리에틸렌 옥사이드(poly(ethylene oxide), PEO), 및 이들 2종 이상의 조합 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는 폴리(에테르-*b*-아미드)의 상용 제품인 PEBAX^{??}를 사용할 수도 있다.

- [0026] 본 발명에 있어서, 2종 이상의 고분자의 '조합'은 상기 2종 이상의 고분자의 블렌드, 혼합물, 공중합체뿐 아니라, 상기 2종 이상의 고분자 그 자체로 아울러 함께 사용(병용)하는 경우 등을 포함한다.
- [0027] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 산은 고체상의 유기산일 수 있고, 구체적으로 시트르산(citric acid), 타르타르산(tartaric acid), 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 활성층은 폴리에틸렌테레프탈레이트(poly(ethylene terephthalate), PET) 필름상에 제2 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 아염소산나트륨의 혼합물 층이 형성된 것일 수 있다. 상기와 같이 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름상에 활성층을 형성하여 한쪽 면으로만 이산화염소가 방출되도록 하여 방출 농도를 제어할 수 있다.
- [0029] 또 다른 구현예에 따르면, 장벽층/밀봉층, 장벽층/활성층 및 장벽층/산층의 비율은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로 0.02 내지 0.2, 바람직하게는 0.1 내지 0.18, 더욱 바람직하게는 0.15 내지 0.17일 수 있다.
- [0030] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 밀봉층, 활성층 및 산층의 두께는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로 50 내지 200 μm , 바람직하게는 80 내지 180 μm , 더욱 바람직하게는 100 내지 140 μm 일 수 있고, 상기 장벽층의 두께는 1 내지 40 μm , 바람직하게는 5 내지 30 μm , 더욱 바람직하게는 15 내지 25 μm 일 수 있다.
- [0031] 가장 바람직하게는, 장벽층/밀봉층, 장벽층/활성층 및 장벽층/산층의 비율이 각각 0.02 내지 0.2이고, 상기 밀봉층, 활성층 및 산층의 두께가 각각 100 내지 140 μm 이며, 상기 장벽층의 두께가 15 내지 25 μm 일 경우, 산층으로부터의 적절한 프로톤의 이동과 활성층으로부터 발생한 이산화염소의 방출효과가 가장 우수할 뿐 아니라, 상기 범위 중 하나라도 만족되지 않는 경우와 달리, 신선 제품의 표면 균열 변화가 전혀 관찰되지 않음을 확인하였다.
- [0032] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 산층에 함유된 산 및 상기 활성층에 함유된 아염소산나트륨의 중량비는 1 : 1 내지 2.5, 구체적으로는 1 : 1 내지 2.0, 더욱 구체적으로는 1 : 1.2 내지 1.5일 수 있다. 특히, 상기 중량비가 1 : 1.2 내지 1.5인 경우에는 상기 자체방출 시트를 식품이 투입된 포장재 내부에 적용하면 식품의 견고성 및 외관 형태의 변화 없이 신선하게 유지됨을 확인하였고, 상기 범위를 벗어날 경우에는 견고성 및 식품의 표면 균열 및 색상의 변화가 일부 신선 제품에 대해 관찰될 수 있음을 확인하였다.
- [0033] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 이산화염소 자체방출 시트에 있어서, 제1, 제2 및 제3 친수성 고분자의 다양한 종류에 대하여, 각 시트층의 배치 상태, 산의 종류, 활성층 상의 폴리에틸렌테레프탈레이트의 존재여부, 밀봉층, 활성층 및 산층 각각에 대한 상기 장벽층의 두께 비율, 및 산층에 함유된 산 및 상기 활성층에 함유된 아염소산나트륨의 중량비를 달리하여 시트를 제조하였다.
- [0034] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, (i) 상기 이산화염소 자체방출 시트의 최상층인 산층 및 최하층인 밀봉층은 상기 활성층 및 장벽층보다 큰 면적을 가져 상기 활성층 및 장벽층을 수용하면서도 가장자리가 밀봉된 것이고, (ii) 상기 제1, 제2 및 제3 친수성 고분자는 각각 독립적으로 폴리(에테르-*b*-아미드)이며, (iii) 상기 산은 시트르산이며, (iv) 상기 활성층은 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 제2 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 아염소산나트륨의 혼합물 층이 형성된 것이고, (v) 상기 밀봉층, 활성층 및 산층 각각에 대한 상기 장벽층의 두께 비율은 0.15 내지 0.17이며, (vi) 산층에 함유된 산 및 상기 활성층에 함유된 아염소산나트륨의 중량비는 1 : 1.2 내지 1.5인 조건을 모두 만족하였을 때, 시트의 각층 내 구성 물질의 유실 또한 전혀 발생하지 않는 반면, 위 조건 중 하나라도 충족되지 않는 경우에는 시트의 각층 내 구성 물질 중 적어도 한 가지의 유실이 발생될 수 있음을 확인하였다.
- [0035] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 이산화염소 자체방출 시트를 포함하는 식품 포장재에 관한 것이다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 이산화염소 자체방출 시트를 포함하는 의료기기 포장재에 관한 것이다.
- [0037] 상기 제1, 제2 또는 제3 친수성 고분자, 바람직하게는 폴리(에테르-*b*-아미드) 공중합체는 각각 불투과성 상(phase) 및 투과성 상으로 작용하는 결정질 아미드 블록 및 에테르 블록의 2 개의 상을 갖는 친수성 고분자이다. 폴리(에테르-*b*-아미드) 공중합체는 극성 및 비극성 기체 혼합물을 적절히 분리할 수 ???있고, 이

고분자는 이것의 매트릭스를 통해 물 분자를 확산시키는 경향이 있으며, 이는 본 발명에서 예상되는 반응을 촉진할 수 있다. 또한 폴리(에테르-*b*-아미드) 공중합체는 물 분자를 포획하고 매트릭스에 충분한 수분을 유지할 수 있는 친수성 고분자이다. 따라서, 적절한 기체 투과성을 갖는 이러한 친수성 고분자는 고분자 매트릭스에서 산 및 염 반응을 향상시킬 수 있다. 마지막으로 폴리(에테르-*b*-아미드) 공중합체는 포장재 내 헤드 스페이스에서 최적의 기체 레벨을 달성하기 위해 시트의 골격으로 사용될 수 있다. 이러한 고분자는 매트릭스를 통해 물 분자 및 이산화염소 전구체인 양성자(H^+) 및 아염소산 이온(chlorite ion, ClO_2^-)의 ???확산을 촉진하기 쉽기 때문이다.

[0038] 상기 폴리에틸렌글리콜은 적절한 기체 및 수증기 투과성을 갖는 복합체를 개발할 수 있는 친수성 화합물로서, 폴리(에테르-*b*-아미드) 공중합체 매트릭스에서 폴리(에테르-*b*-아미드) 공중합체에 폴리에틸렌글리콜을 도입하면 폴리(에테르-*b*-아미드) 공중합체 매트릭스에 하이드록실기(-OH)가 강화되어 수분 흡수가 강화될 수 있다. 따라서, 폴리에틸렌글리콜은 아염소산나트륨의 첨가로 인한 폴리(에테르-*b*-아미드) 공중합체의 취성을 감소시킬 뿐만 아니라, 시트의 친수성을 향상시킬 수 있다.

[0039] 상기 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), PVA)은 본 발명에 따른 이산화염소 자체방출 시트에서 몇 가지 요소를 개선할 수 있는 친수성 고분자로서, 폴리비닐알코올은 물 분자를 흡수하고 활성층으로 수분의 이동을 증가시키며, 이에 의해 아염소산 이온 및 양성자의 이동성을 증가시킴으로써 이산화염소의 생성 및 방출을 증가시킬 수 있다. 또한, 폴리비닐알코올은 각각의 층 표면에서 배출된 시트르산과 아염소산나트륨 사이에 장벽을 생성하여, 이에 의하여 초기단계에서 방출속도를 예상 수준으로 제어할 수 있다. 또한, 폴리비닐알코올은 시트 내에서 더 많은 수분을 제공하여 확산경로를 연장함으로써 적용기간 동안 방출시간을 연장시키는 효과가 있다.

[0040] 상기 이산화염소는 다음 반응식 1과 같이 아염소산나트륨과 산의 반응을 통해 생성될 수 있다(Deshwal and Lee, 2005).

[0041] [반응식 1]



[0043] 이러한 반응은 반응물의 용해로 인해 수분 존재 하에 친수성 고분자 매트릭스 사이에서 쉽게 발생할 수 있다(Saade et al., 2018). 용해 및 해리 후, 아염소산나트륨 및 시트르산은 이산화염소의 전구체 중에서 각각 아염소산 이온 및 양성자를 생성할 수 있다. 이산화염소의 비점은 약 11 °C이며, 이는 비점보다 높은 온도, 예를 들어 실온에서 친수성 고분자 매트릭스를 갖는 시트 내에서 생성될 수 있다.

[0044] 본 발명의 또 다른 측면은 다음 단계들을 포함하는 이산화염소 자체방출 시트의 제조방법에 관한 것이다.

[0045] (a) 제1 친수성 고분자 및 폴리에틸렌글리콜을 함유하는 밀봉층을 형성하는 단계,

[0046] (b) 제2 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 아염소산나트륨을 함유하는 활성층을 형성하는 단계,

[0047] (c) 폴리비닐알코올을 함유하는 장벽층을 형성하는 단계,

[0048] (d) 제3 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 산을 함유하는 산층을 형성하는 단계, 및

[0049] (e) 상기 밀봉층, 활성층, 장벽층 및 산층을 순차적으로 적층하는 단계.

[0050] 구체적인 예로, 상기 (a) 단계의 밀봉층은 에탄올과 물의 혼합 용액 상에 폴리에틸렌글리콜을 용해시킨 후 상기 제1 친수성 고분자를 첨가하여 형성한 필름 용액을 유리 기판 상에 캐스팅하여 형성할 수 있다.

[0051] 다음으로 상기 (b) 단계의 활성층 또는 상기 (e) 단계의 산층은 에탄올과 물의 혼합 용액 상에 폴리에틸렌글리콜을 용해시킨 후 상기 제1 친수성 고분자를 첨가하여 형성한 필름 용액을 30 내지 70 °C로 냉각시킨 후, 상기 냉각시킨 필름 용액 상에 아염소산나트륨(활성층) 또는 산(산층)을 첨가 및 혼합하고, 상기 혼합물을 유리 기판 상에 캐스팅하여 형성할 수 있다. 특히, 상기 활성층은 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 제2 친수성 고분자, 폴리에틸렌글리콜 및 아염소산나트륨의 혼합물 캐스팅하여 형성될 수 있다.

[0052] 다음으로, 상기 장벽층은 폴리비닐알코올을 물에 1 : 5 내지 15, 더욱 구체적으로는 1 : 8 내지 10의 비율로 용해시키고, 60 내지 200 °C, 더욱 구체적으로는 80 내지 140 °C에서 교반기와 히팅멘틀을 이용하여 완전히 용해한 후, 유리 기판 상에 캐스팅하여 필름을 형성한 후, 30 내지 100 °C, 더욱 구체적으로는 50 내지 70 °C에서 열처리를 하여 필름을 형성할 수 있다.

- [0053] 일 구현예에 따르면, (f) 상기 이산화염소 자체방출 시트의 최상층인 산층 및 최하층인 밀봉층이 상기 활성층 및 장벽층보다 큰 면적을 갖게 하여 상기 활성층 및 장벽층을 수용하도록 하여, 가장자리를 밀봉시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0054] 다른 구현예에 따르면, (g) 상기 가장자리가 밀봉된 이산화염소 자체방출 시트를 15 내지 30 °C 및 5 내지 20 kPa의 압력으로 열 프레스 하는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 구체적으로는 17 내지 25 °C 및 8 내지 15 kPa 조건으로 1 내지 60 초, 더욱 구체적으로는 19 내지 22 °C 및 10 내지 12 kPa 조건으로 5 내지 20 초 동안 열프레스하여 상기 이산화염소 자체방출 시트를 제작할 수 있다.
- [0055] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0056] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0057] 본 명세서 전체에 걸쳐, 특정 물질의 농도를 나타내기 위하여 사용되는 "%"는 별도의 언급이 없는 경우 중량%를 의미한다.
- [0058] 이하에서는 본 발명에 따른 제조에 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.
- [0059] **실시예**
- [0060] 재료
- [0061] PEBAX^{??}는 프랑스 파리의 Arkema Co. Ltd.에서 구입하였다. PVA는 대한민국 서울에 소재한 OCI Company Ltd에서 구입하였다. PEG (35,000 MW), 시트르산 (≥99.5%) 및 아염소산나트륨 (80%)은 미국 Sigma Aldrich사로부터 구입하였다. 미생물 배양물로서 펩톤 및 플레이트 한천 배지(plate count agar)를 프랑스 Pont de Claix의 Dickinson and Company로부터 입수하였다. 본 발명의 실시예에서는 탈이온수를 사용하였다. 모든 화학 물질을 추가 정제 없이 사용하였다.
- [0062] 실시예 1: 이산화염소 자체방출 시트의 제조
- [0063] 본 발명에 따른 이산화염소 자체방출 시트는 용액 캐스팅 방법으로 제조하였다. 먼저, PEG (1.3 g)를 60 °C에서 에탄올/물 (70/30%)의 혼합물(87 g)에 용해시키고 30 분 동안 교반하였다. 이어서 PEBAX^{??} (13 g)를 80 °C에서 상기 용액에 첨가하고 2 시간 동안 교반하여 필름 용액을 제조하였다. 시트르산(1 g) 및 아염소산나트륨(1.3 및 2.6 g(각각 저농도 및 고농도))을 상온 (23 °C)에서 탈이온수에 별도로 용해시켰다. 상기 필름 용액을 50 °C에서 천천히 냉각시킨 후(고온에서 아염소산나트륨의 반응을 방지하고, 이산화염소를 방출함), 상기 필름 용액 상에 아염소산나트륨 또는 시트르산을 첨가하였다. 다음으로, 아염소산나트륨 또는 시트르산을 함유하는 필름 용액을 15 분 동안 교반한 후, 마형 자동 코팅 필름(한국 화성 소재의 KIPEA E & T Co. Ltd.)을 이용하여 유리 기판 상에 캐스팅하여 아염소산나트륨을 함유하는 활성층 및 시트르산을 함유하는 산층을 각각 제조하였다. 상기 아염소산나트륨을 함유하는 필름 용액은 PET 필름 상에 캐스팅하여 포장재 헤드 스페이스(밀봉 용기 상부의 빈 공간)에서의 이산화염소 농도를 제어하였다(한쪽에서만 방출됨).
- [0064] 다음으로, PVA (10 g)를 탈이온수(90 g)에 용해시키고, 121 °C에서 1.5 시간 동안 히팅멘틀로 교반과 함께 열처리한 후(균일하게 용해) 유리 기판 상에 캐스팅하고 60 °C에서 열처리하여 PVA를 함유하는 장벽층을 형성하였다.
- [0065] 다음으로, 밀봉층은 상기와 동일한 방법으로 상기 PEBAX^{??} 및 PEG를 함유하는 필름 용액을 유리 기판 상에 캐스팅하여 형성하였다.
- [0066] 상기 형성된 활성층, 산층 및 밀봉층의 두께는 120 μm로 유지하고, 장벽층의 두께는 20 μm로 하였고, 생성된 필름을 수동으로 4 ⅓ 4 cm²(활성층 및 장벽층) 및 6 ⅓ 6 cm²(산층 및 밀봉층) 부분으로 절단한 다음, 도 1(b)에 도시된 바와 같이, 밀봉층, 활성층, 장벽층 및 산층의 순서대로 적층하되, 상기 밀봉층 및 산층에 사이

에서 상기 활성층 및 장벽층이 상기 밀봉층 및 산층에 의하여 수용되도록 다중층 시트를 형성하였다.

[0067] 다음으로, 상기 다중층 시트의 가장자리(산층 및 밀봉층)를 밀봉하여 시트의 층을 적절하게 유지하였다(도 1, 2 참조). 아염소산나트륨 함량이 낮고 높은 시트(각각 1.3 g 및 2.6 g)는 각각 S1과 S2로 명명하였다.

[0068] 마지막으로, 열 프레스(TestOne, Seoul, South Korea)를 사용하여 20 °C 및 10 kPa 압력에서 10 초 동안 상기 밀봉된 시트를 제조하였다. 제조한 후, 시트는 현지 시장(원주, 한국)에서 얻은 100 g의 신선한 방울 토마토를 담은 유리병(1.6 L 포장)에 즉시 넣었다. 포장하기 전에, 유리병을 20 분 동안 자외선(UV)-A 광을 사용하여 멸균시켰다. 유리병의 외부는 알루미늄 호일로 적절히 감싸서 이산화염소의 광분해를 방지하고 유리병의 캡 측은 수증기 및 이산화염소 누출을 방지하기 위해 파라필름으로 완전히 밀봉하였다. 시트 S1 또는 S2를 넣은 유리병을 20 °C 및 70% 상대습도의 환경제어 챔버에 저장하였다.

[0069] 실험예 1: 시트로부터 방출된 이산화염소의 정량

[0070] 상기 실시예 1로부터 제조된 자체방출 시트의 효능을 평가하기 위하여 포장 헤드 스페이스(밀봉 용기 상부의 빈 공간)로 발생된 이산화염소를 검출하였다. 이산화염소 검출은 6 시간 동안은 1 시간 마다(피크 농도 검출), 그 이후 전체 저장 기간 동안은 12 시간 마다 샘플링하여 측정하였다.

[0071] 방울 토마토를 함유하는 또는 함유하지 않은 포장의 헤드 스페이스에 있는 이산화염소는 UV-가시광선 분광 광도계(Shimadzu-UV 2600, 일본 도쿄, 일본)(360 nm)를 허용 가능한 표준 방법으로 사용하여 정량화하였다. 3 mL의 헤드 스페이스 기체 3 mL를 취한 후 고도로 정제되고 냉각된(5-7 °C) 물(HPLC 등급, Honeywell, USA) 10mL에 주입하고 충분히 흔들어 준 후, 이 샘플을 큐벳(석영 셀)으로 옮기고 흡광도를 측정하였다.

[0072] Beer-Lambert 법칙에 따라 하기 수학적 식 1을 사용하여 이산화염소 농도를 계산하였다.

[0073] [수학적 식 1]

[0074] $[ClO_2](M) = (A / l \epsilon)$

[0075] 상기 수학적 식 1에서, A는 360 nm에서의 샘플의 흡광도, l은 큐벳 셀의 경로 길이(1 cm), 그리고 ϵ 는 이산화염소 몰 흡수율이다. Kortvelyesi와 Gorden은 이산화염소의 몰 흡수율이 360 nm에서 1250 L/mol·cm라고 보고한 바 있다(2004). mg ClO₂/L을 계산하기 위해, Beer-Lambert 방정식에서 도출된 결과에 이산화염소의 분자량(67,450 mg/mol)을 곱하였다.

[0076] 실험예 2: 저장 시험

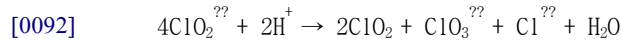
[0077] 상기 실시예 1로부터 제조된 자체방출 시트의 효능을 평가하기 위해, 시트 S1 및 S2를 함유하는 유리병에 방울 토마토를 포장하여 실제 저장 시험을 수행하였다. 제조된 시트의 항미생물 효능을 평가하기 위해, 50 g의 토마토를 스토마커(stomacher, BagMixer174, Interscience, Saint Nom, France)를 사용하여 멸균 스토마커 여과 백에서 2 분 동안 균질화시켰다. 0.1% 멸균 펩톤수를 사용하여 연속 희석(1 : 9 mL)을 수행한 다음, 플레이트 한 천 배지에 0.1 mL의 샘플을 뿌려 상기 처리된 방울 토마토의 미생물을 채취하였다. 이어서, 플레이트를 37 °C에서 48 시간 동안 인큐베이션한 다음 콜로니를 계수하였고, 그 결과를 log(cfu/mL)로 나타내었다. 샘플의 pH는 디지털 pH 측정기(Hanna Instrument, Woonsocket, USA)를 사용하여 저장 기간 동안 측정하였다. 균질화된 방울 토마토의 전가용성 고형분량(total soluble solids, TSS)는 디지털 굴절계(일본 도쿄 아타고 소재의 Mater-M)를 사용하여 측정하였고, 그 결과는 Brix로 나타내었다. 경도 분석은 뉴턴(N)에 보고된 최대 압축력을 갖는 3 mm 직경의 원통형 프로브의 압축에 의해 과일 경도 시험기 FR-5105(대만 타이페이의 Lutron Electronic Enterprise Co. Ltd., Ltd.)를 사용하여 수행하였다.

[0078] 실험 결과

[0079] 본 발명에서 이산화염소의 방출 효능은 수분의 존재 하에서 상당히 증가할 수 있음을 확인하였다. 이와 같이, 친수성 고분자 도입은 고분자 매트릭스에 시트르산 및 아염소산나트륨의 용해를 용이하게 하고 그 반응을 활성화시켜 이산화염소 전구체(양성자 및 아염소산 이온)를 생성하도록 할 수 있음을 확인하였다. 따라서, 친수성 고분자 시스템은 물 분자를 포획하고 매트릭스를 팽창시켜 네트워크의 자유 공간에서 더 높은 아염소산나트륨 및 시트르산 용해를 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 또한, 친수성 고분자 시스템은 양성자 및 아염소산 이온 발생을 증가시켜 시스템에서의 확산을 향상시켜 더 높은 반응 속도를 달성할 수 있다. 따라서, 이러한 친수성 시스템은 매트릭스에서 배출된 추가 화합물을 반응을 향상시키는 경향이 있음을 확인하였다.

- [0080] 도 1은 본 발명에 따른 이산화염소 자체방출 시트의 개략도를 도시한다. 각 층은 용액 캐스팅 방법을 사용하여 별도로 제조된 후 순차적으로 적층하였다. 마지막으로, 밀봉 층 및 산층(시트의 가장자리 (도 1))을 밀봉하여 시트에 층들을 적절하게 유지시켰다. 본 발명에서는 (i) 장벽층이 없는 시스템, (ii) 산 층이 없는 시스템, 및 (iii) 장벽 및 산 층이 있는 시스템과 같이 세 가지 다른 시스템을 준비하였다.
- [0081] 시스템 (i)은 초기 시간 동안 이산화염소를 많이 방출했으며 헤드 스페이스에서의 농도가 예상 수준보다 높았고, 단시간에 고농도의 기체가 방출되어 신선한 제품의 질감에 악영향을 미치는 경향이 있음을 확인하였다.
- [0082] 시스템 (ii)는 트리거로서 산이 아염소산나트륨으로부터 이산화염소를 방출하는데 중요하기 때문에 미생물 성장을 비활성화하기에 충분한 이산화염소를 방출하지 못함을 확인하였다.
- [0083] 본 발명에서는 이러한 안전성 문제를 해결하기 위해, GRAS(Generally Recognized as Safe) 확인용 첨가제로서 시트르산을 사용하였으며, 이러한 점들을 종합적으로 고려하였을 때, 상기 시스템 (iii)이 가장 우수한 성능을 통해 본 발명이 목적하는 효과를 달성할 수 있음을 확인하였다.
- [0084] 1. 자체 방출 시트에서 이산화염소 방출
- [0085] 포장 용기의 헤드 스페이스 내로의 이산화염소의 자체방출 특성의 평가는 시트로부터 이산화염소를 방출하는 방출속도를 평가하기에 충분한 정보를 제공할 수 있다. 냉각된 증류수에 용해한 후 채집한 헤드 스페이스 샘플의 분광 광도 분석은 360 nm에서 이산화염소만을 검출하였다. 준비된 자체방출 시트(친수성 시스템)는 유사한 연구에서보다 현재 FDA 수준(수성 이산화염소)에서 이산화염소를 더 오랫동안 방출할 것으로 예상하였다. 도 2에 도시된 바와 같이, 활성화 후, 시트 색상은 흰색에서 아염소산나트륨 및 시트르산 용액의 색상과 매우 유사한 녹색으로 점진적으로 변함을 확인하였다.
- [0086] 도 3에 도시된 바와 같이, 저장 기간 동안 모든 샘플에 대해 다음과 같은 유사한 방출 경향이 있다: (i) 초기 시간 동안 방출된 버스트(burst), (ii) 피크 레벨에 도달한 후의 빠른 감소, 및 (iii) 낮은 농도에서 비교적 일정한 방출 속도. 예상한 바와 같이, 30 시간 전의 초기 시간 동안, 포장 헤드 스페이스 내의 이산화염소 농도는 피크에 도달한 후 시간에 따라 그 농도가 감소하였다. 이것은 각 층의 표면에서 아염소산나트륨과 시트르산의 충분한 접촉과 관련이 있다. 또한, 시트 S2는 시스템에서 더 많은 아염소산나트륨의 존재로 인해 시트 S1에 비해 더 높은 농도로 이산화염소를 방출하였다. 방울 토마토를 함유한 포장은 헤드 스페이스에서 더 낮은 이산화염소 농도를 보여, 방울 토마토의 표면이 이산화염소를 흡수하였음을 확인하였다. 이산화염소로 처리된 방울 토마토는 대조군에 비해 미생물 수가 더 낮다는 것을 도 4(사진 이미지 S1 및 S2)에서 볼 수 있다.
- [0087] 본 발명에서 포장 내의 이산화염소 농도는 4 ppm 미만으로 유지하였으며, 이는 신선 식품의 저장 수명을 연장하기에 적합할 수 있다. 시트 S1 및 S2가 6 일 미만 동안 대부분의 이산화염소를 방출하였음에도 불구하고, 이러한 시스템은 이산화염소가 약 20 일 동안(토마토없이) 더 낮은 농도로 방출되도록 유지하였다. 한편, 방울 토마토를 함유하는 포장재에 배치된 시트 S1 및 S2는 헤드 스페이스에서 더 짧은 방출 시간 및 더 낮은 농도의 이산화염소를 나타냈다. 이는 방울 토마토에 의한 이산화염소의 흡수와 관련이 있을 수 있다. 따라서, 헤드 스페이스에서의 기체 농도는 토마토가 없는 포장재에 배치된 시트의 기체 농도에 비해 낮았다. 또한, 저장 동안 방울 토마토의 호흡은 추가적인 수증기를 생성할 수 있어, 시트를 팽창시키고 매트릭스를 통한 이산화염소 전구체(양성자 및 아염소산 이온)의 ???확산을 가속화시킨다. 예상대로 새로 개발된 시스템은 더 오랫동안 이산화염소를 방출하였다. 이 시스템은 이산화염소를 더 짧은 기간 동안 방출했지만 방출 경향은 이전 연구와 유사하였다. 아염소산나트륨을 함유하는 유사한 중합체 시스템은 폴리비닐알코올(6 시간 동안 5ppm) (Saade et al, 2017), 젤라틴(장벽없이 25 시간 동안 20 mg/L 또는 장벽 포함하여 25 시간 동안 5 mg/L)(Saade et al, 2018) 및 폴리에틸렌옥사이드(14 일 동안 100 μ L 이상)(Zhou et al., 2018)와 같은 다양한 방출 경향을 나타냈다.
- [0088] 이산화염소는 높은 산화 활성으로 인해 자체 분해되기 쉽다. 이 이산화염소는 저장환경에서 상호작용을 하고 간단한 전자 이동을 통해 아염소산 이온(chlorite, ClO_2^-)과 염소산 이온(chlorate, ClO_3^-)으로 전환할 수 있는 반응성이 높고 불안정한 화합물이기 때문에 이산화염소 농도는 시간이 지남에 따라 감소하였다. 또한, 이산화염소는 빛과 고온에 매우 민감하고, 저온과 어두운 조건에서 더 안정적이다. 이산화염소는 또한 아염소산염으로 전환된 다음 화학적 구조, 이동성 및 특성을 변화시키는 산소와 반응할 수 있다.
- [0089] 1.1 자체 방출 이산화염소의 방출속도에 영향을 미치는 요인
- [0090] 이산화염소의 생성은 이론적으로 하기 반응식 2로 유추할 수 있다(Deshwal and Lee, 2005)

[0091] [반응식 2]



[0093] 제조된 자체방출 시트의 이산화염소의 생성은 이산화염소 전구체와 산 이온과 접촉, 환경 온도 및 수분과 같은 몇 가지 중요한 요소에 크게 의존한다. 시트에서 이산화염소 자체 발생은 다음과 같이 여러 단계에서 발생하였다: (i) 시스템의 친수성 경향이 높기 때문에(PEBAX^{??} 및 PVA), 시트는 토마토 호흡에 의해 야기된 물 분자를 포획한 다음, 시트가 팽창됨; (ii) 높은 흡습성을 갖는 친수성 시스템은 각각 시트르산 및 아염소산나트륨을 용해 시킴으로써 양성자 및 아염소산 이온을 생성할 수 있으며; (iii) 중합체 매트릭스의 팽창 시, 벌크 중합체 내의 모든 접근 가능한 반응물이 소비될 때까지 각각의 층을 통한 양성자 및 아염소산 이온 확산을 촉진하기 위해 중합체 네트워크에서 충분한 자유 공간이 생성될 수 있다.

[0094] 열 프레스를 통한 균일한 밀봉을 통하여 제조한 시트는 각 층들 사이에서 더 높은 상호 작용을 야기한 다음 이산화염소를 방출하기 시작하였다. 초기 시간 동안의 버스트 방출은 각 층의 표면에서 시트르산 및 아염소산나트륨의 접근성과 관련이 있으며, 이는 양성자 및 아염소산 이온의 더 큰 상호작용을 야기하였다. 장벽층은 직접 접촉을 방지하고 양성자와 아염소산 이온 사이의 확산을 제한하여 이산화염소를 적절한 농도로 유지하고 더 오랜 시간 동안 자기방출 거동을 연장시켰다. 또한, 장벽층은 헤드 스페이스로부터 수분을 추가로 흡수하고 시스템에서 수분을 상부 및 하부 층으로 이동시킬 수 있다. 또한, 수분은 아염소산나트륨과 구연산의 반응을 상당히 촉진할 수 있다. 따라서, 방울 토마토의 호흡에 의한 수분 흡수는 높은 습도 조건 하에서 중합체를 팽윤시키고 자유 공간 및 양성자 및 아염소산 이온을 생성함으로써 반응 수율을 향상시킨다. 제조된 자체방출 시트의 코어 층인 PEBAX^{??}는 기체 투과성 화학적 구조를 갖는 친수성 중합체이다. 이 중합체는 높은 흡습성으로 인해 양성자 및 아염소산 이온 발생을 촉진할 수 있고 이산화염소 방출뿐만 아니라 양성자 및 아염소산 이온 확산을 위한 충분한 자유 공간 및 투과성의 화학적 구조 특성을 제공할 수 있다.

[0095] 2. 저장 시험

[0096] 2.1. 시트 항균 효능

[0097] 저장 기간 동안 신선 농산물의 미생물 품질을 제어하면 식품 매개 질병을 예방하고 유통 기한을 연장할 수 있다. 효과적이고 편리한 방법인 이산화염소 자체방출 시스템은 제품의 품질 유효기간을 연장하기 위한 항균제 요건을 충족시킬 수 있다. 앞에서 언급했듯이 이산화염소는 미생물 성장을 비활성화시키는 강력한 살균제이다. 이와 같이, 제조된 자체방출 시트(S1 및 S2)의 항균 효능을 평가하기 위해, 방울 토마토를 유리병에 포장하고 20 °C에서 20 일 동안 저장함으로써 실제 저장 시험을 수행하였다. 본 발명의 실시예에서, 저장 기간 동안 방울 토마토에서 미생물 콜로니를 검출하기 위해 플레이트 한정배지 검정을 수행하였다. 도 4에 도시된 바와 같이, 신선한 방울 토마토의 미생물 수는 첫 샘플링 날(D₀)에서 2.32 Log(cfu/mL)였다. 자체방출 시트에 의해 생성된 이산화염소가 미생물 성장을 지연시키는 반면, 대조군 샘플의 미생물 수는 저장 기간 동안 지속적으로 증가하였다. 자체방출 시트(S1 및 S2)에 의해 방출된 이산화염소는 현저하게 미생물 성장을 비활성화시키고, 방울 토마토의 미생물 수를 검출할 수 없는 수준으로 감소시켰다. 따라서, D₀ 및 D₁₁까지 각각 S1 및 S2 시트를 함유하는 유리병에 포장된 방울 토마토에서 미생물 콜로니가 검출되지 않았다. 방울 토마토에서 미생물 성장이 나타나지 않은 것은 저장 기간 동안 신선도 품질을 유지하기 위해 적절한 지연 시간과 관계가 있다고 할 수 있다. 또한, 저장 시험 종료시의 방울 토마토의 미생물 수는 대조군, S1 및 S2 샘플에 대해 각각 6.45, 2.66 및 1.95 Log(cfu/mL)였다. 특히, 저장 기간의 끝에서, S1 시트에 의해 처리된 방울 토마토의 미생물 수는 D₀ 수준보다 약간 높았고, S2 시트에 의해 처리된 방울 토마토의 미생물 수는 D₀ 수준에 도달하지 않았다. 이는 자체방출 시트(S1 및 S2)에 의해 방출된 이산화염소는 미생물 성장을 효과적으로 지연시키고, 방울 토마토의 신선도 품질을 유지하였다는 것을 의미한다. 본 발명에서의 실제 저장 시험을 수행하여 초기 미생물 수 2.3 Log(cfu/mL)를 감소시키고 11 일 동안 미생물 성장을 지연시켰다(S2).

[0098] 포도 토마토(3 Log(cfu/mL) 감소)((Saade et al., 2017)), 녹두 종자 (2 Log(cfu)/g) 감소(Saade et al., 2018) 및 토마토(2 일에 감지할 수 없는 수준으로 4 Log(cfu)로감소)(Zhou et al., 2015)와 같은 살모넬라 균을 통해 접종된 과일의 미생물 개체수 감소를 평가하는 유사한 연구에서 유사한 결과가 보고된 바 있다.

[0099] 특히, 본 발명의 실시예에서는 실현 가능한 실제의 저장 조건 하에서 실제 저장 테스트를 실시하였다. 실제 저장 조건 하에서 이산화염소로 처리된 방울 토마토의 총 호기성 박테리아는 약 4.1에서 1.5 Log(cfu/g)로 감소하

였다(Sun et al., 2014).

- [0100] 이산화염소의 항균성능을 평가하기 위해 다음과 같은 세 가지 중요한 요소가 관련될 수 있다: (i) 미생물 표면으로 이산화염소의 대량 이동, (ii) 미생물 표면에서 여기된 선택적 표적에 대한 이산화염소의 화학 흡착 및 (iii) 이산화염소의 표면 및 표면 내 확산이 미생물의 화학적 및 세포 안정성에 미치는 영향.
- [0101] 기체 상태의 이산화염소는 수용액 상태의 이산화염소에 비해 빠르고 효과적으로 필요한 표면이나 부분으로 이동하기 쉽다. 또한, 이산화염소는 미생물 세포의 세포 또는 막의 표적 부위로 확산될 수 있는 고활성 화합물이다. 이산화염소의 항균 메커니즘은 미생물 세포의 외막을 산화시킬 뿐만 아니라 미생물 세포의 효소 활성 및 대사를 지연시키는 것과 관련이 있다. 따라서, 주요 메커니즘은 이산화염소가 세포벽을 파괴시키지 않더라도, 그러한 이산화염소 기체가 단백질 합성에 영향을 미쳐 아미노산 활성화를 억제하여 효소 활성 및 대사에 불완전성을 초래한다는 것이다. 이러한 메커니즘은 세포막 기능에 대한 이산화염소의 영향에 기인하며, 이는 호흡 또는 투과성 손실의 억제로 이어질 수 있다. 세포막에 대한 이러한 작용은 세포벽 내로의 먹이 이동을 차단시켜 미생물 성장을 지연시킬 수 있다. 따라서, 이산화염소는 미생물 성장 및 발달의 비활성화를 통해 방울 토마토의 품질을 양호하게 유지시킬 수 있다.
- [0102] 이산화염소의 농도 및 방출속도는 항균 효능의 중요한 파라미터이다. 따라서, 포장 용기의 헤드 스페이스에서 이산화염소 농도의 증가는 더 높은 항균 활성을 초래한다. S2 시트에 의해 처리된 방울 토마토에서 더 긴 품질 유지 시간 및 더 낮은 미생물 수를 통하여 확인할 수 있었다. 방울 토마토 및 꼭지의 표면은 미생물 성장에 영향을 줄 수 있는 이산화염소에 직접 노출되었고, 도 4의 이미지에서 볼 수 있듯이, 이산화염소(고농도)는 방울 토마토와 꼭지의 표면에 영향을 미쳐, 꼭지는 더 높은 이산화염소(S2) 농도에서 녹색에서 황색으로 변하였다. 이는 자체방출 시트(S1 및 S2)에 의해 방출된 이산화염소는 방울 토마토의 표면에서 미생물 성장 및 발달을 비활성화시키기에 충분하다는 것을 암시한다. 또한, 높은 이산화염소(S2) 농도는 하기 2.2에서 기재하는 바와 같이 꼭지 표백 및 표면 균열을 야기하였다.
- [0103] 2.2. 품질 파라미터 평가
- [0104] 효과적인 보존 방법은 신선 제품의 품질과 관능 특성을 유지하는 것이다. 따라서, 방울 토마토의 품질 파라미터를 분석하면 제조된 자체방출 시트의 효능 및 실제 적용에 대한 타당성을 평가할 수 있다. 도 5(a)에 도시된 바와 같이, 방울 토마토(처리 및 대조)의 pH는 약간의 증가 추세를 보였으며, 대조군에서의 변화가 상대적으로 두드러진다. 대조군 샘플에서 증가하는 경향은 저장 기간 동안 자연적인 pH 증가, 숙성, 그리고 수분 손실의 증가와 관련될 수 있다. 또한 Anthon 등은 숙성 과정에서 산성 함량은 감소하는 반면 포도당 합성(gluconeogenesis)을 통해 산이 설탕으로 변환되어 설탕 함량이 증가한다고 보고한 바 있다(2011). 또한, 시트 S1 및 S2로 처리된 방울 토마토의 pH는 숙성 지연 및 효소 활성화에 대한 이산화염소의 영향은 상대적으로 낮았다. Guo 등은 이산화염소가 일반적인 호흡 경로에 영향을 주어 방울 토마토 호흡을 지연시킨다고 보고하였다(2014).
- [0105] 신선 제품의 질감은 시장 및 소비자의 선호 및 수용도에서 중요한 포인트이다. 도 5(b)에 도시된 바와 같이, 이산화염소로 처리된 방울 토마토의 단단함(Firmness)은 대조군 샘플과 비교하여 저장 기간 동안 유지하였다. 대조군 샘플의 단단함 감소는 더 높은 숙성을 및 에틸렌 발생과 관련될 수 있다. 그러나, 이산화염소는 이산화염소 농도에 따라 저장 기간의 첫날 동안 연화 경향이 느린 방울 토마토에서 연화를 지연시켰다. Mahmoud et al. 는 이산화염소는 단백질 합성에 영향을 미쳐 호흡률이 낮아질 수 있다고 보고하였다(Sun et al., 2019). 또한, 이산화염소는 폴리페놀옥사이드 및 폴리페놀퍼옥사이드 효소의 활성을 억제할 수 있으며, 이는 일반적으로 신선 농산물에서 연화를 초래한다. Guo et al. (2014)은 이산화염소가 토마토에서 에틸렌 생합성의 유전자 발현에 영향을 줄 수 있다고 언급한 바 있다.
- [0106] 호흡 및 미생물 활동은 저장 기간 동안 남은 영양소의 평가가 품질에 관한 정보를 제공할 수 있는 과일 내부의 영양소(당)를 소비할 수 있다. 제조된 자체방출 시트의 저장 효능을 평가하기 위해 브릭스(brix) 분석을 수행하였다. 도 5(c)에 도시된 바와 같이, 모든 샘플은 브릭스가 증가한 후 감소를 나타냈다. 대조군 샘플의 브릭스 값은 저장 기간 동안 현저히 감소한 반면, 이산화염소는 포장 헤드 스페이스에서의 농도에 따라 방울 토마토에서 브릭스 값을 유지하였다.
- [0107] 특히, 방울 토마토의 이산화염소 처리는 호흡 지연 및 효소 활성을 통해 브릭스에서 유의미한 변화를 초래하였다. 또한, 이산화염소는 방울 토마토의 전가용성 고형분량을 유지한 미생물 활성을 현저히 비활성화시켰으며, 대조군 샘플은 미생물 수가 높았으며, 이는 미생물이 저장 기간 동안 가용성 고형분(당)을 소비했음을

나타낸다. Wu 등의 결과는 이산화염소 처리는 저장 기간 동안 방울 토마토의 전가용성 고형분량을 유지시켰다 (Wu et al., 2011).

[0108] 강력한 산화제인 이산화염소는 신선한 농산물의 신선대사를 방해할 수 있다. 도 4(이미지 S2) 및 도 5 (d)에 도시된 바와 같이, 고농도(S2)의 이산화염소는 방울 토마토 꼭지를 표백하고 색상을 녹색에서 노란색으로 변화시켰다. 이 결과는 엽록소 분해를 통한 꼭지의 탈색으로 설명할 수 있다. 이산화염소 처리는 리그닌, 헤미 셀룰로스, 셀룰로스 및 엽록소의 산화를 유발할 수 있다고 보고된 바 있다(Sun et al., 2019). 상추(Singh et al., 2002) 및 피망(Du et al., 2007)과 같은 이산화염소로 처리된 일부 신선 농산물에서 탈색 및 엽록소 분해가 보고된 바 있다. 환경 요인의 급속한 변화, 내부 요인의 변화 및 화학 처리로 인해 방울 토마토와 같은 신선 농산물에서 표면 균열이 발생할 수 있다(Peet, 1992). 도 4(이미지 S2) 및 도 5 (d)에 도시된 바와 같이, S2 시트에 의해 처리된 방울 토마토의 표면은 특히 꽃받침 근처에서 표면 균열을 보인 반면, S1 시트로 처리된 방울 토마토에서는 이러한 균열이 관찰되지 않았다. 이는 높은 이산화염소 농도가 방울 토마토의 표면에 영향을 줄 수 있음을 의미한다. 이산화염소는 숙성 과정을 지연시키고 수분 함량을 유지할 수 있어 보관 중 과일 내부의 높은 팽창 압력을 유발한다(표면 분해의 중요한 요소)(Litcher et al., 2002). 또한 살충제, 비료 및 살균제와 같은 화학 물질은 효소 세포벽 대사 및 밀랍(waxy) 표피 산화를 방해하는 경향이 있다(Hui and Evranuz, 2015). 따라서 이산화염소는 효소 대사 및 왁스 표피 산화를 방해하여 방울 토마토의 표면이 내부 압력에 더 민감하게 만들 수 있다(Kiang and Perera, 2013).

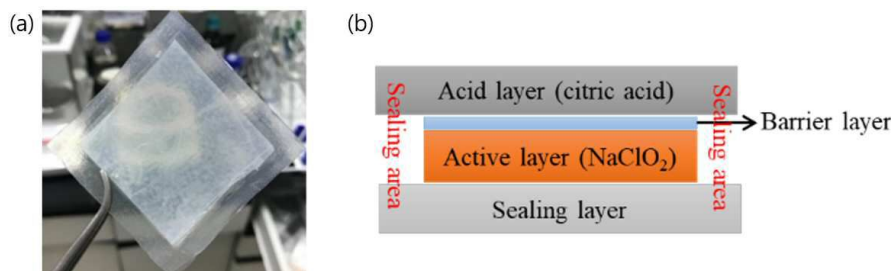
[0109] 이상 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따르면, 수확 후 신선 농산물의 이산화염소 자체방출 시트에 의한 취급 및 보존을 통하여 저장 수명을 연장시킬 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 이산화염소 자체방출 시트를 통하여 현장 생산 및 적용을 위한 별도의 장비가 필요한 점과 같은 종래의 과제를 극복함으로써 신선 농산물의 수확 후 기술을 개선하고 유통 환경에서 이산화염소를 사용할 가능성을 높일 수 있다.

[0110] 결론적으로 본 발명의 실시예에서는, 용액 캐스팅 방법을 사용하여 PEBAXTM를 골격으로 하는 이산화염소 자체방출 시트를 제조하였다. PEBAXTM는 아염소산나트륨 및 시트르산 용해 및 해리를 위한 친수성 매트릭스를 제공하여 이산화염소 전구체(양성자 및 아염소산 이온)를 생성하였으며, PVA는 이산화염소의 방출을 예상 수준으로 유지하고 더 오랜 기간 동안 유지하는 장벽으로 사용하였다. 이어서 제조된 시트(S1 및 S2)는 방울 토마토에서 미생물 성장을 크게 비활성화시키고, pH, 단단함, 전가용성 고형분량 및 외관과 같은 품질 파라미터를 유지함을 확인하였다.

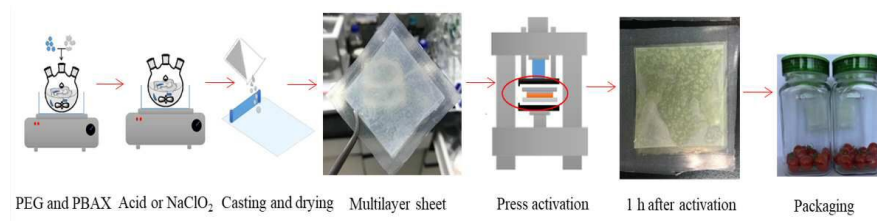
[0111] 전반적으로 S1은 방울 토마토의 품질 유지에서 균형 잡힌 성능을 보여주었고, S1 시트는 S2 시트에 비해 항균 활성은 약하지만, S1 시트는 질감 및 외관에 악영향을 미치지 않으면서 저장 기간 동안 방울 토마토의 품질을 유지할 수 있음을 확인하였다. S2 시트는 높은 항균 효능을 보였지만 그 부작용(방울 토마토의 표면 균열 및 표백)으로 인해 방울 토마토가 시장에 출시되기 어려운 문제가 발생할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 이산화염소 자체방출 시트는 의료 멸균 또는 산업 위생과 같은 더 넓은 응용 분야에 사용될 수 있기 때문에 농산물의 수확 후 응용 분야로 제한되지 않는다.

도면

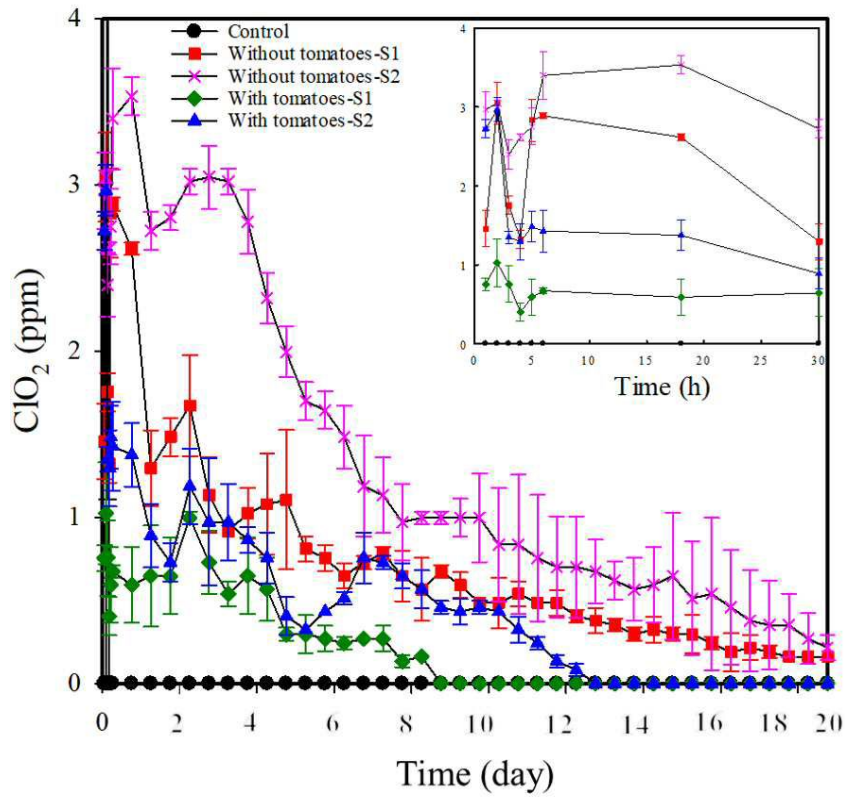
도면1



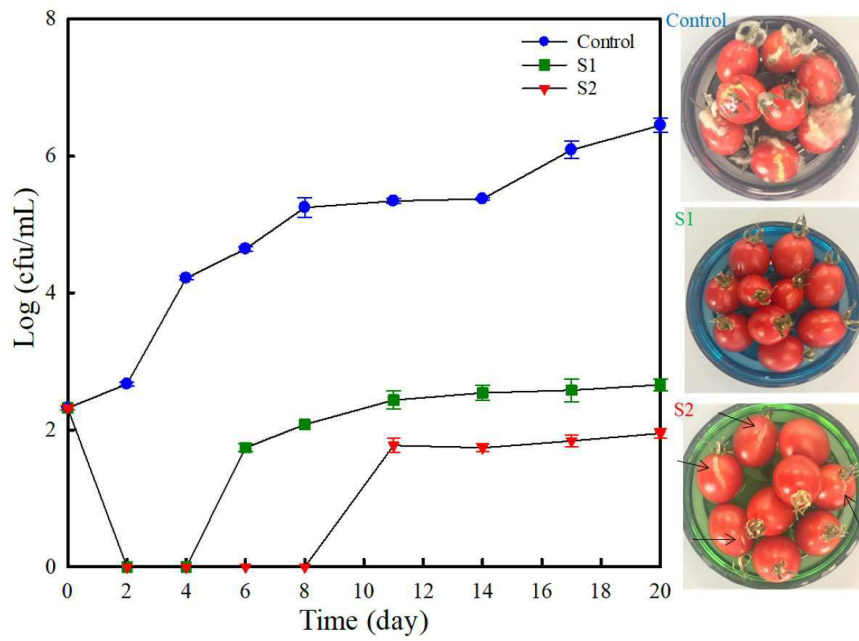
도면2



도면3



도면4



도면5

