식품공학 학사학위논문

감자의 녹변 억제를 위한 친환경 포장재 개발 및 특성평가

목포대학교 공과대학

식품공학과

김 찬 형

황 승 일

박 미 소

지도교수: 허 재 영

2024년 2월

감자의 녹변 억제를 위한
친환경 포장재 개발 및 특성평가

이 논문을 식품공학 학사학위 논문으로 제출함

목포대학교 공과대학

식품공학과

김 찬 형

황 승 일

박 미 소

지도교수 허 재 영

상기자의 식품공학 학사학위 논문을 인준함

심사위원장 마 승 진 (인)

심사위원 허 재 영 (인)

2024년 2월

목 차

국문초록

제1장 서 론 ····· 1

제2장 재료 및 방법 ····· 3

2.1. 실험 재료 ····· 3

2.2. 원료별 필러의 제조 방법 ····· 3

2.2.1 NCC의 제조 방법 ····· 3

2.2.2 CuONP의 제조 방법 ····· 3

2.2.3 ZnONP의 제조 방법 ····· 4

2.2.4 ZBS의 제조 방법 ····· 4

2.2.5 CaFe-LDH의 제조 방법 ····· 4

2.2.6 필러의 XRD 분석 ····· 5

2.3. PBAT 복합필름 제조 방법 ····· 5

2.4. PBAT 복합필름의 특성평가 ····· 5

2.4.1 PBAT 복합필름의 광 투과도 ····· 5

2.4.2 PBAT/CuONP 복합필름의 XRD 분석 ····· 5

2.4.3 PBAT/CuONP 복합필름의 SEM 분석 ····· 6

2.4.4 PBAT/CuONP 복합필름의 FTIR 분석 ····· 6

2.4.5 PBAT/CuONP 복합필름의 색도 및 수증기 투과도 ····· 6

2.4.6 PBAT/CuONP 복합필름의 두께 및 기계적 특성 ····· 7

2.5. PBAT 복합 필름의 적용성 평가 ····· 7

2.6. 감자의 표면색 변화 ····· 8

2.7. 통계처리 ····· 8

제3장 결과 및 고찰 ····· 9
3.1. 첨가된 필러의 XRD 분석 결과 ····· 9
3.2. PBAT 복합필름의 광 투과도 측정 결과 ····· 11
3.3. PBAT/CuONP 복합필름의 XRD 분석 결과 ····· 13
3.4. PBAT/CuONP 복합필름의 SEM 분석 결과 ····· 15
3.5. PBAT/CuONP 복합필름의 FTIR 분석 결과 ····· 17
3.6. PBAT/CuONP 복합필름의 색도 및 수증기 투과도 측정 결과 ·· 19
3.7. PBAT/CuONP 복합필름의 두께 및 기계적 특성 분석 결과 ····· 21
3.8. PBAT/CuONP 복합필름의 적용성 평가 결과 ····· 23

제4장 결 론 ····· 26

참고문헌 ····· 27

감자의 녹변 억제를 위한
친환경 포장재 개발 및 특성평가

김찬형, 황승일, 박미소

목포대학교 공과대학 식품공학과

(지도교수 : 허 재 영)

(초록)

감자에서 발생하는 녹변 현상은 감자가 빛에 노출될 때 표면이 녹색으로 변하면서 품질과 가치를 크게 저하시킨다. 이러한 녹변을 방지하기 위해 광차단 포장의 사용이 필요합니다. 본 연구에서는 다양한 유기 및 무기 필러가 혼합된 Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) 블렌드 필름을 용매 캐스팅법으로 제작하였습니다. 필러의 첨가는 필름의 표면 색상과 투과도에 영향을 미쳤으며, 이 중 PBAT/CuONP 복합 필름이 UV 및 가시광선 차단 특성에서 가장 우수한 성능을 보였습니다. 시판 HDPE 필름(현재 감자 포장에 사용), 순수 PBAT 필름, 그리고 PBAT/CuONP 복합 필름으로 각각 포장한 3개의 감자 품종을 PPFD 6.8 형광등 아래 6일간 보관하면서 저장성을 평가하였습니다. 보관 후의 감자들은 품종에 상관없이 보관 전보다 Hunter L값과 a값이 감소했습니다. 하지만 감자의 표면색 변화를 나타내는 총 색차(ΔE)는 품종과 포장재에 따라 유의미한 차이를 보였습니다. 이 연구 결과를 통하여 감자의 녹변 방지와 품질 유지에 대한 새로운 포장 방법을 제시할 수 있다.

제1장 서 론

감자(*Solanum tuberosum L.*)는 유엔식량농업기구(FAO)에 따르면 쌀, 밀, 옥수수에 이어 세계에서 네 번째로 많이 생산되는 작물이며 연간 약 3.7억 톤이 생산되고 있다. 감자는 탄수화물이 풍부할 뿐만 아니라 단백질과 비타민의 좋은 공급원이며, 다양한 생리활성 기능을 가지고 있다. 특히 감자의 클로로겐산과 같은 페놀 성분은 암 및 심장병 예방에 도움을 줄 수 있다. 이러한 이유로 감자는 전 세계적으로 널리 재배되고 다양하게 요리되어 소비된다(1). 미국에서 1975년에 도입된 '수미'와 같은 우수한 가공용 품종부터 2000년대 들어 민간이나 대학에서 육성한 품종들이 증가하고 있다. 특히 감자칩 가공업체에서 육성한 '두백'은 많이 재배되고 있으며, 농업인들 사이에서도 감자 품종 육성이 증가하는 추세이다. 2007년에는 수입에 의존하던 가을철 칩가공용 원료감자의 국내생산을 목표로 '은선' 등의 품종이 육성되어 왔다.

감자는 일반적으로 특별한 보호 장치 없이 보관되며 보관 및 유통 과정 중에 종종 빛에 노출된다. 이때 빛을 받으면 감자의 표면이 녹색으로 변하는 녹색화 현상이 발생한다. 이 현상은 감자의 가치를 크게 떨어뜨리는데, 녹색화와 함께 총 글리코알칼로이드(TGA) 농도가 증가하여 쓴맛, 구토, 현기증, 심한 경우 호흡곤란을 유발한다(2,3). TGA의 주요 성분은 α-chaconine과 α-solanine이며, 이 두 성분이 전체의 95%를 차지하며 α-chaconine이 α-solanine보다 높은 비율로 존재하고 더 강한 독성을 가진다(4). 과다 섭취 시 중추신경계 기능 저하로 인한 사망 위험이 있어 TGA 함량과 섭취량을 20 mg/100gFW 이하로 유지하는 것이 권장된다(3). 따라서 감자의 녹색화 방지는 손실을 줄이고 건강 위험을 감소시키는 데 필수적이다. 감자의 녹색화는 빛에 의해 발생하기 때문에 광차단 기능을 가진 포장재 사용은 보관 중 녹화를 방지할 수 있다.

상업적으로 폴리프로필렌(PP) 또는 폴리에틸렌(PE) 필름은 감자 포장에 널리 사용되지만, 매립, 미세플라스틱 문제, 소각 시 발생하는 대기오염물질, 온실가스 배출 등 환경오염을 초래한다. 이에 따라 전 세계적으로 난분해성 플라스틱의 대체소재 개발이 필요하다. Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)는

완전 생분해성, 열가소성, 낮은 수증기 투과성, 높은 유연성, 우수한 가공성으로 인해 퇴비 봉투 및 농업 멀칭 필름, 생분해성 포장재 등에 사용될 유망한 소재로 보고되었다(5).

활성 포장을 만들기 위한 필러로 유기물질과 무기물질의 사용이 보고되었다. 유기물질로는 Microcrystalline cellulose(MCC) 및 Nanocrystalline cellulose (NCC)가 사용되며, 이들은 생분해성과 광차단 기능을 가지고 있다. 셀룰로스 나노입자는 높은 표면적, 독특한 형태, 낮은 밀도, 우수한 기계적 강도를 가진다(6). 재생 가능한 폴리머 매트릭스에 NCC를 첨가하면 기계적 특성을 향상시킬 수 있으며, 저비용, 저중량, 풍부한 원료의 생분해성 재료를 얻을 수 있다(7). 무기물질로는 Copper oxide nanoparticle(CuONP), Zinc oxide nanoparticle (ZnONP), Zinc Basic Salt(ZBS), CaFe-layered double hydroxide (CaFe-LDH) 등이 사용되며, 이들은 생분해성과 광차단 기능뿐만 아니라 항균 효과도 가진다. 이는 식품의 안전과 저장 수명을 향상시키는 데 사용된다. 특히 ZnONP, CuONP와 같은 금속 나노입자는 그들의 독특한 화학적, 물리적, 광학적, 항균 특성으로 인해 제약, 바이오의학, 화장품, 식품 포장산업 등 다양한 분야에 적용되고 있다(8).

현재 PBAT와 광차단 물질을 이용한 복합필름 연구는 활발하지만, PBAT 활성 필름으로 감자의 녹변을 억제하는 연구는 아직 충분하지 않다. 따라서 본 연구는 감자의 녹변을 억제하는 광차단 기능을 가진 복합필름 개발을 목표로 한다. 광차단능을 갖춘 유기물 또는 무기물 필러를 첨가하여 PBAT 복합필름을 제작하였으며, 이 필름의 광 투과성, 기계적 특성, 열적 특성, 표면 형태, 분광학 특성, 수증기 투과도(WVP) 등을 평가하였다. 복합필름의 녹변 억제 효과를 평가하기 위해 수미, 두백, 은선 등 3가지 감자 품종을 사용하여 적용성 평가를 진행하였다. 이 연구를 통해 감자 포장산업에 새로운 생분해성 및 광차단 소재를 제공함으로써 환경친화적이고 경제적인 솔루션을 제시하고자 한다.

제2장 재료 및 방법

2.1 실험 재료

Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) (Ecoflex F Blend C1200, 밀도 1.26 g/cm3)는 BASF Company(Seoul, Korea)에서 구매하였으며, 사용 전 60°C에서 24시간 동안 건조시킨 후 사용하였다. Chloroform (HCl3, GR, 순도 99.5%)과 Copper(II) nitrate trihydrate (EP, 순도 99%), Zinc nitrate hexahydrate (EP, 순도 98%)는 대정화금(Siheung, Korea)에서 구입하여 사용하였다. Microcrystalline cellulose(MCC) (Avicel® PH-101, 입자 크기 약 50μm)는 sigma-aldrich korea(Seoul, Korea)에서 구매하여 사용하였다. 감자는 대형마트(HomePlus, Seoul, Korea)에서 구입하였고, 수미, 두백, 은선 등 3개의 품종을 사용하였다.

2.2 원료별 필러의 제조 방법

2.2.1 NCC의 제조 방법

NCC는 MCC로부터 산가수분해를 통해 제조되었다(9). MCC 1 g을 45°C에서 10 mL의 황산(55%, v/v)을 첨가하여 30분간 가수분해하였다. 산가수분해 후에는 연속적인 원심분리(4000 rpm, 각 단계마다 30분)를 통해 산성 상등액을 제거하고 중성 pH가 될 때까지 증류수를 사용한 투석을 진행하였다. 마지막으로, 얻어진 현탁액을 동결건조하여 물을 제거하고 생성된 샘플을 NCC로 명명하였다.

2.2.2 CuONP의 제조 방법

CuONP의 합성은 이전 연구를 약간 변형하여 수행하였다(10). 34.96 g의 Copper-nitrate를 1000 mL의 증류수에 녹이고 70°C에서 30분간 교반하며 용해시켰다. 이 용액에 5 M 수산화나트륨 용액 약 60 mL를 첨가하여 pH 6.7에 맞춘 뒤, 70°C에서 2시간 동안 가열하였다. 짙은 갈색의 침전물은 CuONPs의 형성을 나타내며, 3500 rpm에서 5분간 원심분리하여 모은 후 증류수로 3회, 에탄올로 2회 세척한 후 70°C에서 6시간 동안 드라이 오븐에서 건조하였다.

2.2.3 ZnONP의 제조 방법

ZnONP의 합성도 이전 연구를 약간 변형하여 진행하였다(11). 100mM의 Zinc source를 1L로 희석하고 70°C에서 가열한 다음 pH 8에 도달할 때까지 1M KOH 용액을 첨가하며 30분간 교반하였다. 흰색 침전물은 원심분리 후 증류수로 5회, 에탄올로 2회 세척하고 150°C에서 24시간 동안 드라이 오븐에서 건조하였다.

2.2.4 ZBS의 제조 방법

ZBS의 합성 역시 이전 연구를 약간 변형하여 수행하였다(11). Zinc nitrate가 용해된 혼합물을 70°C에서 교반하며 1M NaOH 용액을 천천히 첨가하여 pH 7에 도달하게 하였다. 흰색 침전물은 원심분리 후 증류수로 3회, 에탄올로 2회 세척하고 150°C에서 24시간 동안 드라이 오븐에서 건조하였다.

2.2.5 CaFe-LDH의 제조 방법

CaFe-LDH의 합성은 이전 연구를 바탕으로 약간 변형하여 진행하였다. Ca^{2+}:Fe^{3+} 비율을 3:1로 맞추고 3M NaOH 용액을 천천히 첨가하여 pH 13까지 적정한 뒤, 생성된 황색 침전물을 여과하여 과량의 에탄올로 세척한 후 건조하였다.

2.2.6 필러의 XRD 분석

필러의 XRD 분석은 다목적 X-레이 회절계를 사용하여 Cu 방사선(λ=1.54Å), 40kV, 20mA 조건에서 2Θ=5~80°(스캐닝 속도 1°/min) 범위에서 측정하였다. d-spacing 값은 Bragg의 방정식(λ=2d sinΘ)을 사용하여 계산하였다.

2.3 PBAT 복합필름의 제조 방법

드라이 오븐을 이용해 PBAT 수지를 60°C에서 24시간 이상 건조한 후, 용매 캐스팅 방법으로 복합필름을 제작하였다. PBAT 4 g에 $CHCl_3$ 80 mL를 첨가하여 48시간 동안 교반한 후, 필러(MCC, NCC, CuONP, ZnONP, ZBS, CaFe) 0.08 g을 넣고 호모게나이저로 혼합하였다. 혼합물을 테프론 테이프로 코팅된 유리판에 캐스팅한 후 상온에서 48시간 건조시키고, 25℃ 상대습도와 50%의 조건에서 항온항습기에 보관하여 사용하였다.

2.4 PBAT 복합필름의 특성평가

2.4.1 PBAT 복합필름의 광 투과도

필름의 광학적 특성은 UV-visible 분광광도계(UV-3600i plus, Shimadzu Corporation, Japan)를 사용하여 측정하였다. 분광광도계의 두 자기 셀 사이에서 자외선 차단 퍼센트를 측정하여 필름의 투과도를 평가하였다. 복합 필름(크기 5 cm × 5 cm)은 200 nm부터 800 nm 범위까지의 투과도를 측정하였다.

2.4.2 PBAT/CuONP 복합필름의 XRD 분석

필름의 XRD 분석은 다목적 X-레이 회절계(Model Empyrean, Malvern

Panalytical Co., Ltd., Netherland)를 이용하여 Cu 방사선(λ=1.54Å), 40kV, 20mA 조건에서 수행하였다. 측정 각도는 2Θ=5~80°(스캐닝 속도 1°/min)였으며, d-spacing 값은 Bragg의 방정식(λ=2d sinΘ)을 따라 계산하였다.

2.4.3 PBAT/CuONP 복합필름의 SEM 분석

필름과 나노입자의 표면 형태는 3 kV 전압 하의 집중 이온 빔 주사 전자 현미경(SEM, Model Regulus 8230, Japan Hitachi Ltd.)을 사용하여 관찰하였다. 필름 샘플은 작은 직사각형 조각으로 잘라 SEM 샘플 홀더에 부착하였다. 이후 스퍼터 코터를 사용하여 백금의 얇은 층으로 코팅하고 다양한 배율에서 관찰하였다.

2.4.4 PBAT/CuONP 복합필름의 FTIR 분석

필름(크기 2.5 cm x 3 cm)의 FTIR 분석은 Fourier transform-Infrared 분광광도계(Model Perkin Elmer, Frontier, USA)를 사용하여 4000~500 cm^{-1} 분광 범위 내에서 수행하였다.

2.4.5 PBAT/CuONP 복합필름의 색도 및 수증기 투과도

필름의 표면 색상은 색도계(Model CR-400 Chromameter, Konica Minolta, Inc., Japan)를 사용하여 측정되었으며, 대조군으로는 흰색 플레이트(Lo = 95.76, ao = -0.38, bo = 2.94)를 사용하였다. 필름의 색상 매개변수는 L, a, b 값을 기준으로 Hunter 색상 척도를 사용하여 5개 무작위 위치에서 측정되었다. 총 색차(Total Color Difference, ΔE)는 아래 식을 이용하여 계산되었다.

$$\Delta E = [(Lo - L)^2 + (ao - a)^2 + (bo - b)^2]^{0.5}$$

필름의 수증기 투과율(WVP) 측정은 ASTM E96-95 표준 방법을 따라 수행되었다(24). 필름 샘플을 7.5 cm × 7.5 cm 크기의 정사각형 조각으로 자르고 18 mL의 증류수가 들어 있는 측정 유닛(높이 2.5 cm × 직경 6.8 cm) 상단에 장착하여 밀봉하였다. 이후 25℃ 및 50% 상대 습도로 조절된 항온 습도 챔버에 넣고 1시간 간격으로 총 8회에 걸쳐 각 컵의 무게를 측정하였다. 수증기 투과율(WVP)은 다음 식에 따라 계산되었다:

WVP = (WVTR × L)/Δp,

여기서 WVTR은 막을 통한 수증기 투과율(g/m2s), L은 필름의 두께(m), Δp는 막을 통한 수증기 압력차(Pa)이다.

2.4.6 PBAT/CuONP 복합필름의 두께 및 기계적 특성

필름의 두께는 디지털 마이크로미터(Model MDE-25M, Mitutoyo Ltd., Japan)를 사용하여 각 필름별 5개 지점에서 측정하여 평균값으로 나타냈다. 인장강도(TS), 파단신율(EB), 탄성계수(EM)와 같은 기계적 특성은 Instron Universal Testing Machine(Model 5565, Instron Engineering Corporation, Canton, MA, 미국)을 사용하여 ASTM D882-88 표준에 따라 측정되었다. 필름 샘플은 2.5 cm × 15 cm 스트립으로 절단하여 사용하였다. TS(MPa)와 EB(%)는 다음과 같이 계산되었다:

TS = F/A,

EB = [(Ef − E0)/E0] × 100,

여기서 F는 최대 인장력(N), A는 필름 샘플의 단면적(m2), Ef는 필름 파단 연신율, E0는 샘플 초기 길이이다. EM(MPa)은 탄성 변형 영역의 응력-변형 곡선의 기울기로부터 결정되었다.

2.5 PBAT 복합필름의 적용성 평가

제조된 복합필름의 감자 녹화 억제 효과를 테스트하기 위해 품종별 감자 포장

테스트를 수행하였다. 실험에는 수미, 은선, 두백 등 3개 품종의 감자를 사용하였다. 감자는 수돗물로 세척한 후 상온에서 1시간 건조시켜 표면 수분을 제거하였다. PBAT 복합필름으로 제작된 파우치 백(크기 27 cm × 23 cm)에 감자 3개를 담아 열 밀봉하였다. 포장되지 않은 감자와 HDPE 필름으로 포장된 감자도 대조군으로 사용하였다. 모든 포장 샘플은 PPFD 6.8 ($\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)의 형광등 아래 보관하였다.

2.6 감자의 표면색 변화

감자의 표면색은 색도계(Model CR-400 Chromameter, Konica Minolta Inc., Japan)를 사용하여 외피를 0.5 mm 제거한 후 5개 지점에서 Hunter color values로 측정하였다. 저장 후 감자의 총 색차(ΔE)는 품종별 감자의 초기 및 최종 Hunter 색 값에 따라 계산되었다.

$$\Delta E = [(L_o - L)^2 + (a_o - a)^2 + (b_o - b)^2]^{0.5}$$

2.7 통계처리

각 특성에 대한 측정은 샘플을 반복 실험 단위로 3회 수행하였으며, 그 결과는 평균값±표준편차로 나타냈다. Window용 SPSS 통계분석 컴퓨터 프로그램을 사용하여 일원 분산분석(One-way analysis of variance, ANOVA)을 수행하였다.

제3장 결과 및 고찰

3.1 첨가된 필러의 XRD 분석

필러로 사용된 나노입자(MCC, NCC, CuONP, ZnONP, ZBS 및 CaFe-LDH)의 XRD 이미지는 Fig 1에 나타나 있다. (a) MCC와 (b) NCC는 유사한 형태의 XRD 피크를 보여주었다(6). 이는 MCC가 산 가수분해 과정을 통해 NCC로 변환되기 때문이다. MCC의 주요 피크는 15.3°, 22.3°, 및 34.4°에 나타났다. 반면, NCC의 피크는 조금 더 날카로워 15.5°, 22.6°, 및 34.6°에서 관찰되었다. (c) CuONP는 (110), (002), (111), (202), (020), (113), (311), 및 (004)의 특정 피크를 나타내었다(15). (d) ZnONP의 주요 피크는 (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), 및 (004)에서 관찰되었다(11). (e) ZBS의 주요 피크는 9.1°, 13.5°, 및 18.3°에서 나타났으며, 이는 이전의 연구 결과와 유사한 피크이다(16). (f) CaFe-LDH의 주요 피크는 (003), (012), (006), (004), (110), (113), (116), 및 (1010)에서 나타났다(12).

이러한 결과는 필러로 사용된 각 나노입자의 결정 구조 및 조성이 XRD 분석을 통해 명확히 확인되었음을 보여준다. 이들 각각의 나노입자가 가진 고유한 피크 패턴은 해당 물질의 특성을 나타내며, 복합 필름의 제조에 있어서 중요한 기초 데이터를 제공한다. 이러한 정보는 복합 필름의 광학적, 기계적, 화학적 특성을 최적화하는 데 중요한 역할을 한다.

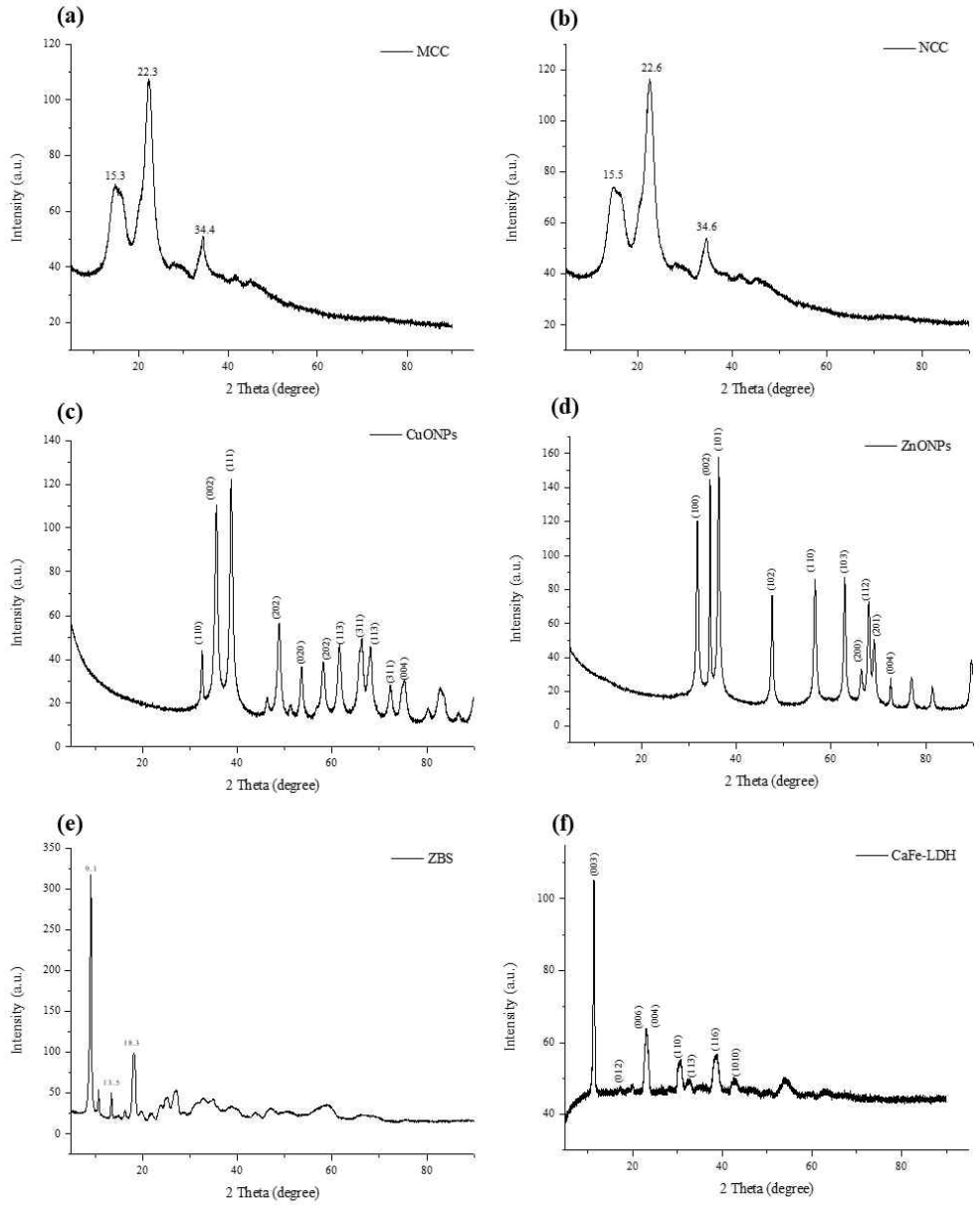


Figure 1. X-ray diffraction(XRD) patterns of (a) MCC, (b) NCC, (c) CuONP, (d) ZnONP, (e) ZBS, and (f) CaFe-LDH.

3.2 PBAT 복합필름의 광 투과도 측정

필러가 첨가된 모든 PBAT 기반 필름은 필러의 특성으로 인해 광 투과도를 효과적으로 차단할 것으로 기대되었다. Tanios 등 (2020)의 연구에 따르면, 감자는 450 nm(파란색) 파장에서 녹변이 가장 많이 발생하고, 420 nm(보라색) 및 530 nm(녹색) 파장에서도 상당한 녹화가 나타났으며, 735 nm(원적색) 파장에서는 가장 낮은 녹화율을 보였다. UV-visible 분광광도계로 PBAT 기반 필름의 광 투과도를 측정했을 때, CuONP를 첨가한 PBAT 복합필름이 600 nm 이하의 파장에서 광 투과도가 낮게 나타났다($p<0.05$). 이는 CuONP가 감자의 녹변을 억제하기에 적합한 PBAT 복합필름의 필러임을 시사한다. PBAT 기반 필름의 광 투과도는 Table 1에 나타나 있다.

이러한 결과는 필러의 종류와 함량이 PBAT 필름의 광 투과도에 큰 영향을 미침을 보여준다. 필러가 첨가된 필름의 광 차단 능력은 특히 감자와 같은 농산물의 저장과 유통 과정에서 중요한 역할을 할 수 있다. 감자의 녹변을 최소화하려면 특정 파장의 광선 차단이 필수적이며, 이 연구에서는 CuONP가 이러한 요구사항을 충족하는 효과적인 필러임을 확인할 수 있다.

Table 1. UV-visible light transmittance spectra of PBAT-based composite films.

	250 nm	300 nm	350 nm	400 nm	450 nm	500 nm	550 nm	600 nm	650 nm	700 nm	750 nm	800 nm
Neat PBAT	1.30 ± 1.23^{b}	0.62 ± 1.10^{a}	1.65 ± 1.77^{ab}	1.28 ± 1.08^{b}	1.96 ± 0.68^{bc}	2.93 ± 0.97^{b}	3.78 ± 0.77^{b}	5.33 ± 0.78^{ab}	6.60 ± 0.97^{ab}	9.39 ± 1.60^{cd}	11.27 ± 3.92^{ab}	13.64 ± 3.40^{bc}
PBAT/ CaFe	0.69 ± 0.80^{ab}	0.87 ± 1.11^{ab}	1.22 ± 1.73^{ab}	1.17 ± 1.11^{b}	2.31 ± 0.98^{bc}	3.22 ± 1.17^{bc}	4.51 ± 1.46^{bc}	6.26 ± 1.63^{bc}	8.31 ± 2.07^{cd}	10.40 ± 2.71^{d}	14.19 ± 4.36^{d}	16.25 ± 4.22^{cd}
PBAT/ ZBS	0.92 ± 1.01^{ab}	0.67 ± 1.22^{ab}	2.19 ± 2.10^{b}	1.77 ± 1.19^{b}	2.57 ± 1.68^{c}	3.38 ± 2.05^{bc}	4.37 ± 2.27^{bc}	5.55 ± 2.68^{ab}	7.31 ± 2.98^{bc}	7.86 ± 4.03^{ab}	10.98 ± 5.67^{ab}	12.65 ± 5.49^{ab}
PBAT/ CuO	0.50 ± 0.62^{a}	0.70 ± 0.86^{ab}	0.62 ± 0.93^{a}	0.34 ± 0.48^{a}	0.82 ± 0.61^{a}	1.59 ± 1.25^{a}	2.78 ± 1.72^{a}	4.57 ± 2.58^{a}	6.76 ± 3.35^{ab}	9.18 ± 4.01^{cd}	12.97 ± 5.69^{bc}	15.87 ± 5.75^{cd}
PBAT/ ZnO	0.60 ± 0.96^{a}	1.43 ± 1.63^{b}	1.30 ± 1.65^{ab}	1.22 ± 1.00^{b}	1.79 ± 1.08^{b}	3.19 ± 0.92^{bc}	4.42 ± 1.26^{bc}	6.19 ± 1.57^{bc}	8.33 ± 1.32^{cd}	10.64 ± 3.09^{d}	12.86 ± 4.59^{bc}	15.26 ± 4.45^{bcd}
PBAT/ MCC	0.97 ± 1.21^{ab}	0.83 ± 1.22^{ab}	2.17 ± 2.06^{b}	1.57 ± 1.31^{b}	2.11 ± 1.08^{bc}	2.79 ± 1.58^{b}	3.80 ± 1.61^{b}	4.70 ± 1.86^{a}	5.83 ± 2.45^{a}	7.24 ± 2.77^{a}	8.95 ± 4.92^{a}	10.52 ± 4.42^{a}
PBAT/ NCC	0.70 ± 0.93^{ab}	0.98 ± 1.22^{ab}	1.66 ± 1.94^{ab}	1.65 ± 0.91^{b}	2.49 ± 0.76^{c}	3.80 ± 0.84^{c}	5.13 ± 0.95^{c}	7.11 ± 1.10^{d}	9.24 ± 1.39^{d}	10.97 ± 1.81^{d}	14.87 ± 3.39^{d}	17.14 ± 2.94^{d}

Results are presented as means ± standard deviation. Values with the different superscript letters in the same column indicate that they are statistically different ($p < 0.05$).

3.3 PBAT/CuONP 복합필름의 XRD 분석

XRD(X-레이 회절)는 X-선을 시료에 조사할 때, 시료 내의 결정상이 Bragg 법칙에 따라 특정 각도에서 X-선을 회절시키고, 이때 검출되는 X-선의 각도와 강도를 통해 해당 결정상을 특정하는 고유한 패턴을 분석할 수 있다. Figure 2는 CuONP, PBAT 필름, PBAT/CuONP 복합 필름의 순서로 XRD 패턴을 나타낸다. 합성 필름의 피크가 나노입자의 피크를 따라가면, 그 필름에 나노입자가 존재한다는 것을 의미한다. 30~40°에서 PBAT/CuONP 복합 필름이 미세하지만 나노입자의 피크를 따라가는 것을 관찰할 수 있다. 이는 CuONP의 낮은 함량으로 인한 결과로 해석된다.

이러한 결과는 PBAT/CuONP 복합 필름 내에 CuONP 나노입자가 효과적으로 포함되어 있음을 나타낸다. CuONP의 피크가 PBAT 필름 내에서 뚜렷하게 나타나지 않는 것은 나노입자가 필름 내에 균일하게 분산되어 있거나, 함량이 상대적으로 낮기 때문일 수 있다. 이러한 분석은 나노입자의 분포와 농도가 복합 필름의 특성에 어떻게 영향을 미치는지 이해하는 데 중요하다.

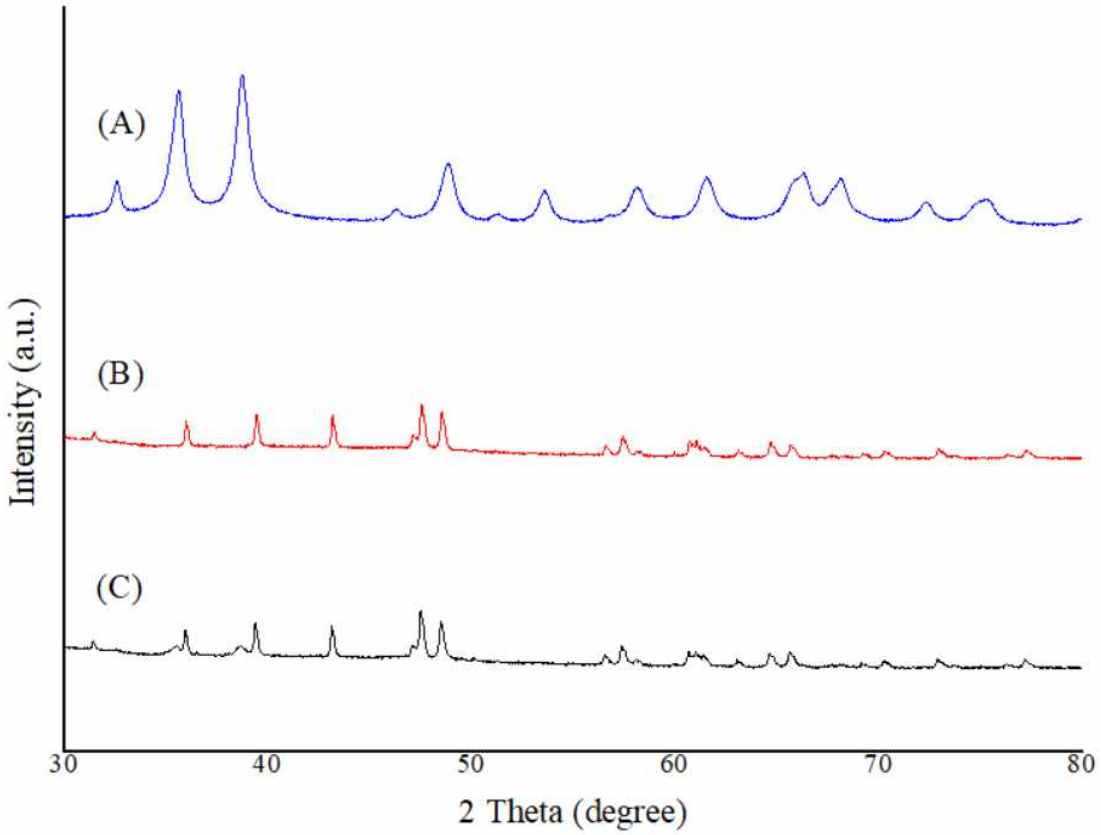


Figure 2. X-ray diffraction (XRD) patterns of PBAT-based composite films. (A) CuONP, (B) PBAT film (C) PBAT/CuONP composite film

3.4 PBAT/CuONP 복합필름의 SEM 분석

SEM(주사 전자 현미경)을 사용하여 관찰한 CuONP, PBAT 필름, PBAT /CuONP 복합필름의 표면 형태는 Figure 2에 나타나 있다. CuONP는 주로 타원형 막대 모양의 형태를 보였다. 또한, PBAT 필름 매트릭스 내에서 대부분의 CuONP가 고르게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 관찰은 CuONP의 형태와 크기가 PBAT 필름에 효과적으로 통합되었음을 보여준다. CuONP의 고른 분산은 필름의 균일한 물성과 성능을 보장하는 데 중요하다. 특히, 나노입자의 분산 상태는 필름의 광학적 특성과 기계적 강도에 영향을 미칠 수 있으므로, 고르게 분산된 나노입자는 복합 필름의 기능성을 높이는 데 기여한다.

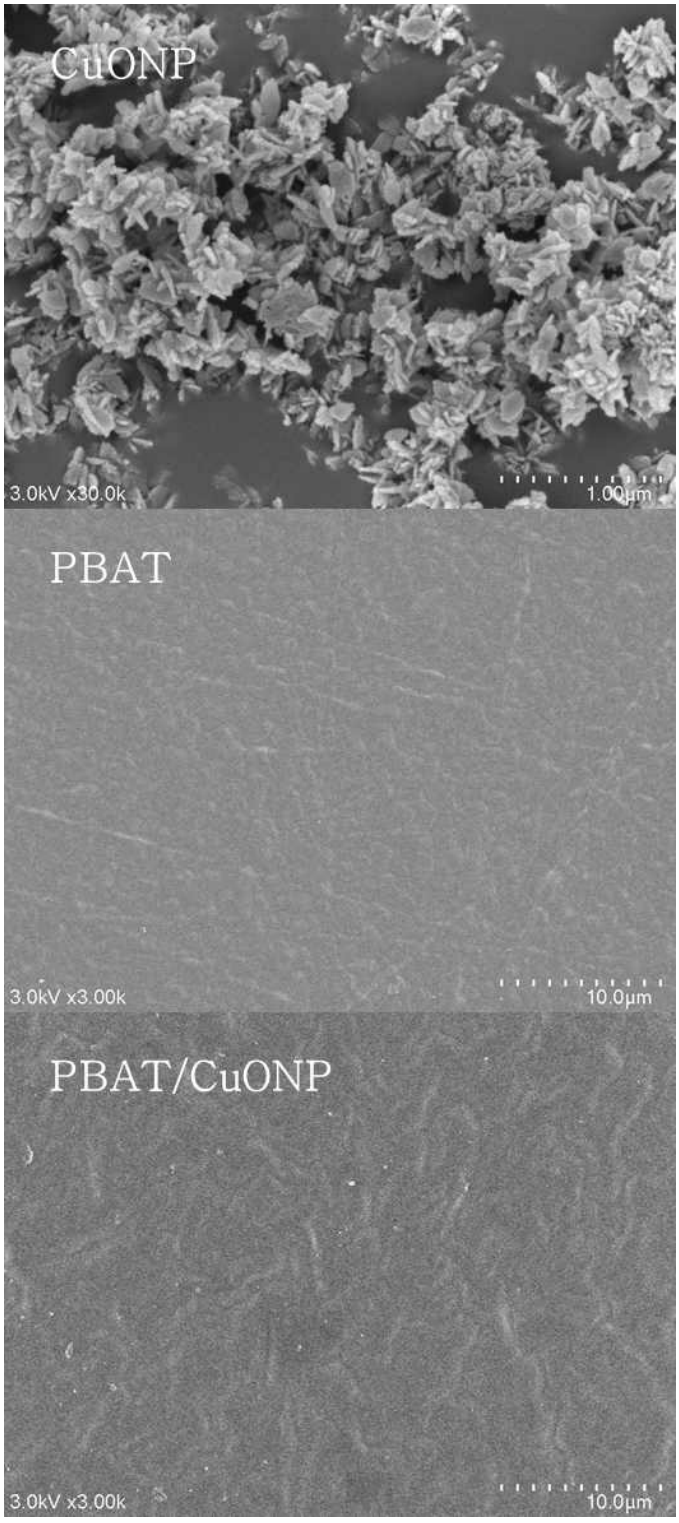


Figure 3. Scanning electron microscopy (SEM) images of PBAT-based films.

3.5 PBAT/CuONP 복합필름의 FTIR 분석

PBAT와 CuONP 사이의 상호작용을 연구하기 위해, PBAT 기반 필름의 FTIR(Fourier-transform infrared spectroscopy) 분석을 수행하였고, 그 결과는 Figure 3에 나타나 있다. PBAT 필름에서 관찰된 2956 cm^{-1}의 피크는 CH2의 비대칭 신축 진동을 나타내며, 1716 cm^{-1}의 피크는 에스테르 결합의 C-O 신축 진동을 표시한다. 또한, 1409 cm^{-1}의 피크는 trans-CH2-굽힘 진동을, 1267 cm^{-1}와 1101 cm^{-1}의 피크는 C-O의 대칭 신축 진동을 나타낸다. 726 cm-1에서의 피크는 CH-굽힘 진동 흡수를 나타낸다(13).

PBAT 필름과 PBAT/CuONP 복합 필름의 피크 위치는 블렌딩 후에도 변함이 없었다. 이 결과는 PBAT와 CuONP 간에 화학적 상호 작용이 없음을 시사한다. 이러한 결과는 두 물질이 단순히 물리적으로 혼합되었을 뿐, 새로운 화학적 결합이 형성되지 않았음을 나타낸다. 이는 복합 필름 내에서 CuONP가 PBAT 매트릭스 내에 안정적으로 분산되어 있으나, 서로 간의 화학적 반응은 일어나지 않음을 의미한다.

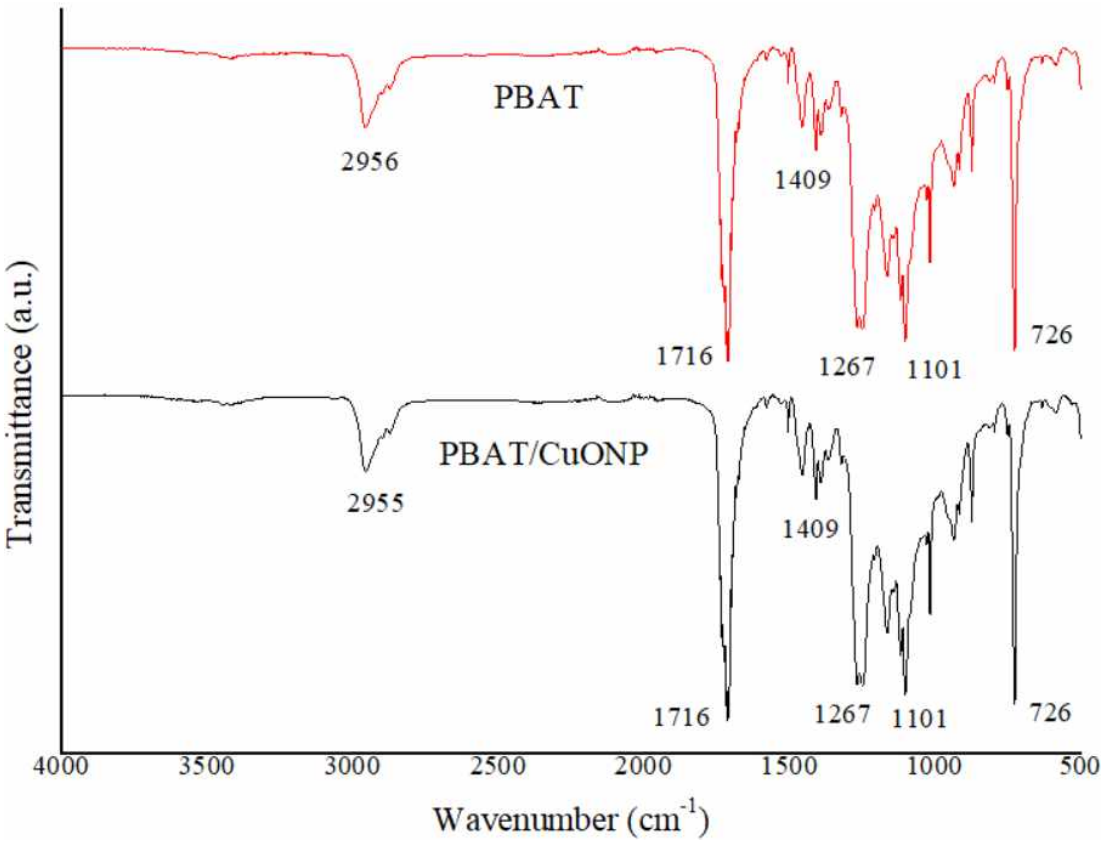


Figure 4. Fourier transform infrared (FTIR) spectra of PBAT-based composite films.

3.6 PBAT/CuONP 복합필름의 색도 및 수증기 투과도 측정

육안으로 관찰했을 때, 순수 PBAT 필름은 흰색의 밝고 투명한 외관을 띠지만, CuONP를 첨가한 복합 필름은 단 2%의 첨가량에도 불구하고 연한 갈색의 색상을 나타낸다. Table 2의 결과에 따르면, PBAT/CuONP 복합 필름은 순수 PBAT 필름에 비해 L값(명도)이 크게 감소했으며, 녹색도-적색도를 나타내는 a값과 청색도-황색도를 나타내는 b값도 유의하게($p<0.05$) 증가했다. 총 색도 차이를 나타내는 ΔE(총 색차)값은 순수 PBAT 필름에 비해 크게 증가하여, 적은 양의 CuONP 첨가가 PBAT 필름의 색상에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

수증기 투과도(water vapor permeability) 측정 결과, 순수 PBAT 필름에 비해 PBAT/CuONP 복합 필름이 약간 높은 수준을 나타냈으나 이 차이는 통계적으로 유의하지 않았다($p>0.05$). 이는 CuONP의 첨가가 수증기 투과도에 큰 영향을 주지 않음을 시사한다. 비슷한 결과는 CuS-NP를 첨가한 필름에서도 관찰되었다(18). 이러한 결과는 CuONP가 필름의 기본적인 투과도 특성에 크게 영향을 미치지 않음을 나타낸다.

Table 2. Apparent color and water vapor permeability of PBAT-based composite films.

PBAT-based films	L (명도)	a (녹색도)	b (황색도)	ΔE (색차)	WVP (×10-11g·m/m2·Pa·s)
Neat PBAT	94.61 ± 0.19[a]	-0.75 ± 0.02[b]	3.64 ± 0.07[b]	0.69 ± 0.04[b]	5.50 ± 0.13[a]
PBAT/ CuONP	36.89 ± 0.63[b]	7.41 ± 0.32[a]	12.64 ± 0.98[a]	58.93 ± 0.65[a]	5.83 ± 0.25[a]

Results are presented as means ± standard deviation. Values with the different superscript letters in the same column indicate that they are statistically different ($p < 0.05$).

3.7 PBAT/CuONP 복합필름의 두께 및 기계적 특성 분석

순수 PBAT 필름 및 PBAT/CuONP 복합필름의 두께와 인장강도(TS), 파단신율(E), 탄성계수(EM) 등의 기계적 특성은 Table 3에 나타나 있다. PBAT/CuONP 복합필름의 두께는 순수 PBAT 필름에 비해 약간 증가했는데 ($p<0.05$), 이는 복합필름의 고형분 함량이 증가한 결과이다(19).

순수 PBAT 필름과 PBAT/CuONP 복합필름은 각각 12.14 MPa과 10.86 MPa의 인장강도(TS)를 가지며, 이는 기계적으로 약한 막을 형성한다는 것을 나타낸다. 탄성계수(EM)에 의해 결정된 PBAT 기반 필름의 강성은 인장강도(TS)와 유사한 경향을 보인다. 반면, 순수 PBAT 필름과 PBAT/CuONP 복합필름의 파단신율(E)은 각각 375.29%와 340.88%로, 참고 논문에서 언급된 PBAT에 비해 높게 나타나며, 이는 PBAT 기반 필름이 높은 유연성을 가지고 있음을 의미한다(13).

이러한 결과는 CuONP를 첨가한 복합 필름이 순수 PBAT 필름에 비해 두께와 일부 기계적 특성에서 차이를 보임을 시사한다. 두께 증가는 나노입자의 첨가에 의한 것으로 볼 수 있으며, 이러한 물리적 변화가 필름의 사용성에 어떠한 영향을 미칠지 추가적인 연구가 필요하다. 인장강도와 탄성계수의 감소는 복합 필름의 구조적 변화를 나타내며, 파단신율의 증가는 복합 필름의 유연성 향상을 나타낸다.

Table 3. Thickness, tensile properties of PBAT-based composite films.

PBAT-based films	Thickness (μm)	TS (MPa)	E(%)	EM (MPa)
Neat PBAT	53.1 ± 1.22[b]	12.14 ± 0.30[a]	375.29 ± 2.91[a]	86.95 ± 3.15[a]
PBAT /CuONP	56.4 ± 2.43[a]	10.86 ± 1.01[a]	340.88 ± 94.88[a]	81.2 ± 1.25[b]

Results are presented as means ± standard deviation. Values with the different superscript letters in the same column indicate that they are statistically different ($p < 0.05$).

3.8 PBAT/CuONP 복합필름의 적용성 평가

PBAT/CuONP 복합필름의 광 차단 특성 평가를 위해 수미, 은선, 두백 등 3개의 감자 품종을 이 필름으로 포장하여 감자 표면 색상의 변화를 측정하였다. 품종별 감자는 HDPE 및 PBAT 필름, PBAT/CuONP 복합 필름으로 만든 파우치로 포장되었으며, 포장되지 않은 감자는 비교 대상으로 사용되었다. 포장된 감자는 6.8 PPFD의 형광등 아래에서 6일간 보관되었다.

6일 후 감자의 표면 색상 변화 결과는 Table 4에 나타나 있다. 6일간 형광등에 노출된 모든 감자에서 Hunter L값(명도)과 a값(녹색-적색도)은 크게 감소한 반면, b값(황색-청색도)은 증가하는 경향을 보였다. 감자 표면 색의 변화는 포장 여부, 포장 필름의 종류, 그리고 감자의 품종에 따라 달랐다. HDPE 필름으로 포장한 감자의 표면 색상은 포장하지 않은 감자와 큰 차이가 없었지만, PBAT 필름과 PBAT/CuONP 복합 필름으로 포장한 감자는 포장하지 않은 감자에 비해 뚜렷한 색상 차이를 보였다($p<0.05$). 특히, PBAT/CuONP 복합 필름으로 포장한 수미 품종의 경우 3일 후 포장하지 않은 감자에 비해 ΔE가 39.82% 낮았고, 은선 품종은 3일과 6일 후 각각 33.33%, 28.37% 낮았으며, 두백 품종은 3일과 6일 후 각각 31.77%, 46.21% 낮았다. 감자 덩이줄기의 녹색화는 420 nm, 450 nm, 530 nm 등의 파장의 조명 아래에서 장기간 노출되어 생성된 엽록소 때문에 발생한다(17). 감자의 녹색화는 표면에 생성된 엽록소로 인해 발생하며, 엽록소의 생성과 함께 글리코알칼로이드의 생성이 이루어져 구토, 피로, 설사 등을 유발할 수 있다. 따라서 감자의 보관 및 유통 과정에서 녹색화를 억제하기 위해 광 투과를 방지할 수 있는 포장 필름의 사용은 감자의 녹색화 및 글리코알칼로이드 형성을 줄이는 데 도움이 될 수 있다. 포장 테스트 결과, PBAT/CuONP 복합 필름은 포장된 감자의 녹변을 효과적으로 억제하는 것으로 나타났는데, 이는 주로 복합 필름의 광 차단 효과 때문이다(13).

Table 4. Surface color of potatoes packaged with PBAT-based films for 6 days.

Varietar	Day	Packaging	L (명도)	a (녹색도)	b (적색도)	ΔE (총 색차)
수미	0	Without film	64.68 ± 1.52^{ab}	-1.24 ± 0.91^{a}	22.54 ± 1.51^{d}	
	3	Without film	59.64 ± 3.44^{d}	-13.08 ± 1.26^{cd}	28.74 ± 1.00^{a}	14.64 ± 1.74^{a}
		HDPE	60.62 ± 3.55^{cd}	-12.62 ± 1.74^{cd}	28.26 ± 1.17^{ab}	13.75 ± 2.38^{ab}
		PBAT	63.46 ± 2.89^{abc}	-11.80 ± 1.53^{c}	28.08 ± 0.89^{ab}	12.27 ± 1.97^{b}
		PBAT /CuONP	64.76 ± 2.09^{ab}	-9.20 ± 1.89^{b}	25.62 ± 1.63^{c}	8.81 ± 2.25^{c}
	6	Without film	58.97 ± 2.27^{d}	-12.08 ± 1.05^{c}	27.01 ± 0.58^{b}	13.04 ± 1.51^{ab}
		HDPE	61.32 ± 3.51^{cd}	-12.49 ± 1.06^{cd}	28.20 ± 0.43^{ab}	13.35 ± 1.72^{ab}
		PBAT	61.99 ± 2.93^{bcd}	-14.05 ± 1.40^{d}	29.26 ± 0.36^{a}	14.91 ± 1.74^{a}
		PBAT /CuONP	65.39 ± 5.09^{a}	-12.1 ± 2.25^{c}	28.68 ± 1.54^{a}	13.40 ± 1.95^{ab}
두백	0	Without film	71.50 ± 2.09^{a}	-4.63 ± 0.33^{a}	21.53 ± 1.84^{e}	
	3	Without film	65.48 ± 4.39^{b}	-9.10 ± 2.40^{cd}	26.95 ± 4.65^{bc}	9.60 ± 4.65^{b}
		HDPE	62.10 ± 3.72^{c}	-10.11 ± 1.81^{de}	26.95 ± 1.33^{bc}	12.36 ± 3.69^{a}
		PBAT	65.32 ± 4.03^{b}	-8.75 ± 2.05^{cd}	26.58 ± 1.44^{bc}	9.23 ± 4.19^{bc}
		PBAT /CuONP	67.08 ± 3.72^{b}	-7.01 ± 1.64^{b}	25.11 ± 1.44^{d}	6.55 ± 3.64^{c}
	6	Without film	60.92 ± 2.63^{c}	-11.04 ± 1.55^{e}	27.54 ± 1.44^{ab}	13.85 ± 2.97^{a}
		HDPE	61.48 ± 2.96^{c}	-11.51 ± 1.50^{e}	28.56 ± 1.30^{a}	14.17 ± 2.96^{a}
		PBAT	60.35 ± 3.91^{c}	-10.88 ± 2.41^{e}	27.06 ± 1.98^{bc}	14.06 ± 4.60^{a}
		PBAT /CuONP	67.01 ± 3.46^{b}	-7.90 ± 2.03^{bc}	25.85 ± 2.01^{cd}	7.45 ± 3.70^{bc}
은선	0	Without film	72.15 ± 2.22^{a}	-3.70 ± 0.82^{a}	25.47 ± 1.23^{c}	
	3	Without film	69.56 ± 3.04^{abc}	-7.51 ± 2.53^{b}	25.54 ± 1.83^{c}	6.00 ± 1.79^{bb}
		HDPE	69.55 ± 4.17^{abc}	-7.42 ± 1.69^{b}	25.68 ± 1.23^{c}	5.83 ± 2.73^{bc}
		PBAT	69.39 ± 2.42^{bc}	-6.52 ± 2.42^{b}	24.96 ± 1.91^{cd}	5.01 ± 2.33^{b}

	PBAT /CuONP	71.42 ± 2.07^{ab}	-5.84 ± 1.88^{b}	23.70 ± 1.55^{d}	4.00 ± 1.37^{b}
6	Without film	64.54 ± 3.13^{de}	-11.02 ± 2.02^{c}	27.06 ± 1.22^{ab}	10.89 ± 3.23^{a}
	HDPE	64.06 ± 2.86^{e}	-10.51 ± 2.87^{c}	27.28 ± 1.90^{a}	11.09 ± 3.51^{a}
	PBAT	67.69 ± 3.41^{cd}	-9.30 ± 3.37^{c}	25.85 ± 2.43^{bc}	7.71 ± 4.12^{b}
	PBAT /CuONP	66.35 ± 5.77^{de}	-6.57 ± 2.70^{b}	24.62 ± 1.59^{cd}	7.80 ± 4.84^{b}

Results are presented as means ± standard deviation. Values with the different superscript letters in the same column indicate that they are statistically different ($p < 0.05$).

제4장 결 론

PBAT 및 PBAT/CuONP 복합필름은 용매 캐스팅 방법을 사용하여 제조되었다. PBAT 필름은 높은 유연성을 가진 기계적 특성을 보여주었으며, 투습성이 높아 포장 필름 표면의 김 서림 방지에 효과적이다. CuONP를 첨가함으로써 PBAT 필름의 광 차단 효과가 향상되었으며, 이를 통해 최적화된 포장 솔루션으로 감자 포장 적용성 평가에 활용되었다. 세척된 감자를 사용한 적용성 평가 결과, PBAT 및 PBAT/CuONP 복합필름의 광 차단 능력 덕분에 감자의 녹변을 효과적으로 억제할 수 있었다. PBAT/CuONP 복합필름의 광 차단 특성은 빛에 민감한 다른 과일과 채소의 식품 포장에도 적용 가능성이 높다. 이러한 포장 솔루션은 빛에 의해 품질이 저하될 수 있는 식품의 신선도와 외관을 유지하는 데 기여할 수 있다. 또한, 이러한 포장 방법은 식품의 유통 기간을 연장시키고, 식품의 안정성을 보장하는 데 중요한 역할을 할 수 있다. PBAT/CuONP 복합필름의 이러한 특성은 식품 포장 산업에서의 지속 가능한 포장 솔루션으로서의 잠재력을 지닌다고 할 수 있다.

참고문헌

1. Bang YJ, Shankar S, Rhim JW. Preparation of polypropylene/poly (butylene adipate-co-terephthalate) composite films incorporated with melanin for prevention of greening of potatoes. Packaging Technology and Science 33(10), 433-441 (2020)

2. Grunenfelder L, Hiller LK, Knowles NR. Color indices for the assessment of chlorophyll development and greening of fresh market potatoes. Postharvest Biology and Technology 40(1), 73-81 (2006).

3. Machado RM, Toledo MCF, Garcia LC. Effect of light and temperature on the formation of glycoalkaloids in potato tubers. Food Control 18(5), 503-508 (2007)

4. Kim Y, Kim G, Ji H, Lee Y, Park H, Kwon O, Jeong J. Glycoalkaloids content influenced by tuber parts and storage period in major potato cultivars of Korea. Korean Journal of Breeding Science 46(3), 209-217 (2014)

5. Shankar S, Rhim JW. Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films. LWT-Food Science and Technology 72, 149-156 (2016)

6. Atef M, Rezaei M, Behrooz R. Preparation and characterization agar-based nanocomposite film reinforced by nanocrystalline cellulose. International journal of biological macromolecules 70, 537-544 (2014)

7. Pinheiro IF, Ferreira FV, Souza DHS, Gouveia RF, Lona LMF, Morales AR, Mei LHI. Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals. European Polymer Journal 97, 356-365 (2017)

8. Shankar S, Rhim JW. Facile approach for large-scale production of metal and metal oxide nanoparticles and preparation of antibacterial cotton pads. Carbohydrate Polymers 163, 137-145 (2017)

9. Alves L, Medronho B, Antunes FE, Fernández-García MP, Ventura J, Araújo JP, Lindman B. Unusual extraction and characterization of nanocrystalline cellulose from cellulose derivatives. Journal of Molecular Liquids 210, 106-112 (2015)

10. Lanje AS, Sharma SJ, Pode RB, Ningthoujam RS. Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles. Adv Appl Sci Res 1(2), 36-40 (2010)

11. Debanath MK, Karmakar S. Study of blueshift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low-temperature wet chemical method. Materials Letters 111, 116-119 (2013)

12. Al Jaberi M, Mallet M, Greenwell HC, Abdelmoula M, Ruby C. Using CaFe layered double hydroxide transformation to optimise phosphate removal from waste waters. Applied Clay Science 182, 105281 (2019)

13. Wang LF, Rhim JW, Hong SI. Preparation of poly (lactide)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. LWT-Food Science and

Technology 68, 454-461 (2016)

14. Gennadios A, Weller CL, Gooding CH. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. Journal of food engineering 21(4), 395-409 (1994)

15. Ahamed M, Alhadlaq HA, Khan MM, Karuppiah P, Al-Dhabi NA. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of copper oxide nanoparticles. Journal of Nanomaterials 2014, 17 (2014)

16. Biswick T, Park DH, Shul YG, Hwang SJ, Choy JH. UV Screening of Ferulic Acid–Zinc Basic Salt Nanohybrid with Controlled Release Rate. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 11(1), 413-416 (2011)

17. Tanios S, Eyles A, Corkrey R, Tegg RS, Thangavel T, Wilson CR. Quantifying risk factors associated with light-induced potato tuber greening in retail stores. PloS one 15(9), e0235522 (2020)

18. Roy S, Rhim JW, Jaiswal L. Bioactive agar-based functional composite film incorporated with copper sulfide nanoparticles. Food Hydrocolloids 93, 156-166 (2019)

19. Wang LF, Rhim JW. Preparation and application of agar/alginate/collagen ternary blend functional food packaging films. International Journal of Biological Macromolecules 80, 460-468 (2015)