

카제이나트륨/커피찌꺼기 코팅 기반 이산화염소 방출형 항균 및 항진균 종이 사체 제조 및 특성 분석

강기영¹ · 이우상¹ · 김시현³ · 최해리^{1,2} · 김도완^{1,2,3,4*}

¹국립강릉원주대학교, 생명과학대학, 해양바이오식품학과

²강원대학교, 생명과학대학, 해양융합학과

³강원대학교, 생명과학대학, 식품가공유통학과

⁴강원대학교, 해람제빵연구소

Preparation and Characterization of Chlorine Dioxide-releasing Antimicrobial and Antifungal Paper-based Sachet Coated with Sodium Caseinate and Spent Coffee Grounds

Kiyoung Kang¹, Woosang Lee¹, Sihyun Kim³, Haeri Choi^{1,2}, and Dowan Kim^{1,2,3,4*}

¹Department of Marine Bio Food Science, College of Life Science, Gangneung-Wonju National University, 25457, Republic of Korea

²Department of Marine Convergence Science, College of Life Science, Kangwon National University, 25457, Republic of Korea

³Department of Food Processing & Distribution, College of Life Science, Kangwon National University, 25457, Republic of Korea

⁴Haeram Institute of Bakery Science, Kangwon National University

Abstract Chlorine dioxide (ClO₂) is widely used for the surface sterilization of fresh foods due to its strong oxidative capacity and high solubility. In this study, active sachets capable of releasing ClO₂ were prepared by coating paper with TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl) oxidized spent coffee grounds (TOSCGs) and sodium caseinate (CasNa). The moisture adsorption properties, chemical structure, morphological properties, and water vapor barrier properties were evaluated. The result showed that increasing the TOSCGs content strengthened intermolecular interactions, decreased water vapor permeability and enhanced moisture adsorption capacity under high humidity conditions. Sachet containing sodium chlorite and citric acid showed effective antibacterial and antifungal activity against *E. coli*, *S. aureus*, and *A. niger* under both contact and non-contact conditions, and the effect of inhibiting spoilage and extending storage life was confirmed in actual fresh fruit storage experiments. Therefore, the sachet developed in this study is an eco-friendly active packaging material using food by-products and will be able to contribute to maintaining the quality of fresh food through continuous antibacterial function.

Keywords Chlorine dioxide, Active packaging, Paper based packaging, Antimicrobial and antifungal properties

서 론

최근 기후 위기 대응을 위한 글로벌 환경규제가 강화됨에 따라, 식품포장 산업 내 석유계 플라스틱 포장재 사용을 감소시키기 위한 노력이 가속화되고 있다. 특히 COVID-19

이후 비대면 소비의 급증은 일회용 플라스틱 폐기물 문제를 심화시켰으며, 이에 따라 생분해성 및 재활용성이 우수한 지속 가능한 포장소재 개발에 관한 연구를 가속화하고 있다¹⁾. 식품포장 분야 또한 소비자의 안전성과 편의성 요구에 따라 지속적으로 성장하고 있으며, 특히, 신선식품의 품질유지와 안전성확보를 위한 활성포장소재 (Active packaging material) 개발의 중요성이 강조되고 있다²⁾. 그중 신선과일은 수확 후 호흡 및 증산작용으로 포장재 내 수분을 방출하여 미생물 및 곰팡이증식에 유리한 환경을 조성하고 이는 품질에 부정적인 영향을 미친다^{3,4)}.

*Corresponding Author: Dowan Kim
Department of Marine Convergence Science, College of Life Science, Kangwon National University,
Tel : +82-33-640-2337
E-mail : dowankim@kangwon.ac.kr

이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 살균제 처리 기술이 주목받고 있다. 현재 국내에서는 차아염소산나트륨(NaClO), 이산화염소(ClO_2)와 같은 염소계 살균제 뿐만 아니라 과산화수소(H_2O_2), 과산화초산(CH_3COOOH)과 같은 과산화물계 살균제, 및 오존수(O_3)가 식품용 살균제로 사용되고 있다⁵⁾. 특히 이산화염소는 높은 산화력으로 품질 유지, 유통기한 연장에 효과적이며 트리할로메탄(Trihalomethane, THMs)과 같은 유해 부산물을 형성하지 않고 물에 대한 용해도 및 pH 안전성이 높다는 장점을 가지지만⁶⁻¹⁰⁾, 비점이 낮아 상온에서 쉽게 휘발되어, 장기적이고 지속적인 신선도 유지에 한계가 있다⁸⁾.

이를 보완하기 위해 포장재 내부에서 활성물질을 지속적으로 방출하여 미생물 및 곰팡이의 증식을 억제하는 활성 방출포장시스템(Active releasing packaging system)에 대한 관심이 증가하고 있다¹¹⁻¹²⁾. Lee 등의 연구에서는, PEBAX/PEG-CA복합필름 사체(Sachet)에 아염소산나트륨 분말을 포함하여 이산화염소가 방출되는 시스템을 구현하였다¹³⁾. 그러나, 기존의 사체는 주로 석유계 플라스틱기반 다층필름으로 제조되고 있어 사용 후 폐기시 환경적 부담을 유발시킬 수 있다. 비록 사체는 전체 포장재 시장에서 차지하는 비중은 크지 않지만, 식품부산물 및 천연유래소재를 활용하여 이를 대체할 경우 석유계 플라스틱 사용량을 저감하고 자원순환을 촉진함으로써 지속가능한 포장시스템 구축에 기여할 수 있다¹⁴⁾.

따라서, 본 연구에서는 지속가능한 포장시스템 구축을 위해 종이, 식품부산물인 커피찌꺼기 및 천연고분자인 카제인 나트륨을 활용하여 수분흡착기능을 갖는 코팅지를 제조하고, 이를 활용하여 이산화염소가 지속 방출되는 종이 기반 항균 및 향진균 포장재를 개발하고자 하였다. 종이는 셀룰로오스 기반 천연 고분자 소재로 하이드록시기($-\text{OH}$)를 가지고 있어 생분해성과 기계적 강도가 우수하지만¹⁸⁾, 친수성과 다공성 구조로 인해 외부 오염물질의 침투가 용이하며 접착강도가 낮다는 단점이 있다¹⁵⁻¹⁸⁾. 이를 개선하기 위해 필름성형능력과 기계차단성이 우수한 카제인 나트륨(Sodium caseinate, CasNa)과의 복합화 시도가 되고 있으나, CasNa 역시 높은 친수성과 건조 시 취성으로 인한 물성 저하 문제가 발생한다¹⁷⁻²²⁾. 이에 본 연구에서는 버려지는 자원인 커피찌꺼기(Spent coffee grounds, SCGs)에 주목하였다. SCGs는 셀룰로오스(Cellulose), 헤미셀룰로오스(Hemicellulose), 리그닌(Lignin)과 같은 섬유질과 생리활성 물질이 함유되어 있지만 대부분 폐기된다²³⁾. SCGs 유래 셀룰로오스는 다수의 하이드록실기를 보유하고 있어 다른 고분자와 수소결합을 형성할 수 있으며, 화학적 개질을 통해 CasNa와 상호작용을 향상시킬 수 있다. 또한, 우수한 수분흡착 특성을 나타내어 기능성 포장소재로의 활용가능성이 보고되고 있다²³⁻²⁵⁾. 하지만, SCGs 자체는 포장재로 직접 활용하기 어렵고

수계 코팅제 내 분산성이 제하적이기 때문에 단독으로 포장소재에 적용하기에는 한계가 있다. 따라서, 이러한 한계를 극복하고 코팅소재로서의 활용성을 향상시키기 위해 SCGs의 화학적 개질이 필요하다. 본 연구에서는 SCGs 표면의 하이드록실기($-\text{OH}$)를 선택적으로 카르복실기($-\text{COOH}$)로 전환하여 친수성 및 분산성을 향상시키고, CasNa와의 분자간 상호작용을 개선시키기 위해 TEMPO산화공정을 적용하여 TOSCGs분말(TEMPO oxidized spent coffee grounds)을 제조하고 코팅소재로 활용하였다.

이를 위해, TOSCGs 함량을 달리한 5종의 코팅제를 종이에 코팅하여, 코팅지의 형태학적 특성, 수증기차단성, 표면특성을 분석하였다. 또한, 최적화된 코팅지에 아염소산나트륨과 구연산 분말을 첨가한 뒤 열접착 밀봉하여 종이 기반 이산화염소 방출형 항균 및 향진균 사체를 제조하였다. 제조한 사체의 살균 포장재로서의 적용성을 파악하기 위해 항균 및 향진균 특성을 분석하고, 이를 바탕으로 신선 식품 포장재로서의 실제 적용가능성을 평가하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에서 사용한 재료와 시약은 다음과 같다. 코팅 기재인 원지(base paper)는 평량 80 g/m^2 의 신장지((주)오피아이, 대한민국)를 구입하여 사용하였다. 코팅층 형성을 위한 CasNa는 ES식품원료(대한민국) 제품을 사용하였으며, 식품부산물인 커피찌꺼기는 예가체프를 사용하였다. 커피찌꺼기의 탈지 및 셀룰로오스 추출, TEMPO(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl)산화공정에 사용된 시약은 다음과 같다. 수산화나트륨(0.1 N, 대정화금, 대한민국), 차아염소산나트륨(5%, 대정화금, 대한민국), 무수에탄올(99.9%, 대정화금, 대한민국), TEMPO(시그마알드리치코리아(유), 대한민국), 염산(10%, 대정화금, 대한민국), n-hexane(96%, 대정화금, 대한민국), NaBr(99%, JUNSEI, 일본)를 구입하여 사용하였다. 활성물질로서 아염소산나트륨(대정화금, 대한민국)과 구연산(대정화금, 대한민국) 분말을 구입하여 사용하였다.

2. 방법

2.1. TEMPO산화 커피찌꺼기(TOSCGs) 제조

TOSCGs 제조방법은 탈지와 TEMPO산화의 두 단계로 진행되었다. 40°C , 24시간 동안 열풍건조기(OF-22GW, 제이오텍, 대한민국)에서 열풍건조 한 SCGs 50 g에 n-hexane 125 mL를 혼합하였다. 이후, 자력교반기(JSHS-18D, JSR, 대한민국)를 이용하여 상온(23°C), 300 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 교반된 SCGs는 감압여과법을 이용하여 고형분과 지방 성분을 각각 회수하였다. SCGs 고형분은 에탄올 100 mL와 증류수 100 mL를 사용하여 세척하였고, 40°C ,

Table 1. Compositions used for the preparation of (a) TOSCGs powder and (b) pristine CasNa and CasNa/TOSCGs coated papers.

Sample Code	(a) Compositions (g)					
	SCGs	D.I Water	TEMPO	NaBr	NaClO	Ethanol
TOSCGs	3	100	0.06	0.3	180	30
Sample Code	(b) Compositions (g)					
	CasNa	TOSCGs	D.I Water			
Base paper	0	0	0			
Pristine CasNa	10	0	90			
CasNa/TOSCGs 0.1%	10	0.1	90			
CasNa/TOSCGs 0.3%	10	0.3	90			
CasNa/TOSCGs 0.5%	10	0.5	90			
CasNa/TOSCGs 1.0%	10	1.0	90			
CasNa/TOSCGs 1.5%	10	1.5	90			

24시간 동안 열풍 건조하였다.

탈지된 SCGs는 Table 1 (a)의 조성으로 1 L 삼각플라스크에 SCGs, TEMPO, NaBr 및 D.I Water를 넣어 자력교반기를 이용하여 상온(23°C), 200 rpm으로 20분 동안 교반하였다. 이후 산화제인 NaClO를 넣어 자력교반기를 이용하여 23°C, 400 rpm, 4시간 동안 반응시켰다. 반응 중 pH는 0.1 N NaOH와 10% HCl을 사용하여 10-10.5로 일정하게 유지하였다. 에탄올 30 mL 첨가하여 반응을 종결시킨 후 자력교반기를 이용하여 상온 23°C, 300 rpm으로 10분 동안 교반하였다. 감압여과법을 통해 여과한 후 ethanol 100 mL와 증류수 100 mL를 사용하여 세척한 다음 여과액은 원심분리기(CN/DT5-2B, Beijing era beili centrifuge Co. Ltd., 중국)를 이용하여 4,000 rpm에서 30분간 분리하였다. 최종적으로 회수된 TOSCGs는 열풍건조기에 40°C, 24시간 동안 열풍건조하여 사용하였다.

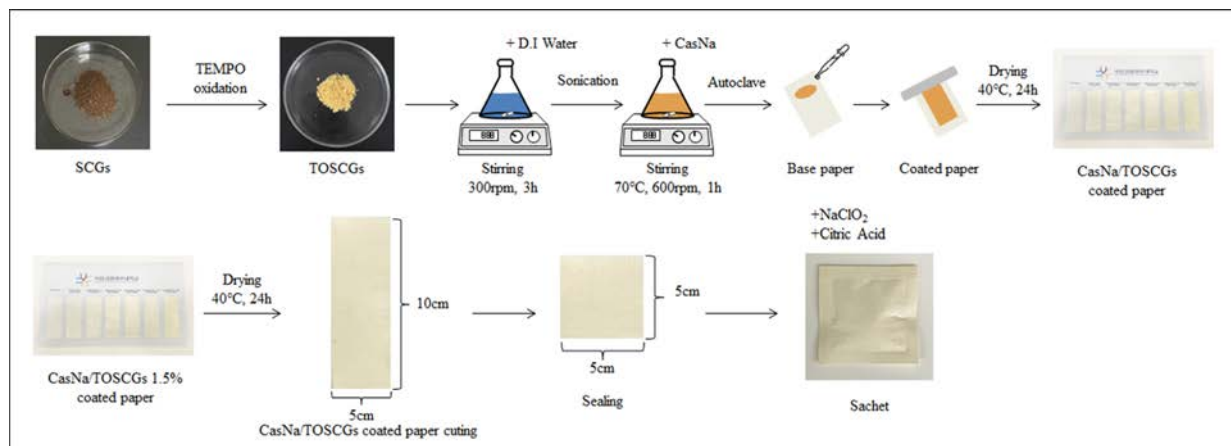
2.2. CasNa/TOSCGs 코팅지 제조 및 사썬 제조

본 연구의 CasNa/TOSCGs 코팅액은 Table 1(b)의 조성으

로 구성하였고, 제조방법은 Fig. 1에 나타내었다. TOSCGs에 증류수를 넣은 다음 자력교반기를 이용하여 23°C, 300 rpm으로 3시간 동안 교반하여 분산시켰다. 이후 초음파과쇄기 (Sonics and materials, US/VC505, 500, 미국)를 이용하여 Amplitude 60% 조건에서 15분씩 총 5회 균질화를 수행하였다. 초음파 처리 과정에서 발생하는 온도상승을 최소화하기 위해서 각 처리사이에 5분간의 휴지시간을 두었으며, 총 초음파처리는 75분간 수행하였다. 분산액에 CasNa를 첨가하고 자력교반기를 이용하여 70°C, 600 rpm으로 1시간 동안 교반한 후, 고압멸균기(Autoclave, 글로벌 사이언스, 대한민국)를 이용하여 121°C, 15분간 열처리함으로써 단백질의 변성 및 소재간 물리적 결합력을 유도하였다.

코팅용 원지 (25 cm × 34 cm)를 건조한 후 메이어 바 (Meyer bar 70호, 대한민국)를 이용하여 제조된 코팅액을 원지표면에 코팅하였다. 1차코팅 및 건조 후 2차코팅을 수행하는 더블코팅 방식으로 진행하였다. 최종 CasNa/TOSCGs코팅지는 40°C에서 24시간 동안 건조하였다.

TOSCGs는 우수한 수분흡착 특성을 보유하고 있으며,

**Fig. 1.** Schematic illustration of the preparation of TOSCGs powders, CasNa/TOSCGs-coated papers, and sachet.

TOSCGs 함량이 가장 높은 CasNa/TOSCGs 1.5% 조성인 수분을 효과적으로 흡착하여 아염소산나트륨과 구연산 간 반응을 촉진하고, 이산화염소 방출효율을 향상시킬 것으로 판단하여 사체 제조에 적용하였다. CasNa/TOSCGs 1.5% 코팅지를 5 cm × 10 cm 크기로 절단하고 3면을 접착한 후, 내부에 ClO₂발생을 위한 전구체인 아염소산나트륨 0.1 g과 활성제인 구연산 2 g 분말을 첨가한 후, 나머지 한 면을 열접착 밀봉하여 최종적으로 ClO₂방출형 활성사체를 제작하였다.

2.3. TOSCGs, Pristine CasNa 및 CasNa/TOSCGs 코팅지 물성분석

2.3.1. 수분흡착특성

TOSCGs의 수분흡착특성(Dynamic vapor sorption)을 DVS Intrinsic PLUS analyzer (Surface measurement systems Ltd., London, UK)를 사용한다. 식품포장 분야에서 습도 조절 및 선도유지를 위해 널리 사용되는 활성포장소재인 제올라이트(Zeolite)와 실리카겔(Silica gel)을 대조군으로 선정하여 TOSCGs의 수분흡착특성을 비교분석을 실시하였다. 이때, 상대습도 (relative humidity, RH)는 10%, 50% 및 98%로 설정하였다. 이때, 각 단계에서 시료의 질량변화가 10분이상 동안 0.002 wt%미만이 될 때까지 해당 상대습도 조건을 유지하여 평형상태에 도달하도록 하였다. 수분흡착 과정 동안 온도는 25 °C로 일정하게 유지하였다.

2.3.2. 화학적 특성

원지, Pristine CasNa 및 CasNa/TOSCGs 코팅지의 화학적 구조를 확인하기 위해서 Spectrum 65 FTIR spectrometer (Perkin Elmer Co. Ltd, USA)를 사용하여 ATR모드에서 4000-600 cm⁻¹ 범위의 스펙트럼을 분석하였다.

2.3.3. 형태학적 특성

원지, Pristine CasNa와 CasNa/TOSCGs 코팅지의 형태학적 특성을 확인하기 위해서 전계방사형 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, SEM, Jeol IT700, Jeol, USA)를 사용하여 이미지를 확인하였다.

2.3.4. 수증기투과도 분석

제조된 Pristine CasNa와 CasNa/TOSCGs 코팅지의 수증기에 대한 차단성을 확인하기 위해서 Water vapor transmittance rate (Permatran-W Model 3/34, Mocon Inc., 미국)를 사용하였고, 25°C, RH 50% 조건에서 수행되었다.

2.4. 이산화염소 방출형 항균 및 항진균 사체의 항균 특성 평가

제조된 사체의 항균 특성을 평가하기 위해 *E. coli*와 *S.*

*aureus*균주를 대상으로 평가하였다. 각 균주는 단일 Colony를 취하여 액체배지(Nutrient broth)에 접종한 후, 37.8°C에서 24시간 배양하여 활성화하였다. 이후, 활성화된 균주를 액체배지와 혼합하여 600 nm에서의 흡광도가 0.1이 되도록 희석하여 시험균액을 준비하였다. 준비된 시험균액을 표준천배지(Plate count agar, PCA)에 접종하고 스프레더를 이용하여 균일하게 도말하였다. 접촉조건에서는 사체를 균이 도말된 PCA배지 표면에 직접 부착한 후, 덮개를 덮어 24시간 및 48시간 동안 배양하였다. ClO₂가스에 의한 방출 항균효과를 확인하기 위해, 사체를 PCA배지의 덮개 안쪽에 부착하여, 배지표면과 사체가 직접 접촉하지 않도록 비접촉조건에서 시험을 진행하였다. 또한, 아염소산나트륨, 구연산, 그리고 두 물질의 혼합물을 실험 대조군으로 사용하였으며, 24시간 및 48시간 배양 후 형성된 억제영역을 확인하였다.

2.5. 이산화염소 방출형 항균 및 항진균 사체의 항진균 특성 평가

제조한 사체의 항진균 특성은 *A. niger* 균주를 대상으로 평가하였으며, 접촉 및 비접촉 조건에서 디스크 확산법을 적용하여 억제영역을 확인하였다. *A. niger* 균주의 단일 Colony를 취하여 Potato dextrose broth (PDB)에 접종한 후, 30°C에서 72시간 동안 배양하여 균사 및 포자를 활성화하였다. 이후, 활성화된 균사 및 포자를 상기 제조한 PDB배지와 혼합하여 600 nm에서의 흡광도가 0.1이 되도록 조정하였다. Potato dextrose agar (PDA)에 균을 접종하고 스프레더를 이용하여 균일하게 도말 한 후, 항균실험과 동일한 접촉 및 비접촉방식으로 1-7일간 배양하며 진균증식 억제정도를 관찰하였다. 또한, 표준규격방법인 AATCC 30에 따라 항진균활성을 추가 검증하였다²⁶⁾.

2.6. 신선식품에 대한 사체 적용성 평가

제조된 사체의 실제 식품 보존효능을 검증하기 위해 대추방울토마토(Date cherry tomato, *Solanum lycopersicum*)와 거봉포도(Kyoho grape, *Vitis vinifera* x *Vitis labrusca*)를 대상으로 저장실험을 수행하였다. 실험에 사용된 과일은 강원도 강릉시 농산물도매시장에서 당일 새벽에 수확되어 입고된 것을 구매하였으며, 외관 상태가 균일하고 상처가 없는 과일을 선별하여 실험에 사용하였다. PET트레이에 대추방울토마토와 사체를 함께 투입한 후 23°C, 상대습도 65 ± 3% 조건에서 20일 동안 저장하였다. PET파우치에 거봉과 사체를 함께 투입한 후 동일한 온·습도조건에서 7일 동안 저장하였다. 부패율 (Decay rate %)은 육안관찰을 통해 곰팡이 발생이 뚜렷하게 나타나는 부패과실의 개수를 파악한후, 이를 전체 과실개수에 대한 백분율로 환산하여 표기하였다.

결과 및 고찰

1. TOSCGs의 수분 흡착특성

TOSCGs의 수분흡착거동을 평가하기 위하여 DVS 분석을 실시하였고, 대표적인 수분제거제인 제올라이트 및 실리카겔과 비교한 결과를 Table 2에 나타내었다. TOSCGs의 경우 저습조건 (50% RH)에서는 제올라이트 및 실리카겔과 비교하였을 때 상대적으로 낮은 수분 흡착량을 나타내었다. 이는 다공성 구조 내 물리적 흡착이 지배적인 기존 흡습제와 달리, TOSCGs는 화학적 상호작용에 의한 흡착이 높기 때문으로 판단된다. 하지만, 고습조건 (98% RH)에서는 제올라이트 및 실리카겔과 비교하였을 때 상대적으로 높은 수분 흡착능을 나타냈다. 이는 TEMPO산화공정을 통해 TOSCGs표면에 도입된 수산기 및 카르복실산나트륨기가 수분과 강한 수소결합을 형성함으로써 수분 흡착을 촉진하였기 때문으로 판단된다. 특히, 카르복실산나트륨기는 이온성 작용기로서 강력한 수화능력을 보유하고 있어, 물분자를 효과적으로 포집할 수 있다. 따라서, TOSCGs는 고습환경에 노출되기 쉬운 신선식품 포장내부에서 수분을 효과적으로 흡착 및 제거할 수 있는 활성포장소재로서 높은 응용가능성을 지고 있음을 확인하였다.

2. 코팅지의 화학적 특성

조된 코팅지 표면의 화학적 구조와 CasNa와 TOSCGs 간 상호작용, 원지와 CasNa/TOSCGs간 상호작용을 확인하기 위하여 FTIR 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 원지에서 나타나는 셀룰로오스의 특성을 반영하는 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 부근의 -OH 피크와 2900 cm^{-1} 부근의 C-H 피크가 나타났으며, $1,050\text{ cm}^{-1}$ 부근에서는 C-O-C 피크가 관찰되었다. Pristine CasNa 코팅지에서는 단백질의 특성을 반영하는 Amide 결합이 나타났는데, $1,650\text{ cm}^{-1}$ 부근의 Amide I과 $1,540\text{ cm}^{-1}$ 부근의 Amide II 피크가 관찰되었다²⁷⁾. CasNa/TOSCGs 코팅지에서는 TOSCGs의 셀룰로오스 피크가 확인되었다. $1,730\text{ cm}^{-1}$ 부근에서는 산화 처리된 셀룰로오스의 카르보닐기(C=O) 피크가 관찰되었으며, 이는 TEMPO 산화 과정에서 셀룰로오스의 C6 위치에 존재하는 알코올기가 산화되어 알데하이드 중간체를 형성한 후, 산화 반응을 통해 카르복실기로 전환되기 때문으로

보고되고 있다²⁸⁾. 또한, TOSCGs 함량이 증가할수록 피크 세기가 증가하는 것을 확인하였다. $1,240\text{ cm}^{-1}$ 과 $1,150\text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크는 C-O 그룹을 나타내며, CasNa과 TOSCGs 간의 수소결합 또는 이온성 상호작용 형성을 뒷받침한다²⁹⁾. $3,300\text{ cm}^{-1}$ 부근의 -OH 피크는 TOSCGs 함량이 증가할수록 세기가 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 CasNa의 -NH기와 TOSCGs의 -OH 및 -COOH기가 수소결합을 형성에 따른 강도변화로 판단된다³⁰⁾. 이러한 결과는 CasNa의 단백질 구조와 TOSCGs의 다당류가 강한 물리적 상호작용을 형성함으로써 코팅지의 물리적 특성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

3. 형태학적 특성

원지, Pristine CasNa 및 CasNa/TOSCGs 코팅지 표면의 형태학적 특성을 확인하기 위해 SEM분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 원지는 셀룰로오스 섬유에서는 불규칙하게 배열되는 다공성 섬유구조가 확인되었다. Pristine CasNa 코팅지에서는 표면에 단백질 코팅층이 형성되어 다공성 구조가 일부 충전되었으나, 표면에 미세 기공이 형성되어 코팅층이 균일하게 형성되지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는 CasNa 수용액의 침투와 건조 과정 중 기포 또는 수분이 제거됨으로 코팅지 표면에 기공이 형성된 것으로 판단된다¹⁹⁾. TOSCGs가 도입된 코팅지에서도 TOSCGs의 함량이 증가함에 따라 표면의 미세기공 수와 크기는 유사한 수준으로 확인되었다. 이는 첨가한 TOSCGs의 함량 범위 내에서는 CasNa 매트릭스의 기본적인 필름형성 메커니즘 또는 건조 시 발생하는 물리적 기공 형성거동을 완전히 변화시키지는 않았음을 의미한다. 하지만, TOSCGs

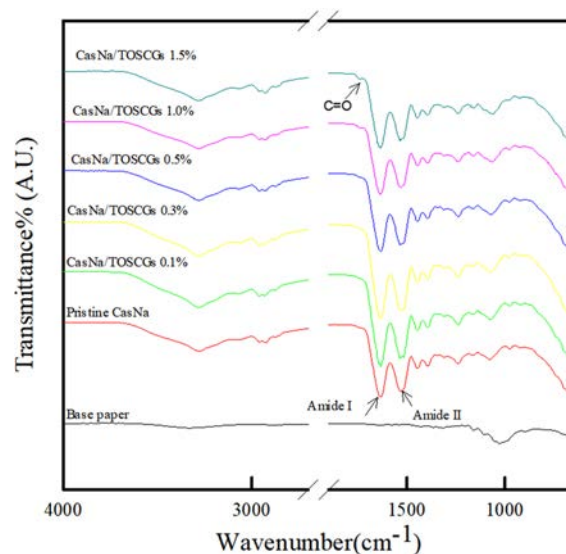


Fig. 2. FTIR spectra of the base paper and pristine CasNa and CasNa/TOSCGs coated papers.

Table 2. Moisture sorption capacity of TOSCGs compared to commercial desiccants at different relative humidity level (25°C).

Sample code	Moisture sorption (%)		
	10% RH	50% RH	98% RH
Zeolite	2.4	5.0	8.3
Silica gel	4.7	23.7	31.8
TOSCGs	0.1	2.8	37.7

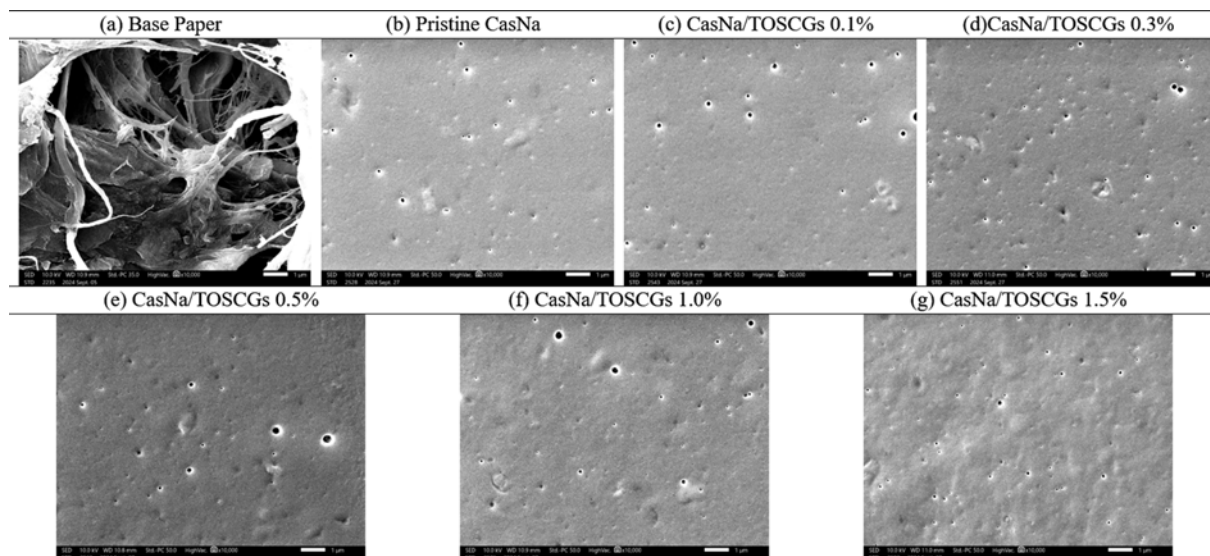


Fig. 3. SEM images of the surface morphology : (a) base paper, (b) pristine CasNa and (c)-(g) CasNa/TOSCGs coated papers with increasing TOSCGs content.

함량에 증가함에 따라 기공의 크기가 확대되거나 표면 거칠기가 급격히 증가하는 등의 구조적 결함이 관찰되지 않았다. 이는 TOSCGs가 CasNa 매트릭스 내에 어느정도 균일하게 분산되어 안정적인 코팅층을 형성하고 있음을 시사한다.

4. 수증기 차단성

본 연구에서는 Pristine CasNa와 CasNa/TOSCGs 코팅지의 수증기 차단성을 측정하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Pristine CasNa의 수증기 투과도는 $87.5 \text{ g/m}^2\cdot\text{day}$

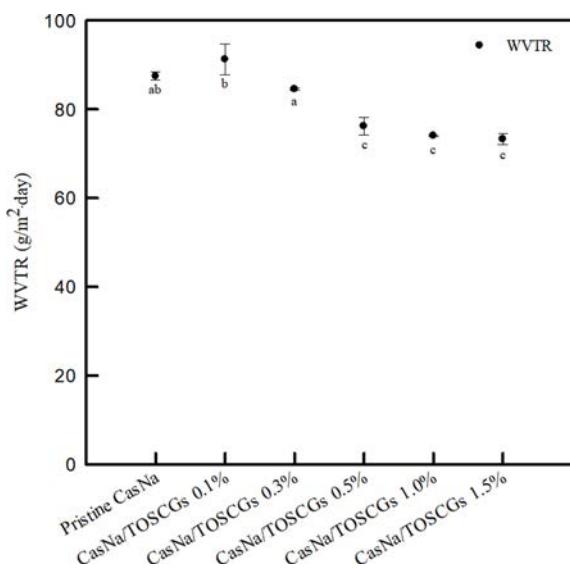


Fig. 4. WVTR of pristine CasNa and CasNa/TOSCGs coated papers.

임을 확인하였고, TOSCGs 0.1% 코팅지의 경우 수증기 투과도가 $91.3 \text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ 으로 높아졌으나, TOSCGs 함량이 증가할수록 수증기 투과도가 낮아지는 것으로 확인하였다. 이는 Fig. 2의 FTIR 결과에서 확인된 바와 같이 TEMPO 산화 처리로 도입된 카르복실기($-\text{COOH}$)와 노출된 카르보닐기(C=O)가 수소결합에 기여한 것으로 판단되며, 이러한 분자간 상호작용은 매트릭스 내부의 자유부피를 감소시키고 수분의 이동을 억제한 것으로 판단된다. 또한 Fig. 3의 형태학적 특성 분석결과, TOSCGs의 함량이 증가함에도 미세기공의 수와 크기는 유사하였으나, TOSCGs가 매트릭스 내부의 필러(filler)로서 작용하여 수분이 이동경로를 복잡하게 함으로 수증기 차단성이 개선된 것으로 판단된다³¹⁾.

5. 항균 및 항진균 특성 평가

제조된 사체의 항균 및 항진균 특성을 평가하기 위해 3종의 표준 미생물을 배양한 후 디스크 확산법을 이용하여 항균 및 항진균 활성을 확인하였으며, 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 접촉 및 비접촉 조건에서 수행한 실험 결과, 제조된 사체는 모든 균주에 대해 모두 억제 영역을 형성하는 것으로 확인되었다.

*E. coli*의 경우, 대조군으로 사용된 단독 처리군인 아염소산나트륨과 구연산은 각각 일정수준의 억제 영역을 형성하였으나, 두 성분을 혼합한 처리군과 제조한 포장재의 접촉 및 비접촉 조건에서는 배지 내 균이 검출되지 않았다(Fig. 5). 이는 아염소산나트륨과 구연산이 개별적으로 항균 활성을 가지면서, 두 성분이 결합할 때 이산화염소가 방출되면서 항균 활성이 더욱 증가한 것으로 판단된다³¹⁾. 이산화염소는 아염소산나트륨과 산의 반응을 통해 방출되며, 상기

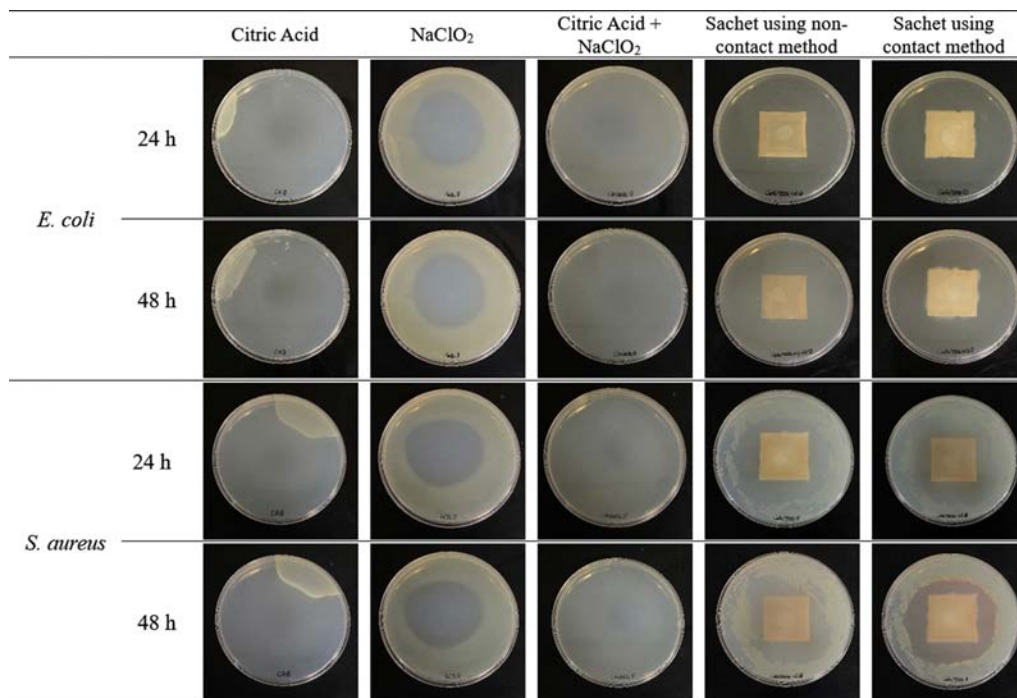


Fig. 5. Antimicrobial activities of CasNa/TOSCGs coated paper-based sachets against *E. coli* and *S. aureus* under contact and non-contact conditions after 24 and 48 hours.

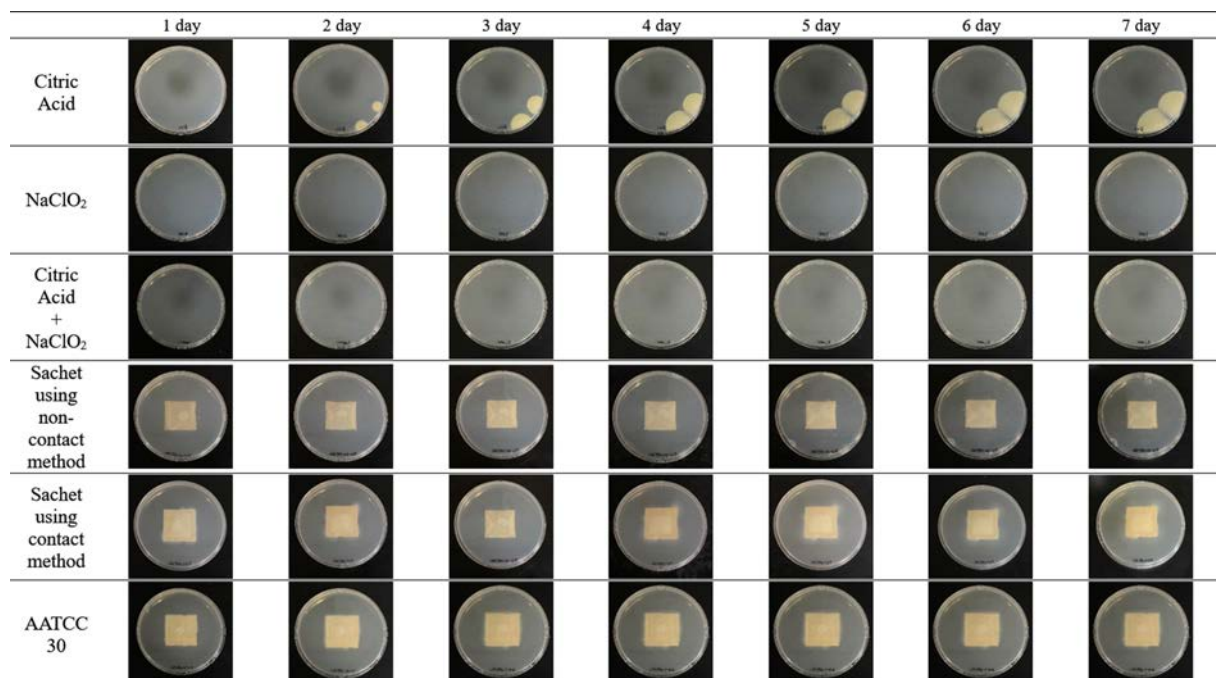


Fig. 6. Antifungal activities of CasNa/TOSCGs coated paper-based sachets against *A. niger* under contact, non-contact and AATCC 30 conditions for 7 days.

반응에서 염산(HCl)은 미국 식품의약국(Food and drug administration, FDA)에서 GRAS(Generally recognized as safe)로 허가받은 식품 첨가물인 구연산으로 대체 가능하다³²⁾.

*S. aureus*에 대한 항균 활성 평가에서도 *E. coli*와 유사한 경향이 관찰되었다(Fig. 5). 대조군의 단독 처리군에서는 배지 내 균이 검출되었으나 억제 영역이 형성되었다. 제조한

포장재의 접촉 및 비접촉 조건에서는 배지 내 균이 검출되었으나, 포장재 주변으로 뚜렷한 억제 영역이 확인되어 포장재의 항균 활성을 입증하였다.

*A. niger*의 항진균 활성 평가 결과, 단독 처리군인 구연산에서는 일부 균이 검출되었으나 억제영역이 형성되었고, 그 외 조건에서는 균이 검출되지 않았다(Fig. 6). 곰팡이는 일반세균보다 환경저항성이 강함에도 불구하고, 본 연구의 사체가 7일간의 저장환경에서도 강력한 억제영역을 형성한 것은 제조한 사체로부터 ClO_2 의 방출이 효과적으로 이루어졌음을 시사한다.

이는 TOSCGs가 포함된 코팅층은 수분을 효과적으로 흡수할 수 있는 구조적 특징을 지니게 되어, 저장 중 발생한 응축수가 TOSCGs 코팅층에 흡착되면서 구연산이 수분과 반응하여 H^+ 를 방출하고, 방출된 H^+ 가 NaClO_2 에서 해리된 ClO_2^- 이온과 반응하여 ClO_2 가스를 형성함으로써 살균 효과가 지속되는 메커니즘을 구현한 것으로 해석된다^{28,33}). 따라서 제조된 사체는 저장환경 내 존재하는 수분을 효과적으로 흡착하여 지속적으로 이산화염소를 방출하며, 유통과정 중 발생할 수 있는 미생물증식을 효과적으로 억제할 수 있음을 확인하였다.

6. 신선식품에 대한 사체 적용성 평가

신선식품 시장에서 시각적 외관은 신선도를 판단하는 척도이자 소비자의 구매 결정을 유도하는 핵심적인 품질지표이다. 본 연구에서는 제조된 사체의 실제 현장 적용성을 평가하기 위해 대추방울토마토와 거봉 포도를 대상으로 저장 실험을 실시하였다. 품질저하의 정량적 지표로서 저장기간 중 과실 표면의 곰팡이 발생여부를 육안으로 판별하여 부패율을 평가하였으며, 이를 통해 ClO_2 방출사체가 실제 식품 저장환경에서 효과적으로 발현하는지에 대하여 확인하였다.

Fig. 7 (a)에서와 같이 대추방울토마토를 20일간 저장한 결과, 대조군과 제조한 사체처리군의 부패율은 57.8%와 54.2%를 각각 나타냈다. 최종 부패율의 수치적 차이는 크지 않았으나, 제조한 사체를 적용한 시료는 미생물 및 곰팡이의 생장이 억제되어 부패진행속도가 지연되는 경향을 보였다. 그 결과 대조군 대비 약 3일간의 저장수명 연장 효과가 확인되었다. 또한 저장 기간이 경과함에 따라 부패율 증가 속도가 대조군보다 현저히 완만하게 유지되는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 아염소산나트륨과 구연산의 상호작용에 의한 살균 효과뿐만 아니라, 저장 중 과일의 호흡 및 증산작용으로 발생하는 수분(H_2O)과 이산화탄소(CO_2)에 기인한다. 밀폐된 포장 내부에서 발생한 이산화탄소는 수분에 용해되어 탄산(H_2CO_3)을 형성하며, 포장재 내의 아염소산나트륨과 반응하여 이산화염소가 지속적으로 방출된 결과로 해석된다³⁴).

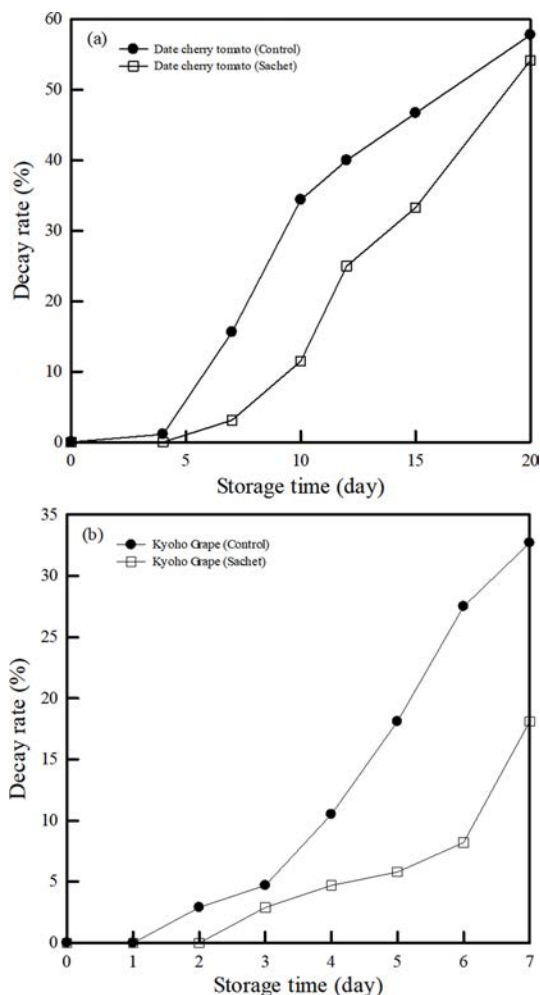


Fig. 7. Decay rate of fresh produce during storage: (a) Date cherry tomatoes for 20 days and (b) Kyoho grapes for 7 days.

거봉 포도의 경우 저장 7일 경과 후 대조군의 부패율은 32.7%, 제조한 사체를 적용한 시료는 18.1%로 나타났다(Fig. 7 (b)). 제조한 포장재를 적용한 시료는 대조군 대비 약 1일의 보관 수명 연장 효과를 보였으며, 저장기간이 증가함에 따라 부패율 증가 속도가 완만하게 유지되는 경향을 보였다. 또한 저장 7일차 제조한 포장재를 적용한 시료에서는 과실의 탈립 현상이 상대적으로 적게 관찰되었다. 이는 사체에서 방출된 이산화염소가 표면 미생물 증식을 억제하고, 미생물 유래 세포벽 분해효소의 활성화를 지연시켜 조직의 연화를 효과적으로 억제했기 때문으로 판단된다³⁵).

이와 같은 결과는 대추방울토마토와 포도 모두에서 제조한 사체포장재가 저장 중 지속적으로 이산화염소를 헤드스페이스로 방출함으로써 미생물의 증식을 효과적으로 억제하고, 결과적으로 식품의 미생물학적 안전성을 향상시킴을 시사한다. 따라서 본 연구에서 개발한 종이 기반 이산화염소 방출형 항균 및 항진균 사체포장재는 외부 환경 요인에

의존하지 않고, 과일의 자연적인 생리적 작용을 매개로 자가 반응 기반의 지속적인 살균 효과를 제공할 수 있는 메커니즘을 제시한다.

요 약

본 연구에서는 CasNa와 TOSCGs를 혼합하여 5종의 CasNa/TOSCGs 코팅액을 제조하였고 이를 종이 표면에 코팅하여 CasNa/TOSCGs 코팅지를 제조하였다. 제조된 코팅지는 TOSCGs 함량에 따른 화학적, 형태학적, 수분흡착 및 수증기투과특성을 분석하였으며 항균 및 항진균 특성 평가와 신선식품 사체로서의 적용 가능성을 평가하였다. DVS 분석 결과, TOSCGs는 고습 조건에서 우수한 수분 흡착성을 나타냈으며 이는 TEMPO 산화로 도입된 작용기에 의한 수소결합 및 수화작용에 기인한다. FTIR 분석 결과, TOSCGs 함량이 증가함에 따라 카르보닐기 피크의 생성과 -OH기의 감소가 관찰되었으며 이는 CasNa와 TOSCGs 간 수소결합 증가 및 화학적 구조 변화에 의한 것으로 판단하였다. 또한, SEM분석에서는 TOSCGs 도입에도 미세기공의 수와 크기는 유사하게 유지되었으며 구조적 결함 없이 균일한 분산을 통해 안정적인 코팅층이 형성되었음을 확인하였다. 수증기 차단 특성은 TOSCGs 함량 증가에 따라 수증기 투과도가 감소하여 차단성이 향상되었으며 이는 수소결합에 의한 자유부피 감소와 필러 효과에 따른 것으로 판단하였다. 항균 및 항진균 특성 분석 결과, *E. coli*, *S. aureus*, *A. niger*에 대해 모두 억제 영역이 형성되어 효과적인 항균 및 항진균 활성을 확인하였다. 신선식품 적용성 평가 결과, CasNa/TOSCGs 기반 이산화염소 방출형 항균 및 항진균 사체는 저장 기간 동안 과일의 증산작용으로 발생하는 수분을 흡착하여 지속적으로 이산화염소를 방출함으로써 미생물 및 곰팡이의 생장을 효과적으로 억제하였고, 그 결과 부패율 증가 속도를 감소시키고 보관 수명을 연장하는 것으로 확인하였다. 따라서, 본 사체는 대표적인 식중독균인 *E. coli*와 *S. aureus*뿐만 아니라 신선식품 표면 부패를 유발하는 *A. niger*에 대해서도 효과적인 항균 및 항진균 활성을 나타내며 저장성이 요구되는 신선식품의 품질 유지 및 미생물학적 안전성 향상에 기여할 수 있는 사체로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

Acknowledgements

본 과제(결과물)는 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획평가원의 고부가가치식품기술개발사업의 지원(RS-2026-25510647)과 2026년도 교육부 및 강원특별자치도의 재원으로 강원엔지니어링의 지원을 받아 수행된 지역성장 인재양성체계(앵커)의 결과입니다(2026-ANCHOR-10-004).

References

- Kim, S.M., Choi, Y.H., Kim, T.I., Lee, C.R., Chae, D.W., Jeon, J.W., Choi, J.W., Shin, B.S., Kim, M.H. and Park, W.H. 2024. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/tannin blend film for active food packaging. Polym. Korea. 48(5): 536-542.
- Oh, Y.N., Park, K.T. and Seo, J.C. 2023. Application of PLA/PBAT composite films containing calcined oyster shell powder for antimicrobial packaging. Korean J. Packag. Sci. Tech. 29(2): 79-86.
- Lee, Y.S. and Kim, J.N. 2006. Review of quality changes of postharvest fruits and packaging applications to extend their shelf life. Korean J. Food Sci. Technol. 12: 109-115.
- Lee, D.H., Ryu, J.I., Park, S.Y., Roh, E.J., Oh, C.S., Jung, K.S., Yoon, J.C. and Heu, S.G. 2011. Changes of bacterial diversity depend on the spoilage of fresh vegetables. Res. Plant Dis. 17: 38-43.
- Ministry of Food and Drug Safety. 2022. Guidelines for food sanitizer site. Ministry of Food and Drug Safety, Korea.
- Kim, H.M. and Hwang, S.J. 2019. Changes in marketability of strawberry 'Maehyang' for export as affected by concentration of gaseous chlorine dioxide treatment. J. Bio-Env. Con. 28: 166-171.
- Sun, X.X., Zhou, B.N., Luo, Y.G., Ference, C.P., Baldwin, E.A., Harrison, K.N. and Bai, J.H. 2017. Effect of controlled-release chlorine dioxide on the quality and safety of cherry/grape tomatoes. Food Control. 82: 26-30.
- Choi, W.S., Ahn, B.J., Kim, Y.S., Kang, H.M., Lee, J.S. and Lee, Y.S. 2013. Quality changes of cherry tomato with different chlorine dioxide (ClO₂) gas treatments during storage. Korean J. Packag. Sci. Tech. 19(1): 17-27.
- Kim, Y.J., Kim, M.H. and Song, K.B. 2009. Efficacy of aqueous chlorine dioxide and fumaric acid for inactivating pre-existing microorganisms and Escherichia coli O157:H7, Salmonella Typhimurium, and Listeria monocytogenes on broccoli sprouts. Food Control. 20: 1002-1005.
- Hong, Y.H., Kim, M.K. and Song, K.B. 2008. Effects of aqueous chlorine dioxide treatment on microbial safety and quality of samgae chicken. Korean J. Food Preserv. 15: 769-773.
- Kim, D.W., Oh, J.M., Lee, S.H., Kim, H.A., Hwang, J.B. and Ko, S.H. 2022. Current status of legal regulations regarding gas- and moisture-removing active packaging for food: a review. Korean J. Packag. Sci. Tech. 28: 31-38.
- Vermeiren, L., Devlieghere, F., Van Beest, M., De Kruif, N. and Devere, J. 1999. Developments in the active packaging of foods. Trends Food Sci. Technol. 10: 77-86.
- Lee, J.S., Shin, H.J., Sadeghi, K. and Seo, J.C. 2023. Preparation and characterization of ClO₂ self-releasing smart sachet. Korean J. Packag. Sci. Tech. 29: 1-7.
- Kim, D.H., Han, M.H., Kim, N.H., Kim, J.H. and Jung, S.H. 2024. Waste plastic pyrolysis industry: current status and prospects. J. Korean Soc. Environ. Eng. 46: 395-407.

15. Aghajani-Memar, S., Mohammadkazemi, F., Kermanian, H. and Hamed, S. 2022. Synergistic effect of bacterial cellulose and halloysite nanotubes on the properties of the sodium caseinate-based nanobiocomposites. *Appl. Clay Sci.* 222: 106493.
16. Liu, K., Xu, X., Liu, H., Liu, Z., Zhao, K., Ma, Y. and Zhang, K. 2021. Mechanical properties and water sensitivity of soybean protein isolate film improved by incorporation of sodium caseinate and transglutaminase. *Prog. Org. Coat.* 153: 106154.
17. Lim, D.G., Park, N.Y., Lee, Y.J., Yun, J.H. and Kim, H.J. 2021. Characterization of the paper coated with polyhydroxybutyrate/ethyl cellulose blends. *J. Korea TAPPI.* 53(4): 41-52.
18. Hwang, J.H. and Kim, D.W. 2022. Preparation and characterization of sodium caseinate (CasNa)/transglutaminase (TG)-coated papers for packaging. *Korean J. Packag. Sci. Tech.* 28: 81-87.
19. Kim, S.H., Kwon, Y.J., Sharma, Y., Shon, M.Y., Cho, S., Baek, K.Y. and Cho, K.Y. 2023. Nanocellulose-based polymer composites with their properties and applications. *Appl. Chem. Eng.* 34(3): 221-225.
20. Lin, H.C., Wang, B.J. and Weng, Y.M. 2020. Development and characterization of sodium caseinate edible films cross-linked with genipin. *LWT-Food Sci. Technol.* 118: 108813.
21. Park, M.A., Choi, K.H. and Cho, B.U. 2020. Effects of gas grafting treatment with different amounts of palmitoyl chloride on properties of CNF-coated paper. *J. Korea TAPPI.* 52(1): 55-65.
22. Belyamani, I., Prochazka, F. and Assezat, G. 2014. Production and characterization of sodium caseinate edible films made by blown-film extrusion. *J. Food Eng.* 121: 39-47.
23. Jang, J.S., Hong, M.S. and Seo, H.J. 2016. Impacts of efficacy and side effect on awareness and consumption pattern about coffee among college students. *Korean J. Food Nutr.* 29(2): 275-282.
24. Kim, M.S., Koo, N. and Kim, J.G. 2012. Characteristics and recycling of spent coffee grounds. *Life Sci. Nat. Resour. Res.* 20: 59-69.
25. Jo, Y.J., Cho, H.J., Chun, S.J. and Lee, S.Y. 2015. Mechanical and thermal properties of hydroxypropyl cellulose/TEMPO-oxidized cellulose nanofibril composite films. *J. Korean Wood Sci. Technol.* 43(6): 740-745.
26. Gregory, K.W., Harrison, A.B. and Betts, W.B. 1999. A modified AATCC 30-1993 method to test fungicide treated fabrics against dermatophytes. *Mycol. Res.* 103(1): 88-90.
27. Hwang, J.H. and Kim, D.W. 2023. Preparation and characterization of sodium caseinate-coated papers based on glycerol and sorbitol contents for packaging application. *Foods.* 12: 940.
28. Tang, Z., Li, W., Lin, X., Xiao, H., Miao, Q., Huang, L., Chen, L. and Wu, H. 2017. TEMPO-oxidized cellulose with high degree of oxidation. *Polymers.* 9: 421.
29. Bealer, E.J., Onissema-Karimu, S., Rivera-Galletti, A., Francis, M., Wilkowski, J., Salas-de la Cruz, D. and Hu, X. 2020. Protein-polysaccharide composite materials: fabrication and applications. *Polymers.* 12: 464.
30. Hubbe, M.A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L. and Rojas, O.J. 2017. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: a review. *BioResources.* 12(1): 2143-2233.
31. Sadeghi, K., Kasi, G., Ketsuk, P., Thanakkasaranee, S., Khan, S.B. and Seo, J. 2020. A polymeric chlorine dioxide self-releasing sheet to prolong postharvest life of cherry tomatoes. *Postharvest Biol. Technol.* 161: 111040.
32. Fiume, M.M., Heldreth, B.A., Bergfeld, W.F., Belsito, D.V., Hill, R.A., Klaassen, C.D., Liebler, D.C., Marks, J.G. Jr., Shank, R.C., Slaga, T.J., Snyder, P.W. and Andersen, F.A. 2014. Safety assessment of citric acid, inorganic citrate salts, and alkyl citrate esters as used in cosmetics. *Int. J. Toxicol.* 33: 16S-46S.
33. Lee, J.S., Shin, H.J., Sadeghi, K. and Seo, J.C. 2025. Chlorine dioxide (ClO₂)-releasing sachet for preservation of cherry tomatoes. *Molecules.* 30.
34. Jeoung, J.Y., Min, K.J. and Chae, H.K. 2010. Analysis of high school science textual descriptions of scientifically debatable compounds according to the experimental results by MBL: a case study of carbonic acid in water and aqueous solution of carbon dioxide. *J. Korean Chem. Soc.* 54.
35. Wu, B., Li, X., Hu, H., Liu, A. and Chen, W. 2011. Effect of chlorine dioxide on the control of postharvest diseases and quality of litchi fruit. *Afr. J. Biotechnol.* 10(32): 6030-6039.

투고: 2026.05.15 / 심사완료: 2026.06.05 / 게재확정: 2026.06.22