

식품 접촉 모사 환경에서 식품유사용매의 LDPE-나노 TiO₂ 복합필름 재질특성 영향 평가

이우석¹ · 최재천² · 박세종² · 김미경² · 고성혁^{1*}

¹연세대학교 패키징학과

²식품의약품안전평가원 첨가물포장과

Effect of Food Simulants on the Properties of LDPE-Nano TiO₂ Composite Film in Food Contact Environment

Wooseok Lee¹, Jae Chun Choi², Se-jong Park², MeeKyung Kim², Seonghyuk Ko^{1*}

¹Department of Packaging, Yonsei University, Wonju 26493, Korea

²Food Additives and Packaging Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Osong 28159, Korea

Abstract The effect of food simulants on properties and light barrier function of LDPE-nano TiO₂ composite film has been investigated. LDPE-nano TiO₂ composite films were prepared with 5.0wt% TiO₂ content by melt-extrusion. To simulate food contact environment, according to KFDA standards and specifications for food utensils, containers and packages, food simulants were selected with deionized water, 50% ethanol, 4% acetic acid and n-heptane and composite films were immersed in each food simulant at 70°C, 30 min except n-heptane (25°C, 60 min). A variety of material properties, including crystallinity, chemical bonds, surface morphology, mechanical, oxygen barrier and optical properties, of LDPE-nano TiO₂ composite film were examined with and without the food simulants treatment. As a result, under regulated migration condition, LDPE-nano TiO₂ composite showed extremely stable in all properties tested in the study in contact with food simulants indicating that TiO₂ nanoparticles are physicochemically stable and quite compatible with LDPE. Results enable us to anticipate migration of TiO₂ will probably not occur. To evaluate influence of migration of TiO₂ on food stuffs, their color, pH and acidity were observed as well.

Keywords Nano TiO₂, LDPE, Food Simulants, Food Contact, Materials Properties

서 론

2014년에 발행된 Persistence Market Research¹⁾에 따르면, 전 세계 나노 식품 및 음료 패키징 시장의 규모는 2013년에 65억 달러에서, 연 평균 12.7%의 성장률로 2020년에는 150억 달러에 이를 것으로 예상된다. 일반적으로 나노 물질은 100 nm 이하의 입자 크기를 갖는 물질로 정의되며²⁾ 상대적으로 높은 비표면적과 고유의 물리적, 광학적 및 화학적 특성을 나타낸다. 이러한 나노 물질은 그 종류에 따라 소재의 유연성, 내구성, 내열성, 차단성 및 재활용성 등의 기

본적인 특성을 개선시킬 목적으로 복합소재(composite)의 형태로 응용되고 있다.³⁾ 특히 최근에는 여러 다국적 식품 기업들이 자사의 식품과 식품 패키징에 적용될 나노 기술의 잠재성에 높은 관심을 보이면서⁴⁾ 식품의 유통기간 연장, 식품 안전성의 개선 및 식품의 품질 향상 등을 위해 나노 기술을 활용한 식품 패키징이 혁신적인 해결책으로서 제시되고 있다.^{5,6)}

현재 응용 연구 또는 적용되고 있는 주요 나노 무기물질로는 은나노(AgNP, silver nanoparticle), 나노클레이(nanoclay), 나노 산화아연(nano ZnO), 나노 이산화티타늄(nano TiO₂) 및 카본나노튜브(CNTs, carbon nanotubes) 등이 보고되고 있다.⁷⁾ 이들 나노 물질은 고유의 화학적 구조와 특성에 따라 각기 다른 기능성을 패키징에 부여할 수 있다.⁸⁾ Nanoclay와 CNTs의 경우 플라스틱 분자의 분자유동성과

*Corresponding Author : Seonghyuk Ko
Department of Packaging, Yonsei University, Wonju 26493, Korea
Tel : +82-33-760-2299, Fax : +82-
E-mail : s.ko@yonsei.ac.kr

유연성을 변화시켜 열 및 기계적 특성을 효과적으로 개선시키며 특히, 나노클레이는 포장재를 투과하는 가스의 이동거리를 늘려 포장재의 가스 차단성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.^{9,10)} 나노 물질은 나노 물질이 갖는 높은 비표면적에 의해 동종의 마이크로 입자보다 더 우수한 반응성을 갖는다. AgNP 또는 나노 ZnO의 경우 동종의 마이크로 입자보다 더 많은 Ag^+ 및 Zn^{2+} 등의 이온을 방출하고 활성산소종(ROS)을 생성함으로써 효모, 곰팡이 및 박테리아에 더 우수한 항균력을 보이며 이러한 효과를 활용한 나노 식품 포장재 적용 사례가 보고되고 있다.^{11,12)}

TiO₂는 고유의 물리적, 전기적 성질과 화학적 안전성 및 광학적 특성으로 인해 화장품, 환경, 에너지 등 다양한 분야에서 연구되어온 물질로서¹³⁻¹⁵⁾ 식품 패키징 분야에서는 나노 TiO₂의 높은 회절계수(refractive index)와 자외선 차단능으로 인해 백색 안료와 자외선 차단제로서 주로 활용되고 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 또한, 나노 TiO₂는 반도체성 물질로서 표면에서 빛을 흡수하고 전자 전이를 발생시켜 광산화-환원반응을 유도하고 이에 따라 유기물 및 박테리아를 제거하는 광촉매 기능성을 가지며, 이러한 광촉매 성능을 활용한 항균성 액티브(active) 포장재의 개발과 식품의 변패 방지 및 신선도 유지를 위한 연구가 보고되고 있다.¹⁹⁻²¹⁾

나노 물질을 적용한 식품 패키징 소재의 물성 개선 및 기능성 부여 연구가 진행됨과 동시에 식품과 접촉을 통한 나노물질의 용출 문제가 대두되고 있다.²²⁾ 식품 패키징에서 포장재에 적용된 나노물질은 식품과 접촉을 통해 식품으로 이행될 수 있으며, 이행된 나노물질은 식품과 함께 인체내로 섭취되어 유해성을 나타낼 수 있다.²³⁾ 뿐만 아니라, 식품과 포장재의 접촉은 포장재 고유의 물리화학적 성질에도 영향을 끼칠 수 있으며 Huang 등²⁴⁾은 microwave를 사용하여 녹말 기저 필름에 적용된 가소제의 용출에 따라 필름의 결정화도가 변화할 수 있음을 보고하였다. 이는 패키징과 접촉한 물질이 용출을 발생시키며 패키징 소재의 물성을 변화시킬 수 있음을 의미한다. 그러나 식품 패키징의 인체안전성과 관련한 나노물질의 용출 연구 및 위해성 평가의 연구 보고는 활발히 진행중이나 나노물질의 용출에 따른 패키징 소재의 특성 및 기능성 변화에 대한 연구는 아직 미미하다.

따라서 본 연구에서는 자외선 차단성능을 갖는 LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름을 제작하고 식품유사용매를 활용한 나노물질의 용출시험 조건에 따른 LDPE 패키징 소재의 물리화학적 안정성 및 성능 변화를 파악하고 식품의 품질 변화 유무를 비교 분석하였다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

본 연구에서는 국내 마스터배치 전문 제작업체인 H사에서

사용하고 있는 100~150 nm 크기의 아나타제(anatase) 결정상의 TiO₂를 사용하였다. LDPE 레진은 마스터배치 제작용(LG화학, 여수, 한국, LUTENE® LB7500, MI=7.5 g/10 min)과 필름 압출용(LG화학, 여수, 한국, LUTENE® LB5000, MI=5 g/10min) 두 가지를 혼합하여 사용하였다. 식품유사용매로서 증류수, 에탄올(Alfa Aesar, 94~96%), 초산(Alfa Aesar, >99.7%) 및 n-헵탄(Alfa Aesar, 99%)을 사용하였다.

2. LDPE-나노 TiO₂ 컴포지트 필름 제작

LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름은 TiO₂ 5.0wt% 조건으로 선정하였다. 필름의 제작을 위해 먼저 나노 TiO₂와 LDPE 레진을 TiO₂ 10wt%의 농도비로 블렌딩(blending)하여 LDPE-나노 TiO₂ 마스터배치를 제작하였다. 제조된 LDPE-나노 TiO₂ 마스터배치와 압출에 사용될 LDPE 레진은 80°C에서 24시간 동안 건조하여 수분을 제거하였고, 마스터배치와 레진의 혼합비를 0wt%(순수 LDPE)와 5.0wt%으로 배합하였다. 배합 후 T-다이 다층필름 단축압출기(L/D : ø30×30, 한국 이엠, 한국)를 사용하여 LDPE-나노 TiO₂ 필름시편을 압출하였다. 필름시편의 압출 조건은 압출기 온도 200~230°C 및 스크류 속도 40 RPM이었으며, 제조된 필름의 두께는 80 µm이었다. 필름 시편의 명칭은 LDPE와 LDPE-TiO₂ 5.0 wt%으로 명명하였다.

3. 시험 방법

1) 시편의 식품유사용매 침지

LDPE-나노 TiO₂ 필름 시편의 식품접촉 환경 모사를 위해 식품용 기구 및 용기·포장 공전²⁵⁾에서 규정한 식품유형별 식품모사용매를 사용하였으며 용출시험 규격에 따라 시편을 식품유사용매에 침지하였다. 식품유형에 따른 시편의 식품유사용매 침지 시험 조건을 표 1에 정리하였다. 실험 시편의 크기에 따른 기준 시험용액의 용량은 2 mL/1cm²으로 결정하였으며, 실험 시편을 기준 시험용액에 70°C의 일정한 온도에서 30분 간 침지한 후 시편을 회수하여 증류수로 세척한 후 상온에서 건조하여 보관하였다. 식품유사용매 n-헵탄의 경우는 25°C의 온도에서 1시간 동안 진행하였다.

2) LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 특성 변화

식품유사용매 처리에 따른 LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 특성 변화를 살펴보기 위해 식품유사용매 침지 전·후의 필름의 결정성, 화학결합, 표면형상, 기계적 특성, 가스 차단성 및 광학적 특성 분석을 진행하였다. 포장소재 내 TiO₂의 결정상 및 결정성의 변화를 확인하기 위해 X-ray diffraction(XRD, Bruker D2 Phaser, Bruker, Germany)를 통해 XRD 스펙트럼을 관찰하였으며, 측정조건은 범위 2θ=5~80°, 측정속도 2°/sec으로 설정하였다. 나노 TiO₂와 LDPE의 화학 결

표 1. 식품유형에 따른 식품유사용매 침지 시험 조건

식품유형	식품유사용매	실험조건	용매
유지·지방성	n-헵탄	70°C, 30 min	증류수 50% 에탄올 4% 초산
주류 (알코올 함량 20% 초과)	50% 에탄올		
유지·지방성·주류 이외의 식품; pH 5 이하	4% 초산		
유지·지방성·주류 이외의 식품; pH 5 초과	증류수	25°C, 1 hr	n-헵탄

합의 변화 유무를 fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, Spectrum 65, Perkin Elmer, USA)를 통해 확인하였으며, 분석조건은 attenuated total reflectance mode를 사용해 4000-400cm⁻¹의 파수 범위에서 수행하였다. 식품유사용매 처리 후 필름 내 TiO₂의 분산도 및 필름 표면 형상을 field emission scanning electron microscopy(FESEM, Quanta FEG 250, FEI, USA)을 통해 관찰하였으며, 필름시편을 50 mA에서 30초간 Pd sputtering으로 전처리 후 가속전압 30 kV 및 배율 2,000~50,000배의 조건으로 진행하였다. 기계적 특성은 만능시험기(UTM, OM100T, Qmesys Co., Kwangmyeong, Korea)을 사용하여 ASTM D882-12²⁶⁾에 따라 인장강도와 신장율을 측정하였다. 포장재의 산소 차단성 변화는 산소투과도 시험기(OTR 8001, Systech Instruments, IL, Johnsburg)를 통해 분석하였다. 광학적 특성의 변화는 UV-Vis spectroscopy(UV-Vis spectroscopy, JASCO, V-650, Japan)를 사용해 200~800 nm의 파장 영역에서 투과율을 측정하였다.²⁷⁾

3) 나노 TiO₂ 이행에 따른 식품의 품질변화

나노 TiO₂의 이행에 따른 식품의 품질변화 시험은 특정한 식품군을 대표하는 식품을 선정하여 진행하였으며 선정된 식품은 염분 포함 식품의 경우 간장, 주류 식품의 경우 요리주, 산성 식품의 경우 주스, 지방성 식품의 경우 우유로 결정하였다. LDPE-나노 TiO₂ 필름 시편을 7cm × 10cm 크기의 파우치로 제작하여 식품 용액 50mL를 내부에 주입 후 열봉합하고 70°C 온도의 물에서 30분 동안 중탕한 후, 파우치 내부 식품의 pH 및 산도, 색도 변화를 비교 평가하였다. 지방성 식품인 우유의 경우는 n-헵탄과 같은 조건인 25°C에서 1시간 동안 처리 후 식품의 변화를 평가하였다.

결과 및 고찰

1. LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 특성 변화

1) 결정성 분석

결정성을 갖는 소재는 X선 조사 시 결정형 방향에 따라 고유의 회절각도를 나타내며 결정화도가 높을수록 회절각의 세기는 비례하여 증가한다. 그림 1은 식품유사용매 처리 전과 후의 LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름을 XRD로 분석한 결과

이다. 식품유사용매 처리 전 LDPE-나노 TiO₂ 시편에서 LDPE의 특징적인 피크인 (110), (200) 그리고 (020)면이 21°, 23° 그리고 36° 부근에서 나타났으며²⁸⁾, TiO₂ Anatase (JCPDS No.78-2486)의 결정구조에 대응하는 25.5°, 37.9°, 48.3°, 54.0°, 55.3° 그리고 62.8°에서 (101), (004), (200), (105), (211) 그리고 (204) 피크를 확인하였다.²⁹⁾ 또한 식품유사용매 처리된 시편에서도 동일한 X선 회절패턴을 나타내었으며 모든 조건에서 LDPE와 TiO₂ 피크의 이동과 강도 변화는 관찰되지 않아 식품유사용매와 시편의 결정성 및 결정형 간 상호영향은 없었으며 이는 식품유사용매에 의한 소재의 용매화가 없이 안정함을 의미한다.

2) 화학적 결합 분석

LDPE-나노 TiO₂ 필름의 식품유사용매 처리 전·후의 화학적 결합을 FT-IR 분석을 통해 확인하였으며 이를 그림 2에 나타내었다. Control 조건에서 나타난 특징적인 피크는 LDPE에 의한 것으로 2937cm⁻¹, 2896cm⁻¹, 1458cm⁻¹, 1376cm⁻¹ 및 720cm⁻¹는 각각 CH₂ anti symmetric deformation, CH₃ symmetric stretching, CH₂ symmetric deformation, CH₃ symmetric deformation 및 CH₂ rocking vibration인 것으로 판단된다.³⁰⁾ 800~400 cm⁻¹에서 넓게 나타나는 피크는 Ti-O stretching vibration에 의한 것으로 보인다³¹⁾. 식품

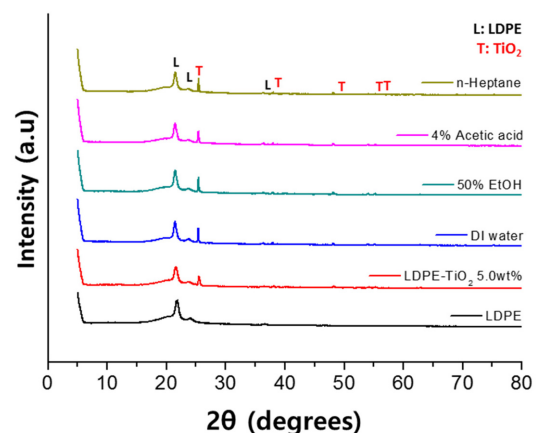


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LDPE-nano TiO₂ composite films treated with food simulants.

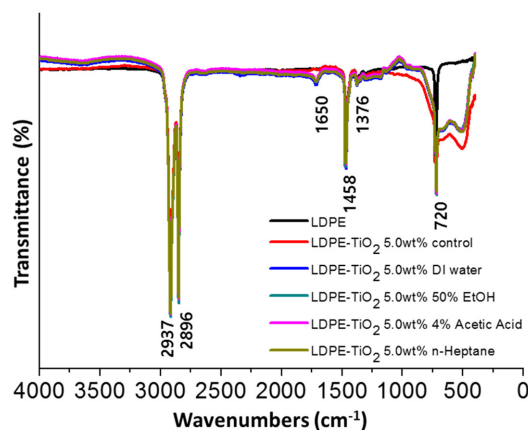


Fig. 2. FTIR spectra of LDPE-nano TiO_2 composite films treated with food simulants.

유사용매 처리 후 LDPE-나노 TiO_2 복합 필름의 화학적 결합은 1650 cm^{-1} 피크를 제외하고 Control 조건과 동일하였다. 1650 cm^{-1} 피크는 Ti-OH vibration에 의한 것으로³²⁾ 식품유사용매 침지 시험 중이나 세척 시 사용된 물이 시편에 남아있어 나타난 것으로 판단되어, 식품유사용매에 의한 TiO_2 의 화학적 결합의 변화는 없는 것으로 판단된다.

3) 표면 분석

LDPE-나노 TiO_2 복합 필름의 식품유사용매 처리 후 LDPE 포장재 내 나노 TiO_2 의 분산도와 응집도를 SEM을

통해 분석한 결과 그림 3과 같다. 그림 3(A)는 LDPE 필름의 표면을 나타내며, 그림(B)는 대조군으로써 용매 처리를 하지 않은 LDPE- TiO_2 필름의 표면이다. 대조군 시편(B)의 표면에서 TiO_2 로 예상되는 입자들이 응집체(agglomerates)의 형태로 표면에 넓게 분포하고 있음을 볼 수 있으며 이러한 표면의 응집체는 FTIR과 XRD 분석으로부터 TiO_2 임을 재차 확인하였다. 식품유사용매 처리한 경우(C-F)에도 나노 TiO_2 의 분산도 및 응집도의 변화는 관찰되지 않았으며, TiO_2 의 용출에 의한 표면의 변화 또한 나타나지 않았다.

4) 기계적 특성 분석

그림 4에 식품유사용매 처리 전·후 LDPE-나노 TiO_2 복합 필름의 인장강도와 신장율을 나타내었다. 인장강도의 변화는 대조군을 기준으로 약 4% 이내로 나타났으며, 신장율의 변화는 약 12% 이내로 나타났다. 신장율의 변화는 각 시편 간의 편차값을 고려할 때 유의미한 변화는 아닌 것으로 판단되며 이러한 결과는 TiO_2 가 물리화학적으로 매우 안정하고¹³⁾ 식품유사용매에 의한 반응에 저항성이 있어³³⁾ 기계적 특성에도 영향이 없는 것으로 판단된다. 이와 동일하게 식품유사용매 처리 후 LDPE-나노 TiO_2 복합 필름의 결정성 및 결정상 등의 변화가 없음을 그림 1의 XRD 결과에서도 확인할 수 있다.

5) 산소 차단성 분석

식품유사용매 시험 후 나노 TiO_2 를 적용한 LDPE 포장재 시편의 산소투과도를 그림 5의 그래프로 나타내었다. 4가지

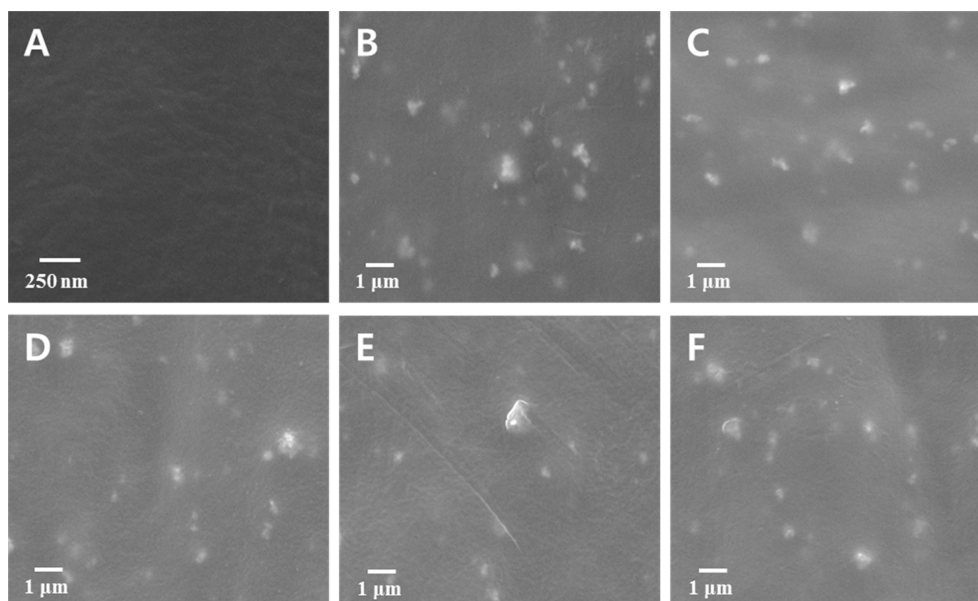


Fig. 3. SEM images of LDPE-nano TiO_2 composite films treated with food simulants: (A) LDPE, (B) Control, (C) Deionized water, (D) 50% ethanol, (E) 4% acetic acid, (F) n-heptane.

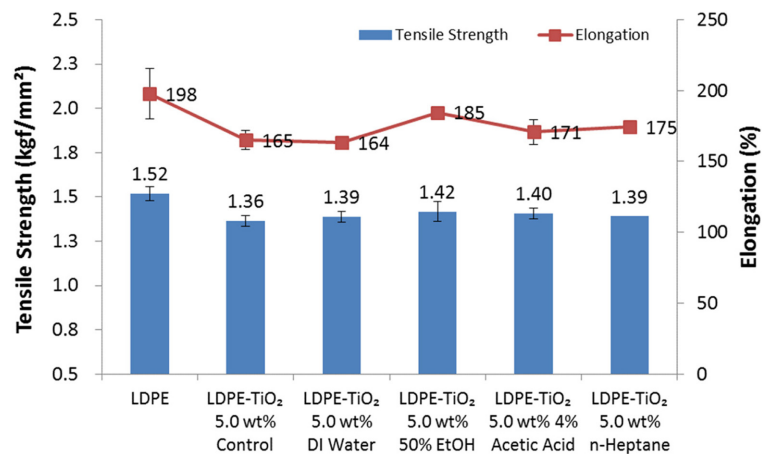


Fig. 4. Tensile strength and elongation of LDPE-nano TiO₂ composite films treated with food simulants.

식품유사용매에 처리한 시편의 산소투과도는 대조군 시편과 비교하여 2% 내외의 거의 동일한 결과를 나타내어 식품유 사용매 접촉에 의한 산소투과도의 변화는 없는 것으로 확인되었다. 일반적으로 가스 차단성의 변화는 주로 밀도, 결정화도 및 배향 등 필름의 화학적 구조와 모폴로지의 변화와 직접적인 상관관계가 있는 것으로 알려져 있다.³⁴⁾ 따라서 식품유사용매 처리 후 FTIR 결과에서 화학적 결합의 변화는 발생되지 않았음을 확인하였으며, XRD, SEM 분석결과 모폴로지 또한 뚜렷한 변화는 관찰되지 않아 산소 차단성의 변화가 없는 것으로 판단된다.

6) 광학적 특성 분석

그림 6은 식품유사용매 처리 전·후의 LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 자외선-가시광선 투과도를 나타낸 것이다. 제조된 LDPE-나노 TiO₂ 5.0wt% 복합 필름의 가시광선 차단율은 LDPE 대비 50% 이상, 자외선 차단율이 99% 이상 증가하

였음을 알 수 있으며 이러한 광차단 효과는 나노 TiO₂의 높은 회절계수 및 굴절률에 기인한 것으로 판단된다. LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 식품유사용매 처리 후에도 자외선-가시광선 영역 전체에서 빛 투과도의 뚜렷한 변화는 관찰되지 않았으며 이에 따라 식품유사용매의 접촉에 의한 나노 TiO₂의 기능성 및 복합 필름의 광학적 특성의 변화는 없는 것으로 나타났다.

2. 나노물질 이행 시험 후 식품의 품질 변화 분석

포장재로부터 이행된 TiO₂로 인한 식품 품질의 변화 여부를 분석하기 위하여, 용출 시험조건에서 이행 시험 후 식품의 색도, pH 및 산도의 변화를 측정하였다. 이행 실험을 진행하지 않은 대표 식품과 각각 LDPE와 LDPE-TiO₂ 5.0 wt%에서 나노물질 이행 시험을 진행한 대표식품의 색도와 이행 시험 후 식품의 pH와 산도를 비교하여 각각 그림 7과

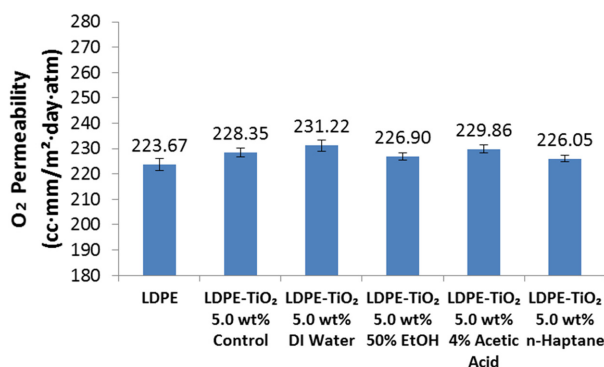


Fig. 5. O₂ barrier properties of LDPE-nano TiO₂ composite films treated with food simulants.

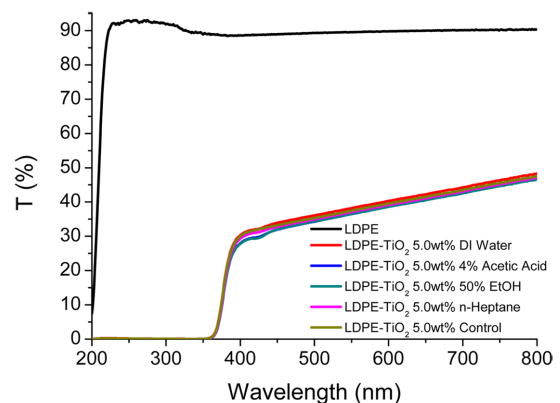


Fig. 6. Light transmission of LDPE-nano TiO₂ composite films treated with food simulants.

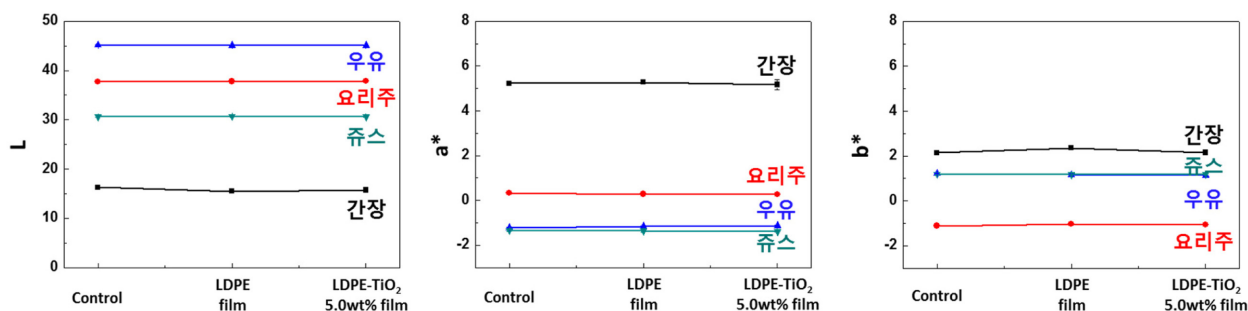


Fig. 7. Effect of TiO₂ migration on La*a*b* values of foods packaged with LDPE-nano TiO₂ composite film.

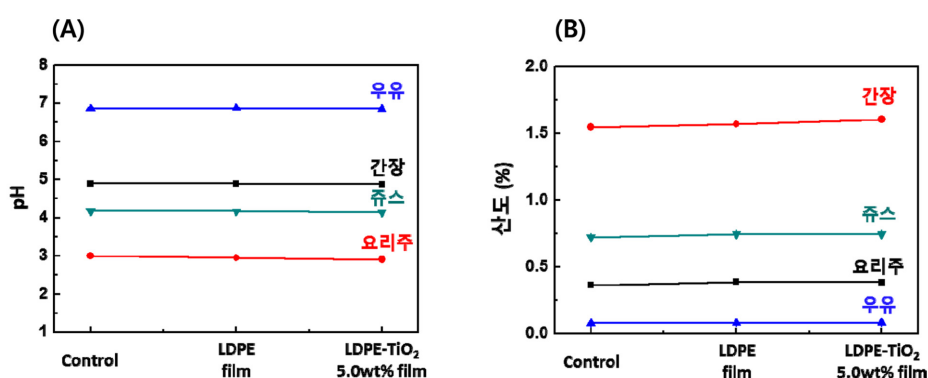


Fig. 8. Effect of TiO₂ migration on (A) pH and (B) acidity of foods packaged with LDPE-nano TiO₂ composite film.

8에 나타내었다. 그림 7의 시험 결과 모든 대표 식품에서 색도의 변화는 관찰되지 않았으며 그림 8에서 볼 수 있듯이 pH와 산도의 변화 또한 관찰되지 않았다. 위와 같은 결과는 용매와 반응 시간이 짧고, 매트릭스의 극성과 TiO₂의 화학적 안정성 등으로 인해 TiO₂의 이행은 발생하지 않으며 식품의 품질에도 영향을 주지 않은 것으로 이해된다.

결론

식품의 접촉에 의한 나노 TiO₂를 적용한 LDPE 포장소재의 특성 변화를 고찰하였다. TiO₂ 함유량 5.0wt%의 LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름을 압출 제작하고 식품접촉 환경을 모사하기 위해 식품의약품안전처의 식품용 기구 및 용기·포장 공전에서 정한 식품유사용매(증류수, 50% 에탄올, 4% 초산, n-헵탄)와 재질별 용출시험 규격과 동일한 시험조건에서 필름을 침지 처리하였다. 제조된 LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 결정성, 화학결합, 표면 특성, 기계적 특성, 가스 차단성 및 광학적 특성 등을 식품유사용매 처리 전후로 비교 평가하였다. 그 결과 식품유사용매 처리에 따른 LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 특성 및 자외선 차단 기능성에 유의적인 변화는 관찰되지 않았으며 이는 TiO₂의 우수한 이화학적 안

정성과 LDPE와의 호환성에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 복합필름의 이화학적 안정성은 식품유사용매 내 용출을 억제 또는 최소화하는 역할을 하는 것으로 여겨지며 나노 TiO₂의 이행에 따른 식품의 품질변화(색도, pH 및 산도) 또한 발생하지 않았다. 본 연구결과를 바탕으로 향후 식품용 기구 및 용기·포장 공전에서 규정한 용출시험법에 따라 TiO₂의 총용출량을 확인하여 복합필름의 안정성과 나노물질 이행의 상관관계를 보다 심도있게 규명하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 2016년도 식품의약품안전처의 연구개발비(15162 MFDS031)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Research, P. M., Persistence Market Research: Global Nano-enabled Packaging Market to Reach US\$15.0 Billion by 2020 <<http://www.businesswire.com/news/home/20150109005497/en/Persistence-Market-Research-Global-Nano-enabled-Packaging-Market>>, 2014).
2. Duncan, T. V. 2011. Applications of nanotechnology in food

- packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science* 363: 1-24.
3. Paralikar, S. A., Simonsen, J. and Lombardi, J. 2008. Poly (vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science* 320: 248-258.
 4. Chaudhry, Q., Scotter, M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall, A., Castle, L., Aitken, R. and Watkins, R. 2008. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives and Contaminants* 25: 241-258.
 5. Handford, C. E., Dean, M., Henchion, M., Spence, M., Elliott, C. T. and Campbell, K. 2014. Implications of nanotechnology for the agri-food industry: Opportunities, benefits and risks. *Trends in Food Science & Technology* 40: 226-241.
 6. Silvestre, C., Duraccio, D. and Cimmino, S. 2011. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science* 36: 1766-1782.
 7. Mohanty, A. K., Misra, M. and Nalwa, H. S. 2009. *Packaging nanotechnology*. American Scientific Publishers 2009.
 8. Rubilar, O., Diez, M., Tortella, G., Briceno, G., Marcato, P. and Duran, N. 2014. New strategies and challenges for nanobiotechnology in agriculture. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 8: 1-12.
 9. Kim, S. W. and Cha, S. H. 2014. Thermal, mechanical, and gas barrier properties of ethylene-vinyl alcohol copolymer-based nanocomposites for food packaging films: Effects of nanoclay loading. *Journal of Applied Polymer Science* 131.
 10. Cho, T. W. and Kim, S. W. 2011. Morphologies and properties of nanocomposite films based on a biodegradable poly (ester) urethane elastomer. *Journal of Applied Polymer Science* 121: 1622-1630.
 11. Sarsar, V., Selwal, K. K. and Selwal, M. K. 2014. Nanosilver: potent antimicrobial agent and its biosynthesis. *African Journal of Biotechnology* 13.
 12. Espitia, P. J. P., Soares, N. d. F. F., dos Reis Coimbra, J. S., de Andrade, N. J., Cruz, R. S. and Medeiros, E. A. A. 2012. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food and Bioprocess Technology* 5: 1447-1464.
 13. Macwan, D., Dave, P. N. and Chaturvedi, S. 2011. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science* 46: 3669-3686.
 14. Zhang, W., Zhu, Z. and Cheng, C. Y. 2011. A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy* 108: 177-188.
 15. Peters, R. J., van Bommel, G., Herrera-Rivera, Z., Helsper, H. P., Marvin, H. J., Weigel, S., Tromp, P. C., Oomen, A. G., Rietveld, A. G. and Bouwmeester, H. 2014. Characterization of titanium dioxide nanoparticles in food products: analytical methods to define nanoparticles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62: 6285-6293.
 16. Guo, G., Shi, Q., Luo, Y., Fan, R., Zhou, L., Qian, Z. and Yu, J. 2014. Preparation and ageing-resistant properties of polyester composites modified with functional nanoscale additives. *Nanoscale Research Letters* 9: 1-9.
 17. Díaz-Visurraga, J., Melendrez, M., Garcia, A., Paulraj, M. and Cardenas, G. 2010. Semitransparent chitosan-TiO₂ nanotubes composite film for food package applications. *Journal of Applied Polymer Science* 116: 3503-3515.
 18. Sabzi, M., Mirabedini, S., Zohuriaan-Mehr, J. and Atai, M. 2009. Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. *Progress in Organic Coatings* 65: 222-228.
 19. Othman, S. H., Abd Salam, N. R., Zainal, N., Kadir Basha, R. and Talib, R. A. 2014. Antimicrobial activity of TiO₂ nanoparticle-coated film for potential food packaging applications. *International Journal of Photoenergy* 2014.
 20. Colín-Chávez, C., Vicente-Ramírez, E. B., Soto-Valdez, H., Peralta, E. and Auras, R. 2014. The release of carotenoids from a light-protected antioxidant active packaging designed to improve the stability of soybean oil. *Food and Bioprocess Technology* 7: 3504-3515.
 21. Chawengkijwanich, C. and Hayata, Y. 2008. Development of TiO₂ powder-coated food packaging film and its ability to inactivate *Escherichia coli* in vitro and in actual tests. *International Journal of Food Microbiology* 123: 288-292.
 22. Whelton, A., Duncan, T., Koontz, J., Nguyen, T. and NIST, G. Nanoparticle release from polymer nanocomposites used for potable water infrastructure and food packaging: Current progress & beyond. *Proc. Nanotech. Conf. Expo*, 2011.
 23. 김은주. 2010. 나노물질 위해성 평가: 논점과 전망.
 24. Huang, C., Zhu, J., Chen, L., Li, L. and Li, X. 2014. Structural changes and plasticizer migration of starch-based food packaging material contacting with milk during microwave heating. *Food Control* 36: 55-62.
 25. 식품의약품안전처. 2016, 식품용 기구 및 용기 포장 공전.
 26. Materials, A. S. f. T. ASTM D882, 2012, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheet.
 27. Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M. and Miraki, R. 2013. Reducing water sensitivity of alginate bio-nanocomposite film using cellulose nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules* 54: 166-173.
 28. De Rosa, C., Auremma, F., Corradini, P., Tarallo, O., Dello Iacono, S., Ciaccia, E. and Resconi, L. 2006. Crystal structure of the trigonal form of isotactic polypropylene as an example of density-driven polymer structure. *Journal of the American Chemical Society* 128: 80-81.
 29. You, T., Jiang, L., Han, K.-L. and Deng, W.-Q. 2013. Improving the performance of quantum dot-sensitized solar cells by using TiO₂ nanosheets with exposed highly reactive facets. *Nanotechnology* 24: 245401.
 30. Asghar, W., Qazi, I. A., Ilyas, H., Khan, A. A., Awan, M. A. and Aslam, M. R. 2011. Comparative solid phase photocatalytic degradation of polythene films with doped and undoped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Nanomaterials* 2011: 12.
 31. Amalraj, A. and Pius, A. 2014. Photocatalytic degradation of alizarin red S and bismarck brown R using TiO.
 32. Xie, C., Xu, Z., Yang, Q., Xue, B., Du, Y. and Zhang, J. 2004. Enhanced photocatalytic activity of titania-silica mixed

- oxide prepared via basic hydrolyzation. Materials Science and Engineering: B 112: 34-41.
33. Feliciani, R., Migliorelli, D., Maggio, A. and Gramiccioni, L. 1998. Titanium: A promising new material for food contact. A study of titanium resistance to some aggressive food simulants? Food Additives & Contaminants 15: 237-242.
34. Lee, D. S., Yam, K. L. and Piergiovanni, L. 2008. Food packaging science and technology. CRC press.
- 투고: 2017.07.27 / 심사완료: 2017.10.10 / 게재확정: 2017.11.22