

표면 개질된 제올라이트를 포함한 폴리에틸렌 필름의 선도유지기능

전병철[†] · 이성재 · 정미화 · 박정환¹ · 박희우¹ · 정용찬¹ · 권오철²

수원대학교 신소재공학과, ¹화학과, ²한국포장개발연구원

Freshness Maintenance of Polyethylene Film Containing Surface-modified Zeolite

Byoung Chul Chun[†], Seong Jae Lee, Mi Hwa Chung, Jung Hwan Park¹,

Hee Woo Park¹, Yong-Chan Chung¹ and Oh Cheul Kweon²

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Suwon 445-743, Korea

¹Department of Chemistry, The University of Suwon, Suwon 445-743, Korea

²Institute of Packaging Development and Research, Seoul 137-815, Korea

Abstract

Freshness maintenance of polyethylene packaging film containing surface-modified zeolite was investigated depending on the nature of substituted cations and cationic surfactants. Freshness maintenance was designed to work by cation or cationic surfactant adsorbed onto the zeolite surface by ion-exchange method. Cationic surfactants such as DODAB (n-dodecyltrimethylammonium bromide), CTAB (n-cetyltrimethylammonium bromide), and DHAB (n-dihexadecyldimethylammonium bromide), and cations (Ce^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ag^{3+} , Na^{1+} and Cu^{3+}) were used. Surface-modified zeolite powder was compounded with LDPE to produce 20 wt% zeolite masterbatch (M/B), and the M/B was again blended with LDPE to get zeolite-containing LDPE films with 3, 5, 10 wt% of zeolite (width: 40 cm, thickness: 40 μm). Mechanical properties of zeolite-containing LDPE films generally decreased with increasing zeolite content. However, cationic surfactant-modified zeolite film showed the better mechanical properties compared to cation-modified zeolite film. As for the freshness maintenance, the zeolite-containing films modified with cationic surfactants or cations (Al^{3+} , Ag^{3+}) showed the best performance.

Key words : zeolite, surface-modified, freshness-maintenance

서 론

지금까지 국내에서 무기질계 첨가제를 이용하여서 항균, 탈취, 신선도 유지 기능을 갖는 포장필름 (PE, PP)이 다수 생산 판매되고 있으나, 그 기능 및 원리에 대해서는 아직 객관적인 평가가 없는 상태이다. 이러한 선도유지용 포장필름의 기술상태를 보면 무기질 소재의 광물질 예를 들면 CaCO_3 , 실리카, 알루미나, 세라믹스, 혹은 AgCl , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 의 무기염 등을 충전시킨 제품이 있는데 이는 단순히 상기의 물질들을 혼합하여 섞은 것으로서 본 연구에서 시도하고자 하는 제올라이트의 화학적 개질에 의한 특정 기능성 부여기술과 비교해서는 기술수준이 떨어진다. 그리고 기존의 기술은 폴리에틸렌 수지의 표면도포 기술이기 때문에 본 연구개

발에서 수행한 기술에 비해 기능성 물질의 안정화, 제조상의 편의성, 필름 표면의 균질화 등에서 차이가 있다.

일반적으로 제올라이트는 건축용 복합재료, 세탁용 세제의 연화제, 석유화학에서의 크래킹 촉매, 그리고 동공을 이용한 정밀화학반응 매체로서 합성된 제올라이트가 대량으로 사용되어져 있으며 천연제올라이트는 순도가 낮아 사용량이 적다(1). 포장재에 제올라이트를 사용한 경우가 일부 보고되고 있으나 기존 제올라이트 분말의 기능성을 믿고 적당량을 합성수지 필름에 첨가하여 기능성을 기대하였으나 아직은 기대수준에 못 미치고 있는 수준이다. 기타 기능성 포장필름들은 기존 외국제품의 효능을 믿고 적합한 공통 (pore), 양이온의 종류, 필름과의 친화도 및 기타 성분 비율 등의 사항들을 고려하지 못하고 사용하고 있는 수준이다(2-8). 따라서 제올라이트가 가지고 있는 특성을 극대화시킬 수 없을 뿐만 아니라 제조된 복합재료의 물성을 약화시키는 결과를 초래하기도 한다. 한편, 야채 및 과실의 신선도 유지를 위한 기능을 갖기 위해서는 포장기간 중 발생하는 에틸렌 가스

[†]Corresponding author. E-mail : bcchun@suwon.ac.kr,
Phone : 82-31-220-2476, Fax : 82-31-220-2476

등을 제거할 수 있는 기능이 있어야 하는데 이러한 기능을 갖는 물질로서 제올라이트(zeolite)를 들 수 있다. 제올라이트는 Si와 Al의 산화물이 혼합되어있는 수 Å 정도의 초미세 세공들이 들어있는 결정구조로서 표면에 음전하를 가지고 있어서 양이온의 교환이 가능한 특성을 갖고 있다. 또한 이를 이용하여 흡착, 기체분리, 선택적 반응, 수분조절 등의 다양한 기능을 얻을 수 있어 토양 개량제, 비료 혼합제, 해양오염 방지제, 악취 제거제, 제지 충진제, 건축재 등에 이용되고 있지만, 현재까지도 제올라이트의 악취제거, 습도조절, 항균기능, 기체분리능 등의 특성을 이용한 파일, 채소류의 신선도 유지 포장용 필름이 본격적으로 실용화되지 못하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 상기의 다기능을 갖는 제올라이트를 이용한 연구의 일환으로 화학적 표면 개질에 따른 과채류 포장시 신선도 연장 효과 등을 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 방법

제올라이트 분말은 충남 청양에 위치한 (주) 애경소재에서 구입하였고, 입도분석 결과 입자의 크기는 3-5 μm 정도 이어서 PE 필름 제조에 적합하였다. 포장상태의 제올라이트는 본 실험실에서 완전한 중성을 유지하기 위해 2 차 증류수 (1L distilled water/ μg zeolite)를 이용하여 상온에서 하루 동안 교반하여 중성이 되도록 세척하고, 필터하여 회수하였다. 이 과정을 2회 정도 반복하여 얻어진 정제된 제올라이트 분말은 150°C의 오븐에서 하루 동안 건조하여 수분을 제거하여 주었다. 이러한 세정과정을 통하여 합성과정 중 잔존하는 알칼리, 염들을 제거할 수 있고, 표면의 백색도를 더욱 높일 수 있었다. 선도유지실험에 사용된 사과(홍로), 배추, 느타리버섯은 인근 하나로마트에서 구입하여 사용하였고, 이들은 국내산이며 각각 10 월에 수확된 제품을 이용하였다. FT-IR spectrophotometer (MB series, Bomen, Canada)를 이용하여 film sheet에 대한 적외선 spectrum을 측정하였다. 산소투과도 실험은 KS M 3052-95 (22+2°C) 규격에 의거 실시하였다. 선도유지실험시 가스농도변화 측정을 위해 FID (flame ionization detector) 검출기를 갖춘 Gas chromatography (5890 series, Hewlett Packard, USA)를 이용하여 측정용 포장백 내부의 가스를 1 ml 씩 채취하여 분석하였다. 컬럼으로는 HP-1 (crosslinked methyl silicone, 25 m x 0.32 mm x 0.17 μm)를, 운반기체로는 수소 (20 psi), 질소 (50 psi), 공기 (40 psi) 혼합가스를 사용하였다. 그리고 주입구 온도는 120°C, 컬럼온도는 100°C로 하였다. 원소분석 (C, H, N)은 한국기초과학지원연구원 부산분소에 의뢰하여 수행하였다.

계면활성제를 이용한 제올라이트 표면 개질

제올라이트분말은 주로 실리카 (SiO_2)와 알루미나 (Al_2O_3)가 주성분이어서 표면에 음이온성의 전하 (OH^-)를 갖고 있고 전기적 안정성을 위해 일반적으로 반대이온인 Na^+ 이 정전기적 인력으로 결합되어있는 형태이다. 표면의 Na^+ 대신에 항균성, 기체흡착성, 악취 (또는 휘발성 유기물) 흡수성이 높은 다른 이온으로 개질시킴으로서 제올라이트의 기능성을 높일 수 있다고 예상되었다. 제올라이트를 이용한 수용액상의 이온교환 또는 토양의 이온개질에서도 이러한 특성을 이용하고 있다. 먼저 계면활성제의 표면치환을 위해서는 표면의 음전하와 결합할 수 있는 양이온성 계면활성제를 선택하였고, 이중에서 비교적 많이 이용되어져 가격경쟁력, 재현성, 안정성이 높은 DODAB (n-dodecytrimethylammonium bromide, N-12, TCI), CTAB (n-cetyltrimethylammonium bromide, N-16, Aldrich)를 사용하였다. 추가적으로 CTAB와 유사한 구조를 갖고 탄화수소의 사슬이 2 개인 DHAB (n-hexadecyldimethylammonium bromide, N-16x2, Aldrich)를 비교를 위해 사용하여 총 3 가지의 양이온성 계면활성제를 사용하였고 순도는 99 % 이상이었다. 위의 정제된 제올라이트 분말 (1 kg)을 0.1 M의 계면활성제 (DODAB: 30.8 g, CTAB: 36.4 g, DHAB: 57.4 g) 수용액 1 리터에 넣고 3 일 동안 서서히 교반하여서 표면에 계면활성제가 치환되도록 하였고, 필터하여 제올라이트 분말을 회수하여 건조 (150°C) 하였다. 상기 개질된 제올라이트 표면에 치환된 계면활성제의 양을 측정하기 위해 원소분석 (C,N)을 이용하여 계산한 결과 무게 기준으로 계면활성제가 제올라이트 표면에 치환된 양은 0.1 mmole/g 정도이었다.

표면이온 개질

계면활성제의 치환방법과 마찬가지로 표면의 Na^+ 대신에 다음과 같은 양이온으로 치환하여 주었다. 치환에 사용된 시약들은 시약용으로서 수용액의 이온농도를 0.1 M로 하였고 사용량은 아래와 같으며 치환방법은 계면활성제와 동일하다 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$: 33.2 g/L, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: 10.1 g/L, MgSO_4 : 24.7 g/L, CaSO_4 : 7.4 g/L, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 24.2 g/L, $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$: 16.9 g/L).

개질 제올라이트를 이용한 마스터 뱃치 및 필름 제조

상기 개질된 제올라이트를 이용하여 PE 마스터 뱃치를 제조한 후 blown film extruder를 이용하여 제올라이트 함유 필름을 제조하였다. 구체적으로는 화학적으로 개질된 제올라이트 분말과 LDPE를 사용하여 twin screw extruder (BA-19, Bau Tech, Korea)에서 제올라이트 기준 20 wt%의 마스터뱃치 (M/B)를 제조하였다. 이때의 온도조건은 feeder zone에서는 180°C, 그리고 mixing zone 및 metering zone에서는 200°C 정도로 유지하였다. 상기 마스터 뱃치를 이용하여 (주) 대안

화학에서 직경 40 mm의 single screw blown film extruder (F=40 Jung II, Korea)를 이용하여 폭 40 cm, 두께 40 μm 의 필름을 제조하였다. 이때 생산된 필름의 종류는 각 개질 제올라이트 종류 당 제올라이트 기준 3, 5, 10 wt%의 3 가지 이었고, 결과적으로 생산된 필름은 이온개질 21 종 (7가지 이온 (Ce, Al, Mg, Ca, Cu, Ag, Na) x 3가지 함량 (3, 5, 10 wt%) = 21 종), 계면활성제 개질 9 종 (3 가지 계면활성제 (CTAB, DODAB, DHAB) x 3 가지 함량 = 9 종)으로서 총 30 종의 필름이고 비교 평가용으로서 제올라이트 미 함유 LDPE 필름 등 총 31 종의 필름을 생산하였다.

선도유지 필름에 대한 기계적 물성 평가

상기 생산된 개질된 제올라이트 함유 선도유지 필름에 대한 인장 및 인열 강도를 측정하였다. 인장 강도는 Lloyd사의 LR50K를 이용하여 상온, 상대 습도 60 %의 표준 조건하에서 각 필름 당 기계 방향 (M.D.) 및 횡 방향 (T.D.)에서 실시하였으며, 각각 10 개의 시편을 측정 후 그 평균값을 plot 하였고, 95 %의 신뢰도 구간을 가지고 편차를 표시하였다. 한편 인열 강도는 elmendorf tear tester(elmendorf tearing tester, Toyo Seiki, Japan)를 이용하여 측정하였고, 인장과 마찬가지로 각각 10 개의 시료를 이용하여 평균 및 편차를 plot 하였다.

제올라이트 필름의 선도유지기능 측정

제올라이트 필름의 선도유지기능을 조사하기 위해 제조된 여러 가지 표면개질 제올라이트 필름을 아래의 모형 (30 cm x 30 cm) 대로 열접착기를 이용하여 제조하였다.

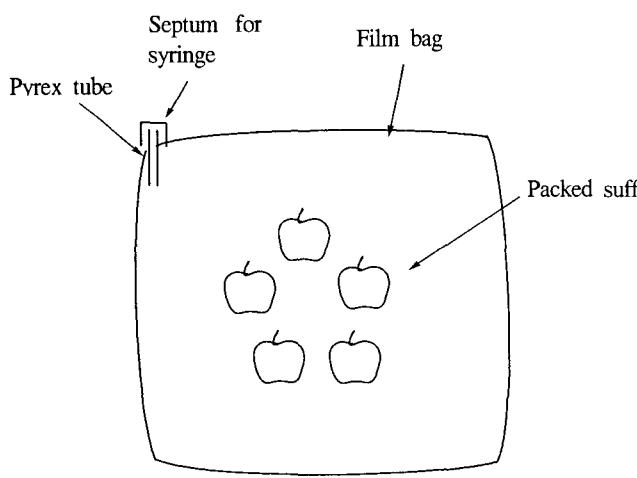


Fig. 1. Schematic diagram of zeolite-PE film bag for test of freshness maintenance.

결과 및 고찰

필름의 기계적 물성

제올라이트 필름의 최대 응력을 측정한 결과 금속이온으로 치환한 제올라이트 필름들은 M.D. 및 T.D.에 관계없이 대체로 제올라이트 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 제올라이트가 10 wt% 함유 시 순수 LDPE 필름 최대응력의 50-60 % 정도의 강도를 유지하는 것을 확인하였다 (Fig. 2, 3). 반면에 계면활성제로 치환한 제올라이트 필름들은 Fig. 4에서 보이는 것 같이 함량의 증가에 따라 큰 변화 없이 일정한 물성을 유지하는 것을 확인 할 수 있었고, 특히 DHAB로 치환된 제올라이트 필름의 경우 M.D.에서는 10 wt% 제올라이트 함유 시 순수 LDPE 최대응력을 거의 100 % 유지하는 사실을 관찰하였다. 이는 계면활성제가 금속이온에 비해서 매트릭스인 폴리에틸렌과 극성이 유사한 탄화수소 사슬을 가지므로 계면접합력이 향상되는데 기인하는 것으로 생각되어진다.

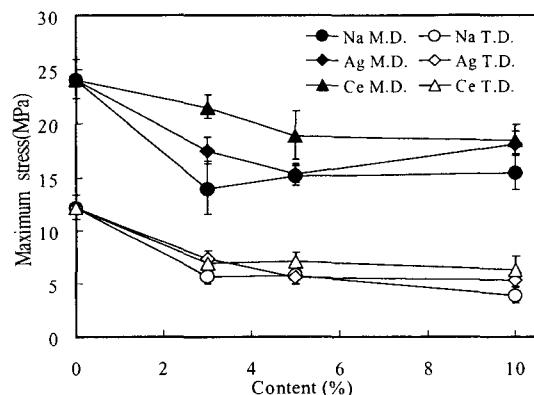


Fig. 2. Maximum stress of ion (Na, Ag, Ce)-modified zeolite-contained films.

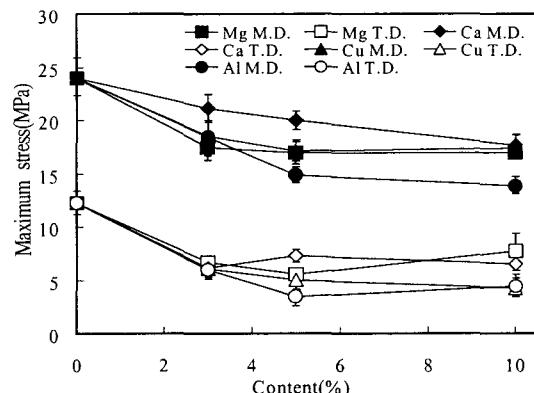


Fig. 3. Maximum stress of ion (Mg, Ca, Cu, Al)-modified zeolite-contained films.

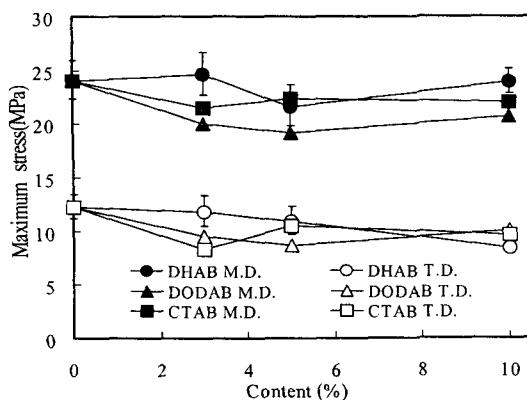


Fig. 4. Maximum stress of surfactant-modified zeolite-contained films.

제올라이트 필름의 파단신율은 금속이온으로 치환한 제올라이트 필름들은 MD, TD 방향 모두 최대응력에 비해서는 우수한 물성유지 현상을 보여주었다 (Fig. 5, 6). 특히 Na 이온으로 치환된 필름의 경우는 TD에서 순수 LDPE 필름에 비해 다소 향상된 파단신율을 나타내기도 하였다. 한편 Fig. 7에서 계면활성제로 치환된 필름의 경우 제올라이트 함량이 증가하여도 파단신율은 큰 변화 없이 초기의 값을 그대로 유지하는 것을 확인하였다.

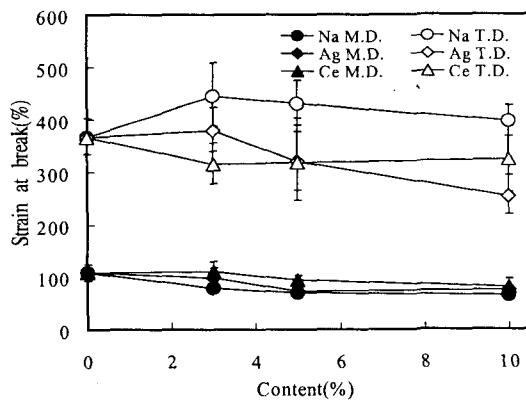


Fig. 5. Percent strain at break of ion (Na, Ag, Ce)-modified zeolite-contained films.

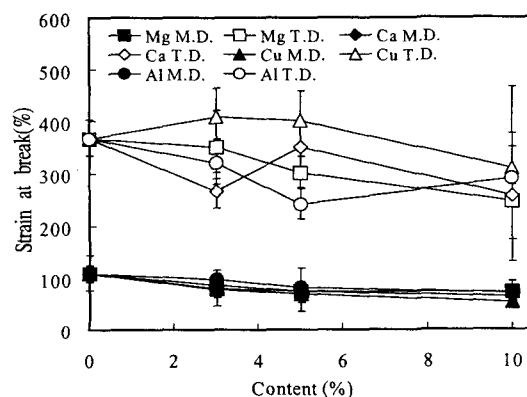


Fig. 6. Percent strain at break of ion (Mg, Ca, Cu, Al)-modified zeolite-contained films.

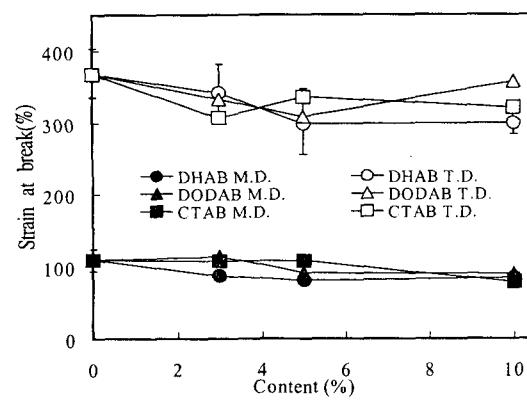


Fig. 7. Percent strain at break of surfactant-modified zeolite-contained films.

금속 및 계면활성제로 치환된 필름의 인열강도를 비교하였는데, 측정결과 개질된 제올라이트 필름들은 MD 방향으로는 함량이 증가할수록 소폭이나마 증가하는 경향을 나타냈으며 TD 방향에서는 금속으로 치환된 필름의 경우 3 wt% 농도에서는 약간 증가한 후 감소하는 경향을 나타내었다 (Fig. 8, 9). 계면활성제로 치환한 제올라이트 필름들은 TD 방향에서 제올라이트 3 wt%에서는 증가하는 경향을 보이다가 그 이후로는 감소하는 경향을 나타내었지만 DHAB 및 CTAB로 치환된 필름의 경우는 10 wt% 함유 시에도 순수 LDPE 인열강도를 능가하는 아주 우수한 물성을 나타내었다 (Fig. 10).

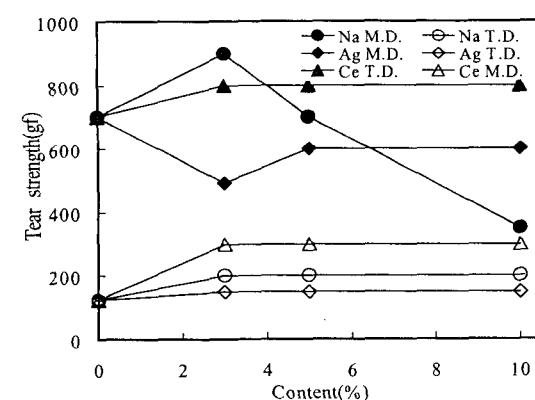


Fig. 8. Tear strength of ion (Na, Ag, Ce)-modified zeolite-contained films.

따라서 금속이온 및 계면활성제로 치환된 제올라이트를 이용한 필름에 대한 기계적 물성 측정 결과 대체적으로 금속이온으로 치환된 제올라이트에 비해서 계면활성제로 치환된 제올라이트를 함유하는 필름이 상대적으로 우수한 물성을 유지하는 것을 확인하였다.

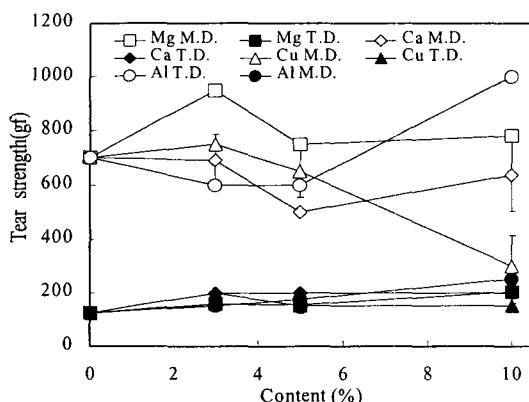


Fig. 9. Tear strength of ion (Mg, Ca, Cu, Al)-modified zeolite-contained films.

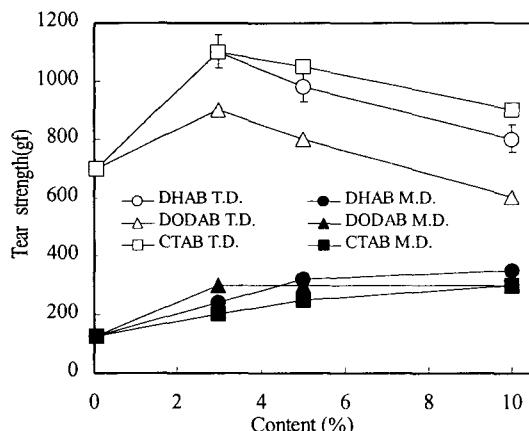


Fig. 10. Tear strength of surfactant-modified zeolite contained films.

적외선 spectrum 분석

적외선 분광광도계 (Infrared spectrophotometer)를 이용하여 선도유지 필름을 분석한 결과 일반 PE 필름에 비해 제올라이트 표면의 OH 작용기에 의한 3300 cm^{-1} 와 1000 cm^{-1} 에서의 흡수 peak가 새롭게 관찰되었다. 이는 제올라이트의 표면에 상당한 양이 존재하는 hydroxyl기에 기인하는 것이고, 2900 cm^{-1} (C-H stretching), 1400 cm^{-1} (C-H bending), 720 cm^{-1} (C-H rocking)에서의 탄화수소에 의한 진동흡수 현상은 PE 필름과 공통으로 확인할 수 있었고, 측정되는 필름의 위치를 이동하면서 측정한 결과 동일한 spectrum을 얻었고, 따라서 필름내부에 제올라이트 입자가 고르게 분포됨을 알 수 있었다.

산소투과도 시험 결과

상기 제올라이트 필름에 대한 산소투과도 실험을 한국생활용품시험연구원에 의뢰하여 측정한 결과 Table 1에서 보는 것과 같이 제올라이트 첨가에 따른 기체투과도 변화는

크게 관찰되지 않았다. 따라서 제올라이트 첨가로 인한 물성변화, 투과도 변화가 별로 관찰되지 않음으로 기능성 부여와 더불어 기존 LDPE의 특성을 대부분 유지할 수 있음을 확인하였다.

Table 1. Oxygen Permeability of Zeolite Films (22+2°C).

Film	Oxygen permeability ($\text{cm}^2/\text{m}^2, 24\text{ hrs, atm}$)	Method
NaA zeolite	6,560	KS M 3052-95
NaX zeolite	6,490	same method
LDPE	6,595	same method

선도유지 효과

Fig. 11에서 과채류 포장백 내부의 기체 농도 변화를 GC (FID 검출기 사용)로 측정한 결과를 비교하였다. 사과 포장 결과를 비교해 보면 초기에 유기ガ스의 농도가 높으나 시간이 경과함에 따라 전반적으로 농도의 감소를 관찰할 수 있었다. 일부 금속 (Ag, Al)으로 표면 개질된 제올라이트 필름들의 경우 다른 필름들에 비해 농도 감소가 빠르게 나타났으며 LDPE의 경우 농도 감소가 가장 더디게 일어났다. 기타 이온들에서는 전하의 크기에 관계없이 비슷한 농도감소를 보여주었다. 사과에서 발생되는 유기ガ스들은 필름 표면의 제올라이트에 의해 흡착됨으로서 내부 가스 농도를 낮추어 주는 반면에 LDPE 필름에서는 가스의 필름 표면 흡착이 어려우므로 발생 가스 대부분이 내부에 남아있거나 일부는 기공을 통해 외부로 느리게 방출되므로 상대적으로 내부 가스농도가 느리게 감소된다고 판단된다.

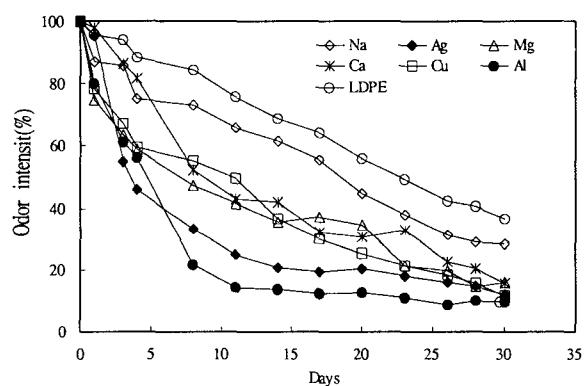


Fig. 11. Variation of gas concentration in ion-modified zeolite film bag contained apples.

한편 Fig. 12에서 보이는 것 같이 배추의 경우는 사과에 비해 표면이 연약하여 쉽게 부패되는 경향이 있어서 측정 조건 (35 °C, 응달, 상대습도 70 %)에서 관찰기간 동안 대부분 악취를 발생하며 부패되는 것을 육안으로도 관찰할 수 있었다. 따라서 배추의 경우는 시간이 경과함에 따라 유기물 악

취가스의 농도가 점차 증가되었는데, Ag로 개질된 제올라이트 필름의 경우 부패속도가 가장 느리고 LDPE의 경우 가장 빠른 부패가스의 농도 증가가 관찰되었다. 기타 이온개질 제올라이트 필름의 경우는 비슷한 가스농도 증가속도를 보여주었다. Fig. 13에서 계면활성제로 표면 개질된 제올라이트 필름의 경우 탄화수소 사슬의 길이에 따른 가스 흡착능 증가로 인한 가스농도 억제효과는 별로 관찰되지 않았으나 LDPE에 비해서는 다소 가스농도 증가를 억제할 수 있다는 점에서 차이를 보여주었다.

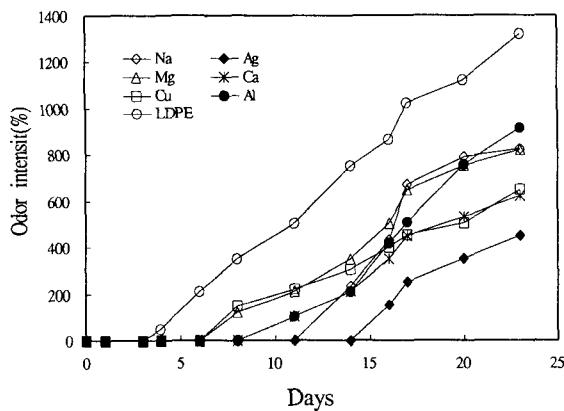


Fig. 12. Variation of gas concentration in ion-modified zeolite film bag contained cabbage.

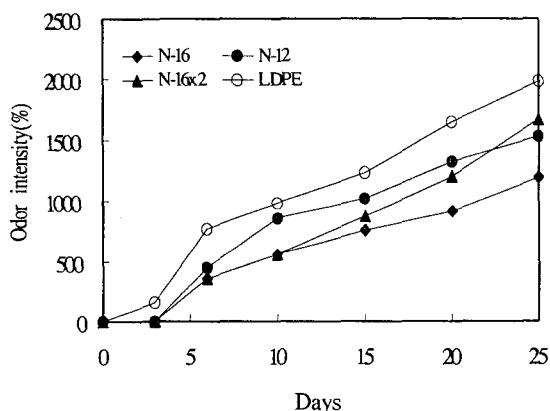


Fig. 13. Variation of gas concentration in surfactant-modified zeolite film bag contained cabbage.

한편 버섯종류 들은 특히 부패가 빨리 진행되어 단기간에 포장필름의 효과를 비교할 수 있으므로 본 실험에서는 느타리버섯을 구입하여 각 개발 필름에 대하여 비교하였다. Fig. 14는 각 포장필름에 따라 다양한 가스농도 증가곡선을 보여주고 있는데, Al, CTAB (N-16) 등으로 표면개질된 제올라이트 필름의 경우 비교적 낮은 가스증가속도를 보여주고 있으

나, LDPE의 경우는 다른 과채류의 경우와 마찬가지로 가스 증가속도가 가장 높게 나타났다.

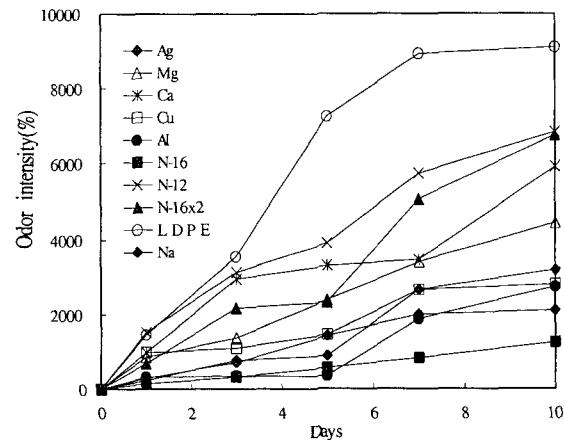


Fig. 14. Variation of gas concentration in ion- or surfactant-modified zeolite film bag contained mushroom.

상기 GC에 의한 분석과 더불어 일정기간 경과 후 과채류의 상태를 확인하였는데, 배추의 경우 LDPE로 포장한 경우 2주 후 상당한 부패정도를 관찰할 수 있으나, 계면활성제 (CTAB)로 개질된 제올라이트 필름의 경우는 외관상 부패가 별로 관찰되지 않았다. 사과의 경우 Ag로 개질된 제올라이트 필름은 30일간 포장시험 후 싱싱한 사과모양을 보여주고 있는 반면 LDPE 포장의 경우 부폐가 상당히 진척된 모습을 보여주었다. 토마토의 경우 같은 제올라이트 필름이지만 Al로 개질된 경우가 Ca로 개질된 것 보다 우수한 선도유지기능을 보여주었다. 결론적으로 각종 과채류를 대상으로 포장 실험한 결과 일부 양이온 (Ag, Al) 또는 계면활성제로 개질된 제올라이트 필름을 사용함으로서 LDPE 보다 우수한 선도유지 기능을 얻을 수 있었고, 과채류의 종류에 따라 개질 이온 또는 계면활성제를 달리함으로서 좀 더 우수한 선도유지기능을 얻을 수 있다고 예상된다.

요약

제올라이트 함유 폴리에틸렌 필름의 최대응력, 파단신율 및 인열강도를 측정한 결과 전반적으로 금속이온으로 치환한 제올라이트 필름에 비해 계면활성제로 치환한 제올라이트를 함유한 필름의 물성이 순수 LDPE필름의 물성에 비해 큰 감소 없이 일정하게 유지되는 사실을 확인하였다. 한편 선도유지기능 실험 결과 일부의 양이온성(Al 및 Ag) 또는 계면활성제로 개질된 제올라이트 필름들이 시험된 과채류에 대하여 일반 LDPE 포장용 필름보다 우수한 선도유지기능을 보여주었으며, 개질 되지 않은 제올라이트 필름도 비교적

우수한 선도유지기능을 보여주었다. 반면에 일부의 금속이 온 예를 들어 Mg, Ca, Ce 등의 이온으로 개질된 필름들은 선도유지 효과가 상대적으로 뚜렷하지는 않았다.

참고문헌

1. S. Bhatia (1990) Zeolite catalysis: principles and applications, CRC press, Boca Raton, Florida, p. 7-47.
2. Kit L. Yam, H. K. Kim, D. S. Lee, (1994) Designing modified atmosphere packaging for fresh produce, Korean J. Post-Harvest Sci. Technol. Agri. Products, 1, 125
3. S. Y. Nam, K. M. Kim, J. C. Park, S. J. Joo, J. H. Jung (1997) Effect of film packaging on storage life of grape, sheridan, Polymer Science and Technology, 4, 11
4. J. B. Eun, J. D. Kim, C. Y. Park, Y. S. Choi (1997) Storage of strawberries using low density polyethylene film filled with silver-coated ceramic and/or chitin, Korean J. Post-Harvest Sci. Technol. Agri. Products, 4, 251
5. J. H. Kim, J. K. Kim, K. D. Moon, T. H. Sohn, J. U. Choi (1995) Effect of M.A.P. and C.A. storage on quality of mushrooms(*agaricus bisporus*) during storage, Korean J. Post-Harvest Sci. Technol. Agri. Products, 2, 225
6. H. K. Han, C. Y. Park (2001) Functional food pakaging film, Polymer Science and Technology, 12, 174
7. S. K. Chung, S. H. Cho (1998) Packaging conditions of peeled onions to preserve there freshness, Korean J. Post-Harvest Sci. Technol. Agri. Products, 36, 257
8. D. H. Chun, K. H. Lee (2001) Sanitation regulations of plastic food packaging and functional food packaging materials, Polymer Science and Technology, 12, 164
9. C. S. Kong, S. Y. Han (2001) Polyethylene for food packaging, Polymer Science and Technology, 12, 183

(접수 2004년 8월 9일, 채택 2004년 10월 8일)