

농산물용 기능성 골판지 제조를 위한 신규 항균재료 개발에 대한 연구

윤희열 · 오석주 · 이지영^{1†} · 김병호¹ · 임기백¹ · 최재성¹ · 김선영¹
접수일(2012년 5월 25일), 수정일(2012년 6월 4일), 채택일(2012년 6월 12일)

Development of new antibacterial materials for manufacturing functional corrugated board for agricultural products

Hee-Youl Yoon, Seok-Ju Oh, Ji-Young Lee^{1†}, Byeong-Ho Kim¹,
Gi-Baek Lim¹, Jae-Sung Choi¹ and Sun-Young Kim¹

Received May 25, 2012; Received in revised form June 4, 2012; Accepted June 12, 2012

ABSTRACT

In this study, new antibacterial materials were developed to manufacture a functional corrugated board. Sulfur solution, a new antibacterial solution made from inorganic sulfur in the laboratory, and other antibacterial materials were adopted to treat the surface of a linerboard. We measured the antibacteriocidal and bacteriostatic activities, as well as the fungal resistance of the surface-treated linerboards, to identify the antibacterial properties. The mechanical properties of the surface-treated linerboard were also determined in order to identify the effects of the antibacterial materials on linerboard properties. Linerboard treated with sulfur solution, PVOH, and sodium metabisulfite showed the highest antibacterial activity, while linerboard treated with sulfur solution and nano sulfur showed the highest fungal resistance. It was identified that sulfur solution has effective antibacterial properties. The antibacterial materials did not affect the mechanical properties of the surface-treated linerboard, but the binder showed significant effects in terms of the burst strength, the compressive strength, and the stiffness of the linerboard.

Keywords : antibacterial material, functional hybrid corrugated board, sulfur solution, antibacterial activity, fungal resistance

• 원창포장공업주식회사

1. 경상대학교 임산공학과/농업생명과학연구원(Dept. of Forest Sciences/IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)

† 교신저자(Corresponding author): E-mail: paperyjy@gnu.ac.kr

1. 서론

농수산물기술의 발달과 국민의 위생의식 상승으로 인해 올바른 먹거리 공급과 농수산물 저장기법의 진일보가 필요해지고 있는 시점이다. 더불어 전 방위적인 FTA 정책으로 인해 농수산물 업계의 포장기법과 저장에 적용되는 기술에 대한 경쟁력도 재검토 해보아야 할 시점이기도 하다.

정부는 1995년 위해요소중점관리기준(Hazard Analysis Critical Control Point; 이하 HACCP)을 책정하였으나 신선물의 경우 생물학적 위해 요소가 유통과정에서 큰 제제를 받지 않고 최종유통단계까지 가는 경우가 많다. 여기서 생물학적 위해 요소란 곰팡이, 세균, 바이러스 등의 미생물과 기생충, 원충 등의 생물을 말하는데, 발과들에 존재하는 이러한 위해 요소에 가장 노출되기 쉬운 식품은 채소류이며 채소류는 신선물 시장의 약 68%를 차지하고 있다.¹⁾ 이와 같은 선례를 개선하기 위해 무토양 배지생산, 저밀도비닐포장과 같은 방식이 개발, 실용화되고 있으나 경제성과 실용성 같은 문제들이 산재해있어 이를 해결하기 위해 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 보인다.

2011년 유럽에서 일어난 장출혈성 대장균 사건과 같은 일을 방지하기 위해서는 농산물 포장에서 가장 보편적이라 할 수 있는 지류포장에 항균 및 방충 기능을 부여해 수확단계와 유통단계에서 발생하는 생물학적 위해 요소를 최소화해야 할 것으로 사료된다. 지류포장은 가장 보편적으로 쓰이는 저장기술이며 저렴한 가격과 편의성으로 널리 알려져 있다. 여기에 황과 같은 저가의 항균성 물질을 표면에 응용한다면 항균 부분에도 경제적이고 적합한 재료라고 사료된다.

황(sulfur)은 병원성 미생물에 살균력을 가지며 다양한 농작물의 질병 방지를 위한 살균제로서 널리 사용되고 있다.²⁾ 또 일부 세균에 대하여 강력한 살균작용을 나타내는데,³⁾ 마늘과 양파 등에 함유된 황 화합물은 콜레라, 이질 등 세균성 질병의 치료약으로 사용되고 있을 뿐만 아니라 병원성 미생물의 생육을 억제⁴⁾하는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 실험실에서 제조한 항균용액과 다양한 항균소재를 이용하여 골판지 원지에 표면도포를 실시한 후 한국 산업규격에 준하여 *Staphylococcus Aureus*,

Klebsiella Pneumoniae, *Penicillium Citrinum*를 피검균주로 이용하여 정균율과 살균율, 곰팡이 저항성을 측정하여 최적의 항균재료를 발굴하고자 하였다. 또한 신규 항균재료가 골판지 원지의 강도에 미치는 영향을 파악하기 위해 표면 도포된 원지의 주요 강도를 측정하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

골판지 원지로는 K사에서 공급받은 평량 180 g/m²의 표면 라이너지를 사용하였다. 바인더로는 제지산업에서 가장 흔하게 사용되는 S사의 천연 바인더인 옥수수 전분과 필름형성, 에멀전, 접착특성이 뛰어난 K사의 PVOH(polyvinyl alcohol)를 사용하였고 농산물 상자에 발수도를 높이기 위해 아크릴-파라핀계 코팅액을 D사에서 공급받아 사용하였다. 항균용액을 제조하기 위해 광물성 유황, 수산화칼슘, 황산나트륨, 염화칼슘, 구연산을 사용하였다. 이외 항균소재로는 sodium metabisulfite, 은나노 항균제, 유황계 나노 분산액이 있으며 모두 N사에서 제공받아 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 항균용액의 제조 및 유황용액 코팅액 표면도포

항균용액은 다음과 같이 제조하였다. 광물성 유황 20 g과 수산화칼슘 140 ml를 첨가하여 100℃로 가열 및 용해시킨 후 촉매로서 황산나트륨 5g, 염화칼슘 3g을 첨가하여 140℃로 3시간동안 가열하였다. 그 후 부유물 침전을 위해 구연산 2g을 첨가한 뒤 침전 후 상등액을 여과 플라스크로 여과하여 항균용액을 완성하였다.

항균용액과 다양한 항균소재의 항균성을 평가하기 위해 골판지 원지에 표면코팅을 실시하였다. 표면코팅은 크게 롤 코팅과 스프레이 코팅으로 진행하였는데 롤 코팅은 표면코팅기(SB100, Hannamchemical, Korea)를 이용하여 도공량 1.5-2.0 g/m²으로 단면 코팅을 실시하였다. 유황용액과 전분용액을 혼합하여 표면코팅을 한 샘플을 PSS1, 아크릴-파라핀과 유황용액으로 표면도포한 샘플을 PE2로 명명하였고 유황용액과 PVOH를 혼합한 용액에 sodium metabisulfite를 첨가한 후 롤 코

팅을 실시한 샘플을 PS1, 스프레이 방식으로 도포한 샘플을 PS2로 하였다. 또한 나노 황, 나노 은, 나노 황과 유황용액을 이용하여 제조한 용액에 PVOH를 바인더로 도포한 샘플들을 각각 PS3, PS4, PS5로 명명하였다.

2.2.2 항균시험

항균시험에 사용한 피검균주는 *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 및 *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352이다. 피검균주에 대한 항균시험은 한국산업규격 KS K 0693-20065⁶⁾에 준하여 다음과 같이 수행하였다. 먼저 피검균주를 nutrient broth에 접종하여 37°C에서 24시간 동안 진탕배양한 후, 원심분리(12,000 rpm, 10분, 4°C)를 통해 균체를 회수해 멸균된 생리적 식염수에 $1.0 \pm 0.2 \times 10^5$ cell/ml이 되도록 현탁하였다. 현탁한 피검균주액을 170°C에서 2시간 동안 건열 멸균된 대조시료(4×4cm) 및 시험시료(4×4cm) 표면에 200μl를 살포하여 37°C에서 18시간 동안 유리용기에 배양하였다. 배양 0시간 및 18시간째에 시료 표면에 존재하는 균체를 회수하여 단계적으로 희석한 뒤 각 희석액 100μl를 nutrient agar 평판배지에 접종하여 37°C에서 24시간 동안 배양하고 콜로니를 계수하였다. 이때 시료 표면에 존재하는 균체는 시료가 담긴 유리용기에 0°C의 중화용액(NaCl 0.5%, Tween 80 0.2%) 20ml를 넣어 강하게 진탕한 후 추출 및 회수하였다. 시험 시료의 살균 감소율(Eq. 1)과 정균 감소(Eq. 2)율은 다음과 같이 계산하였다.

Reduction rate by bacteriocidal activity) =

$$\frac{Ma - Mc}{Ma} \times 100 \dots \text{Eq. 1}$$

Reduction rate by bacteriostatic activity) =

$$\frac{Mb - Mc}{Mb} \times 100 \dots \text{Eq. 2}$$

여기서, M_a 는 대조시료의 접종 직후의 생균수, M_b 는 대조시료의 18시간 배양 후의 생균수, M_c 는 시험시료의 18시간 배양 후의 생균수를 나타낸다.

2.2.3 곰팡이 저항성 시험

곰팡이 저항성 시험에 사용한 피검균주는 *Penicillium citrinum* ATCC 9849이었다. 피검균주에 대한 곰팡이

저항성 시험은 한국산업규격 A 0702-1980⁶⁾에 준하여 다음과 같이 수행하였다. *Penicillium citrinum*를 potato dextrose agar(PDA) 배지에 접종하여 25°C에서 7일 동안 배양한 후, 멸균수를 첨가하고 유리봉으로 포자를 분산시켜 포자 현탁액을 조제하였다. 각 시료를 새로운 PDA 배지에 놓은 후, 포자 현탁액을 분무하여 25°C에서 7일 동안 배양하였다. 곰팡이 저항성은 Table 1준하여 판정하였다.

2.2.4 표면도포한 골판지 원지의 물성 측정

다양한 항균용액과 항균소재들이 골판지 원지의 강도적 특성에 미치는 영향을 파악하기 위해 표면도포된 골판지 원지의 파열강도, 압축강도, 휨강성을 측정하였다. 압축강도(Ring crush test)는 TAPPI Standard Method T822에 의거하여 수직압축강도 측정기(vertical tensile & compression testing machine, Frank-PTI, Austria)를 이용하여 측정하였다. 파열강도(burst strength)는 TAPPI Standard Method T807에 의거하여 파열강도 측정기(Mullen type burst tester, Daeil Machinery, Korea)를 이용하여 측정하였다. 휨강성은 TAPPI Standard Method T543에 의거하여 스티프니스 측정기(Guley stiffness tester, Precision Instrument, USA)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면처리된 골판지 원지의 항균시험 결과

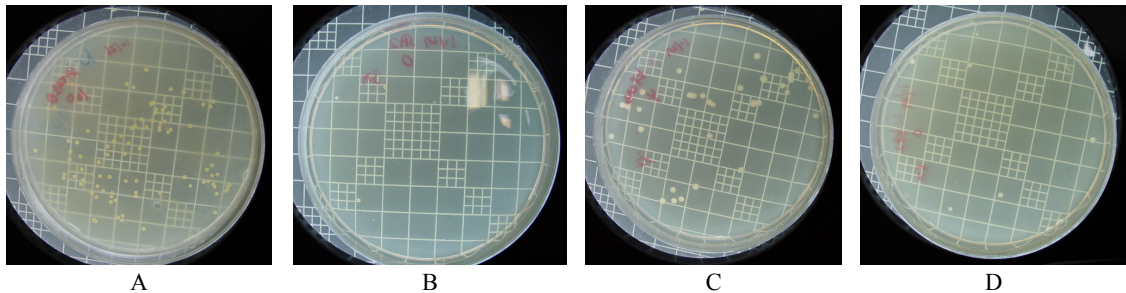
골판지 원지에 항균력을 부여하기 위해 재료 및 방법에서 언급한 각 용액을 처리한 후, 병원성 세균에 대한 각 포장지의 항균력을 조사한 결과는 Table 1에서 보는 바와 같다. 광물성 유황과 sodium metabisulfite를 스프레이 방식으로 처리한 PS2와 나노황과 유황용액을 처리한 PS5의 경우, 피검균주인 *S. aureus* 및 *K. pneumoniae*에 대한 정균효과는 모두 100%로 나타났으며, 살균효

Table 1. Estimation table of fungal resistance

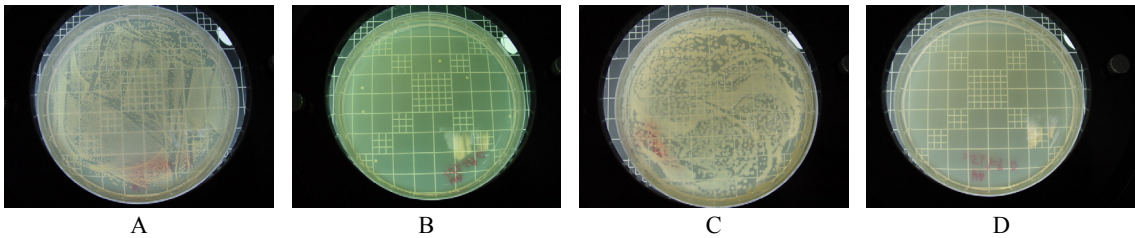
Growth of Mycelium	Rating
No growth of mycelium in samples	3
Growth of mycelium is less than 1/3 of the growth area in samples	2
Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1

Table 2. Bacteriostatic and bacteriocidal activities of samples

Sample	Reduction rate by bacteriocidal activity(%)		Reduction rate by bacteriostatic activity(%)	
	<i>S. aureus</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>S. aureus</i>	<i>K. pneumoniae</i>
PSS1	0	0	0.7	0.9
PE2	0	0	0	0
PS1	0	0	63.4	70
PS2	99.4	93.3	100.0	100
PS3	0	0	0	96.3
PS4	0	0	77.2	13.3
PS5	53.4	100.0	100.0	100.0

**Fig. 1. Photographs showing antibacterial activity of PS2.**

(where, A: antibacterial activity against *S. aureus*(control), B: antibacterial activity against *S. aureus*(PS2), C: antibacterial activity against *K. pneumoniae*(control), D: *K. pneumoniae*(PS2))

**Fig. 2. Photographs showing antibacterial activity of PS5.**

(where, A: antibacterial activity against *S. aureus*(control), B: antibacterial activity against *S. aureus*(PS5), C: antibacterial activity against *K. pneumoniae*(control), D: *K. pneumoniae*(PS5))

과 역시 53.4-100%로서 매우 우수한 결과를 나타내었다. 광물성 유황과 sodium metasilfite를 롤코팅 방식으로 처리한 PS1의 경우, 피검균주에 대한 정균효과는 63.4-70%를 나타내었으나 살균효과는 보이지 못했다. 또한 나노황 및 유황용액을 처리한 PS4의 경우, 피검균주에 대한 살균효과는 전혀 없었으나 *S. aureus*에 대해 77.2%, *K. pneumoniae*에 대해 13.3%의 정균효과를 나타내었다. 기타 다른 처리구에서는 살균효과는 물론 정균효과도 나타나지 않았다. PS2와 PS5의 항균효과를

Figs. 1~2에서 도시하였는데 PS2의 *S. aureus*에 대한 항균효과를, *K. pneumoniae*에 대한 항균효과를 보여 주는데, 항균용액을 처리하지 않은 대조구와 처리구의 병원성세균 생육이 뚜렷하게 구분됨을 쉽게 관찰할 수 있다.

3.2 표면 처리된 골판지 원지의 곰팡이 저항성 결과

각 항균재료를 처리한 포장지의 부패성 곰팡이에 대

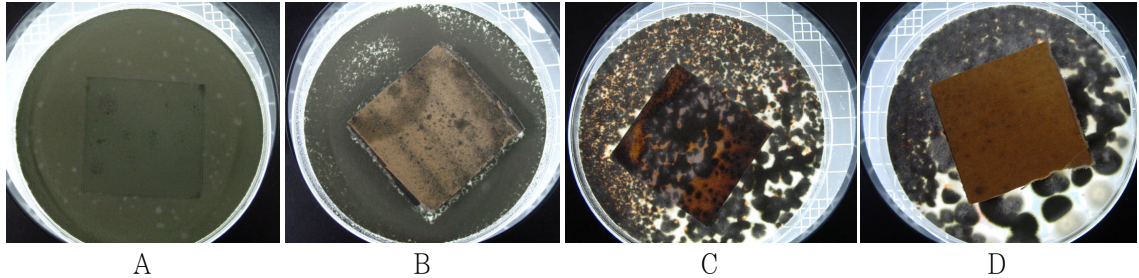


Fig. 3. Fungal resistance of PS2 and PS5.
(where, A: control of PS2, B: fungal resistance of PS2, C: control of PS5, D: fungal resistance of PS5)

한 저항성을 조사한 결과는 Table 2에서 보는 바와 같다. 병원성 세균에 대한 항균효과에서 나타났던 결과와 동일하게 광물성 유황과 sodium metasilfite를 스프레이 방식으로 처리한 PS2와 나노황과 유황용액을 처리한 PS5에서 rating 3의 곰팡이 저항성을 보여주었으며, 다른 포장지는 곰팡이 저항성을 전혀 보여주지 못했다. Fig. 3에서 동일한 경향을 관찰할 수 있는데 특히 PS5의 경우 높은 곰팡이 저항성을 보여주었다.

항균효과와 곰팡이 저항결과를 바탕으로 판단해 보면 광물성 유황과 sodium metasilfite는 도포 방식에 따라 항균력의 차이가 났는데 스프레이 방식은 롤코팅 방식에 비해 다소 높은 도공량을 나타낼 수 있기 때문이라고 판단된다. 또한 나노황과 유황용액을 혼합하여 표면 도포한 판지는 특히 곰팡이 저항성에 큰 효과를 보였다.

과채류의 저장이나 유통을 위해 신규 항균재료로 제조된 골판지 상자 또는 항균포장지로 포장을 한다면 과

채류의 변패를 유발하는 미생물의 활성을 저해하여 과채류의 가치를 유지할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3 표면 처리된 골판지 원지의 강도적 특성 평가

신규 물질을 이용하여 골판지 원지에 표면 도포할 때 항균재료의 종류와 도공방식에 따른 라이너지의 주요 물성변화를 관찰하였다. 라이너지의 파열강도, 압축강도, 휨강성을 Figs. 4~6에 도시하였다. 항균재료와 바인더로 표면 도포된 라이너지의 파열강도, 압축강도, 휨강성은 미처리된 라이너지에 비해 더 높게 나타났다. 바인더 종류별로 살펴보면 PSS1과 PE2는 전분과 아크릴-파라핀을 바인더로 사용하였을 때 두 바인더간의 차이는 거의 나타나지 않았지만 미처리된 라이너지에 비해 약 2-8%보다 높은 파열강도, 압축강도, 휨강성을 나타냈다. 그런데 바인더로 PVOH를 사용한 PS1-PS5는 미처리된 라이너지에 비해 약 20-30% 이상의 강도적 특성을 나타냈고 PSS1과 PE2와 비교하였을 때도 더 높은 파열강도, 압축강도, 휨강성을 보여주었다. 항균재료에 따른 강도적 특성 변화를 살펴보기 위해 동일한 바

인더인 PVOH를 사용하고 각기 다른 항균재료를 사용한 PS1-PS5의 파열강도, 압축강도, 휨강성을 비교하였는데 전체적으로 항균재료의 변화에도 불구하고 파열강도, 압축강도, 휨강성은 유의한 변화를 보이지 않았다. 따라서 본 연구에서 개발한 항균재료를 이용하여 골판지 원지에 표면 도포하면 항균재료의 종류에 따라 강도적 특성 변화는 나타나지 않고 이들과 함께 사용된 바인더의 종류에 직접적인 영향을 받는 것⁷⁾으로 판단되기 때문에 바인더 선정 또한 매우 중요할 것으로 사료된다.

Table 2. Fungal resistance of samples

Samples	Growth of Mycelium	Rating
PSS 1	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
PE 2	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
PS 1	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
PS 2	No growth of mycelium in samples	3
PS 3	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
PS 4	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
PS 5	No growth of mycelium in samples	3

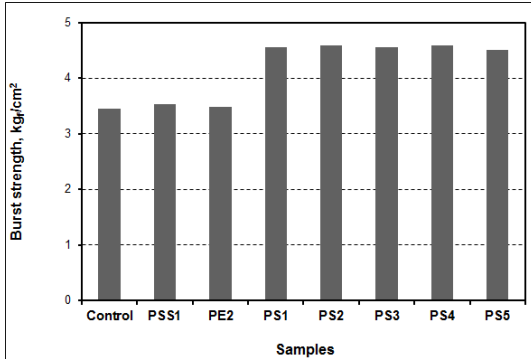


Fig. 4. Burst strength of linerboards coated with antibacterial materials and binders

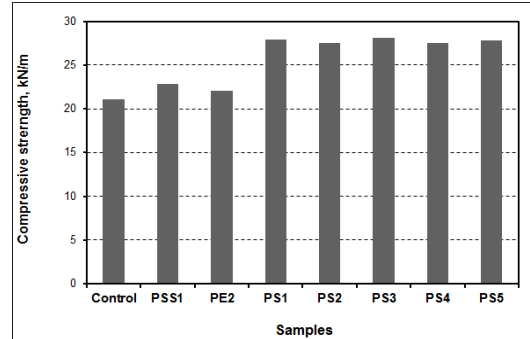


Fig. 5. Compressive strength of linerboards coated with antibacterial materials and binders

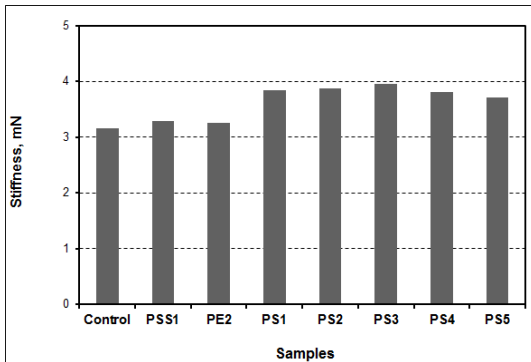


Fig. 6. Stiffness of linerboards coated with antibacterial materials and binders

4. 결론

본 연구에서는 농산물의 신선도를 유지할 수 있는 항균성 골판지 제조를 위해 신규 항균재료를 개발하고자 하였다. 이를 위해 실험실적으로 제조한 항균용액인 유황용액과 다양한 항균소재를 이용하여 골판지 원지인 표면 라이너지에 표면도포를 실시한 후 살균작용과 정균작용을 포함한 항균시험과 곰팡이 저항성 평가를 실시하였고 이 물질들로 표면도포된 라이너지의 주요 강도변화를 관찰하였다. 실험실적으로 제조된 유황용액과 PVOH를 혼합한 용액에 sodium metasilfite를 첨가하여 제조된 항균재료로 스프레이 코팅된 라이너지가 가장 높은 항균력을 나타냈고 유황용액과 나노황을 이용하여 표면도포한 라이너지가 가장 높은 곰팡이 저항성을 나타냈다. 따라서 실험실적으로 제조된 유황용액은 항균력과 곰팡이 저항성을 가지는 것으로 판단되기

때문에 유황용액과 나노황 혹은 sodium metasilfite를 혼합하여 표면 코팅액으로 사용하면 골판지 원지에 항균성을 부여할 수 있을 것으로 판단된다. 항균재료와 바인더로 표면 도포된 라이너지의 주요 강도는 항균재료의 종류에 의해 결정되는 것이 아니라 함께 사용된 바인더의 종류에 따라 달라지는 경향을 나타내는 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 농림수산식품부 고부가 식품기술개발사업에 의해 이루어진 것임.

인용문헌

- 강석구, 하상도, 송봉규, 위해식품의 제조-유통과정 상 불법유형 및 실효적 단속방안, 한국형사정책 연구원, pp. 26-51 (2009).
- 농약공업협회, (<http://koreacpa.org>).
- Inoue, H., Kawano, G., Nagasawa, H., and Sakuda, S., Isolation of elemental sulfur as a self-growth-inhibiting substance produced by *Legionella pneumophila*, Applied and Environmental Microbiology, 68(10): 4809-4811 (2002).
- Lee, B.B., Ha, Y.M., Shin, S.H., Je, K.M., Kim, S.L., Choi, J.S., Choi, L.S., Antimicrobial Activity of Test Dentifrice Product Containing Grapefruit Seed Extract and Processed Sulfur Solution against Oral Pathogens, Journal of Life Science, 19(7): 956-962

- (2009).
5. 한국산업규격, 직물의 항균도 시험방법 KS K0693 (2006).
6. 한국산업규격, 곰팡이 저항성 시험방법 A0702 (1980).
7. Hentzschel, P., Polyvinyl alcohol, Papermaking Science and Technology, TAPPI PRESS&PI, Vol. 11, p. 276 (1997).