

스마트포장을 위한 나노기술의 연구동향과 전망

박선호[†] · 김아연[†] · 전유빈[†] · 한태성 · 권용현 · 김수진 · 김장호*

전남대학교 지역·바이오시스템공학과

Nanotechnology for Smart Food Packaging System

Sunho Park, Ayoun Kim[†], Yubin Jeon[†], Teaseong Han, Yonghyun Gwon,
Sujin Kim and Jangho Kim*

Department of Rural and Biosystems Engineering, Chonnam National University

[†] S. Park, A. Kim, and Y. Jeon contributed equally to this work.

*Corresponding author: rain2000@jnu.ac.kr

ABSTRACT

Nanotechnology is being regarded as an emerging technology for smart and active food packaging systems, which can apply for advanced gas/moisture barrier, anti-bacterial platforms. Nano-enabled approaches including nanomaterials and nanofabrications have been used mainly to control the shape and surfaces of platforms in nanoscale for enhancing the function of the food packaging systems. In this review, we summarized current nanotechnologies for smart and active food packaging systems with focus on their applications. Finally, new perspectives of nanotechnology-based smart and active food packaging systems are discussed.

Additional key words: Smart food packaging, Nanotechnology, Nanomaterial, Nanofabrication

서 론

나노(nano)는 10억 분의 1의 단위로 매우 작은 단위를 말한다. 보통의 꽃가루 직경이 30,000 nm인 것을 감안하면 나노 단위의 규모가 조금 더 와 닿게 느껴질 것이다. 나노기술은 나노 규모의 모양과 크기를 디자인, 제작 그리고 응용하는 기술이며, 생물학, 재료공학, 기계공학, 전기공학, 농업공학을 포함한 다양한 과학 및 공학 분야에 적용되고 있다(Bohr, 2002; Salmeron and Schlögl, 2008; Ozak and Ozkan, 2013). 최근 나노기술을 기반으로 한 실용적인 스마트식품포장 기법들이 등

장하고 있으며, 세계 각국에서 연구들이 활발히 진행되고 있다. 물리적 보호를 최우선으로 다루는 기존 식품 포장법과 다르게, 스마트식품포장법은 더 복잡하고 세밀한 방법을 통해 포장의 효율을 높이고 있다. 스마트 활성식품포장에는 1) 강화된 필터효과(가스, 수분, 산소와 이산화탄소), 2) 항균 및 바이오필름(박테리아 세포막) 형성 억제, 3) 식품상품의 형태 유지 등의 역할이 요구된다(Bumbudsanpharoke and Ko, 2015). 이러한 기능을 수행하기 위해서 나노공정기반의 접근과 나노소재기반의 접근이 주로 이용된다(Fig. 1). 이 리뷰에서는 스마트식품포장에 이용되는 두 가지의 주요 나노기

술 접근법을 소개한 후, 이를 이용한 스마트식품포장 연구 동향을 소개하고자 한다.

스마트식품포장법을 위한 나노물질

주로 합성이나 화학적 증착법으로 제작된 1~100 nm 크기의 물질을 나노물질이라고 정의한다(Khot, Sankaran et al., 2012). 나노물질은 부피가 큰 상태일 때와는 다르게 활성화된 용해성, 확산성, 세포친화성 등을 가지게 되며, 크기에 따라 화학적, 물리적, 생물학적 특성이 변하기도 한다(Ahmed, Ahmad et al., 2016; Singh, Shukla et al., 2017). 다시 말해서, 나노물질의 크기 및 기능 조절을 통해서 최적화된 스마트식품포장을 구현할 수 있다. 나노물질 기반 스마트식품포장시스템에서 주로 이용되는 물질은 금속기반 나노물질, 탄소기반 나노물질, 천연 고분자 기반 나노복합체가 있다(Fig. 1). 금속기반 나노물질은 큰 사이즈의 금속을 고온, 고압, 전기화학적 증착으로 합성하여 주로 제작이 된다. 금속기반 나노물질은 높은 전기전도성을 가지고 있고 부피 대 표면적비율이 크며, 물리화학적 특성이 크기 조절을 통해 조정된다(Priyadarshini and Pradhan, 2017). 스마트식품포장법을 위해 금, 은, 티타늄과 산화아연이 주로 이용되고 있으며, 금 나노입자는 다른 금속 나노물질보다 두드러지게 광학적 및 전기적 특성을 가지고 있으며, 주로 약물전달을 위한 무독성의 운반체로 사용되

었다(Hoseinnejad, Jafari et al., 2018). 금 나노입자는 독특한 광학적 특성을 가지기 때문에 물질의 상태에 따라 이를 시각화 할 수 있다. 또한, 금 나노입자의 표면 전하는 아데노신 3인산(ATP)의 합성효소 활동과 박테리아의 리보솜 합성을 억제할 수 있으며, 박테리아의 생물학적 기능장애(역기능)를 일으켜 항균 물질로 활용될 수 있다(Hoseinnejad, Jafari et al., 2018). 은 나노입자는 높은 온도를 견딜 수 있고, 안전하며 항균효과가 있다. 그리고 은 나노입자는 쉽게 박테리아 막을 관통하여 활성산소종(ROS)을 일으켜 핵 안의 DNA를 손상시킬 수 있다(Sperling, Gil et al., 2008). 따라서, 은 나노입자는 주로 무독성의 항균 작용 물질로 이용되어 식품포장 쪽에서도 크게 각광을 받았다(Rauwel, Küünel et al., 2015). 하지만, 산화작용에 민감하기 때문에 개발에 어려움이 있어, 이를 극복하고자 연구가 많이 소개되고 있다(Desireddy, Conn et al., 2013). 티타늄은 금과 은에 비해 자원이 풍부하고, 가격 효율성이 좋으며, 내구성이 강한 금속이다. 자외선(Ultra Violet)과 티타늄 나노입자는 광촉매 반응을 통해 박테리아를 죽일 수 있으며, 티타늄나노입자가 섞인 물질은 기계적 특성과 항균성이 향상되기 때문에, 식품포장 플랫폼으로 이용될 수 있다(Hoseinnejad, Jafari et al., 2018). 그리고 최근 높은 내구성과 정전기적 상호작용을 통한 항균 작용으로 산화 아연도 식품 포장을 위한 나노물질로 각광받고 있다.

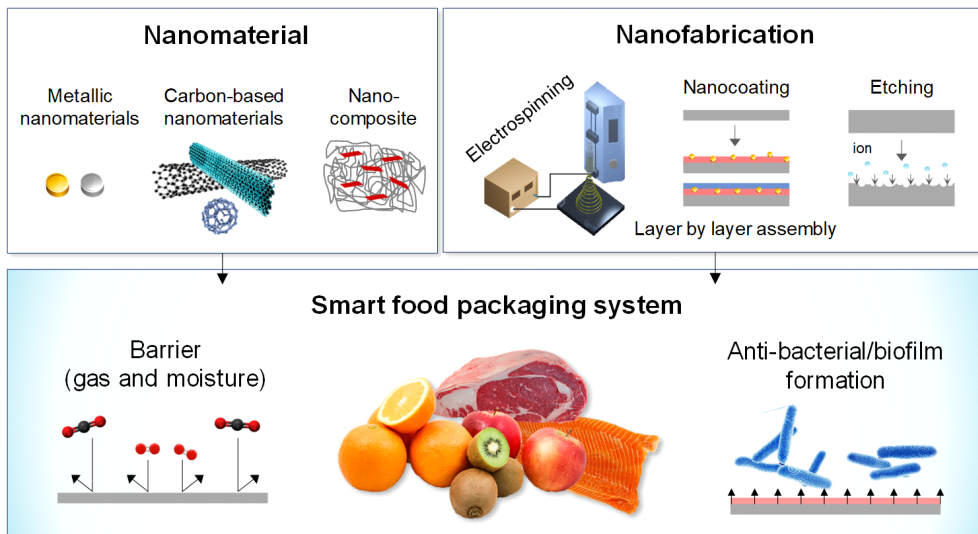


Fig. 1. 스마트포장시스템을 위한 나노기술.

탄소기반 나노물질은 탄소로 이루어진 나노 물질로 벌집모양의 격자구조를 가진 많은 탄소층이 있는 흑연의 단층이다(Choi, Lahiri et al., 2010). 뛰어난 물리화학적, 전기적, 열적 특성이 스마트식품포장시스템에 빠르게 적용되고 있으며, 그래핀(graphene)과 탄소나노튜브(carbon-nanotube; CNT) 그리고 풀러린(fullerene)으로 종류도 다양하다. 그래핀은 탄소원자들 사이의 강한 sp^2 결합력으로 인해 물리화학적 안정성과 전기전도성이 높고, 유연하다는 장점을 가진다(Choi, Lahiri et al., 2010). 그래핀옥사이드(graphene oxide; GO)는 산화 박리를 통해 표면이 산화된 그래핀이고, 그래핀옥사이드를 화학적으로 환원시킨 것은 환원그래핀옥사이드(reduced graphene oxide; RGO)라고 부른다(Choi, Han et al., 2010). 그래핀옥사이드는 산화되어 다양한 작용기를 가지고 있기 때문에 항균물질, 금속입자 등을 결합하기 쉽기 때문에 스마트식품포장에 각광받고 있다. 탄소나노튜브는 육각 탄소 결합의 층을 가진 원통형 나노 구조물이다. 탄소나노튜브는 단층 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotubes; SWCNTs)와 다층 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes; MWCNTs)로 나눌 수 있다. 단층 탄소나노튜브는 0.4~3 nm 직경의 단층 탄소 층으로 구성되어 있고, 다층 탄소나노튜브는 2~100 nm 직경으로 여러 층을 가지고 있다. 탄소나노튜브는 우수한 기계적, 열적, 전기적 특성을 가지고 있어 높은 저장용량 매체로 쓰일 수 있다(Vecitis, Zodrow et al., 2010). 풀러린은 탄소원자의 오각형과 육각형 구조로 이루어진 축구공 모양의 구조를 가지고 있다. 풀러린 안쪽 공간은 빈 상태로, 탄소원자 안에 이온이나 작은 분자를 담을 수 있다(Vougioukalakis, Roubelakis et al., 2010).

금속기반 나노물질과 탄소기반 나노물질은 스마트 포장시스템에 강력한 장점을 가지고 있지만, 비싼 가격과 낮은 상용화 가능성, 독성의 위험성의 한계가 있다. 따라서, 천연고분자를 기반으로 한 나노복합물이 점차 제안되고 있다(De Azeredo, 2009). 천연고분자는 자연 물질에서 유래하기 때문에, 환경에 친화적인 물질이고, 주로 생분해성을 높이기 위하여 이용되어 왔다(Youssef and El-Sayed 2018). 다양한 천연고분자들 중, 감각류의 껍질에 존재하는 키틴을 탈아세틸화를 통해 얻는 키토산은 무독성의 생분해가능한 항균물질로 여겨지고 있다(Monteiro, Martins et al., 2015). 나노 크기의 키토산은 물에 녹을 수 있으며, 필름, 알갱이, 섬유

등의 다양한 형태로 적용될 수 있다. 예를 들어, 지방산과 아실화를 통해 폴리에틸렌과 섞인 키토산은 기계적 강도, 열에 대한 안정성, 그리고 물에 대한 필터효과가 매우 상승했다(Nagpal, Singh et al., 2010). 셀룰로스는 식물에서 유래된 탄수화물 구조체이고, 수소결합으로 일정한 상태를 유지할 수 있다. 셀룰로스는 저렴하고 가벼우며 강하다. 하지만, 셀룰로스를 잘 부러지기 때문에 폴리머와 주로 결합되어 사용이 된다. 셀룰로스와 결합된 합성 폴리머는 상대적으로 높은 기계적 강도와 가스 및 수분 필터효과를 강화하기 때문에, 셀룰로스는 스마트식품포장에 대한 큰 잠재력을 가지고 있다(De Azeredo, 2009). 여러 채소에 존재하는 녹말은 낮은 기계적 강도를 가지고 있고 친수성이 커서 식품포장재료로 쓰이기 어렵다고 여겨졌으나, 쉽게 분해되고 다른 물질과 결합하였을 때 결합력이 크고 쉽게 구할 수 있기 때문에, 식품포장 소재로 각광받고 있다(Li, Qiu et al., 2015). 이처럼, 금속, 탄소 기반의 나노물질도 미래 스마트식품포장을 위해 이용이 가능하지만, 환경 오염을 비롯하여 안전성을 높이기 위해 천연소재를 이용한 생분해가 가능한 스마트식품포장이 중요성이 강조되고 있다.

스마트식품포장시스템을 위한 나노공정

나노공정은 식품포장재 표면의 나노구조를 조절하기 위하여 주로 이용되며, 전기방사, 나노코팅, 예칭기법 등의 기법이 대표적이다(Fig. 1). 나노공정 기반의 나노구조 식품포장시스템은 얇혀진 나노섬유와 사이사이에 존재하는 기공 크기를 조절함으로써 향상된 가스, 수분 필터효과를 보이고, 박테리아의 침입을 막아준다. 이 파트에서는 스마트식품포장을 위한 대표적인 나노공정을 소개하고, 각 공정법의 특징을 소개하고자 한다.

전기방사는 나노크기의 입자와 섬유를 제조하는 공정법이며, 조건 조절을 통해 나노섬유와 입자의 구조와 크기를 쉽게 조절할 수 있다(Pham, Sharma et al., 2006). 전기방사를 위해 필요한 장비로는 고전압의 전원장치, 주사기, 바늘과 주사기 펌프 그리고 집지장치가 있다(Lee, Jang et al., 2019). 마이크로 직경을 가진 주사기 표면에서 속도가 조절된 고분자 용액이 고전압을 통해서 토출이 되며, 유속, 바늘크기, 용액의 농도, 전압, 표면장력 등의 요인들로 방사되는 나노구조체의 모양, 크기 등을 조절할 수 있다(Huang, Zhang et al.,

2003). 전기방사를 통해 형성된 섬유들은 다공성의 스펀지모양으로 서로 엮인 형태의 매트를 형성한다. 이렇게 형성된 매트는 효과적으로 박테리아를 막아주고, 가스를 걸러준다. 형성된 전기방사 기반 매트의 투과성은 식품포장에 적합하고, 식품의 보관기간을 늘리기 위해 다공성 구조에 보관을 높일 수 있는 약이나 물질을 담지할 수 있다(Huang, Zhang et al., 2003; Bhushani and Anandharamakrishnan, 2014).

나노코팅은 물질의 기능을 향상시키기 위해 나노두께를 가진 코팅과 나노입자나 섬유로 형성된 코팅으로 나뉜다. 투과성, 친수성, 유연성, 저항성, 내구성과 생체 적합성이 향상된 나노코팅은 기존 코팅법의 한계를 넘어설 수 있다(Saji and Cook, 2012). 자기조립, 침지코팅(Dip-coating), 스핀코팅(Spin-coating), layer-by-layer(LBL) 코팅, 식각법(Etching), 그리고 스프레이코팅(Spray-coating)이 대표적이다. 자기조립 코팅은 어지러진 구조로부터 규칙적인 구조를 형성하는 방식으로 엔트로피가 최대화되는 방향으로 일어난다(Whitesides and Grzybowski, 2002). 다양한 인자(농도, 구조체 크기, 용매 등)를 조절함으로써 이 특징은 더 복잡해질 수 있다(Lehn, 2002). 침지코팅은 용액에 넣었다 빼는 방식의 코팅으로 아주 간단하고 저비용의 기술이다(Scriven, 1988). 하지만, 주변 환경과 코팅용액의 상태에 크게 영향을 받기 때문에 완벽하게 고른 코팅을 하기에는 어려움이 있다(Neacsu, Nicoară et al., 2016). 스핀코팅은 기판을 빠른 속도로 회전시켜 원심력과 증발을 이용하여 용액을 퍼트리는 방식으로 매우 얇은 층으로 표면을 코팅할 수 있다(Whitesides and Grzybowski, 2002; Jiang and McFarland, 2004). 코팅의 두께는 용액의 농도, 회전속도, 그리고 용액의 종류에 의해 조절된다. 또한, 반복 코팅이나 다양한 용액을 여러 겹으로 코팅하는 것이 가능하다(Richardson, Björmalm et al., 2015). 스프레이 코팅은 고압에 의해 방출된 미립화된 입자들의 집합체이다(Valdés, Ramos et al., 2017). 토출구의 크기, 용액의 점성, 그리고 온도를 조절하여 방울의 크기나 액체의 흐름을 조절할 수 있다. 스프레이 코팅법은 열이 필요 없기 때문에, 열에 민감한 생물체나 천연고분자 기반 용액을 코팅할 때 적합하다. 또한 스프레이코팅은 넓은 면적을 빠르게 코팅할 수 있어 고르지 않은 표면을 코팅할 때에도 쓰일 수 있다. 하지만, 이 방법은 용액의 많은 부분을 차지하는 증발성 용매의 사용이 필요하기 때문에 넓은 장소가 필요하며, 많은 양의 화학 용

매가 필요하다. 식각법은 반도체, 배터리, 전자제품을 만드는데 이용되는 대표적인 기술로, 금속, 유리 그리고 세라믹의 마이크로 규모를 제작할 때 주로 쓰이고 있다(Huang, Geyer et al., 2011). 다양한 에칭 방법이 있지만, 식품포장 시스템에는 주로 플라즈마에칭과 전기화학에칭이 이용된다(Chen, Shi et al., 2019). 플라즈마에칭은 사용자가 원하는 특정한 구조를 얻는데 적합한 방법이고, 전기화학에칭은 빠른 속도와 높은 정밀도로 금속의 표면에 패터를 만들 때 사용되는 방법이다(Rizzello, Cingolani et al., 2013). 식각법으로 가공된 표면은 거칠어서 박테리아의 부착을 방해할 수 있다는 장점이 있다. 식각방법은 다양한 물질에 적용될 수 있지만, 비용과 효율성의 관점에서 여전히 한계가 존재한다(Yang, Meng et al., 2019).

나노기술 기반 스마트식품포장시스템의 효과

나노기술은 스마트식품포장의 고도화와 심층 있는 연구를 가능하게 한다(Bumbudsanpharoke and Ko, 2015). 이 파트에서는 나노기술을 활용한 스마트식품포장의 연구동향을 효과에 따라 살펴보고자 하며, 크게 1) 가스 및 수분 필터효과, 2) 항균효과, 3) 기타 효과로 정리하였다.

1. 필터효과

스마트 식품포장 시스템에서는 활성필터가 중요한 역할을 한다. 활성필터는 포장 내부와 외부의 산소와 이산화탄소의 교류를 가능하게 하고, 부패를 촉진시키는 수분의 방출을 외부 수분의 침입 없이 조절한다(Fig. 2a, 2b). 그렇기 때문에 이는 식품의 신선도를 높이고, 유통기간을 연장시킬 수 있다(Bumbudsanpharoke and Ko, 2015). 식품포장 플랫폼에서 주로 다공성의 구불구불한 나노섬유 형태는 기체의 투과를 조절하는 필터로 사용되었고, 나노입자는 구조를 더욱 복잡하게 만들기 위해 사용되었다. Cho 등은 전기방사기법을 사용하여 제충적 polyurethane(PU) 섬유 매트릭스를 만들었고, 초소수성 특성과 낮은 표면에너지를 구현하기 위해 polyaniline(PANI)을 합성시키고, poly-tetra-fluoro-ethylene (PTFE)을 덧 코팅하였다(Cho, Nam et al., 2013). 이렇게 만들어진 PU 섬유 매트릭스는 초소수성과, 뛰어난

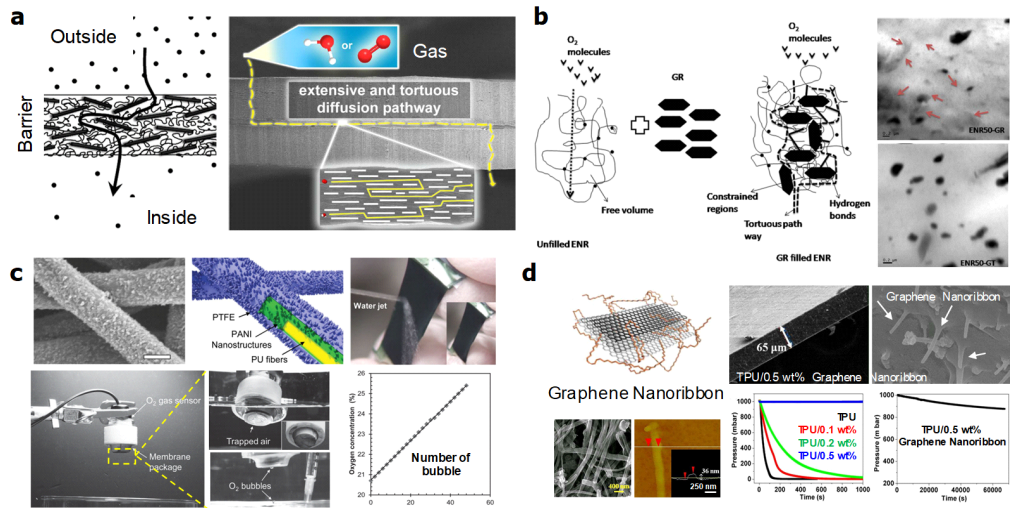


Fig. 2. 나노기술을 이용한 스마트포장시스템의 필터 효과. (a) 나노기술의 확산 경로 방해 모식도, (b) 나노물질 종류에 따른 필터 효과, (c) 나노물질 및 나노구조의 가스 필터 효과, (d) 나노물질 농도에 따른 필터 효과.

접착성, 그리고 가스 호흡성이 있는 특징을 보였다(Fig. 2c). Hu 외에는 과일포장에서 은나노입자와와 티타늄 이산화물나노입자가 미치는 영향을 연구하였고, 만들어진 포장재가 산소, 에틸렌, 수증기 투과성을 감소시키며, 그리고 저장 기간동안 발아능을 억제시키는 것을 확인하였다(Hu, Fang et al., 2011). 그 결과, 나노복합물이 함유된 poly-tethylene(PE)에 의해 키위의 부패가 지연되었고, 키위의 저장기간은 증가하였다. Goh 외에는 polylactic acid(PLA)와 그래핀의 샌드위치 구조의 복합물을 만들었다(Goh, Heising et al., 2016). PLA는 우수한 기계적 강도와 높은 비용 효율을 가진 대표적인 생분해성 폴리머이기 때문에 식품포장시스템에서 주 물질로 여겨진다. 하지만 PLA는 식품의 신선도를 유지시키는데 중요한 수분 및 가스 필터에 한계를 가지고 있어, 이를 보완하기 위해 2가지 종류의 그래핀인 산화 그래핀과 환원산화그래핀을 PLA 필름사이에 중심 필터막의 역할로 활용하였다(Fig. 2a). 결과적으로 샌드위치 구조의 PLA/그래핀 나노복합물 필름을 만들어진 것이다. 그 결과, 그래핀/PLA 필름은 수증기 투과를 87.6% 감소시키는 훌륭한 필터능력을 보였고, 식용오일과 감자칩의 저장기간을 최대 8배 이상 증가시켰다. 저자들은 RGO막이 작고 복잡한 마이크로 구조를 만들어 수증기와 산소의 확산 경로를 확장시켜 필터 역할을 극대화한 것이라고 소개하였다. 이처럼, GO는 필터로

써 좋은 잠재력을 가졌지만, hydroxyl, carbonyl, 그리고 epoxide와 같은 작용기를 가졌기 때문에 원치 않은 기체 확산을 유발할 수 있고, 산화된 GO 표면에 결합을 가질 수 있어 RGO보다 기능이 약화된 것 같다고 예측했다. GO의 이러한 단점을 극복하기 위하여 Xiang 외에는 GO의 기체필터기능을 촉진시키기 위해 hexadecyl-기능화된 그래핀나노리본(hexadecyl-functionalized low-defect graphene nanoribbons, HD-GNRs)을 만들었다(Xiang, Cox et al., 2013). 이 HD-GNRs는 아무것도 처리되지 않은 GO보다 물속에서 더 균일하게 분포되었고, 이 균일한 분포로 용액주조법에 의해 만들어진 열가소성 수지 polyurethane/HD-GNRs복합물의 가스 필터효과는 매우 향상되었다(Fig. 2d). 나노물질은 단독적으로 필터로 사용될 수 있지만, 약간의 변형을 통해 식품포장재로서 나노물질의 기능을 향상시킬 수 있다. 이처럼 식품포장에 나노공정과 나노물질을 적용하여 기체 교류와 필터능력, 소수성 특성을 향상시켜 식품의 부패를 지연시키고, 저장기간을 향상시킬 수 있다.

2. 항균효과

감염과 부패는 박테리아의 존재에 따라 가속화되고, 식품의 오염에도 직접적으로 영향을 미친다. 즉, 식품포장에 항균효과는 꼭 극복해야 할 중요하고 필수적인 문제이다(Yang, Meng et al., 2019). 나노물질은 표면

전하는 박테리아 표면에 손상을 가할 수 있으며, 얇은 나노스케일의 나노물질은 박테리아의 세포막을 뚫고 들어갈 수 있고, 극성을 띠는 나노물질의 표면은 박테리아를 손상시킬 수 있다(Zheng, Wang et al., 2013). 또한, 복잡하고 촘촘한 구조를 만듦으로써 외부의 박테리아가 내부로 침입하는 것을 막을 수 있다. Lin 그룹은 전기방사 기법을 이용해 ϵ -polylysine(ϵ -PL)/키토산 나노섬유와 모링가유/키토산 나노입자가 포함된 젤라틴 나노섬유를 제작하여 키토산 기반 나노섬유의 항균효과를 확인하였다. 실험을 통해 키토산의 필름형성능력, 항균능력, 그리고 안정성 향상능력을 확인하였고, 이는 효과적으로 닭고기와 치즈의 박테리아(i.e., *Salmonella typhimurium*(*S. typhimurium*, 쥐장티푸스균), *Salmonella enteritidis*(*S. enteritidis*, 장염균), *Listeria monocytogenes*(*L. monocytogenes*, 리스테리아균), *Staphylococcus aureus*(*S. aureus*, 황색포도상구균))를 차단하였다(Lin, Xue et al., 2018). 화학적 처리 없이 나노구조적 표면 처리를 통하여 박테리아 부착을 억제하고자 하는 연구도 활발히 진행되고 있다. Bhadra 등은 티타늄을 열수 식각시킨 표면에서 박테리아를 배양했을 때, 펩티도 글라이칸 세포벽을 가지고 있는 그람양성균인 포도상구균은 20%가 박멸되고, 그람음성균인 녹농균은 50%가 박멸되어 선택적 항균효과를 보였다(Fig. 3a)(Bhadra, Truong

et al., 2015). 두 가지 균 모두에서 표면에 대한 부착이 감소되어 항균효과가 있었고, 가공된 표면은 가공 전에 비해 약간 더 소수성을 띄었다. 또한, Tang 외에는 은나노입자, 이산화티타늄나노입자, 일간산나트륨을 이용하여 분해가능한 항균나노복합필름을 만들었다(Lee, Jang et al., 2019). 이 필름은 가시광선을 흡수할 수 있고, 형안정성을 통해 물의 접촉각을 40°에서 74°로 증가시켰다. 필름 안의 은나노입자는 플라즈마 공진을 통해 ROS를 발생시키고, 박테리아(*S. aureus*, *E. coli*)의 죽음을 유도했다. 박테리아에 나노입자 농도에 따른 영향을 확인하기 위해, Jing, Deng 등은 은나노입자와 low-density polyethylene(LDPE)을 이용하여 나노복합물 필름을 만들었다(Deng, Ding et al., 2020). Tube double dilution method 방법을 이용하여 *E. coli*에 대한 항균성을 확인하였고, 은나노입자가 1,000ppm일 때 가장 큰 항균효과를, 62.5ppm일 때 가장 작은 효과를 보였다(Fig. 3b). Zheng 외에는 항균능력을 향상시키기 위해 생분해성 폴리머인 poly(lactic-coglycolic acid)(PLGA)에 항균약물(e.g., amoxicillin)을 나노스프레이를 이용해 코팅하였고, 입자는 400~600 nm의 크기로 분산되었다(Fig. 3c). 나노코팅된 표면의 박테리아(*Escherichia coli*, *E. coli*, 대장균)의 생존률을 99.83%로 크게 줄여준 것을 확인할 수 있었다(Zheng, Wang et al., 2013).

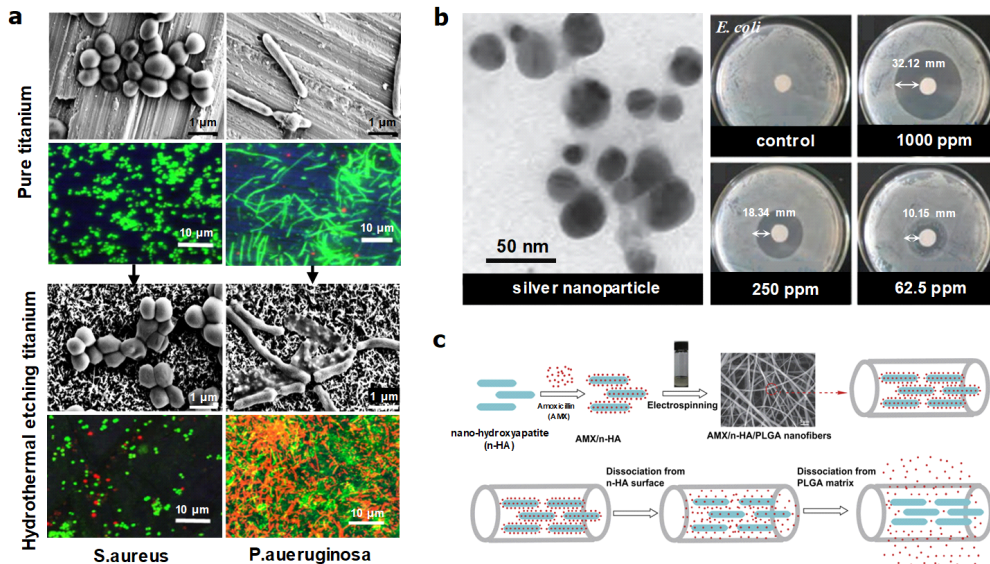


Fig. 3. 나노기술을 이용한 스마트포장시스템의 항균 효과. (a) 나노표면처리에 따른 항균 효과, (b) 나노물질 농도에 따른 항균 효과, (c) 나노기술을 이용한 항균 약물 담지 및 방출 모식도.

이는 농도가 증가함에 따라 항균효과도 더욱 향상된다는 것을 의미한다. 뿐만 아니라 PE필름과 비교해 보았을 때 산소와 증기의 투과성이 감소하는 결과를 보였다. 이와 같이, 항균효과는 나노입자의 농도와 박테리아의 종류에 따라 다른 경향을 보인다. 나아가, 나노물질에 대한 항균 메커니즘을 밝히기 위하여 Vecitis 외에는 비슷한 길이와 지름을 가졌지만, 다양한 전자구조(<5%, ~30%, >95% 금속 SWNTs)를 가진 SWNTs에 대한 박테리아 독성을 조사하였다(Vecitis, Zodrow et al., 2010). 흥미롭게도 전자구조에 따라 박테리아(e.g., *E. coli*)의 생존은 감소하였고, >95% 금속 SWNTs에서 최대의 항균효과를 보였다. 또한 저자들은 SWNTs의 항균 메커니즘을 3단계로 밝혔다. 1단계: 금속입자와 박테리아의 접촉, 2단계: 금속입자의 박테리아 막 투과 및 손상, 3단계: 전자구조로 인한 산화작용. 이것은 나노물질의 나노구조가 우선 박테리아막에 물리적으로 손상을 입히고, 차례로 나노물질의 전기화학적 특성이 유전적으로 박테리아의 기능에 부정적인 영향을 미친다는 것을 나타낸다.

이처럼, 식품 포장에 나노물질을 사용하면 내부에 존재하는 박테리아의 세포막을 손상시켜 죽음에 이르게 할 수 있고, 촘촘한 막을 형성해 외부로의 박테리아 침입을 막을 수 있다. 또한 몇몇의 나노입자(은, 탄소나노튜브 등)의 경우에는 플라스마 공진을 통해 ROS를 발생시켜 박테리아를 제거할 수 있으며, 전자구조로 인한 산화작용에 의해 항균효과를 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 이처럼 다양한 나노공정 및 나노물질은 비슷하고도 다양한 기작에 의해 뛰어난 항균효과를 보여준다.

3. 기타 효과

나노기술은 식품포장에서 주로 수분과 기체필터, 항균소재로 작용될 수 있으며, 추가적으로 식품포장재의 강도, 초소수성, 심미성 향상으로도 이용될 수 있다. 이번 파트에서는 나노기술을 이용한 새로운 활용의 응용 연구를 다루고자 한다.

식품 포장재는 소비자에게 심미성을 증가시키기 위해 깨끗한 표면을 유지하는 것이 중요하다. 하지만 이를 방해하는 먼지, 단백질, 물과 같은 물질이 존재하며, 식품포장재의 표면에 부착을 억제하기 위해 초소수성을 이용한 표면처리 방법이 제시되었다. Koc 등은 계층적 구조의 마이크로돌기/나노기둥을 가진 초소수성

표면을 제안했다(Koc, de Mello et al., 2008). 먼저, methyltriethoxysilane, ammonia solution, hydrochloric acid(HCl) 등을 사용한 졸 겔 필름을 만들고 화학적 처리에 통해 산화구리 나노 돌기를 형성한다. 계층적인 구조에 의해 단백질의 흡착이 억제되었고, 정적인 상태보다 유동적인 상태에서 계층적인 구조를 가진 나노포장재에 유의하게 흡착이 억제되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4a).

식품의 보호는 식품포장시스템의 기본적 요소이고, 이를 위해 강한 기계적 강도가 요구된다. 나노기술을 사용함으로써 나노포장재 내의 복잡해진 구조와 분자간 강한 결합은 외부로부터의 강한 충격을 견디게 해준다. 예를 들어 Silva 외에는 키토산 나노복합물의 기계적 강도를 향상시키기 위해 산화마그네슘나노입자를 섞어 복합물을 만들었고, 실험을 통해 기계적, 열적, 그리고 필터능력이 향상됨을 확인할 수 있었다(De Silva, Mantilaka et al., 2017).

과일과 채소는 쉽게 부패가 되며, 부패에 대한 저항력을 향상시켜 부패를 예방하는 것이 중요하다(Fig. 4b-d). Lee 외에는 효과적인 과일포장물질을 만들기 위해 polyurethane(PU)과 시나몬오일이 추가된 전기방사를 통한 나노섬유를 만들었다(Lee, Jang et al., 2019). 만들어진 나노섬유는 ~3 μm 의 평균 직경을 가졌고, 나노섬유와 결합된 PE 필름은 아무처리 되지 않은 PE 필름보다 향상된 기계적 강도를 보였다. 추가로, 시나몬오일이 첨가된 나노섬유는 *E. coli*와 *S. aureus*에 대한 항균능력이 매우 향상되었고, 시나몬의 cinnamon-aldehyde에 의해 산화는 예방되었다. 저자들은 제작된 나노포장재를 이용하여 복숭아를 포장하였고, 10일이 지났을 때 복숭아의 부패가 현저히 감소되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4c). Erdinc Tas 등은 PE에 Halloysite nanotubes (HNTS)를 넣어 나노복합물필름을 만들었다(Tas, Hendessi et al., 2017). HNT의 농도가 올라감에 따라 영률과 인장강도가 늘어나는 특성을 보였고, 특히 전환성 과일에서 나오는 호르몬인 ethylene가스의 흡수율이 높아져 필터역할을 하면서 외부자극으로부터 과일을 보호해 아무것도 포장되지 않은 바나나와 비교해 보았을 때 부패가 지연됨을 확인할 수 있었다(Fig. 4c). Park 등은 소재에 상관없이 코팅이 가능한 스프레이나노코팅법을 사용했고, 초분자의 Fe(III)-tannic acid metal-organic 복합체를 코팅하였다(Fig. 4d) (Park, Choi et al., 2017). 스프레이나노코팅은 5초 안에 물질을 코팅하는 것이

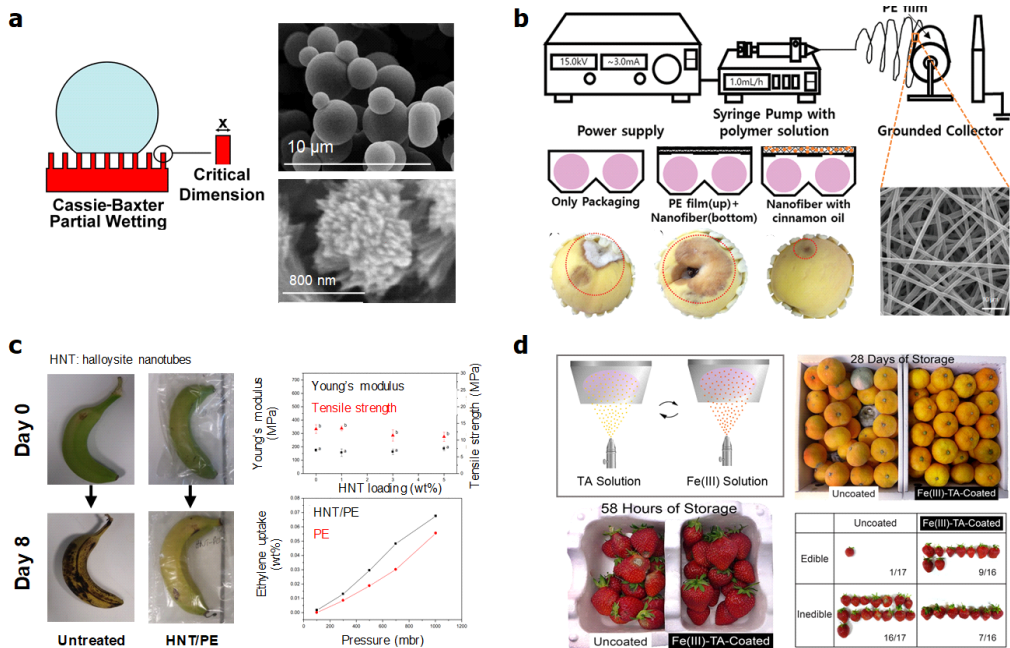


Fig. 4. 나노기술을 이용한 스마트포장시스템의 기타 효과. (a) 나노물질 및 나노공정을 이용한 초소수성 효과, (b) 나노공정을 이용한 통기성 및 항균효과 효과, (c) 나노물질 및 나노공정을 이용한 기계적 성질 및 신선도 유지 효과. (d) 나노물질 및 나노공정을 이용한 신선도 유지 효과.

가능하였고, 두께 5 nm의 균일한 막이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 제작된 스프레이나노코팅을 이용해 딸기 표면에 복합체를 코팅하였을 때, 58시간 후 코팅되지 않은 딸기의 표면에서 부패가 진행되었지만, 스프레이 코팅된 딸기는 수확 직후의 모습과 같은 외관을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 스프레이나노코팅된 껌은 14일동안 온전한 모양을 유지하였지만, 코팅되지 않은 껌은 완전히 부패한 녹색의 곰팡이로 변화되었다.

요약 및 결론

소비자 요구의 다양성과 삶의 질 향상에 따라 스마트식품포장의 필요성이 점차 커지고 있다. 기존 식품포장방법의 한계점을 극복하기 위해 나노기술의 접목이 대두되고 있다. 나노기술은 스마트식품포장의 고도화와 발전에 기여할 수 있는 획기적인 기술로, 나노공정 및 나노물질을 이용하여 기계적 강도를 향상시킬 뿐만 아니라, 다양한 기능(필터, 항균, 부패방지 효과 등)을 조절할 수 있는 식품포장재를 만들어낼 수 있다. 나아

가 식품의 심미성을 향상시키고, 외부의 자극으로부터 보호하여 식품포장재의 원초적인 역할을 할 뿐만 아니라, 다양한 기능을 함께 수행할 수 있는 스마트식품포장재로 사용이 가능할 수 있다. 이와 같이, 나노기술을 나노식품포장재의 물리적, 화학적 특성을 적절하게 이용하면 다방면으로 활용이 가능하며, 식품의 저장기간을 증가시키고 신선도를 유지하는 데 쓰일 수 있어, 미래 스마트포장시스템을 개발하기 위한 핵심기술이 될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 농림수산식품기술기획평가원 농림축산식품연구센터지원 사업(과제번호: 714002-7)에 지원으로 수행되었음.

참고문헌

- Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B. L. and Ikram, S. 2016. A review on plants extract

- mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise. *Journal of Advanced Research*. 7(1): 17-28.
2. Bhadra, C. M., Truong, V. K., Pham, V. T., Al Kobaisi, M., Seniutinas, G., Wang, J. Y., Juodkazis, S., Crawford, R. J. and Ivanova, E. P. 2015. Antibacterial titanium nano-patterned arrays inspired by dragonfly wings. *Scientific Reports*. 5: 16817.
3. Bhushani, J. A. and Anandharamakrishnan, C. 2014. Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications. *Trends in Food Science & Technology*. 38(1): 21-33.
4. Bohr, M. T. 2002. Nanotechnology goals and challenges for electronic applications. *IEEE Transactions on Nanotechnology*. 1(1): 56-62.
5. Bumbudsanpharoke, N. and Ko, S. 2015. Nano-food packaging: an overview of market, migration research, and safety regulations. *Journal of Food Science*. 80(5): R910-R923.
6. Chen, Y., Shi, D., Chen, Y., Chen, X., Gao, J., Zhao, N. and Wong, C.-P. 2019. A facile, low-cost plasma etching method for achieving size controlled non-close-packed monolayer arrays of polystyrene nano-spheres. *Nanomaterials*. 9(4): 605.
7. Cho, S. J., Nam, H., Ryu, H. and Lim, G. 2013. A rubberlike stretchable fibrous membrane with anti-wettability and gas breathability. *Advanced Functional Materials*. 23(45): 5577-5584.
8. Choi, E.-Y., Han, H. T., Hong, J., Kim, J. E., Lee, S. H., Kim, H. W. and Kim, S. O. 2010. Non-covalent functionalization of graphene with end-functional polymers. *Journal of Materials Chemistry*. 20(10): 1907-1912.
9. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. and Kang, Y. S. 2010. Synthesis of graphene and its applications: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 35(1): 52-71.
10. De Azeredo, H. M. 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*. 42(9): 1240-1253.
11. De Silva, R., Mantilaka, M., Ratnayake, S., Amaratunga, G. and de Silva, K. N. 2017. Nano-MgO reinforced chitosan nanocomposites for high performance packaging applications with improved mechanical, thermal and barrier properties. *Carbohydrate Polymers* 157: 739-747.
12. Deng, J., Ding, Q. M., Li, W., Wang, J. H., Liu, D. M., Zeng, X. X., Liu, X. Y., Ma, L., Deng Y. and Su, W. 2020. Preparation of nano-silver-containing polyethylene composite film and Ag Ion migration into food-simulants. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 20(3): 1613-1621.
13. Desireddy, A., Conn, B. E., Guo, J., Yoon, B., Barnett, R. N., Monahan, B. M., Kirschbaum, K., Griffith, W. P., Whetten, R. L. and Landman, U. 2013. Ultrastable silver nanoparticles. *Nature*. 501(7467): 399.
14. Goh, K., Heising, J. K., Yuan, Y., Karahan, H. E., Wei, L., Zhai, S., Koh, J.-X., Htin, N. M., Zhang, F., and Wang, R. 2016. Sandwich-architected poly (lactic acid)-graphene composite food packaging films. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 8(15): 9994-10004.
15. Hoseinnejad, M., Jafari, S. M. and Katouzian, I. 2018. Inorganic and metal nanoparticles and their antimicrobial activity in food packaging applications. *Critical Reviews in Microbiology* 44(2): 161-181.
16. Hu, Q., Fang, Y., Yang, Y., Ma, N. and Zhao, L. 2011. Effect of nanocomposite-based packaging on postharvest quality of ethylene-treated kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) during cold storage. *Food Research International*. 44(6): 1589-1596.
17. Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M. and Ramakrishna, S. 2003. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 63(15): 2223-2253.
18. Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., De Boor, J. and Gösele, U. 2011. Metal-assisted chemical etching of silicon: a review: in memory of Prof. Ulrich Gösele. *Advanced Materials*. 23(2): 285-308.

19. Jiang, P. and McFarland, M. J. 2004. Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating. *Journal of the American Chemical Society*. 126(42): 13778-13786.
20. Khot, L. R., Sankaran, S., Maja, J. M., Ehsani, R. and Schuster, E. W. 2012. Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: a review. *Crop Protection*. 35: 64-70.
21. Koc, Y., de Mello, A. J., McHale, G., Newton, M. I., Roach, P. and Shirtcliffe, N. J. 2008. Nano-scale superhydrophobicity: suppression of protein adsorption and promotion of flow-induced detachment. *Lab on a Chip*. 8(4): 582-586.
22. Lee, J. Y., Jang, S., Aguilar, L. E., Park, C. H. and Kim, C. S. 2019. Structural packaging technique using biocompatible nanofiber with essential oil to prolong the shelf-life of fruit. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 19(4): 2228-2231.
23. Lehn, J.-M. 2002. Toward self-organization and complex matter. *Science*. 295(5564): 2400-2403.
24. Li, X., Qiu, C., Ji, N., Sun, C., Xiong, L. and Sun, Q. 2015. Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films. *Carbohydrate Polymers*. 121: 155-162.
25. Lin, L., Xue, L., Durairasan, S. and Haiying, C. 2018. Preparation of ϵ -polylysine/chitosan nanofibers for food packaging against Salmonella on chicken. *Food Packaging and Shelf Life*. 17: 134-141.
26. Monteiro, N., Martins, M., Martins, A., Fonseca, N. A., Moreira, J. N., Reis, R. L. and Neves, N. M. 2015. Antibacterial activity of chitosan nanofiber meshes with liposomes immobilized releasing gentamicin. *Acta Biomaterialia*. 18: 196-205.
27. Nagpal, K., Singh, S. K. and Mishra, D. N. 2010. Chitosan nanoparticles: a promising system in novel drug delivery. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 58(11): 1423-1430.
28. Neacșu, I. A., Nicoară, A. I., Vasile, O. R. and Vasile, B. Ș. 2016. Inorganic micro-and nano-structured implants for tissue engineering. *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering*. Elsevier: 271-295.
29. Ozak, S. T. and Ozkan, P. 2013. Nanotechnology and dentistry. *European Journal of Dentistry*. 7(1): 145.
30. Park, J. H., Choi, S., Moon, H. C., Seo, H., Kim, J. Y., Hong, S.-P., Lee, B. S., Kang, E., Lee J. and Ryu, D. H. 2017. Antimicrobial spray nanocoating of supramolecular Fe (III)-tannic acid metal-organic coordination complex: applications to shoe insoles and fruits. *Scientific Reports*. 7(1): 6980.
31. Pham, Q. P., Sharma, U. and Mikos, A. G. 2006. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. *Tissue Engineering*. 12(5): 1197-1211.
32. Priyadarshini, E. and Pradhan, N. 2017. Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: a review. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 238: 888-902.
33. Rauwel, P., Küünal, S., Ferdov, S. and Rauwel, E. 2015. A Review on the Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Morphologies Studied via TEM. *Advances in Materials Science and Engineering* 2015.
34. Richardson, J. J., Björnmalm, M. and Caruso, F. 2015. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. *Science*. 348(6233): aaa2491.
35. Rizzello, L., Cingolani, R. and Pompa, P. P. 2013. Nanotechnology tools for antibacterial materials. *Nanomedicine*. 8(5): 807-821.
36. Saji, V. S. and Cook, R. 2012. *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*, Elsevier.
37. Salmeron, M. and Schlögl, R. 2008. Ambient pressure photoelectron spectroscopy: a new tool for surface science and nanotechnology. *Surface Science Reports*. 63(4): 169-199.
38. Scriven, L. 1988. Physics and applications of dip coating and spin coating. *MRS Online Proceedings Library Archive* 121.
39. Singh, T., Shukla, S., Kumar, P., Wahla, V.,

- Bajpai, V. K. and Rather, I. A. 2017. Application of nanotechnology in food science: perception and overview. *Frontiers in Microbiology*. 8: 1501.
40. Sperling, R. A., Gil, P. R., Zhang, F., Zanella, M. and Parak, W. J. 2008. Biological applications of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews*. 37(9): 1896-1908.
 41. Tas, C. E., Hendessi, S., Baysal, M., Unal, S., Cebeci, F. C., Menciloglu, Y. Z. and Unal, H. 2017. Halloysite nanotubes/polyethylene nanocomposites for active food packaging materials with ethylene scavenging and gas barrier properties. *Food and Bioprocess Technology*. 10(4): 789-798.
 42. Valdés, A., Ramos, M., Beltrán, A., Jiménez, A. and Garrigós, M. C. 2017. State of the art of antimicrobial edible coatings for food packaging applications. *Coatings*. 7(4): 56.
 43. Vecitis, C. D., Zodrow, K. R., Kang, S. and Elimelech, M. 2010. Electronic-structure-dependent bacterial cytotoxicity of single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano*. 4(9): 5471-5479.
 44. Vougioukalakis, G. C., Roubelakis, M. M. and Orfanopoulos, M. 2010. Open-cage fullerenes: towards the construction of nanosized molecular containers. *Chemical Society Reviews*. 39(2): 817-844.
 45. Whitesides, G. M. and Grzybowski, B. 2002. Self-assembly at all scales. *Science*. 295(5564): 2418-2421.
 46. Xiang, C., Cox, P. J., Kukovecz, A., Genorio, B., Hashim, D. P., Yan, Z., Peng, Z., Hwang, C.-C., Ruan, G. and Samuel, E. L. 2013. Functionalized low defect graphene nanoribbons and polyurethane composite film for improved gas barrier and mechanical performances. *ACS Nano* 7(11): 10380-10386.
 47. Yang, L., Meng, F., Qu, X., Xia, L., Huang, F., Qin, S., Zhang, M., Xu, F., Sun, L. and Liu H. 2019. Multiple-twinned silver nanoparticles supported on mesoporous graphene with enhanced antibacterial activity. *Carbon*. 155: 397-402.
 48. Youssef, A. M. and El-Sayed, S. M. 2018. Bio-nanocomposites materials for food packaging applications: concepts and future outlook. *Carbohydrate Polymers*. 193: 19-27.
 49. Zheng, F., Wang, S., Wen, S., Shen, M., Zhu, M. and Shi, X. 2013. Characterization and antibacterial activity of amoxicillin-loaded electrospun nano-hydroxyapatite/poly (lactic-co-glycolic acid) composite nanofibers. *Biomaterials*. 34(4): 1402-1412.