

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2019/198896 A1

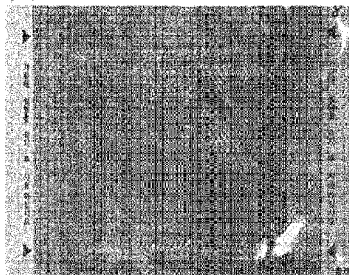
2019년 10월 17일 (17.10.2019) WIPO | PCT

- (51) 국제특허분류: 16004 경기도 의왕시 봇들3길 8, 401호, Gyeonggi-do (KR).  
A23L 3/3562 (2006.01) A01N 25/04 (2006.01)  
A23B 4/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/013038
- (22) 국제출원일: 2018년 10월 30일 (30.10.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0042707 2018년 4월 12일 (12.04.2018) KR
- (71) 출원인: 숙명여자대학교산학협력단 (SOOKMYUNG WOMEN'S UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 04310 서울시 용산구 청파로47길 100, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 윤요한 (YOON, Yo Han); 05813 서울시 송파구 송파대로8길 10, 1302-1302, Seoul (KR). 오혜민 (OH, Hye Min); 34209 대전시 유성구 학하남로 10, 212-901, Daejeon (KR). 김세경 (KIM, Se Jeong); 04307 서울시 용산구 청파로47나길 45-5 201호, Seoul (KR). 김혜지 (KIM, Hye Ji); 15332 경기도 안산시 단원구 적금로5길 16, 5-303, Gyeonggi-do (KR). 안수민 (ANN, Su Min);
- (74) 대리인: 특허법인(유)화우 (YOON & YANG (IP) LLC); 06175 서울시 강남구 테헤란로108길 11, 4층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

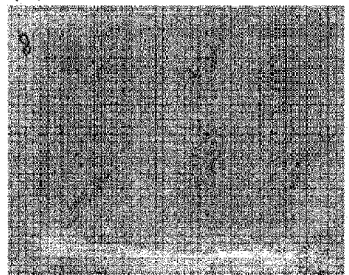
(54) Title: ANTIBACTERIAL HYDROGEL FOR MAINTAINING FRESHNESS OF FOOD

(54) 발명의 명칭: 식품 신선도 유지를 위한 항균성 하이드로겔

(a)



(b)



(57) Abstract: The present invention relates to: an antibacterial hydrogel capable of maintaining the freshness of food, the antibacterial hydrogel using natural polysaccharides so as to be harmless to the human body, having an excellent swelling property so as to be capable of absorbing a large quantity of a liquid to be discharged from food, and having an excellent antibacterial property so as to be capable of effectively reducing microbial growth; and a food storage use thereof. The growth of microorganisms causing food poisoning and spoilage can be effectively inhibited by applying the present invention to food such as meat or seafood, and thus the freshness of food can be maintained at various temperatures such as room temperature, in addition to refrigeration and freezing temperatures, and bacteria can be reduced in a short time by attaching the present invention to meat or seafood for a moment and detaching same therefrom before trimming meat or seafood.

(57) 요약서: 본 발명은 천연 다당류를 활용하여 인체에 무해하고, 팽윤성이 뛰어나 식품에서 배출되는 액체를 다량 흡수할 수 있으면서도 항균성이 우수해 미생물의 생육을 효과적으로 저감시킬 수 있는 식품의 신선도 유지할 수 있는 항균성 하이드로겔 및 이를 이용한 식품 보관 용도에 관한 것으로, 육류 또는 수산물 등과 같은 식품에 적용함으로써 식중독 및 부패를 유발하는 미생물의 생육을 효과적으로 저해시킬 수 있어 식품을 냉장과 냉동 뿐 아니라 상온 등의 다양한 온도에서 신선도 유지가 가능하고 육류 또는 수산물을 손질하기 전 잠시 부착했다가 탈착하여 세균을 단시간에 저감시킬 수 있는 효과가 있다.



WO 2019/198896 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

**규칙 4.17에 의한 선언서:**

- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예  
외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

**공개:**

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 식품 신선도 유지를 위한 항균성 하이드로겔 기술분야

- [1] 본 발명은 식품 신선도 유지를 위한 항균성 하이드로겔 및 이를 이용한 식품 보관 용도에 관한 것으로, 육류 또는 수산물 등과 같은 식품에 적용함으로써 식중독 및 부패를 유발하는 미생물의 생육을 효과적으로 저해시킬 수 있어 식품을 냉장과 냉동 뿐 아니라 상온 등의 다양한 온도에서 신선도 유지가 가능하고 육류 또는 수산물을 손질하기 전 잠시 부착했다가 탈착하여 세균을 단시간에 저감시킬 수 있는 항균성 하이드로겔 및 이를 이용한 식품 보관 용도에 관한 것이다.

### 배경기술

- [2] 일반적으로, 육류, 수산물, 채소류, 과일류 등과 같은 식품은 조직이 파괴되면 조직 내부 및 외부의 유액이 외부로 유출되어 식품의 신선도가 저하되고 식품의 보수력 또한 저하되며 식품이 자가분해되는 현상이 발생하거나, 세균이 증식하고 식품 표면에 변색이 발생하는 현상 등이 더욱 가속화된다.
- [3] 기존에는, 식품의 신선도를 장기간 유지하도록 하기 위해서, 식품 포장 시 식품과 식품을 포장하기 위한 용기 사이에 수분 흡수 패드 등과 같은 식품표면 적용 제품을 배치하고 제품의 상면에 식품을 배열하도록 하여, 저장중인 식품과 유출된 액체를 분리시키고 식품으로부터 배출되는 액체를 보다 신속하게 흡수 및 저장하게 하여 식품의 신선도를 장시간 유지시키도록 하고 있으며, 상기 식품 표면 적용 제품은 종이, 스펀지 또는 합성 고분자 등과 같은 흡습성 소재를 활용하여 제조한 것을 사용하고 있다.
- [4] 하지만, 종이 또는 스펀지 등의 소재로 제조한 제품은 겉보기에는 식품과 식품으로부터 유출된 액체를 서로 완전히 분리하고 있는 것으로 보이지만 실제로는 이들이 서로 접촉된 상태를 유지하고 있기 때문에 식품의 신선도를 장기간 유지하기 힘들다는 문제가 있고, 또한, 흡습성 고분자를 활용하는 제품의 경우에는 항균성이 다소 떨어지고, 식품을 장시간 보관 시 식중독을 유발하는 미생물이 생육하게 되며, 인체에 유해한 물질들이 외부로 배출되는 등의 문제가 있어 이를 보완할 수 있는 방법에 대한 연구가 필요하다.

- [5] [선행기술문헌]
- [6] (특허문헌 1) 한국공개특허 제10-2003-0086976호 (공개일: 2003.11.12)
- [7] (특허문헌 2) 한국등록특허 제10-1678402호 (공개일: 2016.12.06)
- [8] (특허문헌 3) 한국공개특허 제10-2016-0038120호 (공개일: 2016.04.07)
- [9] (특허문헌 4) 한국등록특허 제10-1012289호 (공개일: 2011.02.10)
- [10]

### 발명의 상세한 설명

## 기술적 과제

- [11] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 천연 다당류를 활용하여 인체에 무해하고, 팽윤성이 뛰어나 식품에서 배출되는 액체를 다량 흡수할 수 있으면서도 항균성이 우수해 미생물의 생육을 효과적으로 저감시킬 수 있는 하이드로겔을 제조하는 방법과, 이에 의해 제조된 하이드로겔을 수분 흡수제로 포함하여 식품을 장기간 보관할 수 있는 식품 표면 적용 제품에 대한 기술 내용을 제공하고자 하는 것이다.

## 과제 해결 수단

- [12] 상기한 바와 같은 기술적 과제를 달성하기 위해서 본 발명은, 식품의 신선도 유지를 위한 하이드로겔 조성물을 제공한다.
- [13] 본 발명은 또한, 상기 하이드로겔 조성물은 알긴산(alginate), 아가(agar), 글리세롤(glycerol), 및 염화칼슘을 포함할 수 있다.
- [14] 본 발명은 (a) 알긴산, 아가 및 글리세롤을 혼합하여 제조한 혼합물에 염화칼슘 수용액을 혼합하여 하이드로겔 조성물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 하이드로겔 조성물을 성형한 후 건조하여 하이드로겔을 제조하는 단계;를 포함하되, 상기 하이드로겔 조성물은 전체 조성물 100중량부에 대하여 1 내지 10 중량부의 알긴산(alginate), 0.1 내지 2 중량부의 아가(agar), 30 내지 50 중량부의 글리세롤(glycerol), 및 0.05 내지 0.5 중량부의 염화칼슘을 포함하는 것을 특징으로 하는 하이드로겔 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [15] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 단계 (b)에서는, 30 내지 50 °C의 온도로 24 내지 72시간 동안 건조하여 상기 하이드로겔을 제조할 수 있다.
- [16] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 단계 (b)에서는, 상기 하이드로겔을 제조한 후, 제조한 하이드로겔을 0.001 내지 1.5 중량%의 항균물질은 포함하는 수용액에 침지시켜 상기 하이드로겔을 팽윤시키는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 상기 항균물질은 천연 식물 추출물, 항균성 고분자, 금속 산화물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [17] 또한, 본 발명은 상기 신선도 유지를 위한 하이드로겔 조성물이 포함된 식품에 적용을 위한 패드를 제공한다.
- [18] 본 발명에 있어서, 상기 식품에 적용을 위한 패드는, 식품과 함께 포장용기 내에 내장시키는 형태로 제공될 수 있으며, 상기 하이드로겔 조성물이 식품과 직접 부착된 형태로 제공될 수 있다. 일 예시로, 상기 패드는 밀착포 또는 흡습포의 형태로 제공될 수 있다.
- [19] 본 발명은 또한, 상기 하이드로겔이 적용된 식품을 제공한다.
- [20] 본 발명은 또한, 항균성 하이드로겔 조성물의 식품 신선도 유지, 보관, 유통 또는 저장을 위한 용도를 제공한다.
- [21] 본 발명은 또한, 식품 신선도 유지를 위하여 항균성 하이드로겔 조성물을 사용하는 방법을 제공한다.

- [22] 본 발명은 또한, 상기 항균성 하이드로겔 조성물을 이용하여 식품을 보관, 유통 또는 저장하는 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

- [23] 본 발명에 따른 식품 신선도 유지를 위한 하이드로겔 조성물을 포함함에 따라, 식품에서 유출되는 수분을 다량 흡수하여 식품과 액체가 서로 분리된 상태를 유지시킬 수 있어 장시간 동안 식품을 신선하게 보관할 수 있다.
- [24] 또한, 본 발명에 따른 하이드로겔의 제조방법에 따르면, 알긴산, 아가 등 과 같은 천연 다당류와 항균물질을 혼합하여 하이드로겔 조성물을 제조하고, 조성물을 성형하여 건조하는 간단한 방법을 통해 항균성이 우수하면서도, 흡습성과 팽윤성이 우수한 하이드로겔을 제조할 수 있다.
- [25] 또한, 식품 표면 적용 제품은 인체에 유해한 성분을 배출하지 않아 안전성이 우수하면서도, 항균성이 우수하여 식품 표면에 세균이 번식을 효과적으로 방지할 수 있어 식품 포장 시 식품과 식품을 포장하기 위한 용기 사이에 배치되는 흡수 패드 등으로 용이하게 활용될 수 있다.
- [26] 아울러, 본 발명에 따른 하이드로겔은 육류 또는 수산물을 손질하기 전에 잠시 부착했다가 탈착하여 세균을 단시간에 저감시킬 수 있는 효과를 확인할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 실시예에 따른 방법으로 제조한 하이드로겔을 촬영한 실제 이미지이다.
- [28] 도 2는 실시예에 따른 방법으로 제조한 하이드로겔을 포함하는 (a) 밀착포 및 (b) 흡습포를 촬영한 실제 이미지이다.
- [29] 도 3은 육류를 하이드로겔 없이 호기상태에서 보관한 경우 항균 효과를 나타낸 결과이다.
- [30] 도 4는 육류를 하이드로겔 없이 진공상태에서 보관한 경우 항균 효과를 나타낸 결과이다.
- [31] 도 5는 육류를 자몽종자추출물 함유 하이드로겔 부착하여 호기상태에서 보관한 경우 항균 효과를 나타낸 결과이다.
- [32] 도 6은 육류를 자몽종자추출물 함유 하이드로겔 부착하여 진공상태에서 보관한 경우 항균 효과를 나타낸 결과이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [33] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [34] 이하, 구체적으로 본 발명을 설명한다.
- [35] 일 관점에서, 본 발명은 식품의 신선도 유지를 위한 하이드로겔 조성물에 관한 것이다.
- [36] 구체적으로, 본 발명은 식품의 신선도 유지, 특히, 육류, 어류와 같은 수산물

- 등의 식재료의 냉장과 냉동 뿐만 아니라 실온상태 보관에서도 미생물 생육을 억제함으로써 더 오래 식품의 신선도를 유지할 수 있는 하이드로겔 조성물에 관한 것이다.
- [37] 본 발명에 있어서, 적용가능한 식품의 종류에는 제한됨이 없이, 육류, 수산물 등을 포함한다.
- [38] 본 발명에 있어서, 상기 하이드로겔 조성물은 식품에 직접 또는 간접적으로 부착되-carrageenan), 카복시 메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 천연 폴리머; 잔탄(xanthan), 콜라겐(collagen), 키토산, 글루코만난, 아가과 같은 천연 코폴리머;  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ , heat, pH, 염화칼슘( $CaCl_2$ ), 염화칼륨(KCl), 글리세롤과 같은 가교제;를 포함한다.
- [39] 본 발명의 일 구현 예로, 알긴산(alginate), 아가(agar), 글리세롤(glycerol), 염화칼슘을 포함할 수 있으며, 잔량의 물을 포함할 수 있다.
- [40] 본 발명에 따른 하이드로겔 조성물은 식품의 신선도 유지를 위해, 우수한 항균활성, 스웰링(swelling) 능력, 우수한 유연성 등의 효과를 가지고 있다.
- [41] 특히, 이러한 효과를 나타내기 위해서, 사용하는 폴리머; 코폴리머; 가교제의 적절한 조합 또한 중요하다.
- [42] 본 발명에 있어서, 항균을 나타내는 균 범위는 일 실시예에 따라, 대표적으로, *L. monocytogenes*, *B. cereus*, *E. coli* 등이나, 이들 균 범위에 제한되지 아니하고, 예컨대, *Salmonella spp.*, *Enteritidis*, *Pseudomonas spp.*, *Clostridium spp.* 등 식품의 신선도 저하에 따라 성장 또는 증식 되는 다양한 박테리아에 대한 항균 활성을 나타낸다.
- [43] 일 관점에서, 본 발명은 (a) 알긴산(alginate), 아가(agar) 및 글리세롤(glycerol)을 혼합하여 제조한 혼합물에 염화칼슘( $CaCl_2$ ) 수용액을 혼합하여 하이드로겔 조성물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 하이드로겔 조성물을 성형한 후 건조하여 하이드로겔을 제조하는 단계;를 포함하되, 상기 하이드로겔 조성물은 전체 조성물 100중량부에 대하여 1 내지 10중량부의 알긴산, 0.1 내지 2 중량부의 아가, 30 내지 50 중량부의 글리세롤, 0.05 내지 0.5 중량부의 염화칼슘를 포함하는 것을 특징으로 하는 항균성 하이드로겔의 제조방법을 제공한다. 상기 조성물에 나머지 중량부는 물을 포함할 수 있다.
- [44] 상기 단계 (a)는, 알긴산, 아가, 글리세롤, 염화칼슘, 및 선택적으로 물을 혼합하여 하이드로겔 조성물을 제조하는 단계이다.
- [45] 상기 하이드로겔 조성물에 포함되는 알긴산은 갈조류와 해조류의 세포벽을 구성하는 천연 다당류이고 D-만누론산(D-mannuronic acid)과 L-글루쿠론산(L-glucuronic acid)이 1,4-글리코시드 결합(1,4-glycosidic linkage)을 통해 결합된 공중합체(copolymer)로서, 인체에 무해하고, 소화기관에 대해서 매우 안정적이며, 금속이온과의 반응성에 의한 중금속을 흡착하고, 유해 미생물의 증식을 억제하는 역할을 할 수 있다.
- [46] 상기 알긴산은 후술할 단계에서 제조되는 하이드로겔의 강도, 흡습성, 팽윤성

등의 물성을 조절하는 역할을 할 수 있으며, 알긴산의 포함함량이 높을수록 하이드로겔의 강도는 증가하지만, 흡습성과 팽윤성은 감소되는 특성을 나타낼 수 있다. 상기 알긴산은 하이드로겔 조성물의 총 100중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부의 비율로 포함될 수 있으며, 상기 알긴산의 포함함량이 1 중량부 미만일 경우 하이드로겔의 강도를 충분히 확보하기 힘들고, 10 중량부를 초과할 경우 흡습성과 팽윤성이 크게 감소하여 하이드로겔 고유의 특성을 유지하기 어려운 문제가 있다.

- [47] 바람직하게는, 상기 하이드로겔 조성물은 상기 알긴산은 5 중량부의 비율로 포함하여 식품 포장용으로 활용되기 위한 충분한 강도 및 팽윤성을 갖는 하이드로겔을 제조하도록 구성할 수 있다.
- [48] 상기 아가는 수용성 천연 고분자로서 한천이라고도 하며, 아가의 포함함량을 조절하여 후술할 하이드로겔의 기공 크기(pore size), 기계적 강도(mechanical stiffness), 흡수율 및 팽윤성 등의 물리적, 구조적 성질을 제어할 수 있다. 특히, 상기 아가를 혼합하여 제조한 하이드로겔의 경우 친수성 표면 성질을 형성할 수 있고, 이로 인해 다량의 수분을 함유할 수 있기 때문에, 제조한 하이드로겔을 식품 표면 적용 제품에 구비되는 수분 흡수제로 활용할 수 있는 특성을 부여하게 된다.
- [49] 바람직하게는, 상기 아가는 상기 하이드로겔 조성물의 전체 100 중량부 기준으로 0.1 내지 2 중량부의 비율로 혼합될 수 있으며, 상기 아가의 함량이 0.1 중량부 미만일 경우 후술할 하이드로겔의 강도가 떨어지는 문제가 발생할 수 있고, 2 중량부를 초과할 경우 수분 흡수시 팽윤성과 흡습성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 아가는 1 중량부의 함량으로 혼합하여 하이드로겔 제조를 위해 활용할 수 있다.
- [50] 상기 글리세롤은 다가 알코올로서 하이드로겔 조성물에 첨가되어 후술할 하이드로겔에 흡수된 수분이 건조되는 것을 방지하고, 하이드로겔에 첨가되는 향균물질 등의 유효성분의 유실을 방지하며, 하이드로겔에 신장률을 증가시키는 역할을 할 수 있다. 바람직하게는, 하이드로겔 조성물의 전체 100중량부를 기준으로 상기 글리세롤을 30 내지 50 중량부의 비율로 혼합할 수 있으며, 상기 글리세롤의 포함함량이 30 중량부 미만일 경우 하이드로겔에서 수분이 쉽게 유실되는 문제가 발생할 수 있고, 50 중량부를 초과할 경우 하이드로겔의 강도가 저하되고 하이드로겔에 끈적임이 증가하는 문제가 발생할 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 하이드로겔 조성물의 총 100중량부를 기준으로 상기 글리세롤을 40 중량부의 비율로 혼합할 수 있다.
- [51] 상기 염화칼슘은 수용액 내에서 칼슘 이온을 형성하여 양이온 교환을 유도하며, 이와 같은 염화칼슘이 가교제로 작용하여 양이온 교환으로 인해 알긴산의 가교 결합을 유도하여 강도를 상승시켜 수용성 겔을 형성시키는 역할을 하며, 이로 인해, 하이드로겔에 성형성과 안정성을 부여하게 된다.
- [52] 상기 염화칼슘은 알긴산에 의한 하이드로겔의 겔 형성능을 상승시켜 적합한

흡습성과 팽윤성을 갖는 하이드로겔을 형성할 수 있도록 적정량을 첨가하는 것이 좋고, 바람직하게는 하이드로겔 조성물은 상기 염화칼슘을 0.05 내지 0.5 중량부의 비율로 혼합할 수 있으며, 0.05 중량부를 초과하는 비율로 혼합할 경우 하이드로겔의 강도발현이 발생되지 않는 문제가 있고, 0.5 중량부를 초과할 경우 국부적인 겔화가 발생하거나 상분리에 의해 하이드로겔에 불균일이 발생할 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 하이드로겔 조성물은 상기 염화칼슘을 0.2 중량부의 비율로 혼합할 수 있다.

- [53] 또한, 상기 염화칼슘은 알긴산 아가, 글리세롤을 혼합한 후 균일하게 혼합되도록 지속적으로 교반되는 조건에서 염화칼슘을 물과 혼합한 염화칼슘 수용액을 혼합하도록 하고, 염화칼슘 수용액의 첨가속도를 조절하여 균일한 특성을 갖는 하이드로겔이 형성될 수 있도록 한다.
- [54] 본 단계에서는, 상기 알긴산, 아가 및 글리세롤을 혼합하여 혼합물을 제조하고, 제조한 혼합물에 염화칼슘 수용액을 혼합하도록 하여 하이드로겔 조성물을 제조할 수 있으며, 상기 하이드로겔 조성물을 교반봉 등의 수단을 이용해 지속적으로 교반하여 염화칼슘이 균일하게 혼합되도록 하고, 하이드로겔 조성물에 겔화가 서서히 진행되는 시점에서는 후술할 단계에서 성형하도록 하여 하이드로겔을 제조하도록 구성할 수 있다.
- [55] 상기 단계 (b)는, 상기 하이드로겔 조성물을 성형한 후 건조하여 하이드로겔을 제조하는 단계로서, 상기 하이드로겔은 물을 분산 매체로 하고, 삼차원 망상 구조를 갖는 친수성 고분자 물질로서 다량의 수분을 흡수할 수 있으며, 유연성이 있어 식품과의 밀착성이 뛰어나고 부드러운 질감을 제공한다.
- [56] 본 단계에서는, 전술한 단계에서 제조한 하이드로겔 조성물을 교반하여 염화칼슘에 의한 알긴산의 가교를 유도하고, 하이드로겔 조성물이 서서히 굳어 겔화되는 시점에서 상기 하이드로겔 조성물을 평판 플레이트 등과 같은 성형틀 또는 몰드에 공급하여 성형하고 성형체를 자연 건조, 열풍건조, 진공건조 등의 방법으로 건조하여 하이드로겔을 제조하도록 구성할 수 있다. 상기와 같이, 건조를 수행하면, 하이드로겔에 포함된 물이 증발하게 되면서 알긴산과 아가가 완전히 겔화되어 하이드로겔을 형성하게 되며, 이와 같은 하이드로겔의 건조는 최종적으로 제조되는 하이드로겔의 물성을 좌우하는 주요 인자 중에 하나이다.
- [57] 구체적으로, 제조한 하이드로겔은 건조도가 높을수록 강도가 크고 흡습성, 팽윤성과 함수율이 낮으며 단단하고 질긴 하이드로겔이 형성되고, 하이드로겔의 건조도가 낮을수록 강도가 낮고 함수율이 높으며 유연하고 부드러운 하이드로겔을 제조할 수 있게 되므로, 하이드로겔의 종류 및 정도에 부합하는 물성을 보유한 하이드로겔을 제조할 수 있다.
- [58] 바람직하게는, 본 단계에서는, 상기 하이드로겔의 제조를 위해, 상기 하이드로겔 조성물을 성형한 후 30 내지 50°C의 온도로 24 내지 72시간 동안 건조하도록 하여 하이드로겔을 제조할 수 있으며, 상기 하이드로겔을 24시간 미만 건조할 경우 하이드로겔에 수분함량이 높아 팽윤성과 흡습성이 다소

떨어진다는 문제가 발생할 수 있고, 72시간을 초과하여 건조할 경우 하이드로겔의 흡습율이 감소하고 딱딱해지며, 유연성이 감소하는 부작용이 발생할 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 하이드로겔 조성물을 성형한 후, 42°C의 온도로 48시간 동안 건조하도록 하여 하이드로겔을 제조할 수 있다.

- [59] 본 발명에 있어서, 상기 하이드로겔은 평균 두께가 0.5 내지 10 mm일 수 있으며, 하이드로겔의 평균 두께가 0.5 mm 미만일 경우 하이드로겔의 두께가 너무 얇아 기계적 강도가 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 10 mm를 초과하면 하이드로겔이 수분을 흡수하여 팽윤 될 시, 흡수율이 감소함과 동시에 두께가 너무 두꺼워 식품 포장용으로 적합하지 않다는 문제가 있을 수 있으며, 보다 바람직하게는, 상기 하이드로겔은 1 내지 3 mm의 평균 두께를 가질 수 있다.
- [60] 본 발명에 있어서, 상기 하이드로겔은 전형적으로, 패치, 필름 등과 같은 시트 형태로서 이에 제한되는 것은 아니며, 선택된 성형들에 따른 어떠한 크기 및 모양도 가능하다.
- [61] 나아가, 본 단계에서는, 상기와 같은 방법으로 제조한 하이드로겔에 항균력을 향상시키기 위해서, 제조한 하이드로겔을 항균물질을 포함하는 수용액에 침지시켜 상기 하이드로겔을 팽윤시키는 단계를 추가로 포함하도록 구성할 수 있다.
- [62] 구체적으로, 상기와 같은 방법으로 제조한 하이드로겔은 수분함량이 낮은 상태로서, 물을 흡습하여 팽윤 할 수 있는 성질을 나타내며, 이와 같은 팽윤성을 이용해 하이드로겔의 조직 내부로 항균물질을 흡수시켜 항균성이 향상된 하이드로겔을 제조할 수 있다.
- [63] 상기 항균물질은 키토산 등과 같은 항균성 고분자, 이산화티탄 등과 같은 금속 산화물, 자몽종자추출물 또는 감귤추출물 등과 같은 천연 식물 추출물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는, 상기 항균물질은 자몽종자추출물, 감귤추출물 또는 이들의 혼합물 등과 같은 천연 항균물질을 사용하여 하이드로겔에 각종 미생물의 생육을 효과적으로 저해하는 항균물질이 충분히 흡수되도록 하는 것이 좋다.
- [64] 특히, 상기 자몽종자추출물(*grapefruit seed extract*)은 아스코르빈산을 다량 포함하며, 플라보노이드계 화합물인 나린진과 시트랄 등의 항균물질을 함하고, 금속이온의 환원제로 작용 수소라디칼을 생성하여 세포막에 분포된 효소 성을 저해하여 세포막 기능을 약화시켜 미생물의 세포 호흡을 저해하여 미생물의 생육을 억제하는 항균 활성을 나타낼 수 있다. 아울러, 강한 방취력을 보유하고 있어 악취와 부패취를 없애는 데에도 도움을 준다.
- [65] 상기 자몽 종자 추출물은 종자를 물 또는 에탄올로 추출하여 수득한 추출물을 사용할 수 있으며, 이외의 다양한 방법을 추출한 추출물을 활용할 수도 있고, 상기와 같은 자몽종자추출물은 천연 식품 첨가물로서 안전성을 인정받았기 때문에 하이드로겔에 첨가되는 항균물질로 활용할 수 있다.
- [66] 상기 감귤추출물은 리모넨, 비타민, 플라보노이드, 에센셜 오일 등과 같은

성분을 다량 포함하여 항균 활성을 나타내며, 감귤의 과피, 과육 폐감귤박을 물 또는 에탄올로 추출하여 얻어지는 통상적인 다양한 형태의 추출물을 사용할 수 있으며, 상기 감귤추출물 또한 천연 식품 첨가물로서 안전성을 인정받았기 때문에 하이드로겔의 항균성을 향상시키기 위해 첨가될 수 있다.

- [67] 본 단계에서는, 상기 하이드로겔을 제조한 후, 상기와 같은 자몽종자추출물 또는 감귤추출물을 상기 하이드로겔 조성물의 총 100중량부를 기준으로 0.001 내지 1.5 중량부의 비율(중량%라고도한다)로 포함하는 수용액에 제조한 하이드로겔을 침지시키고, 상기 하이드로겔이 수용을 흡수하도록 하여 항균활성이 우수한 하이드로겔을 제조하도록 구성할 수 있다. 상기와 같이 자몽종자추출물 또는 감귤추출물을 포함하는 수용액에 침지시켜 제조한 하이드로겔은 리스테리아 모노사이토제네스(*Listeria monocytogenes*) 또는 바실러스 세레우스(*Bacillus cereus*) 등과 같은 유해 미생물의 생육을 저해하는 항균활성이 우수하다.
- [68] 바람직하게는, 1 내지 1.5 중량부의 함량으로 자몽종자추출물 또는 감귤추출물을 포함하는 수용액에 침지시켜 항균활성이 우수한 하이드로겔을 제조할 수 있으며, 이와 같은 하이드로겔은 *L. monocytogenes* 또는 *B. cereus* 등과 같은 유해 미생물 균주의 생육을 완전히 저해하는 우수한 항균활성을 갖는다.
- [69] 또한, 바람직하게는, 상기 하이드로겔을 상기 항균물질을 포함하는 수용액에 30분 내지 4시간 동안 침지시키도록 하여 항균성이 우수한 하이드로겔을 제조하도록 구성할 수 있으며, 보다 바람직하게는, 제조한 하이드로겔을 1 내지 2시간 동안 침지시킬 수 있다.
- [70] 아울러, 상기와 같은 방법으로 하이드로겔을 항균물질을 포함하는 수용액에 침지시켜 하이드로겔에 항균물질을 흡수시킨 후, 항균물질을 흡수한 하이드로겔을 5 내지 1440분 동안 건조하도록 하여 항균활성이 우수한 하이드로겔을 제조할 수 있으며, 이와 같은 방법으로 제조한 하이드로겔을 식품에서 유출되는 수분을 흡수할 수 있는 수분 흡수제로 즉시 활용할 수 있다. 바람직하게는, 상기 건조는 5 내지 120분 동안 수행할 수 있으며, 건조 시간이 120분을 초과할 경우 하이드로겔의 형태가 흐트러지거나 항균성이 오히려 저감되는 문제가 발생할 수 있고, 5분미만일 경우 수분함량이 너무 높아 흡습성이 낮은 문제가 발생할 수 있다.
- [71] 상기한 바와 같은 본 발명에 따른 하이드로겔의 제조방법에 따르면, 알긴산, 아가, 글리세롤, 천연 항균물질 등과 같은 인체에 안전한 물질을 성형하여 건조하는 간단한 방법을 통해 항균성이 우수하면서도, 흡습성이 뛰어난 하이드로겔을 제조할 수 있다.
- [72] 일 관점에서, 본 발명은 상기 하이드로겔 (조성물)이 포함된, 식품에 직,간접적으로 적용하기 위한 기재(substrate)에 관한 것이다.
- [73] 구체적으로 상기 기재는 패드의 형태를 띌 수 있으며, 상기 하이드로겔의 상면 및 하면에 배치되는 상부 필름 및 하부 필름이 구비되어 식품에서 유출되는

수분을 흡수할 수 있는 흡수 패드 등과 같은 통상적인 식품 표면 적용 제품이 갖는 다양한 형태를 가질 수 있다.

- [74] 일례로, 상기 상부 필름은 유체투과성 필름을 사용하여 식품에서 유출되는 수분을 쉽게 흡수하도록 하고, 하부 필름은 유체불투과성 필름을 사용하여 식품 포장 용기로의 수분 배출을 방지하여 장시간 식품의 신선도를 유지하게 구성할 수 있으며, 이에 제한받지 않고, 밀착포, 흡습포 등과 같이 다양한 형태를 가질 수 있다.
- [75] 상기와 같은 형태를 갖는 식품 표면 적용 제품은 상기와 같은 방법으로 제조한 하이드로겔을 흡수재로 포함함에 따라, 흡습성, 팽윤성 등의 특성이 우수하여 식품에서 유출되는 수분을 다량 흡수할 수 있어 식품과 액체가 서로 분리된 상태를 유지하도록 하여 식품의 신선도 저하를 방지할 수 있다.
- [76] 또한, 상기 식품 표면 적용 제품은 인체에 유해한 성분을 배출하지 않아 안전성이 우수하면서도, 항균성이 우수하여 식품 표면에 세균이 번식을 효과적으로 방지할 수 있어 식품 포장 시 식품과 식품을 포장하기 위한 용기 사이에 배치되는 흡수 패드로 용이하게 활용될 수 있다. 식품으로써 육류, 생선류 등의 포장을 위한 식품 포장용 흡수 패드로 용이하게 활용될 수 있으며, 육류, 생선류 포장을 위한 포장재, 포장 용기에 바람직하게 사용될 수 있다.
- [77] 본 발명의 하이드로겔은 일종의 팩과 같은 형태로, 포장팩 내부에 항균 패치(즉, 흡습포 내부에 하이드로겔을 충전하는 형태)를 항균 용액과 함께 넣어 포장하고, 포장을 뜯어 꺼내기 전까지 항균 용액을 흡수하고 있는 형태, 또는 하이드로겔 패치와 항균 물질(용액)을 따로 포장하여 제공하는 형태일 수 있다.
- [78] 일 관점에서, 본 발명은 상기 하이드로겔이 적용된 식품에 관한 것으로, 상기와 같은 식품은 육류, 생선류 등 제한없다.
- [79] 아울러, 일 관점에서, 본 발명은 또한, 항균성 하이드로겔 조성물의 식품 신선도 유지, 보관, 유통 또는 저장을 위한 용도에 관한 것이다.
- [80] 본 발명은, 또한, 일 관점에서, 식품 신선도 유지를 위하여 항균성 하이드로겔 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이다.
- [81] 본 발명은 또한, 상기 항균성 하이드로겔 조성물을 이용하여 식품을 보관, 유통 또는 저장하는 방법에 관한 것이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [82] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [83]
- [84] <실시예> 하이드로겔 제조
- [85] 5 중량%의 알긴산(alginate)과 1 중량%의 아가(agar)를 넣은 삼각플라스크에 40

중량% 글리세롤(glycerol)을 넣고 교반(stir)하여 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 0.2 중량%의 CaCl<sub>2</sub>를 물과 혼합하여 제조한 염화칼슘 수용액을 상기 혼합물과 혼합하고 다시 교반하여 혼합하였다. 겔이 형성되면 square dish에 혼합물을 0.2 cm 두께로 고루 펴 42°C의 인큐베이터에서 48시간 동안 건조시켜 도 1에 나타낸 바와 같은 형태를 갖는 하이드로겔(alginate 5% + agar 1% + CaCl<sub>2</sub> 0.2% + glycerol 40%)을 제조하였다.

[86] 도 1에 나타난 바와 같이, 제조한 하이드로겔은 무취의 투명한 겔로, 칼슘 양이온과 결합하여 단단한 겔을 형성하였으며, swelling 능력이 우수하고, 항균물질을 swelling 하면 겔이 약하게 용해되면서 크기가 커지며 건조 시 수축하는 성질을 갖는 것으로 확인되었다.

[87] <비교예> 일반 하이드로겔의 제조

[88] 1 중량% κ-카라기난(κ-carrageenan), 1 중량%의 잔탄검(xanthan)과 40 중량%의 글리세롤(glycerol)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법을 이용해 일반 하이드로겔(κ-carrageenan 1% + xanthan 1% + glycerol 40%)을 제조하였다.

[89]

[90] **실험예 1: 항균물질의 최소저해농도(MIC) 분석**

[91] 대수생장기까지 배양한 그람양성 세균 2종 [*L. monocytogenes* (엘. 모노사이토제네스), *B. cereus* (비. 세레우스)]의 O.D<sub>600</sub>을 0.1이 되도록 한 후, 96-well plate의 모든 칸에 20 μL씩 접종하였다. 이를 위해, 각각의 well에 배지 90 μL, 항균물질 90 μL, 세균 20 μL가 포함될 수 있도록 각각 공급하였다. 양성대조군에는 항균물질을 제외한 배지 180 μL와 균 20 μL를 넣었고, 음성대조군으로는 배지 90 μL에 항균물질 90 μL를 첨가하여 항균물질의 최소저해농도 분석 실험을 수행하였다.

[92] 접종한 균의 배양 조건을 적용하여 96-well plate는 30°C에서 24시간 동안 배양하였고, 배양 후에 *L. monocytogenes*와 *B. cereus*를 Palcam 배지와 MYP 배지에 각각 희석도말하여 30°C의 인큐베이터에서 24시간 동안 배양하여 균의 최소저해농도를 확인하였으며, 그 결과를 하기의 표 1과 표 2에 나타내었다.

[93] 단, 표 1은 *L. monocytogenes*에 대한 자몽종자추출물과 감귤추출물의 최소저해농도 확인한 결과이고, 표 2는 *B. cereus*에 대한 자몽종자추출물과 감귤추출물의 최소저해농도 확인한 결과이다.

[94] [표1]

세균농도	자몽종자추출물	감귤추출물
7 log CFU/mL	0.002%	0.002%
3 log CFU/mL	0.001%	0.001%

[95] [표2]

세균농도	자몽종자추출물	감귤추출물
7 log CFU/mL	0.004%	0.004%
3 log CFU/mL	0.001%	0.001%

[96] 표 1 및 표 2에 나타낸 바와 같이, 자몽종자추출물과 감귤추출물은 0.001 내지 0.002%의 낮은 농도로도 고농도의 *L. monocytogenes*를 제어하는 것을 확인하였고, *B. cereus*보다 *L. monocytogenes*가 항균물질에 의해 더 쉽게 저해된다는 사실을 확인할 수 있었다. 또한, 자몽종자추출물과 감귤추출물은 고농도(7 log CFU/ml)의 *B. cereus*를 제어하기 위하여 0.004% 농도로 *L. monocytogenes* 제어보다 2배 더 높은 농도의 항균물질을 필요로 한다는 사실을 확인할 수 있었다.

[97]

[98] 실험예 2: 하이드로겔에 항균물질 탑재 후 항균효과 분석

[99] (1) 노출 시간에 따른 저해효과 확인

[100] 1 cm × 1 cm 크기로 자른 실시예 1에서 제작한 하이드로겔을 1 mL의 항균물질(자몽종자 추출물 0.1%, 감귤 추출물 0.1%)을 담은 24-well plate에서 30분, 2시간, 4시간 동안 하이드로겔을 침지하여 팽창(swelling)시켰다.

[101] 대수 생장기까지 배양한 *L. monocytogenes*의 O.D<sub>600</sub>을 0.1이 되도록 한 후, 멸균 면봉을 이용하여 TSAYE에 균액을 도말하고, 그 위에 항균물질의 swelling 시간을 다르게 한 항균 하이드로겔을 각각 올려 30°C에서 24시간 동안 배양한 후, 클리어 존(clear zone)의 크기를 측정하였으며, 하기의 표 3에 실시예의 하이드로겔과 비교예의 일반 하이드로겔의 swelling 시간별 항균활성(자몽종자 추출물, 감귤 추출물 0.1%)을 확인한 결과를 나타내었다.

[102] [표3]

하이드로겔 조성	clear zone 크기 (mm)							
	자몽종자추출물 0.1%				감귤 추출물 0.1%			
	30분	60분	120분	240분	30분	60분	120분	240분
5% alginate + 1% agar + 0.2% CaCl <sub>2</sub> + 40% glycerol	3.6±0.9	4.0±0.9	4.6±1.1	3.9±0.8	2.3±0.4	2.3±0.4	3.2±0.8	2.7±1.0
1%K-carragenan + 1% xanthan + 40% glycerol	1.1±0.5	1.1±0.5	2.1±0.8	1.2±0.7	1.3±0.5	1.4±0.4	2.2±1.0	2.1±0.2

[103] 표 3에 나타낸 바와 같이, 120분 스웰링(swelling) 하였을 경우에 가장 항균효과가 높게 확인되었고 그 이상을 흡수시킬 경우 오히려 항균물질의 흡수력이 감소하는 것으로 확인되었다.

[104] 따라서, 스웰링(swelling) 시간은 1 내지 2시간이 항균물질을 잘 흡수하기 위한 조건으로 판단되었으며, 이 후, 2시간의 swelling 시간을 거쳐 항균 하이드로 겔 패치를 제작하고자 하였다.

[105]

[106] (2) 건조시간에 따른 저해효과

[107] 1 cm × 1 cm의 크기로 자른 하이드로겔을 2시간 동안 swelling시킨 후, 상온에서 5분, 1시간, 2시간, 24시간 동안 건조하였다.

[108] 대수생장기까지 배양한 *L. monocytogenes*의 O.D<sub>600</sub>을 0.1이 되도록 한 후, 멸균면봉을 이용하여 TSAYE에 균액을 도말하고, 그 위에 항균물질 건조 시간을 다르게 한 항균 하이드로겔을 각각 올려 30°C에서 24시간 동안 배양한 후, clear zone의 크기를 측정하였으며, 건조시간에 따른 하이드로겔의 항균활성(자몽종자추출물, 감귤추출물 0.1%)을 확인한 결과를 하기의 표 4에 나타내었다.

[109] [표4]

하이드로겔 조성	clear zone 크기 (mm)							
	자몽종자추출물 0.1%				감귤추출물 0.1%			
	5분	30분	60분	120분	5분	30분	60분	120분
5% alginate + 1% agar + 0.2% CaCl <sub>2</sub> + 40% glycerol	4.6±1.1	3.0±0.0	2.8±0.5	2.8±1.0	3.0±0.5	3.0±0.7	2.5±1.0	1.3±0.3
1%K-carrageenan + 1% xanthan + 40% glycerol	2.1±0.8	1.4±0.6	0.7±0.3	0.1±0.0	1.7±0.5	1.0±0.0	0.4±0.1	0.2±0.2

[110] 표 4에 나타낸 바와 같이, 실시예의 하이드로겔(alginate 5% + agar 1% + CaCl<sub>2</sub> 0.2% + 40% glycerol)은 2시간 건조시간 이후에도 항균활성을 그대로 유지하는 것으로 확인되었다. 비교예의 하이드로겔( $\kappa$ -carrageenan 1% + xanthan 1% + 40% glycerol)이 2시간 건조한 후 항균활성이 급격히 저해된다는 사실을 확인할 수 있었고, 실시예의 하이드로겔은 항균활성이 장시간 유지될 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

[111] (3) 항균물질 농도별 저해효과

[112] 제조한 겔을 1 cm × 1 cm 의 크기로 잘라 24-well plate에서 각각의 농도 별 항균물질(자몽종자추출물 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7%, 감귤추출물 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7%)에 2시간 동안 swelling 후, 상온에서 30분 동안 건조하여 항균물질의 종류와 농도에 따른 항균활성을 확인하였다.

[113] 대수생장기까지 배양한 그람양성 세균 2종(*L. monocytogenes*, *B. cereus*)의 O.D<sub>600</sub>을 0.1이 되도록 한 후, 멸균면봉을 이용하여 *L. monocytogenes*는 TSAYE, *B. cereus*는 TSA에 도말하였고, 그 위에 1 cm × 1 cm의 크기로 제조한 항균 하이드로겔을 각각 올려 상기 세균들의 생장온도인 30°C에서 24시간 동안 배양한 후, clear zone의 크기를 측정하였다.

[114] 먼저, 자몽종자추출물 농도에 따른 *L. monocytogenes*와 *B. cereus*에 대한 하이드로겔의 항균활성을 확인한 결과를 하기의 표 5에 나타내었다(단, 하기의

표 5에서 \* 표기는 항균효과 없음을 나타내는 것임).

[115] [표5]

하이드로겔 조성	clear zone 크기 (반지름 cm±SD)							
	<i>L. monocytogenes</i>				<i>B. cereus</i>			
	자몽종자추출물							
	0.1%	0.3%	0.5%	0.7%	0.1%	0.3%	0.5%	0.7%
5% alginate +1% agar+ 0.2% CaCl <sub>2</sub> + 40% glycerol	0.12±0.13	0.23±0.16	0.33±0.28	0.50±0.00	0.12±0.08	0.18±0.08	0.27±0.08	0.25±0.07
1%K-carragenan + 1% xanthan + 40% glycerol	0.05±0.05	0.10±0.11	0.14±0.17	0.30±0.00	0.02±0.04	0.03±0.06	0.03±0.06	-*

[116] 표 5에 나타낸 바와 같이, 자몽종자추출물을 흡수시킨 실시예의 하이드로겔과 비교예의 하이드로겔은 각각 0.1 내지 0.7%의 농도에서 항균활성을 나타내었으며, 항균물질의 농도가 증가할수록 항균활성 또한 증가한다는 사실을 확인할 수 있었고, 실시예의 하이드로겔이 *L. monocytogenes*와 *B. cereus*에 대한 항균 활성이 비교예의 하이드로겔에 비해 더욱 우수하다는 사실을 확인할 수 있었다.

[117] 특히, *B. cereus*에 대한 항균활성은 0.5%의 자몽종자추출물을 swelling 시킨 하이드로겔에서 가장 높은 항균활성을 나타낸다는 사실을 확인할 수 있었다.

[118] 또한, 감귤추출물 농도에 따른 *L. monocytogenes*와 *B. cereus*에 대한 하이드로겔의 항균활성을 확인한 결과를 하기의 표 6에 나타내었다(단, 하기의 표 6에서 \* 표기는 항균효과 없음을 나타내는 것임).

[119] [표6]

하이드로겔 조성	clear zone 크기 (반지름 cm±SD)							
	<i>L. monocytogenes</i>				<i>B. cereus</i>			
	감귤추출물							
	0.1%	0.3%	0.5%	0.7%	0.1%	0.3%	0.5%	0.7%
5% alginate +1% agar+ 0.2% CaCl <sub>2</sub> + 40% glycerol	0.15±0.10	0.24±0.18	0.34±0.18	0.50±0.00	0.07±0.10	0.16±0.13	0.29±0.16	0.33±0.04
1%K-carragenan + 1% xanthan + 40% glycerol	0.07±0.05	0.17±0.17	0.20±0.17	0.30±0.00	0.03±0.06	-*	0.03±0.08	-*

[120] 표 6에 나타낸 바와 같이, 감귤추출물을 흡수한 실시예의 하이드로겔은 0.1 내지 0.7%의 농도에서 항균효과를 보였으며, 항균물질의 농도가 높아질수록 항균활성 또한 증가하는 것으로 확인되었고, 비교예의 하이드로겔 보다는 실시예의 하이드로겔이 나타내는 항균효과가 더욱 우수하였다.

[121] *B. cereus*에 대한 항균효과는 *L. monocytogenes*에 비하여 낮은 항균 활성을 나타내는 것으로 확인되었으나, 0.5% 이상의 농도로 항균물질을 swelling하였을 때 항균활성이 우수한 것으로 확인되었다.

[122]

[123] 실험예 3: 항균 하이드로겔의 정량적 저해효과

[124] (1) 제조한 하이드로겔의 세균 성장 저해능 확인

[125] 대수생장기까지 배양한 그람양성 세균 2종의 O.D<sub>600</sub>을 0.1이 되도록 한 후, 멸균면봉을 이용하여 *L. monocytogenes*는 TSA YE, *B. cereus*는 TSA에 도말하였고, 그 위에 2.5 cm × 2.5 cm 크기로 제조한 항균 하이드로겔을 올려 30°C 온도의 인큐베이터에서 24시간 동안 배양한 후에 하이드로겔 및 하이드로겔이 접촉된 배지 부분을 잘라 BPW 10 mL을 넣어 Palcam과 MYP 배지에 각각 도말하여 항균물질을 적용하지 않은 하이드로겔 패치의 세균 수와 정량적으로 비교하였으며, 제조한 하이드로겔의 세균 성장 저해 효과를 확인하기 위한 *L.*

monocytogenes와 *B. cereus*에 대한 하이드로겔의 정량적 항균효과 분석결과를 하기의 표 7에 나타내었다(단, 하기의 표 7에서 \* 표기는 균이 제어되어 자라지 않음을 타내는 것임).

[126] [표7]

하이드로겔 조성	Mean (Log CFU/g)±SD					
	<i>L. monocytogenes</i>			<i>B. cereus</i>		
	Control	자몽종자 추출물0.5 %	감귤 추출물0.5 %	Control	자몽종자 추출물0.5 %	감귤추출 물0.5%
5% alginate+1% agar+0.2% CaCl <sub>2</sub> + 40% glycerol	5.3±0.6	-*	-	0.4±0.8	-	-
1%K-carragenan + 1% xanthan + 40% glycerol	7.5±1.4	6.5±1.8	5.7±1.8	4.1±0.8	5.3±2.4	3.8±2.5

[127] 표 7에 나타낸 바와 같이, 하이드로겔을 균을 접종한 배지에 함께 배양하였을 때, 균의 성장을 저해하는 능력을 정량적으로 확인한 결과, 항균물질을 흡수한 실시예의 하이드로겔은 균의 성장을 완전히 저해시킨다는 사실을 확인할 수 있었다.

[128] 또한, 항균물질을 함유하지 않은 하이드로겔 또한 *B. cereus*를 저해하는 효과가 있는 것으로 확인되었으며, 이는, 항균효과가 있는 천연 polymer를 선정하는 과정에서 선택된 alginate가 기초적인 항균활성을 보유하고 있기 때문에 유도되는 효과인 것으로 사료되며, alginate를 포함하는 겔이 swelling 과정에서 항균물질을 잘 흡수하는 것으로 확인되었다.

[129]

[130] (2) 제조한 하이드로겔의 세균 저감효과 확인 실험

[131] 대수생장기까지 배양한 그람양성 세균 2종의 O.D<sub>600</sub>을 0.1이 되도록 한 후, 멸균면봉으로 *L. monocytogenes*는 TSAYE, *B. cereus*는 TSA에 도말하여 30°C 온도의 인큐베이터에서 24 h 배양하였고, 균이 자란 배지(8-9 log CFU/g)에 항균 하이드로겔을 올려 4°C에서 24시간 동안 배양한 다음, 하이드로겔 및

하이드로겔이 접촉된 배지 부분을 잘라 BPW 10 mL을 넣고 Palcam과 MYP 배지에 각각 도말하여 항균물질을 적용하지 않은 하이드로겔 패치의 세균 수와 정량적으로 비교하였으며, *L. monocytogenes*와 *B. cereus*에 대한 하이드로겔의 정량적 항균효과(저감화 효과)를 확인한 결과를 하기의 표 10에 나타내었다.

[132] [표8]

하이드로 겔 조성	Mean (Log CFU/g)±SD					
	<i>L. monocytogenes</i>			<i>B. cereus</i>		
	Control	자몽종자 추출물0.5 %	감귤 추출물0.5 %	Control	자몽종자 추출물0.5 %	감귤추출 물0.5%
5% alginate+1 % agar+ 0.2% CaCl <sub>2</sub> + 40% glycerol	8.9±0.1	4.9±2.0	7.3±0.6	9.3±0.2	1.9±2.2	2.3±1.6
1%K-carra genan + 1% xanthan + 40% glycerol	8.8±0.4	8.5±0.1	8.6±0.2	8.8±0.3	8.3±0.4	8.2±0.4

[133] 표 8에 나타난 바와 같이, 이미 균이 존재하는 부위에 항균 하이드로겔을 접촉시켰을 때 균을 저감할 수 있는 능력을 정량적으로 확인해본 결과, 실시예의 하이드로겔은 *L. monocytogenes*와 *B. cereus*의 생육을 저감시키는 효과가 있는 것으로 확인되었으며, 특히, 실시예의 하이드로겔은 일반 하이드로겔에 비하여 감귤추출물 0.5%를 첨가했을 때, *L. monocytogenes*는 2.5 log CFU/g, *B. cereus*는 7 log CFU/g까지 저감하는 효과를 나타냈고, 자몽종자추출물을 0.5% 첨가했을 때에도 *L. monocytogenes*는 4 log CFU/g, *B. cereus*는 7 log CFU/g까지 저감하는 효과를 나타낸다는 사실을 확인할 수 있었다.

[134]

[135] 실험예 4: 항균 하이드로겔의 유연성 및 경도 특성 확인

[136] 2 cm × 2 cm 크기로 잘라 1 mL의 항균물질(자몽종자 추출물 0.1%, 감귤추출물 0.1%)을 담은 24-well plate에서 2시간 동안 하이드로겔을 침지하여 항균물질이 겔에 흡수되도록 팽창(swelling)시켰다. 이렇게 항균물질을 흡수한 항균 하이드로겔은 30분 건조하여 Texture analyzer (Stable Micro Systems LTD., Surrey,

UK)를 사용하여 하이드로겔의 물리적 특성(경도 및 유연성)을 측정하였고, Exponent *LiteExpress* software (Stable Micro System LTD)를 통하여 경도와 유연성을 계산하여 수치화 하였다. 측정된 결과, 대조군 겔에 비하여 항균 하이드로겔의 경도는 감소하였고, 유연성은 증가하였다.

[137] [표9]

하이드로겔 조성	경도		유연성	
	대조군(control)	2시간 흡수	대조군(control)	2시간 흡수
5% alginate+ 1% agar+ 0.2% CaCl <sub>2</sub> + 40% glycerol	10.9±4.7	5.8±0.2	-0.7±0.4	-0.5±0.2
1% K-carragenan + 1% xanthan + 40% glycerol	12.9±4.3	8.7±3.1	-0.3±0.0	-0.2±0.1

[138] 실험예 5: 항균 하이드로겔 패치 제작

[139] 제조한 하이드로겔을 10 × 10 × 0.2 cm<sup>3</sup> 크기로 잘라 square dish에 넣은 후, 0.5%로 희석한 항균물질(자몽종자추출물, 귤추출물)을 겔이 잠길 정도(50 mL)로 첨가해주고, 2시간 동안 상온에서 swelling하여 하이드로겔에 항균물질을 흡수시킨 후 square dish 뚜껑에 swelling 된 겔을 꺼내 상온에서 30분 동안 건조시켰다.

[140] 17.5 × 13.5 cm<sup>2</sup> 사이즈의 밀착포를 구매하여 밀착포의 습포제 부분에 swelling과 건조 단계를 거쳐 제조한 항균 하이드로겔을 부착하였으며, 10 × 15 cm<sup>2</sup> 사이즈의 흡습포를 구매하여 흡습포 내부에서 swelling과 건조 단계를 거쳐 제조한 항균 하이드로겔을 충전하여 항균 하이드로겔 패치를 제조하였으며, 밀착포를 사용하여 파스 형태로 제조한 하이드로겔 패치와, 흡습포를 사용하여 패드 형태로 제조한 하이드로겔 패치를 도 2에 나타내었다.

[141] 도 2에 나타난 바와 같이, 밀착포를 사용하여 파스 형태로 제작한 결과, 시중에 판매되는 파스와 비슷한 형태를 갖추었고 축산물에 직접적으로 접촉하여 항균효과를 내는데 큰 어려움이 없을 것으로 판단되었다. 또한, 흡습포를 사용하여 패드 형태로 제작한 결과, 항균물질이 축산물에 직접적으로 접촉되지 않아 축산물의 색, 형태 등의 변화를 최소화할 수 있을 것으로 판단되었으며, 흡습포 표면에 미세한 구멍들이 존재하여 항균물질이 축산물에 적용되면서 항균활성을 나타내는 효과에는 큰 문제가 없을 것으로 판단되었다.

[142]

- [143] 실험예 6: 육류를 대상으로 한 항균 효과 실험
- [144] (1) 부착시간에 따른 항균 효과
- [145] 상기한 바와 같이 제조한 항균 하이드로겔 패치를 (자몽 추출물 1%, 감귤 추출물 1% 함유 경우) 육회를 대상으로 항균 효과를 확인해보았다. 구체적으로, 육회 표면(3 cm × 3 cm)에 상기 제조한 항균 하이드로겔 (10 × 10 × 0.2 cm<sup>3</sup>)를 부착하고, 항균 효과를 확인하였다. *L. monocytogenes* 및 *Escherichia coli* 에 대한 항균 효과를 확인하였으며, 항균 하이드로겔을 부착하지 않은 경우(대조군), 항균 물질을 함유하지 않은 하이드로겔 (5% alginate + 1% agar + 0.2% CaCl<sub>2</sub> + 40% glycerol) 의 경우(항균물질 함유하지 않은 겔), 자몽종자 추출물 1% 함유 경우, 감귤 추출물 1% 함유하여 제작한 항균 하이드로겔의 경우를 비교하였다. 4°C에서 보관하였으며, 아래 결과에서 나타난 바와 같이 항균 하이드로겔 패치 부착 시간에 따른 균 제어 효과는 *L. monocytogenes* 제어효과가 가장 빠른 속도로 나타났고, 대장균(*E. coli*)의 경우는 부착 자몽종자 추출물을 흡수한 항균 하이드로겔의 경우 1분 후에도 1 log CFU/cm<sup>2</sup> 이상 감소하였으나 20분 후 부터 제어효과가 나타나는 것으로 확인되었다.

[146] [표10]

(1) <i>L. monocytogenes</i>				
mean(Log CFU/cm <sup>2</sup> )±SD				
시간/gel 종류	대조군 (겔 없음)	하이드로겔(항균물질없음)	항균하이드로겔(자몽 추출물 1%)	항균하이드로겔(감귤 추출물 1%)
0 분	3.3±0.1			
1 분	3.3±0.2	3.1±0.1	0.9±0.2	0.9±0.2
20 분	3.6±0.5	2.4±0.0	1.1±0.4	0.8±0.0
40 분	3.4±0.1	1.7±0.4	1.4±0.9	1.1±0.4
60 분	3.2±0.0	2.0±0.4	1.2±0.6	1.2±0.6
(2) <i>Escherichia coli</i> (대장균)				
mean(Log CFU/cm <sup>2</sup> )±SD				
시간/gel 종류	대조군 (겔 없음)	하이드로겔(항균물질없음)	항균하이드로겔(자몽 추출물 1%)	항균하이드로겔(감귤 추출물 1%)
0 분	2.6±0.2			
1 분	2.2±0.0	2.3±0.3	1.5±0.8	2.1±0.6
20 분	2.5±0.3	2.5±0.3	1.3±0.0	1.2±0.2
40 분	2.8±0.2	2.6±0.0	<0.3	1.0±0.0
60 분	2.3±0.3	2.2±0.3	<0.3	1.0±0.0

[147] (2) 보관 온도에 따른 하이드로겔 항균 효과 확인대수성장기까지 배양한 *L. monocytogenes*의 O.D<sub>600</sub>을 0.1이 되도록 한 후, 100 μL를 고기(육회용 꾸리살, 3 cm × 3 cm) 표면에 *L. monocytogenes*를 접종하고 균액을 고르게 펴 바르며 10 분 정도 안정화 시켜주었다. 균을 접종한 고기 표면에 2.5cm × 2.5cm 크기로 제조한 항균 하이드로겔을 올려 상온(25°C) 또는 냉장(4°C) 온도에서 0, 1, 20, 40, 60 분 동안 보관한 후, 하이드로겔을 제거하여 멸균 면봉으로 2.5 cm × 2.5 cm 면적을 스왑하였다. 스왑한 면봉을 10 mL의 BPW에 희석하여 *L. monocytogenes* 선택 배지인 Palcam에 각각 도말하였고, 항균물질을 적용하지 않은 일반 하이드로겔 패치와 0.5% 자몽, 감귤 추출물을 흡수한 항균 하이드로겔 패치의 항균효과를 확인한 결과를 하기의 표 12에 나타내었다.

[148] [표11]

< L. monocytogenes 접종 및 하이드로겔 부착 후 상온보관(25°C)하여 시간별 확인 >				
mean(Log CFU/cm <sup>2</sup> )±SD				
시간/gel 종류	대조군 (겔 없음)	하이드로겔(항균물질없음)	항균하이드로겔(자몽 추출물 0.5%)	항균하이드로겔(감귤 추출물 0.5%)
0 분	3.8±0.5			
1 분	3.9±0.2	4.1±0.5	0.8±0.7	1.3±1.0
20 분	3.8±0.1	4.0±0.3	1.2±0.6	0.8±0.7
40 분	3.6±0.1	4.0±0.3	1.1±0.1	0.8±0.8
60 분	3.4±0.6	3.7±0.4	0.7±0.5	0.6±0.2

[149] [표12]

< L. monocytogenes 접종 및 하이드로겔 부착 후 냉장보관(4°C)하여 시간별 확인 >				
mean(Log CFU/cm <sup>2</sup> )±SD				
시간	대조군 (겔 없음)	하이드로겔(항균물질없음)	항균하이드로겔(자몽 추출물 0.5%)	항균하이드로겔(감귤 추출물 0.5%)
0 분	4.0±0.1			
1 분	3.8±0.1	4.1±0.1	1.3±0.1	2.2±0.4
20 분	3.7±0.1	4.0±0.3	0.7±0.6	1.1±0.7
40 분	3.9±0.2	3.8±0.4	0.7±1.0	1.2±0.7
60 분	3.8±0.3	3.9±0.1	1.0±0.4	0.8±0.6

[150] (3) 육류 색도 변화 확인

[151] 아울러, 육류의 색도 변화를 측정하였다. 일반적으로, 색차지수( $\Delta E$ )는 5-6점 정도에서 색의 차이를 인지할 수 있으며, 3-4점에서는 훈련된 사람만이 색의 차이를 인지할 수 있다고 보고되고 있다(Yun et al., 2015). 육류에 하이드로겔 패치를 부착하고 1시간까지의 색차 지수를 확인하여 본 결과, 하이드로겔 부착 20-40분까지는 색차지수의 변화가 인지하기 어려운 정도였다(표 13).

[152] [표13]

		$\Delta E$ (색차지수, $\sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ )		
시간	대조군 (겔 없음)	하이드로겔(항균물질없음)	항균하이드로겔(자몽추출물 1%)	항균하이드로겔(감귤추출물 1%)
0 분		1.0±0.3		
20 분	0.7±0.1	4.1±0.6	2.0±1.1	2.3±0.3
40 분	2.7±0.9	4.1±1.6	3.7±1.4	4.7±1.1
60 분	4.8±1.1	4.8±1.9	5.1±1.0	3.5±0.7

[153] (4) 분무법과 하이드로겔 패치와 항균 효과 비교

[154] 또한, 항균물질을 분무하는 방법과 하이드로겔을 부착하는 방법에 따른 항균효과를 살펴보았다. 자몽 추출물 1% 함유 용액(평균증류수에 자몽추출물 1% 함유)을 분무한 경우와 앞서 제작된 자몽 추출물 함유 하이드로겔을 부착한 경우를 비교해 본 결과, 분무하는 방법에 비하여 하이드로겔로 적용 시에 항균 효과 및 유지 기간이 더 긴 것을 확인할 수 있었다.

[155] [표14]

mean(Log CFU/cm <sup>2</sup> )±SD				
시간/gel 종류	대조군 (겔 없음)	하이드로겔(항균물질없음)	자몽 추출물 (분무)	자몽 추출물 하이드로겔
0 분	3.7±0.3			
1 분	2.9±0.1	2.8±0.3	2.7±0.4	1.7±0.1
20 분	3.0±0.2	3.5±0.1	2.5±0.7	1.4±0.6
40 분	2.8±0.1	3.0±0.3	3.5±0.0	<1.0
60 분	2.9±0.3	2.8±0.0	2.2±0.0	<1.0

[156] (4) 진공 포장과 호기 상태에서의 항균 효과 비교

[157] 또한, 진공 포장과 호기 상태에서 항균 효과를 비교한 결과를 살펴보면, 호기 상태에서 보관할 때 보다 진공 포장하여 보관하였을 때 균이 쉽게 제어될 수 있었고(도 3 및 도 4), 특히 자몽 추출물을 함유한 하이드로겔을 부착 후 진공포장하였을 때에는 *L. monocytogenes*가 완전히 제어되어 유지되는 것을 확인할 수 있었다 (도 5 및 도 6).

[158] (5) 관능 평가

[159] 또한, 육류(육회용 꾸리살, 2 cm × 2 cm)를 대상으로 실시예에서 제조한 항균 하이드로겔(10 × 10 × 0.2 cm<sup>3</sup>) 20분 동안 부착하고 관능평가를 실시하였다.

외관, 향, 이취, 풍미, 연도, 다즙성 항목을 바탕으로 종합적 기호도를 판단하였으며, 각 실험군에 대하여 유의적인 차이를 나타내지 않아 항균 하이드로겔 부착 시 육류의 관능에 큰 영향을 미치지 않고, 향과 연도 등에 긍정적인 영향을 주어 종합적 기호도가 높게 나타나는 것으로 확인되었다.

[160] [표15]

	외관	향	풍미	연도	다즙성	종합적기 호도
대조군(겔 없음)	5.1	5.3	4.8	5.5	4.7	5.1
하이드로 겔(항균물 질없음)	6.4	5.0	4.5	6.3	5.8	5.6
자몽 하이드로 겔	6.4	5.8	5.0	7.1	5.9	6.0
감귤 하이드로 겔	5.3	5.9	5.4	6.0	4.9	5.5

[161] 실험예 7: 수산물을 대상으로 한 항균 효과 실험

[162] 광어 1.0±0.5 g에 *Vibrio parahaemolyticus*를 접종하여 항균효과를 확인하였다.

[163] *V. parahaemolyticus* (ATCC17802, ATCC27519, ATCC33844, ATCC43996)를 TCBS (thiosulfate citrate bile salt sucrose agar)에 배양하여 집락을 확인하였고, 3%의 NaCl을 첨가한 LB 액체배지에서 배양하여 O.D600을 0.1이 되도록 한 후, 균 배양액 100 µL를 광어회(sliced raw flatfish) 1.0±0.5 g 표면에 접종 하고 10분 정도 안정화 시켜주었다. 균을 접종한 광어회 표면에 2 cm × 2 cm 크기로 제조한 항균 하이드로겔을 올려 냉장(4°C) 온도에서 0, 1, 20, 40, 60 분 동안 보관한 후, 하이드로겔을 제거하여 멸균 면봉으로 2 cm × 2 cm 면적을 스왑하였다. 스왑한 면봉을 10 mL의 BPW에 희석하여 *V. parahaemolyticus*선택 배지인 TCBS (thiosulfate citrate bile salt sucrose agar)에 각각 도말하였고, 항균물질을 적용하지 않은 일반 하이드로겔 패치와 1% 자몽, 감귤 추출물을 각각 흡수한 항균 하이드로겔 패치의 항균효과를 확인한 결과를 하기의 표 16에 나타내었다. 항균 하이드로겔을 부착하고 1분 후부터 *V. parahaemolyticus*에 대한 항균효과를 나타내었으며, 겔을 부착하지 않은 대조군에 비하여 2 log CFU/cm<sup>2</sup> 이상 감소하는 효과를 확인할 수 있었다.

[164]

[165] [표16]

mean(Log CFU/cm <sup>2</sup> )±SD				
시간/gel 종류	대조군 (겔 없음)	하이드로겔(항균물질없음)	항균하이드로겔(자몽 추출물 1%)	항균하이드로겔(감귤 추출물 1%)
0 분	2.7±0.0			
1 분	3.0±0.0	2.5±0.0	1.3±0.5	1.1±0.5
20 분	3.3±0.0	2.6±0.1	1.3±0.1	1.2±0.5
40 분	3.3±0.0	2.6±0.0	1.1±0.3	1.3±0.2
60 분	2.9±0.3	2.5±0.0	1.2±0.6	0.5±0.5

[166]

[167] 이상으로 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

## 청구범위

- [청구항 1] 식품의 신선도 유지를 위한 항균성 하이드로겔 조성물.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,  
상기 항균성 하이드로겔 조성물은 항균 물질을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서,  
상기 항균물질은 천연 식물 추출물, 항균성 고분자 및 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,  
상기 항균성 하이드로겔 조성물은 알긴산(alginate), 아가(agar), 글리세롤(glycerol), 염화칼슘, 및 항균물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 5] 제 1항에 따른 항균성 하이드로겔 조성물이 포함된 식품에 적용을 위한 기재.
- [청구항 6] 제 5항에 있어서,  
상기 기재는 식품 표면 또는 식품을 보관하는 용기에 접촉되는 패드 또는 필름의 형태인 것을 특징으로하는 기재.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,  
상기 기재는 밀착포 또는 흡습포의 형태인 것으로 특징으로 하는 기재.
- [청구항 8] 제 1항에 따른 항균성 하이드로겔 조성물이 적용된 식품 또는 식품 포장재.
- [청구항 9] 다음의 단계를 포함하는, 제 1항에 따른 항균성 하이드로겔 조성물의 제조방법:  
(a) 알긴산(alginate), 아가(agar) 및 글리세롤(glycerol)을 혼합하여 제조한 혼합물에 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ ) 수용액을 혼합하여 하이드로겔 조성물을 제조하는 단계; 및  
(b) 상기 하이드로겔 조성물을 성형한 후 건조하여 하이드로겔을 제조하는 단계;를 포함하되,  
상기 하이드로겔 조성물은 전체 조성물 100중량부에 대하여 1 내지 10 중량부의 알긴산, 0.1 내지 2 중량부의 아가, 30 내지 50 중량부의 글리세롤, 및 0.05 내지 0.5 중량부의 염화칼슘을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 10] 제1항에 따른 항균성 하이드로겔 조성물의 식품 신선도 유지를 위한 용도
- [청구항 11] 식품 신선도 유지를 위하여 제1항에 따른 항균성 하이드로겔 조성물을 사용하는 방법.
- [청구항 12] 제1항에 따른 항균성 하이드로겔 조성물을 이용하여 식품을 보관, 유통

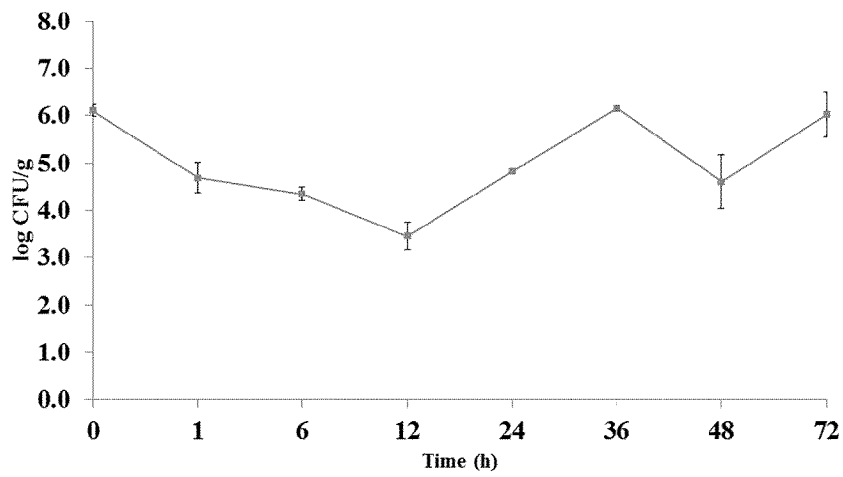
또는 저장하는 방법.

[도 1]

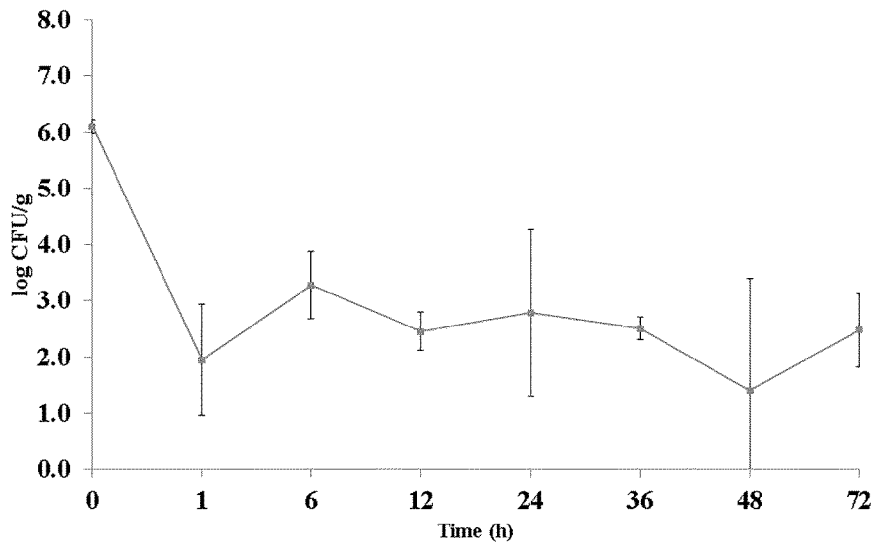




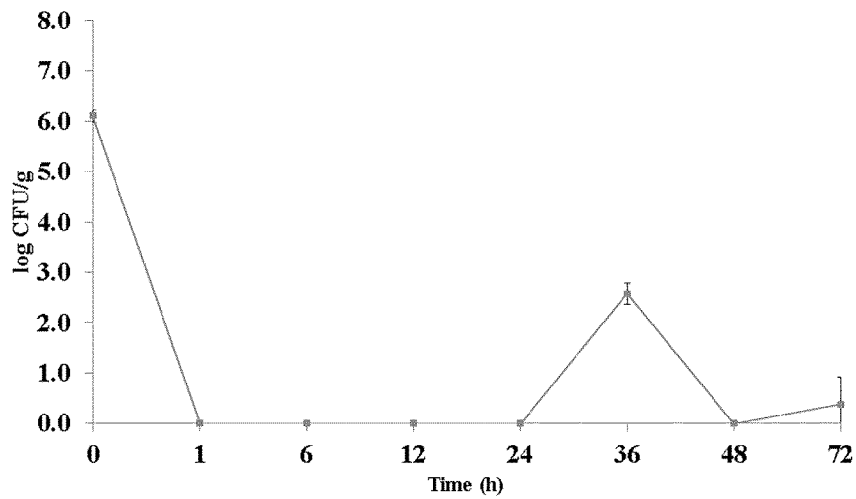
[도4]



[도5]



[도6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/013038

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*A23L 3/3562(2006.01)i, A23B 4/14(2006.01)i, A01N 25/04(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A23L 3/3562; A01N 59/16; A23L 3/3472; A45D 44/22; A61K 33/24; A61K 8/02; A61L 12/08; B29B 7/90; B65D 23/02; B65D 81/24; C04B 35/626; A23B 4/14; A01N 25/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: antimicrobial hydrogel, food freshness, metallic oxide, alginic acid, agarase, glycerol, calcium chloride

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0102742 A (JOHNSON & JOHNSON VISION CARE, INC.) 30 September 2009 See abstract; claims 1 and 17; paragraph [0036].	1-3,5-8,10-12
Y		4,9
Y	KR 10-1678656 B1 (BEAUTY COSMETIC CO., LTD.) 22 November 2016 See abstract; claim 1.	4,9
A	KR 10-1813208 B1 (G.CLO et al.) 28 December 2017 See the entire document.	1-12
A	JP 4304756 B2 (TSUTSUMI, Yotaro) 29 July 2009 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2004-0087709 A (HWANG, Mi Young) 15 October 2004 See the entire document.	1-12
A	US 2010-0203161 A1 (GEHRI, M. C. A. C. A. et al.) 12 August 2010 See the entire document.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 FEBRUARY 2019 (11.02.2019)

Date of mailing of the international search report

11 FEBRUARY 2019 (11.02.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2018/013038**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2009-0102742 A	30/09/2009	CA 2668186 A1	23/10/2008		
		CN 101578043 A	11/11/2009		
		CN 101578043 B	22/07/2015		
		JP 2010-514463 A	06/05/2010		
		JP 5538891 B2	02/07/2014		
		KR 10-1844216 B1	03/04/2018		
		US 2008-0102122 A1	01/05/2008		
		US 2014-0010855 A1	09/01/2014		
		US 2018-0116207 A1	03/05/2018		
		WO 2008-127299 A2	23/10/2008		
		WO 2008-127299 A3	26/05/2011		
		KR 10-1678656 B1	22/11/2016	KR 10-2016-0056004 A	19/05/2016
		KR 10-1813208 B1	28/12/2017	KR 10-2017-0114161 A	13/10/2017
JP 4304756 B2	29/07/2009	JP 2000-289783 A	17/10/2000		
KR 10-2004-0087709 A	15/10/2004	KR 10-0533220 B1	02/12/2005		
US 2010-0203161 A1	12/08/2010	CN 101605460 A	16/12/2009		
		EP 1938690 A1	02/07/2008		
		EP 1938690 B1	23/10/2013		
		JP 2010-513331 A	30/04/2010		
		JP 5175296 B2	03/04/2013		
		US 8951574 B2	10/02/2015		
		WO 2008-077265 A1	03/07/2008		

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
A23L 3/3562(2006.01)i, A23B 4/14(2006.01)i, A01N 25/04(2006.01)i

**B. 조사된 분야**  
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
A23L 3/3562; A01N 59/16; A23L 3/3472; A45D 44/22; A61K 33/24; A61K 8/02; A61L 12/08; B29B 7/90; B65D 23/02; B65D 81/24; C04B 35/626; A23B 4/14; A01N 25/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌  
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 항균성 하이드로겔, 식품 신선도, 금속 산화물, 알긴산, 아가, 글리세롤, 염화칼슘

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0102742 A (존슨 앤드 존슨 비전 케어, 인코포레이티드) 2009.09.30 요약; 청구항 1 및 17; 단락 [0036] 참조.	1-3, 5-8, 10-12
Y		4, 9
Y	KR 10-1678656 B1 ((주)뷰티화장품) 2016.11.22 요약; 청구항 1 참조.	4, 9
A	KR 10-1813208 B1 (주식회사 지클로 등) 2017.12.28 전체 문헌 참조.	1-12
A	JP 4304756 B2 (TSUTSUMI YOTARO) 2009.07.29 전체 문헌 참조.	1-12
A	KR 10-2004-0087709 A (황미영) 2004.10.15 전체 문헌 참조.	1-12
A	US 2010-0203161 A1 (GEHRI, M. C. A. C. A. 등) 2010.08.12 전체 문헌 참조.	1-12

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.  대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌  
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌  
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌  
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌  
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌  
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2019년 02월 11일 (11.02.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 02월 11일 (11.02.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이기철 전화번호 +82-42-481-3353
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0102742 A	2009/09/30	CA 2668186 A1	2008/10/23
		CN 101578043 A	2009/11/11
		CN 101578043 B	2015/07/22
		JP 2010-514463 A	2010/05/06
		JP 5538891 B2	2014/07/02
		KR 10-1844216 B1	2018/04/03
		US 2008-0102122 A1	2008/05/01
		US 2014-0010855 A1	2014/01/09
		US 2018-0116207 A1	2018/05/03
		WO 2008-127299 A2	2008/10/23
		WO 2008-127299 A3	2011/05/26
		KR 10-1678656 B1	2016/11/22
KR 10-1813208 B1	2017/12/28	KR 10-2017-0114161 A	2017/10/13
JP 4304756 B2	2009/07/29	JP 2000-289783 A	2000/10/17
KR 10-2004-0087709 A	2004/10/15	KR 10-0533220 B1	2005/12/02
US 2010-0203161 A1	2010/08/12	CN 101605460 A	2009/12/16
		EP 1938690 A1	2008/07/02
		EP 1938690 B1	2013/10/23
		JP 2010-513331 A	2010/04/30
		JP 5175296 B2	2013/04/03
		US 8951574 B2	2015/02/10
WO 2008-077265 A1	2008/07/03		