



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월13일

(11) 등록번호 10-2076545

(24) 등록일자 2020년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 17/00 (2020.01) B65D 65/38 (2006.01)
G01N 1/28 (2006.01) G01N 21/59 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7032998

(22) 출원일자(국제) 2013년04월25일

심사청구일자 2018년04월25일

(85) 번역문제출일자 2014년11월24일

(65) 공개번호 10-2015-0003372

(43) 공개일자 2015년01월08일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/038205

(87) 국제공개번호 WO 2013/163421

국제공개일자 2013년10월31일

(30) 우선권주장

61/639,309 2012년04월27일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

Lara Manzocco et al. Accelerated Shelf Life Testing(ASLT) of Oils by Light and Temperature Exploitation, J Am Oil Chem Soc., 2011.10.27., Vol.89, pp.577-583

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 27 항

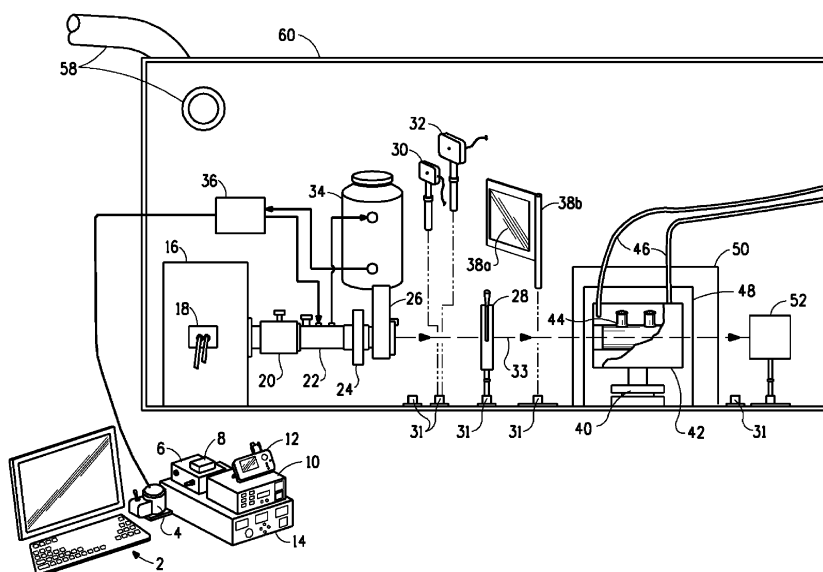
심사관 : 한별

(54) 발명의 명칭 광보호성 재료 기반의 신규 포장 설계의 생산 방법

(57) 요약

본 발명은 가속화된 기간에서 포장 컨셉 (concept)의 광보호 성능의 정량화 방법을 제공한다. 본 방법은 일부 다른 알려진 정성적 또는 정량적 성질에 기초하여, 시험되지 않은 재료의 광보호 성능 값의 예측을 위한 모델을 생성하는데 사용될 수 있다. 본 방법은, 광감성 영양소와 같은 광감체를 포함하는 샘플 셀 (44)에 전달되기 전에, 광보호성 재료 (28)에 부딪히는 광선을 제공하는 광원을 이용한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

스태닉, 세릴, 마리

미국 39535 미시시피주 다이아몬드헤드 아펠레하마
코트 6416

밀론, 마이클, 패트릭

미국 08318 뉴저지주 피츠그로브 로렌스 코너 로드
203

(56) 선행기술조사문헌

Webster JB et al. Controlling light oxidation
flavor in milk by blocking riboflavin
excitation wavelengths by interference, J Food
Sci., 2009.11.09., Vol.74, No.9, pp.390-398

Allen C et al., Implications of Photostability
on the Manufacturing, Packaging, Storage, and
Testing, Pharmaceutical Technology, 2005.03.,
pp.68-86

Lara Manzocco et al. Shelf Life Modeling of
Photosensitive Food : The Case of Colored
Beverages, J. Agric. Food Chem., 2008.07.,
Vol.56, pp.5158-5164

Hanne Larsen et al. Quality of sour cream
packaged in cups with different light barrier
properties measured by fluorescence
spectroscopy and sensory analysis, J Food
Sci., 2009.10., Vol.74, No.8, pp.345-350*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

하기 (a) 내지 (l)을 포함하는 포장 설계의 생산 방법:

- (a) 하나 이상의 알려진 광감체 (photosensitive entity)를 0.0000001 중량% 내지 100 중량%의 농도로 포함하는 알려진 균질한 액체 샘플을 제공하는 단계;
- (b) -20℃ 내지 100℃의 제어된 온도에서 샘플을 담도록 제어된 광학적 성질을 갖는 셀 (cell)을 제공하는 단계;
- (c) 290 내지 1000 nm의 제어된 분광학적 특징 및 0.01 내지 5 W/cm²의 제어된 강도를 갖는 광선을 생성하는 광원을 제공하는 단계;
- (d) 샘플을 셀 내에 위치시켜, 샘플 셀로 만드는 단계;
- (e) 광원과 샘플 셀 사이에 제 1 시험 재료를 위치시켜, 차폐된(shielded) 샘플 셀로 만드는 단계로, 여기에서 광선은 제 1 시험 재료에 부딪히고 (impinge), 임의의 관통 광은 샘플 셀에 부딪히며, 여기에서 상기 제 1 시험 재료는 알려진 정량적 또는 정성적 성질을 포함하는 것인 단계;
- (f) 차폐된 샘플 셀을 하나 이상의 기간 동안, 하나 이상의 광선 강도에 노출시키는 단계;
- (g) 하나 이상의 기간에서 차폐된 샘플 셀 내에 담긴 하나 이상의 광감체에서의 변화를 측정하여 데이터 지점을 생성하는 단계;
- (h) 데이터 지점을 이용하여 제 1 시험 재료의 광보호 성능 값을 결정하는 단계;
- (i) 하나 이상의 추가 시험 재료를 이용하여, 단계 (a)-(h)를 동일한 조건 하에서 반복하여 하나 이상의 추가 광보호 성능 값을 생성하는 단계;
- (j) 2 이상, 또는 2 초과의 광보호 성능 값을 이용하여, 알려진 정성적 또는 정량적 성질을 광보호 성능에 대하여 연관시키는, 한 부류(class)의 재료들에 대한 모델을 생성하는 단계;
- (k) 단계 (j)의 모델을 이용하여 포장 재료의 광보호 성능 값을 확인하는 단계; 및
- (l) 단계 (k)에서의 포장 재료를 이용하여 포장을 설계하는 단계.

청구항 2

재료의 광보호성 성능의 예측 방법으로서, 하기 단계 (a) 내지 (k)를 포함하는 방법:

- (a) 하나 이상의 알려진 광감체를 0.0000001 중량% 내지 100 중량%의 농도로 포함하는 알려진 균질한 액체 샘플을 제공하는 단계;
- (b) -20℃ 내지 100℃의 제어된 온도에서 샘플을 담도록 제어된 광학적 성질을 갖는 셀을 제공하는 단계;
- (c) 290 내지 1000 nm의 제어된 분광학적 특징 및 0.01 내지 5 W/cm²의 제어된 강도를 갖는 광선을 생성하는 광원을 제공하는 단계;
- (d) 샘플을 셀 내에 위치시켜, 샘플 셀로 만드는 단계;
- (e) 광원과 샘플 셀 사이에 제 1 시험 재료를 위치시켜, 차폐된 샘플 셀로 만드는 단계로, 여기에서 광선은 제 1 시험 재료에 부딪히고, 임의의 관통 광은 샘플 셀에 부딪히며, 여기에서 상기 제 1 시험 재료는 알려진 정량적 또는 정성적 성질을 포함하는 것인 단계;
- (f) 차폐된 샘플 셀을 하나 이상의 기간 동안, 하나 이상의 광선 강도에 노출시키는 단계;
- (g) 하나 이상의 기간에서 차폐된 샘플 셀 내에 담긴 하나 이상의 광감체에서의 변화를 측정하여 데이터 지점을 생성하는 단계;

- (h) 데이터 지점을 이용하여 제 1 시험 재료의 광보호 성능 값을 결정하는 단계;
- (i) 하나 이상의 추가 시험 재료를 이용하여, 단계 (a)-(h)를 동일한 조건 하에서 반복하여 하나 이상의 추가 광보호 성능 값을 생성하는 단계;
- (j) 2 이상, 또는 2 초과 광보호 성능 값을 이용하여, 알려진 정성적 또는 정량적 성질을 광보호 성능에 대하여 연관시키는, 한 부류의 재료들에 대한 모델을 생성하는 단계; 및
- (k) 동일한 부류의 재료에 대하여, 단계 (j)의 모델을 이용하여, 알려진 광보호 성능값에 기초하여 재료의 알려지지 않은 정성적 또는 정량적 성질을 예측하거나, 또는 그 재료의 알려진 정성적 또는 정량적 성질에 기초하여 알려지지 않은 광보호 성능 값을 예측하는 단계.

청구항 3

제 2항에 있어서 하기 단계를 더 포함하는 방법:

- (1) 선택적으로 단계 (h)로부터의 하나 이상의 값 또는 단계 (j)의 하나 이상의 모델을 이용하여 광보호 성능 값 및 재료의 정성적 또는 정량적 성질을 설명하는 하나 이상의 값을 포함하는 데이터 라이브러리를 창출하는 단계.

청구항 4

제 3항에 있어서, (m) 선택적으로 단계 (1)로부터의 라이브러리를 이용하여, 재료의 성질을 확인, 설명 및/또는 예측하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 5

제 2항에 있어서, 정량적 또는 정성적 성질이 설계 변수로서 다음 중 하나 이상을 포함하는 방법: 백색도 지수 ASTM E313; 휘도 (bightness) 지수 ASTM D985; CIE $L^*a^*b^*$ 3자극값(tristimulus) 데이터 ASTM 명칭 E313 -10, D2244, E 1347, E1349, E1477, E2214, E284, E308, E805, E991, E1331, E275, D2616, D2745, D3134, D3964, D4877, D6290; DuPont 외관 분석기 데이터 (Appearance Analyzer data); 종이 및 판지 확산 휘도 (Diffuse Brightness) (d/0) ASTM D2470; 플라스틱에 대한 탁도 표준 시험 ASTM D1003; 휘도, 방향성 (TAPPI) (T452); 휘도, 방향성; 휘도, 확산성 (T525); 색상이 있는 휘도 (확산성 (Micro TB1C) 또는 방향성/ TAPPI(MicroS-5)); 인쇄 & 계산된 TAPPI 불투명성, 산란 & 흡광 계수, 시트(sheet) 휘도 (T519); 방향성/ TAPPI 불투명도, 산란 계수, 흡광 계수(T425); T/다인 Micro TB-1C: 확산 휘도, 불투명도, 색상, 색상 차이, ASTM 지수, & 3자극; T/다인 Micro S-5 BOC:Dir/TAPPI 휘도, 불투명도, 색상, 색상 차이, ASTM 지수, & 3자극; 색상, 헌터 또는 CIE $L^*A^*B^*$ (상대 방향성 또는 확산성 값), 불투명화제 조성물(들), 및/또는 불투명화제(들) 부하.

청구항 6

제 2항에 있어서, 예측 모델이 포장 내용물에 적합한 타겟된 광보호를 제공하는 포장의 설계를 용이하게 하기 위해 사용되는 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 포장 내용물로는 식품, 음료, 약물, 약제 및/또는 기타 광감성 생성물이 포함되는 방법.

청구항 8

제 2항에 있어서, 예측 모델이 포장 설계에 대한 지속가능성 계측 (metric)을 평가하는데 사용되는 방법.

청구항 9

제 2항에 있어서, 단계 (g)에서 하나 이상의 광감체에 대한 변화를 하나 이상의 관능 평가 기준 값과 상관시키고, 상기 예측된 광보호성 성능을 이용하여 시험되지 않은 재료의 하나 이상의 관능 평가 기준 값을 추가로 예측하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 10

제 2항에 있어서, 샘플을 제어된 분위기 조건 하에서 유지시키는 방법.

청구항 11

제 2항에 있어서, 단계 (g)의 측정은, 샘플이 셀 내에 담긴 채로, 하나 이상의 광감체에 대한 변화의 평가를 포함하는 방법.

청구항 12

제 2항에 있어서, 단계 (g)의 측정은 셀로부터 샘플을 제거하고, 하나 이상의 광감체에 대한 변화를 외적으로 평가하는 것을 포함하는 방법.

청구항 13

제 2항에 있어서, 하나 이상의 광감체는 식품, 음료, 약물, 약제 또는 기타 광감성 생성물의 구성성분인 방법.

청구항 14

제 2항에 있어서, 상기 샘플은 하기 부류 i 내지 xi 중 하나 이상으로부터 선택된 하나 이상의 광감체를 포함하는 방법:

- i. 천연 및 합성 식품 첨가제, 염료 및 안료;
- ii. 엽록소;
- iii. 미오글로빈, 옥시미오글로빈, 및 기타 헴단백질 (hemeprotein);
- iv. 수용성 및 지용성 필수 영양소, 무기질 및 비타민;
- v. 지방산 함유 식품 성분;
- vi. 오일;
- vii. 단백질;
- viii. 약제 화합물;
- ix. 개인 위생 및 미용 조제 화합물;
- x. 가정용 화학제품 및 그 성분; 및
- xi. 농약 및 그 성분.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 샘플은 2 이상의 부류로부터 선택된 하나 이상의 광감체를 포함하는 방법.

청구항 16

제 14항에 있어서, 상기 샘플은 3 이상의 부류로부터 선택된 하나 이상의 광감체를 포함하는 방법.

청구항 17

제 14항에 있어서, 상기 샘플은 4 이상의 부류로부터 선택된 하나 이상의 광감체를 포함하는 방법.

청구항 18

제 14항에 있어서, 상기 샘플은 5 이상의 부류로부터 선택된 하나 이상의 광감체를 포함하는 방법.

청구항 19

제 14항에 있어서, 상기 샘플은 6 이상의 부류로부터 선택된 하나 이상의 광감체를 포함하는 방법.

청구항 20

제 14항에 있어서, 상기 샘플은 7 이상의 부류로부터 선택된 하나 이상의 광감체를 포함하는 방법.

청구항 21

제 14항에 있어서, 상기 샘플은 8 이상의 부류로부터 선택된 하나 이상의 광감체를 포함하는 방법.

청구항 22

제 14항에 있어서, 상기 샘플은 9 이상의 부류로부터 선택된 하나 이상의 광감체를 포함하는 방법.

청구항 23

제 14항에 있어서, 상기 샘플은 10 이상의 부류로부터 선택된 하나 이상의 광감체를 포함하는 방법.

청구항 24

제 2항에 있어서, 상기 측정은 HPLC, GC, IR 분광법, NMR 분광법, UV-VIS 분광법, GC-MS, LC-MS, 형광 분석법, 이온 크로마토그래피, 박층 크로마토그래피, 분석적 습식 화학법, 및 전기화학 분석으로 이루어지는 군으로부터 선택된 시험 방법을 포함하는 방법.

청구항 25

액체 유제품용 포장 재료의 광보호성 성능 예측 방법으로서, 하기 단계 (a) 내지 (f)를 포함하는 방법:

- (a) 30 ppm의 리보플라빈 수용액을 포함하는 샘플 및 상이한 이산화티타늄 부하를 갖는 일련의 HDPE 포장으로부터 유래된 시험 재료를 제공하는 단계;
- (b) 제 2항의 방법을 이용하여 각 시험 재료에 대한 리보플라빈 분해 속도 상수 데이터를 생성하는 단계;
- (c) 단계 (a)에 기재된 시험 재료로 구성된 시험 포장 내의 액체 유제품을 소매유통 저장 조건에 노출시키고, 각 시험 포장에 대해 상기 액체 유제품의 리보플라빈 함량을 노출 시간의 함수로서 측정하는 단계;
- (d) 단계 (c)로부터의 데이터를 각 시험 포장에 대하여 리보플라빈 분해 속도 상수로 환산하는 단계;
- (e) 단계 (b)로부터의 속도 상수 값을 단계 (d)로부터의 속도 상수 값에 상관하여 함수 상관관계를 전개시키는 단계;
- (f) 단계 (a) 및 (b)를 이용하여 HDPE 및 TiO₂로 구성된 포장 시험 재료를 시험하고, 수득된 데이터를 단계 (e)의 모델에 적용하여, 시험 재료로 구성되고 소정의 액체 유제품을 포함하는 포장의 소매유통 저장 조건 하에서 광보호성 성능을 예측하는 단계.

청구항 26

제 25항에 있어서, 소매유통 저장 조건 하에서 포장의 예측적 광보호 성능 데이터를 수득하는데 요구되는 시간이 100 배 이상으로 가속화된 방법.

청구항 27

재료의 광보호성 성능의 예측 방법으로서, 하기 단계 (a) 내지 (k)를 포함하는 방법:

- (a) 하나 이상의 알려진 광감체를 0.0000001 중량% 내지 100 중량%의 농도로 포함하는 알려진 균질한 액체 샘플을 제공하는 단계;
- (b) -20℃ 내지 100℃의 제어된 온도에서 샘플을 담도록 제어된 광학적 성질을 갖는 셀을 제공하는 단계;
- (c) 290 내지 1000 nm의 제어된 분광학적 특징 및 0.01 내지 5 W/cm²의 제어된 강도를 갖는 광선을 생성하는 광원을 제공하는 단계;
- (d) 샘플을 셀 내에 위치시켜, 샘플 셀로 만드는 단계;
- (e) 광원과 샘플 셀 사이에 제 1 시험 재료를 위치시켜, 차폐된 샘플 셀로 만드는 단계로, 여기에서 광선은 제 1 시험 재료에 부딪히고, 임의의 관통 광은 샘플 셀에 부딪히며, 여기에서 상기 제 1 시험 재료는 알려진 정량적 또는 정성적 성질을 포함하는 것인 단계;
- (f) 차폐된 샘플 셀을 하나 이상의 기간 동안, 하나 이상의 광선 강도에 노출시키는 단계;

- (g) 하나 이상의 기간에서 차폐된 샘플 셀 내에 담긴 하나 이상의 광감체에서의 변화를 측정하여 데이터 지점을 생성하는 단계;
- (h) 데이터 지점을 이용하여 제 1 시험 재료의 광보호 성능 값을 결정하는 단계;
- (i) 하나 이상의 추가 시험 재료를 이용하여, 단계 (a)-(h)를 동일한 조건 하에서 반복하여 하나 이상의 추가 광보호 성능 값을 생성하는 단계;
- (j) 2 이상, 또는 2 초과 광보호 성능 값을 이용하여, 알려진 정성적 또는 정량적 성질을 광보호 성능에 대하여 연관시키는, 한 부류의 재료들에 대한 모델을 생성하는 단계; 및
- (k) 단계 (j)의 모델을 이용하여, 포장 재료의 광보호성 성능 값을 확인하는 단계.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 출원은 2012년 4월 27일 출원된 출원번호 제 61639309 호의 우선권을 주장하고, 그에 관련된다. 출원 번호 제 61639309호는 본 명세서에 참고로서 통합된다.
- [0002] 본 발명은 포장 기술 분야, 더욱 구체적으로는 광보호성 성질에 대한 재료의 시험 방법 및 장치에 관한 것이다.
- [0003] 포장 내에 담긴 특정 화합물 및 영양소는 광 노출에 의해 부정적인 영향을 받을 수 있다는 것은 잘 알려져 있다. 분자종에서 많은 상이한 화학적 및 물리적 변화들은 광 노출의 직접적 또는 간접적 결과로서 일어날 수 있으며, 이는 집합적으로 광화학적 과정으로서 규정될 수 있다. Atkins에 기재된 것과 같이, 광화학 공정에는 일차 흡수, 물리적 공정 (예로서, 형광, 충돌-유도된 방출, 유도 방출(stimulated emission), 계간 교차(intersystem crossing), 인광, 내부 전환, 단일선(singlet) 전자 에너지 전달, 에너지 풀링(energy pooling), 삼중선 전자 에너지 전달, 삼중선-삼중선 흡수), 이온화 (예로서, 페닝(Penning) 이온화, 분리 이온화(dissociative ionization), 충돌 이온화, 연합(associative) 이온화), 또는 화학 공정 (예로서, 해리 또는 분해, 부가 또는 삽입, 추출(abstraction) 또는 단편화, 이성질화, 해리성 여기(dissociative excitation))가 포함될 수 있다 (Atkins, P.W.; Table 26.1 Photochemical Processes. Physical Chemistry, 5th Edition; Freeman: New York, 1994; 908.). 한 예로서, 광은 광감제(photosensitizer) 화학종 (예로서, 유제품 중 리보플라빈)의 여기를 유발할 수 있으며, 이는 존재하는 다른 화학종 (예로서, 산소, 지질)과 이후 반응하여 고부가가치 제품 (예로서, 식품내 영양소)의 열화 및 제품 품질을 조정할 수 있는 화학종의 진화 (예로서, 식품 내 이취(off-odor))를 포함하는 변화를 유도할 수 있다.
- [0004] 관능(sensory) 품질 및 영양가를 포함한, 식품의 보호는 우리의 식량 공급 보호 및 식량 낭비를 최소화하여, 이에 따라 식량 공급 및 분배에서 지속가능성을 보장하기 위해 사회에서 본질적으로 중요하다. 여기에서 지속가능성 고려사항에는, 이에 제한되지는 않지만 비용, 비-재생성 및 재생성 공급원의 사용, 환경적 영향, 및 물이 주로 포함된다. 식품의 지속가능성 영향은 연장되어 그의 생산, 포장, 분배, 이용 및 이들 가공을 통해 축적된 폐기물을 포함한다. 나아가, 지구 인구 증가에 따라, 지속가능성은 식품 안전 및 식품에 의해 전달되는 영양가에도 관련된다.
- [0005] 이와 같이, 포장 내용물(들)의 보호를 가능하게 하기에 충분한 광보호성을 갖는 포장 제공에 대한 본 기술분야에서 인식되고 있는 요구가 존재한다. 어떤 연구들에서는, 실질적인 포장계(packaging system) 및 광화학 반응기가 포장 컨셉(concept)의 광보호 성능의 지시를 제공하는 수단으로서 사용되어 왔다. 그러나, 일반적으로 이들 연구는 단일 포장 컨셉의 평가를 가능하게 하는 것으로, 실험들 간의 상대적인 비교를 가능하게 하는 충분히 확실한 방법이나 또는 결과에 기초한 성능 설계 모델을 생성하는 능력도 증명하지 못한다.
- [0006] 예로서, Kline 등의 연구 (Kline, M. A.; Duncan, S. E.; Bianchi, L. M.; Eigel, W. N., III; O'Keefe, S. F.; Light Wavelength Effects on a Lutein-Fortified Model Colloidal Beverage (루테인-강화된 콜로이드 용액에 대한 광 파장의 효과). J. Agric. Food Chem. 2011, 59, 7203-7210)는 모델 콜로이드 용액에 대한 광의 효과를 연구하고 있으며, 이는 광 강도에서의 변화에 기인한 그 방법에 따른 실험 조건들간에서의 상대적인 비교를 하기 위한 도전을 인정하지만; 적합한 해결책을 증명하는데는 실패하였다. 유사하게, Webster 등 (Webster, J. B.; Duncan, S. E.; Marcy, J. E.; O'Keefe, S. F.; Effect of narrow wavelength bands of light on the production of volatile and aroma-active compounds in ultra high temperature treated milk (초고온 처리 우유에서 휘발성 및 방향-활성 화합물의 생성에 대한 좁은 파장 대역의 광의 영향). Int. Dairy

Journal. 2011, 21, 305-311)은 우유에 미치는 광의 영향을 연구하고 있으며, 이는 그의 역량에서의 한계로서, 광에너지 출력에서의 차이로 인해 모든 실험들 간의 직접적인 비교를 할 수 없음을 인정하고 있다 (Webster, J. B.; Duncan, S. E.; Marcy, J. E.; O'Keefe, S. F.; Controlling Light Oxidation Flavor in Milk by Blocking Riboflavin Excitation Wavelengths by Interference (간섭에 의해 리보플라빈 여기 과장을 차단함으로써 우유에서의 광 산화 풍미 제어). J. Food Sci. 2009, 74, S390-S398도 참조). 또다른 예로서, Palanuk (Palanuk, S. L.; Warthesen, J. J.; Smith, D. E.; Effect of agitation, sampling location and protective films on light-induced riboflavin loss in skim milk (탈지유에서 광-유도된 리보플라빈 손실에 대한 진탕, 샘플링 위치 및 보호 필름의 영향). J. Food Sci. 1988, 53, 436-438)의 연구에서, 샘플링 위치는 탈지유에서 리보플라빈에 대한 광의 영향의 연구 결과에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

[0007] 추가적으로, 이 분야에서의 연구는 종종 며칠 또는 몇 주와 같이 연장된 시험 기간을 필요로 한다. 예로서, Cladman (Cladman, W.; Scheffer, S.; Goodrich, N.; Griffiths, M. W.; Shelf-life of Milk Packaged in Plastic Containers With and Without Treatment to Reduce Light Transmission (광 투과 감소 처리 및 처리가 없는 플라스틱 용기에 포장된 우유의 저장수명). Int. Dairy Journal. 1998, 8, 629-636)은, 샘플을 노출시키는데, 20일의 기간을 필요로 하는 재료의 광보호 성질에 대한 연구를 수행하였다. 또다른 예로서, Saffert 등은, 우유에서 영양소 보유에 관련된 포장 성능을 탐구하는 2 개의 연구를 보고하면서 (Saffert, A.; Pieper, G.; Jetten, J.; Effect of Package Light Transmittance on the Vitamin Content of Pasteurized Whole Milk (파스퇴르처리된 전유의 비타민 함량에 대한 포장 광 투과도의 효과). Packag. Technol. Sci. 2006, 19, 211-218; Saffert, A.; Pieper, G.; Jetten, J.; Effect of Package Light Transmittance on Vitamin Content of Milk (우유의 비타민 함량에 대한 포장 광투과도의 영향). Part 2: UHT Whole Milk. Packag. Technol. Sci. 2008, 21, 47-55.), 이들은 노출된 날들을 필요로 하는 조건 하에서 연구를 수행하였다.

[0008] 포장 내에 담긴 식품의 저장 수명 (shelf life) 성능의 결정을 하는데 본 기술에서 인식되고 있는 요구가 존재한다 (Sensory Shelf Life Estimation of Food Products, G. Hough, CRC Press: Florida, 2010). 가속화된 방식 (accelerated format)으로 이러한 결정을 하는 것이 바람직하다. 가속화된 저장 수명 결정을 위한 현재의 한 시도는, 저장 수명 감소를 일으키는 식품 내 반응들을 가속화하기 위한 보다 높은 저장 온도의 이용을 포함하지만; 전형적인 저장 조건과 상이한 저장 온도를 필요로 하는 이러한 방법은, 그 식품계 (food system)가 소매유통 저장 (retail storage)과 관련된 저장 온도 하에 있는 것을 허용하지 않음에 따라 일부 경우에는 부족할 점이 있다. 나아가, 그러한 보다 높은 저장 온도는, 그러한 방법의 이용이 가속화된 시간 범위에서 정확한 예측을 제공하는 것을 제한하는 식품에서의 변화 (예로서, 식품계 내에서의 상변화, 그 식품내 분자들의 입체배치(conformation)에의 변화)를 일으킬 수 있다.

[0009] 상기 나타낸 바와 같이, 포장 컨셉간의 상대적인 비교를 가능하게 하고, 그러한 포장 컨셉에 사용된 조건이 타겟된 실생활 적용에 관련된 방식으로, 포장 컨셉의 광보호 성능을 신속하게 정량하기 위한 확실한 과학적 방법이 요구되고 있다. 포장 컨셉에 대한 성능 설계 모델의 창출을 가능하게 하고, 소정의 포장 비용, 중량, 재료 이용, 또는 기타 설계 필요조건들에 대한 성능 속성들에 요구되는 균형을 달성하는 광보호 포장의 효과적인 설계를 가능하게 하는 것이, 이들 방법에 필요하다.

발명의 내용

[0010] 한 측면에서, 본 발명은 하기 단계 (a) 내지 (l)를 포함하는 포장 설계의 생산 방법에 관한 것이다: (a) 하나 이상의 알려진 광감체 (photosensitive entity)를 적절한 농도로 포함하는 알려진 균질한 액체 샘플을 제공하는 단계; (b) 약 -20℃ 내지 약 100℃의 제어된 온도에서 샘플을 담도록 제어된 광학적 성질을 갖는 셀 (cell)을 제공하는 단계; (c) 약 290 내지 약 1000 nm의 제어된 분광학적 특징 및 약 0.01 내지 약 5 W/cm²의 제어된 강도를 갖는 광선을 생성하는 광원을 제공하는 단계; (d) 샘플을 셀 내에 위치시켜, 샘플 셀로 만드는 단계; (e) 광원과 샘플 셀 사이에 제 1 시험 재료를 위치시켜, 차폐된 (shielded) 샘플 셀로 만드는 단계로, 여기에서 광선은 제 1 시험 재료에 부딪히고 (impinge), 임의의 관통 광은 샘플 셀에 부딪히며, 여기에서 상기 제 1 시험 재료는 알려진 정량적 또는 정성적 성질을 포함하는 것인 단계; (f) 차폐된 샘플 셀을, 하나 이상의 기간 동안, 하나 이상의 광선 강도에 노출시키는 단계; (g) 하나 이상의 기간에서 차폐된 샘플 셀 내에 담긴 하나 이상의 광감체에서의 변화를 측정하여 데이터 지점을 생성하는 단계; (h) 데이터 지점을 이용하여 제 1 시험 재료의 광보호 성능 값을 결정하는 단계; (i) 하나 이상의 추가 시험 재료를 이용하여, 단계 (a)-(h)를 동일한 조건 하에서 반복하여 하나 이상의 추가 광보호 성능 값을 생성하는 단계; (j) 2 이상, 더 바람직하게는 2 초과와 광보호 성능 값을 이용하여, 알려진 정성적 또는 정량적 성질을 광보호 성능에 대하여 연관시키는, 한 부류(class)의

재료들에 대한 모델을 생성하는 단계; (k) 단계 (j)의 모델을 이용하여 포장 재료의 광보호 성능 값을 확인하는 단계; 및 (l) 단계 (k)에서의 포장 재료를 이용하여 포장을 설계하는 단계.

[0011] 또다른 측면에서, 본 발명은, 하기 단계 (a) 내지 (m)을 포함하는 재료의 광보호 성능 예측 방법에 관한 것이다: (a) 하나 이상의 광감체를 포함하는 샘플을 제공하는 단계; (b) 약 -20°C 내지 약 100°C 의 예정된 온도에서 샘플을 담도록 제어된 광학적 성질을 갖는 셀을 제공하는 단계; (c) 약 290 내지 약 1000 nm의 분광학적 특징 및 정의된 모니터링 위치에서 측정시, 약 0.01 내지 약 5 W/cm^2 의 강도를 갖는 광선을 생성하는 광원을 제공하는 단계; (d) 광감체를 셀 내에 위치시켜, 샘플 셀로 만드는 단계; (e) 광원과 샘플 셀 사이에 제 1 시험 재료를 위치시켜, 차폐된 샘플 셀로 만드는 단계로, 여기에서 광선은 제 1 시험 재료에 부딪히고, 임의의 관통 광은 샘플 셀에 부딪히며, 여기에서 상기 제 1 시험 재료는 알려진 정량적 또는 정성적 성질을 포함하는 것인 단계; (f) 차폐된 샘플 셀을, 하나 이상의 기간 동안, 하나 이상의 광선 강도에 노출시키는 단계; (g) 하나 이상의 기간에서 차폐된 샘플 셀 내에 담긴 하나 이상의 광감체에서의 변화를 측정하여, 상기 셀 내에 담긴 채로 샘플을 조사하거나 또는 외적 (external) 방법에 의한 측정을 위해 샘플을 제거하는 어느 하나에 의하여 데이터 지점을 생성하는 단계; (h) 데이터 지점을 이용하여 제 1 시험 재료의 광보호 성능 값을 결정하는 단계; (i) 하나 이상의 추가 시험 재료를 사용하여, 단계 (a)-(h)를 반복하여 하나 이상의 추가적인 광보호 성능 값을 생성하는 단계; (j) 둘 이상의 광보호 성능값을 이용하여 알려진 정성적 또는 정량적 성질을 갖는 부류의 재료에 대한 모델을 생성하는 단계로, 이는 시험되지 않은 재료의 알려진 정량적 또는 정성적 성질에 기초하여 동일 부류 내의 시험되지 않은 재료의 광보호 성능을 예측하게 하는 단계; (k) 동일한 부류의 재료에 대하여, 단계 (j)의 모델을 이용하여, 알려진 광보호 성능값에 기초하여 재료의 알려지지 않은 정성적 또는 정량적 성질을 예측하거나, 또는 그 재료의 알려진 정성적 또는 정량적 성질에 기초하여 알려지지 않은 광보호 성능 값을 예측하는 단계; (l) 선택적으로 단계 (h)로부터의 하나 이상의 값 또는 단계 (j)의 하나 이상의 모델을 이용하여 광보호 성능 값 및 재료의 정성적 또는 정량적 성질을 설명하는 하나 이상의 값을 포함하는 데이터 라이브러리를 창출하는 단계; (m) 선택적으로 단계 (l)로부터의 라이브러리를 이용하여, 재료의 성질을 확인, 설명 및/또는 예측하는 단계.

또다른 측면에서, 본 발명은, 액체 유제품용 포장 재료의 광보호성 성능 예측 방법으로서, 하기 단계 (a) 내지 (f)를 포함하는 방법에 관한 것이다: (a) 30 ppm의 리보플라빈 수용액을 포함하는 샘플 및 상이한 이산화티타늄 부하를 갖는 일련의 HDPE 포장으로부터 유래된 시험 재료를 제공하는 단계; (b) 상기한 광보호 성능 예측 방법을 이용하여 각 시험 재료에 대한 리보플라빈 분해 속도 상수 데이터를 생성하는 단계; (c) 단계 (a)에 기재된 시험 재료로 구성된 시험 포장 내의 액체 유제품을 소매유통 저장 조건에 노출시키고, 각 시험 포장에 대해 상기 액체 유제품의 리보플라빈 함량을 노출 시간의 함수로서 측정하는 단계; (d) 단계 (c)로부터의 데이터를 각 시험 포장에 대하여 리보플라빈 분해 속도 상수로 환산하는 단계; (e) 단계 (b)로부터의 속도 상수 값을 단계 (d)로부터의 속도 상수 값에 상관하여 함수 상관관계를 전개시키는 단계; (f) 단계 (a) 및 (b)를 이용하여 HDPE 및 TiO_2 로 구성된 포장 시험 재료를 시험하고, 수득된 데이터를 단계 (e)의 모델에 적용하여, 시험 재료로 구성되고 소정의 액체 유제품을 포함하는 포장의 소매유통 저장 조건 하에서 광보호성 성능을 예측하는 단계. 상기 방법은 소매유통 저장 조건 하에서 포장의 예측적 광보호 성능 데이터를 수득하는데 요구되는 시간이 100 배 이상으로 가속화된다.

[0012] 또다른 측면에서, 본 발명은 재료의 광보호 성능을 예측하기 위한 방법에 관한 것으로, (a) 하나 이상의 알려진 광감체를 적절한 농도로 포함하는 알려진 균질한 액체 샘플을 제공하는 단계; (b) 약 -20°C 내지 약 100°C 의 제어된 온도에서 샘플을 담도록 제어된 광학적 성질을 갖는 셀 (cell)을 제공하는 단계; (c) 약 290 내지 약 1000 nm의 제어된 분광학적 특징 및 약 0.01 내지 약 5 W/cm^2 의 제어된 강도를 갖는 광선을 생성하는 광원을 제공하는 단계; (d) 샘플을 셀 내에 위치시켜, 샘플 셀로 만드는 단계; (e) 광원과 샘플 셀 사이에 제 1 시험 재료를 위치시켜, 차폐된 샘플 셀로 만드는 단계로, 여기에서 광선은 제 1 시험 재료에 부딪히고, 임의의 관통 광은 샘플 셀에 부딪히며, 여기에서 상기 제 1 시험 재료는 알려진 정량적 또는 정성적 성질을 포함하는 것인 단계; (f) 차폐된 샘플 셀을 하나 이상의 기간 동안, 하나 이상의 광선 강도에 노출시키는 단계; (g) 하나 이상의 기간에서 차폐된 샘플 셀 내에 담긴 하나 이상의 광감체에서의 변화를 측정하여 데이터 지점을 생성하는 단계; (h) 데이터 지점을 이용하여 제 1 시험 재료의 광보호 성능 값을 결정하는 단계; (i) 하나 이상의 추가 시험 재료를 이용하여, 단계 (a)-(h)를 동일한 조건 하에서 반복하여 하나 이상의 추가 광보호 성능 값을 생성하는 단계; (j) 2 이상, 더 바람직하게는 2 초과 광보호 성능 값을 이용하여, 알려진 정성적 또는 정량적 성질을 광보호 성능에 대하여 연관시키는, 한 부류의 재료들에 대한 모델을 생성하는 단계; 및 (k) 단계 (j)의 모델을 이용하여, 포장 재료의 광보호 성능 값을 확인하는 단계를 포함한다.

- [0013] 특정 실시양태에서, 정량적 또는 정성적 성질은, 설계 파라미터로서, 하기 중 하나 이상을 포함한다: 백색도 지수 ASTM E313; 휘도 (bightness) 지수 ASTM D985; CIE (1976) $L^*a^*b^*$ 3자극값(tri-stimulus) 데이터 ASTM 명칭 E313 -10, D2244, E 1347, E1349, E1477, E2214, E284, E308, E805, E991, E1331, E275, D2616, D2745, D3134, D3964, D4877, D6290; DuPont 외관 분석기 데이터 (Appearance Analyzer data); 종이 및 판지 확산 휘도 (Diffuse Brightness) (d/0) ASTM D2470; 플라스틱에 대한 탁도 표준 시험 ASTM D1003; 휘도, 방향성 (TAPPI) (T452); 휘도, 방향성; 휘도, 확산성 (diffuse) (T525); 색상이 있는 휘도 (확산성 (Micro TB1C) 또는 방향성 / TAPPI(MicroS-5)); 인쇄 & 계산된 TAPPI 불투명성, 산란 & 흡광 계수, 시트(sheet) 휘도 (T519); 방향성 / TAPPI 불투명도, 산란 계수, 흡광 계수 (T425); T/다인 (dyne) Micro TB-1C: 확산 휘도, 불투명도, 색상, 색상 차이, ASTM 지수, & 3자극; T/다인 Micro S-5 BOC:Dir/TAPPI 휘도, 불투명도, 색상, 색상 차이, ASTM 지수, & 3자극; 색상, 헌터 (Hunter) 또는 CIE $L^*A^*B^*$ (상태 방향성 또는 확산성 값), 포장 재료 조성물 (예로서, 플라스틱 포장을 위한 중합체 매트릭스), 포장 설계 파라미터 (예로서, 시트 재료용 필름 두께), 불투명화제 조성물(들), 및/또는 불투명화제(들) 부하.
- [0014] 특정 실시양태에서, 바람직한 성질의 효율적인 전달을 제공하는 바람직한 포장 설계는 (예로서, 저비용 재료, 감소된 중량 재료) 상기 방법을 이용하여 확인될 수 있다.
- [0015] 추가적인 실시양태에서, 예측 모델은 포장 내용물에 특이적인 광보호를 제공하는 포장 설계를 용이하게 하는데 사용된다. 다른 실시양태에서, 예측 모델은 포장 설계의 지속가능성 계측 (metric)을 평가하는데 사용된다. 예로서, 본 방법은 지속가능성 영향에 대한 포장 설계에서 파라미터의 영향의 정량화, 및 이에 따른 최적화를 가능하게 하는데 이용될 수 있을 것이다 (예로서, 포장 재료 감소 또는 대안적인 재료 선정의 선택). 특정의 구체예에서, 포장 내용물로는 식품, 음료수, 약물, 약제, 및/또는 기타 영양소-함유 제품이 포함된다.
- [0016] 소정 실시양태에서, 본 방법은 단계 (g)에서 하나 이상의 광감체에 대한 변화를 하나 이상의 관능 평가 기준 값과 상관시키고, 상기 예측된 광보호성 성능을 이용하여 시험되지 않은 재료의 하나 이상의 관능 평가 기준 값을 추가로 예측하는 것을 더 포함한다. 관능 평가는 하기 기준 중 하나 이상의 사람에 의한 평가를 포함한다: 맛, 조직감, 냄새, 또는 외관.
- [0017] 추가의 실시양태에서, 단계 (1) 및 (m)의 데이터 라이브러리는 바람직한 정성적 또는 정량적 성질을 제공하는 포장 설계 예측을 돕는데 사용될 수 있다.
- [0018] 추가의 실시양태에서, 샘플은 제어된 분위기 조건 하 및 진탕 하의 조건 중 하나 또는 둘 모두 하에 유지되며, 샘플 셀의 외측 표면은 농축물이 없이 유지되고/유지되거나 광선은 콜리메이트된다 (collimated).
- [0019] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 광감체는 식품, 음료, 약물, 약제 또는 기타 영양소-함유 제품의 구성성분이다. 다른 실시양태에서, 샘플은 천연 및 합성 식품 첨가제, 염료, 및 안료로부터 선택된 하나 이상의 광감체; 엽록소; 미오글로빈, 옥시미오글로빈, 및 기타 헴단백질 (hemeprotein); 수용성 및 지용성 필수 영양소, 무기질, 및 비타민; 지방산 함유 식품 성분; 오일; 단백질; 약제 화합물; 개인 위생 및 미용 조제 화합물 및 성분; 가정용 화학제품 및 그 성분; 및 농약 및 그 성분을 포함한다. 추가적인 실시양태에서, 샘플은 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 이상의 소정의 부류로부터 선택된 하나 이상의 광감체를 포함한다.
- [0020] 추가의 실시양태에서, 측정은 HPLC (고성능 액체 크로마토그래피), GC (기체 크로마토그래피), IR (적외선) 분광법, NMR (핵 자기 공명) 분광법, UV-VIS (자외선, 가시광선) 분광법, 비색법, 다른 기술과 결합된 MS (질량 분석법) (예로서, GC-MS 및 LC-MS), 형광 분석법, 이온 크로마토그래피, 박층 크로마토그래피 (TLC), 분석적 습식 화학법, 및/또는 전기화학 분석 (예로서, 폴라로그래피 (polarography), 전압전류법 (voltammetry))으로 이루어지는 군으로부터 선택된 시험 방법을 포함한다. 특정 실시양태에서, 측정 방법은 샘플 셀로부터 시험 분취물의 제거를 포함하는 것을 기초로 하는 HPLC이다. 다른 실시양태에서, 측정 방법은 샘플 셀 내에 담긴 채로 샘플 분석이 수행되는 것을 기초로 하는 UV-VIS 분광법이다.
- [0021] 또다른 측면에서, 본 발명은 재료의 광보호 성능을 정량화하기 위한 장치에 관련되며, 이 장치는 하기 (a) 내지 (c)를 포함한다: (a) (I) 하나 이상의 광감체를 포함하는 샘플을 담을 수 있는, 제어된 광학 성질을 갖는 셀; (II) 셀 내에서 샘플의 온도를 모니터링하기 위한 샘플 온도 센서; (III) 약 -20℃ 내지 약 100℃의 범위에서 선택된 특정 온도 설정점에서 약 1℃ 미만의 설정점 편차로 셀을 유지시키기 위한 온도 제어부; (IV) 저습 공기를 셀의 하나 이상의 노출된 표면에 전달하기 위한 건조 공기 공급; 및 (V) 셀 내에서 샘플 균질성을 유지하기 위한 진탕기를 포함하는, 샘플 공급 및 제어 장치 (b) (I) 광원 (여기에서 광원은, 약 290 내지 약 1000 nm의 분광학적 특징 및 정의된 모니터링 위치에서 측정시 약 0.01 내지 약 5 W/cm²의 통합된 강도를 갖는, 광선을 생

성한다); (II) 광선 콜리메이팅 렌즈; (III) 적외선 필터; (IV) 셔터; 및 (V) 조리개를 포함하는, 광 생성 및 제어 장치; 및 (c) 광 생성 및 제어 장치와 샘플 공급 및 제어 장치 사이에 위치된 시험 재료 홀더 (holder)로, 시험 재료가 시험 재료 홀더 내에 위치되면, 광선이 시험 재료에 부딪히고, 임의의 투과 광이 셀에 부딪히는 홀더.

[0022] 특정 실시양태에서, 진탕기는 셀 내에 자석 교반 막대 및 셀 아래에 위치되는 자석 교반 모터를 포함한다. 다른 실시양태에서, 샘플 공급 및 제어 장치는, 셀 내의 분위기 제어 및 모니터링 장치를 더 포함하고, 여기에서 분위기 제어 및 모니터링 장치는 가스 공급 및 계량 장치, 및 분위기 센서를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 광 생성물 및 제어 장치는 분광 필터를 더 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0023] <도 1>

도 1은 본 발명에 유용한 장치의 실시양태를 예시한다.

<도 2a-2c>

도 2a-2c는 도 1의 예시적인 실시양태의 특정 요소들의 더욱 상세한 모습을 예시한다.

<도 3>

도 3은 본 발명에서 유용한 샘플 셀의 실시양태를 예시한다.

<도 4>

도 4는 본 발명에 유용한 건조-공기 공급 장치의 실시양태를 예시한다.

<도 5>

도 5는 하나의 예시적인 시험 재료 실험에 대한 광 노출 시간에 대하여 리보플라빈 농도의 자연 로그의 그래프를 예시한다.

<도 6>

도 6은 하나의 예시적인 시험 재료 실험에 대한 평균 TAPPI 불투명도에 대한 평균 유사-1차 속도 상수 (pseudo-first order rate constant)의 그래프를 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 특정 실시양태에 제한되지 않고, 당연히 변화할 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 본 명세서에서 사용된 용어는 구체적인 실시양태를 설명하기 위한 목적으로만 사용된 것이지, 제한적인 의도는 없는 것으로 이해되어야 한다. 나아가, 본 명세서에서 언급된 모든 간행물은, 마치 그 각각이 본 명세서에 참고문헌으로 통합된 것으로 구체적이고 개별적으로 나타내어진 것과 같이 동일한 정도의 목적으로 본 명세서에 참고문헌으로 통합된다.

[0025] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용된 바와 같은, 단수 및 단수 형태의 용어 예로서 "하나"("a," "an,") 및 "그"("the")는, 명세서에서 명백하게 달리 언급되지 않는 한 복수의 지시대상을 포함한다. 따라서, 예로서 "광감체," "그 광감체" 또는 "하나의 광감체"에 대한 지칭은 복수의 광감체도 포함한다. "하나의 광감체"라는 용어의 이용도, 실제적인 물질로서, 광감체의 많은 분자들을 포함한다.

[0026] 추가적으로, 본 명세서에 사용된 바와 같은, "포함하는"은 언급된 특징, 정수, 단계, 또는 지칭된 성분의 존재를 특정하지만, 하나 이상의 특징, 정수, 단계, 또는 성분, 또는 그의 그룹의 존재 또는 부가를 배제하지 않는 것으로서 해석된다. 따라서, 예로서 광감체를 포함하는 샘플은 추가적인 광감체 또는 기타 성분, 예컨대 기타 비-광감성 영양소를 포함할 수 있다. 추가적으로, 용어 "포함하는"은 "본질적으로 이루어진" 및 "이루어진"이라는 용어에 의하여 포괄되는 예들을 포함하고자 하는 것이다. 유사하게, 용어 "본질적으로 이루어진"은 용어 "이루어진"에 의해 포괄되는 예들을 포함하고자 하는 것이다.

[0027] 본 발명은, 하나 이상의 광감체의 광-유도된 변화 또는 분해를 정량화함에 의해, 재료의 광보호성 성질의 결정 및/또는 정량화, 및 그러한 성질들간의 유의한 비교를 하는데 유용한 장치 및 방법에 관한 것이다. 또다른 실시양태에 있어서, 방법은 광보호성 성능 값을, 재료의 TAPPI 불투명도 또는 이산화티타늄 함량과 같은, 재료의

다른 알려진 정량적 또는 정성적 성질과 상관시켜 예측적 또는 상관적 모델을 생성하는 것을 포함한다. 또다른 실시양태에서, 본 방법은, 상관 성질 값에 기초하여 예측된 광보호성 성능값을 동일한 재료 부류 내의 시험되지 않은 재료에 지정하는 예측적 또는 상관적 모델의 이용을 더 포함한다.

[0028] 본 장치는 광보호성의 가속화된 시험을 허용한다. 특정 실시양태에서, 시험은 상업적 식품 저장 조건 하에서 몇 주 동안의 광 노출을 모의시험하면서, 수시간 내에 수행될 수 있다. 이 방법은, 시험 속도가 100 배가 넘게 가속화될 수 있음에 따라, 고처리량 검색 방법으로 간주될 수 있다. 소정의 실시양태에서, 본 방법 및 장치는 광-보호를 위해 포장 재료 내에 포함되는 TiO_2 와 같은 광-보호제의 최적량을 결정하는데 사용될 수 있다.

[0029] 소정의 다른 실시양태에서, 이 방법은 소정의 포장 컨셉에 대한 관능 평가 결과를 예측하는데 사용될 수 있으며, 이에 따라 그 포장 컨셉에 대하여 실질적으로 관능 평가 조사를 수행하는데 요구되는 시간 및 자원을 회피할 수 있다. 전형적으로, 감정인을 이용한 관능 평가 조사는, 제품의 관능적 품질에서의 차이를 정확하고 정밀하게 검출하는 패널 (panelist)의 능력에서의 한계로 인하여, 다수의 패널과 제품 평가를 필요로 한다. 그와 같이, 이러한 유형의 포장 컨셉의 평가는 일반적으로 시간 소비적이고 비용이 많이 든다. 그러한 관능 평가 결과를 예측하는데 본 발명의 방법을 이용함으로써, 본 발명은 가속화된 시간 및 감소된 비용으로 예측된 관능 평가 결과가 수득되는 것을 가능하게 한다.

[0030] 방법 및 장치는 같은 종류가 아닌 보호 포장 해결책을 비교하기 위한 수단도 제공한다. 예로서, 중합체성 포장 필름을 판지에 비교할 수 있다.

[0031] 도 1 및 도 2a-2c는, 개시된 방법에서 유용한 본 발명의 장치의 한 가능한 실시양태를 예시한다. 전체 장치의 개별적인 성분은, 일반적으로 실험 동안 분석되는 스펙트럼에 대해 광을 차단하는, 엔클로저 (enclosure) (60) 내에 포함된다. 엔클로저 내에서 적절한 분위기 조건 (온도, 습도, 등)을 유지하기 위하여, 엔클로저 (60)에는 배기 팬 (fan) 및 팬 트렁크 (fan trunk) (58)가 있으며, 이는 엔클로저 (60) 내 공기가 바람직한 간격 및/또는 속도로 순환되는 것을 허용한다.

[0032] 엔클로저 (60) 내에는 광원, 예컨대 램프 하우징 (housing) (16) 내에 포함된 램프 (나타내지 않음)가 적절한 전기 연결 (나타내지 않음)을 통하여 광원 전원 (14)에 연결되며, 이는 차례로 적절한 전기 연결 (나타내지 않음)을 통해 램프 제어기 (10)에 연결된다.

[0033] 광원은 바람직한 광 강도, 안정성 및 분광학적 특성을 생산하는 임의의 적합한 광원일 수 있다. 실험에서의 필요에 따라, 사용되는 광원은 백열 광원, 형광 광원, 아크 방출 램프, LED (발광 다이오드), 및/또는 레이저 광원을 포함할 수 있다. 예로서, 이들 광원에는, 이에 제한되지는 않지만, 탄소 아크, 수은 증기, 제논 (xenon) 아크, 텅스텐 필라멘트 또는 할로겐 전구가 포함된다. 한 특정 실시양태에서, 광원은 제논 아크 램프이다.

[0034] 소정의 실시양태에서, 광원은 규정된 모니터링 위치에서 측정시, 약 0.001 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2 의 강도를 제공할 수 있다. 다른 실시양태에서, 광원은 규정된 모니터링 위치에서 측정시, 적어도 약 0.001 W/cm^2 , 0.005 W/cm^2 , 0.007 W/cm^2 , 0.01 W/cm^2 , 0.05 W/cm^2 , 0.1 W/cm^2 , 1 W/cm^2 , 2.5 W/cm^2 , 또는 5 W/cm^2 의 강도를 제공할 수 있다. 추가의 실시양태에서, 광원은 규정된 모니터링 위치에서 측정시, 약 0.001 W/cm^2 , 0.005 W/cm^2 , 0.007 W/cm^2 , 0.01 W/cm^2 , 0.05 W/cm^2 , 0.1 W/cm^2 , 1 W/cm^2 , 2.5 W/cm^2 , 또는 5 W/cm^2 이하의 강도를 제공할 수 있다. 추가의 실시양태에서, 광원은 규정된 모니터링 위치에서 측정시, 약 0.005 W/cm^2 내지 약 4 W/cm^2 , 약 0.007 W/cm^2 내지 약 3 W/cm^2 , 약 0.01 W/cm^2 내지 약 2.5 W/cm^2 , 약 0.05 W/cm^2 내지 약 2 W/cm^2 , 또는 약 0.1 W/cm^2 내지 약 1 W/cm^2 의 강도를 제공할 수 있다.

[0035] 다른 실시양태에서, 광원은 약 200 nm 내지 약 2000 nm의 분광학적 특징을 갖는 광을 생성할 수 있다. 다른 실시양태에서, 광원은 적어도 약 200 nm, 220 nm, 240 nm, 260 nm, 280 nm, 290 nm, 300 nm, 350 nm, 400 nm, 450 nm, 500 nm, 550 nm, 600 nm, 650 nm, 700 nm, 750 nm, 800, nm, 900 nm, 1000 nm, 1250 nm, 1500 nm, 1750 nm, 또는 2000 nm의 파장에서의 광을 제공할 수 있다. 추가의 실시양태에서, 광원은 약 200 nm, 220 nm, 240 nm, 260 nm, 280 nm, 290 nm, 300 nm, 350 nm, 400 nm, 450 nm, 500 nm, 550 nm, 600 nm, 650 nm, 700 nm, 750 nm, 800, nm, 900 nm, 1000 nm, 1250 nm, 1500 nm, 1750 nm, 또는 2000 nm 이하의 파장에서의 광을 제공할 수 있다. 여전히 추가의 실시양태에서, 광원은 약 220 nm 내지 약 1750 nm, 약 240 내지 약 1500 nm, 약 260 내지 약 1250 nm, 약 290 내지 약 1000 nm, 약 200 내지 약 400 nm, 약 350 내지 약 750 nm, 또는 약 750 nm 초과와 분광학적 특징을 제공할 수 있다.

[0036] 소정의 실시양태에서, 광원의 강도 및/또는 분광학적 특성은, 하나 이상의 렌즈, (광선의 열 특성을 감소시키는) 수계 적외선 필터, 및 분광학적 필터에 의해 제어 및/또는 변경된다. 한 구체적인 실시양태에서,

램프 하우징 (16) 내의 램프로부터의 광은 콜리메이팅 렌즈 조립체 (20)를 통하여, 그 후 수조 (34) 및 물 펌프 (36)에 부착된 수계 적외선 필터인 적외선 필터 (22)를 통하여 이동하며, 여기에서 그의 유동 부피는, 물 펌프 (36)가 적절한 전기 연결을 통하여 부착된 펌프 유동 제어기 (4)에 의하여 제어된다. 콜리메이트된 적외선-외과 광은 그 후, 광선 또는 그의 일부를 감쇠시키기 위한 광학 필터 또는 필터들을 선택적으로 포함할 수 있는 광학 필터 홀더 (24)를 통과하여 이동한다. 이러한 렌즈, 적외선 필터, 및 분광학적 필터(들)는 도 1 및 2a에 특정 순서로 나타내었지만, 이는 이들 성분들 모두가 필요하거나 또는 나타난 순서가 필요하다는 표시로서 받아 들여져서는 안된다. 이들 성분은 임의의 바람직한 순서 및/또는 임의의 바람직한 조합으로 사용될 수 있으며, 이는 본 발명의 장치 및 방법에서 이들 중 어떤 것도 사용하지 않는 것을 포함한다.

[0037] 소정의 실시양태에서, 엔클로저 (60) 내에는 광원, 예컨대 램프 하우징 (16) 내에 포함된 램프 (나타내지 않음)는 적절한 전기 연결 (나타내지 않음)을 통하여 광원 전원 (14)에 연결되며, 이는 차례로 적절한 전기 연결 (나타내지 않음)을 통해 램프 제어기 (10)에 연결된다. 램프 피드백 모니터 (lamp feedback monitor) (18)는 램프 제어기 (10)에 전기적으로 연결된다. 램프 피드백 모니터 (18)는 램프 제어기 (10)과 소통하며, 이는 광원에 제공되는 전력 양을 조절하기 위하여 및/또는 광원으로부터 발하여지는 광의 강도를 조절하기 위하여, 차례로 광원 전원 (14)와 소통된다.

[0038] 한 실시양태에서, 광선이 적절한 강도를 갖는 것을 보장하기 위하여, 조명전력 밀도 (light power density) 센서 (30)는 광선 내에, 예로서 제거가능한 위치로, 광 경로 (33)를 따라 위치된 복수의 홀더 (31) 중 하나를 이용하여 배치될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 조명전력 센서 (30)는 홀더 (72) 및 적합하게 설계된 지지 장치를 이용하여 광선 내에 제거가능하게 위치될 수 있다. 조명전력 밀도 센서 (30)는 광학 에너지 계량기 (12)에 적절한 연결 (나타내지 않음)을 통하여 부착된다. 조명전력 밀도 센서 (30)는 적절한 홀더 내로 삽입될 수 있어서, 예로서 실험 개시 전 및 실험의 종료 후 다시 및/또는 실험 동안 때때로, 별개의 강도 판독값이 취해질 수 있다. 이는 광선의 강도를 실험 전 및 후 모두에 시험되도록 하여, 전력 강도가 정확하게 설정되고 실험 동안에 걸쳐 현저히 증가 또는 감소하지 않는 것을 사용자가 확인할 수 있다.

[0039] 다른 실시양태에서, 광선이 적절한 분광학적 특성을 갖는 것을 보장하기 위하여, 분광계 센서 (32)는 광 경로 (33)를 따라 위치된 복수개의 홀더 (31) 중 하나를 이용하거나 또는 홀더 (72)와 적합하게 설계된 지지 장치를 이용함으로써 광선 내에 제거가능하게 위치될 수 있다. 분광계 센서 (32)는 분광계 (8)에 적절한 연결 (나타내지 않음)을 통하여 부착된다. 분광계 센서 (32)는 적절한 홀더 내로 삽입될 수 있어서, 예로서 실험 개시 전 및 실험 종료 후에 다시, 별개의 분광계 판독값이 취해질 수 있다. 이는 실험 전 및 후에 광선의 분광학적 특성이 시험되는 것을 가능하게 하여, 분광학적 특성이 실험 시간 내에 바람직하고 안정적인임을 사용자가 확인할 수 있다.

[0040] 또다른 실시양태에서, 광선의 일부는, 실험 동안 광선 강도 및/또는 분광학적 특성의 모니터링을 가능하게 하도록, 적합한 모니터링 위치 (나타내지 않음)를 향하여 광 경로 (33)로부터 멀어지는 방향일 수 있다.

[0041] 장치 또는 방법의 작동 동안 광 노출 개시 및 정지는, 예로서 그 작동이 셔터 제어기 (6)에 의하여 제어되는 셔터 메커니즘 (26)에 의하여 제어될 수 있고, 이에 적절한 연결 (나타내지 않음)을 통해 부착된다. 나아가, 시험 재료 및/또는 샘플 상에 부딪히는 광선의 단면적은 복수의 홀더 (31) 중 하나 안에 위치된 조리개 (28)에 의해 조절될 수 있고, 이는 원하는 직경의 광선을 생산하기 위해 요구되는 바에 따라 개방 및 밀폐될 수 있다. 다시, 이들 성분들은 도 1에 예시되었지만, 이는 이들 중 하나 또는 모두가 필요하다는 표시로서 이해되어서는 안된다. 예로서, 장치는 램프 제어기 (10) 및/또는 광원 전원 (14)을 통한 광선의 개시를 단순히 제어함으로써 셔터 없이 작동될 수 있을 것이다. 유사하게, 광선의 크기는 예로서 콜리메이팅 렌즈 (20)를 통하여 대안적으로 제어될 수 있을 것이다.

[0042] 도 1, 2b, 및 2c를 보면, 조리개 (28)를 통과한 후, 광선은 차례로 복수의 홀더들 (31) 중 하나 또는 더욱 바람직하게는 홀더 (72)에 위치되는, 재료 홀더 (38b)에 의해 제자리에 유지되는 시험 재료 (38a)에 부딪힐 것이다. 시험 재료 (38a)는 TAPPI 불투명도 또는 이산화티타늄 함량과 같이, 소정의 알려진 정성적 또는 정량적 성질을 갖는 재료일 수 있거나, 또는 완전히 알려지 않은 재료일 수 있다. 나아가, 시험 재료 (38a)는 포장 재료 또는 광보호 재료로서의 이용에 적합한 임의의 재료일 수 있다. 그러한 재료는 예컨대 라이네이트 구조물, 필름 (예로서, 비닐 랩(plastic wrap)), 시트 (예로서, 종이), 백 (bag), 슬리브 (sleeve), 파우치, 또는 경성 구조물 (예로서, 병)과 같은 형태로 플라스틱 (중합 재료, 예로서, 저밀도 폴리에틸렌), 유리, 금속 (예로서, 캔, 호일, 또는 금속화 층), 셀룰로스성 재료 (예로서, 종이, 판지), 또는 그의 조합을 포함한다. 이들 재료는 첨가제 (예로서, 안료, 인쇄 잉크, 산화방지제)를 포함하여, 재료에 추가의 외관 속성 또는 기능성을 부여할 수도

있다. 특정 실시양태에서, 재료는 이산화티타늄을 포함한다. 시험된 재료는 실제 포장, 포장 재료 일부, 또는 포장재 일부의 원형(prototype)을 포함할 수 있으며, 이는 필름, 호일, 경성 부분으로부터의 플라크 (plaque), 종이, 및 이들 재료의 라미네이트된 또는 복합 구조물을 포함한다.

[0043] 시험 재료 (38a)에 의하여 투과된 광은, 선택적으로 절연되어 온도가 보다 효율적 및 효과적으로 유지될 수 있는, 샘플 셀 홀더 (42)에 의해 실험 가동 동안 제 자리에서 유지되는 샘플 셀 (44) 상에 차례로 부딪힌다. 샘플 셀 홀더 (42)는, 열전 제어기 (51) 제어 하에, 열전 장치 (50)에 부착된 열 전달 블록 (48)과 직접 접촉한다. 열전 장치 (50)는 가열기 또는 냉각기 중 어느 하나, 또는 가열 및 냉각이 모두 가능한 장치일 수 있다. 작동 동안, 열전 제어기 (51)는 열전 장치 (50)에 대한 온도 설정점을 지시한다. 열 전달 블록 (48)을 통하여, 열전 장치 (50)에 의해 생성된 온도 경사 (냉각 또는 가열)는 샘플 셀 홀더 (42)로 전달된다. 이는 샘플 셀 (44) 내 온도가 실험 가동에 걸쳐서 고정된 온도에서 유지되는 것을 가능하게 한다. 선택적으로, 열 전달 화합물은 샘플 셀 (44) 및 샘플 셀 홀더 (42) 사이의 열 전달을 용이하게 하는데 사용될 수 있다. 소정의 실시양태에서, 온도는 약 -20℃ 내지 약 100℃의 온도에서 설정될 수 있다. 다른 실시양태에서, 온도는 적어도 약 -20℃, -10℃, -5℃, -2℃, 0℃, 1℃, 2℃, 3℃, 4℃, 5℃, 6℃, 7℃, 8℃, 10℃, 25℃, 50℃, 또는 100℃의 온도로 설정될 수 있다. 추가의 실시양태에서 온도는 약 -20℃, -10℃, -5℃, -2℃, 0℃, 1℃, 2℃, 3℃, 4℃, 5℃, 6℃, 7℃, 8℃, 10℃, 25℃, 50℃, 또는 100℃ 이하의 온도로 설정될 수 있다. 추가의 실시양태에서 온도는 약 -10℃ 내지 약 50℃, 약 -5℃ 내지 약 25℃, 약 -2℃ 내지 약 10℃, 약 0℃ 내지 약 8℃, 약 1℃ 내지 약 7℃, 약 2℃ 내지 약 6℃, 약 3℃ 내지 약 5℃의 온도에서 설정될 수 있다. 소정의 기타 실시양태에서, 온도는 약 4℃로 설정된다. 실시양태에서, 온도 설정점에 대한 편차는 1℃ 미만이다.

[0044] 샘플 셀 (44)은 바람직한 광학 특성을 갖도록 하는 임의의 적합한 재료 및 형태를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 샘플 셀 (44)은 실험 동안 조사되고 있는 분광학적 범위에서 광학적으로 투명하다. 소정의 실시양태에서, 샘플 셀 (44)은 석영으로 제조된다. 소정의 실시양태에서, 도 1 및 3에 나타난 것과 같은, 샘플 셀 (44)은 한 단부에서는 실질적으로 평평하여, 이에 따라 광이, 샘플 셀 (44)의 평평한 말단에 대하여 실질적으로 수직인 각도로 샘플 셀 상에 부딪히는 것을 가능하게 하며, 이는 바람직한 광학적 상태일 수 있다. 소정의 실시양태에서, 도 1 및 3에 나타난 것과 같이, 샘플 셀 (44)에는 또한 하나 이상의 접근 포트 (43)가 장착되어, 시험 샘플, 첨가제, 또는 가스가 첨가되거나 셀로부터 철회되는 것을 가능하게 하고/하거나 샘플 셀 열전쌍 (56) 또는 기타 탐침자 또는 센서가 실험 가동 동안 샘플 셀 (44) 내로 삽입되는 것을 가능하게 한다. 샘플 셀 열전쌍 (56)은 차례로 적절한 연결을 통하여 온도 계량기 (62)에 부착된다. 이는 실험 가동 동안에 걸쳐 샘플 온도가 모니터링 및/또는 제어되는 것을 가능하게 한다. 소정의 실시양태에서, 열전쌍 (56) 및/또는 온도 계량기 (62)는 열전 제어기 (51)와 소통되도록 위치되어, 온도가 실험 가동 동안에 걸쳐 자동적으로 조절되어 샘플이 바람직한 온도에서 유지되도록 할 수 있다.

[0045] 나아가, 접근 포트 (43)는 선택적인 가스 전달 튜브 및/또는 분위기 센서 (나타내지 않음)가, 실험 가동에 걸쳐 샘플 셀 (44) 내의 분위기 조건을 모니터링 및/또는 제어하기 위하여 실험 가동 동안 샘플 셀 내에 삽입되는 것을 가능하게 할 수 있다. 추가적으로, 도 1 및 2b에 예시된 것과 같이, 절연된 샘플 셀 홀더 (42) 바로 아래에는 자석 교반 모터 (40)가 있으며, 이는 적절한 연결을 통하여 자석 교반기 속도 제어기 (54)에 부착된다. 도 3에 나타난 바와 같이, 이는 실험 가동 동안 자석 교반 막대 (45)가 샘플 셀 (44) 내에 위치되는 것을 허용하여, 자석 교반 모터가 샘플의 진탕을 실험 가동에 걸쳐 원하는 속도로 실행시켜, 실질적인 샘플 균질성을 보장하도록 할 수 있다.

[0046] 도 1에 나타난 바와 같이, 소정의 실시양태에 있어서, 비교적 적은 습도를 갖는 공기를 의미하는 건조 공기가, 샘플 셀 상에서의 응축 형성을 방지 또는 감소시키기 위하여, 전달 튜브 (46)를 통하여 샘플 셀 (44)의 전면 및/또는 후면에 공급될 수 있다. 본 명세서에 사용된 것과 같은, 용어 "공기"는 대기 또는 기상 질소와 같은 임의의 기타 적합한 가스를 의미한다. 도 4 참조시, 공기는 공급선 (65)를 통하여 공급원 (64)으로부터 압력 조절기 (66)로 공급된다. 공기는 그 후 공급선 (65)을 통하여, 건조 챔버 (70)를 통해 이동하기 전에 유동 밸브 (68)로 계속하여 연결된다. 건조 챔버 (70)는 공기 중 습도 감소를 위한 장치의 임의의 적합한 유형일 수 있다. 예로서, 소정의 실시양태에서, 건조 챔버 (70)는 건조제, 예컨대 "Drierite (드라이에라이트)" 건조제가 충전된 폴리카보네이트 튜브일 수 있다. 감소된-습도 공기는 그 후 건조 챔버에서 배출되어, 전달 튜브 (46)를 통하여, 그가 방출되는 샘플 셀 (44)의 면으로 이동된다.

[0047] 샘플 셀 (44)을 완전히 통과하는 임의의 광은 궁극적으로는 빔 차단부 (beam stop) (52)에 부딪칠 것이며, 이는 광의 임의의 현저한 부분이 샘플 셀 반대 방향으로 반사하지 않고 실질적으로 모든 잔류하는 광을 포획하는 방

식으로 구축된다.

- [0048] 소정의 실시양태에서, 전체 장치의 성분들 중 하나 이상은 컴퓨터 (2)에 의하여 제어 또는 모니터링될 수 있다. 이는 광원 전원 (14), 램프 제어기 (10), 펌프 유동 제어기 (4), 물 펌프 (36), 램프 출력 피드백 검출기 (18), 광학 에너지 계량기 (12), 셔터 메커니즘 (26), 셔터 제어기 (6), 조리개 (28), 분광계 (8), 열전쌍 (56), 온도 계량기 (62), 열전 제어기 (51), 자석 교반기 속도 제어기 (54), 가스 공급 및 계량 장치 및 분위기 센서 (나타 내지 않음), 공기 공급 (64), 또는 압력 조절기 (66) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0049] 본 명세서에 개시된 장치의 작동 동안, 시험 재료 (38a)는 재료 홀더 (38b) 내에 위치되며, 하나 이상의 광감체가 샘플 셀 내에 위치된다. 본 발명을 이용하여 조사될 수 있는 시험 재료의 예로는, 필름 (예로서, 비닐 랩), 시트 (예로서, 종이), 라미네이트 구조물, 백, 슬리브, 파우치, 또는 경성 구조물 (예로서, 병)과 같은 형태로 플라스틱 (중합 재료, 예로서, 저밀도 폴리에틸렌), 유리, 금속 (예로서, 캔, 호일, 또는 금속화 층), 셀룰로스 성 재료 (예로서, 종이, 판지), 또는 그의 조합을 포함한다. 이들 재료는 또한 첨가제 (예로서, 안료, 인쇄 잉크, 산화방지제)를 포함하여, 재료에 추가의 외관 속성 또는 기능성을 부여할 수 있다. 포장 컨셉은 이들 동일한 재료로 구성될 수 있으며, 실제 포장, 포장 재료 일부, 또는 포장계의 일부의 원형을 포함할 수 있으며, 이는 필름, 호일, 경성 부분으로부터의 플라크, 종이, 및 이들 재료의 라미네이트된 또는 복합 구조물을 포함한다.
- [0050] 소정의 실시양태에서, 광감체는 광감성 영양소이다. 특정 실시양태에서, 광감체는 하기 i-xi로부터 선택된다:
- [0051] i. 천연 및 합성 식품 첨가제, 염료, 및 안료 (예로서, 커큐민 (curcumin), 에리트로신 (erythrosine));
- [0052] ii. 엽록소 (모든 변형체);
- [0053] iii. 미오글로빈, 옥시미오글로빈, 및 기타 헴단백질;
- [0054] iv. 수용성 및 지용성 필수 영양소, 무기질 및 비타민 (예로서, 리보플라빈, 비타민 A, 비타민 D);
- [0055] v. 지방산, 특히 다중불포화 지방산 함유 식품 성분;
- [0056] vi. 오일 (예로서, 대두유);
- [0057] vii. 단백질 (예로서, 트립토판, 히스티딘, 타이로신, 메티오닌, 시스테인 등의 아미노산으로부터 유도된 단백질);
- [0058] viii. 약제 화합물;
- [0059] ix. 개인 위생 및 미용 조제 화합물 및 그의 성분;
- [0060] x. 가정용 화학제품 및 그 성분; 및
- [0061] xi. 농약 및 그 성분.
- [0062] 관심 대상의 화학종은 순수한 (neat) 형태 또는 용액 또는 조제물의 성분으로서 연구될 수 있다. 소정의 실시양태에서, 다수의 광감체는 각각 상이한 농도로 존재할 수 있다. 변화에 참여하도록 제공되는 광감체의 화학적 성질에 기초하여, 광-유도된 변화 또는 분해의 상이한 모드가 계 내에서 일어날 수 있다. 완전한 식품계의 경우, 지방, 산소, 및 광감성 영양소의 조합이 제공되어 다수의 광감체 및 광 노출시 관찰되는 연합된 화학종들 사이의 상호작용을 가능하게 할 수 있다. 타겟 연구 및 초점화된 연구 및 분석 용이성을 가능하게 하기 위하여, 단지 하나 또는 수 개의 성분들이 포함된 경우들에 모델계가 적용되어, 보다 적은 수의 성분에 대한 효과가 분리되도록 할 수 있다. 모델계 내에서, 상이한 메커니즘을 통하여 광과 상호작용하는 개체의 조합은, 완전한 식품계 연구의 복잡성 없이 단일 실험을 통하여 광 보호 성능의 다차원적 평가를 가능하게 한다. 단일 산소를 포함하는 경로를 통하여 광과 상호작용하는 개체는 광감체들의 한 부류를 나타낸다. 그러한 리스트는 Min 등 (Min, D. B. and Boff, J. M.; Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Foods (식품 내 단일 산소의 화학 및 반응). CRFSFS. 2002, 1, 58-72.)에 의하여 개시되어 있다. 그들 자신이 광감체인 기타 개체들 (예로서, 리보플라빈)은 광 보호 성능에 대한 상이한 학습을 가능하게 할 수 있다. 또다른 실시양태에서, 개체들의 조합은 그 개체들에 일어나는 변화의 속도에 영향을 주는데 사용될 수 있으며, 예로서 산화방지제의 포함이 효과를 지연시킬 수 있는 한편, 광감체의 포함은 효과를 가속화할 수 있다. 따라서, 소정의 실시양태에서, 단일 광감체는 샘플 셀 내에 존재할 수 있으며, 한편 다른 실시양태에서는 적어도 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 이상의 광감체가 동시에 존재 및/또는 연구될 수 있다. 특정 실시양태에서, 존재 및/

또는 연구되는 광감체는 각 하기 부류 i 내지 xi 중 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 또는 11 모두로부터의 하나 이상의 광감체를 포함한다:

- [0063] i. 천연 및 합성 식품 첨가제, 염료, 및 안료 (예로서, 커큐민, 에리트로신);
- [0064] ii. 엽록소 (모든 변형체);
- [0065] iii. 미오글로빈, 옥시미오글로빈, 및 기타 헴단백질;
- [0066] iv. 수용성 및 지용성 필수 영양소, 무기질 및 비타민 (예로서, 리보플라빈, 비타민 A, 비타민 D);
- [0067] v. 지방산, 특히 다중불포화 지방산 함유 식품 성분;
- [0068] vi. 오일 (예로서, 대두유);
- [0069] vii. 단백질 (예로서, 트립토판, 히스티딘, 타이로신, 메티오닌, 시스테인 등의 아미노산으로부터 유도된 단백질);
- [0070] viii. 약제 화합물;
- [0071] ix. 개인 위생 및 미용 조제 화합물 및 그의 성분;
- [0072] x. 가정용 화학제품 및 그 성분; 및
- [0073] xi. 농약 및 그 성분.
- [0074] 특정 실시양태에서, 연구된 광감체는 부류 i 및 ii, 부류 i 및 iii, 부류 i 및 iv, 부류 i 및 v, 부류 i 및 vi, 부류 i 및 vii, 부류 i 및 viii, 부류 i 및 ix, 부류 i 및 x, 부류 i 및 xi, 부류 ii 및 iii, 부류 ii 및 iv, 부류 ii 및 v, 부류 ii 및 vi, 부류 ii 및 vii, 부류 ii 및 viii, 부류 ii 및 ix, 부류 ii 및 x, 부류 ii 및 xi, 부류 iii 및 iv, 부류 iii 및 v, 부류 iii 및 vi, 부류 iii 및 vii, 부류 iii 및 viii, 부류 iii 및 ix, 부류 iii 및 x, 부류 iii 및 xi, 부류 iv 및 v, 부류 iv 및 vi, 부류 iv 및 vii, 부류 iv 및 viii, 부류 iv 및 ix, 부류 iv 및 x, 부류 iv 및 xi, 부류 v 및 vi, 부류 v 및 vii, 부류 v 및 viii, 부류 v 및 ix, 부류 v 및 x, 부류 v 및 xi, 부류 vi 및 vii, 부류 vi 및 viii, 부류 vi 및 ix, 부류 vi 및 x, 부류 vi 및 xi, 부류 vii 및 viii, 부류 vii 및 ix, 부류 vii 및 x, 부류 vii 및 xi, 부류 viii 및 ix, 부류 viii 및 x, 부류 viii 및 xi, 부류 ix 및 x, 부류 ix 및 xi, 부류 x 및 xi, 또는 이의 임의의 조합으로부터의 하나 이상의 광감체를 포함한다.
- [0076] 각 광감체는 예로서 0.0000001 중량% 내지 100 중량%의 농도로 존재할 수 있다. 소정의 실시양태에서, 광감체는 적어도 약 0.0000001 중량%, 0.000001 중량%, 0.00001 중량%, 0.0001 중량%, 0.001 중량%, 0.01 중량%, 0.01 중량%, 0.1 중량%, 1.0 중량%, 2.0 중량%, 3.0 중량%, 4.0 중량%, 5.0 중량%, 10.0 중량%, 20.0 중량%, 30.0 중량%, 40.0 중량%, 50.0 중량%, 60.0 중량%, 70.0 중량%, 80.0 중량%, 90.0 중량%, 95.0 중량%, 99.0 중량%, 또는 100.0 중량%의 농도로 존재한다. 소정의 실시양태에서, 광감체는 약 100.0 중량%, 99.0 중량%, 95.0 중량%, 90.0 중량%, 80.0 중량%, 70.0 중량%, 60.0 중량%, 50.0 중량%, 40.0 중량%, 30.0 중량%, 20.0 중량%, 10.0 중량%, 5.0 중량%, 4.0 중량%, 3.0 중량%, 2.0 중량%, 1.0 중량%, 0.1 중량%, 0.01 중량%, 0.001 중량%, 0.0001 중량%, 0.00001 중량%, 0.000001 중량%, 또는 0.0000001 중량% 미만의 농도로 존재한다. 농도는 평가 및 실질적인 적용 및 이용 동안 그의 전형적인 농도 하에서의 화학종에 따라 달라진다.
- [0077] 샘플 셀 및 그 안에 담긴 샘플을 시험에 적절한 온도, 예로서 약 -20℃ 내지 약 100℃의 온도로 하였다. 광원에 의해 생성된 광, 바람직한 강도 (예로서, 규정된 모니터링 위치에서 측정시, 0.01-5 W/cm²) 및 파장 (예로서, 290-1000 nm)에서 선택적으로 콜리메이트되고, 여과되고, 초점화되고 및/또는 크기화된 (sized) 광은 그 후 시험 재료에 부딪히도록 만들어진다. 시험 재료를 통과한 광은 차례로 샘플 셀 (44) 및 그 안에 담긴 샘플에 부딪힌다.
- [0078] 샘플 셀 (44) 내의 하나 이상의 개체는 광감성이기 때문에, 그에 부딪히는 광은, 샘플 셀 (44) 내에 담긴 채로 샘플을 측정하거나 또는 외적 방법에 의한 측정을 위해 시험 분취액을 제거함에 의해, 바람직한 간격으로 정량화될 수 있는 일정 수준의 변화를 일으킬 것이다. 광-유도된 변화 또는 분해의 양을 결정하는데 적합한 분석 방법에는 HPLC (고성능 액체 크로마토그래피), GC (기체 크로마토그래피), IR (적외선) 분광법, NMR (핵 자기 공명) 분광법, UV-VIS (자외선, 가시광선) 분광법, 비색법, 다른 기술과 결합된 MS (질량 분석법) (예로서, GC-MS 및 LC-MS), 형광 분석법, 이온 크로마토그래피, 박층 크로마토그래피 (TLC), 분석적 습식 화학법, 및/또는

전기화학 분석 (예로서, 폴라로그래피, 전압전류법)이 포함된다. 특정 실시양태에서, 측정 방법은 샘플 셀 (44)로부터 시험 분취물의 제거를 포함하는 것에 기초한 HPLC이다. 또다른 실시양태에서, 측정 방법은 샘플 셀 (44) 내에 담긴 채로 샘플 분석이 수행되는 경우에 기초한 UV-VIS 분광법이다. 실험은 원하는 간격으로 측정을 수행하면서, 원하는 시간 길이 동안 계속된다. 가동 시간은 광감체의 성질, 환경 조건 (예로서, 온도 및 가스 변경), 및 그의 관련된 변화 속도의 분석 연구의 함수이다. 소정의 실시양태에서, 실험 가동 시간은 12 시간 미만, 11 시간 미만, 10 시간 미만, 9 시간 미만, 8 시간 미만, 7 시간 미만, 6 시간 미만, 5 시간 미만, 4 시간 미만, 3 시간 미만, 2 시간 미만, 1시간 미만, 45 분 미만, 또는 30 분 미만이다.

[0079] 샘플링 간격은 최소 두 개의 데이터 지점을 획득하도록 선택되어야 한다. 특정 실시양태에서, 샘플링 간격은 적어도 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 또는 50 데이터 지점을 획득하도록 선택된다. 소정 실시양태에서, 데이터 지점은 기대되는 샘플 반응 동력학에 기초하여 분포된다. 선택된 간격은 따라서 광감체의 변화 속도에 따라 달라질 것이다. 소정의 실시양태에서, 샘플은 주사기 펌프 또는 기타 적합한 장치를 통하여 자동적으로 추출되고, 분석을 위해 바이알 또는 분석 장비에 직접적으로 전달된다.

[0080] 일단 2 회 이상의 측정이 실험 가동을 위해 수행되면, 광감성 분자(들) 또는 유도체 생성물(들)의 변화를 추적하는 결과의 데이터 지점은 광보호성 성능값을 시험 재료에 지정하는데 사용될 수 있다. 그러한 광보호 값은 예로서, 시험되는 광감체의 광-유도된 변화 또는 분해에 대한 유사-1차 속도 상수를 포함할 수 있으며, 이는 적합한 수학적 변환을 거쳐서 광 보호 인자 (LPF)로 전환될 수 있다. 예로서, LPF는 예로서 $\ln(2)$ 를 수득된 유사-1차 속도 상수로 나눔으로써 유사 1차 반응 동력학에 대하여 계산되는, 광감체의 반감기로서 정의될 수 있다. 나아가, 실험 가동의 변수들, 예로서 광 스펙트럼, 광 강도, 광 초점, 광 노출 기간, 샘플 온도, 샘플 균질성, 및 샘플 분위기 조건을 조절함으로써, 결과가 충분한 정확성 및 정밀성으로 수득되어 품질 런-투-런(run-to-run) 비교가 만들어지는 것을 가능하게 한다.

[0081] 소정의 기타 실시양태에서, 하나 이상의 알려진 정량적 또는 정성적 성질을 갖는 많은 시험 재료가 평가될 수 있고, 광보호성 성능값이 그러한 각 시험 재료에 지정될 수 있다. 알려진 정량적 또는 정성적 성질은 예로서, 불투명화제 (예로서, TiO_2)의 알려진 농도 또는 알려진 반사율 또는 불투명도 값 (예로서, TAPPI 불투명도 값)일 수 있다. 소정의 예에서, 예측 모델에 사용되는 알려진 정량적 또는 정성적 성질 또는 성질들은 하기 중 하나 이상을 포함한다: 백색도 지수 ASTM E313; 휘도 지수 ASTM D985; CIE $L^*a^*b^*$ 3자극값 데이터 ASTM 명칭 E313 -10, D2244, E 1347, E1349, E1477, E2214, E284, E308, E805, E991, E1331, E275, D2616, D2745, D3134, D3964, D4877, D6290; DuPont 외관 분석기 데이터; 종이 및 판지 확산 휘도 (d/0) ASTM D2470; 플라스틱에 대한 탁도 표준 시험 ASTM D1003; 휘도, 방향성 (TAPPI) (T452); 휘도, 방향성; 휘도, 확산성 (T525); 색상이 있는 휘도 (확산성 (Micro TB1C) 또는 방향성/ TAPPI(MicroS-5)); 인쇄 & 계산된 TAPPI 불투명성, 산란 & 흡광 계수, 시트 휘도 (T519); 방향성/TAPPI 불투명도, 산란 계수, 흡광 계수 (T425); T/다인 Micro TB-1C: 확산 휘도, 불투명도, 색상, 색상 차이, ASTM 지수, & 3자극; T/다인 Micro S-5 BOC:Dir/TAPPI 휘도, 불투명도, 색상, 색상 차이, ASTM 지수, & 3자극; 색상, 헌터 또는 CIE $L^*A^*B^*$ (상태 방향성 또는 확산성 값), 불투명화제 조성물(들), 및/또는 불투명화제(들) 부하. 재료의 한 부류에 대하여 상관 거동이 관찰 및 모델화되는 경우, 그 모델은 상기 부류 내의 재료에 대해, 알려진 광보호성 성능 값에 기초하여 상기 재료의 알려지지 않은 정성적 또는 정량적 성질을 예측하기 위해, 또는 재료의 알려진 정성적 또는 정량적 성질에 기초하여 그들의 알려지지 않은 광보호성 성능 값을 예측하기 위해 사용될 수 있다. 예로서, 알려진 TAPPI 불투명도 값 및/또는 알려진 TiO_2 농도를 갖는 몇몇 시험 재료는 본 명세서에 개시된 장치 및 방법, 그리고 각각에 지정된 광보호성 성능 값을 이용하여 평가될 수 있을 것이다. 이들 재료의 광보호성 성능 값 및 TAPPI 불투명도 또는 TiO_2 농도 값은 차례로, 그의 TAPPI 불투명도 및/또는 TiO_2 농도에 기초하여 재료의 광보호성 성능 값을 예측하는 예측적 또는 예측적 모델을 생성하는데 사용될 수 있다. 이 예측적 또는 모델은 그 후 알려진 TAPPI 불투명도 또는 TiO_2 함량을 갖는 동일한 부류의 시험되지 않은 재료의 광보호성 성능 값을 예측하는데 사용될 수 있다.

[0082] 실시예

[0083] 실시예 1.

[0084] ANOVA 게이지 반복성 및 재현성 (Gage Repeatability and Reproducibility) (R&R) 측정 시스템 분석 방법론은 측정 시스템 능력을 이해하기 위하여 분산분석 랜덤 이펙트 (ANOVA random effect) 모델을 이용한다. 게이지 R&R 연구에서, 측정 시스템에 의한 측정에서 관찰된 변산도(variability)의 양은 관찰된 총 변산도에 비교된다. 게

이지 R&R 연구 방법론이, 본 명세서에 개시된 방법을 이용한 도 1의 장치의 반복성과 재현성을 평가하는데 적용되었다. 이 연구는 Minitab 소프트웨어를 이용하여 설계 및 분석되었다.

[0085] 관련된 게이지 R&R 연구는 5 개 필름 샘플 각각, 또는 일부의 평가를, 2 개의 상이한 측정자에 의하여, 반복한다. 이들 20개의 별개의 실험은 측정자 내에서 랜덤 순서로 수행되었다.

[0086] 이러한 게이지 R&R 연구에서, 하기 방법 조건은 고정되었다:

[0087] • 광감제: pH 6.4의 수성 인산염 완충용액 중에 30.5 ± 1.5 mg/L의 타겟 농도로 용해된 리보플라빈

[0088] • 온도: $4 \pm 1^\circ\text{C}$

[0089] • 분위기: 공기

[0090] • 조명전력 밀도: 0.375 ± 0.005 W/cm², 이는 광 경로 (33)을 따라, 서터 (26)로부터 6인치, 및 조리개 (28)로부터 4 인치에 위치한 홀더 (31) 모니터링 위치에서 측정된 바와 같다.

[0091] • 샘플링 시간: 0, 10, 40, 80, 120, 160, 및 200 분의 광 노출 후 인출된 샘플

[0092] • 광감제 분석 방법: 제거된 샘플의 분취액의 그의 리보플라빈 농도에 대한 HPLC 분석

[0093] 본 연구에 사용된 시험 재료는, 대략 48 μm 두께의 캐스트 필름 압출에 의하여 제조된 이산화티타늄 착색된 (pigmented) 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 필름으로 이루어졌다. 큰 필름 샘플로부터 약 6 cm \times 13 cm의 필름 건본을 연구를 위해 잘라내었다. 각 건본을 단지 1회의 광 노출로 평가하였다. 평가 후, 평균 값이 보고되는 TAPPI 불투명도 및 필름 두께의 반복 측정을 포함하는 추가의 측정을 위해 각 건본을 치워 보관해두었다.

[0094] 각 가동의 생산량은 리보플라빈 분해의 유사-1차 속도 상수였다. 주변 분위기 하에서 묶은 수용액 중 리보플라빈의 분해 (즉, 용액 중 용해된 기체로서 반응에 이용가능한 과량의 O₂)는, 상기 용액이 UV 또는 가시광에 노출될 때까지 유사-1차 속도 동력학을 따르는 것으로 나타났다 (예로서, Ahmad, I.; Fasihullah, Q.; Noor, A.; Ansari, I. A.; Ali, Q. Nawab Manzar, International Journal of Pharmaceutics (2004), 280(1-2), 199-208). 더욱 구체적으로, 상기 용액에 입사하는 광의 에너지 분포가 일정하게 유지되는 동안의 조건 하에서, 상기 분해는 하기 적분 속도식에 의해 설명될 수 있다:

[0095] 그러므로,

[0096] [수학식 1]

[0097] $\text{Ln}[\text{리보플라빈}]_t = (-k' \times t) + \text{Ln}[\text{리보플라빈}]_0$

[0098] (여기에서,

[0099] $[\text{리보플라빈}]_t$ = 시간 t에서 리보플라빈 농도

[0100] $[\text{리보플라빈}]_0$ = 광 노출 전 초기 리보플라빈 농도

[0101] t = 광 노출 시간

[0102] k' = 유사-1차 속도 상수

[0103] 그러한 반응 동력학이 관찰된 경우, $\text{Ln}[\text{리보플라빈}]_t$ 대 노출 시간의 그래프는 직선, 바람직한 유사-1차 속도 상수인 경사를 나타낸다. 이 작업을 위하여, 속도 상수 그래프를 Minitab 소프트웨어를 이용하여 구축하였으며, 원하는 경사 데이터는 Minitab의 'Fitted Line Plot' 분석 툴을 이용하여 추출하였다. 선형 회귀 분석으로부터 유도된 선형 피트(fit)의 질을 나타내는 상관 계수 (R²) 값들은 모두 98.5% 이상이었으며, 이는 데이터가 선형 모델에 뛰어난 일치를 나타내는 것이다. 이들 데이터의 샘플은 도 5에 나타내었으며, 이와같이 생성된 그래프들 각각으로부터 감소된 (reduced) 데이터의 완전한 세트를 표 1에 나타내었다.

표 1

게이지 R&R 데이터

| 가동 순서 | 시험 재료 | 측정자 | 속도 상수 (분 ⁻¹) | 평균 TAPPI 불투명도 (%) | 평균 필름 두께 (인치) |
|----------|----------|-----|-----------------------------|----------------------|------------------|
| 1 | O1 | 1 | 0.0180 | 28.04 | 0.00188 |
| 2 | O4 | 1 | 0.0029 | 66.47 | 0.00185 |
| 3 | O5 | 1 | 0.0018 | 78.82 | 0.00189 |
| 4 | O2 | 1 | 0.0087 | 39.87 | 0.00186 |
| 5 | O3 | 1 | 0.0047 | 52.88 | 0.00183 |
| 6 | O1 | 2 | 0.0195 | 28.17 | 0.00184 |
| 7 | O5 | 2 | 0.0016 | 78.71 | 0.00204 |
| 8 | O4 | 2 | 0.0029 | 66.28 | 0.00190 |
| 9 | O3 | 2 | 0.0045 | 52.17 | 0.00188 |
| 10 | O2 | 2 | 0.0084 | 39.88 | 0.00190 |
| 11 | O1 | 1 | 0.0199 | 28.22 | 0.00188 |
| 12 | O5 | 1 | 0.0020 | 79.11 | 0.00196 |
| 13 | O4 | 1 | 0.0035 | 65.55 | 0.00184 |
| 14 | O2 | 1 | 0.0098 | 39.20 | 0.00183 |
| 15 | O3 | 1 | 0.0047 | 53.10 | 0.00193 |
| 16 | O1 | 2 | 0.0196 | 28.42 | 0.00189 |
| 17 | O3 | 2 | 0.0050 | 52.77 | 0.00190 |
| 18 | O5 | 2 | 0.0019 | 79.20 | 0.00193 |
| 19 | O4 | 2 | 0.0031 | 66.02 | 0.00193 |
| 20 | O2 | 2 | 0.0084 | 40.08 | 0.00191 |

[0104]

[0105] 표 1에 제시된 데이터에 대하여, 게이지 R&R ANOVA 분석을 수행하였다. 분석 산출값을 표 2에 나타내었다. 이 분석은 0.58%의 총 기여도 (contribution) 및 7.6%의 총 연구 변산도는, 고유한 (그리고 설계에 의한) 부품-대-부품 변동 (part-to-part variation)으로 인해, 나머지를 이용한 측정 시스템에 기인할 수 있다. 데이터 해석에 대해 95% 신뢰도 수준으로, 측정자-대-측정자 차이나 측정자-부품 (operator-part) 상호작용도 이 연구에서는 관찰되지 않았다 (측정자 ANOVA 'p' 값 = 0.661, 측정자-부품 상호작용 포함됨; 측정자 * 부품 ANOVA 'p' 값 = 0.445). 따라서, 이 연구는 측정 시스템이 재현성 및 반복성 데이터를 생산할 수 있음을 증명하였다.

표 2

게이지 R&R 연구의 ANOVA 분석의 Minitab 분석 산출값

| 기여% | | |
|------------------------|-----------|-------------|
| 공급원 | VarComp | (VarComp 중) |
| 총 게이지 R&R | 0.0000003 | 0.58 |
| 반복성 | 0.0000003 | 0.58 |
| 재현성 | 0.0000000 | 0.00 |
| 측정자 | 0.0000000 | 0.00 |
| 부품-대-부품 (Part-to-Part) | 0.0000496 | 99.42 |
| 총 변동 | 0.0000499 | 100.00 |

| | 연구 변동 (Study Var) | 연구 변동% (%Study Var) | |
|-----------|----------------------|------------------------|--------|
| 공급원 | StdDev (SD) | (6 * SD) | (%SV) |
| 총 게이지 R&R | 0.0005382 | 0.0032292 | 7.62 |
| 반복성 | 0.0005382 | 0.0032292 | 7.62 |
| 재현성 | 0.0000000 | 0.0000000 | 0.00 |
| 측정자 | 0.0000000 | 0.0000000 | 0.00 |
| 부품-대-부품 | 0.0070455 | 0.0422727 | 99.71 |
| 총 변동 | 0.0070660 | 0.0423959 | 100.00 |

별개의 (distinct) 카테고리의 수= 18

[0106]

[0107]

따라서 게이지 R&R 결과들은 이 측정 시스템은 적절한 질의 리보플라빈 분해 속도 상수 데이터를 산출할 것임을 나타낸다. 이러한 결론은, 이 Gage R&R 연구에서 사용된 노출 조건으로부터 떨어진 적당한 편차를 포함하는 다른 리보플라빈 기반의 노출 연구로 타당하게 연장될 수 있다. 이러한 편차의 예들은 하기에 대한 변경을 포함한다: 광 약화 (attenuating) 시험 재료에 입사하는 조명 전력 밀도 및/또는 분광학적 분포, 리보플라빈 용액 온도, 초기 리보플라빈 용액 농도 및 시험 재료 조성물. 추가적인 확장은 유사-1차 광-유도된 변화 또는 분해 속도 동력학을 나타낼 수 있거나 또는 나타내지 않을 수 있고, 물에 용해될 수 있거나 또는 용해되지 않을 수 있는 다른 (즉, 리보플라빈이 아닌) 감광체를 포함한다.

[0108]

실시예 2.

[0109]

실시예 1로부터의 속도 상수 데이터를 필름 건본의 추가적인 특징화와 함께 분석하였다. 표 1의 속도 상수 데이터는 피트된 (fitted) 데이터 모델과 함께 도 6에 그래프화하였다. 이 데이터 모델은 TAPPI 불투명도의 함수로서 광보호성 모델을 산출하기 위하여 데이터 지점들에 피트되었다.

[0110]

이 그래프 및 모델은, 본 연구에서 이용된 이산화티타늄 부하된 LDPE 필름의 광 보호 성능 (즉, 광-유도된 분해로부터 리보플라빈을 보호하는 능)이, 상기 필름의 TAPPI 불투명도 값에 실제로 연결될 수 있는, 지수법칙 모델 (power law model)에 의해 잘 설명되는 관계임을 증명하였다. 이는 이러한 재료의 유형의 경우, TAPPI 불투명도가 광 보호 성능을 예측하는데 사용될 수 있음을 증명한다. 이 방법은 다른 재료에 적용될 수 있을 것이다.

[0111]

이들 데이터 유형은 차례로 본 발명의 방법에 사용되어, 알려진 TAPPI 불투명도를 갖는 상이한 상대 양에서, 동일하거나 또는 필적하는 이산화티타늄 및 LDPE 재료로 구성되는 시험 재료에 대한 광 보호 성능을 자신있게 예측할 수 있다.

[0112]

실시예 3.

[0113]

평가된 샘플이 동일한 이산화티타늄 착색된 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 병 (1.8 중량% 이산화티타늄, 1380 μm 벽 두께, 97.9% TAPPI 불투명도)으로부터 유래된 2 조각 (각각 2회 평가)이었고, HPLC 분석을 0, 10, 25, 50, 75, 100, 및 125 분의 광 노출 후에 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같은 동일한 방법 조건을 사용하였다. 선형 회귀 분석으로부터 수득된 R^2 값은 모두 98.5% 이상이었고, 리보플라빈 분해에 대한 평균 유사-1차

속도 상수는 0.000691 분^{-1} 으로 나타났다.

[0114] 실시예 4.

[0115] 평가된 샘플이 이산화티타늄 착색된 저밀도 폴리에틸렌 필름 (1.0 중량% 이산화티타늄, $47 \mu\text{m}$ 두께, 39% TAPPI 불투명도)의 동일 조각으로부터 유래된 4 개의 견본 (각각 1회 평가)으로 이루어졌고, 견본 중 2개는 $14 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 평가한 것을 제외하고, 실시예 3에서와 같은 동일한 방법 조건을 사용하였다. 선형 회귀 분석으로부터 수득된 R^2 값은 모두 99.3% 이상이었고, 4°C 및 14°C 평균 유사-1차 속도 상수는 각각 0.0112 분^{-1} 및 0.0154 분^{-1} 인 것으로 나타나, 아레니우스(Arrhenius) 식에 의해 주어진 이론적 예측과 일관된 리보플라빈 분해 동력학에 대한 온도 민감성을 나타내었다.

[0116] 실시예 5.

[0117] 평가된 샘플이 이산화티타늄 착색된 저밀도 폴리에틸렌 필름 (1.0 중량% 이산화티타늄, $47 \mu\text{m}$ 두께, 40% TAPPI 불투명도)의 동일 조각으로부터 유래된 4 개의 필름 견본 (각각 1회 평가)으로 이루어졌고, 견본 중 2개는 UV 광 필터 약화된 광선 (본질적으로 385 nm 이하에서 완전 파장 컷오프)을 이용하여 평가되고, 상기 광선은 0.287 W/cm^2 의 조명전력 밀도를 갖는다는 것을 제외하고는, 실시예 3에서와 같은 동일한 방법 조건을 사용하였다. 선형 회귀분석으로부터 수득된 R^2 값은 모두 99.3% 이상이었고, 광선 내에 UV 광 약화 필터와 함께 또는 없이 평균 유사-1차 속도 상수는 각각 0.0062 분^{-1} 및 0.0112 분^{-1} 인 것으로 나타났으며, 이는 UV 광 존재에 대한 리보플라빈 분해 동력학의 민감도를 나타내었다.

[0118] 실시예 6.

[0119] 평가된 샘플이 이산화티타늄 착색된 저밀도 폴리에틸렌 필름 (1.0 중량% 이산화티타늄, $47 \mu\text{m}$ 두께, 40% TAPPI 불투명도)의 동일 조각으로부터 유래된 4 개의 필름 견본 (각각 1회 평가)으로 이루어졌고, 상기 견본 중 2개는 감소된 조명전력 밀도 0.201 W/cm^2 를 이용하여 평가된 것을 제외하고는, 실시예 3에서와 같은 동일한 방법 조건을 사용하였다. 선형 회귀분석으로부터 수득된 R^2 값은 모두 99.3% 이상이었고, 조명전력 밀도 0.375 W/cm^2 및 0.201 W/cm^2 에 대한 평균 유사-1차 속도 상수는 각각 0.0112 분^{-1} 및 0.0045 분^{-1} 인 것으로 나타났으며, 이는 조명전력 밀도에 대한 리보플라빈 분해 동력학의 민감도를 나타내었다.

[0120] 실시예 7.

[0121] 평가된 샘플이 이산화티타늄 착색된 저밀도 폴리에틸렌 필름 (2.0 중량% 이산화티타늄, $50 \mu\text{m}$ 두께, 53% TAPPI 불투명도)의 동일한 조각으로부터 유도된 4 개의 필름 견본 (각각 1회 평가)으로 이루어졌고, 견본 중 2 개는 이산화탄소 분위기 하에서 평가된 것을 제외하고, 실시예 3에서와 같은 동일한 방법 조건을 사용하였다 (15분의 CO_2 스파징(sparging) 후 시험 용액 중 $< 0.2 \text{ ppm}$ 의 산소; 시험 용액 중 산소 수준은 Ocean Optics [Dunedin, Florida 소재]의 NeoFox 산소 센서를 이용하여 측정하였다). 선형 회귀분석으로부터 수득된 R^2 값은 모두 98.4% 이상이었다. 공기 분위기 및 이산화탄소 분위기 평균 유사-1차 속도 상수는 각각 0.0057 분^{-1} 및 0.0172 분^{-1} 으로 나타났으며, 이는 샘플 셀 내에 존재하는 분위기에 대한 리보플라빈의 광 유도된 분해 동력학의 민감도를 나타내었다.

[0122] 실시예 8.

[0123] 평가된 샘플이 이산화티타늄 착색된 저밀도 폴리에틸렌 필름 (2.0 중량% 이산화티타늄, $47 \mu\text{m}$ 두께, 53% TAPPI 불투명도)의 동일한 조각으로부터 유도된 2개의 필름 견본 (각각 1회 평가)으로 이루어졌고, 초기 리보플라빈 농도는 15 mg/L 였으며, 광 강도는 필름 견본 위치에서 0.600 W/cm^2 였고, 샘플 세포 용액의 HPLC 분석은 광 노출 실험 기간 동안 상기 용액 내에 삽입된 섬유 딥 프로브 (dip probe) (모델# FDP-200-0.22-1.5-S; B&W Tek, Inc., Newark, Delaware)를 이용하여, 현장(in-situ) UV-VIS 분광 분석 (447 nm 에서의 리보플라빈 흡광 데이터는 60분 동안 매 분 캡처함)으로 대체된 것을 제외하고, 실시예 3에서와 같은 동일한 방법 조건을 사용하였다. 속도 상수 데이터는, 수학적 1에서 농도 값 대신 흡광도 값으로 치환하여, 실시예 1에 나타난 것과 같이 계산하였다. 선형 회귀분석으로부터 수득된 R^2 값은 모두 99.7% 이상이었다. 0.0050 분^{-1} 의 평균 유사-1차 속도 상수가, 광 노출된 광감체에 대한 분해 속도 데이터의 생성이 샘플 셀로부터 재료를 제거할 필요 없이 수득될 수 있음을 나타냄을 발견하였다.

[0124] 실시예 9.

[0125] 실시예 2의 광보호성 모델을 구축하는데 사용된 동일한 부류의 재료 내에서 알려진 TAPPI 불투명도의 시험되지 않은 재료의 광 보호 성능 (도 6)은 상기 모델을 이용하여 예측되었다. 시험되지 않은 재료의 TAPPI 불투명도는 35.95%로 측정되었다. 모델은 k' 값을 0.0112 분⁻¹으로 예측하였다. 시험되지 않은 재료의 k' 값은, 0, 10, 25, 50, 75, 100, 및 125분의 광 노출 후 수행된 HPLC 분석을 이용한 실시예 1의 방법을 이용하여, 0.0111 분⁻¹인 것으로 측정되었다. 이들 결과는, 광보호성 모델이 TAPPI 불투명도를 기준으로 광 보호 성능의 예측에 유용함을 증명하였다.

[0126] 실시예 10.

[0127] TAPPI 불투명도 값으로 구분되는 (그의 이산화티타늄 부하를 조절함으로써 달성), 각 3 개의 사출 성형된 안료 성 이산화티타늄 충전된, 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 병 (병 크기: 7.16" 높이 × 3.29" 폭 × 2.1" 깊이; 총 병 내부 부피: 528 mL)을 각각 잘라내어, 병 하나 당 하나의 평평한, 직사각형 형태의 플라스크를 생성하였다(플라스크 크기: ~10.9 cm 길이 × ~6.4 cm 폭 × ~1232 마이크론 두께). 착색되지 않은 것을 제외하고 처음 3개와 동일한 크기 및 조성의 제 4의 병을 유사하게 잘라내고, 결과의 플라스크를 그 후 한 면 상에 얇은 (~15 마이크론) 시트의 알루미늄 호일로 완전히 덮었다. X, Y, Z 및 F 로 코딩된 (마지막 코드는 호일로 싸여진, 착색되지 않은 플라스크를 나타냄) 4개의 플라스크를, HPLC 분석을 위한 샘플을 0, 10, 25, 50, 75, 100 및 125 분의 광 노출에 인출하고, 사용된 조명전력 밀도는 $0.425 \pm 0.005 \text{ W/cm}^2$ 였음을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 방법 조건을 이용하여 그의 광 보호 성능에 대하여 2회 중복하여 평가하였다. 각 플라스크에 대하여 수득된 리보플라빈 분해에 대한 평균 유사-1차 속도 상수 (k') 값을 표 3에 나타내었다.

표 3

평균 유사-1차 속도 상수 (k') 값

| 플라스크 코드 (Plaque Code) | TAPPI 불투명도 (%) | k' (일 ⁻¹) |
|-----------------------|----------------|-------------------------|
| X | 81.4 | 3.19 |
| Y | 92.4 | 1.70 |
| Z | 99.2 | 0.60 |
| F | 99.7 | 0.28 |

[0128]

[0129] 실시예 11.

[0130] 실시예 10에서 절단된 플라스크로서 연구된 4 개와 동일한 크기 및 조성의 다수의 온전한 병을 표백제 수용액으로 살균하고 (100 ppm 염소), 탈이온수/증류수로 철저히 행구고 물을 뺐다. 유제품, 특히 2% 우유 및 오메가-3 지방산으로 강화된 2% 우유를, 광 노출을 회피하도록 노력하면서 표준 음료 가공 직후 상기 병 안으로 개별적으로 포장하였다. 충전된 병을 그 후 살균된 뚜껑으로 밀봉시켰다. 완전한 알루미늄 호일 랩을 그 후 충전된, 착색되지 않은 각각의 HDPE 병에 적용하였다. 충전된 병의 코딩은 실시예 10에서 사용된 것을 반영하였다. 이 확성은 8 개의 별개의 샘플 병 군을 산출하였으며, 각 하나의 군은 상이한 병 코드/유제품 조합을 나타내었다 (4 개의 상이한 병 코드 × 2 개의 상이한 유제품). 상기 군을 그 후, 5주 동안, 소매유통 저장 노출 연구를 위해, 동시에 그리고 임의로, 한 사람이 걸어들어갈만한 크기의 (walk-in), 조명 및 냉각된 낙농 케이스 (Friedrich Floating Air 음료 케이스, Model # 60-10-1056, San Antonio, TX) 안에 넣었다. 상기 연구 동안, 광 강도 (3 개의 다른 내부 위치에서 샘플링됨) 및 상기 케이스 내 온도는 각각 $1122 \pm 439 \text{ lux}$ 및 2.7 ± 0.8 °C인 것으로 밝혀졌다. 샘플링 위치에 따라, 케이스 내부에서의 광 강도는 낮게는 355 lux에서 높게는 1942 lux의 범위였다. 예정된 시기에, 8 개 샘플병 군으로부터 각각 2 개의 병을 임의로 선택하여 낙농 케이스에서 꺼내었다. 상기 병의 내용물을 리보플라빈 농도에 대하여 그 후 분광형광계 (Shimadzo Scientific Instrument, Inc., Columbia, MD) 내에서 Association of Analytical Communities (AOAC) 방법 960.65의 변형에 따라 3중으로 분석하였다 (Webster, JB, Duncan, SE, Marcy, JE, O'Keefe, SF. 2009. Controlling light oxidation flavor in milk by blocking riboflavin excitation wavelengths by interference (간섭에 의해 리보플라빈 여기 과정을 차단함으로써 우유에서의 광 산화 풍미 제어). J. Food Sci. 74:390-398.; Bradley, RL. 2000. Dairy Products. In: William Horwitz W, editor.

[0131] Official Methods of Analysis of AOAC Intl.(AOAC Intl.의 공식 분석 방법). Vol. II. 17th ed.

[0132] Gaithersburg, Md.: AOAC Int. 1-83. 참조). 수득된 리보플라빈 농도 대 광 노출 시간 데이터를 표 4에 보

고하였다.

표 4

낙농 케이스 저장에서 유제품의 리보플라빈 농도

| 보관 일수 | 유제품 | 병 코드 | 리보플라빈 농도 (ug/mL) |
|----------|-------|---------|---------------------|
| 0 | 2% 우유 | F | 23.92 |
| 0 | 2% 우유 | F | 24.51 |
| 1 | 2% 우유 | F | 23.72 |
| 1 | 2% 우유 | F | 23.62 |
| 3 | 2% 우유 | F | 24.00 |
| 3 | 2% 우유 | F | 25.20 |
| 8 | 2% 우유 | F | 24.60 |
| 8 | 2% 우유 | F | 23.60 |
| 15 | 2% 우유 | F | 21.24 |
| 15 | 2% 우유 | F | 22.17 |
| 22 | 2% 우유 | F | 22.83 |
| 22 | 2% 우유 | F | 22.61 |
| 29 | 2% 우유 | F | 23.30 |
| 29 | 2% 우유 | F | 22.91 |
| 36 | 2% 우유 | F | 22.50 |
| 36 | 2% 우유 | F | 21.80 |
| 0 | 2% 우유 | X | 23.92 |
| 0 | 2% 우유 | X | 24.51 |
| 1 | 2% 우유 | X | 23.46 |
| 1 | 2% 우유 | X | 23.57 |
| 3 | 2% 우유 | X | 21.30 |
| 3 | 2% 우유 | X | 21.00 |
| 8 | 2% 우유 | X | 16.80 |
| 8 | 2% 우유 | X | 18.30 |
| 15 | 2% 우유 | X | 15.23 |
| 15 | 2% 우유 | X | 13.85 |
| 22 | 2% 우유 | X | 12.96 |
| 22 | 2% 우유 | X | 13.16 |
| 29 | 2% 우유 | X | 14.28 |
| 29 | 2% 우유 | X | 14.37 |
| 36 | 2% 우유 | X | 5.85 |
| 36 | 2% 우유 | X | 7.58 |
| 0 | 2% 우유 | Y | 23.92 |
| 0 | 2% 우유 | Y | 24.51 |
| 1 | 2% 우유 | Y | 23.44 |
| 1 | 2% 우유 | Y | 23.40 |
| 3 | 2% 우유 | Y | 23.80 |
| 3 | 2% 우유 | Y | 22.50 |
| 8 | 2% 우유 | Y | 20.40 |
| 8 | 2% 우유 | Y | 19.10 |
| 15 | 2% 우유 | Y | 16.75 |
| 15 | 2% 우유 | Y | 20.75 |
| 22 | 2% 우유 | Y | 20.13 |

[0133]

| | | | |
|----|------------------|---|-------|
| 22 | 2% 우유 | Y | 16.07 |
| 29 | 2% 우유 | Y | 16.59 |
| 29 | 2% 우유 | Y | 16.37 |
| 36 | 2% 우유 | Y | 18.02 |
| 36 | 2% 우유 | Y | 18.16 |
| 0 | 2% 우유 | Z | 23.92 |
| 0 | 2% 우유 | Z | 24.51 |
| 1 | 2% 우유 | Z | 23.67 |
| 1 | 2% 우유 | Z | 22.80 |
| 3 | 2% 우유 | Z | 23.20 |
| 3 | 2% 우유 | Z | 24.20 |
| 8 | 2% 우유 | Z | 19.00 |
| 8 | 2% 우유 | Z | 21.30 |
| 15 | 2% 우유 | Z | 20.53 |
| 15 | 2% 우유 | Z | 21.37 |
| 22 | 2% 우유 | Z | 22.55 |
| 22 | 2% 우유 | Z | 22.15 |
| 29 | 2% 우유 | Z | 21.69 |
| 29 | 2% 우유 | Z | 21.27 |
| 36 | 2% 우유 | Z | 13.72 |
| 36 | 2% 우유 | Z | 18.70 |
| 0 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 23.75 |
| 0 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 23.67 |
| 1 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 23.09 |
| 1 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 23.27 |
| 3 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 22.85 |
| 3 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 22.71 |
| 8 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 20.78 |
| 8 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 19.90 |
| 15 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 21.18 |
| 15 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 21.48 |
| 22 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 21.04 |
| 22 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 20.90 |
| 29 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 18.28 |
| 29 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 17.94 |
| 36 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 17.61 |
| 36 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 14.88 |
| 0 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 23.75 |
| 0 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 23.67 |
| 1 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 20.97 |
| 1 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 20.98 |
| 3 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 14.53 |
| 3 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 14.03 |
| 8 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 11.43 |
| 8 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 10.99 |
| 15 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 6.27 |
| 15 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 6.43 |
| 22 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 6.61 |
| 22 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 5.80 |
| 29 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 5.23 |

[0134]

| | | | |
|----|------------------|---|-------|
| 29 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 5.34 |
| 36 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 5.58 |
| 36 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 4.97 |
| 0 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 23.75 |
| 0 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 23.67 |
| 1 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 21.05 |
| 1 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 21.09 |
| 3 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 18.77 |
| 3 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 19.04 |
| 8 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 16.33 |
| 8 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 18.88 |
| 15 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 10.49 |
| 15 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 14.51 |
| 22 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 9.53 |
| 22 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 9.65 |
| 29 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 11.75 |
| 29 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 11.87 |
| 36 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 8.16 |
| 36 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 9.80 |
| 0 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 23.75 |
| 0 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 23.67 |
| 1 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 21.49 |
| 1 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 21.19 |
| 3 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 20.88 |
| 3 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 21.39 |
| 8 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 18.79 |
| 8 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 19.05 |
| 15 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 16.69 |
| 15 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 15.86 |
| 22 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 15.84 |
| 22 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 14.93 |
| 29 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 16.07 |
| 29 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 13.87 |
| 36 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 13.70 |
| 36 | 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 13.85 |

[0135]

[0136]

실시예 1에서 제공된 적분 속도식을 이용하여, 리보플라빈 분해의 유사-1차 속도 상수 (k')는 각 병 코드/우유 조합에 대하여 표 4의 데이터로부터 계산되었다. 선형 회귀 분석으로부터 수득된 R^2 값은 46% 내지 91%의 범위였으며, 이 값은 거의 대부분 유제품 및 분석용 우유 샘플을 제조에 요구되는 단계들의 복잡성으로 인해, 실시예 10의 방법으로부터 수득된 것들보다 현저히 더 낮았다. 결과의 k' 및 R^2 값을 표 5에 제공하였다.

표 5

소매 저장 조건 하에서 유제품에 대한 리보플라빈 k' .

| 유제품 | 병 코드 | k' (일 ⁻¹) | R^2 (%) |
|------------------|------|-------------------------|-----------|
| 2% 우유 | X | 0.0286 | 84.4 |
| 2% 우유 | Y | 0.0095 | 67.4 |
| 2% 우유 | Z | 0.0074 | 46.4 |
| 2% 우유 | F | 0.0024 | 44.7 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | X | 0.0419 | 84.3 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Y | 0.0255 | 84.0 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | Z | 0.0140 | 90.6 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F | 0.0090 | 81.2 |

[0137]

[0138]

현 실시예의 표 5에 나타낸 k' 데이터는 실시예 10의 표 3에 나타난 것들과 비교되었다. 상기 비교에서, 두 유제품 모두 (2% 유제품, $R^2 = 92\%$; 오메가-3가 있는 2% 유제품, $R^2 = 100\%$)에 대한 2벌의 데이터간에 선형 관계가 있음이 드러났다.

[0139]

따라서, 간단한 리보플라빈 수용액을 이용하고, 완료까지 샘플 당 단지 수시간만 걸리는 실시예 10에 기재된 가속화된 광 노출 시험 방법은, 현 실시예에 기재된 훨씬 더 복잡한 광 노출 시험 방법 대신, 실제 저장 조건 (조명 및 냉장된 저장 케이스) 하의 실제 포장 환경 (HDPE 병)에서 유지된 리보플라빈을 함유한 복합 식품계

(우유)의 장기간 (30+ 일) 광 노출 거동을 예측하는데 유리하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0140] 실시예 12.

[0141] 8개의 샘플 병 군 각각에 대하여, 실시예 11에 기재된 장기간 노출 연구 동안 예정된 시기에, 6개의 병을 동시에 임의로 저장 케이스에서 꺼내어, 그 내용물을 합하여 균질한 혼합물을 형성하였다. 대략 3 시간 후, 결과의 8개 혼합물 (4°C 사람이 걸어들어갈만한 크기의 냉장고 내에 유지된 얼음이 채워진 냉각기 내에서 유체 1 온스 부에서 사용시까지 저장됨), 일군의 사람 (개인 평가자들)에게 제공하여 표준 삼각 시험 방법을 이용하여 관능성을 평가하였다 (예로서, ASTM E1885-04, Standard Test Method for Sensory Analysis – Triangle Test (관능 분석 표준 시험방법-삼점 검사법)). 동일한 광 노출 시점에서 두 개의 추가 샘플 병 군으로부터 유래된 혼합물도 평가하였다. 이들 마지막 2 개의 군은, 알루미늄 호일에 싸이지 않은, 착색되지 않은 HDPE 병 (40.7% 평균 TAPPI 불투명도, 병 코드 'C')을 사용한 것을 제외하고, 실시예 11에 기재된 것과 같이 생산 및 저장하였다 (한 군은 2% 유제품과 연합되고, 다른 하나는 오메가-3 지방산으로 강화된 2% 유제품과 연합됨). 표 6은, 관능 평가가 수행된 저장 시간과 함께 각 유제품에 대해 연구된 병 코드쌍 비교(bottle code paired comparison) 및 결과의 관능 평가 반응 데이터 (총 반응 및 정확한 반응)를 제공한다. 표 6에는 또한 본 연구에서 R로 표시한, 관련된 '정확한 반응 비율' 값이 제공되며, 이는 정확한 평가자 반응의 수를 평가자 반응의 총 수로 나누어 계산한 것이다.

표 6

집계된 관능 평가 데이터

| 유제품 | 병 코드쌍 비교 | 저장 시간 (일) | 평가자 반응 | | |
|------------------|-------------|-----------------|----------------|------------------|-------------------|
| | | | 총 횟수 (#) | 정확한 횟수 (#) | 정확한 반응 비율 값, R |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:C | 1 | 25 | 15 | 0.60 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:X | 1 | 25 | 12 | 0.48 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:Y | 1 | 24 | 13 | 0.54 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:Z | 1 | 24 | 17 | 0.71 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:C | 3 | 28 | 18 | 0.64 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:X | 3 | 27 | 10 | 0.37 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:Y | 3 | 27 | 12 | 0.44 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:Z | 3 | 26 | 8 | 0.31 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:C | 7 | 34 | 24 | 0.71 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:X | 7 | 35 | 21 | 0.60 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:Y | 7 | 36 | 19 | 0.53 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:Z | 7 | 36 | 11 | 0.31 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:C | 14 | 39 | 34 | 0.87 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:X | 14 | 38 | 21 | 0.55 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:Y | 14 | 36 | 22 | 0.61 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:Z | 14 | 38 | 21 | 0.55 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:C | 21 | 35 | 29 | 0.83 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:X | 21 | 35 | 30 | 0.86 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:Y | 21 | 34 | 30 | 0.88 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:Z | 21 | 34 | 15 | 0.44 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:C | 28 | 35 | 28 | 0.80 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:X | 28 | 35 | 30 | 0.86 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:Y | 28 | 35 | 30 | 0.86 |
| 오메가-3 가 있는 2% 우유 | F:Z | 28 | 34 | 20 | 0.59 |
| 2% 우유 | F:C | 1 | 28 | 11 | 0.39 |
| 2% 우유 | F:X | 1 | 28 | 13 | 0.46 |
| 2% 우유 | F:Y | 1 | 26 | 12 | 0.46 |
| 2% 우유 | F:Z | 1 | 25 | 7 | 0.28 |
| 2% 우유 | F:C | 3 | 28 | 19 | 0.68 |
| 2% 우유 | F:X | 3 | 27 | 13 | 0.48 |
| 2% 우유 | F:Y | 3 | 31 | 18 | 0.58 |
| 2% 우유 | F:Z | 3 | 29 | 12 | 0.41 |
| 2% 우유 | F:C | 8 | 35 | 28 | 0.80 |
| 2% 우유 | F:X | 8 | 34 | 15 | 0.44 |
| 2% 우유 | F:Y | 8 | 34 | 18 | 0.53 |
| 2% 우유 | F:Z | 8 | 35 | 19 | 0.54 |
| 2% 우유 | F:C | 15 | 39 | 30 | 0.77 |
| 2% 우유 | F:X | 15 | 38 | 31 | 0.82 |
| 2% 우유 | F:Y | 15 | 38 | 20 | 0.53 |
| 2% 우유 | F:Z | 15 | 38 | 16 | 0.42 |
| 2% 우유 | F:C | 22 | 36 | 30 | 0.83 |
| 2% 우유 | F:X | 22 | 36 | 26 | 0.72 |
| 2% 우유 | F:Y | 22 | 36 | 22 | 0.61 |
| 2% 우유 | F:Z | 22 | 35 | 14 | 0.40 |
| 2% 우유 | F:C | 29 | 37 | 29 | 0.78 |
| 2% 우유 | F:X | 29 | 38 | 33 | 0.87 |
| 2% 우유 | F:Y | 29 | 38 | 30 | 0.79 |
| 2% 우유 | F:Z | 29 | 38 | 17 | 0.45 |

[0142]

[0143] 관능 데이터의 모델링은 식품계의 관능적 저장수명과 같은 파라미터를 추산하는데 유용한 수단을 제공할 수 있다 (예로서, Hough and Garitta (G. Hough, L. Garitta, Journal of Sensory Studies, 27 (2012) 137-147).

[0144] 표 6의 검사는, $R(t)$ 로 나타낸, 계산된 R 값에 대한 시간 의존성을 드러낸다. $R(t)$ 데이터는, 로지스틱 (logistic) 성장 등식 $R(t) = A + (B - A) / \{ 1 + \exp[(t - C) / D] \}$ 을 이용하여 평가된 유제품/병 코드 쌍 비교 조합 모두에 대해 모델화 (비-선형 회귀분석)되었으며, 식 중 t는 노출 시간을 나타내고, A, B, C 및 D 는 이 삼각 시험 연구의 맥락 내에서 특정화될 수 있는 하기와 같은 상수들이다:

[0145] A: 이 상수는, 상이한 샘플 병 코드들 중에서 연장된 노출 시간에서의 소정의 유제품을 정확하게 구분해낼 수 있는 평가자들의 분율을 나타낸다. 모든 평가자들이 그러한 구분을 제공할 수 있지는 못하며, 이와 같이 이 상수의 값은 전형적으로 그의 이론적 최대치인 1.00 미만임을 주목한다. 이 상수의 값은 일반적으로 평가자의 수 및 그 관능 성질이 평가되는 제품에 의해 영향을 받는다.

- [0146] B: 이 상수는 상이한 샘플 병 코드들 중에서 이른 노출 시간에서의 소정의 유제품을 정확하게 구분해낼 수 있는 평가자들의 분율을 나타낸다. 이와 같은 노출 연구의 초기 시기 동안, 평가되는 샘플 병들 간의 차이는, 가장 잘 구분해내는 평가자들을 제외하고는, 대개 명백하지 않다는 것에 유의하여야 한다. 이와 같이, 이 상수 (삼 점 검사 방법론 이용)는 예측하는 경우와 관련하여 전형적으로 0.33의 값에서 멀지 않다. 이 상수의 값도 일반 적으로 평가자의 수 및 그 관능 성질이 평가되는 제품에 의해 영향을 받는다.
- [0147] C: 포장 형태 (본 연구의 경우는 우유병) 및 제품 유형 및 포장 저장 시간과 조건에 의하여 일반적으로 영향을 받는 값인, 이 상수는 $R(t)$ 함수가 굴절하거나, 또는 달리 말하면 상수 B (초기 노출 시간)에 의해 규정된 노출 시간 구분 영역에서 상수 A (연장된 노출 시간)에 의해 규정된 영역으로 변이되는 노출시간을 나타낸다. 이 연 구의 목적을 위해, 본 출원인은 상기 시간 (즉, C)을 관능 저장 수명 (Sensory Shelf Life: SSL)으로서 나타내 고, 이를 본 연구에서 평가되는 샘플 병의 광 보호 성능을 정량화하는 측정기준으로서 사용하였다. 증가하는 SSL 값은 특정 병 유형의 광 보호능의 증가를 의미하거나, 또는 달리 말하면, 본 연구에 참여하는 평가자의 대 다수가 소정의 실험 병과 알루미늄 호일로 싸인 대조구 병의 관능적 차이를 정확하게 구별해낼 수 있기 전에, 더욱 긴 샘플 병 저장 시간이 요구됨을 의미한다는 것에 유의한다.
- [0148] D: 이 상수는 $R(t)$ 함수 굴절점을 통하여 변이가 얼마나 급격 (sharp)한지의 척도를 제공한다. 이 상수의 값은 또한 포장 유형 (본 연구의 경우 우유병) 및 포장 저장 시간과 조건에 의해 일반적으로 영향을 받는다.
- [0149] 표 7은 표 6에 나타난 시간 의존적인 '정확한 반응 비율' 데이터의 로지스틱 성장 함수 모델링으로부터 유래된 SSL 데이터를 열거한다.

표 7

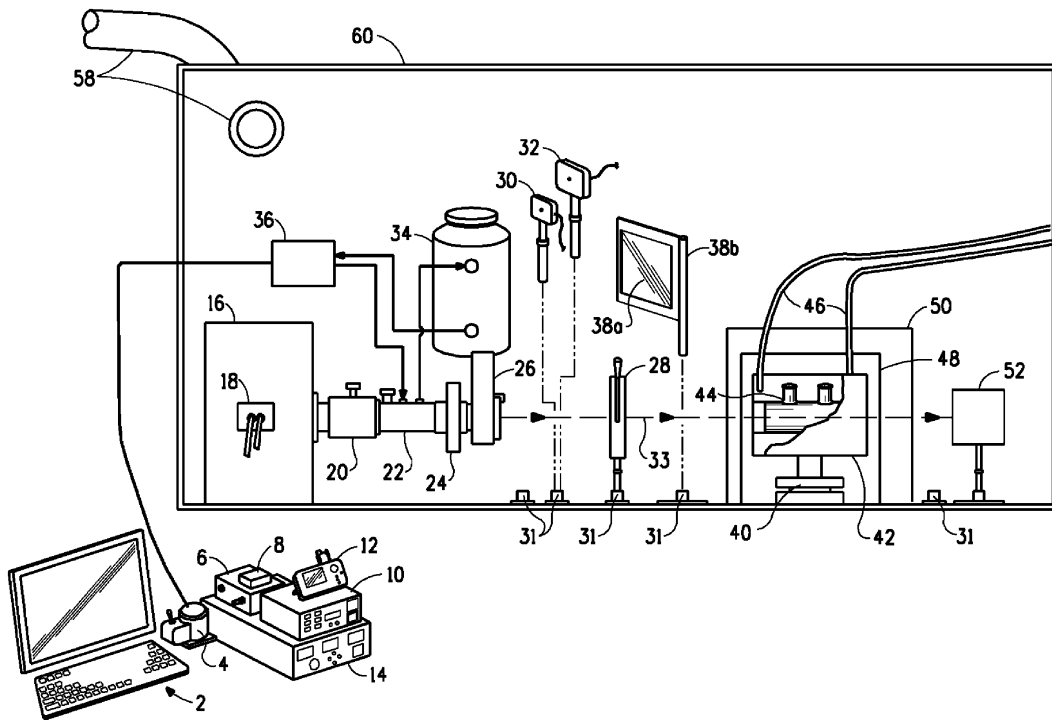
| 관능 저장 수명 (SSL) 데이터 | | |
|--------------------|-----------|---------|
| 유제품 | 병 코드 쌍 비교 | SSL (일) |
| 2% 우유 | F:C | 3 |
| | F:X | 13 |
| | F:Y | 25 |
| | F:Z | 30+* |
| 오메가-3가 있는 2% 우유 | F:C | 1 |
| | F:X | 7 |
| | F:Y | 9 |
| | F:Z | 28 |

주: *이 유제품/쌍 비교 조합으로부터의 데이터의 검사는, 연장된 노출 시간 구분 영역으로의 변이가 노출 연구 30 일을 초과한 광 노출 시점에서 일어났음을 보여주었다.

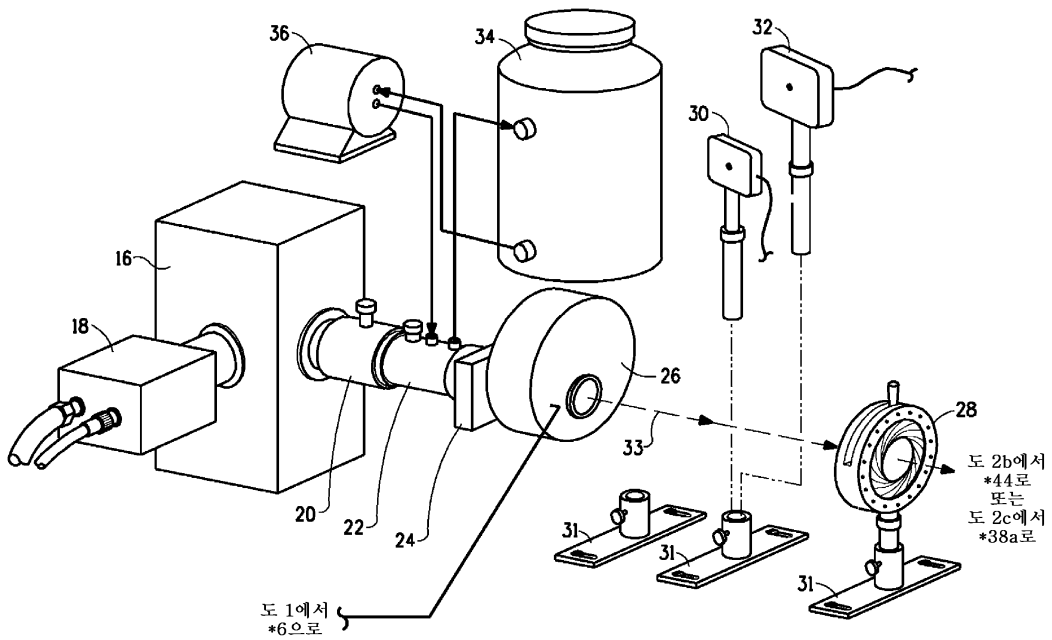
- [0150]
- [0151] 실시예 10의 표 3에 포함된 X, Y, 및 Z 플라크 유래의 k' 데이터를, 그의 대응 반감기로 전환하였다 ($t_{1/2} = \ln 2 / k'$). 이들을 현 실시예의 표 7 내에 포함된 대응 SSL 데이터에 비교하였다 (플라크 \Leftrightarrow 쌍 비교: X \Leftrightarrow F:X, Y \Leftrightarrow F:Y 및 Z \Leftrightarrow F:Z). 상기 비교는, 두 유제품 모두 (2% 유제품, $R^2 = 100\%$; 오메가-3가 있는 2% 유 제품, $R^2 = 96\%$)에 대한 2벌의 데이터간에 선형 관계가 있음이 드러났다.
- [0152] 이에 따라, 간단한 리보플라빈 수용액을 이용하고, 완료까지 샘플 당 단지 수시간만 걸리는 실시예 10에 기재된 가속화된 광 노출 시험 방법은, 현 실시예에 기재된 훨씬 더 복잡한 광 노출 시험 방법 대신, 실제 저장 조건 (조명 및 냉장된 저장 케이스) 하의 실제 포장 환경 (HDPE 병)에서 유지된 리보플라빈을 함유한 복합 식품계 (우유)의 장기간 (30+ 일) 관능 성능 거동을 예측하는데 유리하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

도면

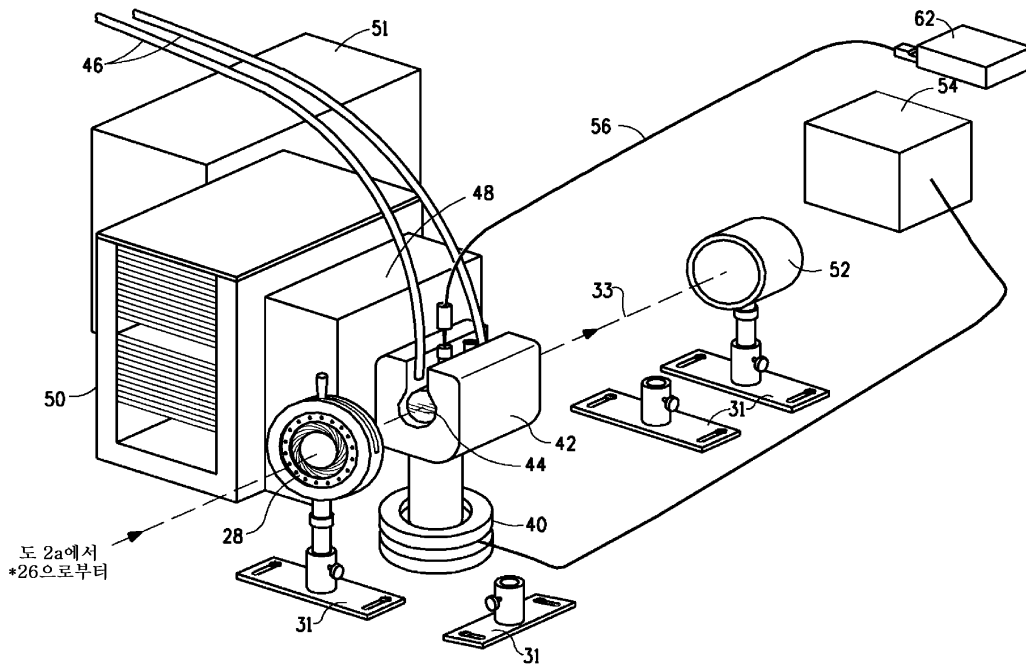
도면1



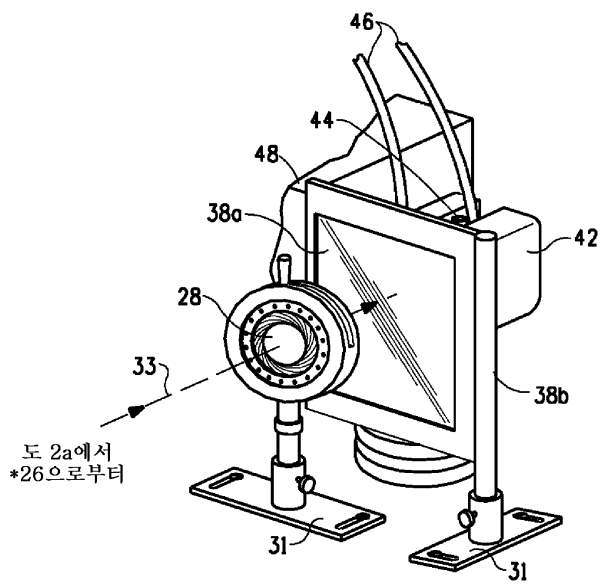
도면2a



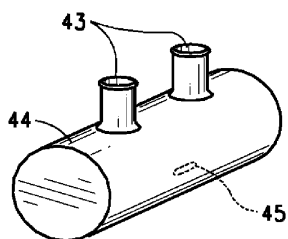
도면2b



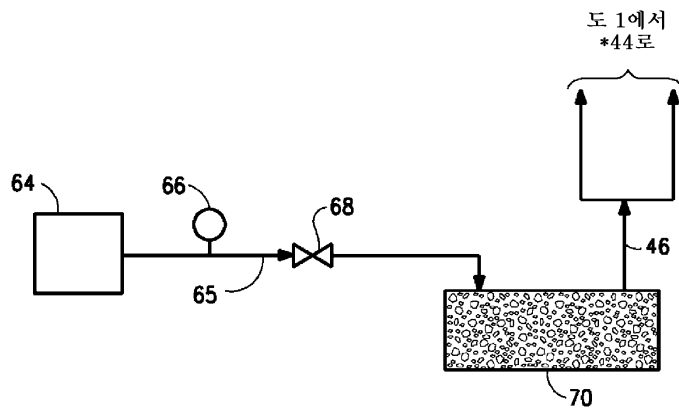
도면2c



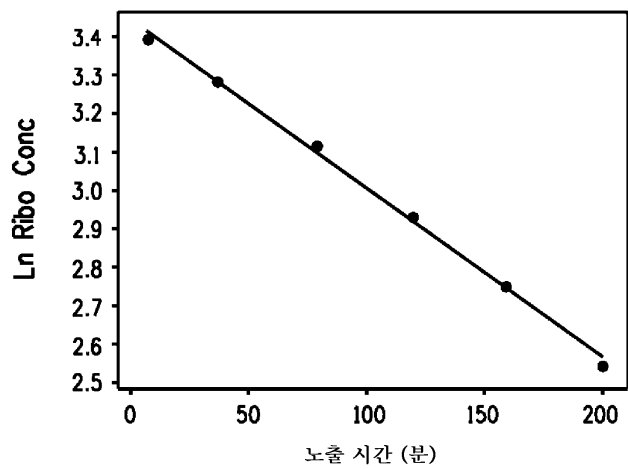
도면3



도면4



도면5



도면6

