

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0124561

(43) 공개일자 2024년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/18 (2006.01) B65D 65/38 (2006.01)  
B65D 85/00 (2023.01) C08B 30/04 (2006.01)  
C08B 30/12 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)  
C08K 5/3417 (2006.01) C08K 5/3432 (2006.01)  
C08L 1/02 (2006.01) C08L 3/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)  
B65D 65/38 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0017208

(22) 출원일자 2023년02월09일

심사청구일자 2023년02월09일

(71) 출원인

국립부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)

(72) 발명자

전병수

부산 해운대구 반여로 67

박진석

부산 사하구 사하로 183

(74) 대리인

김종석

전체 청구항 수 : 총 6 항

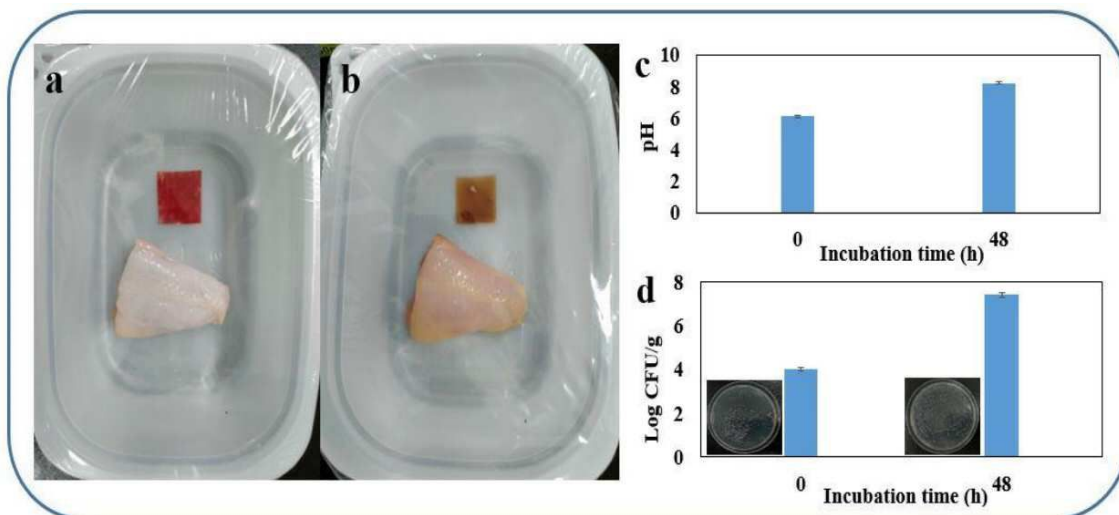
(54) 발명의 명칭 개질된 귀리 전분, 베타레인 및 셀룰로스 나노섬유를 포함하는 식품 포장용 스마트 필름의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 식품 포장용 스마트 필름

## (57) 요약

본 발명은 개질된 귀리 전분, 베타레인 및 셀룰로스 나노섬유를 포함하는 식품 포장용 스마트 필름의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 식품 포장용 스마트 필름에 관한 것이다.

본 발명에 따라 제조된 식품 포장용 스마트 필름은 식품의 부패를 모니터링할 수 있으며, 천연 색소인 베타레인을 사용하여 식품에 유해하지 않으면서 합성 색소를 대체할 수 있을 뿐만 아니라 셀룰로스 나노섬유를 포함하여 베타레인의 열적 안정성을 증가시킬 수 있으므로, 효과적인 식품 포장용 스마트 필름으로 활용할 수 있다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

*B65D 85/70* (2013.01)  
*C08B 30/042* (2013.01)  
*C08B 30/12* (2013.01)  
*C08K 5/0041* (2013.01)  
*C08K 5/3417* (2013.01)  
*C08K 5/3432* (2013.01)  
*C08L 1/02* (2013.01)  
*C08L 3/02* (2013.01)  
*C08J 2303/02* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 1345347957              |
| 과제번호        | 2019R1I1A3A01062514     |
| 부처명         | 교육부                     |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명       | 이공학학술연구기반구축             |
| 연구과제명       | 청정공정 기반 복합기능 바이오폴리머 개발  |
| 기 여 율       | 1/1                     |
| 과제수행기관명     | 부경대학교                   |
| 연구기간        | 2022.03.01 ~ 2023.02.28 |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

탈지된 귀리에서 전분을 추출하는 단계;  
상기 추출한 전분에 아임계 수를 처리하여 개질된 귀리 전분을 제조하는 단계;  
비트 껍질에서 베타레인을 추출하는 단계;  
상기 개질된 귀리 전분에 상기 추출한 베타레인과 셀룰로스 나노섬유를 혼합하는 단계; 및  
상기 혼합물을 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 식품 포장용 스마트 필름의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 탈지된 귀리에서 전분을 추출하는 단계는  
귀리를 30 내지 40℃, 5 내지 25 MPa 조건에서 2 내지 4시간 동안 초임계 이산화탄소 추출하여 귀리를 탈지하고, 상기 탈지된 귀리에서 전분을 추출하는 것을 특징으로 하는 식품 포장용 스마트 필름의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 추출한 전분에 아임계 수를 처리하여 개질된 귀리 전분을 제조하는 단계는  
30 내지 50 bar 압력에서 110 내지 195℃의 온도로 아임계 수를 처리하는 것을 특징으로 하는 식품 포장용 스마트 필름의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 비트 껍질에서 베타레인을 추출하는 단계는  
비트 껍질을 추출용매에 넣고 초음파 처리하는 것을 특징으로 하고, 상기 추출용매는 물 또는 에탄올인 것을 특징으로 하는 식품 포장용 스마트 필름의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 개질된 귀리 전분에 상기 추출한 베타레인과 셀룰로스 나노섬유를 혼합하는 단계는  
개질된 귀리 전분 및 베타레인을 혼합한 혼합물에 4%(w/v) 내지 11%(w/v)의 농도로 셀룰로스 나노섬유(CNF)를 첨가하는 것을 특징으로 하는 식품 포장용 스마트 필름의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 식품 포장용 스마트 필름.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 식품 포장용 스마트 필름의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 식품 포장용 스마트 필름에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 개질된 귀리 전분, 베타레인 및 셀룰로스 나노섬유를 포함하는 식품 포장용 스마트 필름의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 식품 포장용 스마트 필름에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 식품용 포장 소재는 식품이 손상되는 것을 방지하고 유통기한을 연장하는 데 중요한 역할을 한다. 포장된 식품은 유통 및 저장 과정에서 오류가 생기면 식품의 부패, 식중독 사고, 기한이 지난 식품의 유통 등의 문제가 발생된다. 식품의 부패는 다양한 원인에 의해 유발되는데, 곰팡이로 인한 식품 부패의 경우는 시각적으로 모니터링이 가능하지만, 세균으로 인한 식품 부패는 시각적으로 티가 나지 않아 식품 섭취 전 모니터링하는 것이 불가능하다. 이에 세균으로 인한 식품 부패는 식인성 감염으로 이어지기 때문에 위험성이 높다.

[0003] 종래의 식품용 포장 소재는 식품의 영양적 가치나 구성 성분의 보호, 보관기간의 연장의 효과는 가지지만, 미생물로 인한 식품의 부패를 모니터링할 수 없어서 식품의 안전을 보장할 수 없다. 따라서 최근 지능형 포장 기술이 각광받고 있는데, 상기 지능형 포장이란 포장된 식품의 품질을 시각적으로 보여줄 수 있으며, 기능성이 강화된 식품용 포장 시스템을 의미한다.

[0004] 상기 지능형 포장 시스템에 있어서, pH는 식품의 부패를 식별할 수 있는 중요한 지표로, pH 지표를 개발하기 위해 pH에 민감한 화학 시약인 브로모페놀 블루와 클로로페놀 레드를 사용할 수 있지만 이는 화학 시약이므로 식품에 유해할 수 있다. 따라서 식품에 유해하지 않은 pH 지표로 사용가능한 천연 바이오 성분에 대한 필요성이 커지고 있다.

[0005] 전분은 저렴한 가격과 친환경적인 특성으로 인해 식품용 포장 소재 분야에서 유망한 바이오 폴리머로 인식되지만 깨지기 쉽고, 수용성이 낮으며, 수분에 예민하고, 호화를 위해서 높은 온도가 필요한 점 등의 단점이 존재한다. 이에 전분을 다른 폴리머와 혼합하여 사용하는 것이 상기 전분의 단점을 개선하기 위한 방법이지만, 이 또한 전분의 반결정 및 미세구조가 물과 열을 만나면 바로 재결정화 된다는 한계가 있다.

[0006] 또한, 바이오 색소인 베타레인(Betalain)은 비트로부터 얻어지는 수용성 생물 유래 색소로, 넓은 pH 범위에 대해 탁월한 색 변화로 인해 지능형 식품용 포장 소재로 활용되고 있다. 하지만 바이오 색소의 특성상, 온도와 수분 함량에 취약하다는 단점이 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-0824719호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 식품의 부패를 모니터링할 수 있는 개질된 귀리 전분, 베타레인 및 셀룰로스 나노섬유를 포함하는 식품 포장용 스마트 필름 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 천연색소인 베타레인을 사용하여 식품에 유해하지 않으면서 합성 색소를 대체하여 제조된 식품 포장용 스마트 필름 및 이의 제조방법을 제공하는 것이고, 셀룰로스 나노섬유를 추가함으로써 베타레인의 온도에 따른 열적 안정성을 증가시킨 식품 포장용 스마트 필름 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 아임계 수 처리를 통해 독성 화학 물질을 추가하지 않고 짧은 시간 내에 효율적으로

전분을 개질하는 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 탈지된 귀리에서 전분을 추출하는 단계; 상기 추출한 전분에 아임계 수를 처리하여 개질된 귀리 전분을 제조하는 단계; 비트 껍질에서 베타레인을 추출하는 단계; 상기 개질된 귀리 전분에 상기 추출한 베타레인과 셀룰로스 나노섬유를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 식품 포장용 스마트 필름의 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명에 있어서, 상기 탈지된 귀리에서 전분을 추출하는 단계는 귀리를 30 내지 40℃, 5 내지 25 MPa 조건에서 2 내지 4시간 동안 초임계 이산화탄소 추출하여 귀리를 탈지하고, 상기 탈지된 귀리에서 전분을 추출하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명에 있어서, 상기 추출한 전분에 아임계 수를 처리하여 개질된 귀리 전분을 제조하는 단계는 30 내지 50 bar 압력에서 110 내지 195℃의 온도로 아임계 수를 처리하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 비트 껍질에서 베타레인을 추출하는 단계는 비트 껍질을 추출용매에 넣고 초음파 처리하는 것을 특징으로 하고, 상기 추출용매는 물 또는 에탄올인 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 개질된 귀리 전분에 상기 추출한 베타레인과 셀룰로스 나노섬유를 혼합하는 단계는 개질된 귀리 전분 및 베타레인을 혼합한 혼합물에 4%(w/v) 내지 11%(w/v)의 농도로 셀룰로스 나노섬유(CNF)를 첨가하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명은 상기에서 기술한 식품 포장용 스마트 필름의 제조방법에 따른 방법으로 제조된 식품 포장용 스마트 필름을 제공한다.

### 발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 개질된 귀리 전분, 베타레인 및 셀룰로스 나노섬유를 포함하는 식품 포장용 스마트 필름은 식품의 부패를 모니터링할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 식품 포장용 스마트 필름에 사용되는 천연 색소인 베타레인은 식품에 유해하지 않으면서 합성 색소를 대체하여 식품 포장용 스마트 필름에 사용될 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 식품 포장용 스마트 필름은 셀룰로스 나노섬유를 포함함으로써 베타레인의 온도에 따른 열적 안정성을 증가시킬 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 아임계 수 처리를 통해 개질된 귀리 전분 제조방법을 제공함으로써 독성 화학 물질을 추가하지 않고 짧은 시간 내에 효율적으로 전분을 개질하는 방법을 제공할 수 있다.

[0022] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 개질된 귀리 전분과 천연 귀리 전분 간의 냉수에 대한 용해도, 보수력, 팽윤 속도 및 점성을 비교한 결과이다.

도 2는 온도에 따른 개질된 귀리 전분과 천연 귀리 전분 간의 결정화도를 X-ray diffraction(XRD)로 비교한 결과이다.

도 3은 온도에 따른 개질된 귀리 전분과 천연 귀리 전분 간의 FTIR 스펙트럼을 비교한 결과이다.

도 4는 pH에 따른 베타레인 추출물과 식품 포장용 스마트 필름의 색상 변화를 비교한 결과이다.

도 5는 식품 포장용 스마트 필름 및 이의 구성성분의 SEM 현미경 사진과 FTIR 스펙트럼을 비교한 결과이다.

도 6은 셀룰로스 나노섬유 유무에 따른 식품 포장용 스마트 필름의 열 안정성을 비교한 결과이다.

도 7은 식품 포장용 스마트 필름을 이용한 닭의 미생물 부패를 모니터링한 결과이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0025] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0026] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.
- [0028] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0030] 본 발명자는 개질된 귀리 전분, 베타레인 및 셀룰로스 나노섬유를 포함하는 식품 포장용 스마트 필름을 제조하였고, 상기 제조된 식품 포장용 스마트 필름은 식품의 부패를 모니터링할 수 있으며, 상기 베타레인은 식품에 유해하지 않으면서 합성 색소를 대체할 수 있고, 상기 셀룰로스 나노섬유를 상기 스마트 필름에 포함함으로써 상기 베타레인의 열적 안정성을 증가시킬 수 있음을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.
- [0032] **식품 포장용 스마트 필름**
- [0033] 본 발명은 개질된 귀리 전분, 베타레인 및 셀룰로스 나노섬유를 포함하는 식품 포장용 스마트 필름을 제공한다.
- [0034] 본 명세서에서, “개질된 귀리 전분”이란, 천연 귀리 전분(Natural oat starch; NOS)를 아임계 수를 다양한 온도로 처리하여 개질한 귀리 전분을 의미하며, “Modified oat starch” 또는 “MOS” 라고도 한다.
- [0035] 본 명세서에서, “식품 포장용 스마트 필름”이란, 상술한 바와 같이 식품의 부패를 상기 스마트 필름의 색상으로 모니터링할 수 있는 기능형 식품 포장용 소재를 의미하며, “스마트 필름”, “필름” 또는 “기능형 식품 포장용 소재” 라고도 한다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 상기 식품 포장용 스마트 필름은 pH에 따라 색상이 변화할 수 있으며, 상기 색상의 변화는 pH 2 내지 7에서는 빨간색, pH 8 내지 10에서는 검붉은색, pH 11 내지 12에서는 노란색으로 색상이 변화할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 본 발명의 식품 포장용 스마트 필름에 있어서, 상기 식품은 육류, 수산물, 건어물, 과일 및 야채로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 식품을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] **식품 포장용 스마트 필름의 제조방법**
- [0040] 본 발명은 개질된 귀리 전분, 베타레인 및 셀룰로스 나노섬유를 포함하는 식품 포장용 스마트 필름의 제조방법을 제공한다.
- [0041] 상기 식품 포장용 스마트 필름의 제조방법은 탈지된 귀리에서 전분을 추출하는 단계; 상기 추출한 전분에 아임

계 수를 처리하여 개질된 귀리 전분을 제조하는 단계; 비트 껍질에서 베타레인을 추출하는 단계; 상기 개질된 귀리 전분에 상기 추출한 베타레인과 셀룰로스 나노섬유를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0043] 탈지된 귀리에서 전분을 추출하는 단계

[0044] 상기 탈지된 귀리에서 전분을 추출하는 단계;는 귀리를 탈지하는 단계; 및 상기 탈지된 귀리에서 전분을 추출하는 단계;를 포함할 수 있으며, 상기 귀리를 탈지하는 단계;는 귀리를 30 내지 40℃, 5 내지 25 MPa 조건에서 2 내지 4시간 동안 초임계 이산화탄소 추출하여 귀리를 탈지하는 것을 특징으로 할 수 있고, 바람직하게는 32 내지 38℃, 10 내지 20 MPa 조건에서 2시간 30분 내지 3시간 30분 동안 초임계 이산화탄소 추출하여 귀리를 탈지하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 탈지된 귀리에서 전분을 추출하는 단계;는 상기 탈지된 귀리를 증류수에 혼합하고 pH를 9 내지 11로 맞춘 뒤, 40 내지 50℃에서 20 내지 40분 동안 교반하여 탄수화물을 제거하고, 원심 분리 및 여과하여 전분을 추출하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 탈지된 귀리에서 전분을 추출하는 단계;는 상기 추출한 전분을 0.01 내지 0.03 mm 체를 통해 여과하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0046] 상기 추출한 전분에 아임계 수를 처리하여 개질된 귀리 전분을 제조하는 단계

[0047] 상기 추출한 전분에 아임계 수를 처리하여 개질된 귀리 전분을 제조하는 단계;는 30 내지 50 bar 압력에서 110 내지 195℃의 온도로 아임계 수를 처리하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 35 내지 45 bar 압력에서 165 내지 185℃의 온도로 아임계 수를 처리하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 35 내지 45 bar 압력에서 170 내지 180℃의 온도로 아임계 수를 처리하는 것을 특징으로 할 수 있다. 아임계 수 처리를 185℃ 이상에서 실시할 경우, 개질된 귀리 전분의 분자량이 낮아져서 물에 대한 용해도가 높아질 수 있지만, 아밀로스 함량이 낮아질 수 있고, 상기 아밀로스 함량이 낮아지면 식품 포장재로서의 개발이 어려울 수 있다. 또한, 아임계 수 처리를 165℃ 이하에서 실시할 경우, 개질된 귀리 전분의 분자량이 높아서 물에 대한 용해도가 낮을 수 있다.

[0048] 상기 아임계 수 처리는 증류수 총 150 중량부에 대해 상기 탈지된 귀리에서 추출한 전분 1 내지 5 중량부를 스테인레스 스틸 아임계수 반응기에 넣고 아임계 수를 처리할 수 있다.

[0050] 비트 껍질에서 베타레인을 추출하는 단계

[0051] 상기 비트 껍질에서 베타레인을 추출하는 단계;는 비트 껍질을 추출용매에 넣고 초음파 처리하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 상기 추출용매는 물, 에탄올 또는 70% 에탄올일 수 있다. 보다 구체적으로는 비트 껍질을 추출용매에 혼합하고 10 내지 30분 동안 초음파 처리하고, 자석 교반기를 사용하여 300 내지 500 rpm에서 5 내지 7시간 동안 교반한 뒤, 상기 교반물을 4000 내지 6000 rpm에서 5 내지 15분 동안 원심분리 후, 상기 원심분리로 얻은 상등액을 동결건조하여 베타레인을 추출할 수 있다.

[0053] 상기 개질된 귀리 전분에 상기 추출한 베타레인과 셀룰로스 나노섬유를 혼합하는 단계

[0054] 상기 개질된 귀리 전분에 상기 추출한 베타레인과 셀룰로스 나노섬유를 혼합하는 단계;는 상기 개질된 귀리 전분에 상기 추출한 베타레인을 혼합하는 단계;와 상기 개질된 귀리 전분 및 베타레인을 혼합한 혼합물에 상기 셀룰로스 나노섬유를 혼합하는 단계;로 나뉠 수 있다.

[0055] 상기 개질된 귀리 전분에 상기 추출한 베타레인을 혼합하는 단계;는 상기 개질된 귀리 전분을 물과 글리세롤에 첨가하고 자기 교반기를 사용하여 50 내지 70℃에서 40 내지 60분 동안 교반한 뒤, 상기 교반물의 온도를 30 내지 50℃로 낮추고, 상기 추출한 베타레인을 혼합할 수 있다.

[0056] 상기 개질된 귀리 전분 및 베타레인을 혼합한 혼합물에 상기 셀룰로스 나노섬유를 혼합하는 단계;는 상기 개질된 귀리 전분 및 베타레인을 혼합한 혼합물에 셀룰로스 나노섬유를 혼합하고 균질기를 사용하여 4000 내지 6000 rpm에서 3 내지 7분 동안 균질화하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 개질된 귀리 전분 및 베타레인을 혼합한 혼합물에 4%(w/v) 내지 11%(w/v)의 농도로 셀룰로스 나노섬유(CNF)를 첨가할 수 있으며, 바람직하게는 4%(w/v)

내지 6%(w/v)의 농도로 셀룰로스 나노섬유를 첨가할 수 있다. 상기 셀룰로스 나노섬유를 4%(w/v) 미만과 11%(w/v) 초과인 농도로 첨가할 경우, 식품 포장용 스마트 필름의 포장 품질을 결정하는 신장율이 나빠질 수 있다.

[0058] 상기 혼합물을 건조하는 단계

[0059] 상기 혼합물을 건조하는 단계;는 상기 개질된 귀리 전분, 베타레인 및 셀룰로스 나노섬유를 혼합한 혼합물을 건조하는 단계로, 상기 건조 방법은 오븐건조, 동결건조, 열풍건조, 감압건조, 진공건조, 비등건조 또는 분무건조 등이 이용될 수 있으며, 바람직하게는 오븐건조가 이용될 수 있고, 더욱 바람직하게는 오븐에서 30 내지 50℃의 온도로 12 내지 36시간 동안 건조시킬 수 있다.

[0061] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.

[0063] **실시예 1. 개질된 귀리 전분, 베타레인 및 셀룰로스 나노섬유를 포함하는 식품 포장용 스마트 필름의 제조**

[0065] **1-1. 탈지된 귀리에서 전분 추출**

[0066] 탈지된 귀리로부터 전분을 추출하기 위해 실시예 1-1을 실시하였다. 귀리를 탈지하기 위해 귀리를 35℃에서 15 MPa의 조건으로 초임계 CO<sub>2</sub> 추출을 3시간 동안 실시하였다. 상기 탈지된 귀리 100 g을 슬러리 형태로 3차 증류수 1L에 혼합하고 pH를 10으로 맞춘 뒤 45℃에서 30분 동안 교반하여 단백질과 전분이 아닌 탄수화물을 제거하였다. 상기 탄수화물을 제거하고 남은 슬러리를 2회 원심분리하여 상등액을 얻은 뒤, 상기 상등액을 0.06 mm 스크린으로 여과하여 거를 제거하였다. 상기 상등액을 원심분리하여 침전된 전분을 얻었다. 상기 침전된 전분을 물에 현탁시키고, 산에 중화시킨 뒤, 원심분리하여 불순물을 제거하여 상기 침전된 전분을 정제하였다. 상기 정제된 전분을 0.02mm 체를 통해 여과하고 동결건조하였다.

[0068] **1-2. 아임계 수 처리로 개질된 귀리 전분 제조**

[0069] 상기 실시예 1-1에서 제조한 탈지된 귀리에서 추출한 전분을 아임계 수 처리하여 개질된 귀리 전분을 만들기 위해 실시예 1-2를 실시하였다. 상기 실시예 1-1에서 제조한 탈지된 귀리에서 추출된 전분 3 g과 증류수 150 mL를 스테인레스 스틸 아임계수 반응기에 넣고 질소 가스에 의해 유지되는 40 bar 압력에서 20분 동안 115, 130, 145, 160, 175 또는 190℃로 다양한 온도에 반응시킨 뒤, 반응기를 냉각시켰다. 상기 115℃로 반응시킨 개질된 귀리 전분을 MOS115로, 상기 130℃로 반응시킨 개질된 귀리 전분을 MOS130으로, 상기 145℃로 반응시킨 개질된 귀리 전분을 MOS145로, 상기 160℃로 반응시킨 개질된 귀리 전분을 MOS160로, 상기 175℃로 반응시킨 개질된 귀리 전분을 MOS175로, 상기 190℃로 반응시킨 개질된 귀리 전분을 MOS190으로 명명하였으며, 상기 제조한 개질된 귀리 전분은 동결건조하여 보관하였다.

[0071] **1-3. 비트 껍질에서 베타레인 추출**

[0072] 비트 껍질에서 물을 추출 용매로 하여 베타레인을 추출하였다. 비트 껍질 4 g을 물 12 mL에 첨가하고 20분 동안 초음파 처리하였으며, 이후 자석 교반기를 사용하여 400 rpm에서 6시간 동안 교반하였다. 상기 교반물을 5000 rpm에서 10분 동안 원심분리하고, 상등액을 동결건조한 뒤, 총 베타레인 함량을 측정하였다.

[0073] 또한, 비트 껍질에서 70% 에탄올 추출 용매로 하여 베타레인을 추출하였다. 상기 추출 방법과 동일하게 비트 껍질 1인분을 70% 에탄올 3인분에 첨가하고 20분 동안 초음파 처리하였으며, 이후 자석 교반기를 사용하여 400 rpm에서 6시간 동안 교반하였다. 상기 교반물을 5000 rpm에서 10분 동안 원심분리하고, 상등액을 동결건조하여 보관하였다.

[0075] **1-4. 식품 포장용 스마트 필름의 제조**

[0076] 상기 개질된 귀리 전분, 베타레인 및 셀룰로스 나노섬유를 포함하는 식품 포장용 스마트 필름을 제조하기 위해 실시예 1-4를 실시하였다. 상기 개질된 귀리 전분은 상기 실시예 1-1 및 1-2에서 제조한 개질된 귀리 전분 MOS115, MOS130, MOS145, MOS160 또는 MOS190을 사용하였으며, 상기 베타레인은 상기 실시예 1-3에서 추출한 베타레인을 사용하였고, 상기 셀룰로스 나노섬유는 Celluloselab에서 구입하여 사용하였다. 상기 실시예 1-4에서는 상기 실시예 1-1 및 1-2에서 제조한 개질된 귀리 전분 MOS115, MOS130, MOS145, MOS160 또는 MOS190 각각 사용하여 다른 종류의 식품 포장용 스마트 필름을 제조하였다.

[0077] 먼저 상기 MOS115를 사용한 식품 포장용 스마트 필름에 대해 설명한다. 상기 MOS115 5g을 물과 글리세롤에 첨가하고 자기 교반기를 사용하여 60℃에서 50분 동안 교반하였다. 상기 교반물의 온도를 40℃로 낮추고 상기 실시예 1-3에서 제조한 베타레인 물 추출물을 넣고 50분 동안 교반하였으며, 교반 이후에 셀룰로스 나노섬유를 혼합하고 균질기(HG-15D, DAIHAN Scientific, Korea)를 사용하여 5000 rpm에서 5분 동안 균질화하여 균일한 용액을 얻었다. 상기 균질화한 용액 20 mL를 페트리 플레이트에 붓고 오븐에 넣어 40℃에서 24시간 동안 건조시켜 MOS115를 사용한 식품 포장용 스마트 필름을 제조하였다.

[0078] 상기 MOS130, MOS145, MOS160 또는 MOS190을 사용한 식품 포장용 스마트 필름도 상기 MOS115를 사용한 식품 포장용 스마트 필름 제조방법과 동일하게 제조하였다.

[0080] **비교예 1. 천연 귀리 전분(NOS)의 제조**

[0081] 천연 귀리 전분(Natural oat starch; NOS)를 제조하기 위해 비교예 1을 실시하였다. 귀리에 함유되어 있는 기름 성분을 제거하기 위해 귀리에 초임계 CO<sub>2</sub> 추출을 35℃, 15 MPa에서 3시간 동안 수행하였다. 상기 탈지된 귀리 100g을 슬러리로, 1L의 dH<sub>2</sub>O에 혼합하고, pH를 10으로 조정된 후 45℃에서 30분 동안 교반하여 단백질을 비전분 질 탄수화물을 제거하였다. 남은 슬러리를 2회 원심분리하여 잔류물을 얻고, 0.06mm의 필터로 여과하여 기름을 제거하였다. 그 후 전분유를 원심분리하여 펠렛을 수득하였다. 전분을 물에 현탁시킨 후 중화하고, 원심분리하여 불순물을 제거하고, 정제된 전분을 0.02mm의 체를 이용하여 여과하고, 동결건조하였다.

[0083] **실험예 1. 천연 귀리 전분과 개질된 귀리 전분의 냉수에 대한 용해도, 보수력, 팽윤 속도 및 점성에 대한 비교**

[0084] 상기 실시예 1에서 제조한 개질된 귀리 전분(MOS)과 상기 비교예 1에서 제조한 천연 귀리 전분(NOS)의 냉수에 대한 용해도(Cold water solubility; CWS), 보수력(Water holding capacity; WHC), 팽윤 속도(Swelling rate) 및 점성(Viscosity)을 비교하였다. 상기 개질된 귀리 전분은 상기 실시예 1에서 제조한 MOS115, MOS130, MOS145, MOS160 또는 MOS190을 사용하였다.

[0086] 이하, 상기 MOS와 NOS의 냉수에 대한 용해도를 비교한 방법에 대해 상세히 설명한다.

[0087] 상기 실시예 1에서 제조한 MOS115, MOS130, MOS145, MOS160 또는 MOS190과 상기 비교예 1에서 제조한 NOS를 준비하고, 30±2℃로 설정된 shaking water bath에서 30분 동안 연속 교반하였다. 상기 교반물은 50 mL 원심분리기 튜브에 옮겨서 2720xg, 15분 동안 원심분리하였다. 상기 원심분리한 상층액을 용해도 측정을 위해 포장된 페트리 접시에 옮기고 110℃의 오븐에서 건조하였다. 이후 하기 식 1을 사용하여 냉수에 대한 용해도(CWS)를 계산하였다. 또한, 상기 원심분리한 결과인 침전물의 중량을 측정된 후, 70℃에서 건조하여 하기 식 2를 사용하여 보수력을 계산하였다.

[0089] [식 1]

$$CWS(\%) = \frac{\text{상등액 건조 중량}}{\text{초기 전분 중량}} \times 100$$

[0090]

[0091] [식 2]

$$WRC = \frac{\text{침전물의 습윤 중량}}{\text{침전물의 건조 중량}}$$

[0092]

[0094] 이하, 상기 MOS와 NOS의 팽윤 속도를 비교한 방법에 대해 상세히 설명한다.

[0095] 상기 실시예 1에서 제조한 MOS115, MOS130, MOS145, MOS160 또는 MOS190와 상기 비교예 1에서 제조한 NOS를 준비하고, 상기 샘플들을 50 mL 눈금 실린더에 각 2 g씩 넣고 100번 두드린 후, 초기 부피를 측정하였다. 이후 탈이온수를 첨가하여 50 mL를 맞추어 혼탁액을 생성하였다. 상기 혼탁액은 모든 입자가 잘 분산될 때까지 흔들어서 30℃에서 24시간 동안 방치하였다. 상기 24시간 동안 방치하여 얻은 전분 침전물을 하기 식 3을 이용하여 팽윤 속도를 계산하였다.

[0097] [식 3]

$$\text{팽윤 속도}(\%) = \frac{\text{팽창 부피}}{\text{초기 부피}} \times 100$$

[0098]

[0100] 이하, 상기 MOS와 NOS의 점성을 비교한 방법에 대해 상세히 설명한다.

[0101] 상기 실시예 1에서 제조한 MOS115, MOS130, MOS145, MOS160 또는 MOS190와 상기 비교예 1에서 제조한 NOS를 준비하고, 90℃에서 가열하고 30분 동안 간헐적으로 교반한 3%(w/w) 전분 현탁액을 25±2℃에서 2시간 동안 냉각하였다. 상기 전분들의 점도는 34 s<sup>-1</sup> 전단 속도에서 소형 샘플 어댑터와 스펀들 number 31이 장착된 Brookfield Rheometer (Model DV-III, Brookfield Engineering Laboratories, MA, USA)를 사용하여 측정하였다.

[0103] 이하, 상기 MOS와 NOS를 냉수에 대한 용해도, 보수력, 팽윤 속도 및 점성을 비교한 결과를 상세히 설명한다.

[0105] 상기 천연 귀리 전분과 개질된 귀리 전분의 냉수에 대한 용해도(CWS)를 비교한 결과, CWS는 천연 귀리 전분에 비해 개질된 귀리 전분이 더 높았으며, 상기 개질된 귀리 전분 중 MOS115, MOS130, MOS145, MOS160, MOS190의 순으로 아임계 수 처리 시 반응 온도가 증가함에 따라 CWS도 증가하였다. 최대 CWS는 MOS190으로 74.04%를 나타내었으며, 이는 NOS(대조군)이 2.18%인 것에 비해 매우 높게 나타난 것을 확인하였다(도 1a).

[0106] 상기 천연 귀리 전분과 개질된 귀리 전분의 보수력(WHC)과 팽윤 속도(Swelling rate)를 각각 비교한 결과, 모든 MOS에서 NOS 보다 팽윤 속도가 높았지만, MOS115, MOS130, MOS145는 아임계 수 처리 시의 온도가 높아짐에 따라 팽윤 속도가 증가하였지만, MOS160 및 MOS190에서는 아임계 수 처리 시의 온도가 높아짐에 따라 팽윤 속도가 감소하였다(도 1b 및 도 1c).

[0107] 상기 천연 귀리 전분과 개질된 귀리 전분의 점성(Viscosity)을 비교한 결과, 상기 MOS115, MOS130, MOS145, MOS160 및 MOS190의 개질된 귀리 전분의 점성이 상기 천연 귀리 전분의 점성보다 낮았다. 상기 천연 귀리 전분의 최대 점도는 1219.2(cP)이고, 온도가 115℃에서 190℃로 상승하면서 점도가 점차 감소하였다(도 1d).

[0108] 또한, 상기 팽윤 속도와 점도 사이에는 연관성이 존재하였다. 팽윤 속도가 아임계 수 처리 온도 145℃에서 평형에 도달하면, 같은 온도인 145℃에서 점도가 낮아졌다. 이는 팽윤이 평형에 도달하면 전분 과립 외피가 과열되고 과편이 형성되기 때문이다(도 1c 및 도 1d).

[0110] **실험예 2. 천연 귀리 전분과 개질된 귀리 전분의 결정화도 비교**

[0111] 상기 실시예 1에서 제조한 개질된 귀리 전분(MOS)과 상기 비교예 1에서 제조한 천연 귀리 전분(NOS)의 결정화도를 비교하기 위해 XRD analysis를 실시하였다. XRD는 UltimaIV(Rigaku, 일본)를 사용하여 1°/min의 스캐닝 속도로 10-80°에서 스캐닝된 패턴을 얻기 위해 2θ로 40 kV 및 40 mA에서 작동되었다. 결정화도 지수는 하기 식 4를 사용하여 XRD 패턴으로부터 계산되었으며, 상기 비교예 1의 NOS를 대조군으로 사용하였다.

[0113] [식 4]

[0114] 
$$\text{Crystallinity degree(\%)} = \frac{I_c}{I_a + I_c} \times 100$$

[0115] (I<sub>a</sub>는 비정질 영역을 의미하고, I<sub>c</sub>는 XRD 피크 아래에서 결정화된 영역을 의미한다.)

[0117] 이하, 본 실험예 2의 결과를 상세히 설명한다.

[0118] 도 2의 상기 천연 귀리 전분(NOS) 피크 중 15.2, 17.1, 19.7 및 22.2°의 2θ에서 발견된 주요 결정 피크는 상기 NOS가 A형 과립 배열을 가지는 것을 의미한다. 하지만, 아임계 수 처리 후, 상기 NOS의 주요 결정 피크가 사라진 대신 13.2 및 20.1°의 2θ에서 비정질 회절 피크가 발견되었다. 이는 A형이 V형 결정으로 전환되어 비정질 상태가 되었기 때문이다.

[0119] 또한, 다른 회절 피크는 상기 NOS와 MOS115에서 26°의 2θ에서 나타났으며, 상기 26°의 2θ에서 나타난 피크는 아밀로펙틴의 긴 배열 구조의 대표적인 피크이다. 아임계 수 처리 온도가 115℃에서 190℃로 증가하면서 높은 아임계력에 의해 아밀로펙틴의 이중나선 구조가 파괴되어 MOS115 이외에 다른 MOS에서도 유사한 피크가 관찰되었고, 이는 결정화도 지수(CI)로 확인되었다. 상기 NOS의 최대 CI는 67.84%로 나타났으며, 아임계 수 처리 온도가 증가함에 따라 크게 감소하였다.

[0120] 전분의 결정질 영역은 주로 수소 결합으로 강하게 상호 연결된 아밀로펙틴의 정렬된 3D 구조와 관련이 있으므로, 분자간 및 분자내 수소결합의 열화는 고온 및 압력에서 발생하여 결정성이 낮아진다는 것을 확인하였다.

[0122] **실험예 3. 천연 귀리 전분과 개질된 귀리 전분의 FTIR 분석**

[0123] 상기 실시예 1에서 제조한 개질된 귀리 전분(MOS)과 상기 비교예 1에서 제조한 천연 귀리 전분(NOS)의 유효한 구조 변화와 작용기의 이동을 검증하기 위해 FTIR analysis를 실시하였다. FTIR은 JASCO(FT-4100) Fourier transform infrared(FTIR) 분광기를 사용하여 MOS의 작용기를 결정했다. 상기 실시예 1의 MOS와 상기 비교예 1의 NOS를 미세하게 분쇄하고 상기 분쇄된 전분 분말은 4 cm<sup>-1</sup>의 resolution에서 분석되었고 스펙트럼은 4000-400 cm<sup>-1</sup> 사이에서 기록되었으며, 상기 비교예 1의 NOS는 대조군으로 사용되었다.

[0125] 이하, 본 실험예 3의 결과를 상세히 설명한다.

[0127] 하이드록실 그룹(O-H)의 stretching vibration에 기인한 상기 NOS 및 모든 MOS에서 3100-3600 cm<sup>-1</sup> 범위에서 넓은 밴드가 관찰되었으며, C-H deformation vibration에 기인한 1470-1260 cm<sup>-1</sup> 범위의 흡수 밴드도 관찰되었다. 아임계 수를 처리한 MOS115, MOS130, MOS145, MOS160 및 MOS190에서 O-H 피크 강도가 감소하였고, 2931 cm<sup>-1</sup>의 날카로운 피크는 CH<sub>2</sub> 비대칭 스트레칭의 이동으로 인해 2926 cm<sup>-1</sup>으로 이동하였다. 또한, 1100-800 cm<sup>-1</sup>은 전분의 결정 구조로 인해 이동되었으며, 특히 NOS에서 930 cm<sup>-1</sup> 및 862 cm<sup>-1</sup>의 피크는 아임계 수를 처리한 MOS에서

926  $\text{cm}^{-1}$  및 848  $\text{cm}^{-1}$ 로 이동하였다(도 3).

[0128] 본 실험에 3의 결과, 아임계 수를 처리한 MOS와 NOS 구조를 비교했을 때, 아임계 수를 처리함으로써 NOS의 구조가 변형되었으며, 이를 도 3의 그래프를 통해 확인하였다.

#### [0130] 실험예 4. 천연 귀리 전분과 개질된 귀리 전분의 분자량, 아밀로오스 및 환원당 양 분석

[0131] 상기 실시예 1에서 제조한 개질된 귀리 전분(MOS)과 상기 비교예 1에서 제조한 천연 귀리 전분(NOS)의 분자량, 아밀로오스 함량 및 환원당을 분석하기 위해 실험예 4를 실시하였다.

#### [0133] 4-1. 분자량 분석

[0134] 상기 실시예 1에서 제조한 개질된 귀리 전분(MOS)과 상기 비교예 1에서 제조한 천연 귀리 전분(NOS)의 분자량을 분석하기 위해 Gel permeation chromatography(GPC)를 실시하였다. 상기 GPC는 GPC(BIONEX Ultimate3000, Thermo Scientific, USA)를 사용하여 상기 실시예 1의 MOS의 분자량을 결정하였다. HPLC 등급의 물에 상기 MOS를 1%의 농도로 준비한 후 GPC 분석을 위해 0.45  $\mu\text{m}$  주사기 필터를 사용하여 여과했다. 상기 GPC 분석은 30℃에서 0.8 mL/min의 침투 속도로 수행하였다. 상기 실험예 4-1에서는 상기 비교예1의 천연 귀리 전분(NOS)이 대조군으로 사용되었으며, 6.3 내지 642 kDa 범위의 분자량을 갖는 폴루란을 표준으로 사용하였다.

[0135] 본 실험예 4-1의 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 상기 NOS의 최대 분자량은 2,275,628( $\text{Da/g.mol}^{-1}$ )로 아임계 수 처리 온도가 증가함에 따라 감소하였다(표 1). 상기 MOS 중 MOS190은 낮은 분자량으로 우수한 수용성을 나타냈으나, 전분 분자가 완전히 분해되어 색상이 어두워지는 단점이 있다. 상기 어두운 색상으로 인해 식품 포장 용도로 고려하기에는 부적합하였다. 따라서 상기 MOS 중 MOS175이 가장 식품 포장용 스마트 필름에 적합한 것으로 나타났다.

#### [0137] 4-2. 아밀로오스 함량 및 환원당 양

[0138] 상기 실시예 1에서 제조한 개질된 귀리 전분(MOS)과 상기 비교예 1에서 제조한 천연 귀리 전분(NOS)의 아밀로오스 함량 및 환원당 양을 비교하였다. 상기 NOS, MOS115, MOS130, MOS145, MOS160 및 MOS190 각각의 전분 100 mg을 에탄올 1 mL와 1M NaOH 9 mL와 혼합하였다. 상기 혼합물 용액 5 mL에 1M 아세트산과 2% 요오드 용액 2 mL를 섞은 뒤, 총 용액 양이 100 mL가 되도록 증류수를 추가하였다. 상기 증류수를 추가한 용액의 흡광도를 620 nm에서 측정하여 아밀로오스 함량과 환원당 양을 계산하였다.

[0139] 본 실험예 4-2의 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 상기 NOS의 아밀로오스 함량은 26.58%를 기록하였으며, 아임계 수를 처리했을 때 최대 30.12%까지 증가하였다. 아임계 수를 처리하면 전분의 나선형 구조에서 아밀로오스 분자의 풀림 및 방출이 시작되기 때문에 아밀로오스 함량이 증가하였으며, 아임계수의 강한 가수분해 작용으로 인해 아밀로오스에 구조적 손상을 일으켜 더 많은 환원당이 방출된다. 따라서, 아임계 수 처리 온도가 190℃까지 증가할수록 아밀로오스 함량은 감소하였으며, 환원당 양은 증가하였다(표 1).

표 1

| Temperature (°C) | Molecular weight (Da/g.mol <sup>-1</sup> ) | Amylose content (%)     | Reducing sugar (g/L)    |
|------------------|--------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| NOS (Control)    | 2275628                                    | 26.58±0.48 <sup>g</sup> | 0.26±0.09 <sup>a</sup>  |
| MOS@115          | 1758686                                    | 30.12±0.66 <sup>f</sup> | 0.76±0.04 <sup>a</sup>  |
| MOS@130          | 743922                                     | 28.57±0.43 <sup>e</sup> | 3.32±0.06 <sup>b</sup>  |
| MOS@145          | 132905                                     | 25.25±0.23 <sup>d</sup> | 13.03±0.18 <sup>c</sup> |
| MOS@160          | 118965                                     | 20.86±0.26 <sup>c</sup> | 21.71±0.62 <sup>d</sup> |
| MOS@175          | 64184                                      | 18.26±0.09 <sup>b</sup> | 26.20±0.46 <sup>e</sup> |
| MOS@190          | 11893                                      | 11.33±0.16 <sup>a</sup> | 29.08±0.39 <sup>f</sup> |

[0141]

[0143] 실험예 5. 총 베타레인 함량 및 pH에 따른 색상 변화

[0145] 5-1. 베타레인 추출물의 총 베타레인 함량 및 pH에 따른 색상 변화

[0146] 상기 실시예 1-3에서 제조한 베타레인 물 추출물과 에탄올 추출물의 총 베타레인 함량을 측정하였다. 상기 베타레인 에탄올 추출물의 총 베타레인 함량은 베타시아닌 355.88±3.26 mg/L과 베타잔틴 236.22±1.98 mg/L의 합인 592.60 mg/L이고, 상기 베타레인 물 추출물의 총 베타레인 함량은 베타시아닌 334.87±2.44 mg/L과 베타잔틴 233.76±3.05 mg/L의 합인 568.63±3.05 mg/L이다.

[0147] 상기 베타레인 추출물을 pH 1 내지 12의 완충 용액과 혼합했을 때 상기 베타레인의 색상 변화를 도 4a에 나타냈으며, 각각의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 도 4b에 나타내었다. 상기 베타레인 추출물은 pH 3 내지 7에서는 빨간색으로 일정하게 색이 나타났으며, pH 8 내지 9에서 색이 변하여 pH 10 이상에서는 빨간색에서 노란색으로 변하였다(도 4a). 또한, 베타레인 추출물의 UV-vis 흡수 스펙트럼에서 주요 흡수 피크는  $\lambda_{max} = 535nm$ 이고, 이는 베타시아닌의 대표적인 피크를 의미한다. 베타레인 추출물은 pH 3 내지 7에서는 상기 535 nm에서 피크를 형성하였다(도 4b). 따라서, 베타시아닌이 비트 껍질에서 추출한 베타레인 추출물의 주요 성분임을 확인하였다.

[0149] 5-2. 식품 포장용 스마트 필름의 pH에 따른 색상 변화

[0150] 상기 실시예 1-4에서 제조한 베타레인을 포함하는 식품 포장용 스마트 필름을 5 cm × 3 cm 크기의 필름으로 만들어서 pH 2 내지 12인 완충용액과 암모니아 용액에 담그고, 20분 동안 반응시켰다. 20분 후, 반응 용액을 제거하고 상기 필름의 색상 변화를 관찰하였다. 그 결과, 상기 필름은 pH 2 내지 7에서는 빨간색을 유지하고, pH 8 내지 9에서 색이 변하여 pH 10 이상에서는 빨간색에서 노란색으로 변하였으며, 암모니아 용액에서도 노란색으로 변하였다(도 4c). 이는 pH가 증가하면서 베타시아닌에서 베타람산으로 분자 구조가 변경되기 때문이다.

[0152] 실험예 6. 식품 포장용 스마트 필름의 형태학적 및 구조학적 검사

[0154] 6-1. Scanning electron microscope(SEM) 현미경 관찰

[0155] 셀룰로스 나노섬유(Cellulose nanofibril; CNF)의 표면 형태와 상기 CNF 유무에 따른 식품 포장용 스마트 필름을 Scanning electron microscope(SEM)으로 관찰하였다. 상기 CNF의 평균 크기는 ImageJ 소프트웨어를 사용하

여 계산하였다.

[0156] 상기 CNF를 SEM으로 관찰하였으며, 평균 크기를 계산하여 그래프로 나타내었으며, 상기 CNF의 평균 크기는 186 nm이다(도 5a 및 도 5b). 다음으로, 베타레인을 포함하는 MOS175를 사용하여 제조한 식품 포장용 스마트 필름을 SEM으로 관찰한 결과, 표면에 균열 없이 깔끔하고 매끄러운 표면을 보였다(도 5c). 그리고 베타레인, 5% CNF 및 MOS175를 포함하는 식품 포장용 스마트 필름을 SEM으로 관찰한 결과, 5% CNF가 균일하게 분포되어 표면이 거칠어졌다(도 5d). 마지막으로, 베타레인, 10% CNF 및 MOS175를 포함하는 식품 포장용 스마트 필름을 SEM으로 관찰한 결과, CNF가 10%로 증가하면서 상기 필름의 구조가 응집하여 거친 표면이 관찰되었다(도 5e).

## [0158] 6-2. 식품 포장용 스마트 필름의 FTIR 분석

[0159] CNF, 베타레인 및 MOS175를 포함하여 제조한 식품 포장용 스마트 필름을 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  범위의 파장에서 JASCO(FT- 4100) Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)에 의해 분석하였다. 상기 FTIR 분석 방법은 상기 실험예 3과 동일하게 진행하였으며, 상기 실험예 6-2의 결과는 도 5f에 그래프로 나타내었다.

[0160] 본 실험예 6-2의 결과, 베타레인의 피크 중 2896 내지 2980  $\text{cm}^{-1}$  및 1200  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 확인된 피크는 베타레인에 존재하는 C-H 결합 및 카르복실기( $-\text{COOH}$ )에 해당한다. 1차 아민은 NH 변형으로 인해 1620 $\text{cm}^{-1}$ 에서 검출되었고, C-C stretching vibration으로 인해 1407  $\text{cm}^{-1}$ 에서 피크가 검출되었다. MOS175를 이용하여 제조한 필름의 경우 1636  $\text{cm}^{-1}$ 에서 카르복실산 이온  $\text{COO}^-$ 가 확인되었고 1150  $\text{cm}^{-1}$ 에서 CC 스트레칭 모드가 확인되었다. 3000 내지 2900  $\text{cm}^{-1}$  및 1640 내지 1650  $\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼 범위는 CNF의 CNF의 CH stretching vibration 및  $-\text{OH}$  stretching에 기인한다. 1420 내지 1430  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 관찰된 피크는  $\text{CH}_2$ 의 대칭 굽힘에 기인했으며 셀룰로오스와도 관련이 있다. 베타레인을 MOS175 필름에 혼합하면 스트레칭 밴드의 위치가 1620  $\text{cm}^{-1}$ 에서 1629  $\text{cm}^{-1}$ 으로 이동하였으며, 3300  $\text{cm}^{-1}$ 에서 3307  $\text{cm}^{-1}$ 으로 이동하였다. 또한, 상기 식품 포장용 스마트 필름에서 밴드는 전분, 물, 나노피브릴 및 글리세롤 분자에 존재하는 OH 스트레칭으로 인해 3100 내지 3440  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 나타났지만, 하이드록실 스트레칭 밴드의 크기는 전분, CNF, 베타레인 및 글리세롤 간의 결합이 높을수록 강도가 감소했다.

## [0162] 실험예 7. 식품 포장용 스마트 필름의 물리적 및 기계적 특성

[0163] 식품 포장용 스마트 필름의 물리적 및 기계적 특성은 포장 식품의 운송, 취급 및 보관에 있어서 식품의 질을 보존하는 데 필수적이다. 이에, 하기 표 2와 같이 NOS, MOS175, MOS175/베타레인, MOS175/베타레인/5%(w/v) CNF 또는 MOS175/베타레인/10%(w/v) CNF를 이용하여 제조한 식품 포장용 스마트 필름의 두께(Thickness), 수용성(Solubility), 탄성 강도(Tensile strength), 신장율(Elongation at break) 및 수증기 투과성(Water vapor permeability; WVP)을 측정하였다. 상기 실험예 7의 결과를 표 2에 기재하였다.

표 2

| Film                          | Thickness (mm)    | Solubility (%)     | Tensile strength (MPa) | Elongation at break (%) | Water vapor permeability ( $\text{gm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ ) |
|-------------------------------|-------------------|--------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| NOS                           | $0.09 \pm 0.01^a$ | $30.02 \pm 1.29^e$ | $6.3 \pm 0.53^d$       | $20.03 \pm 0.78^a$      | $1.23 \pm 0.01^c$                                                        |
| MOS@175                       | $0.08 \pm 0.10^a$ | $35.28 \pm 1.01^d$ | $2.8 \pm 0.08^a$       | $73.32 \pm 1.47^c$      | $1.28 \pm 0.01^c$                                                        |
| MOS@175/betalain              | $0.10 \pm 0.01^b$ | $38.62 \pm 0.48^c$ | $2.3 \pm 0.23^a$       | $79.04 \pm 1.29^d$      | $1.44 \pm 0.08^d$                                                        |
| MOS@175/betalain /5%(w/v)CNF  | $0.12 \pm 0.08^c$ | $16.45 \pm 1.05^b$ | $3.8 \pm 0.08^b$       | $95.36 \pm 0.75^c$      | $0.80 \pm 0.08^b$                                                        |
| MOS@175/betalain /10%(w/v)CNF | $0.14 \pm 0.01^d$ | $11.50 \pm 0.76^a$ | $4.5 \pm 0.26^c$       | $58.36 \pm 1.37^b$      | $0.62 \pm 0.02^a$                                                        |

[0165]

[0167]

본 실험에 7의 결과, 베타레인과 CNF를 첨가하면 필름 두께는 두꺼워졌으며, MOS@175/베타레인 필름에 CNF를 첨가하면 탄성 강도와 신장율이 크게 변화하였다. 상기 NOS 필름은 가장 높은 탄성 강도( $6.3 \pm 0.53$  MPa)를 보이면서 가장 낮은 신장율 값( $20.03 \pm 0.78\%$ )을 보였으며, 이는 아임계 수 처리 및 베타레인을 첨가하면 탄성 강도가 낮아지고 신장율이 증가하는 것을 의미한다. 상기 신장율은 식품 포장용 스마트 필름의 포장 품질을 결정하는 중요한 요소로, 흥미롭게도 MOS@175/베타레인 필름에 5%(w/v) CNF를 첨가했을 때 가장 높은 신장율 값( $95.36 \pm 0.75\%$ )을 기록하였다. 하지만 MOS@175/베타레인 필름에 10%(w/v) CNF를 첨가했을 때 신장율 값은  $58.36 \pm 1.37\%$ 로 감소하였다.

[0168]

또한, 식품 포장용 스마트 필름의 수증기 투과성(WVP) 및 수용성은 수분 함량이 높은 식품을 포장할 때 중요한 요소이다. 상기 표 2에서 NOS의 WVP는  $1.23 \pm 0.01^c \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 를 기록하였으며, MOS@175의 WVP는  $1.28 \pm 0.01^c \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 를 기록하였고, MOS@175/베타레인 필름은  $1.44 \pm 0.08^d \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 를 기록하였다. 즉, 아임계 수 처리 및 수용성 베타레인을 필름에 첨가하면 수증기 투과도가 높아져 더 많은 물이 들어갈 수 있게 되고, 수용성도 높아졌다.

[0170]

실험예 8. 셀룰로스 나노섬유(CNF)의 유무에 따른 베타레인의 열 안정성 평가

[0171]

포장된 식품은 준비, 포장, 운송 및 보관 과정 중에 다양한 온도 환경에 처하게 되므로, 식품 포장용 스마트 필름에 있어서, 바이오 색소의 색상 안정성을 유지하는 것은 중요하다. 이에, CNF 유무에 따른 스마트 필름 내 베타레인의 열적 안정성을 확인하기 위해,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  및  $\Delta E^*$  값을 이용하여 비색계로 4, 25, 40, 60 ° C의 온도를 7일 동안 분석하였으며, 색상 변화도 시각적으로 관찰하였다.

[0172]

본 실험에 8의 결과, CNF가 없는 스마트 필름은 4°C에서는 7일 동안 빨간색을 유지하지만, 온도가 높아질수록 빨간색( $a^*$ )을 유지하는 기간이 짧아졌다. 보다 구체적으로, 40°C에서는 빨간색( $a^*$ )의 감소 및 노란색( $b^*$ )의 증가가 2일차부터 관찰되어, CNF가 없는 스마트 필름은 온도에 따라 베타레인의 열적 안정성이 불안정하였다(도 6). 반면에, CNF가 있는 스마트 필름은 4 내지 60°C 온도에서 1 내지 7일 동안 빨간색을 유지하였다. 따라서, CNF는 베타레인의 열적 안정성을 유지하는 역할을 수행한다. 상기 CNF 유무에 따른 스마트 필름 내 베타레인의 열적 안정성 비교 결과는 하기 표 3에 기재하였다.

## 표 3

| Color parameter | Day | Temperature (° C) |            |            |            |            |            |            |            |
|-----------------|-----|-------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                 |     | Without CNF       |            |            |            | With CNF   |            |            |            |
|                 |     | 4                 | 25         | 40         | 60         | 4          | 25         | 40         | 60         |
| L*              | 1   | 34.80±0.49        | 48.87±0.25 | 46.42±0.33 | 34.25±0.20 | 39.18±0.92 | 53.90±0.80 | 41.74±0.3  | 41.15±0.24 |
|                 | 2   | 50.05±0.35        | 48.99±0.07 | 53.21±1.0  | 53.03±0.30 | 37.36±0.30 | 41.18±0.25 | 48.17±0.61 | 42.58±0.18 |
|                 | 3   | 37.25±0.42        | 54.78±0.59 | 45.85±0.50 | 51.70±0.50 | 33.87±0.10 | 38.74±0.40 | 52.57±0.16 | 50.07±0.57 |
|                 | 4   | 37.80±0.29        | 38.93±0.25 | 46.42±0.05 | 51.39±0.20 | 39.63±0.70 | 46.18±0.15 | 49.42±0.38 | 48.26±0.26 |
|                 | 5   | 37.40±0.81        | 51.24±0.42 | 45.72±0.66 | 56.96±0.40 | 38.71±0.80 | 41.12±0.38 | 51.24±0.26 | 50.29±0.17 |
|                 | 6   | 38.17±0.02        | 39.60±0.22 | 57.81±0.27 | 57.42±0.40 | 33.67±0.20 | 42.08±0.85 | 45.23±0.76 | 42.13±0.26 |
|                 | 7   | 36.86±0.16        | 38.43±0.61 | 42.12±0.20 | 59.15±0.20 | 39.11±0.16 | 46.84±0.12 | 48.61±0.44 | 46.1±0.36  |
| a*              | 1   | 15.95±0.26        | 10.44±0.15 | 9.61±0.08  | 20.00±0.40 | 22.86±0.10 | 9.94±0.40  | 13.39±0.19 | 16.66±0.58 |
|                 | 2   | 13.09±0.04        | 5.36±0.17  | 4.21±0.30  | 7.53±0.10  | 16.44±0.80 | 18.0±0.33  | 9.51±0.36  | 15.51±0.28 |
|                 | 3   | 23.39±0.32        | 5.36±0.17  | 10.8±0.38  | 5.89±0.54  | 19.70±0.16 | 17.40±0.02 | 3.73±0.02  | 10.68±0.32 |
|                 | 4   | 24.46±0.37        | 24.49±0.47 | 12.73±0.26 | 5.82±0.10  | 18.13±0.30 | 10.7±0.44  | 5.03±0.08  | 10.21±0.06 |
|                 | 5   | 23.11±0.13        | 7.03±0.04  | 7.33±0.07  | 1.62±0.22  | 17.07±0.13 | 15.96±0.02 | 7.14±0.09  | 6.74±0.17  |
|                 | 6   | 24.6±0.15         | 23.82±0.25 | 2.04±0.04  | -0.46±0.84 | 18.46±0.10 | 14.40±0.28 | 9.68±0.58  | 13.76±0.17 |
|                 | 7   | 23.07±0.23        | 21.80±0.38 | 0.97±0.08  | -0.46±0.22 | 21.16±0.40 | 9.13±0.06  | 9.91±0.09  | 10.99±0.37 |
| b*              | 1   | 9.54±0.32         | 3.64±0.08  | 7.76±0.09  | 9.35±0.20  | 4.54±0.10  | -0.57±0.03 | 7.72±0.08  | 9.36±0.32  |

## [0174] 실시예 2. 식품 포장용 스마트 필름을 이용한 닭고기 신선도 실시간 관찰

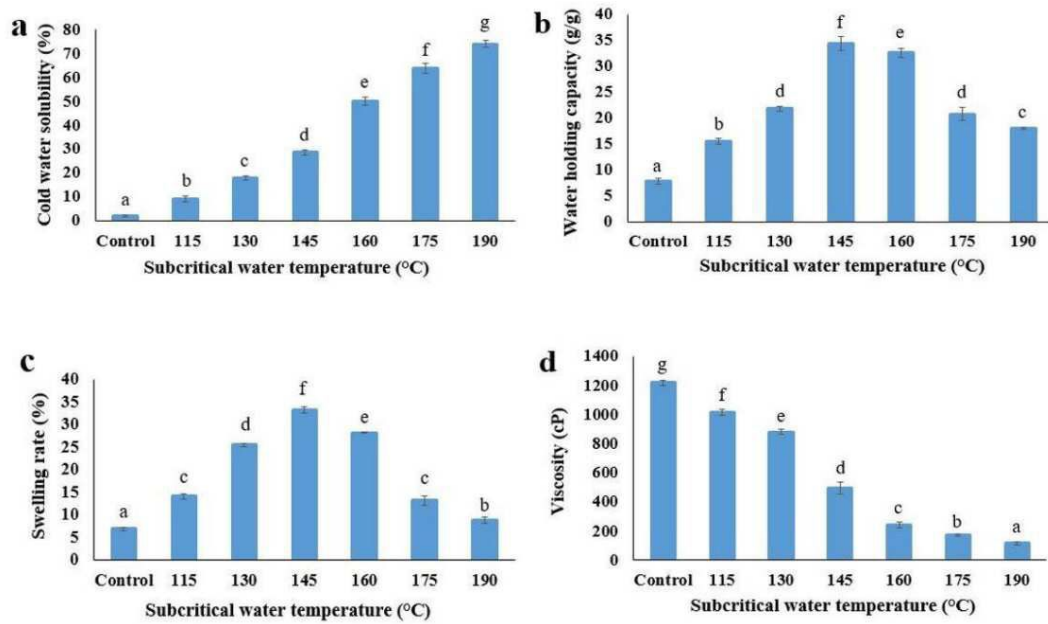
[0177] 상기 실시예 1에서 제조한 식품 포장용 스마트 필름을 이용하여 닭고기의 신선도를 실시간으로 관찰하였다. 상기 실시예 2에서 사용한 닭고기는 살모넬라 엔테리티디스를  $10^4$  CFU/mL의 농도로 사전 접종한 닭고기를 준비하였다. 상기 닭고기 20 g이 들어 있는 용기에  $3 \times 3$  cm 크기의 상기 실시예 1에서 제조한 식품 포장용 스마트 필름을 넣고 실온에서 48시간 동안 배양하고 색상 변화를 관찰하였으며, 상기 닭고기의 포장 직후와 48시간 이후의 pH와 살모넬라 엔테리티디스 1 g 당 CFU를 측정하였다.

[0178] 본 실시예 2의 결과, 상기 닭고기를 포장한 직후의 스마트 필름은 빨간색으로 유지되었지만(도 7a), 48시간 동안 배양한 이후에는 닭고기가 부패되어 스마트 필름이 노란색으로 색상이 변화하였다(도 7b). 또한, 상기 닭고기를 포장한 직후의 닭고기의 pH는 6.2였으며, 48시간 동안 배양한 이후의 닭고기의 pH는 8.2로 알칼리성으로 변화하였다(도 7c). 마지막으로, 상기 닭고기를 포장한 직후의 1 g당 CFU는 4.1 Log CFU/g였으며, 48시간 동안 배양한 이후에는 7.4 Log CFU/g로 증가하였다(도 7d).

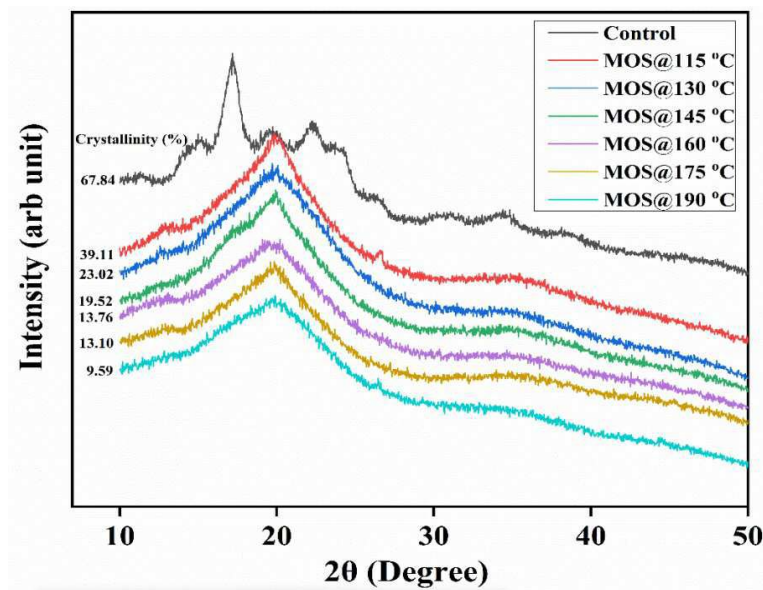
[0180] 이상 설명으로부터, 본 발명에 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다.

도면

도면1

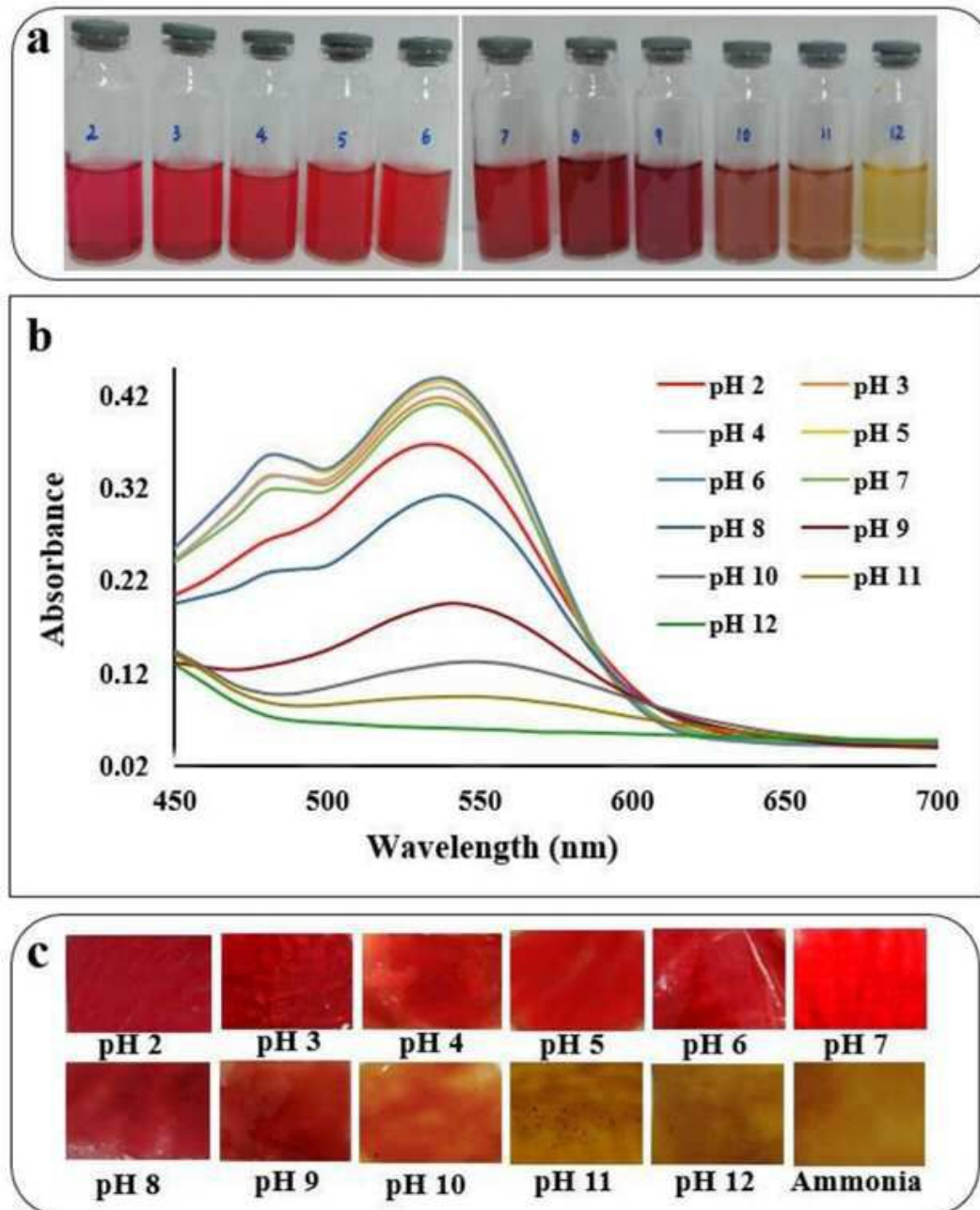


도면2

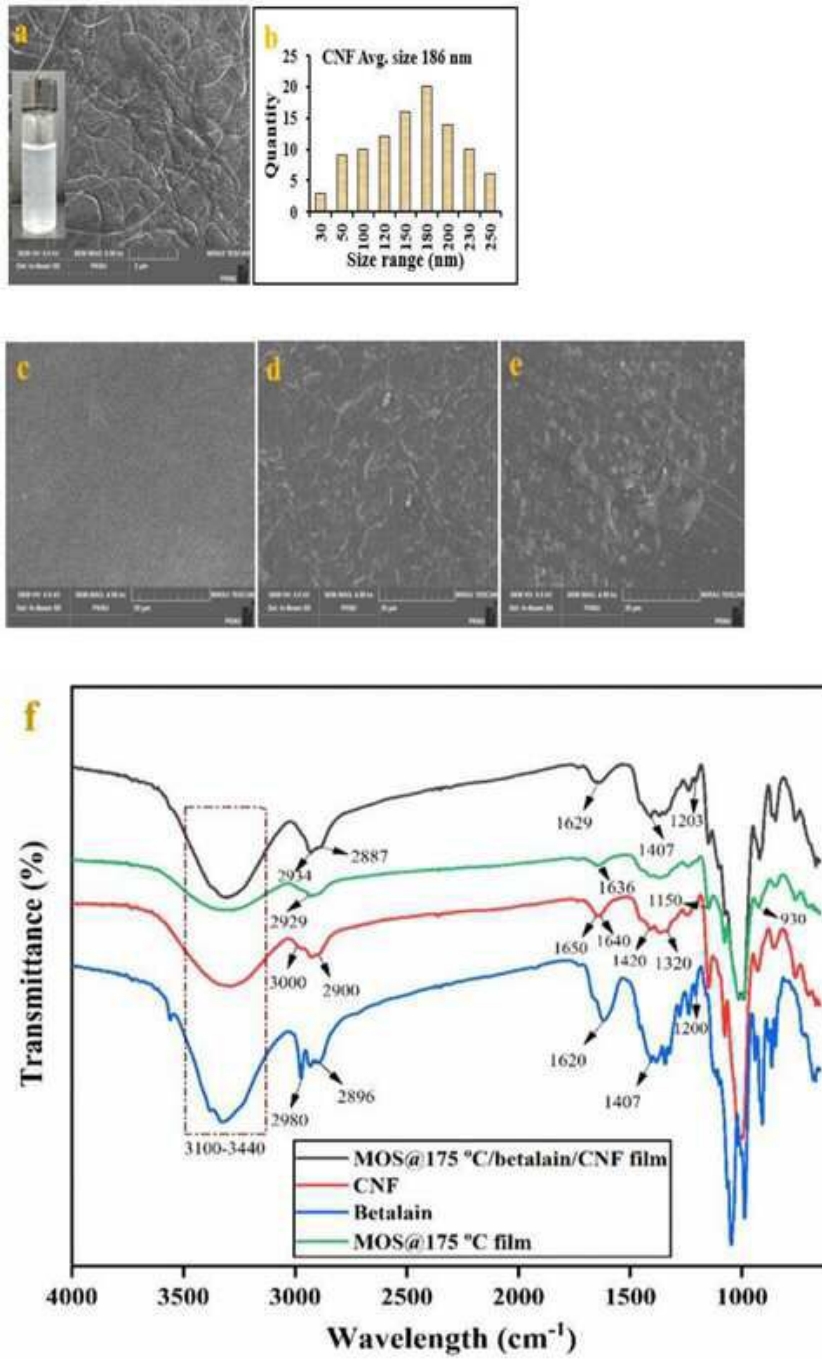




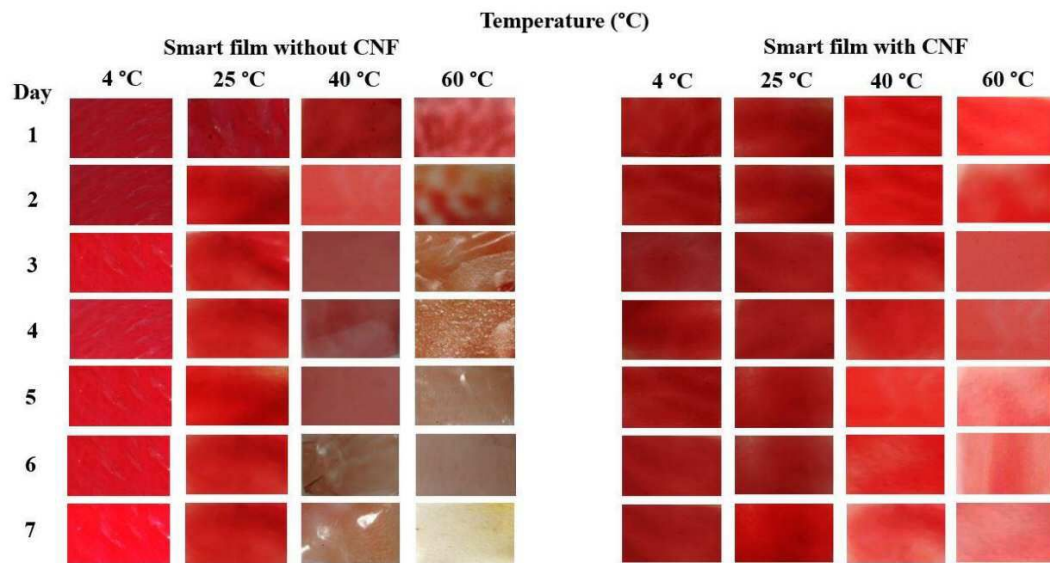
도면4



도면5



도면6



도면7

