

기체 투과 선택성 포장 필름 내 배 호흡현상 예측 Predicting Respiration Rate of Pear in film package of Selective gas permeation

심승우*, 류동완**, 박찬영***

Seung-Woo Sim, Dong-Wan Ryu, Chan-Young Park

<Abstract>

Model predicting the respiration rate of pear under modified LDPE film pouch has been developed. The assumptions of the model have three bases; 1) respiration rate is depending on CO₂ and O₂ concentration in the package, 2) the oxidation of glucose in pear generates carbon dioxides, and 3) gases permeation through the package film bases on the Langmuir adsorption theory and Fick's law. The simulated results agreed fairly well with the experimental data so as this model to be useful in designing the modified atmospheric packaging system.

Key words : Modeling, Respiration, Pear

1. 서 론

과채류의 상품가치는 신선도에 의해 크게 좌우되므로, 과채류를 장기간 신선하게 저장하기 위해 포장재의 중요성이 대두되면서 포장재 내 과채류 호흡속도를 조절하려는 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 결과 과채류의 호흡을 억제하는데 기체조성을 저농도 산소와 고농도 이산화탄소로 유지[1]하는 것이 효과적이라는 것을 발견하였고, 이들 연구를 바탕으로 포장재 내에 과채류를 넣고 기체농도를 조절하는 CA(modified atmosphere)포장과 포장재 내 과채류의 생리대사로 인해 발생되는 기체로 포장재 내 기체조성을 조절하는 MA(modified atmosphere)포장이 등장하였다[2]. 이 중 MA포장은 포장재 필름을 통해 이루어지는 기체 투과량을 조절하여, 과채류 호흡을 억제시킬 수 있는 최적의 산소와 이산화탄소 조성(일반적으로, 저농도 산소, 고농도 이산화탄소)을 유지시켜 줄 수 있다. 때문에 MA포장 내 최적 기체조성과 그 변화에 대한 연구들이 1960년대부터 이루어지기 시작하였다.

*학생회원, 전남대학교 정밀화학과, 공학사
전남대학교 정밀화학과 졸업

Faculty of Appl. Chem. Eng., Chonnam National University, B.S.
Graduate from Dept. of Fine Chem., Chonnam National University

**전남대학교 응용화학공학부, 공학박사
전남대학교 공업화학과 졸업

Faculty of Appl. Chem. Eng., Chonnam National University, Ph.D.
Graduate from Dept. of Chem. Technol., Chonnam National University

***정회원, 전남대학교 응용화학공학부 교수
및 촉매연구소, 공학박사

Prof., Faculty of Appl. Chem. Eng. and The Research Institute for
Catalysis, Chonnam National University, Ph.D.

고려대학교 화학공학과 졸업

Graduate from Dept. of Chem. Eng., Graduate school, Korea University

Jurin[3] 등은 호흡계수(RQ; respiration quotient)는 항상 일정하고, 호흡속도는 이산화탄소 농도에 무관하다는 가정 하에 사과를 포장한 포장재 내 산소와 이산화탄소의 정상상태를 도식적 방법으로 결정하였고, Henig[4] 등은 토마토 호흡속도가 산소농도에 관계없이(O_2 농도 11.53~21%) 일정하다가 어느 지점이후(11.53~4%)부터서는 선형적으로 증가한다고 가정한 후, 토마토 포장재 내에서 시간에 따른 기체농도를 계산하였다. 그 후, Hayakawa[5] 등이 이 모델을 수정, 보완하여 호흡속도를 산소와 이산화탄소의 농도로 표현하였으며, Deily[6] 등은 MA포장 내 정상상태에서의 농도뿐만 아니라 포장재를 밀봉한 후 정상상태에 도달하는 시간까지 계산하였다. Yang[7] 등은 산소와 이산화탄소 농도를 함수로 표현한 호흡모델을 이용하여 토마토를 저장한 MA포장 내 기체조성과 저장기간을 시뮬레이션 하였으며, Cameron[8]은 토마토를 넣은 밀봉된 포장재 내 산소농도를 나타내는 방정식을 세운 후, 이를 미분하여 산소 소모속도를 표현하기 위한 지수형 방정식을 유도하였다. Sato[9] 등은 산소와 이산화탄소 농도의 함수로 표현되는 호흡모델을 이용하여, 브로콜리(broccoli)를 넣은 MA포장 내 기체농도 변화와 저장기간을 시뮬레이션 하였다. 이러한 호흡모델들은 실험적인 방법에 의해 접근이 이루어져왔기 때문에 이론적으로 과채류 호흡을 설명하는 데에는 한계가 따른다. 따라서, 이론적 방법에 기초한 호흡모델에 대한 연구가 서서히 이루어지기 시작하였다.

Lee[10] 등은 효소반응속도론을 기본으로 하는 Michaelis-Menten 방정식으로 과채류 유기호흡을 모델링을 하였고, Makino[11] 등은 과채류 호흡에 의한 산소 소모속도를 Langmuir 흡착이론으로 유도, 모델링 하였는데, 실제로 과채류 호흡은 여러 단계의 신진대사로 이루어지며, 호흡기질의 형태에 의존하기 때문에 과채류 호흡을 설명하기에는 적합하지 못하였다.

과채류 저장을 위한 계를 설계하기 위해서는 더욱 간결화되고, 포장재 특성을 고려한 모델이 요구된다. 이러한 이론적 관점에서 과채류 호흡에 대한 산소 소비모델과 이산화탄소 생성 모델링을 한 보고서를 아직 발견할 수 없었다.

본 논문에서는 과채류 호흡에 의해 생성되는 이산화탄소와 소모되는 산소 양을 반응공학적

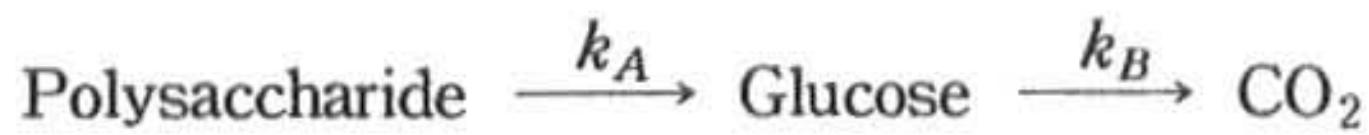
관점에서 접근하여 모델식을 유도하였고, 이 모델식을 이용하여 배를 포장한 포장재 내의 기체조성과 포장재를 담고있는 외부 포장상자에서 기체조성 변화를 예측하여 더욱 정확하게 MA포장 내 기체조성을 수학적으로 분석할 수 있도록 기틀을 제공하고, 본 모델식의 타당성을 검토하였다.

2. 이 론

본 예측 모델에서는 포장재 내 기체 조성에 따라 과채류 호흡속도가 달라지고, 글루코오스(glucose) 산화에 의해 이산화탄소가 발생(이화과정)한다는 가정과, 그리고 포장 필름을 통한 기체투과로 인해 포장 내 조성 변화된다는 3가지 가정 하에 포장재 내 기체조성 변화 및 과채류의 호흡과정을 수학적으로 표현하였다.

2.1 포장재 내 과채류 호흡속도 모델식

과채류 호흡은 포장재 내 산소, 이산화탄소 농도와 과채류 내 다당류(polysaccharide)로부터 얻어진 글루코오스 함량에 의존한다고 가정하고 이 변화 과정을 각 단계에서 비가역 1차 반응이라고 가정하면 다음과 같은 표현이 가능하다.



여기서, k_A , k_B : 속도상수.

위 과정을 속도식으로 쓰면

$$r_{\text{pol}} = \frac{dC_{\text{pol}}}{dt} = -k_A C_{\text{pol}} \quad (1)$$

$$r_{\text{glu}} = \frac{dC_{\text{glu}}}{dt} = k_A C_{\text{pol}} - k_B C_{\text{glu}} \quad (2)$$

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{dC_{\text{CO}_2}}{dt} = k_B C_{\text{glu}} \quad (3)$$

여기서, r_{pol} , r_{glu} , r_{CO_2} : 다당류, 글루코오스, CO_2 반응속도.

C_{pol} , C_{glu} , C_{CO_2} : 다당류, 글루코오스, CO_2 농도.

t: 시간

속도상수가 일정하다면 반응이 진행됨에 따라 글루코오스가 어떻게 변화하는지 위 식들을 적분하여 구할 수 있다. 그 결과

$$C_{\text{glu}} = \frac{C_{\text{polo}} k_A}{k_A - k_B} (e^{-k_A t} - e^{-k_B t}) \quad (4)$$

여기서, C_{polo} : 다당류 초기농도.

이 된다. 과체류에서 호흡은 포장재 내 산소와 과체류 내 글루코오스 양이 많을수록 그리고, 이산화산소 양이 적을수록 활발하기 때문에, 이산화탄소의 생성속도와 산소 소모속도가 빨라지므로 이를 속도식을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$r_{CO_2} = k_1 C_{O_2} - k_2 C_{CO_2} + k_3 C_{\text{glu}} \quad (5)$$

$$-r_{O_2} = k_4 C_{O_2} - k_5 C_{CO_2} + k_6 C_{\text{glu}} \quad (6)$$

여기서, r_{CO_2} , r_{O_2} : 이산화탄소, 산소 반응속도.

C_{CO_2} , C_{O_2} : 이산화탄소, 산소 농도.

$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$: 속도상수.

2.2 포장재 내에서 기체조성 변화 모델식

포장재에서 기체조성 변화는 과체류 호흡에 의해 산소 농도는 감소하고 이산화탄소 농도는 증가된다. 그러므로 포장재 필름 내부와 외부사이에 농도 구배가 발생하여 필름을 통한 확산이 이루어 지게되는데 그 관계는 Langmuir 흡착이론을 적용하여, 필름에 흡착되는 기체의 양을 필름표면에 흡착되는 흡착속도와 탈착되는 탈착속도의 차, 즉 순흡착속도(r_{net})로 표현할 수 있다.

$$r_{\text{net}} = r_{\text{ads}} - r_{\text{des}} \quad (7)$$

$$= k^+ C_b \left(1 - \frac{C_i}{C_{\text{max}}} \right) - k^- C_i$$

여기서, r_{net} , r_{ads} , r_{des} : 순흡착, 흡착, 탈착속도.

k^+ , k^- : 흡착, 탈착 속도 상수.

C_{max} : 필름에서 최대 농도.

C_b : 벌크에서 농도.

C_i : 필름에 흡착된 농도.

포장재 내 기체조성 변화를 과체류 호흡에 의해 변화된 양과 필름으로 흡착되어 변화되는 양으로 표현하는 것이 가능하다. 여기서 기체순흡착속도를 플럭스 J 로 표시하면 포장재 내 기체조성 변화를 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$V_{\text{pac}} \frac{dC_{CO_2}}{dt} = V_{\text{pac}} S_{\text{fur}} r_{CO_2} - S_{\text{fil}} J_{CO_2} \quad (8)$$

$$V_{\text{pac}} \frac{dC_{O_2}}{dt} = V_{\text{pac}} S_{\text{fur}} r_{O_2} - S_{\text{fil}} J_{O_2} \quad (9)$$

여기서, V_{pac} : 포장재 내 부피,

S_{fur} , S_{fil} : 과일, 필름의 표면적,

J_{CO_2} , J_{O_2} : 이산화탄소, 산소의 플럭스

2.3 포장재 내 필름표면에서 기체조성 변화 모델식

필름표면에서 기체조성 변화는 포장재 내에서 흡착 또는 탈착되는 기체의 양과 필름 내부로의 확산되어 나가는 양으로 표현할 수 있다. 필름내부로 확산되어 나가는 것은 'Fick의 확산 1법칙'을 적용하여 확산플럭스는 농도구배에 비례한다고 표현하였다.

$$V_{\text{fil}} \frac{dC_{CO_2}}{dt} = S_{\text{fil}} \left(J_{CO_2} + D_{CO_2} \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right) \quad (10)$$

$$V_{\text{fil}} \frac{dC_{O_2}}{dt} = S_{\text{fil}} \left(J_{O_2} + D_{O_2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right) \quad (11)$$

여기서, V_{fil} : 필름의 부피,

D_{CO_2} , D_{O_2} : 이산화탄소, 산소 확산 계수,

z : 필름의 두께.

2.4 포장재 필름 내부에서 기체조성 변화 모델식

필름내부에서 농도변화는 'Fick의 확산 2법칙'을 적용, 기체는 농도가 높은 곳에서 낮은 곳으로 이동한다고 표현하였다.

$$V_{\text{fil}} \frac{dC_{CO_2}}{dt} = V_{\text{fil}} D_{CO_2} \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial z^2} \quad (12)$$

$$V_{\text{fil}} \frac{dC_{O_2}}{dt} = V_{\text{fil}} D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial z^2} \quad (13)$$

이산화탄소의 경우에는 포장재 내 필름부분에서 외부 상자 쪽으로 확산이 이루어지고, 산소의 경우에는 외부 상자에서 포장재 필름 내부 쪽으로 확산이 이루어진다.

2.5 포장재 외부 필름표면에서 기체조성 변화 모델식

포장재 내 필름표면에서 농도변화와 동일하게 표현할 수 있다. 필름표면에서 기체는 흡착되어 들어오고 탈착되어 나가게 되며, 또한 필름 내부로의 확산되어 농도가 변하게 될 것이

다.

$$V_{\text{fil}} \frac{dC_{CO_2}}{dt} = S_{\text{fil}} \left(J_{CO_2} - D_{CO_2} \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial z} \Big|_{z=L_{\text{fil}}} \right) \quad (14)$$

$$V_{\text{env}} \frac{dC_{CO_2}}{dt} = -S_{\text{fil}} J_{CO_2} \quad (16)$$

$$V_{\text{env}} \frac{dC_{O_2}}{dt} = -S_{\text{fil}} J_{O_2} \quad (17)$$

$$V_{\text{fil}} \frac{dC_{O_2}}{dt} = S_{\text{fil}} \left(J_{O_2} - D_{O_2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial z} \Big|_{z=L_{\text{fil}}} \right) \quad (15)$$

여기서, V_{env} : 외부상자의 부피.

2.6 포장재를 넣은 외부상자에서 기체조성 변화 모델식

외부상자에 기체조성 변화는 포장재 내부처럼 과체류가 존재하지 않으므로, 단지 순흡착속도로만 표현할 수 있다.

2.7 본 모델링 알고리듬

이렇게 모사된 (5)~(17)식을 컴퓨터를 이용 음함수 Euler법으로 풀었고 그 해에 관한 알고리듬을 Fig. 1에 도식화하였다.

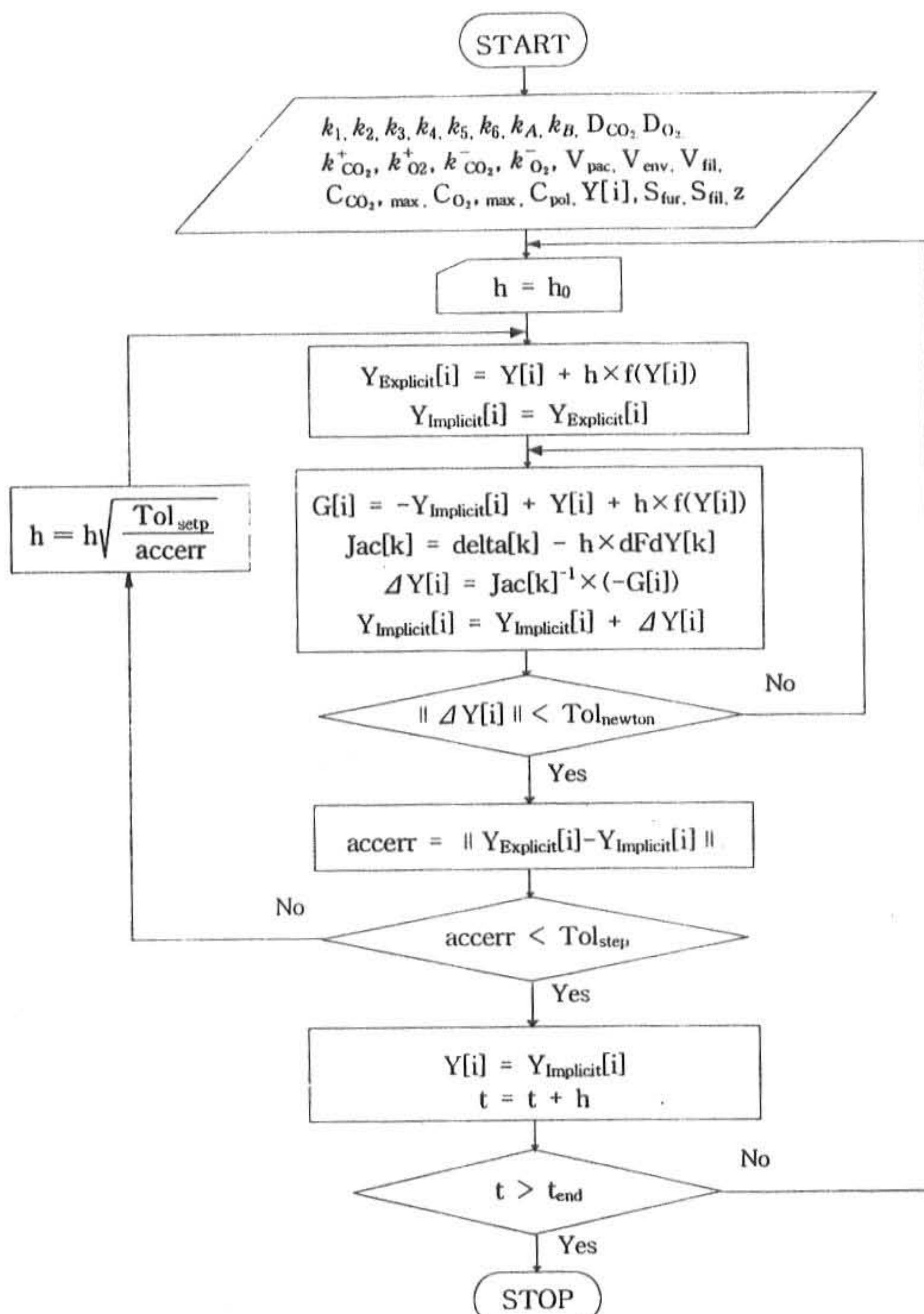


Fig.1 Flow chart for solving respiration model by implicit Euler algorithm

3. 재료 및 실험방법

3.1 은처리한 소재 충전포장재 제조 및 포장 방법

필름수지는 일반포장재로 가장 널리 사용될 뿐 아니라 배 포장재로 접합하다고 보고된[12] LDPE수지(한화5350등급)을 원재료로 사용하였다. 충전제는 김[13] 등이 사용했던 은처리 소재 분말로서 LDPE 대비 3wt%를 첨가하였다. 필름의 제조는 먼저 LDPE에 3wt% 세라믹을 혼합하고, 혼합된 마스터 배치를 Blown Type 필름압출기를 사용하여 필름 두께가 0.05mm가 되도록 압출 제조하였다. LDPE와 은처리한 소재의 혼합은 표면온도 115°C, 롤속도가 압를 12rpm 뒷롤 15rmp으로 조절된 롤밀을 사용하였으며 필름의 압출조건은 Die 온도 190°C, Die 직경 200mm로 조절하여 압출하였다.

제조한 필름을 가로 25cm × 세로 24cm로 절단하여 봉지로 만들고, 배 1과를 넣은 후 열접착기를 이용하여 완전 밀봉하였으며, 가스 채취를 위하여 찰고무를 필름의 중간에 부착하여 septa로 이용하였다. 이렇게 포장된 배를 다시 아크릴로 만들어진 상자에 넣어 상온 20°C, 상대습도(RH) 85~95%의 상태에서 저장하였다.

3.2 필름의 기체 투과도

기체투과도 측정기는 ASTM D-1434-81에 준하여 실험실용도[14]에 맞게 제작하였으며 압력센서는 Omega사 제품인 PX26-030GV을 사용하였다(Fig.2). 이 투과 장치를 사용하여 산소, 이산화탄소에 대한 각각의 필름의 투과도를 KS M(3052)방법에 준하여 측정하였다.

3.3. 포장재 내 기체조성

포장재 내 기체조성 분석은 기체크로마토그래피(GC)를 이용하였다. 즉 GC컬럼은 Carbo-sieve S-II(80~100 mesh, Supelco, USA), 검출기는 TCD, 수송기체(carrier)는 He를 사용하였다. 컬럼의 온도는 35°C, 검출기의 온도는 25°C로 고정시킨 상태에서 측정하였다. 기체가 새지않는 주사기를 사용하여 각 시료에서 채취한 기체를 1mL씩 GC에 주입한 다음 이로부터 얻은 크로마토그램(Chromatogram)으로 기체조성을 분석하였다. 표준 가스조성은 산소, 질

소, 이산화탄소, 일산화탄소를 함유하는 표정용 기체(calibration gas, Supelco, USA)를 이용하였다. 표준가스가 컬럼 내에 머무는 시간(retention time, RT)과 비교하여 각각의 기체를 동정하고 이들의 크로마토그램 면적비를 기체조성으로 나타내었다. 포장재의 기체조성은 상압에서 밀봉시켜 포장한 포장구만을 대상으로 측정하였다.

3.4. 글루코오스 함량측정

배의 주요 유리당 중 하나인 글루코오스의 함량측정은 HPLC (Model 62C, Waters, USA)로 측정하였으며, 유리당의 분석에 사용한 컬럼은 carbohydrate analysis column(700CH, Altech, USA), 이동상(mobile phase)은 중류수, 공급 속도는 0.5mL/min, 검출기는 IR을 사용하였다.

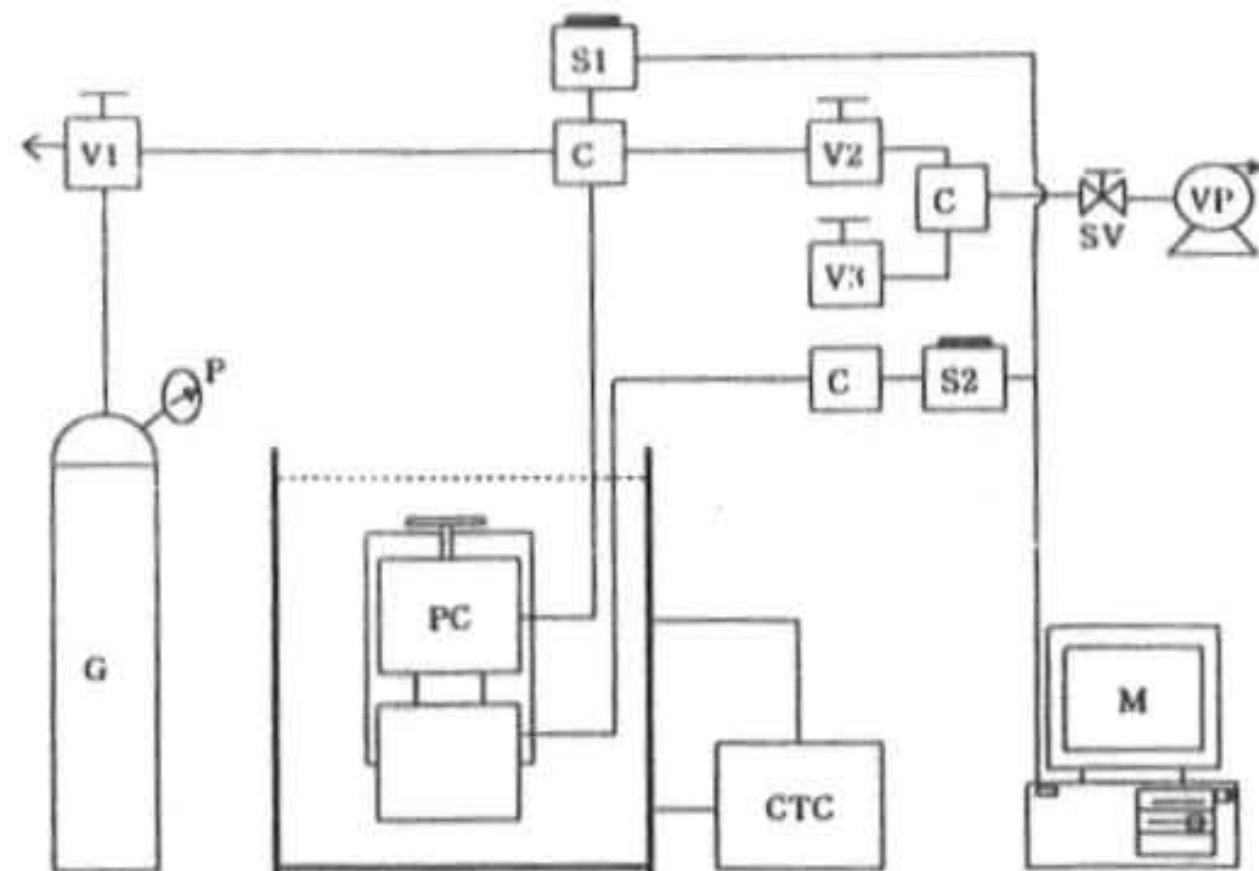


Fig.2 Schematic diagram of gas permeability apparatus
 C:tube connection, CTC: constant temperature circulator, G:gas bomb, M:monitoring system, P: pressure gage, PC: permeation cell, S2,S2: pressure sensor, SV: screw valve, V1,V2,V3: valve, VP: vacuum pump

4. 결과 및 고찰

4.1. 실험 결과

저장 중 포장재 내 산소와 이산화탄소 농도 변화는 Fig.3와 같다. 포장재 내 이산화탄소 농도는 저장 1~2주 사이에 급격히 증가하였으며 그 후부터는 감소하는 경향을 보였다. 또한 산소 농도는 저장 1주일 사이에 8.0% 수준까

지 급격히 감소하였으며 저장 2주일 후에는 5% 수준까지 떨어졌다.

저장 중 포장재 내 글루코오스 함량 변화는 Fig.4에 나타나 있는데, 저장 2주까지 증가하는 양상을 보이다 점점 감소함을 보였다.

필름의 기체투과도 실험결과는 Table 1와 같이 나타났다.

Table 1. Gas permeation of packaging film.

Gas	Transmission rate
Oxygen	2.520
Carbon dioxide	9.011

$P_m \times 10^{10} [\text{ml(STP)}\text{cm}/\text{cmHg.cm}^2\text{s}] \text{ at } 25^\circ\text{C}$

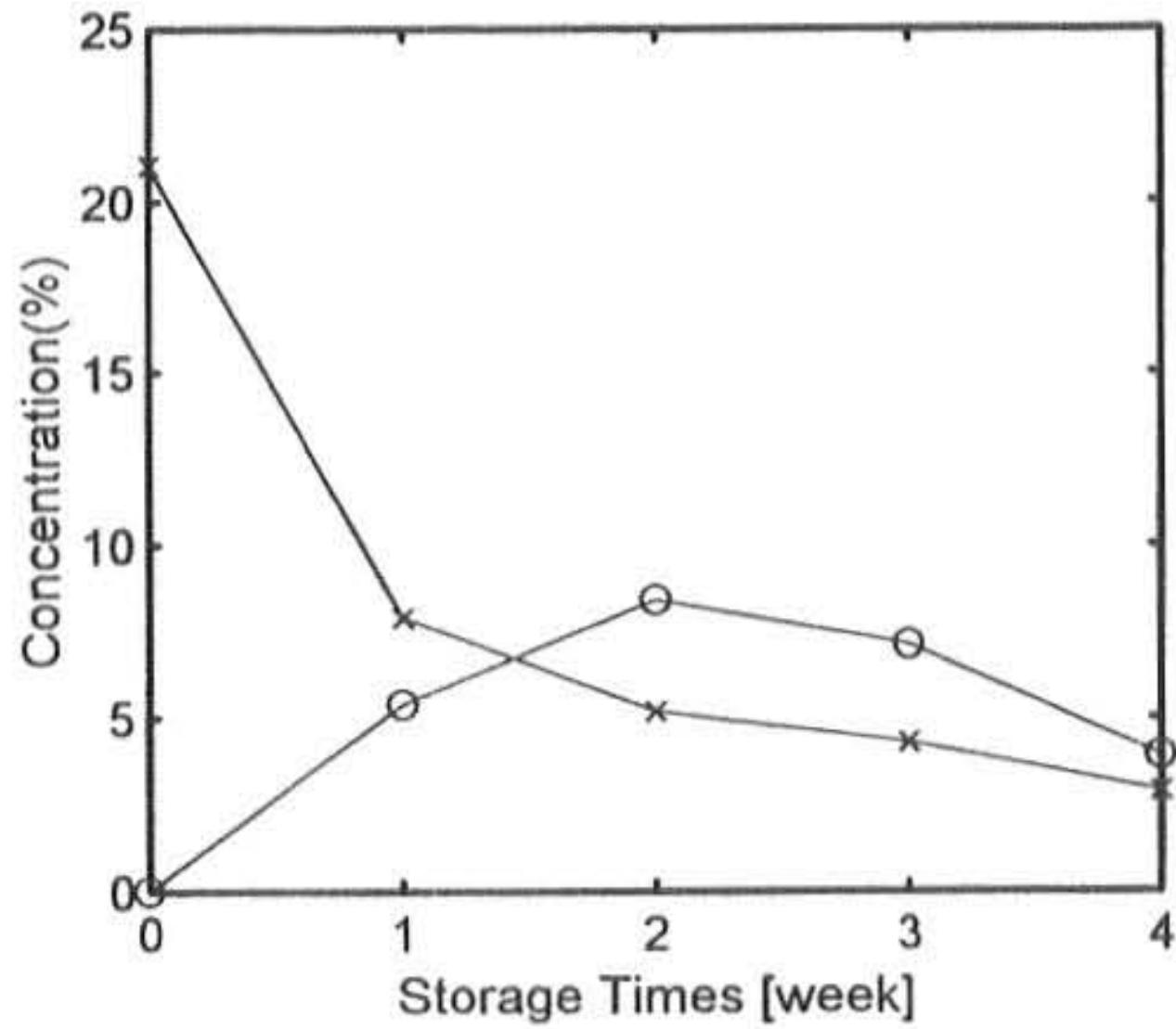


Fig.3 Experimental data for the oxygen(x) consumption and carbon dioxide(O) evolution rate of packaged pear during storage at 20°C

4.2 모델링 결과

모델식에 이용되는 매개변수를 실험에서 측정된 자료들을 바탕으로 계산해낸 후 모델식에 적용하여 계산하였다. 그 매개변수 값들은 Table 2에 표시하였다.

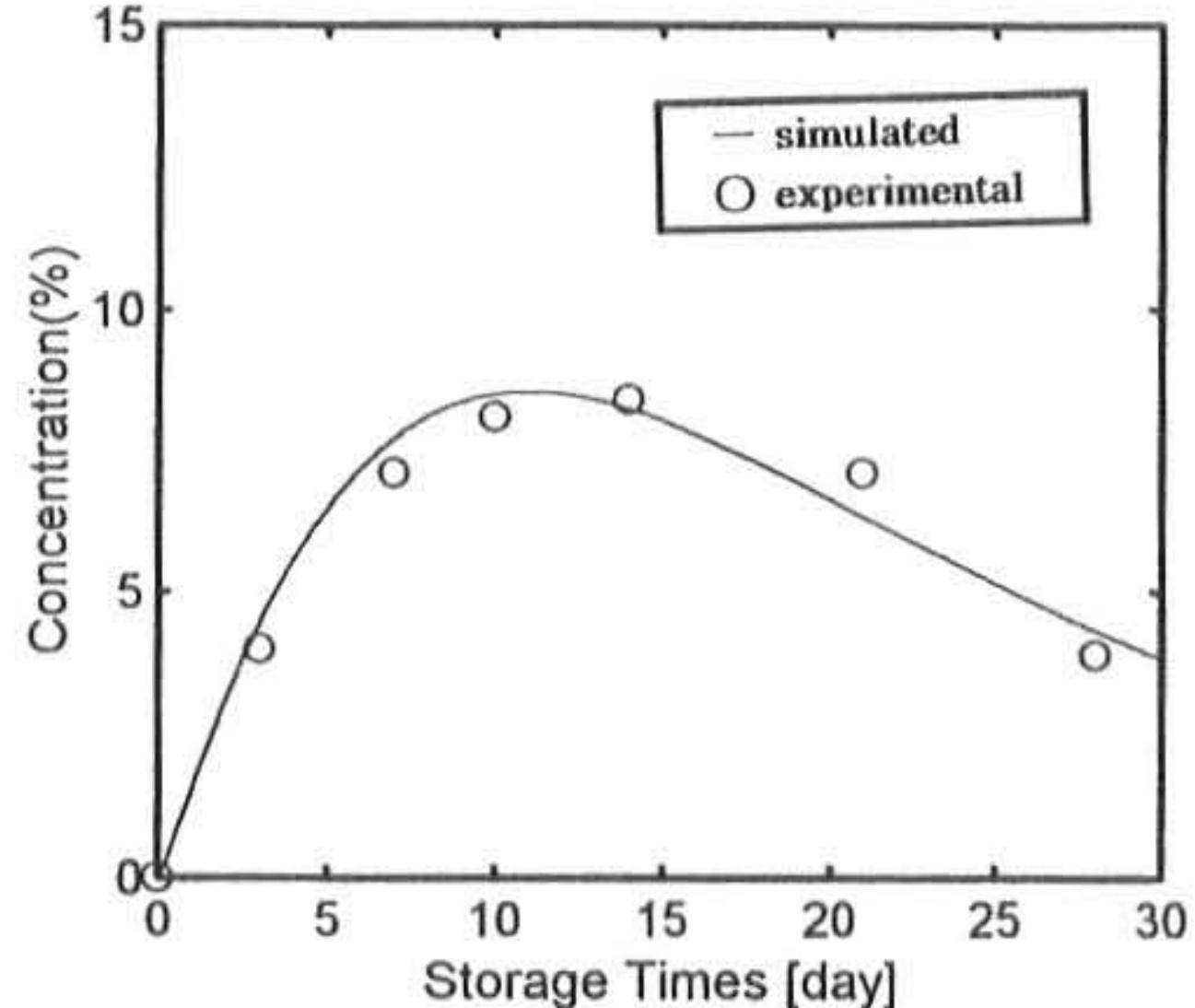


Fig.5 Change in carbon dioxide concentration of packaged pear during storage at 20°C

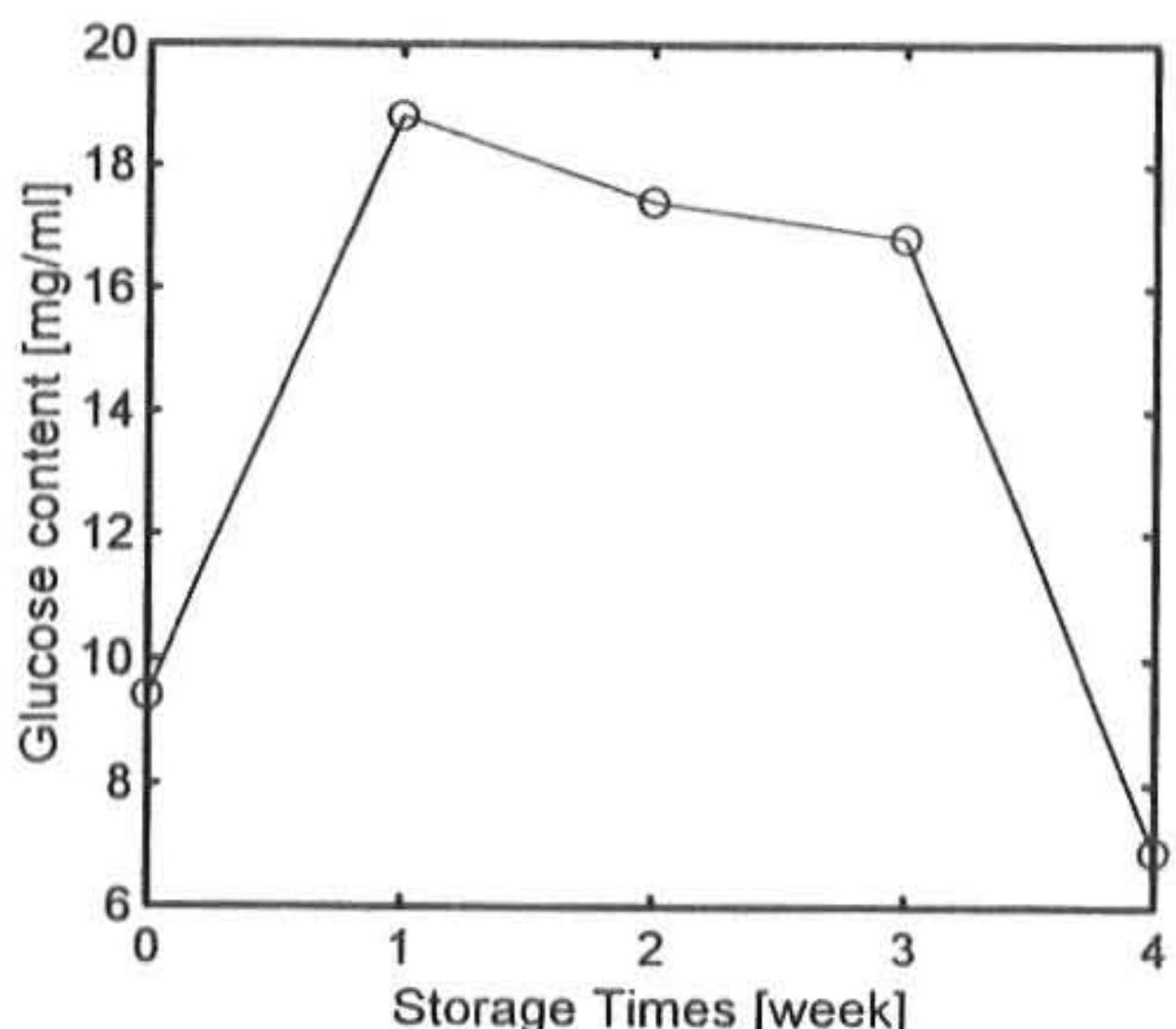


Fig.4 Experimental data for change in glucose of packaged pear during storage at 20°C

시뮬레이션 결과, 저장 시간에 따른 포장재 내 이산화탄소의 생성량은 Fig.5처럼 나타났다. 여기서, 작은 원은 실험에서 구해낸 실측 데이터이고 실선은 모델링한 결과인데, 둘이 서로 비슷한 경향을 나타내면서 잘 일치하고 있다. Fig. 6는 시간에 따른 산소의 소모량을 모델링 한 것인데, 여기서도 작은 원은 실험 데이터를, 실선은 모델링한 결과를 나타낸다. 산소 역시 이산화탄소에서처럼 잘 일치하고 있다. 이들 Fig.5와 Fig.6를 살펴본 결과, 본 모델식을 이용한 포장재 내 기체조성 변화를 예측이 가능함을 알 수 있었다.

Table 2. Parameters employed in the computer simulation to predict gaseous composition of inner package in functional LDPE film of storage pear.

Parameter	value
k_1	1.15×10^{-2} [cm/day]
k_2	1.10×10^{-3} [cm/day]
k_3	7.50×10^1 [cm/day]
k_4	9.45×10^{-2} [cm/day]
k_5	2.25×10^{-2} [cm/day]
k_6	5.25×10^{-2} [cm/day]
k_A	9.25×10^{-2} [cm/day]
k_B	9.20×10^{-2} [cm/day]
$k_{O_2}^+$	1.00×10^{-1} [cm/day]
$k_{CO_2}^+$	2.36×10^1 [cm/day]
$k_{O_2}^-$	1.98×10^{-1} [cm ² /mol · day]
$k_{CO_2}^-$	1.62×10^{-1} [cm ² /mol · day]
C_{max,O_2}	8.98×10^{-3} [mol/cm ²]
C_{max,CO_2}	2.31×10^{-3} [mol/cm ²]

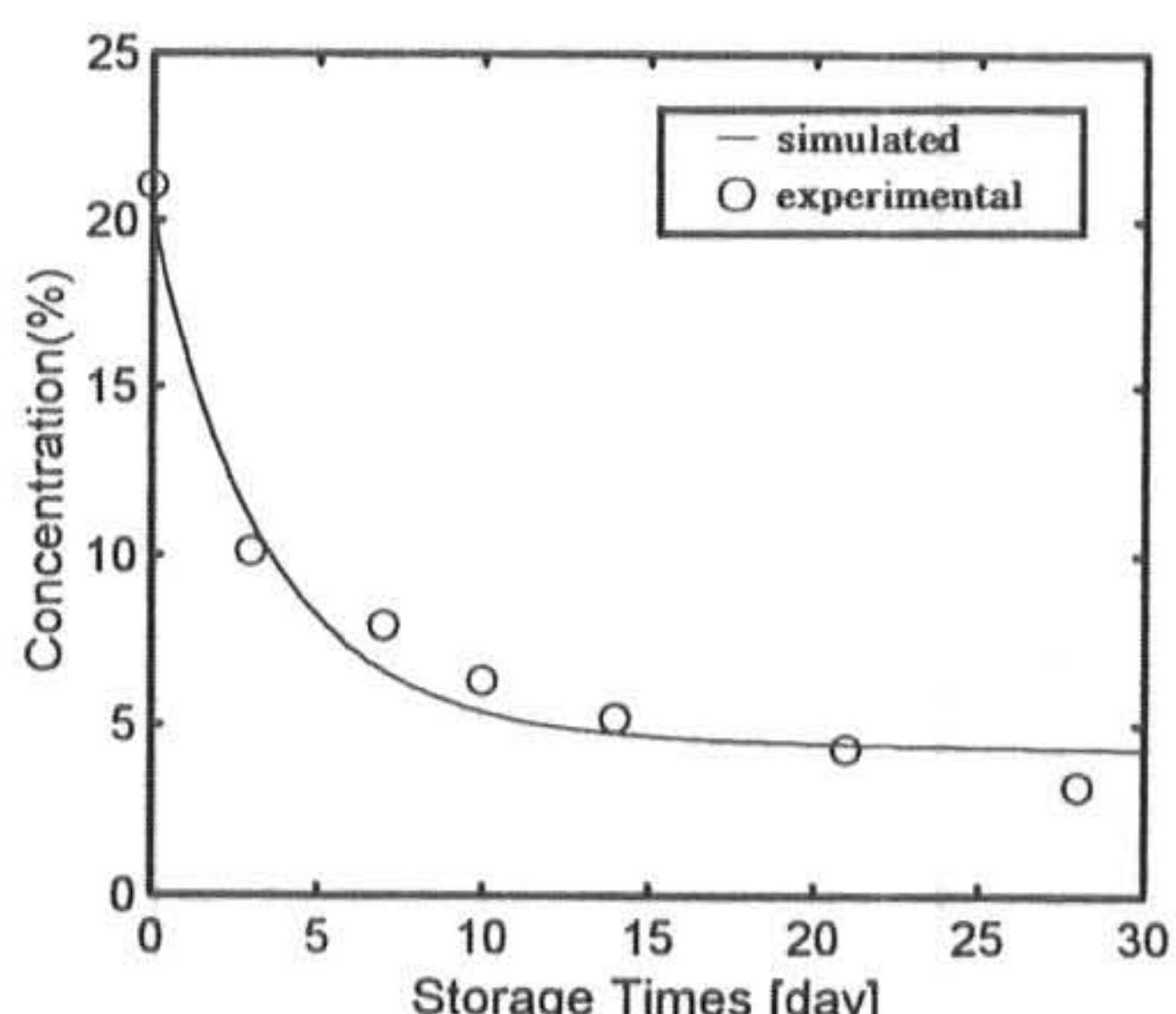


Fig.6 Change of oxygen concentration of packaged pear during storage at 20°C

5. 결론

비록 이 모델식이 이론적으로 완성된 것은 아니지만, 시뮬레이션을 해본 결과 실측 데이터

와 잘 일치하였다. 앞으로 이 모델식을 계속 이론적으로 체계화시키고 정리하면, MA저장 포장재 내의 기체조성 변화를 정확히 예측할 수 있게 될 뿐만 아니라, 기체 투과도와 같은 계수값들을 변화시켜 시뮬레이션하여 얻어진 데이터를 바탕으로 과채류를 더욱 신선한 상태로 보존할 수 있는 포장재 필름의 디자인이 가능할 것이다.

감사

본 연구는 농림수산부 침단농업기술개발 연구협약에 의해 이루어진 연구결과들 중의 하나입니다.

참고문헌

- Kader,A.A. Biochemical and physiological basis for effects of controlled and modified atmospheres on fruit and vegetables. Food Technol. 40,99-104 (1986)
- Dilley,D. Approaches to maintenance of postharvest integrity. J.Food Biochem. 2,235-242 (1978)
- Jurin,V. and M.Karel. Studies on control

- of respiration of Macintosh apples by packaging methods. Food Technol. 17(6),782-786 (1963)
4. Henig,Y.S. and G.Gilber. Computer analysis of the variables affecting respiration and quality of produce packaged in polymeric films. J.Food Sci. 40,1033-1035 (1975)
5. Hayakawa,K.,Y.S.Henig and S.G.Gilbert. Formulae for predicting gas exchange of fresh produce in polymeric film package. J.Food Sci. 40,186-191 (1975)
6. Deily,K.R. and S.S.H.Rizvi. Optimization of parameters for packaging of fresh peaches in polymeric films. J.Food Process Eng.5,23-41 (1981)
7. Yang,C.C. and M.S.Chinnam. Modeling the effect of O₂ and CO₂ on respiration and quality of stored tomatoes. Transactions of the ASAE. 31(4),920-925 (1988)
8. Cameron,A.C., W.Boylan Pett and J.Lee. Design of modified atmosphere packaging systems: Modeling oxygen concentrations within sealed packages of tomato fruits. J. Food Sci. 54(6),1413-1421 (1989)
9. Sato,H.,Y.Ishikawa and T.Hirata. Respiration model for broccolic packaged in polymeric films. J.Packaging Sci. and Technol.,Japan. 2(1),25-34 (1993)
10. Lee,D.S.,P.E.Haggar,J.Lee and K.L.Yam. Model for fresh produce respiration in modified atmospheres based on principles of enzyme kinetics. J.Food Sci. 56(6),1580-1585 (1991)
11. Y.Makino,K.Iwasaki, and T.Hirata. Oxygen consumption model for fresh produce on the basis of adsorption theory. Transactions of the ASAE. 39(3),1067-1073 (1996)
12. Kim,Y.M.,Oh,T.K. and Park,K.H. Modified Atmosphere Storage of "Shingo" Pears Packaged with Polyethylene Film. Korean J.Food Sci. 18(2),130-136 (1986)
13. Kim,K.S.,Sun,H.S.,Bea,K.W. and Park,C.Y. Disinfecting effect and growth enhancement of silver coated ceramic powder in vegetables (in Korean). Korean J.Boitechnol Bioeng. 12,35-39 (1997)
14. Jung,J.C. Equilibrium sorption and gas permeability of LDPE film incuding fine ceramic particles, M.S. Thesis, Chonnam National Unvi.,Seoul,Korea (1997)
15. Ryu,D.W. The Gas Permeation Model of Low Density Polyethylene Packaging Films filled with Ceramic powder, Ph.D. Thesis, Chonnam National Unvi.,Seoul,Korea (1998)

(1999년 2월20일 접수, 1999년 4월10일 채택)