

우뚝가사리와 팽생이모자반을 이용한 친환경 포장 필름 개발 및 특성 연구

Development and characterization of an eco-friendly packaging film using *Gelidium amansii* and *Sargassum horneri*

차완영¹, 변찬^{2*}

Wan young Cha¹, Chan Byon^{2*}

¹대표, 주식회사 마린이노베이션, 울산광역시 울주군, 44988, 대한민국

²대표, 주식회사 씨이비비과학, 울산광역시 울주군, 44992, 대한민국,

¹CEO, Founder, Marine Innovation Co., Ltd. , Ulsan, 44988, Republic of Korea

²CEO, Founder, CEO, Founder, CBBS, Co., Ltd. , Ulsan, 44988, Republic of Korea

(Received 18 Oct 2022, Revised 11 Nov 2022, Accepted 25 Nov 2022)

Abstract In this study, a biodegradable packaging film was developed using two marine algae, *Gelidium amansii*, and *Sargassum horneri*. The chemical properties and microstructure of the developed film were evaluated using field emission scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy, gas chromatography-Mass spectroscopy, and thermogravimetric analysis. Furthermore, the mechanical properties and toxicity of the film were evaluated using the ISO 1924 and IEC 62321 methods, respectively. The biodegradability of the film was evaluated according to ISO 14855-1:2012 method. The film was primarily made of cellulose and had biodegradability that was about 17 times greater than that of PBS, a representative eco-friendly plastic. Moreover, the mechanical properties improved by approximately 40% compared to the seaweed-based film of the previous study. The virulence test revealed that the content of all of the toxic substances listed in IEC62321 was below the measurement limit. An egg carton that can be used in practice was manufactured in accordance with ISO 534, and its applicability was tested using the biodegradable packaging film prepared.

Keywords : eco-friendly, bio-degradable, packaging, film, seaweeds

서 론

폴리머는 높은 단위 중량당 강도, 화학적 안정성, 낮은 생산 비용과 같은 유리한 특성으로 인해 식품 포장, 의류, 가전, 헬스케어, 레저산업 등 산업 전 분야에 걸쳐 널리 사용되고 있다.[1] 그러나 폴리머는 생분해성이 매우 낮기 때문에 폴리머의 급격한 사용 증대는 환경 오염 대한 우려를 불러일으키고 있기도

하다.[2] 미국과 서유럽에서만 연간 3억 톤 이상의 폴리머류 폐기물이 발생 한다고 알려져 있고 이 중 약 10%인 3천만 톤 가량의 폴리머 제품이 미세플라스틱의 형태로 해양에 배출된다고 보고되고 있는데,[3] 이는 전체 해양으로 배출되는 폐기물 전체의 약 60-80%에 해당하는 수치이다.[4] 이러한 측면에서 미세플라스틱의 해양생태계 축적은 심각한 환경

* Chan Byon
Phone: 052-238-0288 Fax: 052-238-0289
E-mail: Chanfbyon@gmail.com

This is an open-access journal distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

문제로 대두되고 있다.[5] 미세플라스틱은 화학적으로 안정적이므로 해양에 유입되면 생분해가 되지 않고 지속적으로 축적되며,[1] 어떤 형태로 물질의 종국을 맞이하게 되는지 아직 명확하게 알려져 있지 않아 해양 생태계에 미치는 영향에 대한 심각한 우려가 제기된다. 따라서 기존 폴리머를 대체할 수 있는 친환경적인 소재의 개발이 필수적인 상황이다.

이러한 측면에서 많은 연구자들은 친환경적이고 생분해성을 가지면서도 상용 플라스틱의 우수한 물성을 갖는 신소재의 개발에 몰두해 왔다. PLA (Polyactic acid)는 가장 잘 알려진 친환경 플라스틱으로서 1989년에 개발되었다.[6] 이후 PLA의 발전된 형태인 PDLA (poly D,L-lactic acid)와 PLA (poly L-lactic acid)가 개발되었다. 이러한 PLA 기반 소재들은 아직 폭넓게 상용화되지 못하였는데, 그 이유는 가공성이 낮고 기계적 물성이 기존 폴리머에 비해 현저히 낮기 때문이다.[6] 1990년대에는 PHB (Polyhydroxybutyrate)가 *Arabidopsis thaliana*와 elephant grass로부터 합성되었다.[7] PHB는 생체친화성과 생분해성을 동시에 갖고 있으면서 기계적 물성이 대표적 범용 수지 중 하나인 폴리프로필렌 (PP)에 적합할 정도로 우수했기 때문에 많은 관심을 받았다. 하지만 이 또한 높은 가격과 낮은 유리전이온도 때문에 상용화되지 못하였다.

보다 최근에는 바이오매스를 원재료로 한 플라스틱에 대한 연구가 이루어졌다. 전분 기반 플라스틱 [8], 셀룰로오스 기반 플라스틱[9], 단백질 기반 플라스틱[10]이 대표적인 예이다. Filippo 등은[11] 상용 셀룰로오스 부산물과 *Helix Aspersa Muller* 추출물을 혼합하여 새로운 포장재를 제조하였다. 제조된 소재는 생분해성이 우수하고 일부 항균성을 띠기도 하여 주목받았다. Shin 등은[12] 과인애플 잎과 버려진 나무젓가락의 섬유를 이용하여 섬유강화 생분해성 복합재를 제조하였다. Jeong 등은[13] 새로운 친환경 전분 기반 종이를 제조하여 차세대 연성 투명 유기 전자 재료로 활용할 수 있음을 보였고, 생분해성 녹색 전자 시대의 가능성을 보였다. 한편, 해조류를 이용하여 신소재를 제조하는 연구들도 이루어졌는데 이는 해조류가 매우 풍부하고 저렴하며, 어디에서나 구할 수 있기 때문이다. Hermawan 등은 [14] 해조류인 *Kappaphycus alvarezii*를 이용하여 필름을 제조하

였고, 제조된 필름의 TGA, FT-IR, SEM 분석 및 기계적 물성 평가를 수행하였다. 이처럼 이러한 연구들은 주로 해조류를 기반으로 폴리머를 대체할 수 있는 필름을 제조하고 그것의 물리화학적 특성을 평가하는 방식으로 이루어졌다. 하지만 그러한 연구에서 개발된 소재는 대체로 불충분한 기계적인 물성을 갖고 있었고, 그 생분해성 또한 정량적으로 규명된 바가 없다. 본 연구에서는 가장 흔한 해조류의 일종인 우뚝가사리와 갯생이모자반을 이용하여 생분해성이 높고 기계적 물성이 우수한 필름을 개발하였고, 개발된 필름의 형상, 미세구조, 물리화학적 성질, 생분해성, 기계적 물성, 독성 등을 정량적으로 평가하였다. 그러한 결과로부터, 개발된 필름의 친환경 포장용 소재로서의 가능성을 평가하였다.



Figure 1. Appearance of the raw materials before and after the softening process

재료 및 방법

1. 실험 방법

1.1. 필름 제작

본 연구에서는 생분해성이 높은 친환경 포장 필름을 제조하기 위해 우뚝가사리와 갯생이모자반을 원재료로 활용하였다. 제조에 사용된 해조류는 대한민국의 제주 인근 해변에서 2021년 4-6월에 걸쳐 수확되었고, 당시 수온은 15-18℃로 기록되었다. 수확된 우뚝가사리와 갯생이모자반은 1:1의 비율로 공정에 투입되어 우선 세척 후 건조되며, 이후 황산나트륨 수용액 안에서 교반되는 연화 (softening) 과정을 거친다. Fig.1은 연화 전/후의 원재료의 모습을 보여주고 있다. 연화 과정을 거친 후에는 Fig. 1처럼 흰색의 섬유질 형상을 띠게 된다. 이후 정제수로 세척되고 농축되며, 연이어진 펄핑 (pulping)과정과 2차세척 및 건조 과정을 거친다. 제조된 펄프는 dump chest로 이동하여 pH 5, 60℃ 조건에서 교반되며, 이후 컨베

이어 트레이에 담겨 건조 오븐 속에서 roll-to-roll 성형 과정을 통해 필름 형상으로 제조하였다. 제조 공정과 제조된 필름의 보관은 모두 상온 조건 (room temperature)에서 수행되었다. 원재료를 공정에 투입하기 전에 중금속 포함 여부 등을 선행적으로 판단하기 위해 IEC-62321 방법을 통해 환경무해성 테스트를 수행하였고, 모든 종류의 중금속 및 유독성 유기물은 최소감지한계 (MDL) 이하로 측정되었다. 또한 ISO-287:2009 방법으로 함수율 (moisture contents)를 측정하였고, 측정된 값은 6.0%였다.

1.2. FE-SEM

제조된 필름의 물리화학적 특성을 측정하기 위해 다양한 분석기법을 활용하였다. FE-SEM (Field-Emission Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 원재료 및 필름의 마이크로 구조 및 성상을 관찰하였다. FE-SEM 분석에 앞서 시편에 백금을 코팅하였으며, 전자주사압력은 10 kV를 유지하였다.

1.3. 열중량 분석

제조된 필름의 열안정성과 휘발성물질 포함 분율을 파악하기 위해 열중량 분석 (TGA, thermogravimetric analysis)를 수행하였다. 이 분석은 시편의 온도를 일정한 승온 속도 (분당 20°C)로 올리면서 샘플의 중량 변화를 측정하는 방식으로 수행되었고, 최대 온도 800°C까지 실험이 진행되었다. 상압의 공기 조건에서 실험을 수행하였고 TGA Q500 (TA Instruments, Inc) 장비를 사용하였다.

1.4. 푸리에 변환 적외선 분광 (FT-IR)

푸리에 변환 적외선 분광법 (FT-IR, Fourier Transform Infrared) 분석을 수행하여 시편의 화학적 결합구조를 분석하였다. 이 방법은 시료에 적외선을 조사하여 시료 내부의 쌍극자 모멘트가 변화하는 분자 골격의 회전과 진동에 대응하는 에너지의 흡수를 측정하는 분석법으로, 유기재료의 구조분석, 소재분석, 정량적 분석에 널리 사용된다. Mettler-Toledo의 FT-IR 분석장비를 사용하여 분석을 진행하였다.

1.5. 열분해분석법 (Pyrolysis GC-MS)

열분해분석법 (Pyrolysis GC-MS, gas chromatography - mass spectrometry)를 이용하여 시편의 화학

적 조성을 분석하였다. 열분해분석법은 고무 소재를 비롯한 고분자 소재를 산소가 없는 비활성 조건 (inert condition)에서 열을 가하여 분해하여 생성되는 열분해생성물의 종류와 함량을 분석하여 고분자 소재의 화학구조를 규명하는 분석 방법이다. 본 연구에서는 Agilent 7890B, 5977B MSD 시스템을 사용하여 열분해분석법을 수행하였다. 열분해 조건은 multi-shot pyrolyzer (EGA/PY-3030D)를 이용하여 600°C로 설정하였고, UA5 (Frontier Laboratories, Inc.)를 컬럼으로 사용하였다. 캐리어 가스로는 헬륨을 사용하였고, 유량은 1.0 mL/min으로 설정하여 분석을 수행하였다.

1.6. 생분해성

생분해성 측정은 14855-1:2012 방법을 준수하여 수행되었다. 이 방법은 퇴비를 이용하여 호기성 미생물의 활동을 극대화한 환경에서 시편의 생분해 속도와 최종 생분해도를 측정하는 방식으로 이루어졌다. 퇴비는 고품도시폐기물로 제조된 표준형 이노큘럼 (inoculum)의 형태로 테스트 시료와 혼합되었다. 생분해를 위한 최적의 산소 농도, 온도 및 습도 조건 하에서 6개월 이내의 기간 동안 실험이 이루어졌다. 호기성 생분해가 진행되는 동안 이산화탄소, 미네랄 염, 새로운 바이오매스 (미생물의 세포벽 구성물 등) 이 생성되는데, 주 생성물은 이산화탄소이다. 실험이 진행되는 동안 이산화탄소의 생성량은 지속적으로 모니터링되며 일정 시간 간격으로 측정되어 기록되었다. 생분해도는 시편으로부터 발생 가능한 이산화탄소의 이론적인 최대치 대비 실제 발생량의 비율로 정의된다. 발생 가능한 이산화탄소의 이론적인 최대치는 시편 내의 총 유기탄소의 양으로부터 다음 식과 같이 계산된다.

$$m_{CO_2} = M_{TOT} \times C_{TOT} \times 44/12$$

M_{TOT} 는 시료의 고품분량(g) C_{TOT} 는 고품분 량 대비 유기탄소의 분율을 각각 의미한다. 생분해도 (D_t)는 배출된 이산화탄소의 총량으로부터 다음 식과 같이 계산한다.

$$D_t = ((CO_2)_T - (CO_2)_B) / m_{CO_2} \times 100$$

위 식에서 $(CO_2)_T$ 는 반응조 내부에서 시료의 생분해

로 발생된 이산화탄소의 총 누적 량이고, (CO₂)_B 는 blank vessel에서 발생된 이산화탄소의 총 누적 량이다.

실험장치는 반응조, 공압 시스템, 가스 흡수장치, 로타미터, 습도제어기, 가스감지기, 그리고 내실온도 유지를 위한 항온항습기로 구성되었다. 360g의 이노쿨럼이 60g의 건조된 시료와 혼합되어 반응조에 투입되었다. 반응조 내부의 온도는 58±2℃로 유지된다. 이산화탄소를 포함하지 않고, 수증기가 포화된 공기를 0.05 L/min의 유량으로 투입하였다. 배출되는 이산화탄소의 양은 hydroxide absorption 방법으로 측정하였다. 각각의 테스트는 3번씩 진행되었고, 각각의 개별 테스트 간의 결과 차이는 20% 미만으로 평가되었다.

생분해 실험 결과의 비교 분석을 위해 TLC grade 셀룰로오스 microcrystalline (Molecular formula (C₆H₁₀O₅)_n, molecular weight (162.14)_n, CAS No 9004-34-6)이 비교군으로 사용되었다. 모든 테스트에서 동일한 이노쿨럼이 사용되었으며, 이노쿨럼의 굵은 입자를 제거하기 위해 0.5mm의 기공 크기를 갖는 메시 처리하여 분급된 재료만 사용하였다. 이노쿨럼의 pH는 7.6, 습도 42.3%, 고형분 57.7%, 휘발성고형분 45.0%, 총질소 1.73%, 총유기탄소 26.4%로 측정되었다.

1.7. 기계적 물성

제조된 필름의 포장재로서의 적용성을 평가하기 위해 기계적 물성을 측정하였다. 인장강도, 연신율, 인열강도, 파열강도 등 총 4가지 종류의 물성 측정이 수행되었다. 인장강도와 연신율은 ISO 1924-2를 기반으로 수행되었고, 인열강도는 ISO 1974, 파열강도는 ISO 2758을 준수하여 수행되었다. 인장강도는 시편에 종방향의 인장력을 항복점 (yielding point)가 될 때까지 가하여 가해진 인장력을 시편의 단면으로 나누어 구할 수 있다. 연신율은 종방향 인장하중을 받는 재료의 탄성한계상 허용된 최대한의 변형율을 의미하며 다음 식과 같이 정의된다.

$$\epsilon = \frac{\Delta L_{max}}{L_0}$$

위 식에서 ε는 연신율, ΔL_{max}는 인장력에 의해 늘어난 시편의 길이, ΔL₀는 원래 시편의 길이를 의미한다.

인열강도는 비틀림힘 (torsion)이 주어졌을 때 찢어지지 않고 버틸 수 있는 재료의 최대한의 힘을 의미하며, 주로 종이나 직물과 같이 얇은 재료에 대해 정의된다. 파열강도는 포장재에 대한 정의되는 물성이며 내부에 양압이 주어졌을 때 터지지 않고 버틸 수 있는 최대한의 힘을 의미한다.

결 과

2.1. 제조된 필름의 형상 및 특성

연구의 논리 전개 순서에 따라 얻어진 결과를 설명하기로 한다.

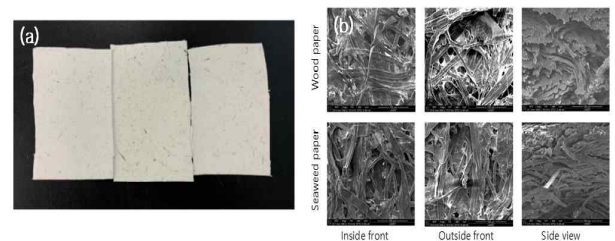


Figure 2. Microscopic morphology of the fabricated biodegradable film of the present study

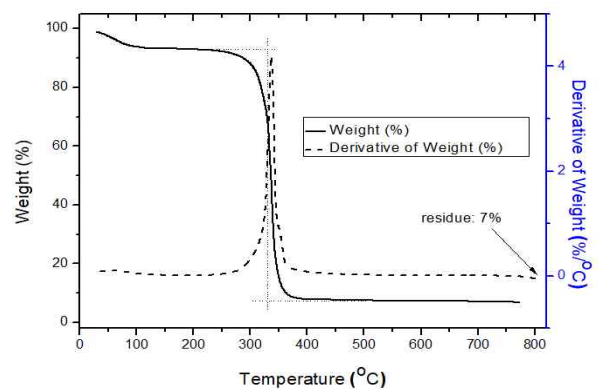


Figure 3. TGA results of the fabricated biodegradable film

Fig. 2(a)는 제조된 필름의 모습을 보여주고 있다. 제조된 필름은 마분지와 유사한 형상을 가짐을 확인할 수 있다. Fig. 2(b)는 제조된 필름의 SEM 사진을 종이의 SEM 사진과 비교하여 전, 후, 측면방향으로 보여주고 있다. SEM 사진에서 보는 바와 같이 제조된 필름의 미소 다공성 구조는 종이의 그것과 유사하거나 좀 더 조밀한 형태를 띠음을 확인할 수 있다. 이러한 섬유상의 형태는 다시마와 모자반을 이용해 필름을 제조한 선행 연구의 그것과 유사하였으나 [20], 또 다른 선행연구 [14]에서 *Kappaphycus alvarezii*

를 이용하여 제조된 필름이 매끈하고 균일한 표면을 갖는 면모와는 상이하였다. 이는 해조류의 주성분이 셀룰로오스이나 키틴이나에 따라 달라지는 양상이라고 추측된다.

Fig. 3은 제조된 필름의 TGA 결과를 나타내고 있다. 온도가 올라감에 따라, 샘플의 중량은 서서히 감소하다가 100°C 에서 5.9%의 중량 감소를 보이는데, 이는 해조류에 일부 포함되어 있는 was, fixative 및 휘발성 성분들의 조성에 기인한다고 볼 수 있다. 중량 감소는 250°C에서 7.2%를 기록하게 되고, 이후 300°C가 넘어섬에 따라 급격히 증가하여 400°C와 800°C에서는 각각 86.9% and 92.8%의 값을 보였다. 이 TGA 분석 결과로부터 제조된 필름의 조성은 350°C 까지 열적 안정성을 유지하는 것으로 알려져 있는 셀룰로오스와 매우 유사하다는 판단이 가능하다. 한편, 셀룰로오스를 다량 포함하고 있지 않은 *Kappaphycus alvarezii*의 경우 선행연구의 결과에 비추어 볼 때 주된 열분해 온도가 220°C가량으로 나타나 셀룰로오스보다 낮다고 보고된 바 있다 [14].

Fig. 4는 제조된 필름의 FT-IR 분석 결과를 나타내고 있다. 3,332 cm⁻¹에서의 peak는 전형적인 셀룰로오스 I 피크를 반영하는데, 이 피크는 -OH 기 수소 결합의 valence vibration 과 관계 있다.[15] 2,896 cm⁻¹에서의 피크는 탄화수소 구성물의 C-H 대칭 stretching vibration에 대응된다.[16] 1,630-900 cm⁻¹ 대역에서는 전형적인 셀룰로오스와 같은 curve 모양을 보였다. 1,427 cm⁻¹ 흡수 밴드는 HCH와 OCH의 in-plane bending vibration를 나타내는데, 이 영역은 셀룰로오스의 결정 구조와 관련 있다. 1,366 cm⁻¹에서의 peak는 C-H deformation을 나타낸다. 1,028 cm⁻¹에서의 peak는 셀룰로오스의 C-C, C-OH, C-H 링과 side group의 vibration을 나타낸다.[17] 896 cm⁻¹에서의 밴드는 셀룰로오스의 aromatic C-H vibration. 이상과 같이 서술될 수 있는 FT-IR 커브의 전반적인 양상은 선행연구에서 관찰한 micro-crystalline cellulose [14]와 유사하였다. 위의 관찰 사실과, Fig. 4 에 제시된 비교군 소재의 FT-IR 결과(셀룰로오스 파우더, SensIR Tech, Inc)과의 비교를 통해, 본 연구에서 제조된 필름은 셀룰로오스와 매우 유사한 화학적 조성과 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

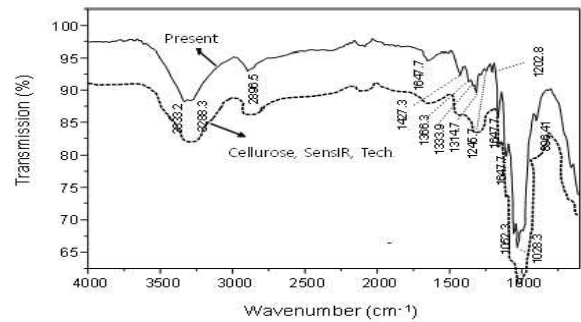


Figure 4. FT-IR results of the fabricated biodegradable film

Table 1. Materials detected by pyrolysis GC-MS test

No.	Retention time	Content (%)	Name of material	Molecular formula	Molecular weight (g/mol)
1	1.681	8.97	Acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	44.05
2	1.752	3.05	Ethylene oxide	C ₂ H ₄ O	44.05
3	1.892	5.53	Pentane	C ₅ H ₁₂	72.15
4	2.14	10.58	1-Propanol	C ₃ H ₈ O	60.1
5	2.228	1.5	Acetaldehyde, hydroxy-	C ₂ H ₄ O ₂	44.05
6	2.748	2.2	2-Propanone, 1-hydroxy-	C ₃ H ₆ O	58.08
7	4.115	0.69	n-Methyl-n'-nitroguanidine	C ₂ H ₆ N ₄ O ₂	118.1
8	5.283	0.86	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	C ₈ H ₈	104.15
9	5.695	1.6	2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O ₂	98.1
10	6.076	0.71	Hydrazine, (2-methyl-1-propenyl)-	C ₄ H ₁₀ N ₂	86.136
11	6.414	1.38	2,4-Imidazolidinedione, 3-methyl-	C ₄ H ₆ N ₂ O ₂	114.1
12	8.021	3.3	3-Aminopyrrolidine	C ₄ H ₁₀ N ₂	86.136
13	8.217	0.63	Valeric acid hydrazide	C ₅ H ₁₂ N ₂ O	116.16
14	8.513	1.44	Cyclohexanone, 3-hydroxy-	C ₆ H ₁₀ O ₂	114.14
15	8.619	2.29	Butanoic acid, 2-oxo-	C ₅ H ₈ O ₃	116.12
16	8.936	2.69	Thiocyanic acid, ethyl ester	C ₃ H ₅ NS	87.143

17	10.567	49.06	β -D-Glucopyranose	$C_6H_{12}O_6$	180.15
18	10.852	1.03	Guanosine	$C_{10}H_{13}N_5O_5$	283.241
19	11.011	1.69	Phloroglucinol	$C_6H_6O_3$	126.11
20	18.054	0.36	16-Hexadecanoyl hydrazide	$C_{16}H_{34}N_2O$	270.454
21	19.205	0.44	18-Pentatriacontane	$C_{35}H_{70}O$	506.9

Fig. 5는 열분해분석법 (Pyrolysis GC-MS) 결과를 보여주고 있다. 이 분석을 통해 총 21 종류의 유기성분이 확인되었고, 이들 유기 성분들을 Table 1에 정리하였다. 이 표에 나타난 바와 같이 본 연구에서 제조된 필름의 주요 성분은 β -D-Glucopyranose, Acetaldehyde, 1-Propanol 등으로 나타났는데, 이들은 모두 생물의 생체대사에 관여하거나, 해조류에서 흔히 발견되는 물질인 것으로 확인되었다.[18] 특히 가장 많은 비중을 차지하는 β -D-Glucopyranose는 생체 에너지원으로, 단순한 합성 단당류인 D-Glucopyranose의 베타 이성질체에 해당된다. D-Glucopyranose는 다양한 조직에서 호기성 또는 혐기성 조건에서 산화하여 이산화탄소, 물, ATP를 생성하는 물질로 알려져 있다. 언급된 열분해분석법의 결과를 통해 본 연구에서 제조된 필름이 생체 친화적임을 확인할 수 있었다.

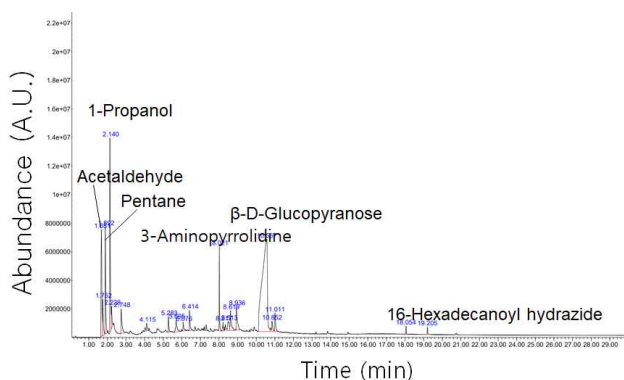


Figure 5. Results of pyrolysis GC-MS test

2.2. 생분해성

Figure 6. Appearance of the chopped biodegradable film sample with respect to time, with and without the compost (left: sample before test; middle: sample and compost before test; right: sample and compost after 45 days test)

Table 2. Materials for the bio-degradation experiment

	Category	TOC (%)	C_{TOT} (g/g)	M_{CO_2} , g/vessel
1	Compost	26.35	0.2635	-
2	Compost	26.35	0.2635	-
3	Compost	26.35	0.2635	-
4	Reference material	43.16	0.4316	94.9
5	Reference material	43.16	0.4316	94.9
6	Reference material	43.16	0.4316	94.9
7	Biodegradable film	38.44	0.3844	84.6
8	Biodegradable film	38.44	0.3844	84.6
9	Biodegradable film	38.44	0.3844	84.6

본 연구에서 제조된 필름의 생분해성 실험에 대한 개요가 Table 2에 정리되어 있다. 실험 방법 및 실험 시편 준비는 ISO 14855-1:2012를 준수하여 수행되었다. 퇴비, 비교군 물질, 테스트 시편이 생분해 실험에 사용되었다. 각각의 물질에 대해 3개의 시편이 준비되었고, 모든 시편에 대해 같은 양의 퇴비 이너컬럼이 투입되었다. 퇴비는 서울시 도시폐기물 중 유기물질만 취합하여 퇴비화 한 것을 사용하였다. 샘플 1-3은 퇴비만 사용한 것이고, 샘플 4-6은 비교군 물질로, 퇴비 및 chromatography grade의 셀룰로오스 microcrystalline (분자식 $C_6H_{10}O_5$)_n, 분자량 (162.4)n, Cas number 9004-34-6)이 사용되었다. 샘플 7-9로는 본 연구에서 제조한 생분해성 필름을 사용하였다. 각 샘플의 전체 고형분 중량 (total dry solid, M_{TOT})은 60g으로 고정하였고, 고형분 비율은 95%로 고정하였다. 테스트된 샘플의 총유기탄소비율 (C_{TOT})은 퇴비, 비교군, 실험시편 각각에 대해 0.26, 0.43, 0.38의 값으로 측정되었다. 이를 통해, 식(3)을 이용하여 비교군 물질과 실험시편 각각에 대해 발생 가능한 이산화탄소의 이론적 총량을 94.9% 및 84.6%로 추산 가능하다. Fig. 6은 실험 시편의 실험 단계에 따른 외관을 보여주고 있다. 원래 흰색을 띠던 시편은 검은색 퇴비와 섞여 실험하게 되고, 실험 개시 후 45일이 지나면 균일하게 검은색을 띠게 되는 것을 관찰

할 수 있었다.

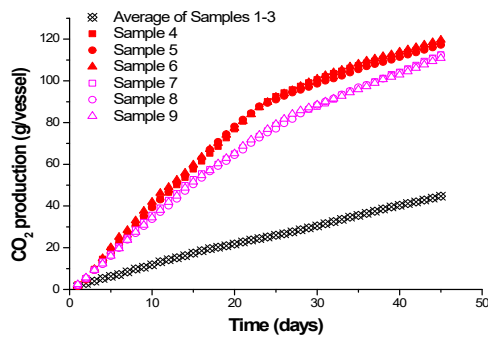


Figure 7. CO₂ generation with respect to time

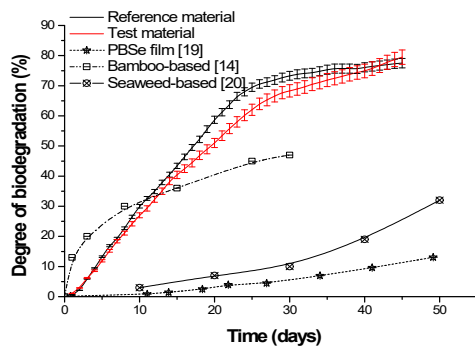


Figure 8. Degree of biodegradation with respect to time: reference material, biodegradable film and materials in literature

Fig. 7은 시간에 따른 이산화탄소 발생량을 보여주고 있다. 이 그림에서 보듯이, 실험 시편의 이산화탄소 발생은 퇴비 자체보다 훨씬 빠른 속도로 이뤄짐을 확인할 수 있다. 주로 셀룰로오스로 구성되어 있는 실험시편은, 퇴비조건에서 호기성 미생물에 의해 포도당으로 분해되고, 연이어 이산화탄소로 분해되는 과정을 통해 생분해되는 것으로 판단된다. 이산화탄소 발생량에 대한 데이터를 바탕으로 하여 Eq. 3)를 통해 추산된 생분해도를 Fig. 8에서 나타내었다. 이 그림에서 보듯이, 실험 시편의 생분해도는 비교군 물질 (TLC grade 셀룰로오스)보다는 조금 낮은 값을 나타낸다. 하지만 시간이 30일 이상 지나게 되면 실험 시편의 curve가 급격히 증가하여 비교군 물질의 생분해도를 따라잡는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 보수적으로 해석하더라도, 본 연구에서 제작된 필름이 값비싼 정제된 유기체에 상응하는 만큼의 생분해성을 가짐을 시사한다. Fig. 8에 나타난 실험 시편의 생분해도는 생분해성 폴리머인 PBSe

(1-4 butanediol과 sebacic acid를 이용해 자체 제조) 필름보다 약 17배가 높고,[19] 대나무 (Hulu Langat and Taman Melawati, Kuala Lumpur, Malaysia)로부터 제조한 셀룰로오스 필름보다 25% 높으며,[14] 해조류 (*Kappaphycus Alvarezii* from Green Leaf Synergy Sdn. Bhd., Tawau, Sabah, Malaysia) 기반의 선행 연구의 값보다 7배 높다.[20] 또한 기존 상용 종이기반 포장재가 퇴비 조건에서 완전히 생분해 되는데 수백 일의 시간이 걸림을 감안할 때, 본 연구에서 제조된 필름은 매우 우수한 생분해성을 가짐을 확인할 수 있었다. 한편, 본 연구에서 제조된 필름은 퇴비조건이 아닌 일반 대기조건에서는 3달 이상 변함없이 형태를 유지하는 것을 확인하였고, 이를 통해 포장재로서의 활용성이 있음을 확인하였다.

2.3. 기계적 물성

Table 3. Experiments for the mechanical properties of the biodegradable film

Test item	Unit	Test method	Test results
Tensile strength	kN/m	ISO 1924-2	7.35
Elongation	%		
Tearing strength	mN	ISO 1974	4,990
Bursting strength	kPa	ISO 2758	537

본 연구에서 제조한 필름의 포장재로서의 응용 가능성을 평가하기 위해 기계적 물성을 측정하였다. 결과는 Table 3에 나타나 있다. 인장강도는 ISO 1924-2를 준수하여 [kN/m]의 단위로 나타내었다. 이 값을 SI 단위인 MPa로 환산하기 위해서는 실험 시편의 두께값을 mm 단위로 나눠주면 된다. 결과적으로, 필름의 인장강도는 6.7MPa로 나타났는데, 이는 다른 biomass인 *P. acidilactici*를 이용하여 제조한 필름을 이용해 선행연구에서 얻은 인장강도인 2.85MPa, *E. faecium*을 이용해 얻은 값인 5.24MPa, Crystalline nanocellulose를 이용해 얻은 3.3MPa를 훨씬 뛰어넘는 수치이다.[12] 그러나, 본 연구에서 얻은 인장강도는 통상 10MPa가량 되는 상용 포장재의 인장강도보다는 낮았으며[23] 통상 10-30MPa 정도의 인장강도를 갖는 Polydioxanone, PLA 등 생체유래성 폴리머의 인장강도보다도 낮은 것으로 나타났다.[24]

제조된 필름의 연산율은 2%정도로 측정되었는데, 이는 생체유래성 폴리머가 갖는 통상적인 값인

5-20%에 못 미치는 것으로 나타났다. 제조된 필름의 인열강도와 파열강도는 각각 5N과 5kPa로 측정되었는데, 이 값은 통상적인 포장재의 값과 유사하거나 약간 수치가 해당된다.[23] 전체 필름 중량 대비 포함된 해조류의 중량비를 10-50%로 조절하면서 기계적 물성에 대해 같은 종류의 테스트를 수행해 보았지만, 해조류 중량비의 기계적 물성에 대한 영향은 4% 이 내인 것으로 나타났다.

2.4. 환경무해성

제조된 필름의 환경무해성을 확인하기 위해 유독성 테스트를 수행하였다. 필름이 해조류 기반으로만 제조되었는데도 불구하고 본 테스트를 수행하였던 이유는 해조류에서 간혹 바다에 버려져 부유하는 중금속들이 포함되어 있는 경우가 있기 때문이다. 또한 PBBs나 PBDEs와 같은 생체유래성 폴리머의 경우 제조 및 컴파운딩 작업의 편의를 위해 난연제와 같은 화학물질이 투입되기 때문에 이러한 유기 화합물의 부재를 확인함으로써 생체유래성 내지는 생분해성 폴리머와 본 연구에서 제조된 필름간의 차별성을 재확인하고자 하였다. IEC62321 테스트로부터 납, 카드뮴, 수은, 6가 크롬이온의 농도를 측정하였고, 최소검출한계 (MDL, Method Detection Limit) 보다 낮은 값으로, 이들은 검출되지 않았다. 이들 중금속의 MDL은 각각 5mg/kg, 1mg/kg, 1mg/kg이었다. 또한 elusion test를 통해 비소, 납, 형광성 표백제, 포름알데히드의 농도를 측정하였고, 이들 또한 검출되지 않았다. 이들의 MDL은 모두 0.05mg/L였다. Bromobipheyls, bromodiphenyl ethers와 같은 유해성 유기물 또한 5mg/kg인 MDL이하의 값으로, 검출되지 않았다.

2.5. 포장재로서의 응용



Figure 9. An image of the fabricated egg carton using the biodegradable film of the present study

ISO 534를 이용하여 사용된 필름의 두께와 밀도를 측정하였을 때, 각각 1.56mm, 0.43g/cm³의 값이 산출

되었다. 단위면적당 필름의 무게는 ISO 536을 이용하여 측정하였을 때, 677g/m²의 값으로 측정되었다. 기존 시판되는 종이기반 계란판 필름의 두께와 단위면적당 무게가 각각 400g/m²인 사실을 고려할 때, 본 연구에서 제작된 필름은 상용적합성이 충분한 것으로 판단 가능하다. Fig. 9는 본 연구에서 개발된 필름을 계란 포장재로 응용한 사진을 보여주고 있다. 이 그림에서 보듯이 필름은 포장재로서 문제없이 응용될 수 있다는 것을 수개월간의 시험 적용을 통해 확인하였다. 본 연구에서 확인한 필름의 화학적 조성, 생분해성, 환경무해성, 기계적 물성 등에 대한 결과와 더불어 계란 포장재로서의 성공적인 적용은 본 연구에서 개발한 필름이 석유/폴리머 기반 포장재 혹은 고갈 위험에 있는 목재펄프 기반의 포장재를 효과적으로 대체할 수 있는 우수한 대안임을 시사한다.

결론

본 연구에서는 생분해성과 기계적 물성이 우수한 필름을 우뚝가사리와 팽생이모자반이라는 2종류의 해조류를 이용하여 제조하였고, 그 포장재로서의 적용 가능성을 다양한 방법으로 평가하였다. 연구결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. SEM, FT-IR, GC-MS, TGA 등의 분석으로부터 제조된 필름의 주요 성분은 셀룰로오스를 확인하였다. 그 외 포함되어 있는 소량의 유기물들 또한 Fig. 5에 나타난 바와 같이 확인하였다.
2. 제조된 해조류 기반 필름은 PBSe 필름과 비교하였을 때 17배에 달하는 높은 생분해성을 갖고 있고, 선행연구의 해조류 기반 필름과 비교하여도 7배 높은 생분해성을 갖고 있는 것으로 확인되었다.
3. 제조된 필름은 선행연구의 생체기반 필름보다 40% 높은 인장강도를 갖고 있는 것으로 확인되었다. 또한 중금속과 유해성 유기물을 포함하지 않는 것으로 나타났다.
4. 위와 같은 결과를 토대로, 본 연구에서 개발된 필름의 폴리머 및 목재펄프기반 포장재를 효과적

으로 대체할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 해양수산부 산하 해양수산과학기술진흥원의 지원을 받아 수행하게 되고 지원을 통해 그에 대해 감사를 표합니다.

사 사

이 논문은 2021년 해양수산부의 재원으로 해양수산과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(2021년 해양수산 기술창업 Scale-up 사업, 20210430)

References

- Iwata, T., "Biodegradable and bio-based polymers: Future prospects of eco-friendly plastics," *Sustainable Chemistry* 54, 2-8 (2015).
- Lusher, A. L. et al., "Microplastic pollution in the Northeast Atlantic Ocean: Validated and opportunistic sampling," *Marine Pollution Bulletin* 88, 325-333 (2014).
- Collignon, A. et al., "Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea," *Marine Pollution Bulletin* 64(4), 861 - 864 (2012).
- Gregory, M. R., Ryan, P. G., "Pelagic plastics and other sea-borne persistent synthetic debris. In: Coe, J., Rogers, D. (Eds.)," *Marine Debris: Sources, Impacts and Solutions*, Springer Verlag, New York 46 - 66 (1997).
- Cole, M. et al., "Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms," *Scientific Reports* 4, 4528 (2014).
- Madhavan, K. et al., "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research," *Bioresource Technology* 101(22) 8493-8501 (2010).
- Poirier, Y. et al., "Polyhydroxybutyrate, a biodegradable thermoplastic, produced in transgenic plants," *Science* 256(5056) 520-523 (2010).
- Kalambur, S., Rizvi, S. S. H., "Biodegradable and functionally superior starch - polyester nanocomposites from reactive extrusion," *J. Appl. Polym. Sci.*, 96(4) 1072 - 1082 (2005).
- Huq, T. et al. "Nanocrystalline cellulose (NCC) reinforced alginate based biodegradable nanocomposite film," *Carbohydrate Polymers* 90(4):1757 - 63 (2012).
- Wang, L., "Physical assessment of composite biodegradable films manufactured using whey protein isolate, gelatin and sodium alginate," *J Food Eng* 96(2), 199 - 207 (2010).
- Filippo et al., "Cellulose derivatives-snail slime films: New disposable eco-friendly materials for food packaging," *Food Hydrocolloids* 111, 106247 (2021).
- Shih, Y. F. et al., "Pineapple leaf/recycled disposable chopstick hybrid fiber-reinforced biodegradable composites," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(4), 2039-2046 (2014).
- Jeong, H. et al., "Novel eco-friendly starch paper for use in flexible, transparent, and disposable organic electronics," *Advanced Functional Material* 1704433 (2017).
- Hermawan, D. et al., "Development of seaweed-based bamboo microcrystalline cellulose films intended for sustainable food packaging applications," *Bio Resources* 14(2) 3389-3410 (2019).
- Wang, X., Cheng, X., Chen, N., and Li, D., "Effect of ethylenediamine treatment on cellulose nanofibers and the formation of high-strength hydrogels," *Bio Resources* 14(1), 1141-1156

- (2019).
16. Hospodarova, V. et al., "Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials," *American Journal of Analytical Chemistry* 9, 303-310 (2018).
 17. Abderrahim, B. et al., "Kinetic thermal degradation of cellulose, polybutylene succinate and a green composite: comparative study," *World Journal of Environmental Engineering* 3, 95-110 (2015).
 18. Dhevika, S. and Deivasigamani, B., "Phytochemical profiling and GC-MS analysis of *Caulerpa Racemosa*, *Research Journal of Life Sciences, Bioinformatics*," *Pharmaceutical and Chemical Sciences* 4(5), 155-165 (2018).
 19. Chinaglia, S., Tosin, M., Degli-Innocenti, F., "Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level," *Polymer Degradation and Stability* 147, 237-244 (2018).
 20. Doh, H., Dunno. K. D., Whiteside W. S., "Cellulose nanocrystal effects on the biodegradability with alginate and crude seaweed extract nanocomposite films," *Food Bioscience* 38, 100795 (2020).
 21. Shengbo, G. et al., "High-pressure CO₂ hydrothermal pretreatment of peanut shells for enzymatic hydrolysis conversion into glucose," *Chemical Engineering Journal* 385, 123949 (2020).
 22. Chen, L. and Shen, Y., "Novel study on catalytic pyrolysis of chitin biomass using waste cathode material recovered from spent Li-ion battery," *Journal of Environmental Management* 315, 115133 (2022).
 23. Tobi et al., "Investigating the mechanical properties of paperboard packaging material for handling fresh produce under different environmental conditions: experimental analysis and finite element modelling," *Journal of Applied Packaging Research* 9(2), 20-34 (2017).
 24. Tang, X., Alavi, S., "Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability," *Carbohydrate Polymers* 85, 7-16 (2011).