



Research Article

# Effect of zinc oxide nanoparticle types on the structural, mechanical and antibacterial properties of carrageenan-based composite films

## 산화아연 나노입자 유형이 카라기난 기반 복합 필름의 구조, 기계적 및 항균 특성에 미치는 영향

Ga Young Shin, Hyo-Lyn Kim, So-Yoon Park, Mi So Park, Chanhyeong Kim, Jae-Young Her\*

신가영 · 김효린 · 박소윤 · 박미소 · 김찬형 · 허재영\*

Department of Food Engineering, Mokpo National University, Muan 58554, Korea

국립목포대학교 식품공학과

**Abstract** In this study, zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) were synthesized using three distinct zinc salts: zinc acetate, zinc chloride, and zinc nitrate. These ZnONPs were subsequently utilized in the fabrication of carrageenan-ZnONPs (Car-ZnONPs) composite films. The study assessed influence of the various ZnONPs on the morphological, water vapor barrier, color, optical, and antimicrobial properties of the Car-ZnONPs composite films. The surface morphology and UV-blocking attributes of the composite films were affected by the type of ZnONPs used, but their surface color, transparency, and chemical structure remained unaltered. The composite film's thickness and elongation at break (EB) significantly increased, while the tensile strength significantly decreased. In contrast, film's elastic modulus (EM) and water vapor permeability coefficient (WVP) showed no significant difference. All the composite films with added ZnONPs demonstrated potent antibacterial activity against *Escherichia coli* O157:H7 and *Listeria monocytogenes*. Among the carrageenan-based composite films, Car-ZnONPs<sup>ZC</sup> showed the highest antibacterial and UV-blocking properties, and its elongation at break was significantly higher than that of the pure carrageenan films. This suggests that ZnONPs composite films have the potential to be used as an active packaging film, preserve the safety of the packaged food and extend shelf life.



OPEN ACCESS

**Citation:** Shin GY, Kim HL, Park SY, Park MS, Kim C, Her JY. Effect of zinc oxide nanoparticle types on the on structural, mechanical and antibacterial properties of carrageenan-based composite films. Food Sci. Preserv., 31(1), 126-137 (2024)

**Received:** October 13, 2023  
**Revised:** November 23, 2023  
**Accepted:** November 24, 2023

\*Corresponding author  
Jae-Young Her  
Tel: +82-61-450-2421  
E-mail: jyher@mnu.ac.kr

Copyright © 2024 The Korean Society of Food Preservation. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**Keywords** zinc oxide nanoparticles, carrageenan, composite films, antibacterial activity

## 1. 서론

현대 사회는 각종 제품의 포장 및 일상생활용품 등에서 광범위하게 플라스틱을 사용하고 있다. 이는 20세기 중반부터 현대에 이르는 기간 동안 플라스틱의 생산량과 소비량이 기하급수적으로 증가하면서 나타난 현상이다. 합성 고분자로 만든 플라스틱은 무게 대비 우수한 강도, 경량성, 유연성, 성형성 및 운송의 용이성과 같은 독특한 특성으로 인해 인간생활에서 중요

한 재료 중 하나가 되었다(Moshood 등, 2022; Sridhar 등, 2022). Organisation for Economic Co-operation and Development(OECD)의 데이터에 따르면, 2000년의 2억 3,400만 톤에 비해 2019년에는 플라스틱의 전 세계 생산량이 4억 6,000만 톤으로 두 배가량 증가하였다(OECD, 2020). 식품 산업에서는 식품과 음료를 포장하고 보존하기 위해 일회용 플라스틱에 크게 의존하고 있으며, 이는 발생하는 모든 플라스틱 폐기물의 약 61%를 차지한다(Sridhar 등, 2022). 이렇게 대량으로 생산되고 사용되는 플라스틱은 그 이후 처리 과정에서 많은 문제점을 안겨주고 있다. OECD의 보고서에 따르면 2019년에는 전 세계 플라스틱 폐기물 생성량이 약 3억 5,300만 톤에 달한다. 이 폐기물 중 겨우 9%만이 재활용되었고, 19%는 소각되었으며, 절반은 쓰레기 매립지로 보내졌다. 불행하게도 나머지 22%는 환경으로 유출되었으며, 결국 마이크로플라스틱으로 파편화된다(OECD, 2020). 해양 생태계는 이러한 플라스틱 폐기물의 주요 피해 대상이 되고 있으며, 미세 플라스틱과 같은 작은 크기의 플라스틱 입자들이 해양 생물의 몸속으로 들어가 먹이사슬을 통해 사람까지 영향을 미치는 심각한 상황이 벌어지고 있다(Barboza 등, 2018; Digka 등, 2018; Stock 등, 2020). 이러한 문제점들을 해결하기 위한 대안으로 생분해성 플라스틱이 크게 주목받고 있다.

셀룰로스 및 전분을 포함한 재생 가능한 생물 기반의 생분해성 플라스틱은 전통적인 석유 기반 플라스틱의 잠재적인 대체품으로 전 세계적인 인정을 받고 있다(Moshood 등, 2022). 생분해성 플라스틱은 일반 플라스틱과 달리 식물이나 미생물에서 유래된 원료를 기반으로 제조되며, 자연 환경에서 상대적으로 빠른 속도로 물과 이산화탄소로 분해될 수 있다. 생분해성 플라스틱에는 여러 종류가 있는데, 폴리락틱산(poly lactic acid, PLA), 폴리하이드록시알킬레이트(polyhydroxyalkanoates, PHA), 카라기난 등 다양한 소재들이 개발되고 활용되고 있다(Ghimire 등, 2020; Rahman과 Bhoi, 2021). 이들은 각각의 특성에 따라 다양한 용도로 활용되며, 전통적인 플라스틱의 환경적 문제점을 해결하는 데 크게 기여하고 있다. 카라기난은 바다에서 채취할 수 있는 적조류에서 추출되는 천연 다당류 중 하나이다(Paulraj 등, 2014). 최근에는 카라기난을 기반으로 한 생분해성 필름에 관한 관심이 높아지고 있다. 전통적인 플

라스틱 필름과 달리, 카라기난 필름은 자연환경에서 생분해되는 특성을 가지며 환경 부담을 크게 줄일 수 있다. 카라기난의 주요 구조는 갈락토스 단위들이 번갈아 가며 연결되어 있으며, 이러한 구조는 카라기난의 특성과 기능을 결정한다(Liu 등, 2019). 이 다당류의 특징 중 하나는 수용액에서 젤화 능력이 뛰어나다는 것이다. 이 젤화 능력은 카라기난의 세부 종류, 즉 케파( $\kappa$ ), 이오타( $\iota$ ), 람다( $\lambda$ )에 따라 달라진다(Liu 등, 2019). 이들 각각의 종류는 조직 구조와 화학적 성질의 차이를 가지며, 그로 인해 식품 산업, 제약 산업, 화장품 등 다양한 산업 분야에서 활용되고 있다. 특히, 이 천연 다당류는 수용액에서 젤을 형성할 수 있는 능력 덕분에 다양한 필름을 제작하는 데 활용되며, 이런 특성은 식품 포장재나 약품 전달 시스템에서 유용하게 쓰이고 있다. 기존 연구에 따르면  $\kappa$ -카라기난 필름이  $\iota$ - 및  $\lambda$ -카라기난 필름보다 높은 인장강도와 우수한 기계적 및 구조적 특성을 가진 투명한 필름을 생성할 수 있다고 보고했다(Shojaee-Aliabadi 등, 2014). 그러나  $\kappa$ -카라기난 단독으로 생산된 필름은 일반적으로 기계적 특성이 좋지 않아 그 사용에 많은 제한이 있다(Liu 등, 2019). 이와 같은 카라기난 필름의 단점을 해결하기 위하여  $\kappa$ -카라기난 필름에 나노 무기 화합물을 첨가하는 등 다양한 카라기난 복합필름이 연구되고 있다(Liu 등, 2019).

무기 나노입자에는 금, 은 및 구리와 같은 금속 나노입자와 산화아연, 산화구리, 산화타이타늄 및 산화마그네슘 등과 같은 금속산화물이 있다(Chu 등, 2017). 이 중 산화아연 나노입자(zinc oxide nanoparticles, ZnONPs)는 화학적 안정성, 높은 형광 투과 특성, 높은 촉매 활성, 그리고 강한 자외선 및 자외선 흡수성 같은 뛰어난 물리·화학적 특성 등으로 인해 광범위한 분야에 적용되며 ZnONPs에 대한 관심이 증가하고 있다(Jeon 등, 2011). 최근 연구들은 ZnONPs가 박테리아를 퇴치하고 생물막 형성을 방지에 효과적이라는 것을 증명하였다(Shankar와 Rhim, 2019). 특히 ZnONPs는 고분자의 기계적 특성을 향상시키는 효과적인 나노 보강제로 사용되고 있으며, 다른 금속 나노입자보다 저렴한 비용으로 원료를 얻을 수 있고 다양한 기술로 대량 합성이 가능하다(Jeon 등, 2011). 최근 연구에 따르면 ZnONPs를 생분해성 복합필름에 포함시키면 우수한 기계적 강도와 자외선 차단 능력이 향상됨을 확인하였다. 또한, ZnONPs 복합

필름은 gram 음성균인 *E. coli*의 성장도 억제하는 효과가 있는 것으로 확인되었다. US-FDA에 의해 ZnONP는 독성이 없으며 일반적으로 안전한 것으로 인정되는 물질(GRAS)로 활성포장 개발 연구에 많이 활용되고 있다(Shankar 등, 2018).

본 연구에서는 식품을 장기 보존하기 위한 식품 포장재 개발을 목표로, 카라기난과 ZnONPs를 활용해 항균 능력 및 UV 차단 기능을 갖춘 생분해성 복합필름을 개발하였다. 특히 3종류의 아연 원료로(zinc nitrate와 zinc chloride, zinc acetate)로 제조된 ZnONPs를 첨가하여 카라기난 기반 복합필름을 제조하고 아연 원료에 따른 복합필름의 특성을 평가하였다. 기계적 특성 평가, 광 투과도 분석, 항균 활성 평가, 미세 구조 평가, 결정구조 평가, 수증기 투과도 계수 등 다양한 분석기법을 이용하여 ZnONPs가 첨가된 카라기난 복합필름 특성을 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된  $\kappa$ -carrageenan은 MSC Co., Ltd. (Seongnam, Korea)의 food grade carrageenan(HE-A,  $\kappa$ -carrageenan, 점도는 75°C에서 1.5% 수용액에서 50 cps)을 사용하였다. NaOH 시약과 brain heart infusion broth(BHI), tryptic soy broth(TSB), agar 분말은 Duksan Pure Chemicals Co., Ltd.(Ansan, Korea)에서 구매하였다. Zinc acetate dihydrate, zinc chloride, 및 zinc nitrate hexahydrate는 Daejung(Siheung, Korea)에서 구매하였다. 또한, 필름의 항균 활성을 측정하기 위한 *Escherichia coli* O157:H7(ATCC 43894)와 *Listeria monocytogenes*(ATCC 15313)는 ATCC(Koram Biotech Co., Seoul, Korea)에서 구입하였다. 두 균주는 BHI와 TSB에서 배양되었으며 추가 실험 전 4°C에서 보관되었다.

### 2.2. 산화아연 나노입자(ZnONPs) 제조

본 연구에서는 산화아연 나노입자(ZnONPs)를 합성하기 위해 세 종류의 아연 염(zinc acetate, zinc chloride 및 zinc nitrate)을 아연 원료로 선택하였으며, NaOH를 가수

분해제로 사용하였다. Shankar 등(2018)에 의해 발표된 방법을 따라 합성 과정을 진행하였다. 0.1 M 농도의 1,000 mL 아연 염 용액을 70°C에서 가열한 후, 1 M NaOH 용액을 천천히 추가하면서 교반하였고, pH가 약 8이 될 때까지 조절하였다. 이후 30분 동안 교반을 지속하며 2시간 동안 추가 가열하였다. 형성된 흰색 침전물은 원심분리(3500 rpm, 20 min)를 통해 분리하였고, 증류수로 4번 세척한 후, 에탄올로 2번 추가 세척하였다. 마지막으로 150°C의 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. Zinc acetate, zinc chloride 및 zinc nitrate로 합성된 ZnONPs는 각각 ZnONPs<sup>ZA</sup>, ZnONPs<sup>ZC</sup>, ZnONPs<sup>ZN</sup>으로 명명하였다.

### 2.3. 카라기난 기반 복합필름(Car-ZnONPs) 제조

세 가지 유형의 ZnONPs(ZnONPs<sup>ZA</sup>, ZnONPs<sup>ZC</sup> 및 ZnONPs<sup>ZN</sup>)를 첨가하여 카라기난 기반 복합필름을 solvent casting 방법으로 제조하였다. 카라기난은 4 g으로 기본 중합체 수지로 사용되었고, ZnONPs는 중합체 수지 대비 0.5% 비율로 나노 필러로 첨가하였다. 카라기난 기반 복합필름(Car-ZnONPs) 제조 과정에서, ZnONPs(ZnONPs<sup>ZA</sup>, ZnONPs<sup>ZC</sup> 또는 ZnONPs<sup>ZN</sup> 중 하나) 20 mg을 150 mL의 증류수에 40분간 분산하였다. ZnONPs 분산액에 1.2 g의 글리세롤과 4 g의 카라기난을 첨가한 후 교반하며 열을 가하여 용해하였다. 용해된 필름 용액을 실온에서 평평한 코팅 유리판에 도말 붓으로 펴고 48시간 동안 건조하였다. 건조 후 필름을 유리판에서 제거하고, 25°C와 50%의 습도에서 24시간 동안 보관하여 수분함량을 조절하였다. 이 필름 들은 특성 평가를 위해 이후 사용되었다. ZnONPs<sup>ZA</sup>, ZnONPs<sup>ZC</sup>, ZnONPs<sup>ZN</sup>을 첨가하여 제조한 복합필름은 각각 Car-ZnONPs<sup>ZA</sup>, Car-ZnONPs<sup>ZC</sup>, Car-ZnONPs<sup>ZN</sup>으로 명명하였다.

### 2.4. Scanning electron microscopy(SEM) 분석

ZnONPs와 복합필름의 표면 형태는 필드 방출형 스캐닝 전자 현미경(FE-SEM, S-4800, Hitachi Co., Ltd., Matsuda, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 관찰을 위해 필름 샘플을 양면 탄소 테이프로 시료 홀더에 고정한 후, 백금으로 2분간 코팅하였다. 이미지는 30 K의 확대율과 3.0 kV의 가속

전압 하에서 촬영하였다.

### 2.5. X-ray Diffraction(XRD) 분석

ZnONPs와 카라기난 기반 복합필름(2 cm×2 cm)의 XRD 패턴은 X선 회절계(D8 discover Diffractometer, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany)로 측정하였다. Ni로 필터링된 Cu K $\alpha$  방사선( $\lambda=1.5405$  Å)을 사용하여 20 mA와 40 kV 전압에서 측정하였으며, 스텝 스캔은 25°C에서  $2\theta$  각도 5°-60° 범위에서 0.02°의 스텝 간격으로 진행하였다.

### 2.6. 복합필름의 색도 및 광 투과도

복합필름의 색도는 색채계(CR-400 Chroma meter, Konica Minolta Inc., Osaka, Japan)를 사용하여 평가되었으며, 표준판( $L^*=95.76$ ,  $a^*=-0.38$ ,  $b^*=2.94$ )을 대조군으로 사용하였다. 파라미터는  $L^*$ ,  $a^*$  및  $b^*$ 값에 기반한 Hunter 색상 척도를 사용하고, 3개의 무작위 위치에서 측정되었다.  $\Delta E$ (전체 색상 차이)는 다음의 식으로 결정되었다.

$$\Delta E = [(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2]^{0.5}$$

여기서 복합필름의 색상 파라미터는  $L$ ,  $a$ ,  $b$ 로, 표준판의 색상 파라미터는  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ 로 표현되었다.

복합필름의 광학적 특성은 UV-vis(UV-3600i plus, Shimadzu Co., Tokyo, Japan) 분광 광도계를 사용하여 측정하였다. 각 필름 조각을 정사각형으로 잘라 분광 광도계의 셀 사이에 장착하였다. 필름의 자외선 차단성과 투명도는 280 nm( $T_{280}$ ) 및 660 nm( $T_{660}$ )에서 빛의 투과율을 측정하여 평가하였다.

### 2.7. 복합필름의 두께 및 기계적 특성 평가

복합필름 시료의 두께는 디지털 마이크로미터(MDE-25M, Mitutoyo Ltd., Tokyo, Japan)를 사용하여 각 필름의 다른 부분에서 무작위로 다섯 번 측정하였다. 이 측정의 평균을 계산하여 필름의 두께를 결정하였다. 복합필름의 기계적 특성인 인장강도(tensile strength, TS), 파단 연신율(elongation at break, EB), 탄성 계수(elastic modulus, EM)는 ASTM D882-91 표준 시험 방법의 지침에 따라 평가되었다(ASTM, 1993). 시험을 위해 Instron Universal

Testing Machine(Instron 5565, Instron Co., Canton, MA, USA)이 사용되었다. 필름 샘플의 크기는 2.5 cm×15 cm이며, 시험기의 인장 모드가 사용되었다. 복합필름 grip 간의 거리는 50 mm, cross head의 속도는 5 mm/min이었다. 측정에는 500 N의 하중이 사용되었다. TS는 메가파스칼(MPa)로 계산되었고, EB는 다음 공식을 사용하여 백분율로 표현되었다.

$$TS = F / A$$

$$EB = [(E_f - E_0) / E_0] \times 100$$

여기서  $F$ 는 최대 인장력(N),  $A$ 는 필름 샘플의 두께와 너비에 기반한 단면적( $m^2$ )을 나타낸다.  $E_f$ 는 필름의 파단 연신율을 나타내며,  $E_0$ 는 샘플의 초기 그림 길이(50 mm)를 나타낸다. EM(GPa)은 탄성 변형 영역에서 응력-변형 곡선의 기울기를 계산하여 결정하였다.

### 2.8. 복합필름의 수증기 투과도 계수 측정

복합필름 시료의 수증기 투과도 계수(water vapor permeability, WVP)는 ASTM E96-95 표준 방법(ASTM, 1983)을 따라 측정하였다. 정사각형 형태의 7.5 cm×7.5 cm 크기의 필름 샘플을 지름이 6.8 cm이고 높이가 2.5 cm인 WVP 측정컵 위에 놓았다. 각 측정컵 내에는 18 mL의 증류수를 넣고, 이후 밀봉하였다. 밀봉된 측정컵은 25°C와 50% 상대 습도로 조절된 항온항습기(JSTH-150CP, JSR Ltd., Seongnam, Korea)에 3일간 보관하였으며, 8시간 간격으로 무게를 측정하였다. 이를 통해 수증기 투과도(WVTR)를 시간에 따른 무게 손실 곡선의 기울기로 결정하였다. WVP는 아래의 공식을 사용하여 계산하였다.

$$WVP = (WVTR \times L) / \Delta p$$

여기서 WVTR은 수증기 투과도( $g/m^2 s$ )를 나타내며,  $L$ 은 필름의 두께(m)를 나타내고,  $\Delta p$ 는 필름을 통한 수증기 압력 차(Pa)를 나타낸다.

### 2.9. 복합필름 항균 활성 평가

복합필름의 항균 활성은 *L. monocytogenes* 및 *E. coli*

O157:H7의 억제 효과로 평가되었다. 실험 시작 전, 필름의 양면을 20분 동안 자외선으로 살균하였다. 시험 미생물은 각각 BHI와 TSB 액체 배지에 무균 접종한 후, 37°C에서 16시간 배양하였고, 총 2회에 걸쳐 계대배양을 진행한 후 실험에 사용하였다. 배양된 균액은 UV-spectrophotometer를 이용하여 OD<sub>600</sub>=0.1로 농도를 조정하여 사용하였다. 50 mL의 액체배지에 균을 접종한 다음 UV 처리한 필름을 넣어주었다. 이후, 12시간 동안 37°C에서 진탕배양하며 3시간마다 UV-spectrophotometer를 이용해 600 nm에서 흡광도 값을 측정하였다. 대조군으로 필름 미첨가 배양액과 순수 카라기난 필름이 첨가된 배양액도 같은 방식으로 측정하였다. 각 실험은 3회 반복 측정하였다.

### 2.10. 통계처리

필름의 각 속성은 개별적으로 준비된 필름 시료를 사용하

여 세 번씩 평가되었으며, 결과는 평균값과 표준편차로 제시하였다. 그룹 간의 유의한 차이(p<0.05)를 확인하기 위해 일원 분산 분석(one-way analysis of variance, one-way ANOVA)이 실시되었다. 사후 분석은 IBM SPSS Statistics(Ver 28.0, SPSS Institute Inc., IBM Co., Armonk, NY, USA)를 사용하였으며 Duncan의 다중 범위 테스트를 사용하여 수행되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산화아연 나노입자(ZnONPs)와 카라기난 기반 복합필름(Car-ZnONPs)의 표면 구조 및 결정구조 분석

세 가지 아연 원료(zinc acetate, zinc chloride 및 zinc nitrate)로부터 합성된 모든 ZnONPs는 흰색 분말 형태였다. Fig. 1에 각 아연 원료에 따른 ZnONPs의 주사전자현미

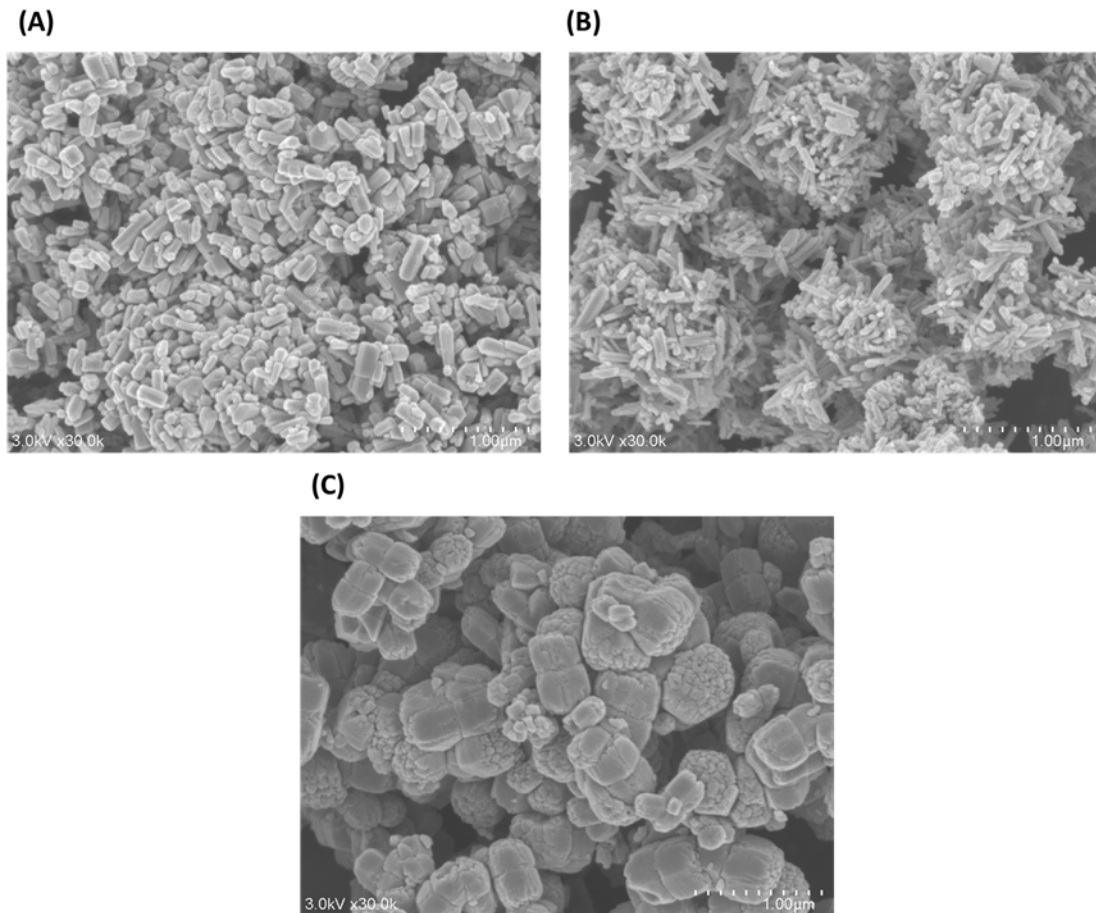


Fig. 1. SEM images of the surface of ZnONPs<sup>ZA</sup> (A), ZnONPs<sup>ZC</sup> (B), ZnONPs<sup>ZN</sup> (C).

경(SEM) 이미지를 나타내었다. 사용된 아연 염의 종류에 따라 ZnONPs의 형태와 크기가 달라졌다. ZnONPs<sup>ZA</sup>는 50-150 nm 범위의 균일한 막대 모양으로 나타났으며, ZnONPs<sup>ZC</sup>는 지름 20-30 nm, 길이 100-150 nm의 균일한 막대 모양이었다. 그러나 ZnONPs<sup>ZN</sup>은 불규칙한 무정형 모양을 가지며 그 크기는 250-500 nm였다. 이 결과는 Shankar와 Rhim(2019)의 연구에서 보여진 경향과도 일치한다. 이로부터 아연의 전구체로 사용되는 아연 염의 종류에 따라 ZnONPs의 크기와 모양이 달라짐을 알 수 있었다. 아연 원자는 산소 원자 4개와 사면체로 배위되어 산소 원자층과 번갈아 나타나는 형태를 가지며, 결정체는 극성면과 비극성 면을 모두 가지고 있어 열역학적으로 유리한 배열을 취하여 염의 종류에 따라 크기와 모양이 달라지게 된다(Nandi 등, 2017).

복합필름의 표면 구조는 고분자 매트릭스 내에서 나노필

러의 분산 상태를 보여주는 것뿐만 아니라 고분자와 나노필러 간의 호환성을 이해하는 데 중요하다. 다양한 종류의 ZnONPs가 첨가된 카라기난 기반 복합필름의 표면 SEM 이미지를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 제작된 필름들은 투명하고 균열 없이 균일하게 제작되었다. 순수 카라기난 필름과 모든 복합필름에서 가소제로 사용된 글리세롤이 관찰되었다. 이는 Sedayu 등(2020)의 연구에서도 순수 카라기난 필름에 첨가된 글리세롤이 응집되어 나타나는 결과와 일치한다. ZnONPs가 첨가된 카라기난 기반 복합 필름은 약간 거친 표면을 가지고 있으나, 대부분의 ZnONPs들은 카라기난 매트릭스 내에서 균일하게 분포되어 있다. 일부에서 ZnONPs의 뭉침이 형성되었으며, 이는 ZnONPs<sup>ZN</sup>이 첨가된 Car-ZnONPs<sup>ZN</sup> 필름에서 가장 높았다. 이는 전구체로 사용되는 아연 염의 종류에 따른 ZnONPs 크기와 형태의 차이 때문으로 추측된다(Shankar과 Rhim, 2019). Sedayu

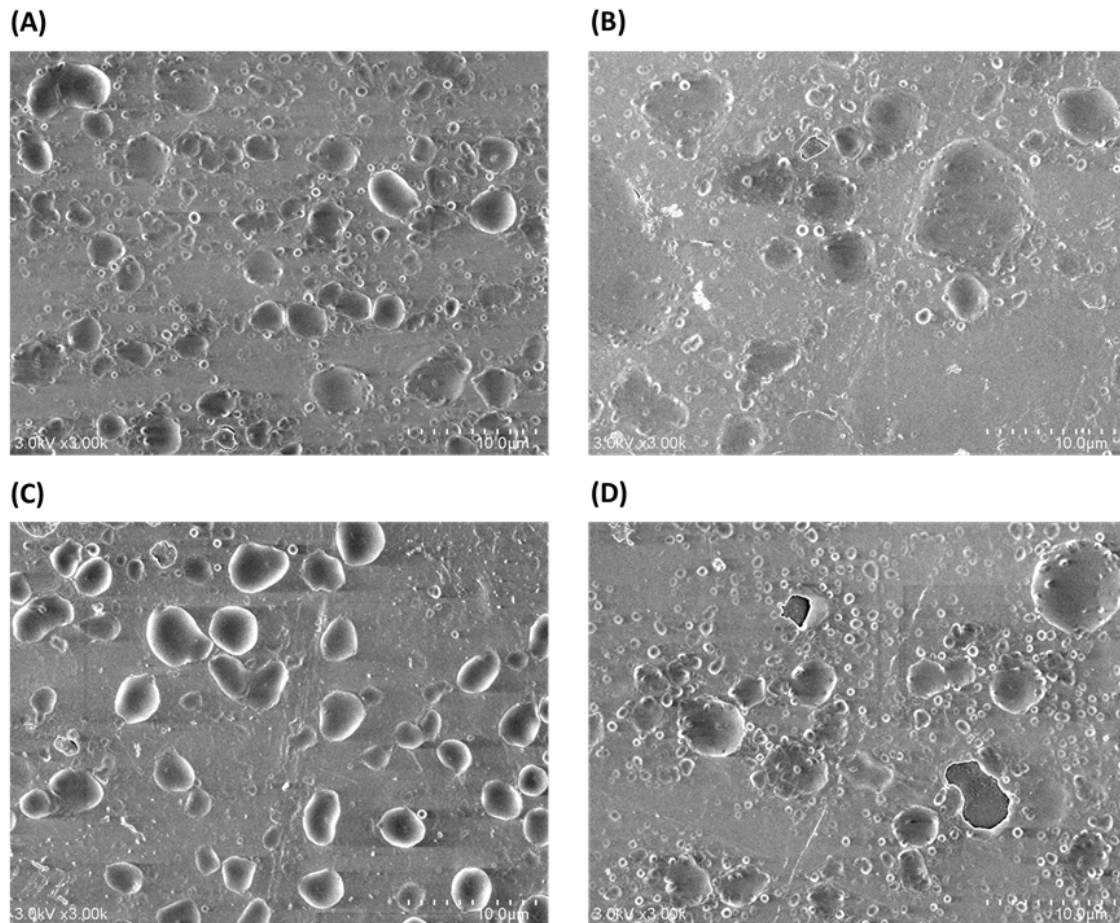


Fig. 2. SEM images of the surface of neat carrageenan (A), Car-ZnONPs<sup>ZA</sup> (B), Car-ZnONPs<sup>ZC</sup> (C), Car-ZnONPs<sup>ZN</sup> (D).

등(2020)의 연구에 따르면, 나노필러로 사용된 NCF (nanocellulose fibrils)의 첨가량이 증가할수록 글리세롤 도메인의 크기가 줄어드는 것이 확인되었다. 그러나 본 연구에서 첨가된 ZnONPs은 글리세롤의 응집 방지에는 효과를 보이지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 3은 아연 원료에 따른 ZnONPs와 카라기난 기반 복합필름의 X선 회절(XRD) 패턴을 나타낸다. Fig. 3(A)에 나타난 바와 같이 ZnONPs는 아연 염의 종류에 상관없이  $2\theta$  값이  $31.5^\circ$ ,  $34.6^\circ$ ,  $36.4^\circ$ ,  $47.7^\circ$ ,  $56.78^\circ$ ,  $66.4^\circ$  및  $68.1^\circ$ 에서 특정 피크를 보였으며, 이는 각각 (100), (002), (101), (102), (110), (103) 및 (112)의 결정면과 일치한다 (Kanmani과 Rhim, 2014). 따라서 세 가지 다른 아연 원료로 ZnONPs를 성공적으로 합성하였음을 확인하였다.

하지만 ZnONPs가 첨가된 카라기난 기반 복합필름에서

는 ZnONPs의 특정 피크가 관찰되지 않았으며, 순수 카라기난 필름과 동일한 XRD 패턴을 나타내었다(Fig. 3(B)). 이는 ZnONPs의 적은 첨가량(0.5%)에 기인한 것으로 판단된다.

### 3.2. 카라기난 기반 복합필름(Car-ZnONPs)의 광학적 특성

육안으로 확인한 필름의 외관의 경우, 순수 카라기난 필름은 투명한 반면, ZnONPs가 첨가된 복합필름은 반투명하였다. Table 1에서는 필름의 표면 색도와 광 투과도 결과를 보여준다. 순수 카라기난 필름과 비교하여 복합필름의 명도 (Hunter L값)에서는 유의적 차이가 없었으나, ZnONPs 혼합 후 필름의 녹색도(Hunter a값)와 황색도(Hunter b값)의 값은 유의적으로 증가하였다( $p < 0.05$ ). 그 결과, 복합필름의 전체 색차( $\Delta E$ )가 유의적으로 증가하였다( $p < 0.05$ ).

복합필름의 자외선 차단 특성 및 투명도는 각각 280 nm

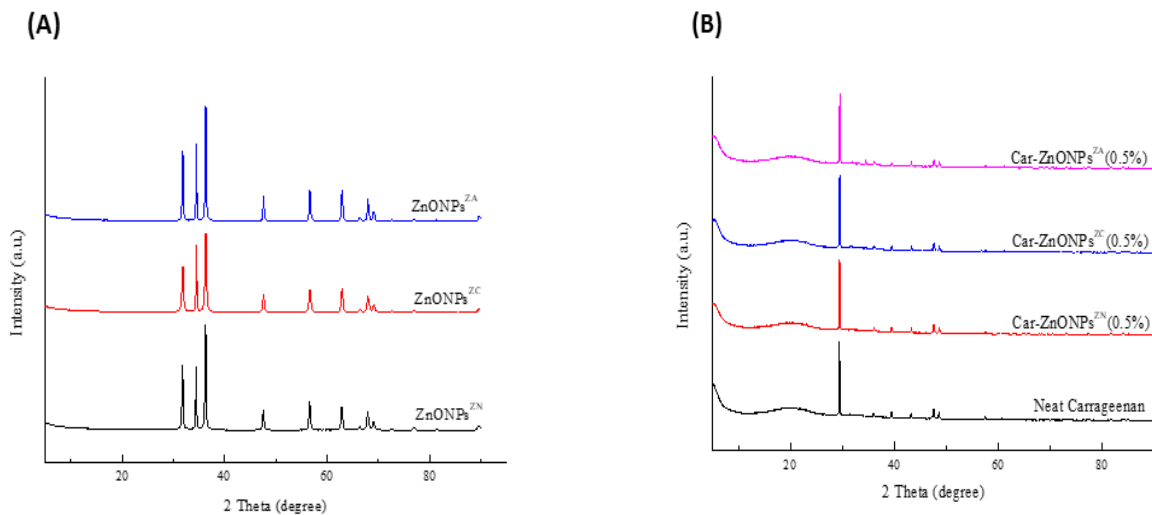


Fig. 3. XRD patterns of three different types of ZnONPs (A) and Car-ZnONPs (B) composite films.

Table 1. Apparent color and light transmittance of the composite films

Films	L*	a*	b*	$\Delta E$	T <sub>280</sub> (%) <sup>1)</sup>	T <sub>660</sub> (%) <sup>2)</sup>
Neat carrageenan	94.7±0.05 <sup>a3)</sup>	-0.49±0.01 <sup>a</sup>	3.68±0.08 <sup>b</sup>	-	69.24±0.72 <sup>a</sup>	87.42±0.38 <sup>a</sup>
Car-ZnONPs <sup>ZA</sup>	94.9±0.09 <sup>a</sup>	-0.67±0.08 <sup>b</sup>	4.31±0.48 <sup>a</sup>	1.69±0.48 <sup>ab</sup>	36.87±0.3 <sup>c</sup>	64.4±0.45 <sup>c</sup>
Car-ZnONPs <sup>ZC</sup>	94.8±0.01 <sup>a</sup>	-0.66±0.02 <sup>b</sup>	4.13±0.09 <sup>ab</sup>	1.56±0.08 <sup>ab</sup>	31.91±0.01 <sup>d</sup>	67.37±0.02 <sup>b</sup>
Car-ZnONPs <sup>ZN</sup>	94.8±0.09 <sup>a</sup>	-0.63±0.03 <sup>b</sup>	4.33±0.01 <sup>a</sup>	1.74±0.05 <sup>a</sup>	43.92±0.09 <sup>b</sup>	63.18±0.82 <sup>bc</sup>

<sup>1)</sup>Transmittance at 280 nm.

<sup>2)</sup>Transmittance at 660 nm.

<sup>3)</sup>All values are mean±SD (n=3). Means with different superscript letters in the same column are statistically different at  $p < 0.05$  by Duncan's multiple range test.

( $T_{280}$ -자외선) 및 660 nm( $T_{660}$ -가시광선)에서의 투과도를 사용하여 평가되었다. 순수 카라기난 필름의  $T_{280}$ 과  $T_{660}$ 은 각각  $69.24 \pm 0.72\%$  및  $87.42 \pm 0.38\%$ 로, 높은 자외선 투과 특성과 투명성을 가지고 있음을 확인하였다. 반면, ZnONPs가 첨가된 복합필름의 자외선 차단 특성은 유의적으로 증가하였다( $p < 0.05$ ). Car-ZnONPs<sup>ZC</sup>가 가장 높은 자외선 차단 특성을 나타내었으며, Car-ZnONPs<sup>ZA</sup>, Car-ZnONPs<sup>ZN</sup> 순으로 차단 특성을 나타내었다. 이와 같이 높은 자외선 차단 특성을 가진 Car-ZnONPs 복합필름은 자외선 차단 포장재로 사용될 수 있을 것으로 판단된다. 반면, ZnONPs 첨가된 복합필름의 투명성은 유의적으로 감소함을 확인하였다( $p < 0.05$ ). 이는 육안으로 확인한 바와 같이 ZnONPs가 첨가된 복합필름이 반투명함과 일치하는 결과이다.

### 3.3. 카라기난 기반 복합필름(Car-ZnONPs)의 기계적 특성 및 수증기 투과도 계수

Table 2에 순수 카라기난 필름과 ZnONPs가 첨가된 복합필름의 두께, 인장 강도(TS), 파단 연신율(EB), 탄성 계수(EM), 수증기 투과도 계수(WVP)를 나타내었다. 순수 카라기난 필름의 두께는  $48.4 \pm 1.5 \mu\text{m}$ 이었으며, ZnONPs 첨가 후에는 유의적으로 증가하였다( $p < 0.05$ ). 이러한 두께 증가는 주로 ZnONPs의 고형분 함량 증가 때문으로 추정되며, ZnONPs의 종류에 따라 복합필름의 두께는 다르게 나타났다. 특히 가장 큰 나노입자 크기를 가진 ZnONPs<sup>ZN</sup>가 포함된 복합필름(Car-ZnONPs<sup>ZN</sup>)의 두께가 가장 많이 증가하였다. ZnONPs의 첨가로 인한 필름 두께의 증가는 Arfat 등(2017)과 Shankar와 Rhim(2019)의 연구에서도

확인되었고, 그 결과는 본 연구의 결과와 유사한 패턴을 보였다.

순수 카라기난 필름의 TS는  $49.6 \pm 6.2 \text{ MPa}$ 이었으며, ZnONPs를 첨가한 후 그 종류와 관계없이 감소하는 경향을 보였으며, 특히 ZnONPs<sup>ZN</sup>을 첨가했을 때 유의하게 감소하였다( $p < 0.05$ ). Car-ZnONPs<sup>ZA</sup>와 Car-ZnONPs<sup>ZC</sup>, Car-ZnONPs<sup>ZN</sup>의 TS는 각각  $48.7 \pm 5.9 \text{ MPa}$ 와  $45.6 \pm 3.4 \text{ MPa}$ ,  $38.0 \pm 3.8 \text{ MPa}$ 를 나타내었다. 순수 카라기난 필름의 EB는  $2.37 \pm 0.12\%$ 이었으며, ZnONPs를 첨가한 복합필름의 경우 그 종류와 관계없이 유의하게 증가하였다( $p < 0.05$ ). Car-ZnONPs<sup>ZN</sup>는  $4.26 \pm 0.64\%$ 로 가장 높은 연신율을 나타내었다. 카라기난 필름에 ZnONPs를 첨가하였을 때 TS의 감소 경향과 EB이 증가하는 경향은 Roy와 Rhim(2019)의 연구도 확인되었다. 순수 카라기난의 EM은  $3.40 \pm 0.10 \text{ GPa}$ 로 측정되었으며, 이는 Oun과 Rhim(2017)의 연구에서 보고된 순수 카라기난 필름의 EM 값과 유사하다. 카라기난 기반 복합필름의 EM은 세 종류의 ZnONPs의 첨가 후에도 유의한 변화를 나타내지 않았다.

순수 카라기난 필름의 WVP는  $1.66 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 로, 이는 이전에 보고된 값인  $1.58 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 와 잘 일치한다(Roy와 Rhim, 2019). 복합필름의 WVP는 사용된 ZnONPs의 종류와 관계없이 감소하는 경향을 보였으나, 유의한 변화를 나타내지 않았다. ZnONPs의 첨가에 따른 수증기 투과도 계수 차이는 나노 필러의 형태와 크기, 폴리머 매트릭스와 나노 필러 간의 호환성과 같은 다양한 요인에 기인할 수 있다(Baek과 Song, 2018; Roy와 Rhim, 2019). 나노 필러의 크기, 형태 및 농도는 복합 필름의 WVP에 큰

**Table 2.** Thickness, tensile properties, and water vapor permeability of the composite films

Films	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	TS (MPa) <sup>1)</sup>	EB (%) <sup>2)</sup>	EM (GPa) <sup>3)</sup>	WVP ( $10^{-9} \text{ g} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ ) <sup>4)</sup>
Neat carrageenan	$48.4 \pm 1.5^{\text{b5)}$	$49.6 \pm 6.2^{\text{a}}$	$2.37 \pm 0.12^{\text{c}}$	$3.40 \pm 0.10^{\text{a}}$	$1.66 \pm 0.00^{\text{a}}$
Car-ZnONPs <sup>ZA</sup>	$52.8 \pm 0.8^{\text{a}}$	$48.7 \pm 5.9^{\text{a}}$	$3.30 \pm 0.26^{\text{b}}$	$3.43 \pm 0.06^{\text{a}}$	$1.51 \pm 0.01^{\text{a}}$
Car-ZnONPs <sup>ZC</sup>	$53.4 \pm 1.1^{\text{a}}$	$45.6 \pm 3.4^{\text{ab}}$	$4.23 \pm 0.50^{\text{a}}$	$3.27 \pm 0.25^{\text{a}}$	$1.59 \pm 0.01^{\text{a}}$
Car-ZnONPs <sup>ZN</sup>	$54.4 \pm 1.1^{\text{a}}$	$38.0 \pm 3.8^{\text{b}}$	$4.26 \pm 0.64^{\text{a}}$	$3.33 \pm 0.31^{\text{a}}$	$1.54 \pm 0.01^{\text{a}}$

<sup>1)</sup>Tensile strength.

<sup>2)</sup>Elongation at break.

<sup>3)</sup>Elastic modulus.

<sup>4)</sup>Water vapor permeability.

<sup>5)</sup>All values are mean $\pm$ SD (n=3). Means with different superscript letters in the same column are statistically different at  $p < 0.05$  by Duncan's multiple range test.



영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 복합필름의 WVP가 감소하는 경향을 나타낸 이유는 0.5%의 낮은 ZnONPs 첨가량에 기인한 것으로 판단된다. 일반적으로 나노 필러의 농도가 낮을 때 복합 필름의 WVP는 감소하지만, 나노 필러의 농도가 높을 때는 증가하며, 이는 균일하게 분산되지 않은 나노 필러의 응집체 형성에 기인한다(Baek과 Song, 2018). 복합필름의 WVP 감소는 물을 투과하지 않는 ZnONPs가 나노 필러로 작용함으로써 수증기 확산의 복잡한 경로가 증가하기 때문일 수 있다.

**3.4. 카라기난 기반 복합필름(Car-ZnONPs)의 항균활성**

카라기난 기반 복합필름의 *L. monocytogenes* 및 *E. coli* O157:H7에 대한 항균 효과는 광학밀도 값 측정으로 평가되었으며, 그 결과는 Table 3에 나타내었다. 순수 카라기난 필름에서는 두 균주에 대한 항균 활성이 검출되지 않았으며, 균주의 성장은 필름이 없는 대조 시료(control)와 유사하였다. 그러나 ZnONPs가 첨가된 복합필름은 두 균주 모두에 대해 6시간 이후부터 뚜렷한 항균 활성을 나타냈다. Shankar 등(2018)의 연구에 따르면, gram 음성균은 gram 양성균보다 더 강한 항균 활성을 보였는데, 이는 gram 양성균이 두꺼운 펩티도글리칸 세포벽을 형성하기 때문이다. 그러나 본 연구에서는 Car-ZnONPs 첨가에 따른 세균 종류의 항균 활성 차이는 나타나지 않았다. ZnONPs의 항균 메커니즘에 관한 많은 연구가 있었지만, ZnONPs의 정확한 항균 메커니즘이 아직 설명되지 않았다(Liu 등, 2016). 가장 대표적인 가설은 Zn 이온의 방출이다. 이는 세균의 유도기를 연장하여 세균 성장을 억제하고 결과적으로 항균 활성에 기여하는 것으로 알려져 있다(Li 등, 2011). 또한, ZnONPs와 세포 막의 상호 작용으로 미생물 표면 손상이 발생하여 세균이 비활성화 가능성도 알려져 있다(Xie 등, 2011). ZnONPs의 미생물에 대한 독성은 ZnONPs의 크기, 성장 매체의 조성 및 기타 물리화학적 파라미터와 같은 여러 요인에 따라 달라질 수 있음이 알려져 있다(Zhang 등, 2007). 본 연구에서 ZnONPs의 종류에 따른 유의적 차이는 관찰되지 않았으나, Car-ZnONPs<sup>ZC</sup>이 가장 높은 항균 활성을 나타냈고, 이어서 Car-ZnONPs<sup>ZA</sup>와 Car-ZnONPs<sup>ZN</sup>는 유사한 항균 활성을 보였다. Car-ZnONPs<sup>ZC</sup>에서의 높은 항균 활성은 ZnONPs<sup>ZC</sup>의 크기와 형태, 그리고 아연 이온

**Table 3. Antibacterial activity of Car-ZnONPs composite films against *E. coli* and *L. monocytogenes***

Time (h)	Film	Optical density	
		<i>E. coli</i>	<i>L. monocytogenes</i>
0	Control	0.00±0.00 <sup>a1)</sup>	0.00±0.00 <sup>a</sup>
	Neat carrageenan		
	Car-ZnONPs <sup>ZA</sup>		
	Car-ZnONPs <sup>ZC</sup>		
	Car-ZnONPs <sup>ZN</sup>		
3	Control	0.12±0.06 <sup>a</sup>	0.00±0.00 <sup>a</sup>
	Neat carrageenan	0.15±0.07 <sup>a</sup>	0.00±0.00 <sup>a</sup>
	Car-ZnONPs <sup>ZA</sup>	0.08±0.04 <sup>a</sup>	0.05±0.05 <sup>b</sup>
	Car-ZnONPs <sup>ZC</sup>	0.06±0.03 <sup>a</sup>	0.02±0.01 <sup>ab</sup>
	Car-ZnONPs <sup>ZN</sup>	0.07±0.03 <sup>a</sup>	0.04±0.02 <sup>ab</sup>
6	Control	0.73±0.23 <sup>b</sup>	0.62±0.03 <sup>b</sup>
	Neat carrageenan	0.73±0.17 <sup>b</sup>	0.63±0.03 <sup>b</sup>
	Car-ZnONPs <sup>ZA</sup>	0.08±0.02 <sup>a</sup>	0.07±0.07 <sup>a</sup>
	Car-ZnONPs <sup>ZC</sup>	0.05±0.02 <sup>a</sup>	0.02±0.01 <sup>a</sup>
	Car-ZnONPs <sup>ZN</sup>	0.07±0.02 <sup>a</sup>	0.06±0.05 <sup>a</sup>
9	Control	0.90±0.08 <sup>b</sup>	0.86±0.01 <sup>b</sup>
	Neat carrageenan	0.94±0.13 <sup>b</sup>	0.86±0.01 <sup>b</sup>
	Car-ZnONPs <sup>ZA</sup>	0.07±0.02 <sup>a</sup>	0.10±0.10 <sup>a</sup>
	Car-ZnONPs <sup>ZC</sup>	0.04±0.02 <sup>a</sup>	0.09±0.11 <sup>a</sup>
	Car-ZnONPs <sup>ZN</sup>	0.06±0.02 <sup>a</sup>	0.10±0.10 <sup>a</sup>
12	Control	0.87±0.08 <sup>b</sup>	0.86±0.01 <sup>b</sup>
	Neat carrageenan	0.98±0.09 <sup>c</sup>	0.87±0.00 <sup>b</sup>
	Car-ZnONPs <sup>ZA</sup>	0.06±0.02 <sup>a</sup>	0.14±0.10 <sup>a</sup>
	Car-ZnONPs <sup>ZC</sup>	0.04±0.02 <sup>a</sup>	0.13±0.12 <sup>a</sup>
	Car-ZnONPs <sup>ZN</sup>	0.08±0.02 <sup>a</sup>	0.14±0.09 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup>All values are mean±SD (n=3). Means with different superscript letters in the same column are statistically different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

방출률에 기인한다고 판단된다. Sun 등(2014)은 염 종류에 따라 ZnONPs의 크기와 형태, 그리고 아연 이온 방출률이 항균 활성에 영향을 미칠 수 있음을 확인했다. 특히, zinc acetate로부터 합성된 ZnONPs<sup>ZA</sup>는 결정질 나노막대 형태로 인해 다른 종류의 아연 염에서 합성된 ZnONPs보다 낮은 항균 활성을 나타냈다. 항균 활성이 가장 높은 ZnONPs<sup>ZC</sup>가

첨가된 박테리아 현탁액은 다른 아연 염으로부터 합성된 ZnONPs가 첨가된 현탁액에 비해 더 높은 전기 전도도를 나타냈으며, 이는 zinc chloride에서 합성된 나노입자가 더 많은 아연 이온을 방출한다는 것을 시사한다(Sun 등, 2014). Shankar과 Rhim(2019)의 연구에서도 PLA/PBAT 복합필름에 세 가지 아연 원료로부터 합성된 ZnONPs 첨가 시 ZnONPs<sup>ZC</sup>가 포함된 복합필름의 항균 활성이 가장 높은 것으로 나타나 본 연구와 유사한 경향을 나타냄을 확인하였다.

#### 4. 요약

카라기난 기반 복합필름은 세 가지 다른 아연 염(zinc acetate, zinc chloride 및 zinc nitrate) 원료를 사용하여 합성한 ZnONPs를 카라기난에 첨가하여 solvent casting 방법으로 제작되었다. SEM 결과에 따르면, 사용된 아연 염의 종류에 따라 ZnONPs의 크기와 모양에 차이가 나타났지만, 모든 ZnONPs가 카라기난 복합필름 내에서 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 카라기난 기반 복합필름(Car-ZnONPs)의 두께는 아연 염의 종류와 관계없이 순수 카라기난 필름에 비해 증가하였다. 파단 연신율(EB)은 증가하였고, 인장강도(TS)는 유의적으로 감소하였으며, 탄성 계수(EM)는 유의적 차이를 나타내지 않았다. 이를 통해 복합필름의 기계적 특성인 TS와 EB는 첨가된 나노입자의 크기와 첨가량에 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 또한, 모든 종류의 Car-ZnONPs 복합필름은 *E. coli* O157:H7 및 *L. monocytogenes*에 대해 강한 항균 활성을 나타냈으며, 특히 zinc chloride로 합성된 Car-ZnONPs<sup>ZC</sup> 필름이 가장 우수한 항균 성능을 나타냈다. 이는 zinc chloride에서 합성된 나노입자가 다른 아연 염에 비해 더 많은 아연 이온을 방출하기 때문에 판단된다. 아연 염의 종류가 ZnONPs의 항균 능력에 영향을 미치며, 이러한 영향은 염의 종류에 따라 변화하는 ZnONPs의 크기, 형태 및 아연 이온 방출 정도에서 기인한다. 평가된 복합필름 중 Car-ZnONPs<sup>ZC</sup>가 가장 높은 자외선 차단 특성을 보였으며, 파단 연신율도 순수 카라기난 필름에 비해 유의미하게 증가하여, 포장된 식품의 안전성을 유지하고 유통기한을 연장하는 데 활성 포장 필름으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### Funding

None.

#### Acknowledgements

None.

#### Conflict of interests

The authors declare no potential conflicts of interest.

#### Author contributions

Conceptualization: Her JY. Methodology: Shin GY, Her JY. Formal analysis: Kim HL, Her JY. Validation: Park SY, Kim C. Writing - original draft: Shin GY, Park MS. Writing - review & editing: Her JY.

#### Ethics approval

This article does not require IRB/IACUC approval because there are no human and animal participants.

#### ORCID

Ga Young Shin (First author)

<https://orcid.org/0009-0004-1669-5852>

Hyo-Lyn Kim

<https://orcid.org/0009-0008-5571-914X>

So-Yoon Park

<https://orcid.org/0009-0008-6959-9767>

Mi So Park

<https://orcid.org/0009-0005-1334-8895>

Chanhyeong Kim

<https://orcid.org/0009-0001-4921-9340>

Jae-Young Her (Corresponding author)

<https://orcid.org/0000-0002-4634-6045>

#### References

Arfat YA, Benjakul S, Prodpran T, Sumpavapol P, Songtipya P. Properties and antimicrobial activity of fish protein isolate/fish skin gelatin film containing basil leaf essential oil and zinc

- oxide nanoparticles. *Food Hydrocoll*, 41, 265-273 (2014)
- ASTM. Standard test methods for tensile properties of plastics D638M. In: Annual Book of ASTM Standard, Philadelphia, PA, USA, p 59-67 (1993)
- ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of materials. In: E 96 80, Annual Book of ASTM Standard, Philadelphia, PA, USA, p 761-770 (1983)
- Baek SK, Song KB. Development of Gracilaria vermiculophylla extract films containing zinc oxide nanoparticles and their application in smoked salmon packaging. *LWT*, 89, 269-275 (2018)
- Barboza LGA, Vethaak AD, Lavorante BR, Lundebye AK, Guilhermino L. Marine microplastic debris: An emerging issue for food security, food safety, and human health. *Mar Pollut Bull*, 133, 336-348 (2018)
- Chu Z, Zhao T, Li L, Fan J, Qin Y. Characterization of antimicrobial poly (lactic acid)/nano-composite films with silver and zinc oxide nanoparticles. *Materials*, 10, 659 (2017)
- Digka N, Tsangaris C, Torre M, Anastasopoulou A, Zeri C. Microplastics in mussels and fish from the northern Ionian Sea. *Mar Pollut Bull*, 135, 30-40 (2018)
- Ghimire S, Flury M, Scheenstra EJ, Miles CA. Sampling and degradation of biodegradable plastic and paper mulches in the field after tillage incorporation. *Sci Total Environ*, 703, 135577 (2020)
- Jeon G, Park SI, Seo J, Seo K, Han H, You YC. Preparation and characterization of UV-cured polyurethane acrylate/ZnO nanocomposite films. *Appl Chem Eng*, 22, 610-616 (2011)
- Kanmani P, Rhim JW. Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. *Carbohydr Polym*, 106, 190-199 (2014)
- Li M, Zhu L, Lin D. Toxicity of ZnO nanoparticles to *Escherichia coli*: Mechanism and the influence of medium components. *Environ Sci Technol*, 45, 1977-1983 (2011)
- Liu C, Guo J, Yan X, Tang Y, Mazumder A, Wu S, Liang Y. Antimicrobial nanomaterials against biofilms: An alternative strategy. *Environ Rev*, 25, 225-244 (2016)
- Liu Y, Qin Y, Bai R, Zhang X, Yuan L, Liu J. Preparation of pH-sensitive and antioxidant packaging films based on  $\kappa$ -carrageenan and mulberry polyphenolic extract. *Int J Biol Macromol*, 993-1001 (2019)
- Moshood TD, Nawanir G, Mashmud F, Mohamad F, Ahmad MH, AbdulGhani A. Biodegradable plastic applications towards sustainability: A recent innovations in the green product. *Clean Engine Technol*, 6, 100404 (2022)
- Nandi A, Majumder R, Nag P, Datta SK, Saha H, Majumdar S. Precursor dependent tailoring of morphology and bandgap of zinc oxide nanostructure. *J Mater Sci Mater Electron*, 28, 10885-10892 (2017)
- OECD. Global Plastics Outlook. Economic drivers, environmental impacts, and policy options. Available from: <https://doi.org/10.1787/de747aef-en>. Accessed Feb. 22, 2022.
- Oun AA, Rhim JW. Carrageenan-based hydrogels and films: Effect of ZnO and CuO nanoparticles on the physical, mechanical, and antimicrobial properties. *Food Hydrocoll*, 67, 45-53 (2017)
- Paulraj K, Rhim JW. Development and characterization of carrageenan/grapefruit seed extract composite films for active packaging. *Int J Biol Macromol*, 258-266 (2014)
- Rahman MH, Bhoi PR. An overview of non-biodegradable bioplastics. *J Clean Prod*, 294, 126218 (2021)
- Roy S, Rhim JW. Carrageenan-based antimicrobial bionanocomposite films incorporated with ZnO nanoparticles stabilized by melanin. *Food Hydrocoll*, 90, 500-507 (2019)
- Sedayu BB, Cran MJ, Bigger SW. Reinforcement of refined and semi-refined carrageenan film with

- nanocellulose. *Polymers*, 12, 1145 (2020)
- Shankar S, Rhim JW. Effect of types of zinc oxide nanoparticles on structural, mechanical and antibacterial properties of poly (lactide)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) composite films. *Food Packag Shelf Life*, 21, 100327 (2019)
- Shankar S, Wang LF, Rhim JW. Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films. *Mater Sci Eng C*, 93, 289-298 (2018)
- Shojaee-Aliabadi S, Hosseini H, Mohammadifar MA, Mohammadi A, Ghasemlou M, Ojagh SM, Hosseini SM, Khaksar R. Characterization of  $\kappa$ -carrageenan films incorporated plant essential oils with improved antimicrobial activity. *Carbohydr Polym*, 101, 582-591 (2014)
- Sridhar A, Kannan D, Kapoor A, Prabhakar S. Extraction and detection methods of microplastics in food and marine system: A critical review. *Chemosphere*, 286, 131653 (2022)
- Stock V, Fahrenson C, Thuenemann A, Donmez MH, Voss L, Bohmert L, Braeuning A, Lampen A, Sieg H. Impact of artificial digestion on the sizes and shapes of microplastic particles. *Food Chem Toxicol*, 135, 1-25 (2020)
- Sun T, Hao H, Hao WT, Yi SM, Li XP, Li JR. Preparation and antibacterial properties of titanium-doped ZnO from different zinc salts. *Nanoscale Res Lett*, 9, 98 (2014)
- Xie Y, He Y, Irwin PL, Jin T, Shi X. Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni*. *Appl Environ Microbiol*, 77, 2325-2331 (2011)
- Zhang L, Jiang Y, Ding Y, Povey M, York D. Investigation into the antibacterial behavior of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). *J Nanopart Res*, 9, 479-489 (2007)