



Research Article

Colorimetric gas indicators based on dye-doped natural polymers for food freshness monitoring

식품 신선도 모니터링을 위한 천연 염료와 고분자 기반의 색변환 가스 인디케이터

Junkyu Lim[†], Daeun Ji[†], Wonjin Lee, Kyungtaek Min*

임준규[†] · 지다은[†] · 이원진 · 민경택*

Department of Nano and Semiconductor Engineering, Tech University of Korea, Siheung 15073, Korea

한국공학대학교 나노반도체공학과

Abstract In this study, we developed colorimetric gas indicators that respond to exposure to ammonia gas, which may occur due to food spoilage. We prepared bio-compatible and eco-friendly anthocyanin dye and cellulose acetate (CA) polymer to fabricate the gas indicators. The color of anthocyanin-doped CA films changed depending on the time of exposure to ammonia gas or the concentration of the gas, which can be quantitatively analyzed by measuring the light absorption spectrum of the indicators. As the color of the indicator changed from purple to blue when exposed to ammonia gas, the absorption peak wavelength red-shifted from 535 nm to 615 nm. By enclosing the colorimetric films in fresh food packaging, we could monitor food spoilage in real-time. Additionally, we fabricated gas indicators in the form of electrospun nanofibrous membranes, which are highly porous and suitable for immediate gas detection. The nanofibrous gas indicators clearly distinguished ammonia gas concentrations ranging from 150 to 10,000 ppm.

Keywords gas indicator, cellulose acetate, anthocyanin, electrospun nanofiber, intelligent packaging



OPEN ACCESS

Citation: Lim J, Ji D, Lee W, Min K. Colorimetric gas indicators based on dye-doped natural polymers for food freshness monitoring. Food Sci. Preserv., 31(5), 818-826 (2024)

Received: April 23, 2024
Revised: August 23, 2024
Accepted: August 26, 2024

[†]These authors contributed equally to this study.

***Corresponding author**
Kyungtaek Min
Tel: +82-31-8041-0719
E-mail: k.min@tukorea.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.

1. 서론

식품에 존재하는 다양한 영양소와 효소의 상호 작용은 식품의 품질과 유통기한을 저하시키는 여러 가지 화학적 변화를 초래하며, 이로 인해 발생하는 부패 및 독성 물질은 식품을 섭취한 소비자들에게 식중독과 같은 질병을 유발한다(Azad 등, 2019; Bahrami 등, 2020). 최근 소비자의 건강과 밀접하게 관련된 식품의 품질, 보관, 및 안전관리 분야에서 상온에서 부패하기 쉬운 육류, 해산물, 우유 등의 신선 식품을 모니터링하고 안전성을 보장하기 위한 많은 기술이 개발되고 있다(Peris와 Escuder-Gilbert, 2009; Puligundla 등, 2012; Rodrigues 등, 2021; Zang 등, 2020). 대표적으로, 단순히 식품을 안전하게 포장하고 외부 환경으로부터 격리하는 것을 넘어 식품의 저장과 유통에 관련된 다양한 부가 기능을 갖춘 지능형 포장(intelligent packaging) 소재의 개발이 관심을 받고 있다. 지능형 포장 소재의 예시로서, 센서와 인디케이터 기능이 부가된 포장 소재는 포장된 식품의 상태를 모니터링하여 식품의 부패와 변질 등 중요한 변화를 감지하여 소비자에게 그 정보를 제공할 수 있다(Han 등, 2005, Müller와 Schmid, 2019). 또한, 각종 식품 관련 정보에 대한 데이터 캐리어로서 식품의 제조 일자, 저장 및 유통에 대한 변수 등에 대한 정보를 저장하여 보여주는 바코드 라벨과 RFID(radio-frequency identification) 태그는 이미 널리 상용화된 지능형 포장 기술의 예시로 볼 수 있다(Ghaani 등, 2016; McFarlane와 Sheffi, 2003).

한편, 식품의 신선도 모니터링이나 부패 가스 감지를 위한 센서, 혹은 인디케이터는 포장재의 내부

에서 식품과 직접적인 접촉이 필연적으로 발생하기 때문에 센서와 인디케이터의 소재 선택은 안전한 식품 저장 및 모니터링을 위해 중요하다. Cellulose acetate(CA) 고분자는 자연에서 가장 널리 분포되어 있는 자연 추출 유기물 중 하나인 cellulose의 가공을 통해 제작되었으며, 생체적합성이 뛰어나며 인체에 무해하다(Amnuait 등, 2011; Frenot 등, 2007). 또한 CA는 생분해성이 뛰어나 친환경적이라고 할 수 있으며(Puls 등, 2011), 우수한 물리적/화학적 안정성을 갖추어 위생용품(Yadav 등, 2016)과 식료품 포장재(Rajeswari 등, 2020; Rodríguez 등, 2014) 등 식품/의료 산업에서 우리 생활과 밀접한 소모품 소재로 활용될 수 있다. Anthocyanin은 블루베리, 체리, 자색 양배추, 포도 등 채소와 과일에서 추출할 수 있는 천연 유기 염료로서 인체에 무해하며, 주변 환경의 pH 변화에 따라 민감한 색상 변화가 나타나는 특성에 따라, 용액의 pH 또는 산성/염기성 가스를 감지하는 색변환 센서 및 인디케이터의 소재로 연구되고 있다(Khoo 등, 2017). 위 특성에 기반하여, 기능성 의류 소재(Tang 등, 2019)나 식품 부패 모니터링(Tang 등, 2023)과 같이 센서 분야의 연구에 anthocyanin이 응용되고 있다.

고분자 혹은, 염료가 도핑된 고분자를 표면적이 극대화된 나노 섬유 형태로 제작하기 위한 방법으로서, 전기방사(electrospinning) 기술이 널리 알려져 있다. 전기방사 기술을 통해 수십에서 수백 나노미터의 직경을 가진 나노 섬유 기반 매트를 제작할 수 있다(Bhardwaj와 Kundu, 2010; Subbiah 등, 2005). 전기방사 방법은 광범위한 고분자 소재에 적용이 가능하며, 비교적 간단한 공정으로 높은 다공성의 구조를 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다(Guo 등, 2022; Nadaf 등, 2022). 이러한 기술은 산업과 연구 분야에서 약물 전달 패치(Dodero 등, 2020; Min 등, 2017; Sharma 등, 2013), 상처 드레싱(Augustine 등, 2020), 마스크(Tebyetekerwa 등, 2020), 에너지 저장 부품(Yan 등, 2021), 여과(Dotti 등, 2007; Min 등, 2018) 등 다양한 기술 응용이 가능하여 현재까지도 활발히 연구되고 있다.

식품이 부패할 때 식품의 성분에 따라 황화수소, 이산화탄소, 암모니아, 메탄 등의 다양한 유해가스가 발생할 수 있으나(Matindoust 등, 2017; Preethichandra 등, 2023), 부패의 초기 단계에서는 이러한 유해 가스를 감지하는 것이 어렵다. 본 연구에서는 식품 부패 시에 발생하는 유해 가스 중 암모니아 가스를 감지하기에 적합한 색변환 가스 감지 인디케이터를 제안하고자 한다. 식품 부패 가스를 감지하기 위한 방법으로서, 전기적으로 구동하는 센서를 음식물 표면에 부착하는 방법은 유/무선의 정량적 데이터 확보에 유리하나(Istif 등, 2023), 기기 구동을 위한 전원 공급이 필수적이고 전자 부품의 생체적합도 문제가 남아있다. 별도의 전원을 필요로 하지 않는 색변환 방식 가스 인디케이터는 anthocyanin 등의 암모니아 반응성 염료를 기반으로 한 식품 부패 감지 방법으로 제안되어 왔고 그 신뢰성이 확인되었으나(Weston 등, 2020), 소재의 친환경성과 생체적

합도는 물론 반응 민감성에 대해 모두 검증된 사례는 부족하다. 우리는 기존의 연구에서 무독성과 친환경성이 널리 알려진 cellulose 고분자와 anthocyanin 천연 염료 소재를 함께 활용함으로써, 인체에 무해하여 식품류의 포장재 및 포장내 삽입에 적합하고, 자연 추출물 소재만으로 구성되어 친환경적인 활용이 가능하며, 용도에 따라 필름 형태나 나노 섬유의 형태로 활용이 가능한 가스 인디케이터를 구현하였다. 필름 형태의 가스 인디케이터를 포장에 활용하여 식품 저장과 유통에 기여할 수 있을 뿐만 아니라, 상대적으로 내구성이 떨어지지만 비표면적이 넓어 반응성이 높은 나노 섬유 가스 인디케이터는 즉각적인 부패 발생 감지에 유용할 것이다. 무엇보다도 cellulose와 anthocyanin 기반의 기존 연구에서 고려되지 않았던 다양한 온/습도 환경에서의 식품 부패 감지 실험 검증을 통해, 자연 추출물에 기반한 필름, 혹은 나노 섬유 형태 가스 인디케이터의 산업적 활용성을 입증하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 필름 형태의 가스 인디케이터 제작

Cellulose acetate(CA, Mn ~30,000; Sigma-Aldrich, St. Louis, MA, USA) 고분자 분말을 diacetone alcohol(98.0%; Junsei Chemical, Tokyo, Japan)에 20 mg/mL의 농도로 혼합한 뒤, 상온에서 3시간 동안 교반하였다. CA 분말의 농도는 필름의 두께 조절을 위해 선택되었으며 충분한 시간의 교반을 통해 분말이 완전히 용해될 필요가 있다. 이후 anthocyanin(A-One Caf, Anyang, Korea) 염료 분말을 25 mg/mL의 농도로 첨가하여 상온에서 48시간 동안 교반하여 CA/anthocyanin 혼합 용액을 준비하였다. Anthocyanin 분말의 농도는 가장 가시성이 좋은 필름을 제작하기 위해 선택되었다. 혼합 용액을 Polydimethylsiloxane (PDMS) 기판 상에 도포 후 72시간 동안 상온에서 건조한 뒤, PDMS 기판에서 분리시킴으로써, 필름 형태의 색변환 인디케이터를 제작하였다.

2.2. 나노 섬유 형태의 가스 인디케이터 제작

CA 고분자의 전기방사를 위한 유기용제로서 Acetone(99.8%; DAEJUNG, Siheung, Korea)과 N,N-Dimethylformamide(DMF, 99.5%; DAEJUNG)를 부피비 6:4로 혼합한 용액에 210 mg/mL의 농도로 CA 분말을 첨가하여 상온에서 2시간 동안 교반하였다. CA 고분자의 농도는 전기방사 공정시 노즐이 막히지 않고 원활한 방사가 이루어지기 위하여 선택되었다. 준비된 CA 용액을 전기방사 장비(Electrospray Machine 3, NanoNC, Seoul, Korea)에 탑재하여 21 G 노즐을 사용하여 방사한다. 이때, 드럼 콜렉터의 회전 속도는 100 RPM, 노즐과 콜렉터 사이의 거리는 16 cm, 방사 전압은 10 kV, 용액 방출 유속은 0.2 mL/h의

조건으로 진행하였다. 전기방사의 공정 조건은 나노섬유의 균일도에 영향을 미치며, 특히 섬유 이외의 덩어리가 생성되지 않도록 최적화하였다. 제작이 완료된 CA 나노 섬유 멤브레인을 섭씨 60도 오븐에서 24시간 건조하여 잔류 용매를 제거한다. 건조된 CA 나노 섬유 멤브레인을 10 mg/mL 농도의 anthocyanin 수용액에 10분간 담근 뒤 꺼내어, 10시간 동안 상온에 건조시킴으로써 anthocyanin이 염색된 CA 나노 섬유 멤브레인 가스 인디케이터를 얻을 수 있다. 제작된 전기방사 나노 섬유 멤브레인의 형태를 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경 (scanning electron microscopy, SEM; SU-8010, Hitachi, Tokyo, Japan) 장비를 활용하였으며, 2,000-10,000배의 배율로 관측하였다.

2.3. 암모니아 가스 반응 실험 방법

암모니아 가스 환경을 상온의 실험실 내에 조성하기 위하여 밀봉된 용기 내에서 암모니아수(25%; DUKSAN, Ansan, Korea)를 적정 용량 기화시켰다. 예를 들어 밀봉 용기의 부피 대비 암모니아 가스 부피의 비율을 1 mL/L로 조정함으로써, 1,000 ppm 농도의 암모니아 가스 환경을 조성할 수 있다. 다양한 농도로 조성된 암모니아 가스 환경에 노출된 가스 인디케이터에 혼합, 혹은 염색된 anthocyanin 염료의 광흡수 스펙트럼의 경향성을 관찰하기 위하여 분광분석기 (FLAME-S-VIS-NIR, Ocean Optics, Orlando, FL, USA) 장비를 활용하여 350 nm-1,000 nm 파장 대역의 광흡수 스펙트럼을 관측하였다.

2.4. 식품 신선도 모니터링 실험 방법

부패시 암모니아 가스를 배출하는 식품의 신선도를 모니터링하기 위하여, 필름 혹은 나노섬유 형태의 가스 인디케이터의

내구성 및 반응성에 따라 두 가지 방법의 실험 방법을 제안하였다. 필름 형태의 가스 인디케이터는 신선 식품과 함께 투명한 용기에 밀봉하고 식품과 가스 인디케이터의 외형 변화를 동시에 관찰하여 실시간 모니터링 용도에 인디케이터를 활용하였다. 한편, 나노섬유 형태의 인디케이터는 이미 숙성 및 부패가 진행된 식품의 용기에 인디케이터를 삽입하여 즉각적인 부패 감지 용도에 인디케이터를 활용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가스 감지 인디케이터의 형태에 따른 제작 원리와 결과

2. 재료 및 방법에서 기술한 바와 같이, 가스 감지 인디케이터는 anthocyanin과 CA 혼합 용액을 단순 도포 및 건조함으로써 필름 형태로 제작되거나, 혼합 용액의 전기 방사를 통해 나노섬유 형태로 제작될 수 있다. 특히 전기방사 방법에 의한 나노섬유 제작의 원리는 Fig. 1A와 같다. 노즐 끝에 달린 CA 고분자 용액의 액적에 적정 크기의 전기장이 가해지면 원뿔 형태의 테일러콘(taylor cone)이 형성되고, 가해진 전기장에 의한 반발력이 용액의 표면장력보다 커질 때 테일러콘의 끝에 제트(jet)가 발생하여 용액이 섬유 형태로 방사되어 드럼 혹은 평면 형태의 콜렉터에 수집된다. 용액의 표면장력을 상쇄하여 섬유를 분출시키기 위해, 노즐과 콜렉터 사이의 전압을 10 kV, 시린지에서의 방사 유속을 0.2 mL/h로 설정하였다. 분출된 용액이 충분히 건조되어 수집될 수 있도록 노즐과 콜렉터 사이의 거리는 16 cm로 설정하였다. Fig. 1B는 100 μm 의 두께로 형성된 CA 나노 섬유 멤브레인의 외관을 보여주는 사진 이미지이며, CA 나노 섬유 멤브레인은 유연하여 가공이 쉽고 백색의 기

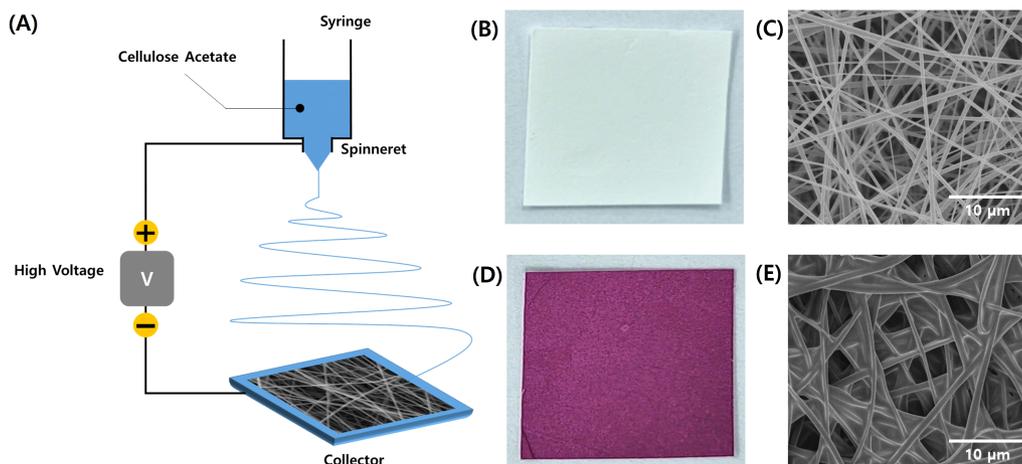


Fig. 1. Fabrication of anthocyanin-doped CA nanofibrous membranes. (A) Schematic diagram of electrospinning process for CA nanofibrous membranes. (B) Photographed image of the CA nanofibrous membrane. (C) SEM image of the CA nanofibers. (D) Photographed image of the anthocyanin-doped CA nanofibrous membrane. (E) SEM image of the anthocyanin-doped CA nanofibers.

본 색상을 가지고 있어 다양한 염료를 염색시켜 기능성을 부여하기에 유리하다. Fig. 1C의 주사전자현미경 관측 이미지에서 볼 수 있듯이, 나노 섬유는 1 μm 이하의 지름으로 미세하게 생성되었으며, 멤브레인이 높은 다공성 및 비표면적을 가지고 있다. 이후 제작된 CA 나노 섬유 멤브레인을 10 mg/mL의 anthocyanin 수용액에 10분간 담그어 염색하고 상온에서 10시간 자연 건조한 결과, Fig. 1D와 같이 염색이 완료된 나노 섬유 멤브레인은 자주색의 색상을 나타낸다. 나노 섬유 멤브레인을 염색하는 과정에서 섬유의 형태가 용매의 침투에 의해 팽창, 혹은 팽윤 (swelling)될 수 있음에도 불구하고 여전히 높은 다공성이 나타나는 것을 알 수 있다(Fig. 1E).

3.2. 필름 형태의 인디케이터에 대한 암모니아 가스 반응 결과

자연에서 추출 가능한 천연 염료인 anthocyanin은 식품 부패 시에 발생하는 유해 가스 중 암모니아 가스에 대한 높은 반응성을 가진 것으로 잘 알려져 있다(Ji 등, 2016; Pakolpakçil 등, 2021). 본 연구에서는 anthocyanin이 도핑된 CA 고분자 필름,

혹은 나노 섬유 멤브레인을 가스 인디케이터로 활용하여, 암모니아 가스에 대한 감지 성능을 실험하였다. 염료 기반 색변환 가스 인디케이터의 표면 색상 변화는 염료의 광흡수 스펙트럼 관측을 통해 정량적으로 분석가능하다. Fig. 2A는 5,000 ppm 농도의 암모니아 가스에 노출된 필름 형태의 가스 인디케이터에서 관측할 수 있는 광흡수 스펙트럼 관측 결과이다(N=5). 암모니아 가스에 노출되지 않은 중성 상태의 가스 인디케이터 흡수 스펙트럼(혹색 선)에서는 535 nm에서 흡수율의 피크(peak) 값이 나타나며, 가스에 인디케이터가 노출된 시간에 따라 흡수율 피크 파장이 점진적으로 적색편이한다(Fig. 2A inset). 가스 노출 후 60분이 경과한 이후에 615 nm에서 흡수율 피크 파장이 나타나며, 이후 시간이 더 경과하여도 더 이상의 색변환이 나타나지 않는 것으로 보아 가스 인디케이터의 색변환 반응이 완료되었다고 볼 수 있다. 이는 본 연구에서 제안된 색변환 가스 인디케이터를 기반으로 감지 대상 암모니아 가스의 노출 시간이나 농도를 정량적으로 분석 및 관측할 수 있음을 의미하며, 필름 형태의 가스 인디케이터가 신뢰성 있는 색변환 양상을 보여주기 위해서 최소 60분 이상의 가스 노출 시간이 필요함을 알 수 있다.

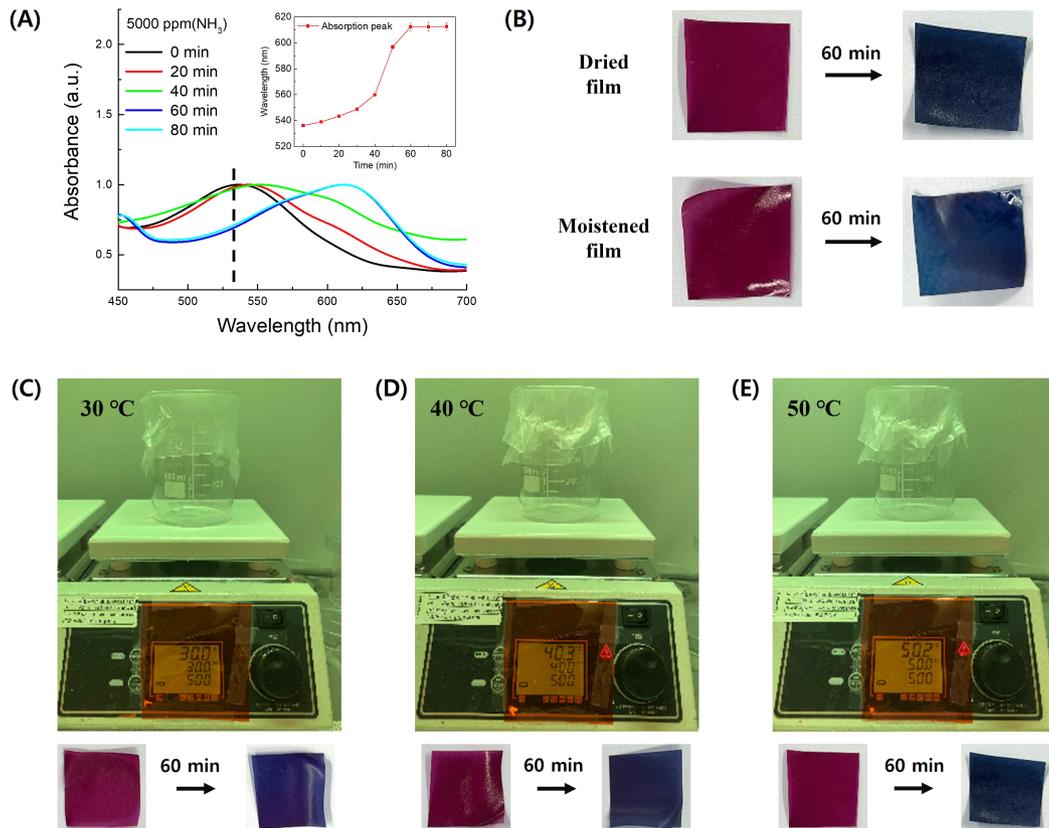


Fig. 2. Ammonia gas detection using the flat film-type colorimetric gas indicator. (A) Time-dependent changes of absorption spectra of the anthocyanin-doped CA films exposed to 5,000 ppm NH_3 vapor. (B) Changes of external colors of the dried indicator (top) and the moistened indicator (bottom). Changes of external colors of the indicators at (C) 30, (D) 40, and (E) 50°C.

제안된 가스 인디케이터가 식품 유통 및 저장 환경에서 실질적으로 활용되기 위해서는, 인디케이터가 가스에 노출되는 환경의 습도 및 온도가 색변환 기능에 주는 영향을 검토할 필요가 있다. 일부 건조 식품을 제외한 대부분의 식품은 수분을 포함하고 있으며, 식품과 가스 인디케이터가 함께 밀봉된 경우 가스 인디케이터가 수분의 영향을 받는 것은 필연적이다. 완전히 건조된 상태의 가스 인디케이터와, 가습기를 사용하여 표면이 수분으로 완전히 적셔진 가스 인디케이터를 3,000 ppm 농도의 암모니아 가스에 60분간 노출하였다. Fig. 2B에서 볼 수 있듯이, 건조된 필름과 물에 적신 필름은 암모니아 가스 노출에 의해 동일한 양상의 색변환을 나타내며 높은 습도의 환경에서도 가스 인디케이터의 기능이 유지될 것으로 판단할 수 있다. 또한 상온뿐만 아니라 식품이 유통될 수 있는 다양한 온도에서 (30-50°C) 가스 인디케이터의 색변환 기능을 검토하였다. 가스 인디케이터의 색변환 성능을 실험하기 위해 암모니아 가스가 3,000 ppm의 농도로 밀봉된 비커를 핫플레이트로 가열하였으며, Fig. 2C-2E의 결과와 같이 50°C 이하의 온도에서 가스 인디케이터의 색변환 기능이 잘 유지되었다. 본 연구에서는 주변 환경의 온도가 50°C를 초과하는 극한 환경에 대해서 고려하지 않았다.

3.3. 나노섬유 형태의 인디케이터에 대한 암모니아 가스 반응 결과

한편 가스 감지 인디케이터를 다공성과 비표면적이 높은 나노 섬유 멤브레인의 형태로 제작함으로써, 벌크 필름 형태의 가스 감지 인디케이터에 비해 가스 감지 감도가 상대적으로 개선된 색변환 인디케이터를 제안할 수 있다. 예를 들어 Fig. 2F에서 볼 수 있듯이, 나노 섬유 멤브레인 형태로 제작된 가스 인디케이터의 경우 3,000 ppm 농도의 암모니아 가스에 노출시켰을 때 1초 이내의 즉각적이고 완전한 색변환이 발생했으며, 이는 벌크 필름에 비해 높은 비표면적을 가진 나노 섬유 멤브레인의 다공성 구조에 의한 것이 자명하다. 음식물의 부패시 악취와 함께 발생하는 암모니아 가스의 농도는 포장 용기의 부피, 음식물의 종류 및 질량에 따라 상이하나, 음식 부패에 의해 발생한 수백 ppm 이상의 암모니아 가스 발생을 관측한 선행 연구(Kim 등, 2006)의 실험 결과를 참고하여 본 연구에서의 암모니아 가스 농도 범위를 조절하였다. Fig. 3A는 150-10,000 ppm 범위 내의 다양한 농도의 암모니아 가스에 노출된 나노섬유 형태 색변환 인디케이터의 이미지이며, 노출된 암모니아 가스의 농도에 따라 자주색 계열에서 남색 계열로의 색변환의 정도가 상이

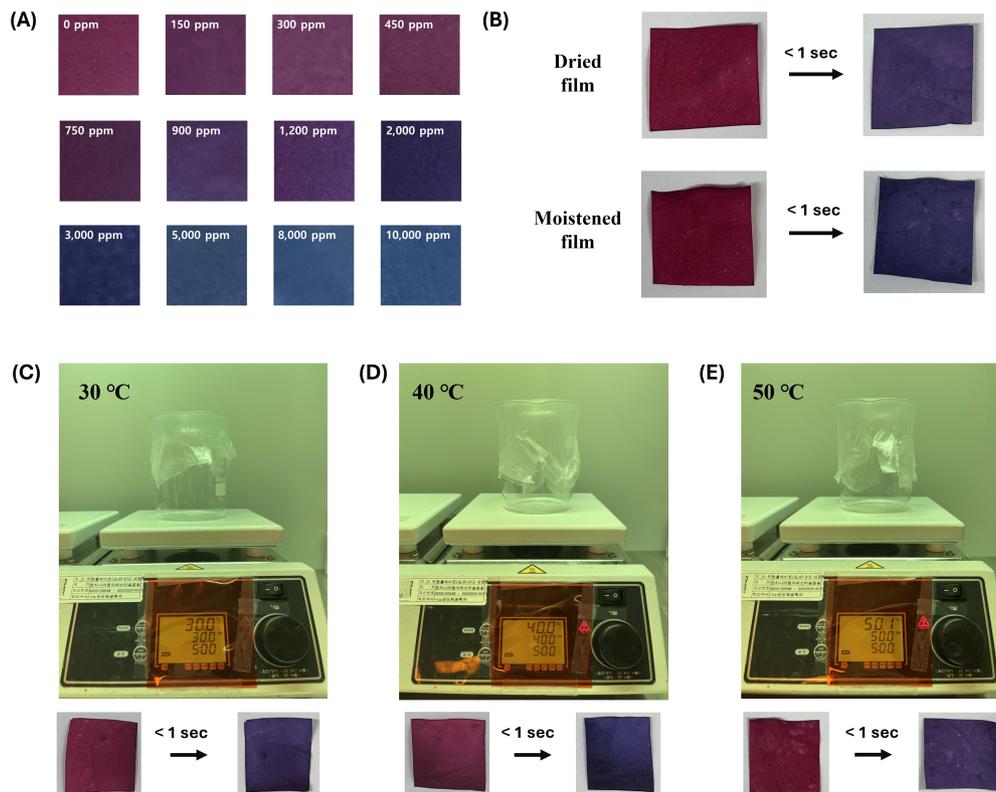


Fig. 3. Ammonia gas detection using the nanofibrous colorimetric gas indicator. (A) Immediate changes of external colors of the nanofibrous indicator in 0 to 10,000 ppm of NH_3 vapor. (B) Changes of external colors of the dried indicator (top) and the moistened indicator (bottom). Changes of external colors of the indicators at (C) 30, (D) 40, and (E) 50°C.

하다. 즉, 색변환 인디케이터를 통해 암모니아 가스의 존재 여부뿐만 아니라 가스의 농도를 육안으로 구분할 수 있으며 나노 섬유 멤브레인 형태의 가스 인디케이터는 반응이 완료될 때까지의 대기 시간 없이 즉각적인 농도 확인이 가능하다는 장점이 명확하다. 또한, 나노 섬유 형태의 가스 인디케이터가 암모니아 가스에 노출되는 환경의 습도 및 온도가 색변환 기능에 주는 영향을 검토하였으며, Fig. 2B-2E에서 나타난 필름 형태의 가스 인디케이터의 사용 환경 변화와 동일한 환경 조절 실험을 수행하였다. Fig. 3B에서 볼 수 있듯이, 건조된 인디케이터와 물에 적신 인디케이터는 암모니아 가스 노출에 의해 동일한 양상의 색변환을 나타내었으며, Fig. 3C-3E의 결과와 같이 50°C 이하의 온도에서 가스 인디케이터의 즉각적인 색변환 기능이 잘 유지되었다.

3.4. 필름 형태의 인디케이터를 이용한 식품 신선도 모니터링 결과

본 연구에서 제안한 암모니아 가스 인디케이터를 식품 신선도 모니터링에 응용해보고자 하였다. 예를 들어 돼지고기, 생선, 삶은 달걀 등은 부패가 느리게 진행되어 섭취가 불가능할 정도로 부패되는데 수일 이상의 시간이 요구된다(Kim 등, 2006; Kim 등, 2014). 우선 필름 형태로 제작한 가스 인디케이터를 익히지 않은 돼지고기와 생선, 삶은 달걀과 같은 다양한 식품류와 함께 밀봉하고 상온에서 각 식품의 신선도 변화와 함께 동봉된 필름의 색변환을 관찰하였다(Fig. 4). 초기에 자주색이었

던 가스 인디케이터의 색상은 밀봉 후 2일이 경과하여 식품의 부패가 진행됨에 따라 보라색으로 변화하였다. 이때 돼지고기와 달걀의 경우 부패 여부를 식품의 외관만으로 판단하기에 모호함에도 불구하고, 필름의 색변화 양상이 뚜렷하여 식품의 부패가 진행되었음을 인식할 수 있다. 밀봉 후 4일이 경과하였을 때, 가스 인디케이터의 색상 변화가 청색 및 남색 계열로 더욱 뚜렷하게 나타나며 심화된 식품의 부패 정도를 육안으로 충분히 식별 가능하였다. 결과적으로 충분한 시간이 경과한 뒤 밀봉된 식품들의 부패 진행에 따라 포장 내부의 암모니아 가스 농도가 증가하였음을 예상할 수 있으며, 부패 진행도의 판단 지표로서 가스 인디케이터 필름이 유용하다.

3.5. 나노섬유 형태의 인디케이터를 이용한 식품 신선도 모니터링 결과

한편, 신선도 저하 또는 부패의 속도가 빠른 식품의 경우 낮은 농도의 가스 환경에서도 즉각적인 반응이 나타나는 나노 섬유 멤브레인 형태의 다공성 가스 인디케이터를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 새우와 같이 부패가 시간 단위로 빠르게 진행되는 식품의 경우, 상온에서 수 시간만 경과되어도 안전한 식품 섭취가 보장되지 않는다(Kuswandi 등, 2012). 전기방사 방법을 이용하여 제작된 나노 섬유 가스 인디케이터를 생새우와 함께 밀봉하고, Fig. 5A와 같이 상온에서 새우의 신선도 변화와 함께 동봉된 가스 인디케이터의 색변환을 관찰하였다. 상온에서 5시간 경과된 새우의 외관은 초기 상태와 큰 차이가 없

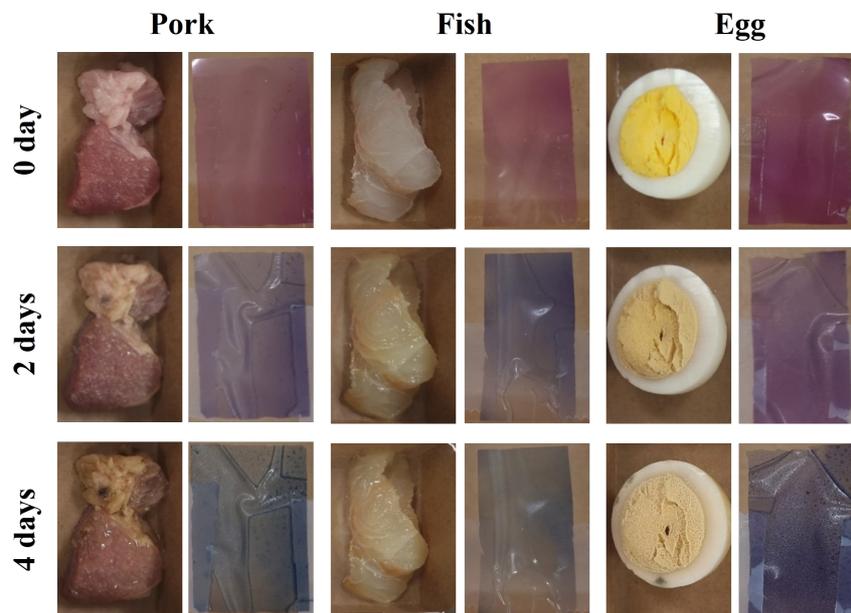


Fig. 4. Food freshness monitoring experiments using the film-type gas indicator. Time-dependent changes of the gas indicators enclosed in fresh food packaging (pork, fish, and egg).

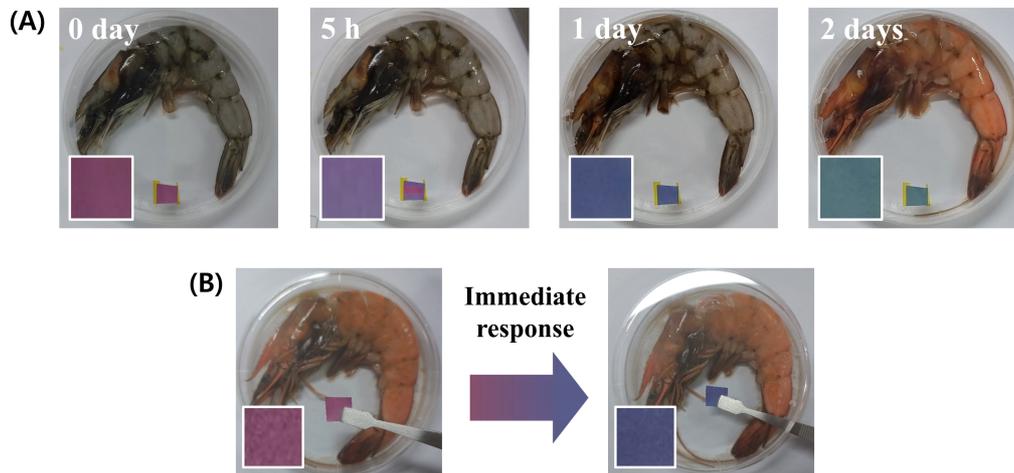


Fig. 5. Food (shrimp) freshness monitoring experiments using the nanofibrous gas indicator. (A) Time-dependent changes of the gas indicators enclosed in fresh food packaging (shrimp). (B) Instant ammonia gas sensing using the nanofibrous indicator.

음에도 불구하고, 인디케이터의 색상은 자주색에서 보라색으로 명료한 색변환이 이루어졌다. 하루 경과된 새우의 몸체에서는 붉은색상이 희미하게 나타남에도 불구하고 외관상 부패의 식별이 모호하며, 인디케이터의 색상은 남색으로 변화하였다. 이들이 경과한 단계에서는 새우가 완전히 붉게 변화하여 육안으로도 신선도 저하 및 부패가 쉽게 인지 가능하며, 이 때 인디케이터의 색상은 청록색으로 변화하였다. 이와 같이 나노 섬유 멤브레인에 기반한 가스 인디케이터의 부패 식별 성능은 상태가 빠르게 변화하는 식품의 실시간 신선도 모니터링에 활용하기 적합하다. 또한, Fig. 5B와 같이 이미 부패가 진행되었음이 자명한 새우의 포장 내부에 인디케이터를 삽입하였을 때, 즉시 색변환이 일어났음을 확인하였다. 즉 우리가 제안한 나노 섬유 기반의 가스 인디케이터는 식품 포장에 초기 동봉하여 신선도의 실시간 모니터링 응용에 유리할 뿐 아니라, 이미 신선도 저하가 진행된 상태의 식품 포장 및 용기 내에 사후 삽입하여 즉각

적인 부패 감지 및 식별에 활용할 수 있다.

3.6. 가스 인디케이터의 재활용 실험

본 실험을 통해 암모니아 가스에 노출되어 자주색에서 남색으로의 색변환이 이루어진 가스 인디케이터의 회복에 걸리는 시간을 관측함으로써, 가스 인디케이터의 재활용 가능성을 확인하고자 하였다(Fig. 6). 필름 형태와 나노 섬유 멤브레인 형태의 가스 인디케이터를 각각 암모니아 가스에 노출시켜 남색으로 변화한 상태에서 상온의 신선한 공기에 노출시켰을 때, 자주색 계열 색상으로 회복하는데 소요되는 시간을 측정하였다. 필름 형태의 경우 최소 72시간이 경과하였을 때 자주색으로 거의 회복된 반면(Fig. 6A), 나노 섬유 기반 가스 인디케이터의 경우 약 2시간 경과 후에 색상이 회복되었다(Fig. 6B). 회복된 가스 인디케이터들은 암모니아 가스에 다시 노출되었을 때 남색으로 변화하는 색변환 성능을 유지하고 있으며, 본 연구에서 제안

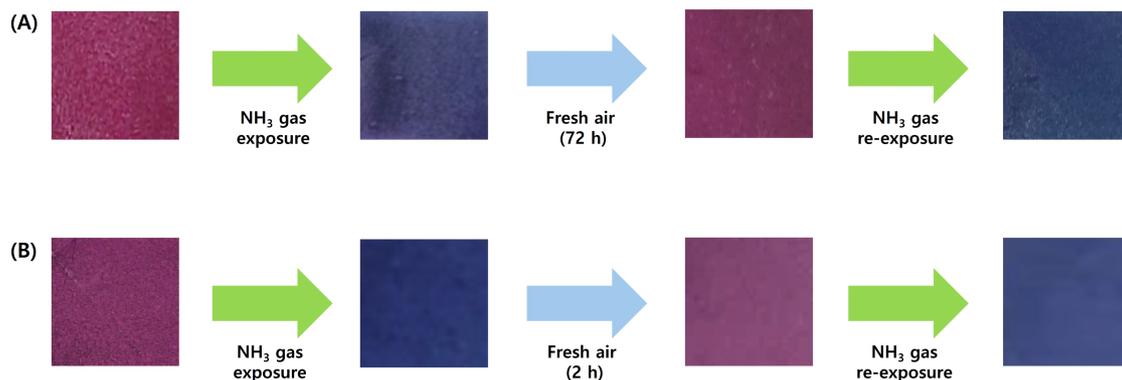


Fig. 6. Recyclability of flat film-type (A) and nanofibrous gas indicators (B).

된 가스 인디케이터 소재의 재활용 가능성을 고려할 수 있다.

4. 요약

본 연구에서는 식품의 신선도 모니터링 및 부패 감지에 유리한 가스 감지 인디케이터를 제안하였다. 식품 포장 및 감지 용도로 사용하기에 안전한 cellulose 고분자와 anthocyanin 염료를 소재로 하여, 벌크 필름 혹은 나노 섬유 멤브레인의 두 가지 형태로 색변환 인디케이터를 구현하였다. 구현된 가스 인디케이터는 150-10,000 ppm 범위에서 암모니아 가스의 다양한 농도에 따라 차등화된 색변환 및 가스 감지 성능을 보여주었다. 가스 인디케이터를 실제 돼지고기, 생선, 달걀, 새우 등 다양한 신선 식품과 함께 밀봉하여 실시간으로 식품의 신선도를 모니터링할 수 있었으며, 특히 나노 섬유 멤브레인 형태의 인디케이터는 넓은 표면적으로 인해 가스의 즉각적인 감지에 활용하기에 적합하였다. 결론적으로, 본 연구에서 제안한 가스 인디케이터는 지능형 포장 소재의 일종으로서 육안으로 판별하기 모호한 식품의 부패 및 변질 여부를 소비자가 쉽고 명료하게 판단할 수 있는 객관적 지표를 제공한다. 특히, 기존의 제품과 달리 무독성의 자연 추출물을 소재로 가스 인디케이터를 구현함으로써, 친환경 및 생체친화적인 지능형 포장 기술에 기여할 수 있을 것으로 기대한다.

Funding

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korean government (Ministry of Science and ICT) (No. 2021R1C1C1007405 and RS-2023-00237928).

Acknowledgements

None.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflicts of interest.

Author contributions

Conceptualization: Min K. Methodology: Lim J, Ji D, Min K. Formal analysis: Lim J, Ji D, Lee W. Validation: Ji D. Writing - original draft: Lim J. Writing - review & editing: Lim J, Min K. Writing - revised draft: Ji D, Min K.

Ethics approval

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

ORCID

Junkyu Lim (First author)

<https://orcid.org/0009-0007-1781-4587>

Daeun Ji (First author)

<https://orcid.org/0009-0006-9507-4580>

Wonjin Lee

<https://orcid.org/0009-0001-7600-0475>

Kyungtaek Min (Corresponding author)

<https://orcid.org/0000-0001-7626-043X>

References

- Annuaikit T, Chusuit T, Raknam P, Boonme P. Effects of a cellulose mask synthesized by a bacterium on facial skin characteristics and user satisfaction. *Med Devices Evidence Res*, 4, 77-81 (2011)
- Augustine R, Rehman SRU, Ahmed R, Zahid AA, Sharifi M, Falahati M, Hasan A. Electrospun chitosan membranes containing bioactive and therapeutic agents for enhanced wound healing. *Int J Biol Macromol*, 156, 153-170 (2020)
- Azad ZRAA, Ahmad MF, Siddiqui WA. Health and Safety Aspects of Food Processing Technologies. Springer, Berlin, Germany, p 9-28 (2019)
- Bahrami A, Baboli ZM, Schimmel K, Jafari SM, Williams L. Efficiency of novel processing technologies for the control of *Listeria monocytogenes* in food products. *Trends Food Sci Technol*, 96, 61-78 (2020)
- Bhardwaj N, Kundu SC. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol Adv*, 28, 325-347 (2010)
- Dodero A, Alloisio M, Castellano M, Vicini S. Multilayer alginate-polycaprolactone electrospun membranes as skin wound patches with drug delivery abilities. *ACS Appl Mater Interfaces*, 12, 31162-31171 (2020)
- Dotti F, Varesano A, Montarsolo A, Aluigi A, Tonin C, Mazzuchetti G. Electrospun porous mats for high efficiency filtration. *J Ind Text*, 37, 151-162 (2007)
- Frenot A, Henriksson MW, Walkenström P. Electrospinning of cellulose-based nanofibers. *J Appl Polym Sci*, 103, 1473-1482 (2007)
- Ghaani M, Cozzolino CA, Castelli G, Farris S. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector. *Trends Food Sci Technol*, 51, 1-11 (2016)
- Guo Y, Wang X, Shen Y, Dong K, Shen L, Alzhalab AAA. Research progress, models and simulation of electrospinning technology: A review. *J Mater Sci*, 57, 58-104 (2022)
- Han JH, Ho CH, Rodrigues ET. Innovations in Food Packaging. Academic Press, Cambridge, MA, USA, p 138-155 (2005)
- Istif E, Mirzajani H, Dag C, Mirlou F, Ozuaciksoz EY, Cakur C, Koydemir HC, Yilgor I, Yilgor E, Beker L.

- Miniaturized wireless sensor enables real-time monitoring of food spoilage. *Nat Food*, 4, 427-436 (2023)
- Ji C, Ma L, Yin M, Yang W, Pan K. A cyanine dye encapsulated porous fibrous mat for naked-eye ammonia sensing. *Chem-Asian J*, 11, 2316-2321 (2016)
- Khoo HE, Azlan A, Tang ST, Lim SM. Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food Nutr Res*, 61, 1361779 (2017)
- Kim BW, Kim KH, Kim YH, Ahn JH. Emission characteristics of odorous gases with the decay of albumin and yolk of boiled egg. *J Kor Soc Atmo Environ*, 30, 95-109 (2014)
- Kim KH, Kim YH, Im MS, Park SY, Hong YJ, Choi BS. Characterization of malodor release from decaying foods and tactics for odor control through microbial treatment. *J Kor Soc Environ Anal*, 9, 74-83 (2006)
- Kuswandi B, Jayus, Larasati TS, Abdullah A, Heng LY. Real-time monitoring of shrimp spoilage using on-package sticker sensor based on natural dye of curcumin. *Food Anal Methods*, 5, 881-889 (2012)
- Matindoust S, Farzi A, Baghaei Nejad M, Shahrokh Abadi MH, Zou Z, Zheng LR. Ammonia gas sensor based on flexible polyaniline films for rapid detection of spoilage in protein-rich foods. *J Mater Sci-Mater Electron*, 28, 7760-7768 (2017)
- McFarlane D, Sheffi Y. The impact of automatic identification on supply chain operations. *Int J Logist Manag*, 14, 1-17 (2003)
- Min K, Kim S, Kim CG, Kim S. Colored and fluorescent nanofibrous silk as a physically transient chemosensor and vitamin deliverer. *Sci Rep*, 7, 5448 (2017)
- Min K, Kim S, Kim S. Silk protein nanofibers for highly efficient, eco-friendly, optically translucent, and multifunctional air filters. *Sci Rep*, 8, 9598 (2018)
- Müller P, Schmid M. Intelligent packaging in the food sector: A brief overview. *Foods*, 8, 16 (2019)
- Nadaf A, Gupta A, Hasan N, Fauziya, Ahmad S, Kesharwani P, Ahmad FJ. Recent update on electrospinning and electrospun nanofibers: Current trends and their applications. *RSC Adv*, 12, 23808-23828 (2022)
- Pakolpakçıl A, Draczyński Z. A facile design of colourimetric polyurethane nanofibrous sensor containing natural indicator dye for detecting ammonia vapour. *Materials*, 14, 6949 (2021)
- Peris M, Escuder-Gilabert L. A 21st century technique for food control: Electronic noses. *Anal Chim Acta*, 638, 1-15 (2009)
- Preethichandra DMG, Gholami MD, Izake EL, O'Mullane AP, Sonar P. Conducting polymer based ammonia and hydrogen sulfide chemical sensors and their suitability for detecting food spoilage. *Adv Mater Technol*, 8, 2200841 (2022)
- Puligundla P, Jung J, Ko S. Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications. *Food Control*, 25, 328-333 (2012)
- Puls J, Wilson SA, Hölter D. Degradation of cellulose acetate-based materials: A review. *J Polym Environ*, 19, 152-165 (2011)
- Rajeswari A, Christy EJS, Swathi E, Pius A. Fabrication of improved cellulose acetate-based biodegradable films for food packaging applications. *Environ Chem Ecotoxicol*, 2, 107-114 (2020)
- Rodrigues C, Souza VGL, Coelho I, Fernando AL. Bio-based sensors for smart food packaging: Current applications and future trends. *Sensors*, 21, 2148 (2021)
- Rodríguez FJ, Torres A, Peñaloza Á, Sepúlveda H, Galotto MJ, Guarda A, Bruna J. Development of an antimicrobial material based on a nanocomposite cellulose acetate film for active food packaging. *Food Addit Contam Part A*, 31, 342-353 (2014)
- Sharma A, Gupta A, Rath G, Goyal A, Mathura RB, Dhakate SR. Electrospun composite nanofiber-based transmucosal patch for anti-diabetic drug delivery. *J Mater Chem B*, 1, 3410-3418 (2013)
- Subbiah T, Bhat GS, Tock RW, Parameswaran S, Ramkumar SS. Electrospinning of nanofibers. *J Appl Polym Sci*, 96, 557-569 (2005)
- Tang B, He Y, Liu J, Zhang J, Li J, Zhou J, Ye Y, Wang J, Wang X. Kinetic investigation into pH-dependent color of anthocyanin and its sensing performance. *Dyes Pigm*, 170, 107643 (2019)
- Tang Q, Hu J, Li S, Lin S, Tu Y, Gui X, Dong Y. Preparation of an aramid nanofiber-reinforced colorimetric hydrogel employing natural anthocyanin as an indicator for shrimp and fish spoilage monitoring. *Eur Polym J*, 187, 111889 (2023)
- Tebyetekerwa M, Xu Z, Yang S, Ramakrishna S. Electrospun nanofibers-based face masks. *Adv Fiber Mater*, 2, 161-166 (2020)
- Weston M, Phan MAT, Arcot J, Chandrawati R. Anthocyanin-based sensors derived from food waste as an active use-by date indicator for milk. *Food Chem*, 326, 127017 (2020)
- Yadav S, Illa MP, Rastogi T, Sharma CS. High absorbency cellulose acetate electrospun nanofibers for feminine hygiene application. *Appl Mater Today*, 4, 62-70 (2016)
- Yan Y, Liu X, Yan J, Guan C, Wang J. Electrospun nanofibers for new generation flexible energy storage. *Energy Environ Mater*, 4, 502-521 (2021)
- Zhang H, Chan-Park MB, Wang M. Functional polymers and polymer-dye composites for food sensing. *Macromol Rapid Commun*, 41, 2000279 (2020)