

셀룰로오스 기반 신선도 센서 개발 I - pH 반응 염료의 색상 발현에 효율적인 필터페이퍼와 염료 농도 탐색 -

이연희¹, 이지영^{2†}, 조해민¹, 김수호¹, 김철환²

접수일(2020년 10월 13일), 수정일(2020년 10월 21일), 채택일(2020년 10월 21일)

Development of a Cellulose-Based Freshness Sensor I - Filter Paper and Dye Concentration Effective for the Color Expression of pH-Sensitive Dye -

Yeon Hui Lee¹, Ji Young Lee^{2†}, Hae Min Jo¹, Su Ho Kim¹, Chul Hwan Kim²

Received October 13, 2020; Received in revised form October 21, 2020; Accepted October 21, 2020

ABSTRACT

This study was conducted to determine a filter paper suitable for a carrier of pH-sensitive dyes and the concentration of pH-sensitive dye for developing a cellulose-based sensor that can provide food freshness to consumers. The pH-sensitive dye, an indicator that provide information about food freshness, was prepared with methyl red and bromothymol blue at a ratio of 3:2, and was diluted to 21, 25, 30, 50% in ethanol and adjusted to pH 10. The physical properties of various filter papers were measured, and then the filter papers were immersed in the indicator for 12 hours and dried. Finally the a value of filter paper dyed with the indicator was measured to identify clear color change according to pH.

The result of analyzing the correlation between the main properties of filter paper and a value showed that the pore size of filter paper was the most important factor that affected the color expression. Moreover, the smaller the pore size of filter paper could acquire lower a value. As the concentration of the pH-sensitive dye increased, the a value decreased but the correlation between a value and the pore size of filter paper decreased. Therefore, it is important to select the filter paper with relatively small pore

1 경상대학교 임산공학과(Department of Forest Products, Gyeongsang National, University, Jinju 52828, Republic of Korea), 대학원생

2 경상대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원(Department of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea), 교수

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: paperyjy@gnu.ac.kr

size and a final pH-sensitive dye concentration of 25% or less in order to show a low a value so that a clear color change of freshness sensor can be observed.

Keywords: Freshness sensor, intelligent packaging, pH sensitive dye, cellulose, filter paper

1. 서론

국내 포장시장은 매년 지속적으로 성장하고 있으며¹⁾ 종이 포장재는 플라스틱과 금속, 유리 포장재보다 저렴하고 재활용이 가능하여 생산량이 증가하고 있다.²⁾ 또한 1인 가구의 증가 및 온라인 쇼핑 발달로 인한 식품 소포장의 증가, 식품의 배송 서비스 등과 같은 사회 시스템 변화로 인해 소비자의 식품 안전성과 품질 보존에 대한 관심이 높아지고 있다.³⁾ 하지만 외부로부터 상품 보호, 정보 전달 등과 같은 기존의 포장 목적을 달성하는 것만으로는 소비자의 요구를 충족하기에 부족한 것으로 판단된다.

이와 같이 사회와 소비자 인식의 변화로 인한 식품 포장 산업의 발달과 함께 친환경적이고 스마트한 포장에 대한 수요가 늘어나고 있다. 스마트 포장기술은 신선도 유지를 목적으로 하는 능동형(active) 포장,⁴⁾ 식품의 정보를 전달해주는 지능형(intelligent) 포장⁵⁾으로 구성된다. 식품은 취급, 운송 및 저장 중에 물리적, 화학적, 생물학적인 요소에 의한 변화가 발생할 수 있으며⁶⁾ 지능형 포장은 이러한 요소를 모니터링하여 식품 품질에 대한 정보를 제공하는 역할을 한다.⁷⁾ 모니터링하고자 하는 목적에 따라서 시간·온도 표시기(time-temperature indicator),⁸⁾ 신선도 센서(freshness sensor),⁹⁾ 숙성도 표시기(ripening degree indicator)¹⁰⁾ 등으로 나눌 수 있는데, 특히 신선도 표시기는 식품의 품질 및 안정성을 표시하여 공중 보건과 음식물 쓰레기 감소에 기여하기¹¹⁾ 때문에 식품 포장에 있어 유망한 부분이 될 것으로 예상된다.

신선도 센서는 일반적으로 육안으로 확인 가능한 색상 변화를 나타내기 때문에¹²⁾ 식품 품질 변화로 인해 생성되는 대사 산물⁶⁾에 반응하는 염료와 염료가 고정된 매트릭스가 필요하다.¹³⁾ 신선도 센서 중 pH 기반의 신선도 센서는 비용, 민감성, 준비의 편의성 등에 있어 좋은 재료가 될 것이다.¹⁴⁾ pH 민감성 염료에는 Bromocresol green, bromocresol purple, bromophenol blue,

bromothymol blue, chlorophenol red, methyl red 등이 있으며 pH 변화에 따라 색상 변화를 나타낸다.^{15,16)} 매트릭스는 대사산물이 통과하고 염료가 이동할 수 있어야 하며 이를 위해 투과성 막, 통기성 필름, 셀룰로오스 기반 물질이 사용된다.¹⁷⁾ 셀룰로오스 기반의 종이는 많은 수산기와 함께 다공성 구조를 가져 염료를 고정하는 데 적합하고 대사산물의 흡수를 촉진하여 표시기의 색 변화를 유도한다.^{18,19)} 뿐만 아니라 친환경적이며 생체적합성을 가진 재료이다.¹⁸⁾

본 연구에서는 셀룰로오스 기반의 신선도 센서를 개발하는 것을 목표로 하며 이를 위한 기초연구로 다양한 물성을 가지는 필터페이퍼를 재료로 하여 pH 민감성 염료와의 호환성을 평가하였고 이를 토대로 호환성에 영향을 미치는 필터페이퍼의 물성 및 최적의 반응 조건을 선정하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 염료 제조를 위하여 Methyl Red ($C_{12}H_{12}N_3O_2$, JUNSEI, Japan), Bromothymol Blue ($C_{27}H_{27}Br_2O_5S$, 95.0%, Sigma Aldrich, USA), 에틸 알콜(C_2H_5OH , 95.0%, DAEJUNG, Korea)을 사용하였다. Filter paper No. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 40, 41, 42 (Whatman, UK)를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 필터페이퍼의 물성 측정

다양한 종류의 필터페이퍼의 물리적 특성 차이를 분석하기 위해 두께 측정기(Micrometer, Lorentzen & Wettre, Sweden), 투기도 측정기(Air permeability tester, FRANK-PTI-GmbH, Germany)를 사용하여

두께와 투기도를 측정하였으며 평량과 두께를 이용하여 밀도를 계산하였다.

2.2.2 염료 제조

에탄올을 용매로 하여 Methyl red(MR)와 Bromothymol blue(BB)를 각각 0.1%로 희석하였다. 이어서 희석한 MR 용액과 BB 용액을 3:2 비율로 혼합하였다(MB). 먼저 염료와 필터페이퍼 물성에 따른 상관관계를 알아보기 위하여 에탄올을 용매로 하여 MB 용액을 21%로 희석하여 제조하였다. 이후 용액의 농도가 필터페이퍼의 색상 발현에 미치는 영향을 알아보고 호환성이 높은 최적의 조건을 도출하기 위하여 MB 용액을 에탄올에 25, 30, 50% 농도로 희석하였다. 희석 후 최종 염료 제조 시 지속적으로 교반하면서 NaOH를 투입하여 pH를 10으로 조절하였다.

2.2.3 필터페이퍼 침지 및 a값 측정

염료 25 mL에 2×2 (cm) 크기의 필터페이퍼를 12시간 동안 침지하였다. 필터페이퍼에 흡수되지 않고 잔류하는 염료를 습지로 제거한 뒤 실린더 드라이어로 건조하였다. 이어서 분광광도계(Elrepho spectrophotometer, Lorentzen&Wettré, Switzerland)를 사용하여 광원 D 65 하에서 a값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 필터페이퍼의 물성 평가

필터페이퍼의 물성 측정 결과를 Table 1에 나타냈다.

필터페이퍼는 시중에 판매되고 있는 제품을 구입해서 사용하였기 때문에 각 물성을 조절하기 어려웠다. 평량은 최대한 유사한 수준을 유지하기 위해 한 종류의 필터페이퍼를 제외하고는 80-100 g/m²으로 조절하였고 공극 크기, 두께, 밀도, 투기도를 측정하였다. 필터페이퍼의 평량이 유사한 경우에도 공극크기나 두께 등이 다른 것으로 나타났다. 따라서 필터페이퍼의 다양한 물성과 염료의 상관관계를 분석하여 매트릭스로 사용하기 적합한 필터페이퍼의 물성을 평가하고자 하였다.

3.2 필터페이퍼 물성에 따른 색상 발현성 평가

본 연구에서 제조한 MB 염료는 CO₂의 용해로 인해 발생한 양성자인 수소이온이 물 분자와 결합하여 하이드로늄 이온이 되어 염기성 상태의 염료와의 반응을 통해 산을 생성하여 색상 변화를 일으킨다.^{20,21)} 이때 가장 민감하게 변화하는 항목이 a값이므로 이를 기준으로 염료와 필터페이퍼 물성에 따른 상관관계를 분석하고자 하였다. MB 염료는 염기성 조건에서 녹색을 나타냈고, 이에 따라 필터페이퍼의 색상도 음의 방향으로 a값을 나타냈다.

3.2.1 염료와 필터페이퍼 물성에 따른 상관관계 분석

색 발현에 영향을 미치는 필터페이퍼의 물성이 무엇인지 파악하기 위하여 농도 21% 염료에 침지한 필터페이퍼의 a값을 공극 크기와 투기도, 평량 및 두께, 그리고 밀도에 따라 나타낸 그래프를 Figs. 1-5에 도시하였다. R² 값은 공극 크기와 투기도, 평량 및 두께, 밀도 순으로 나타났으며 공극 크기와 투기도는 반비례, 평량과 두께는 비례하는 결과를 나타냈다. 공극 크기가 작을수록 더 낮은 a

Table 1. Physical properties of filter papers

No.	Basis weight (g/m ²)	Pore size (μm)	Thickness (μm)	Density (g/cm ³)	Air permeability (s)
41	85.0	20.0	229.6	0.4	2.9
1	87.0	11.0	185.2	0.5	8.5
4	92.0	25.0	220.9	0.4	2.6
40	95.0	8.0	194.9	0.5	16.7
2	97.0	8.0	202.5	0.5	9.3
5	100.0	2.5	212.6	0.5	57.2
6	100.0	3.0	190.1	0.5	17.4
42	100.0	2.5	218.2	0.5	48.2
3	185.0	6.0	392.0	0.5	17.6

값을 나타냈다. 공극 크기가 작고, 공극이 많을수록 더 많은 양의 염료가 필터페이퍼에 잔류할 수 있으며²²⁾ 이에 따라 색이 더 선명하게 발색되는 것으로 판단된다. 필터페이퍼 중 평량 100 g/m², 공극 크기가 2.5-3.0 μm인 No. 5, 6, 42의 경우 이러한 경향을 나타내지 않았다. 이는 필터페이퍼의 공극 크기가 매우 작아 염료 입자가 침투하지 못하여 염료가 잔류하지 못한 것으로 판단된다.²³⁾ 따라서 센서에 적용할 필터페이퍼를 선정하기 위해서는 공극 크기를 고려해야 할 것으로 판단된다.

3.2.2 염료 농도에 따른 색상 발현성 평가

공극 크기를 기준으로 염료 농도별 a값의 그래프를 Figs. 6-9에 도시하였다. 염료의 농도가 높아질수록 a

값은 낮아지고 R² 값은 감소하는 것을 확인하였다. 일반적으로 입자가 분산되어 있는 용액의 농도가 높을수록 분산성이 불안정한 것으로 알려진 바 있다.²⁴⁾ 이러한 이유로 위와 같은 결과가 나타난 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 염료의 농도는 25%를 초과하지 않는 조건이 색상 발현의 경향성이 높은 것으로 나타났으며, 염료의 제조 시 경향성을 유지하면서 선명한 색 발현을 위한 농도를 고려하여 선정하는 것이 적합할 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 이산화탄소에 반응하는 셀룰로오스 기

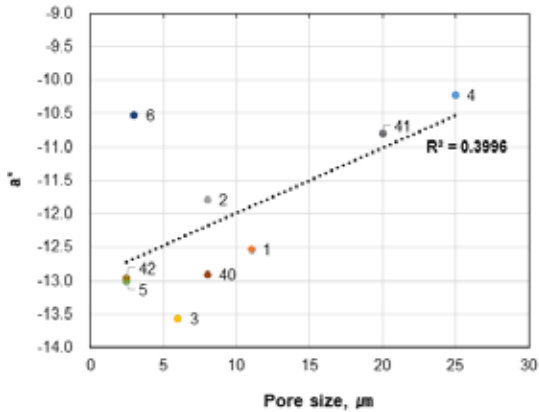


Fig. 1. Effect of the pore size of filter paper on a value.

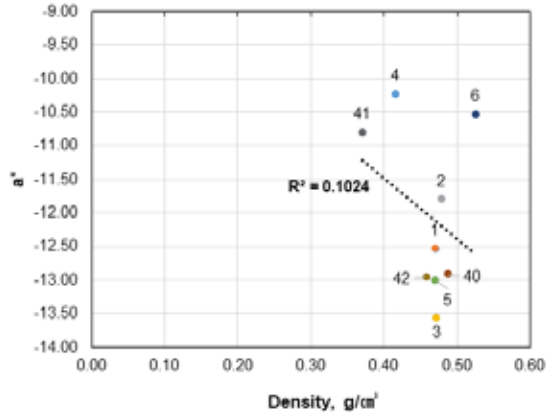


Fig. 3. Effect of the density of filter paper on a value.

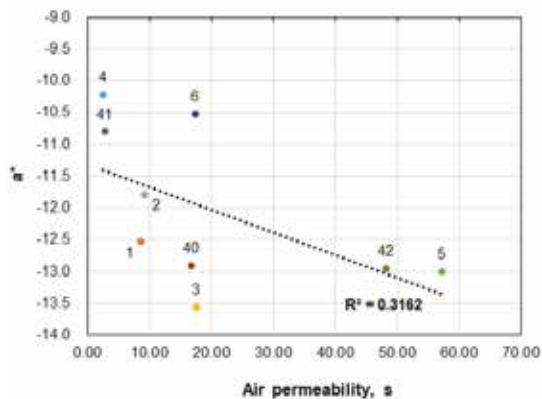


Fig. 2. Effect of the air permeability of filter paper on a value.

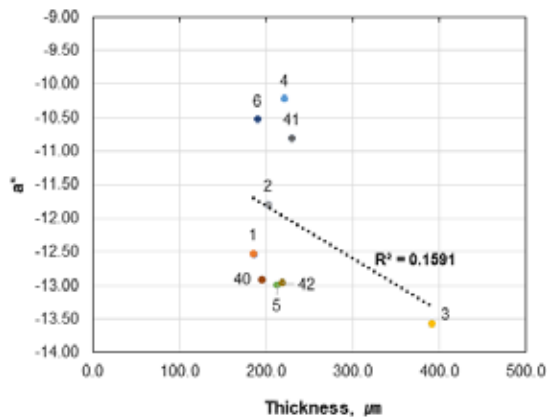


Fig. 4. Effect of the thickness of filter paper on a value.

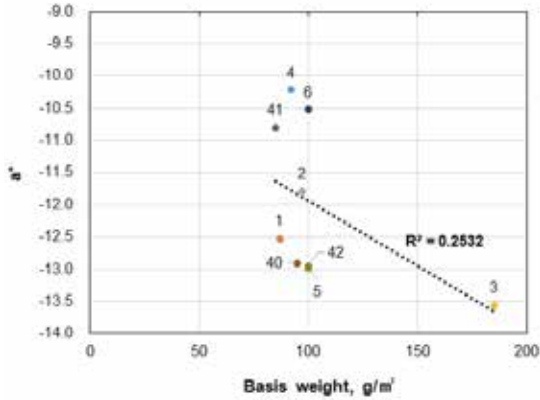


Fig. 5. Effect of the basis weight of filter paper on a value.

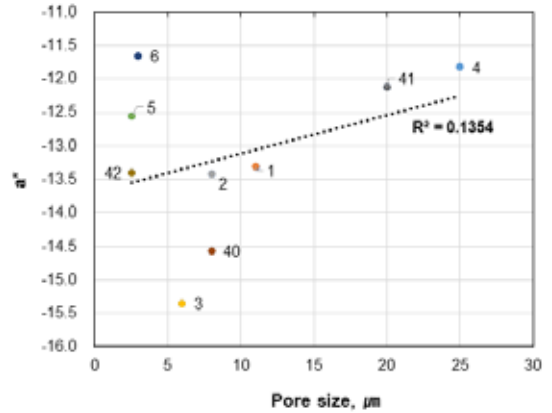


Fig. 8. Effect of the pore size of filter paper on a value at 30% dye concentration.

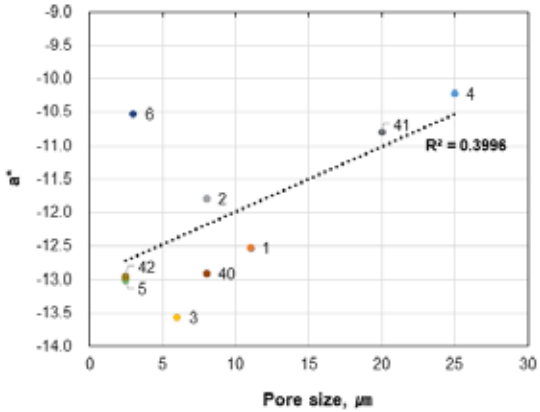


Fig. 6. Effect of the pore size of filter paper on a value at 21% dye concentration.

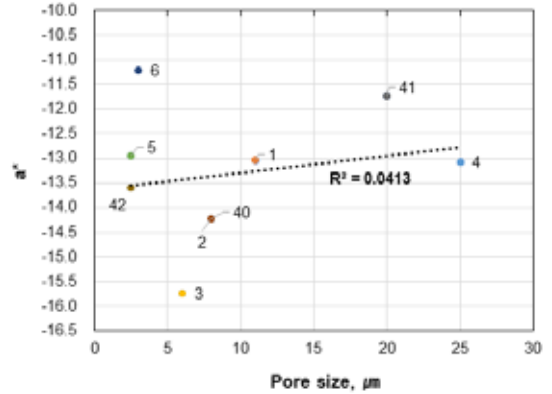


Fig. 9. Effect of the pore size of filter paper on a value at 50% dye concentration.

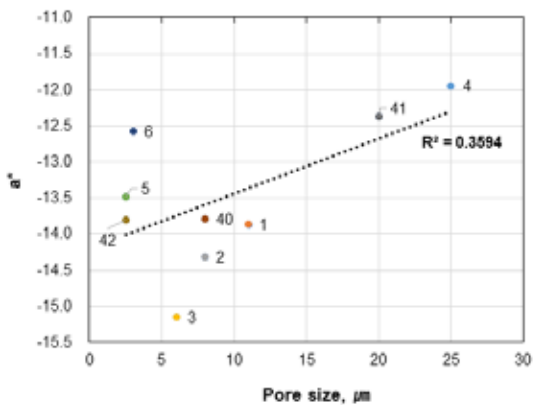


Fig. 7. Effect of the pore size of filter paper on a value at 25% dye concentration.

반 센서 개발을 위한 기초연구로 여러 종류의 필터페이퍼의 주요 물성을 측정하고, 염료를 제조하여 침지 후 색 발현에 영향을 미치는 항목을 조사하였다. 에탄올을 용매로 하여 MR과 BB를 3:2로 혼합한 MB 염료를 제조하고 이를 에탄올에 21, 25, 30, 50% 농도로 희석한 뒤 pH를 10으로 조정하였다. 이어서 염료에 필터페이퍼를 12시간 침지하여 건조 후 a값을 측정하였다.

필터페이퍼의 물성에 따른 염료와의 호환성 테스트 결과 공극 크기가 염료와 필터페이퍼의 색상 발현에 가장 큰 영향을 미치는 물성으로 나타났으며 공극 크기가 작을수록 낮은 a값을 나타냈다. 또한 염료의 농도가 높아질수록 이러한 경향성이 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 센서에 적용할 필터페이퍼를 선정하기 위해서는 공

극 크기를 고려해야 하며, 염료의 농도는 과도하게 높이지 않는 것이 중요할 것으로 판단된다.

사 사

본 논문은 산림청 산림융복합 전문인력 양성사업(산림산업 특화 연구지원, FTIS 과제번호 2020186A00-2022-AA02)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Literature Cited

1. Lee, B. J., Market Trends for Food Packing Materials, *KIC News* 22(1):38-45 (2019).
2. Back, S. R., Youe, W. J., Lee, T. J., and Kim, H. J., Development of Packaging Material by Surface coating Treatment of Eco-friendly Composite Resins, *Journal of Korea TAPPI* 50(5):55-63 (2018).
3. Lee, Y. S., Lee, D. S., and Lyu, E. S., Development of Processing and Packaging Method for A Korean Seasoned Meat Product, *JOURNAL OF KOREA SOCIETY OF PACKAGING SCIENCE & TECHNOLOGY* 13(3/4):97-102 (2007).
4. Panrong, T., Karbowiak, T., and Harnkarnsujarit, N., Thermoplastic starch and green tea blends with LLDPE films for active packaging of meat and oil-based products, *Food Packaging and Shelf Life* 21:100331 (2019).
5. Zhang, Y., and Lim, L. T., Inkjet-printed CO₂ colorimetric indicators, *Talanta* 161:105-113 (2016).
6. Kalpana, S., Priyadarshini, S. R., Maria Leena, M., Moses, J. A., and Anandharamakrishnan, C., Intelligent packaging: Trends and applications in food systems, *Trends in Food Science & Technology* 93:145-157 (2019).
7. Bhargava, N., Sharanagat, V. S., Mor, R. S., and Kumar, K., Active and intelligent biodegradable packaging films using food and food waste-derived bioactive compounds: A review, *Trends in Food Science & Technology* 105:385-401 (2020).
8. Vaikousi, H., Biliaderis, C. G., and Koustoumanis, K. P., Applicability of a microbial Time Temperature Indicator (TTI) for monitoring spoilage of modified atmosphere packed minced meat, *International Journal of Food Microbiology* 133(3):272-278 (2009).
9. Smolander, M., Hurme, E., Latva-Kala, K., Luoma, T., Alakomi, H. L., and Ahvenainen, R., Myoglobin-based indicators for the evaluation of freshness of unmarinated broiler cuts, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 3(3):279-288 (2002).
10. Kuswandi, B., Maryska, C., Jayus., Abdullah, A., and Lee, Y. H., Real time on-package freshness indicator for guavas packaging, *Journal of Food Measurement and Characterization* 7:29-39 (2013).
11. Xiao, W., Bao, W., Jin, Y., Lu, L., Luo, G., and Wu, Y., Investigation of Food Freshness Sensing Technology for Consumer Use, *Progress In Electromagnetic Research Symposium (PIERS), Shanghai*, p. 2676-2680 (2016).
12. Chen, H. Z., Zhang, M., Bhandari, B., and Guo, Z., Applicability of a colorimetric indicator label for monitoring freshness of fresh-cut green bell pepper, *Postharvest Biology and Technology* 140:85-92 (2018).
13. Mohammadalnejhad, S., Almasi, H., and Moradi, M., Immobilization of Echinium amoe-num anthocyanins into bacterial cellulose film: A novel colorimetric pH indicator for freshness/spoilage monitoring of shrimp, *Food Control* 113:107169 (2020).
14. Kim, Y. H., Yang, Y. J., Kim, S. J., Choi, D. S., Park, S. H., Jin, S. Y., and Park, J. S., Non-destructive monitoring of apple ripeness using an aldehyde sensitive colorimetric sen-

14. sor, *Food Chemistry* 267:149–156 (2018).
15. Zhang, X., Lu, S., and Chen, X., A visual pH sensing film using natural dyes from *Bauhinia blakeana* Dunn, *Sensors and Actuators B: Chemical* 198: 268–273 (2014).
16. Chen, H. Z., Zhang, M., Bhandari, B., and Yang, C. H., Development of a novel colorimetric food package label for monitoring lean pork freshness, *LWT* 99:43–49 (2019).
17. Lee, K. E., Park, H. W., Baek, S. H., Han, S. J., Kim, D. W., Chung, S., Yoon, J. Y., and Seo, J. C., Colorimetric array freshness indicator and digital color processing for monitoring the freshness of packaged chicken breast, *Food Packaging and Shelf Life* 22:100408 (2019).
18. Ezati, P., Band, Y. J., and Rhim, J. W., Preparation of a shikonin-based pH-sensitive color indicator for monitoring the freshness of fish and pork, *Food Chemistry* 337:127995 (2021).
19. Moradi, M., Tajik, H., Almasi, H., Forough, M., and Ezati, P., A novel pH-sensing indicator based on bacterial cellulose nanofibers and black carrot anthocyanins for monitoring fish freshness, *Carbohydrate Polymer* 222:115030 (2019).
20. Lu, P., Yang, Y., Liu, R., Liu, X., Ma, J., Wu, M., and Wang, S., Preparation of sugarcane bagasse nanocellulose hydrogel as a colorimetric freshness indicator for intelligent food packaging, *Carbohydrate polymer* 249:116831 (2020).
21. Puligundla, P., Jung, J. H., and Ko, S. H., Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications, *Food Control* 25(1):328–333 (2012).
22. Wu, N., Hubbe, M. A., Rojas, O. J., and Park, S. K., Permeation of polyelectrolytes and other solutes into the pore spaces of water-swollen cellulose: A review, *BioResources* 4(3):1222–1262 (2009).
23. Santos, A., and Bedrikovetsky, P., Size exclusion during particle suspension transport in porous media: stochastic and averaged equations, *Computational and Applied Mathematics* 23(2–3):259–284 (2004).
24. Shajahan, T., and Breugem, W. P., Influence of Concentration on Sedimentation of a Dense Suspension in a Viscous Fluid, *Flow, Turbulence and Combustion* 105:537–554 (2020).