

셀룰로오스 기반 신선도 센서 개발 (II) - 다층 구조 신선도 센서 제조 및 색상 발현 평가 -

이연희¹, 조해민¹, 김도훈¹, 이수현¹, 이지영^{2†}

접수일(2021년 9월 29일), 수정일(2021년 10월 20일), 채택일(2021년 10월 22일)

Development of a Cellulose-Based Freshness Sensor (II) - Manufacture of Multilayer Freshness Sensor Using Cellulose-based Materials and Evaluation of Its Color Expression -

Yeon Hui Lee¹, Hae Min Jo¹, Do Hoon Kim¹, Soo Hyun Lee¹, Ji Young Lee^{2†}

Received September 29, 2021; Received in revised form October 20, 2021; Accepted October 22, 2021

ABSTRACT

Lately, the increase in consumers' demand for food packaging safety standards to be followed has spurred a general interest in intelligent packaging technology that can monitor the status of the products in the packaging system. Commercialized sensors can indicate the freshness of food by expressing the colors based on the concentration levels of carbon dioxide (CO₂) in the food item. However, most of the freshness sensors are manufactured from synthetic polymer materials; therefore, it is necessary to develop an eco-friendly freshness sensor that uses biodegradable and recyclable cellulose-based materials.

In this study, a multilayer freshness sensor was manufactured using cellulose-based materials such as commercial filter papers and cellulose nanofibers (CNFs) prepared in a laboratory. The filter paper with small pore size and large number of pores (No. 3) was selected by observing the color change of the immersed filter paper in a pH-sensitive dye, and used as a matrix expressing the specific color according to the CO₂ concentration. The top layer was prepared using enzyme-pretreated CNF (EN-CNF) to make a transparent film, and the middle and bottom layers were prepared using the biowax-coated filter papers with the lowest air permeability due to the largest pore size (No. 4). Finally, a eco-friendly fresh-

1 경상국립대학교 임산공학과(Department of Forest Products, Gyeongsang National University), 학생

2 경상국립대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원(Department of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University), 교수

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: paperyjy@gnu.ac.kr (Address: Department of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea)

ness sensor was assembled using the matrix, CNF film, and biowax-coated filter papers, whose color expressions clearly differed based on their CO₂ concentration levels.

Keywords: *Intelligent packaging, freshness sensor, cellulose nanofiber, filter paper, pH sensitive dye, biowax*

1. 서론

식품 포장은 외부의 자극으로부터 식품을 보호하고 수송 및 운반을 편리하게 하며, 식품에 대한 정보를 제공하여 판매를 촉진하는 역할을 한다.¹⁾ 또한 식품 품질 및 안전성과 밀접한 관련이 있으며²⁾ 최근 사회 및 소비자의 인식 변화로 안전한 식품 및 포장을 지향하여³⁾, 비생분해성 이면서 폐기물 처리 과정에서 환경오염을 유발하는 석유 기반 포장재보다 친환경적이고 재활용이 가능한 셀룰로오스 기반 포장재에 대한 관심이 증가하고 있다.⁴⁻⁶⁾ 이와 함께 스마트 포장기술에 대한 관심이 증가하고 있는데 스마트 포장기술이란 기존 포장의 역할뿐 아니라 유통기한을 연장하고 폐기물을 줄이는 등 향상된 기능을 지닌 포장기술을 일컫는다.⁷⁾ 스마트 포장기술 중 지능형 포장기술은 저장, 운송 및 유통 중 식품 품질에 대한 정보를 제공하기 위해 포장된 식품의 상태를 모니터링하는 포장 시스템으로 정의할 수 있다.⁸⁻⁹⁾ 식품의 신선도 및 부패는 소비자의 건강에 영향을 미치기 때문에 이러한 요소를 실시간으로 모니터링하여 식품 품질에 대한 정보를 제공하는 것이 필요한 것으로 판단된다.¹⁰⁾

지능형 포장 중 신선도 센서는 식품 포장 헤드 스페이스 내의 포도당, 휘발성 질소화합물 (TVBN), 아민, 이산화탄소 등의 물질을 감지하고 이러한 변화를 시각적으로 인식할 수 있는 신호로 변환하여 소비자에게 전달한다.¹⁾ 이산화탄소는 식품에서 발생하는 주요 가스 성분으로 시간이 지남에 따라, 식품 품질의 변화에 따라 포장 헤드 스페이스 내에 축적된다.¹¹⁻¹²⁾

이산화탄소는 식품 포장 내 pH 농도 변화에 영향을 미치며¹³⁾ 이러한 원리를 바탕으로 작동하는 pH 기반 신선도 센서는 포장 내 이산화탄소 농도 변화에 따라 시각적인 색상 변화를 나타내어 식품 품질에 대한 정보를 제공한다.¹⁴⁾

종이 소재는 유연하며 친환경적이고, 일회용으로 쉽게 사용이 가능하며 종이를 구성하는 셀룰로오스는 화학 물

질 등에 의해 개질되어 기능성을 가질 수 있는 장점이 있다.¹⁵⁾ 또한 셀룰로오스 기반 종이는 다공성 구조를 지녀 염료의 고정 및 대사산물(이산화탄소, 암모니아, 에틸렌)의 흡수가 쉬워 pH 기반 신선도 센서의 매트릭스로 적합할 것으로 판단된다.¹⁶⁾ 또한 셀룰로오스 섬유를 기계적인 처리를 통해 섬유폭 100 nm 이하로 분화시킨 셀룰로오스 나노섬유는 큰 중형비와 비표면적, 높은 강도적 특성 및 열적 안정성을 가지며¹⁷⁾ 특히 필름 형성 능력이 뛰어나 포장 재료써 활용에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹⁸⁻²⁰⁾

본 연구에서는 식품의 신선도를 나타내는 이산화탄소 감지 센서의 개발을 목표로 하였으며 셀룰로오스 기반 물질을 이용하여 식품 포장에 적용하기 안전하고 친환경적인 신선도 센서를 개발하고자 하였다. 이를 위해 필터페이퍼를 매트릭스로 하여 pH 반응 염료에 침지하여 이산화탄소에 반응하는 센서를 제조하였으며 셀룰로오스 나노섬유를 적용하여 센서를 보호하는 케이스를 제작하였다. 제작된 최종 센서를 이용하여 이산화탄소 농도에 따른 반응 평가를 실시하였으며 이를 통해 신선도 센서 제조에 셀룰로오스 기반 물질의 적용 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 염료 제조를 위하여 pH 반응 염료인 Methyl Red와 Bromothymol Blue를 사용하였으며 자세한 정보를 Table 1에 나타내었다. 염료 제조를 위한 용매로 에틸 알코올을 사용하였으며 염료의 pH 조절을 위해 수산화나트륨, 초산을 사용하였다.

센서의 매트릭스로 3번, 5번 필터페이퍼(Whatman, UK)를 사용하였으며 센서의 middle, bottom layer로 4번 필터페이퍼(Whatman, UK)를 사용하였고 사용된 필터페이퍼의 평량, 공극 크기 및 투기도에 대한 정보를 Table 2에 나

Table 1. Specifications of pH sensitive dyes

Chemical	Chemical formula	Concentration	Company
Methyl red	C ₁₂ H ₁₂ N ₃ O ₂	GR (Guaranteed Reagent)	JUNSEI, Japan
Bromothymol blue	C ₂₇ H ₂₇ Br ₂ O ₅ S	95.0%	Sigma Aldrich, USA

Table 2. Physical properties of commercial filter papers

No.	Basis weight (g/m ²)	Pore size (μm)	Air permeability (sec.)
3	185.0	6.0	17.6
4	92.0	25.0	2.6
5	100.0	2.5	57.2

타내었다. 센서의 top layer로 효소 전처리 CNF(EN-CNF)를 사용하였으며 EN-CNF 제조를 위해 M사에서 제공받은 활엽수 표백 크라프트 펄프(HwBKP)와 N사에서 제공받은 Endo-type glucanase 효소를 사용하였다. 센서 케이스 제작에 사용되는 각 재료의 접착을 위해 M사에서 제공받은 TEMPO-mediated oxidation CNF (TOCN)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 염료 제조

본 연구에서는 pH 반응 염료인 Methyl Red (MR)와 Bromothymol blue (BB)를 이용하여 염료를 제조하였으며 선행연구에 따라²¹⁾ 에탄올을 용매로 하여 각 염료를 0.1%로 희석한 뒤 희석한 MR 용액과 BB 용액을 3:2 비율로 혼합하였다. 이후 MB 용액을 에탄올에 25%로 희석한 후 지속적으로 교반하면서 NaOH를 투입하여 pH 10으로 조절하였다.

2.2.2 센서로 사용되기 적합한 필터페이퍼 선정 실험

CIE 색도계에서 a값이 낮을수록 녹색에 더 가깝기 때문에 선행연구 결과에 따라²¹⁾ a값이 가장 낮은 3번 필터페이퍼와 이산화탄소 반응에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되는 물성인 공극 크기가 가장 작은 5번 필터페이퍼를 선정하여 이산화탄소 반응 실험을 통해 색상 변화가 뚜렷한 최종 필터페이퍼를 선정하고자 하였다. 전보에 따라²¹⁾ 염료 25 mL에 2×2 cm 크기의 필터페이퍼를 12시간 동안 침지한 후 필터페이퍼에 흡수되지 않고 잔류하

는 염료를 습지로 제거한 뒤 실린더 드라이어로 건조하여 센서를 제조하였다.

이산화탄소 농도에 따라 발생하는 필터페이퍼의 색상 변화 실험은 아크릴박스에서 진행되었으며 아크릴박스 내에 필터페이퍼를 넣고 입구를 닫아 준 후 가스 혼합기 (Gas mixer, SEHWA HIGHTECH, Korea)를 통해 이산화탄소와 질소를 혼합하여 주입하였고 유입되는 외부 공기가 없도록 가스를 지속적으로 주입하였다. 이산화탄소 농도 0-5% 범위에서 실험하였으며 분광광도계 (Elrepho spectrophotometer, Lorentzen & Wettre, Switzerland)를 사용하여 광원 D 65하에서 L, a, b값을 측정하였다. 필터페이퍼의 색상 변화는 ΔE값으로 나타냈으며 공식은 Eq. 1과 같다.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2} \quad [1]$$

(여기에서 L₀^{*}, a₀^{*}, b₀^{*}는 이산화탄소 농도 0%에서 센서의 L^{*}, a^{*}, b^{*}를 나타냄)

2.2.3 다층 구조의 셀룰로오스 기반 신선도 센서 구조 설계 및 제작

신선도 센서는 3-layer 구조로 제작하였고 top-layer, middle-layer, bottom-layer로 구성되며 센서의 구조를 Fig. 1에 도시하였다. 셀룰로오스 기반 신선도 센서를 제작하기 위해 접착제를 사용하지 않고 셀룰로오스 기반 물질을 이용하여 수소결합을 통한 견고한 접착을 유도하고자 하였다. 각 층을 결합하는 바인더로는 TEMPO-mediated oxidation CNF (TOCN)를 사용하였는데 TOCN은 CNF 필름이나 필터페이퍼와 동일하게 셀룰로오스로 구성되어 있고 투명성을 지니기 때문에 센서의 색상 변화 관찰을 방해하지 않으며 각 층을 접착할 수 있었다.

2.2.3.1 Top-layer

Top-layer는 센서를 육안으로 관찰할 수 있도록 투명

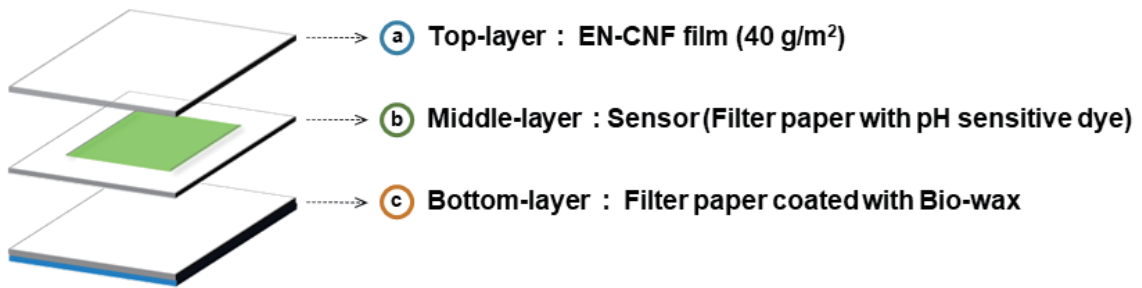


Fig. 1. Structure of a multilayer freshness sensor made from cellulose based materials.

성을 제공하기 위해 효소 전처리 CNF(EN-CNF)를 사용하여 필름을 제조하였다. 활엽수 표백 화학펄프를 실험실용 고속해리기(Disintegrator, Daeil Machinery co.,Ltd, Korea)를 이용하여 충분히 해리하였다. 효소 전처리는 온도 50℃, pH 6 수준의 조건에서 진행하였으며 효소 반응이 종료된 이후 효소를 사멸하고 반응을 중지시키기 위해 90–95℃의 고온에서 30분간 처리하였고 잔류 효소를 제거하기 위해 2회 세척하였다. 이후 효소 전처리된 펄프를 1% 농도로 희석한 후 마이크로 그라인더(Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd., Japan)를 이용하여 운전속도 1,500 rpm, 스톤 간격 - 150 μm 조건에서 9회 처리하여 EN-CNF를 제조하였으며 감압 여과장치(Aspirator)를 이용하여 평량 40 g/m²의 필름을 제조하였다.

2.2.3.2 Middle-layer와 bottom-layer

Middle-layer는 4번 필터페이퍼를 사용하여 염료에 침지된 센서를 고정하고자 하였으며 4번 필터페이퍼는 시중에 판매되고 있는 Whatman사의 정량 필터페이퍼 중 공극 크기가 25 μm로 가장 크기 때문에 공기투과가 원활하게 이루어져 센서에 적용되었을 때 센서와 이산화탄소의 반응을 방해하지 않을 것으로 판단된다. Bottom-layer 또한 4번 필터페이퍼를 이용하였으며 bottom-layer의 외부층에 수분 저항성을 부여하기 위해 친환경 바이오왁스(Bio-wax, Topscreen BW200, SOLENIS, Korea)를 코팅하였으며 실험실용 바코터(AUTO BAR COATER, HanTech Co., Ltd., Korea)를 이용하여 로드번호 22번, 코팅 속도 70 mm/s의 조건으로 바이오왁스를 코팅하였다. Middle, bottom-layer의 공기투과성과 수분저항성을 평가하기 위해 Gurley 투기도 측정기(4110N, Gurley Precision Instruments,

USA)를 이용하여 TAPPI standard method T460에 따라 투기도를 측정하였으며 접촉각 측정기를 이용하여 접촉각을 측정하였다.

2.2.4 이산화탄소 농도에 따른 센서의 색상 변화 측정

최종적으로 선정된 필터페이퍼를 제조한 염료에 12시간 침지 후 건조하여 3-layer 구조에 적용하여 최종 신선도 센서를 제작하였다. 이산화탄소 농도에 따른 신선도 센서의 색상 변화 실험은 아크릴박스에서 진행되었으며 실온(21–23℃)에서 실험을 진행하였다. 아크릴박스 내에 신선도 센서를 넣고 입구를 닫아준 후 가스 혼합기(Gas mixer, SEHWA HIGHTECH, Korea)를 통해 이산화탄소와 질소를 혼합하여 주입하였고 유입되는 외부 공기가 없도록 가스를 지속적으로 주입하였으며 센서가 이산화탄소에 충분히 노출되어 색상을 발현할 수 있도록 3시간 동안 가스를 주입하였다. 농산물 보관 시 포장 내의 이산화탄소 농도는 부패되었을 때 약 7–10% 수준으로 알려진 바 있으며^{22–24)} 이에 따라 0–10% 범위의 이산화탄소 농도에서 센서의 색상 변화를 분광광도계(Elrepho spectrophotometer, Lorentzen&Wettré, Switzerland)를 사용하여 광원 D65에서 L, a, b값을 측정하였고 ΔE값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 이산화탄소에 반응하는 필터페이퍼의 색차 평가

이산화탄소 농도에 따른 ΔE값 측정 결과와 필터페이퍼의 색상 변화를 Figs. 2–3에 도시하였다. 이산화탄소 농도가 증가함에 따라 ΔE값 또한 증가하는 결과를 나타

냈으며 3번 필터페이퍼가 더 큰 ΔE 값을 나타냈다. 선행 연구 결과에 따르면²¹⁾ 염료에 침지 후 3번 필터페이퍼의 a값이 가장 낮으며 이는 공극 크기가 작고, 공극 개수가 많아 염료가 가장 많이 잔류하여 이산화탄소에 더욱 민감하게 반응하며 색상 변화 또한 크게 나타나는 것으로 사료된다. 또한 공극 크기가 3번 필터페이퍼는 6 μm 로 2.5 μm 인 5번 필터페이퍼보다 크며 공기투과성이 높기 때문에 더 많은 공기투과가 발생하여 더욱 큰 색차를 나타내는 것으로 판단된다. 센서의 색상 변화를 육안으로 관찰하기 쉬워야하며 ΔE 값이 클수록 색상 변화가 뚜렷하기 때문에 ΔE 값이 큰 필터페이퍼를 선정하는 것이 중요하다고 판단되어 최종 센서 적용 매트릭스로 3번 필터페이퍼를 선정하였다.

3.2 Bottom-layer의 투기도 및 수분차단성 평가

신선도 센서는 식품 포장 상단에 부착되어 헤드 스페이스

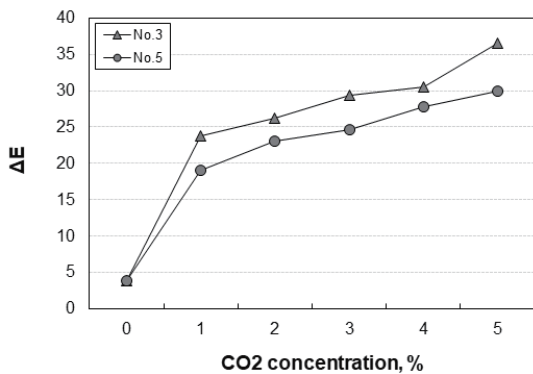


Fig. 2. Color difference (ΔE) of filter papers depending on CO₂ concentration.

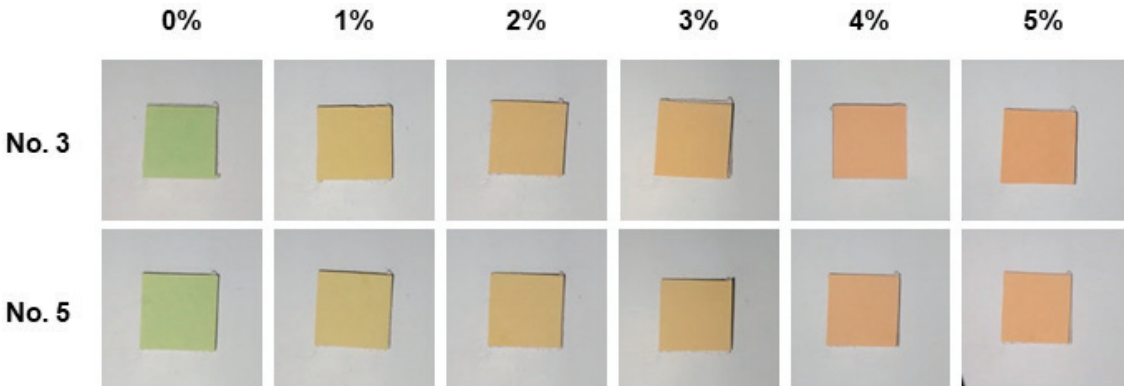


Fig. 3. Color change of filter papers depending on CO₂ concentration.

스의 이산화탄소 및 pH 농도 변화에 반응하여 색 변화를 나타내는데,³⁾ 이때 bottom-layer를 통하여 헤드 스페이스 내의 이산화탄소가 투과되어 센서의 색상 변화가 발생할 수 있어야 하기 때문에 적절한 투기성을 지녀야 할 것으로 판단된다. 또한 센서가 수분에 노출될 경우 염료 재침출의 문제가 발생할 수 있기 때문에³⁾ 투기성을 가지는 동시에 수분차단성을 지녀야 할 것으로 판단된다. 투기도 및 접촉각을 측정하였으며 그 결과를 Table 3 및 Fig. 4에 나타냈다. 바이오왁스 코팅 전 4번 필터페이퍼의 투기도는 약 2.5초 수준으로 낮은 Gurley 투기도를

Table 3. Air permeability and contact angle of the filter paper of No. 4 coated with biowax

	Air permeability (sec)	Contact angle (°)
Uncoated	2.48	-
Biowax coated	10.06	105.7

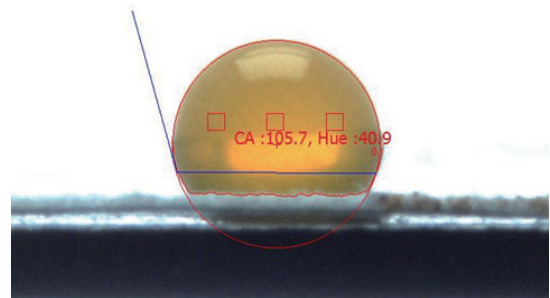


Fig. 4. Contact angle image of the filter paper of No. 4 coated with biowax.

나타내었다. 바이오왁스 코팅 후 Gurley 투기도가 약간 증가하였으나 약 10초 수준으로 센서의 색 변화에 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 바이오왁스 코팅 전 4번 필터페이퍼는 접촉각 측정이 불가능한 수준이었으나 바이오왁스 코팅 후 약 105°의 접촉각을 나타내었다. 일반적으로 물질의 표면 접촉각이 90° 이상일 때 소수성으로 알려져 있으며²⁵⁾ 따라서 바이오왁스 코팅처리 된 4번 필터페이퍼는 bottom-layer로서 센서의 색상 변화에 영향을 미치지 않으면서 수분에 의한 염료의 재침출을 방지할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3 이산화탄소 농도에 따른 신선도 센서의 성능 평가

필터페이퍼를 염료에 침지 후 건조하여 제조한 센서를 셀룰로오스 기반 다층 구조에 적용한 후 이산화탄소 농도에 따른 ΔE값 측정 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 이산화탄소 농도가 증가함에 따라 ΔE값 또한 증가하는 결과를 나타냈으며 Fig. 6에 도시한 바와 같이 비교적 낮은 이산화탄소 농도인 0-2%에서 녹색-노란색으로 변화하였고, 3-6%에서는 주황색, 7-10%에서는 붉은색으로

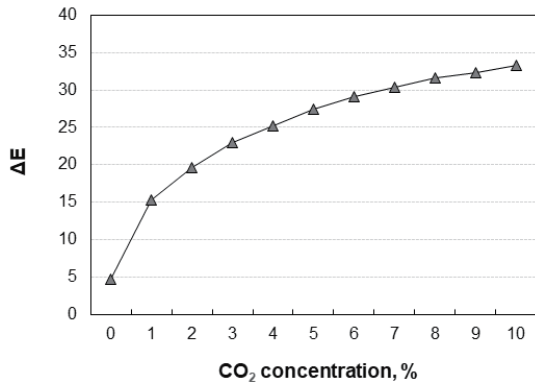


Fig. 5. Color difference (ΔE) of sensor depending on CO₂ concentration.

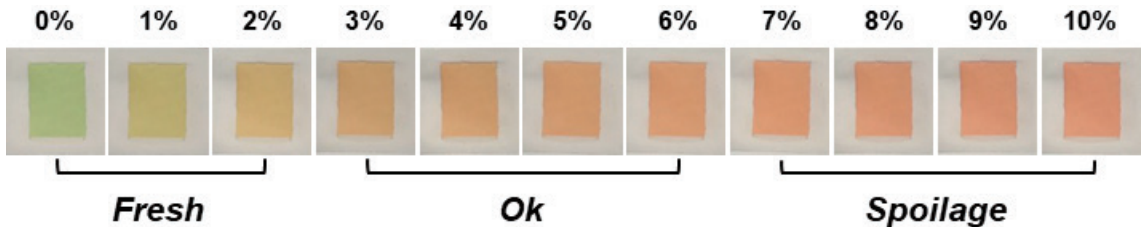


Fig. 6. Color change of multilayered freshness sensor depending on CO₂ concentration.

색상이 변했다. 4℃에서 보관한 버섯의 포장 내 이산화탄소 농도가 약 6-7%일 때까지 시장성을 유지한다고 알려진 바²⁶⁾ 있으며 상온에서 보관한 복숭아의 포장 내 이산화탄소 농도가 약 3%까지 신선함, 6-7%까지 시장성이 있으며 그 이상일 때 시장성이 떨어지는 것으로 알려진 바²²⁾ 있다. 따라서 센서의 색상이 녹색-노란색일 때는 신선함(Fresh), 주황색일 때는 섭취 가능(OK), 붉은색일 때는 부패(Spoilage)로 구분할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 선행연구에서 진행한 필터페이퍼와 pH 반응 염료의 상관관계 분석 결과에 따라 신선도 센서의 매트릭스를 선정하고 셀룰로오스 기반의 재료를 이용하여 이산화탄소에 반응하는 친환경 신선도 센서를 개발하였다. 필터페이퍼를 pH 반응 염료에 침지하여 센서에 사용되는 매트릭스를 제조하였으며 이산화탄소 반응 실험을 통해 최종 센서로 적합한 필터페이퍼를 선정하였다. 또한 CNF와 필터페이퍼를 이용하여 다층 구조의 셀룰로오스 기반 친환경 신선도 센서를 제작하고 이산화탄소 반응 실험을 통해 센서의 식품 포장에 대한 적용 가능성에 대해 살펴보았다.

이산화탄소 반응 실험 결과 a값이 낮은 필터페이퍼의 ΔE값이 더욱 크게 나타났으며 이는 공극 크기 및 투기도 등에 의한 결과로 판단되며, 이에 따라 3번 필터페이퍼를 최종 센서 적용 필터페이퍼로 선정하였다. 또한 CNF와 필터페이퍼를 적용하여 다층 구조의 셀룰로오스 기반 신선도 센서를 제작하여 이산화탄소 반응 실험한 결과 이산화탄소 농도에 따라 ΔE값의 변화가 나타났으며 육안으로 관찰 가능한 색상 변화를 나타내었다. 따라서 신선도 센서 제조에 있어서 합성 고분자 기반 포장재를 대체하여 셀룰로오스 기반 물질의 적용이 가능할 것으로 판단된다.

사 사

이 연구는 산림청 산림융복합 전문인력 양성사업(산림 산업 특화 연구지원, FTIS 과제번호 2020186G10-2122-AA02)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Literature Cited

- Alizadeh Sani, M., Mohammadian, E., Rhim, J. Y., and Jafari, S. M., pH-sensitive (halochromic) smart packaging films based on natural food colorants for the monitoring of food quality and safety, *Trends in Food Science & Technology* 105:93-144 (2020).
- Hotchkiss, J. H., Food-packaging interactions influencing quality and safety, *Food Additives and Contaminants* 14(6-7):601-607 (1997).
- Becerril, R., Nerín, C., and Silva, F., Bring some colour to your package: Freshness indicators based on anthocyanin extracts, *Trends in Food Science & Technology* 111:495-505 (2021).
- Youssef, A. M. and El Sayed, S. M., Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook, *Carbohydrate Polymers* 193:19-27 (2018).
- Alizadeh Sani, M., Tavassoli, M., Mohammadian, E., Ehsani, A., Khaniki, G. J., Priyadarshi, R., and Rhim, J. W., pH-responsive color indicator films based on methylcellulose/chitosan nanofiber and barberry anthocyanins for real-time monitoring of meat freshness, *International Journal of Biological Macromolecules* 166:741-750 (2021).
- Li, H., He, Y., Yang, J., Wang, X., Lan, T., and Peng, L., Fabrication of food-safe superhydrophobic cellulose paper with improved moisture and air barrier properties, *Carbohydrate Polymers* 211:22-30 (2019).
- Shin, Y. J., The Fourth Industrial Revolution and Smart Food Packaging, *The monthly packaging world* 299:48-55 (2018).
- Kuswandi, B., Jayus, J., Restyana, A., Abdullah, A., Lee, Y. H., and Ahmad, M., A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film, *Food Control* 25(1):184-189 (2012).
- Zhai, X., Wang, X., Zhang, J., Yang, Z., Sun, Y., Li, Z., Huang, X., Holmes, M., Gong, Y., Povey, M., Shi, J., and Zou, X., Extruded low density polyethylene-curcumin film: A hydrophobic ammonia sensor for intelligent food packaging, *Food Packaging and Shelf Life* 26:100595 (2020).
- Wang, M., Gao, F., Wu, Q., Zhang, J., Xue, Y., Wan, H., and Wang, P., Real-time assessment of food freshness in refrigerators based on a miniaturized electronic nose, *Analytical Methods* 10:4741-4749 (2018).
- Suh, S., Meng, X., and Ko, S. H., Proof of concept study for different-sized chitosan nanoparticles as carbon dioxide (CO₂) indicators in food quality monitoring, *Talanta* 161:265-270 (2016).
- Lyu, J. S., Choi, I. Y., Hwang, K. S., Lee, J. Y., Seo, J. C., Kim, S. Y., and Han, J. J., Development of a BTB-/TBA+ ion-paired dye-based CO₂ indicator and its application in a multilayered intelligent packaging system, *Sensors and Actuators B: Chemical* 282:359-365 (2019).
- Ma, Y. and Barbano, D. M., Milk pH as a Function of CO₂ Concentration, Temperature, and Pressure in a Heat Exchanger 1, *Journal of Dairy Science* 86(12):3822-3830 (2003).
- Ezati, P., Bang, 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).
- Kim, J. H., Mun, S. C., Ko, H. U., Yun, G. Y.,

- and Kim, J. H., Disposable chemical sensors and biosensors made on cellulose paper, *Nanotechnology* 25(9):092001 (2014).
16. Ezati, P., Tajik, H., Moradi, M., and Molaei, R., Intelligent pH-sensitive indicator based on starch-cellulose and alizarin dye to track freshness of rainbow trout fillet, *International Journal of Biological Macromolecules* 132:157-165 (2019).
 17. Lee, Y. H., Lee, J. Y., Jo, H. M., and Park, N. S., Quality Evaluation of Cellulose Nanofiber Manufactured with a Prototype Grinder for the Development of a Taylor-Flow Nanogrinding System, *Journal of Korea TAPPI* 53(4):98-105 (2021).
 18. Lee, J. Y., Kim, S. H., Jo, H. M., Lee, Y. H., and Kim, C. H., Fundamental Study on Barrier Coating of Paper Using Cationic Cellulose Nanofibrils, *Journal of Korea TAPPI* 52(3):90-98 (2020).
 19. Lu, P., Yang, Y., Liu, R., Liu, X., Ma, J., Wu, M., and Wang, S., Preparation of sugarcane bagasse nanocellulose hydrogel as a colourimetric freshness indicator for intelligent food packaging, *Carbohydrate Polymers* 249:116831 (2020).
 20. Hai, L. V., Zhai, L., Kim, H. C., Panicker, P. S., Pham, D. H., and Kim, J. H., Chitosan Nanofiber and Cellulose Nanofiber Blended Composite Applicable for Active Food Packaging, *Nanomaterials* 10(9):1-14 (2020).
 21. Lee, Y. H., Lee, J. Y., Jo, H. M., Kim, S. H. and Kim, C. H., Development of a Cellulose-Based Freshness Sensor I -Filter Paper and Dye Concentration Effective for the Color Expression of pH-Sensitive Dye-, *Journal of Korea TAPPI* 52(5):110-116 (2020).
 22. Mahajan, B. V. C., Dhillon, W. S., Kumar, M., and Singh, B., Effect of different packaging films on shelf life and quality of peach under super and ordinary market conditions, *J Food Sci Technol* 52(6):3756-3762 (2015).
 23. Renu, R. and Chidanand, D. V., Effect of Modified Atmosphere Storage Conditions on Biochemical Parameters of Bell Peppers, *International Journal of Agriculture and Food Science Technology* 4(9):915-922 (2013).
 24. Luo, Z., Wang, Y., Wang, H., and Feng, S., Impact of nano-CaCO₃-LDPE packaging on quality of fresh-cut sugarcane, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 94(15) (2013).
 25. Song, J. G. and Kim, H. D., Measurement of Dynamic Contact Angle of Droplet on Moving Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces, *Journal of the Korean Society of Visualization* 16(2):16-22 (2018).
 26. Han, L., Qin, Y., Liu, D., Chen, H., Li, H., and Yuan, M., Evaluation of biodegradable film packaging to improve the shelf-life of *Boletus edulis* wild edible mushrooms, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 29:288-294 (2015).