



Research Article

Comparison of cellulose nano-fibrils (CNF)-based heat-treated (HT) and non-heat-treated (NHT) colorimetric indicator film sensors for monitoring pH and ammonia changes during pork storage

Cellulose nano-fibrils(CNF) 기반의 열처리(HT)와 비열 처리(NHT)된 pH 및 암모니아 비색 지시계 필름 센서의 돈육 저장에 따른 식품 변질 탐색 능력 평가

Hye-Jin Park¹, Byung-Dae Park², Young-Je Cho^{1,3,*}

박혜진¹ · 박병대² · 조영제^{1,3,*}

¹School of Food Science & Biotechnology, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

²Department of Wood and Paper Science, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

³Research Institute of Tailored Food Technology, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

¹경북대학교 식품공학부, ²경북대학교 임산공학과, ³경북대학교 특수식품연구소



OPEN ACCESS

Citation: Park HJ, Park BD, Cho YJ. Comparison of cellulose nano-fibrils (CNF)-based heat-treated (HT) and non-heat-treated (NHT) colorimetric indicator film sensors for monitoring pH and ammonia changes during pork storage. Food Sci. Preserv., 32(5), 884-895 (2025)

Received: May 31, 2025

Revised: July 29, 2025

Accepted: July 30, 2025

*Corresponding author

Young-Je Cho

Tel: +82-53-950-7755

E-mail: yjcho@knu.ac.kr

Copyright © 2025 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.

Abstract This study investigated the potential of a safe and eco-friendly colorimetric indicator film (CIF) for monitoring the spoilage of pork during storage. The film was developed using neutral red covalently immobilized onto TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils (NR@TOCNFs), and fabricated in two forms: non-heat-treated (NHT) and heat-treated (HT). To evaluate the stability of the indicator, both CIF types were stored under fluorescent light at room temperature for 6 weeks. During this period, they maintained colorimetric stability despite exposure to light, temperature, and oxygen. Subsequently, the CIFs were applied to pork samples stored under the same conditions. During storage, pH, total volatile basic nitrogen (TVB-N), and total viable count (TVC) were monitored. Both CIF types initially exhibited a red color with fresh pork, which gradually shifted to orange as spoilage progressed, particularly along the film edges. By day 6, the pork was fully spoiled, and both NHT-CIF and HT-CIF had completely turned orange. These findings demonstrate that the Polyvinyl alcohol/Polyacrylic acid/NR@TOCNF-based CIF can serve as an effective smart indicator for visual spoilage detection. Furthermore, HT-CIF exhibited superior mechanical stability and dye retention. This study provides foundational insights into the development of intelligent indicator films, and suggests that the adoption of more sensitive dye systems could enhance stage-specific spoilage detection in future applications.

Keywords colorimetric indicator film, smart intelligent food packaging, neutral red, cellulose nanofibrils, pork spoilage detection

1. 서론

스마트 식품 포장(smart food packaging)은 외부 환경으로부터 식품을 보다 능동적으로 식품을 보존하는 기능성 포장(active packaging) 기술과, 식품의 품질 및 상태 정보를 소비자에게 실시간으로 제공하는 지능형 포장(intelligent packaging) 기술을 모두 포괄하는 개념이다(Drago 등, 2020). 이 중 지능형 포장 기술은 상품을 저장하고 유통하는 과정에서 식품의 신선도, 온도 변화, 부패 여부 등을 감지하여 센서(sensor) 또는 지시계(indicator)를 통해 소비자나 유통자에게 시각적인 방식으로

정보를 전달하는 시스템으로 정의된다. 이는 단순히 식품을 담은 수동적인 역할의 포장 기능을 뛰어넘어, 식품의 품질이나 주변 환경을 실시간으로 모니터링하고 정보를 가시적으로 제공하는 기능을 수행하는 것이다(Kuswandi 등, 2012; Zhai 등, 2020).

지능형 포장 기술 중 하나인 비색 지시계 필름(colorimetric indicator film, CIF)은 식품의 신선도 및 품질의 변화에 따라 발생하는 유기산, 휘발성 염기 질소, 아민류, 이산화탄소 등의 화학물질의 변화에 반응하여 지시계 색상의 변화를 유도하는 민감성 물질을 포함하는 시스템이다. CIF는 식품의 품질 변화를 정량화된 수치로 제공하지는 않지만, 시각적인 색상의 변화로 비전문가인 소비자가 육안으로 신선도나 변패 여부를 쉽게 인지할 수 있도록 하여, 신선식품의 저장 및 유통 과정에서 신선도를 판단하는 실시간 모니터링을 위한 도구로 활용될 수 있다(Kim 등, 2020).

CIF는 일반적으로 민감성 색소가 함유된 지시계와 이를 고정시킬 수 있는 매트릭스로 구성된다. 민감성 색소는 pH나 암모니아의 농도 변화를 잘 감지하여 색상의 변화를 나타내는 염료로, 대표적으로 bromocresol green, bromocresol purple, bromophenol blue, bromothymol blue, chlorophenol red, methyl red, phenol red, neutral red 등이 사용된다(Mohammadinejad 등, 2020). 민감성 색소를 고정하는 역할을 하는 매트릭스는 주로 고체 폴리머로 구성되며, 대사산물의 흡수가 용이한 구조가 요구된다. 자연에서 유래된 생분해성 폴리머 중 하나인 cellulose nanofibrils(CNF)는 다공성 구조로 인해 염료 고정에 매우 적합할 뿐만 아니라, 대사산물의 흡수도 탁월하여 매트릭스 소재로 활용성이 높은 소재이다(Ezati 등, 2021; Lee 등, 2020). CNF는 높은 표면적, 기계적 강도, 생분해성으로 다양한 센서에 활용되고 있으며, 최근에는 CNF/탄소점 기반 형광 센서를 이용한 식품 신선도 모니터링(Zhu 등, 2024), CNF 기반의 암모니아 가스 감지 센서 개발(Shahi 등, 2021), CNF 기반의 암모니아 가스와 pH의 변화 감지 센서 개발(Khanjanzadeh 등, 2022) 등으로 다양한 센서로 응용되는 연구들이 보고되고 있다. 그러나 CNF와 같은 천연 유래 고분자들은 인장강도, 신장률 등의 물리적 특성이 합성 고분자에 비해 취약하기 때문에, 단점을 보완하기 위한 방안으로 복합 소재로 제조하거나, 가교제와 같은 화학물질을 첨가하고 있다. 이중 복합소재로 제조는 서로 성질이 다른 두 가지 이상의 물질을 혼합하여 각각 소재의 장점이 발휘되면서 더 우수한 성능을 가지게 되어 기능을 극대화 할 수 있으며, 특히 환경 친화적이고 생분해성이 높은 소재에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다(Lee 등, 2010).

Polyvinyl alcohol(PVA)은 무독성의 합성 폴리머 중 하나로 뛰어난 필름 형성 능력과 생분해성, 수용성, 생체 적합성 등의 장점을 가지고 있으며, 산소 및 이산화탄소와 같은 가스에 대한 차단성도 우수하여 식품 포장을 비롯한 다양한 산업 분야에서

활용되고 있다(Johansson과 Clegg, 2015; Spagnol 등, 2018). PVA는 수산기 간의 강한 수소 결합으로 인해 강력한 기체 차단성을 가지는 반면, 이러한 친수성 작용기에 의해 습기에 민감하고 수분에 취약한 단점이 있어 사용이 제한적이다. 이러한 한계를 보완하기 위해 열처리와 같은 물리적 가교를 실시하거나, 가교제를 사용하여 구조를 변형시키는 화학적 가교 처리가 병행되고 있다(Nam 등, 2021; Song 등, 2018). 한편, 대표적인 가교제 중 하나인 polyacrylic acid(PAA)는 카르복실 작용기를 갖는 생분해성 고분자로, PVA와 에스테르 결합을 통해 강력한 가교를 형성하여 열 안정성과 내수성 향상에 기여하여 물리적 특성을 개선시킬 수 있다(Kim 등, 2022a). 이와 같이 CNF를 블렌딩하여 다양한 센서로 응용되는 연구 대부분이 센서의 감지 메커니즘의 성능에만 집중되어 있으며 실제 식품과의 연계성이나 적용 실험은 부족한 실정이다. 따라서 PVA/PAA와 블렌딩을 통해 CNF 기반의 필름의 한계를 보완한 센서를 이용하여, 실제 돈육 저장 중의 품질 변화와 연계한 센서 응용 가능성을 평가함으로써 기존 연구와의 차별화 된 실용적 접근을 시도하고자 하였다.

이에 본 연구에서는 민감성 염료인 neutral red(NR)가 공유 결합된 TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils(TOCNFs)를 사용하여, CNF를 기반으로 제조한 PVA/PAA/NR@TOCNF 필름을 실제 식품 저장성과의 상관관계를 실증적으로 분석함으로써, 식품용 지시계 센서로 활용하기 위한 기초 발판을 제공하고자 한다. PVA/PAA/NR@TOCNF 필름의 가교 결합을 강화시키기 위해 열처리(heating)를 한 heat-treated(HT)-CIF와 열처리를 하지 않은 non-heat-treated(NHT)-CIF 2종류를 이용하여, 돼지고기의 저장 중 발생하는 암모니아 가스와 pH의 변화를 감지하고 변색 반응을 유도하여 품질관리에 도움을 줄 수 있는 지능형 식품 포장 센서로서 가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 비색 지시계 필름센서

본 실험은 경북대학교 임산공학과 박병대 교수 연구실에서 사전 연구(Khanjanzadeh 등, 2022)를 통해 개발된 CIF 센서를 제공받아 진행하였다. 해당 연구에서는 PVA 용액에 PAA와 NR이 공유결합된 TOCNF를 다양한 농도로 혼합하여 필름을 제조하였으며, pH 및 암모니아 변화에 따른 색 변화 반응을 기반으로 발색 센서로의 적합성을 평가하였다. 그 결과, 7% PVA 용액에 3% PAA와 0.3% NR@TOCNFs를 혼합하고 열처리하여 제조한 PVA/PAA/NR@TOCNF 필름이 가장 색 변화에 민감하게 반응하였으며, CIF로 매우 우수한 성능을 가진다고 보고하였다. 또한 사전 연구에서는 필름 제조 시 170°C에서 45분간

오븐 열처리(heating)한 결과, 비열처리 필름에 비해 인장강도가 증가하고, 수분 용해도와 팽윤율이 감소하여 필름의 물성이 향상되는 것을 입증하였다. 이는 열처리를 통해 PVA와 PAA 간의 물리적 가교 결합을 유도되며, 필름의 내수성과 기계적 안정성이 강화된다는 것을 시사한다. 따라서 본 연구에서도 동일한 목적을 가지고 열처리한 HT-CIF와 비교 대상으로 열처리를 하지 않은 NHT-CIF를 함께 제작하였다. 따라서 본 연구에서는 후속 연구로 발색성이 가장 우수한 농도인 7% PVA/3% PAA/0.3% NR@TOCNF로 혼합하여 제조한 NHT-CIF와 열처리한 HT-CIF를 이용하여 실제 식품인 돼지고기 저장 과정에 적용하여, 이들 센서의 저장 안정성 평가 및 지시계 센서로서 활용 가능성을 비교·검토하였다. 한편, 지시약으로 사용된 NR은 낮은 농도 조건에서 사용할 경우 세포 독성 및 용출 위험성이 낮은 지시약으로 식품 포장 응용 시 안전성 확보가 가능하여 활용성이 높은 염료로 알려져 있다(Zuang, 2001). 따라서 본 연구에서는 염료가 식품과의 접촉 시 발생할 수 있는 안전성 문제를 최소화하고자 필름 내부에 고정화된 형태로 실험 중 돼지고기 표면과 직접 접촉되지 않도록 설계하여 실험을 진행하였다.

2.2. CIF 센서의 색소 고정 안정성 평가

NHT-CIF 및 HT-CIF 센서의 외부 환경에 대한 색소 고정 안정성을 평가하기 위한 실험을 수행하였다. 본 실험은 경북대학교 농업생명과학대학 3호관 실험실에서 수행되었으며, 실험 환경은 다음과 같다. 색소의 광 안정성 평가는 EZLED EDGE 형광등(315×1280 mm, 40 W, (주)선일일렉콤) 아래에서 진행되었으며, 광원은 주광색(5700 K)의 LED 면광원, 필름과 광원 간의 거리는 약 2 m, 조도는 약 366 Lux, 실내 온도는 25±2°C로 유지되었다. 식육류를 포함하는 단기 유통 식품의 일반적인 식품 소비 및 유통 기한인 1-4주인 점을 고려하여, 본 연구에서는 실제 산업 현장에서의 사용 가능성과 장기 저장 안정성 확보 여부를 평가하기 위한 기간을 선행연구(Khanjanzadeh 등, 2022; Li 등, 2023)를 참고하여 6주로 설정하였다. 필름은 각 5장씩 투명한 petri dish에 담아 동일한 조건에서 광원에 직접 노출시키며 6주(42일)간 보관하였고, 7일 간격으로 각 시료를 꺼내어 색차계(CM-600d series, Konica Minolta INC.)를 사용하여 색도를 측정하였다. 각 CIF 필름 당 3개의 point를 중앙부, 가장자리 등에서 무작위로 선정하여 명도(L^* , lightness), 적색도(a^* , redness), 황색도(b^* , yellowness)를 측정하였다. 측정 전 표준 백색판(L^* : 93.8, a^* : 0.31, b^* : 0.33)을 이용해서 기기 보정을 실시하였다. 측정값은 평균값±표준편차로 나타내었으며, 저장 기간에 따른 색차(total color difference, ΔE^*)는 다음의 계산식에 따라 $[(L_n^* - L_0^*)^2 + (a_n^* - a_0^*)^2 + (b_n^* - b_0^*)^2]^{1/2}$ 에 대입하여 산출하였다.

2.3. 저장 실험 조건

2가지 타입의 NHT-CIF와 HT-CIF의 경시적 변화와 저장육의 물성 및 화학 변화의 상관관계를 검증하기 위해 대표적인 냉장육인 돼지고기를 이용하여 실온(25±2°C)에서 0-6일 동안 저장하며 저장 안정성 실험을 진행하였다. 돼지고기는 대구광역시 북구 소재의 “행복한 정육점”에서 2022년 도축한 신선한 돼지고기 안심 다짐육을 위생 포장된 상태로 구입하였다. 다짐육은 구입 즉시 실험에 투입하였으며, 실온에서의 노출을 최소화하기 위해 1시간 이내에 시료 준비를 진행하였다. 다짐육은 외부 오염 가능성을 최소화하기 위해 멸균장갑과 멸균된 기구를 사용하여 100 g씩 동일하게 밀폐용기에 분할하였으며, 실험군 간 오차를 줄이기 위해 동일한 처리조건으로 나누어 실험을 시작하였다. 포장 시 CIF 센서가 돼지고기에 직접 닿지 않도록 플라스틱 받침대를 용기 내부에 설치한 후, CIF를 올려 밀봉하였다. 각 실험군 당 3개의 샘플을 준비하여 실온(25±2°C) 인큐베이터에서 0-6일 동안 저장하며 저장기간에 따른 열처리한 HT-CIF와 처리하지 않은 NHT-CIF의 변화를 확인하고, 돼지고기의 이화학적 및 품질 특성의 변화를 비교 분석하였다. 시료 준비 과정에서 발생할 수 있는 품질 변화는 구입 직후 신속한 분할 및 밀봉 조치를 통해 최소화하였으며, 모든 샘플을 동일한 조건에서 동시에 저장하여 초기 품질 편차가 전체 결과에 미치는 영향을 최소화하였다.

2.4. 저장에 따른 CIF와 돈육의 형태학적 변화 및 색도 측정

2가지 타입의 NHT-CIF와 HT-CIF의 돼지고기의 저장 기간에 따른 형태학적 변화 특성을 조사하기 위해 카메라(Coolpix 3700, Nikon, Tokyo)로 촬영하여 비교하였으며, CIF의 크기 변화는 caliper를 사용하여 가로와 세로의 직경을 측정하여 비교하였다. CIF의 변색을 조사하기 위해 색차계(CM-600d series, Konica Minolta INC., Osaka, Japan)를 사용하여 색도를 측정하였다. 각 CIF 필름 당 3개의 point를 중앙부, 가장자리 등에서 무작위로 선정하여 L^* , a^* , b^* 를 측정하였으며, 측정 전 표준 백색판(L^* : 93.8, a^* : 0.31, b^* : 0.33)을 이용해서 기기 보정을 실시하였다. 측정값은 평균값±표준편차로 나타내었으며, 저장 기간에 따른 ΔE 값은 다음의 계산식에 따라 $[(L_n^* - L_0^*)^2 + (a_n^* - a_0^*)^2 + (b_n^* - b_0^*)^2]^{1/2}$ 에 대입하여 산출하였다.

2.5. 저장에 따른 돈육의 pH 변화 측정

돼지고기의 저장 기간에 따른 pH의 변화 특성을 조사하기 위해 시료와 증류수를 1:9(W/V)의 비율로 혼합하고 homogenizer(HG-15A, DAIHAN Scientific Co., Ltd., Korea)를 이용하여 25,000 rpm으로 1분 동안 균질화한 후, pH meter(Orion 3-star, Thermo Scientific)를 이용해 시료 당 3회씩 측정하여 결과값은 평균값±표준편차로 나타내었다.

2.6. 저장에 따른 돈육의 total volatile basic nitrogen (TVB-N) 변화 측정

돼지고기의 저장 기간에 따른 TVB-N 함량 변화는 conway를 이용한 미량확산법(KFDA, 2012)을 변형하여 측정하였다. 우선, 시료 10 g을 H₂SO₄(pH 4) 용액을 넣고, 밀폐된 용기에서 30분간 추출한 다음 filter로 여과하여 여과액을 시험 용액으로 사용하였다. 이후, conway dish의 내실에는 0.01 N H₂SO₄ 1 mL를 분주하고, 외실에 시험 용액 1 mL를 분주한 다음, K₂CO₃ 포화용액 1 mL를 추가로 넣은 뒤 dish의 접착 부위에 glycerin을 도포하고, dish의 뚜껑을 즉시 닫아 조심스럽게 흔들어 섞어주었다. 이후 실온(25±2°C)에서 1시간 동안 반응시킨 다음, 내실에 0.1% metylen red와 0.1% metylen blue를 2:1로 섞어서 제조한 brunswick 시약을 이용하여 염색시키고, 이 용액이 0.01 N NaOH로 청록빛이 될 때까지 적정하여 측정하였다. TVB-N 함량(mg/100 g)은 $0.14 \times \{(\text{공시험 적정값(mL)} - \text{시험 용액 적정값(mL)}) \times 0.01 \text{ N NaOH의 역가}\} / \text{시료의 무게(g)} \times 100$ 에 대입하여 산출하였다.

2.7. 저장에 따른 돈육의 total viable count(TVC) 변화 측정

돼지고기의 저장 기간에 따른 TVC 변화를 확인하기 위해 시료 10 g과 멸균수 90 mL를 filter bag에 넣어 균질화한 다음, 균질액 1 mL를 멸균수 9 mL로 혼합하여 10배 희석법으로 희석하였다. 희석된 시료는 10⁵, 10⁶, 10⁷배를 사용하였으며, LB agar plate에 넓게 도말한 뒤 24시간 동안 37°C incubator에서 배양한 후 나타나는 colony의 수를 측정하였다. TVC(CFU/g)는 각 평판의 colony의 수 × 희석 배수(mL/g)에 대입하여 산출하였다.

2.8. 통계처리

실험은 모두 3회씩 반복하여 측정하였으며, 실험 결과는 평균 ± 표준편차(mean ± standard deviation)로 표현하였다. 결과에 대한 통계처리는 IBM SPSS Statistics(27, IBM Corp., Armonk, NY, USA) 프로그램을 이용하여 일원분산분석(one-way ANOVA)을 실시하였으며, Duncan's multiple-range test를 이용하여 변인 간의 차이를 사후 검증하였다. 모든 통계적인 유의수준(α)은 0.05로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NHT-CIF와 HT-CIF sensor의 색소 고정 안정성

본 연구에서는 돼지고기 저장 안정성 실험 진행에 앞서, NHT-CIF와 HT-CIF에 고정시킨 natural red 색소가 빛, 산소,

온도 등의 외부 환경에 노출되었을 때 안정적인지 확인하는 실험을 실시하였다. 2종류의 CIF를 실온(25±2°C) 조건에서 형광 등을 조사하고 6주 동안 보관하면서 기계적 색차를 측정하여 색의 변화를 분석하였으며, 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 먼저 열처리를 하지 않은 NHT-CIF의 경우, 모든 필름의 표면이 매끄럽게 광택을 띄며, 색상이 전체적으로 균일하게 분포되어 있었다. 저장 초기부터 42일까지 육안으로는 뚜렷한 색상의 변화가 관찰되지 않았고, 명도를 나타내는 L*의 경우, 저장 전 41.95±3.47에서 저장 42일 후 42.40±3.62로 비슷한 수준을 보여주었다. 적색도를 나타내는 a*는 저장 전 39.17±1.72에서 저장 42일 후 37.80±1.71로 나타났으며, 황색도를 나타내는 b*는 저장 전 18.09±1.04에서 저장 42일 후에는 18.83±1.19로 나타났다. L*, a*, b* 모두 저장 기간에 따라 유사한 수준의 수치를 나타내었으며, 통계적으로도 유의적인 차이가 없었다. Total color difference ΔE값은 저장 42일까지 2.58±0.75-4.06±1.28로 나타났으며, 저장기간에 따른 유의미한 변화도 보이지 않았다. 한편, 가교 결합을 강화시키기 위해 열처리를 한 HT-CIF의 경우, 비교적 표면이 거칠며 색상의 분포가 균일하지 않으며 얼룩진 양상이 나타났다. L*은 저장 전 37.84±2.08에서 저장 42일 후 37.54±1.58로, a*는 저장 전 31.74±3.39에서 저장 42일 후 30.59±2.52로, b*는 저장 전 18.73±2.05에서 저장 42일 후에는 19.22±0.70으로 모두 유의적으로 거의 변화가 없었다. ΔE값은 저장 42일까지 2.33±1.16-5.46±1.36으로 나타나 NHT-CIF의 결과와 유사하였으며, 저장기간에 따른 유의적인 차이는 없었다.

Total color difference(ΔE)란 색체에 대한 객관적인 오차 범위를 표기한 값으로 미국 국가 표준국(NBS, National Bureau of Standard Unit)의 평가 기준에 따르면, 색차 ΔE값이 0-0.5는 미소(trace), 0.5-1.5면 근소(slight), 1.5-3.0 사이는 눈에 띌 정도(noticable), 3.0-6.0이면 눈으로 감지할 수 있는 정도(appreciable), 6.0-12.0는 차이가 많은 정도(much), 12.0 이상은 매우 큰 차이(very much)로 표현하고 있다(O'Brien 등, 1989; Park 등, 2019). 따라서 본 연구 결과를 종합해 보면, 2종류의 PVA/PAA/NR@TOCNF CIF 모두 온도, 빛, 산소 등의 외부 환경 요인과는 무관하게 색차의 변화가 눈에 띌 정도와 눈으로 감지할 수 있는 정도 사이에 속하였으나, 평균적으로는 변색이 심하지 않아 색소 고정 안정성이 양호한 수준이었다. 하지만 ΔE값의 표준편차가 상대적으로 크고, 저장 초기부터 평균값도 높게 나타나 제조 시 필름 간의 균일성이 확보되어야 할 것으로 판단되었으며, 이로 인해 국소적인 색소 손실의 가능성이 존재할 것으로 우려되었다. 이와 같은 편차는 필름 제조 시 색소 분포의 불균일성, 표면 특성의 차이, 열처리에 의한 구조적 변화에서 기인할 것으로 예상된다. 따라서 실제 사용에 있어서 CIF를 30일 이상 보관할 경우, 밀폐 및 차광 조건하에서 보관하는 것이 CIF의 색상 변화를 최소화하는데 유리할 것으

Table 1. Changes in Hunter color values of heat-treated (HT) and non-heat-treated (NHT)-PVA/PAA/NR@TOCNF colorimetric indicator films (CIFs) during storage at room temperature (25±2°C)

Sample		Storage period (days)	Hunter color value			
			L [*] 1)	a [*] 2)	b [*] 3)	ΔE ⁴⁾
NHT-PVA/PAA/NR@TOCNF		0	41.95±3.47 ^{5)ab6)}	39.17±1.72 ^a	18.09±1.04 ^a	-
		7	41.79±3.81 ^a	38.95±1.51 ^a	17.60±1.72 ^a	3.94±1.55 ^{bc}
		14	41.73±3.32 ^a	38.66±1.51 ^a	17.50±1.26 ^a	3.42±1.51 ^{abc}
		21	41.68±1.78 ^a	38.86±1.77 ^a	18.72±1.10 ^a	2.58±0.75 ^a
		28	41.34±1.96 ^a	38.29±1.34 ^a	18.79±1.12 ^a	2.66±0.84 ^{ab}
		35	41.25±3.19 ^a	38.63±0.92 ^a	18.85±1.34 ^a	3.46±0.81 ^{abc}
		42	42.40±3.62 ^a	37.80±1.71 ^a	18.83±1.19 ^a	4.06±1.28 ^c
HT-PVA/PAA/NR@TOCNF		0	37.84±2.08 ^a	31.74±3.39 ^a	18.73±2.05 ^a	-
		7	37.98±2.69 ^a	31.74±3.39 ^a	19.29±1.71 ^a	5.46±1.36 ^c
		14	37.75±3.31 ^a	32.36±3.49 ^a	19.43±1.47 ^a	4.38±2.11 ^{bc}
		21	37.23±0.91 ^a	32.13±1.95 ^a	18.19±1.41 ^a	2.33±1.16 ^a
		28	37.32±1.40 ^a	31.22±2.04 ^a	19.07±1.13 ^a	2.60±0.65 ^a
		35	37.50±1.35 ^a	31.26±2.33 ^a	18.62±1.61 ^a	2.78±1.22 ^a
		42	37.54±1.58 ^a	30.59±2.52 ^a	19.22±0.70 ^a	3.10±0.55 ^{ab}

¹⁾L*, degree of lightness (+100=white, 0=black).²⁾a*, degree of redness (+100=red, -80=green).³⁾b*, degree of yellowness (+70=yellow, -70=blue).⁴⁾ΔE*, total color difference $\left[(L^*_n - L^*_{*0})^2 + (a^*_n - a^*_{*0})^2 + (b^*_n - b^*_{*0})^2 \right]^{1/2}$.⁵⁾All values are mean±SD (n=5).⁶⁾Values with different superscript letters (^{a-c}) in the same column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

로 판단된다. 이상의 결과로부터 2가지 타입의 CIF 모두 일반적인 환경에서도 저장 및 사용이 가능한 색소 고정 안정성을 가진 센서임을 확인하였으며, 이후 돼지고기와 2가지 타입의 CIF를 각각 동봉하여 저장하면서 식품의 변질을 감지하여 가시적인 신호를 전달할 수 있는 지시계 필름 센서로 가능성을 확인하는 실험을 진행하였다.

3.2. 저장에 따른 돈육과 NHT-CIF와 HT-CIF의 형태학적 변화

돼지고기의 저장 기간에 따른 NHT-CIF와 HT-CIF의 경시적 변화를 카메라 촬영을 통해 관찰하였으며, 그 결과는 Fig.

1에 나타내었다. 실온($25\pm 2^\circ\text{C}$)에서 저장한 돼지고기는 저장 2일차부터 일부 갈변이 관찰되었으며, 6일차에는 육질이 전반적으로 갈변되고 이취도 발생하여 육안으로 완전히 부패 상태임을 확인할 수 있었다.

한편, 열처리하지 않은 NHT-CIF는 저장 전 짙은 적색을 띄었으나, 저장 2일차부터 점차 적색이 옅어지며 연한 분홍빛으로 바뀌는 경향을 보였으며, 이후 저장 4일차부터 가장자리에서부터 약간의 오렌지색으로 변화하기 시작하였다. 저장 6일차에는 전체적으로 오렌지색으로 변화하였다. 필름의 크기에도 변화가 있었는데, Table 2와 같이 저장 전 세로 길이방향은 2.02 ± 0.05 cm, 가로 넓이방향은 2.06 ± 0.04 cm였으나, 저장 2일차부

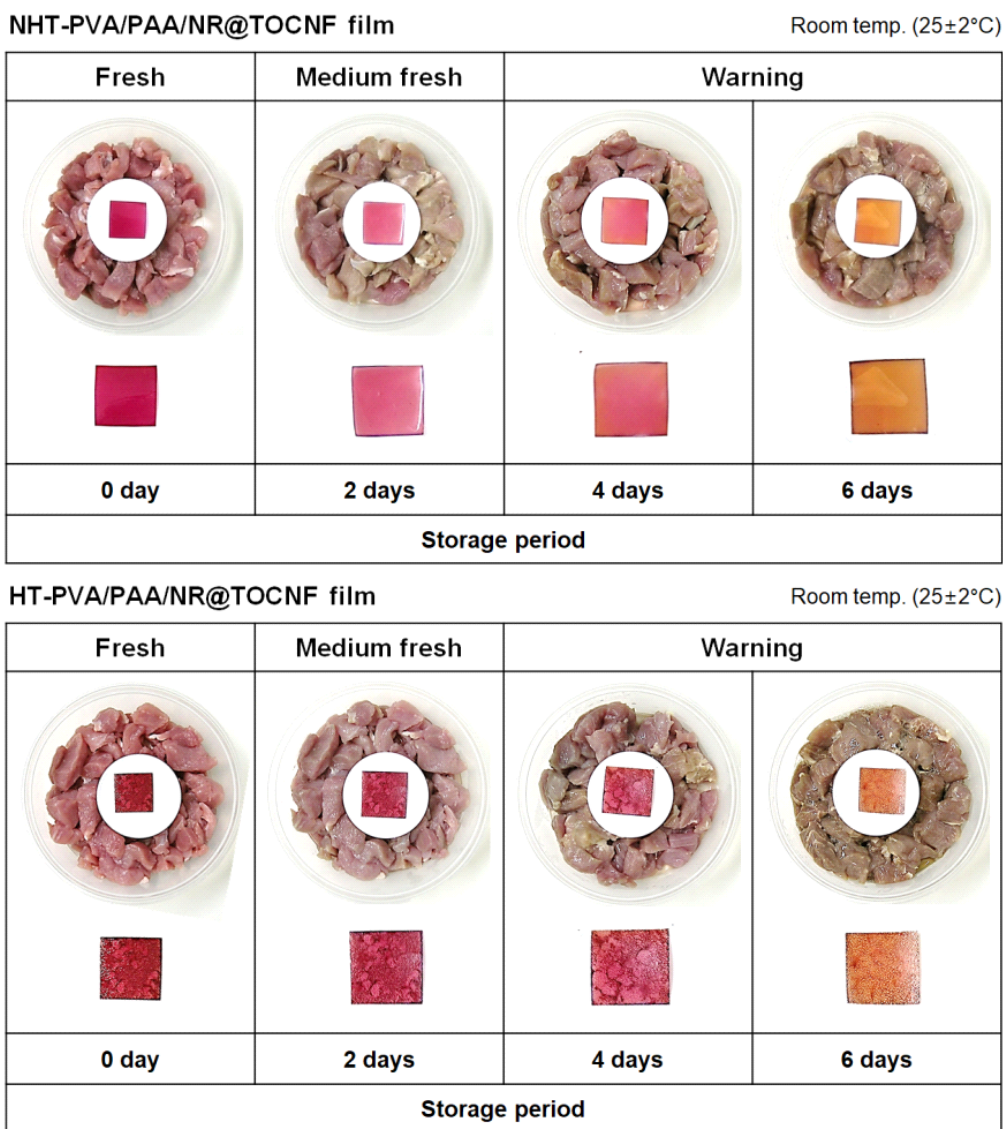


Fig. 1. Changes in the appearance of heat-treated (HT) and non-heat-treated (NHT) PVA/PAA/NR@TOCNF colorimetric indicator films (CIFs) during storage with pork at room temperature ($25\pm 2^\circ\text{C}$).

Table 2. Changes in dimensions of heat-treated (HT) and non-heat-treated (NHT) PVA/PAA/NR@TOCNF colorimetric indicator films (CIFs) during storage with pork at room temperature (25±2°C)

Storage period (days)	NHT-PVA/PAA/NR@TOCNF			HT-PVA/PAA/NR@TOCNF		
		Length (cm)	Width (cm)		Length (cm)	Width (cm)
0		2.02±0.05 ^{1)a2)}	2.06±0.04 ^a		2.05±0.05 ^a	2.10±0.05 ^a
2		2.40±0.07 ^b	2.45±0.01 ^b		2.47±0.00 ^c	2.40±0.03 ^b
4		2.49±0.03 ^b	2.54±0.00 ^c		2.37±0.04 ^b	2.44±0.15 ^b
6		2.48±0.05 ^b	2.53±0.03 ^c		2.48±0.02 ^c	2.52±0.03 ^b

¹⁾All values are mean±SD (n=3).²⁾Values with different superscript letters (^{a-c}) in the same column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

터 각각 세로 길이방향이 2.40±0.07 cm, 가로 넓이방향도 2.45±0.01 cm로 증가하였다. 최종 저장기간인 6일차에는 세로 길이 방향은 2.48±0.05 cm, 가로 넓이방향은 2.53±0.03 cm로 필름의 크기가 유의적으로 커지는 것으로 나타났다. 더불어 저장 기간이 경과하면서 일부 NHT-CIF는 가장자리 부분이 말리는 현상도 관찰되었다.

반면, 열처리를 한 HT-CIF 역시 저장 실험 전에는 짙은 적색을 띄고 있었으나, 저장 2일차부터 점점 적색이 없어지는 양상을 나타내었으며, 이후 저장 6일차에 전반부가 옐로우색으로 색상의 변화를 나타내었다. 필름의 크기 또한 NHT-CIF와 유사하게 저장 전 세로 길이방향은 2.05±0.05 cm, 가로 넓이방향은 2.10±0.05 cm였으나, 저장 2일차부터 세로 길이방향이 2.47±0.00 cm, 가로 넓이방향도 2.40±0.03 cm로 크기가 증가하였다. 최종 저장기간인 6일차에는 세로 길이방향은 2.48±0.02 cm, 가로 넓이방향은 2.52±0.03 cm로 나타났으며, NHT-CIF의 크기 변화와 유사한 결과였다. 하지만 열처리를 한 HT-CIF에서는 가장자리의 말림 현상은 나타나지 않았다(Table 2).

이상의 결과를 통해서 2종류의 CIF 모두 저장을 통해 크기가 증가하는 경향을 나타냈으며, 이는 필름을 구성하는 주요 성분들의 친수성, 흡습성, 팽윤성 특성에서 기인하는 것으로 판단된다. 본 연구에서 사용한 필름의 주요 성분 중 하나인 PVA는 친수성 고분자로 매우 우수한 흡습성을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며, 인체 조직과 유사한 강도를 가지고 있어 수분을 함유하는 하이드로 겔 형태로 많이 활용되고 있다. 또한 CNF도 친수성 표면 갖추고 있어 높은 물 흡수력을 보이며(Rana 등, 2021), PAA 역시 친수성 고분자로 많은 양의 수분을 흡수하는 수팽윤 고분자(swelling polymer)이며, 고흡수성 수지(super-absorbent polymer, SAP)로서 흡습제, 습윤제 등의 재료로 많이 활용되고

있다(Yeom 등, 2021). 이러한 수팽윤성 고분자는 흡수한 물을 배출하지 않는 보수능을 가지게 되는데, 물리적 구조 중에서 결정형(crystalline) 영역이 아닌 무정형(amorphous) 영역에서 물을 흡수하여 배출하지 않고 팽윤하면서 고분자의 체적을 증가시키는 특성을 가진다(Han 등, 1989). 따라서 수팽윤성 고분자를 함유하고 있는 PVA/PAA/NR@TOCNF 필름은 돼지고기의 저장 과정에 발생하는 포장 내의 수분을 흡수하며 팽윤하여 CIF 크기의 변화가 나타난 것으로 사료된다. 즉, CIF 필름은 저장기간 동안 팽윤하며 크기 증가가 관찰되었지만, 센서의 색 변화 반응에는 뚜렷한 영향을 주지 않았다. 특히, NHT-CIF와 HT-CIF가 2일차에 팽윤된 이후에도 센서의 색 변화 양상과 저장 기간에 따른 민감도 차이는 명확하게 나타났으며, 이는 수분이 흡수된 이후에도 지시계가 색소의 안정성과 센서 기능이 유지되었다는 것을 시사한다. 이는 필름의 물리적, 구조적 안정성이 확보되어 저장 중 수분에 의한 색소 용출이나 감도 저하가 나타나지 않은 것으로 판단된다.

3.3. 저장에 따른 NHT-CIF와 HT-CIF의 색도 변화

저장 환경 변화에 따른 변색 특성은 지시계 필름 센서의 활용 가능성을 판단하는데 매우 중요한 요소이다. 따라서 NHT-CIF와 HT-CIF를 이용해 돼지고기의 저장기간에 따른 기계적 색차를 측정하여 그 결과를 Table 3에 제시하였다. 먼저 NHT-CIF의 경우, 명도를 나타내는 L*은 저장 전 40.52±2.37에서 저장 2일차부터 51.46±4.94로 변화가 나타났으며, 저장 6일차에도 51.47±0.00으로 나타나 저장으로 인해 더 밝아지는 것으로 확인되었다. 적색도를 나타내는 a*은 저장 전에는 41.06±1.08에서 저장 기간이 길어질수록 점차 감소하는 것으로 나타났으며, 저장 6일차에는 25.85±0.00으로 나타나 저장 기간에 따라

Table 3. Changes in Hunter color values of heat-treated (HT) and non-heat-treated (NHT) PVA/PAA/NR@TOCNF colorimetric indicator films (CIFs) during storage with pork at room temperature (25±2°C)

Sample	Storage period (days)	Hunter color value			
		L* ¹⁾	a* ²⁾	b* ³⁾	ΔE ⁴⁾
WHT-PVA/PAA/NR@TOCNF	0	40.52±2.37 ^{5)a6)}	41.06±1.08 ^a	-5.05±1.63 ^a	-
	2	51.46±4.94 ^c	38.21±2.35 ^b	-4.01±0.78 ^b	10.22±2.85 ^a
	4	47.19±1.31 ^b	40.67±0.49 ^a	-1.68±0.77 ^c	8.52±0.35 ^a
	6	51.47±0.00 ^c	25.85±0.00 ^c	29.33±0.00 ^d	38.94±0.00 ^b
HT-PVA/PAA/NR@TOCNF	0	37.09±2.38 ^a	31.38±2.67 ^b	6.61±1.22 ^b	-
	2	36.38±2.60 ^a	33.50±3.54 ^b	3.66±0.42 ^a	4.98±1.10 ^a
	4	35.19±0.79 ^a	32.93±0.40 ^b	2.90±0.52 ^a	4.03±0.01 ^a
	6	46.74±0.00 ^b	25.99±0.00 ^a	23.10±0.00 ^c	19.72±0.00 ^b

¹⁾L*, degree of lightness (+100=white, 0=black).²⁾a*, degree of redness (+100=red, -80=green).³⁾b*, degree of yellowness (+70=yellow, -70=blue).⁴⁾ΔE*, total color difference $[(L^*_n - L^*_0)^2 + (a^*_n - a^*_0)^2 + (b^*_n - b^*_0)^2]^{1/2}$.⁵⁾All values are mean±SD (n=3).⁶⁾Values with different superscript letters (a-c) in the same column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

적색이 점차 없어지는 것으로 확인되었다. 반면 황색도를 나타내는 b*은 저장 전에는 -5.05±1.63에서 저장 기간이 길어질수록 점차 증가하였으며, 특히 저장 6일차에는 29.33±0.00으로 매우 높게 나타나 황색이 짙어지는 것으로 확인되었다. 색차 (total color difference) ΔE값은 저장 6일차에 38.94±0.00으로 나타났으며, 앞선 형태학적 결과와 비교해 볼 때 NHT-CIF의 변색을 육안으로도 명확히 인지될 수 있음을 시사한다.

한편, 열처리를 한 HT-CIF의 명도 L*는 저장 전 37.09±2.38에서 저장 4일차까지는 유의적으로 변화가 없었지만, 저장 6일차에 급격히 상승하여 46.74±0.00으로 나타났다. 적색도 a*도 저장 전에 31.38±2.67에서 저장 4일차까지는 유의적으로 변화가 나타나지 않았지만, 저장 6일차에는 25.99±0.00으로 감소하였다. 황색도 b*는 저장 전 6.61±1.22에서 저장 6일차에 23.10±0.00으로 매우 높게 증가하여 황색이 짙어지는 것으로 확인할 수 있었다. 색차 ΔE값은 저장 6일차에 19.72±0.00으로 나타났으며, 이상의 결과는 종합해 볼 때 형태학적 변화 결과와도 유사한 양상을 나타내었다.

이상의 연구 결과에서 NHT-CIF의 ΔE값은 2일차에 10.22±2.85, 4일차에 8.52±0.35, 6일차에 38.94±0.00으로 모두 차이가 많이 나는 정도에 속하여 객관적으로 색채의 변화를 육안으로 확인이 가능한 것으로 판단되었다. 특히 저장 2일차의 ΔE값이 다소 높게 나타난 것은 명도 중심의 색 변화가 크게 작용한 것으로 예상되었다. HT-CIF 또한 2일차에 4.98±1.10, 4일차에 4.03±0.01로 눈으로 충분히 감지할 수 있는 정도였으며, 저장 6일차에는 19.72±0.00으로 매우 큰 차이를 나타내어 육안으로도 변색을 확인할 수 있는 것으로 확인되었다. 이상의 결과는 두 종류의 CIF 모두 실질적으로 육류의 부패를 시각적으로 감지하고 경고할 수 있는 지시계 필름 센서로 기능할 수 있음을 시사한다. 이러한 색의 변화는 저장 중 육류에서 발생하는 휘발성 염기태 질소 화합물과 같은 부패 생성물에서 기인할 가능성이 높다. 특히, pH의 변화에 민감하게 반응하는 색소가 필름에 포함된 경우, 이러한 화학적 변화를 색상의 변화로 전파시켜 시각적으로 표현하는 기능을 수행할 수 있다(Heising 등, 2014). 따라서 본 연구에서 사용된 CIF의 변색 또한 단순한 외부 환경

에 의한 변화가 아니라, 실제 식육의 저장 중 발생하는 육류의 부패과정을 감지한 결과일 가능성이 높다고 판단하였다. 이에 따라, 저장 중 돼지고기의 품질 변화와 CIF의 색상 변화의 상관관계를 비교·분석함으로써, 지시계 필름 센서로서의 실질적 활용 가능성을 더욱 명확히 검토하고자 하였다.

3.4. 저장에 따른 돈육의 pH, TVB-N 및 TVC 변화

육류의 pH는 식육의 품질 특성과 밀접한 관계가 있는데, 도축한 직후 육류의 근육 내에 존재하는 아데노신삼인산(ATP), 글리코겐 등은 혐기성 해당과정을 거치면서 피루브산으로 분해된 뒤, 젖산 탈수소효소에 의해 젖산으로 전환된다. 축적된 젖산은 근육 내 pH를 일시적으로 5.5-5.8 수준으로 저하시킨다. 하지만 이후 저장 기간이 길어질수록 사후 단백질 분해로 인해 혐기성 물질이 증가하게 되면서 pH는 다시 증가한다(Kim 등, 2016; Kim 등, 2022b). 식품의약품안전처 식품공전 부패육 검사 판정 기준에 따르면, 포장육의 pH가 6.2-6.3이면 초기 부패로 의심된다고 규정하고 있으며, 포장육의 기준은 모든 육류에 적용된다(MFDS, 2022). 본 연구에서 사용한 CIF의 pH 지표인 neutral red는 산성인 pH 6-6.8 사이에서는 적색을

띄고, 중성인 pH 6.8-8 사이에서는 오렌지색, 알칼리성 pH 8 이상에서는 황색으로 변하는 특성을 가진다(Arregui 등, 2003). 본 연구에서는 pH의 변화에 대한 두 가지 타입의 CIF의 변색 정도를 비교하여 상관관계를 Table 4에 나타내었다. 그 결과, 신선한 돼지고기의 pH는 5.71 ± 0.29 의 약산성을 띄었으며, 이때 2가지 CIF 모두 짙은 적색을 나타내었다. NHT-CIF를 동봉한 돼지고기는 실온($25 \pm 2^\circ\text{C}$)에서 저장 2일차부터 pH는 조금씩 증가하면서 6.09 ± 0.10 의 수치를 나타내었고, NHT-CIF는 적색이 조금씩 옅어지면서 연한 분홍빛을 띠었고, 4일차에는 pH 6.21 ± 0.14 로 나타나 초기 부패 단계에 해당하였으며, NHT-CIF의 가장자리 부분도 오렌지색으로 변화하기 시작하였다. 저장 6일차에는 pH 6.68 ± 0.12 로 상승해 완전 부패 수준에 이르렀고, NHT-CIF는 전체적으로 명확한 시각적 색상 변화가 나타나 소비자가 쉽게 인지 가능한 수준의 오렌지색으로 변색되었다. 또한 열처리를 한 HT-CIF에서도 유사한 변화를 나타내었으며, 2가지 CIF 모두 pH 변화에 민감하게 반응하는 것을 확인할 수 있었다.

육류의 단백질은 저장기간이 증가함에 따라 분해되면서 혐기성을 가지는 암모니아 및 아민류로 분해되는데 이를 휘발성 염기태 질소 화합물(TVB-N)이라 한다. TVB-N은 육류의 신선도

Table 4. Changes in pH, total volatile basic nitrogen (TVB-N), total viable count (TVC) of heat-treated (HT) and non-heat-treated (NHT) PVA/PAA/NR@TOCNF colorimetric indicator films (CIFs) during storage with pork at room temperature ($25 \pm 2^\circ\text{C}$)

Sample		Storage period (days)	Analysis		
			pH	TVB-N (mg/100 g)	TVC (CFU/g)
WHT-PVA/PAA/NR@TOCNF		0	$5.71 \pm 0.29^{1)a2)}$	10.61 ± 3.54^a	ND ³⁾
		2	6.09 ± 0.10^b	16.80 ± 0.88^b	1.4×10^{6a}
		4	6.21 ± 0.14^b	36.23 ± 0.04^c	4.0×10^{6b}
		6	6.68 ± 0.13^c	84.84 ± 0.00^d	5.9×10^{6c}
HT-PVA/PAA/NR@TOCNF		0	5.71 ± 0.29^a	10.61 ± 3.54^a	ND
		2	6.04 ± 0.07^b	17.68 ± 0.05^a	1.4×10^{6a}
		4	6.28 ± 0.09^b	36.23 ± 0.04^b	3.5×10^{6b}
		6	6.68 ± 0.10^c	74.24 ± 0.15^c	4.7×10^{6c}

¹⁾All values are mean $\pm$ SD (n=3).

²⁾Values with different superscript letters (^{a-d}) in the same column are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

³⁾Not detected.

판정 기준 지표로 사용되는데, 식품의약품안전처 식품공전 부패육 검사 판정 기준에 따르면, 포장육의 TVB-N이 20 mg/100 g 이상이면 부패육으로 판정한다고 규정하고 있다(Arregui 등, 2003). 신선한 상태의 돼지고기의 TVB-N 함량은 10.61 ± 3.54 mg/100 g TVB-N 함량을 나타내었으며, 두 가지 CIF 모두 짙은 적색을 나타내었다. NHT-CIF를 동봉한 돼지고기는 실온($25 \pm 2^\circ\text{C}$)에서 저장 4일차부터 NHT-CIF를 동봉한 돼지고기는 TVB-N 함량이 36.24 ± 0.04 mg/100 g, HT-CIF를 동봉한 돼지고기는 36.24 ± 0.04 mg/100 g으로 상승해 초기 부패가 시작된 것으로 확인되었으며, 이때 두 가지 CIF 모두 붉은 색이 얼어지면서 연한 분홍빛을 띠었으며, 일부 가장자리가 오렌지색으로 변색되었다. 이후 저장 6일차에는 NHT-CIF를 동봉한 돼지고기는 TVB-N 함량이 84.84 ± 0.00 mg/100 g, HT-CIF를 동봉한 돼지고기는 TVB-N 함량이 74.24 ± 0.15 mg/100 g으로 완전 부패로 판단되었으며, 두 가지 CIF 모두 눈으로 확인이 가능한 수준의 오렌지색으로 변색되어 부패 감지가 가능했다(Table 4). 따라서 이상의 결과를 종합해볼 때 TVB-N 수치가 약 30 mg/100 g 이상이 되면 2가지 타입의 CIF 모두 이를 감지하여 가장자리부터 오렌지 빛으로 변색이 시작되었고, TVB-N 수치에 따라 부패를 감지할 수 있는 지시계 필름 센서로 적합할 것으로 기대되었다.

총 생균수 측정(TVC)은 어·육류의 선도 판정에 가장 대표적인 지표 중 하나로, 저장 시 육류의 생균수가 10^5 - 10^6 CFU/g 이면 초기 부패로 판단하고, 1.5×10^6 CFU/g 이상의 경우는 부패로 판단한다(Jin 등, 2005). 신선한 상태의 돼지고기에서는 TVC가 나타나지 않았으나, 저장 시 4일차부터 NHT-CIF를 동봉한 돼지고기에서 3.5×10^6 CFU/g, HT-CIF에서는 4.0×10^6 CFU/g으로 증가하여 부패한 것으로 나타났다. CIF의 색 변화는 TVC 상승과 함께 4일차부터 연한 분홍빛을 띠며 일부 가장자리가 오렌지색으로 변색이 관찰되었다. 저장 6일차에는 TVC가 더 증가하여 NHT-CIF에서는 4.7×10^6 CFU/g, HT-CIF에서는 5.9×10^6 CFU/g으로 나타났으며, 이때 두 가지 CIF 모두 눈으로 확인할 수 있는 수준의 오렌지색으로 변화하여 부패를 감지하는 것으로 확인되었다.

이상의 결과를 종합해 보면, 저장 2일차의 돼지고기에서는 육안상 일부 갈변이 관찰되었으나 pH, TVB-N, TVC 지표 모두 부패 기준을 초과하지 않았으며, CIF에서는 주로 L*의 변화가 뚜렷하게 관찰되었다. 반면, 저장 4일차부터 돼지고기의 pH, TVB-N, TVC 지표가 모두 초기 부패 단계에 도달하였으며, NHT-CIF와 HT-CIF 모두 필름 가장자리에서 명확한 오렌지빛 변색이 발생하여, 필름 센서가 부패와 관련된 지표인 pH, TVB-N, TVC 변화에 잘 반응하고 감지할 수 있는 것으로 판단되었다. 다만, CIF의 색 변화는 정밀한 부패 단계에 따른 구분에서는 다소 제한적이었으며, 향후에는 보다 민감하고 단계적인 변색 반응 구현을 위한 색소 시스템의 도입이 요구된다. 또

한 말림증상과 같은 물리적 변형이나 색소 고정 안정성 측면에서 열처리를 병행한 HT-CIF가 더 우수한 특성을 나타내어, 실용적 관점에서는 HT-CIF가 더 적합할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구는 열처리를 하지 않은 NHT-CIF와 열처리를 한 HT-CIF 모두 육질의 부패 지표인 pH의 변화와 휘발성 염기태질소 화합물 생성을 효과적으로 감지하고 소비자에게 부패 상태를 시각적으로 경고할 수 있는 스마트한 지시계 센서로서의 가능성을 제시한 기초 연구로서 의의가 있다.

4. 요약

본 연구에서는 NR을 염료로 사용하여, 안전하고 자연 친화적인 CNF 기반으로 제작한 PVA/PAA/NR@TOCNF 필름을 열처리를 하지 않은 형태(NHT)와 열처리를 한 형태(HT)로 제조하여 비색 지시계 필름(colorimetric indicator film, CIF)으로 적용이 가능한지 식품 변질에 대한 탐색능력을 평가하였다. 먼저, 2가지 타입의 CIF의 색소 고정 안정성을 확인하기 위해 두 종류의 CIF를 실온($25 \pm 2^\circ\text{C}$)에서 형광등 조명(약 366 Lux) 조건하에 6주간 보관하면서 색차를 측정하여 색의 변화 여부를 관찰하였다. 그 결과, 2가지 CIF 모두 온도, 빛, 산소 등의 외부 환경 요인과는 무관하게 색소 고정이 안정적인 것으로 확인되었다. 이후 실제 식품 변질 탐색 능력을 확인하기 위해, 각각의 CIF를 돼지고기 시료와 동봉하여 밀폐용기에 넣고 실온에서 6일간 저장하였다. 이 과정에서 돼지고기의 형태학적 변화뿐만 아니라 육류의 부패지표인 pH, TVB-N, TVC 변화를 측정하였으며, 동시에 동봉한 2가지 타입의 CIF의 형태학적 변화와 색차를 관찰하였다. 그 결과, 초기에 신선한 상태의 돼지고기에서는 NHT-CIF와 HT-CIF 모두 짙은 적색을 나타내었으나, 저장 기간이 경과함에 따라 돼지고기의 부패가 진행되고 pH, TVB-N, TVC가 상승함에 따라 NHT-CIF와 HT-CIF는 가장자리부터 오렌지색으로 변색되었으며, 저장 6일차에 완전 부패가 되면서 두 가지 CIF 모두 전체가 오렌지색으로 변화하였다. 이상의 결과를 종합하면, NHT-CIF와 HT-CIF는 대표적인 육류의 부패 지표인 pH 및 TVB-N의 변화에 민감하게 잘 반응하였으며, 특히 HT-CIF는 색소 고정 안정성과 물리적 안정성 면에서 더 우수한 특성을 나타냈다. 따라서 PVA/PAA/NR@TOCNF를 기반으로 한 NHT-CIF와 HT-CIF가 육류 저장 중 발생하는 식품 부패를 직관적으로 감지할 수 있는 스마트한 지능형 식품 포장 센서로 활용 가능성이 높을 것으로 판단된다.

Funding

None.

Acknowledgements

None.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflicts of interest.

Author contributions

Conceptualization: Park HJ, Cho YJ. Methodology: Park HJ. Formal analysis: Park HJ. Validation: Park BD, Cho YJ. Writing - original draft: Park HJ. Writing - review & editing: Park BD, Cho YJ.

Ethics approval

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

ORCID

Hye-Jin Park (First author)

<https://orcid.org/0000-0001-5682-6539>

Byung-Dae Park

<https://orcid.org/0000-0002-9802-7855>

Young-Je Cho (Corresponding author)

<https://orcid.org/0000-0002-2365-6294>

References

- Arregui FJ, Latasa I, Matias IR, Claus RO. An optical fiber pH sensor based on the electrostatic self-assembly method. Paper presented at SENSORS, 2003 IEEE, Oct 22-24, Toronto, Canada. p 107-110 (2003)
- Drago E, Campardelli R, Pettinato M, Perego P. Innovations in smart packaging concepts for food: An extensive review. *Foods*, 9, 1628 (2020)
- Ezati P, Bang YJ, Rhim JW. Preparation of a shikonin-based pH-sensitive color indicator for monitoring the freshness of fish and pork. *Food Chem*, 337, 127995 (2021)
- Han YG, Kim YH, Min KS. Water swellable polymers. *Polym (Korea)*, 13, 14-24 (1989)
- Heising JK, Dekker M, Bartels PV, Van Boekel MAJS. Monitoring the quality of perishable foods: opportunities for intelligent packaging. *Crit Rev Food Sci nutr*, 54, 645-654 (2014)
- Jin SK, Kim IS, Hah KH, Hur SJ, Park KH, Lyou HJ, Bae DS. Changes of qualities in vacuum packed fermented pork using a Korean traditional seasoning during storage. *J Anim Sci Technol*, 47, 39-48 (2005)
- Johansson C, Clegg F. Hydrophobically modified poly (vinyl alcohol) and bentonite nanocomposites thereof: Barrier, mechanical, and aesthetic properties. *J Appl Polym Sci*, 132, 41737 (2015)
- Khanjanzadeh H, Park BD, Pirayesh H. Intelligent pH- and ammonia-sensitive indicator films using neutral red immobilized onto cellulose nanofibrils. *Carbohydr Polym*, 296, 119910 (2022)
- Kim HJ, Charoensri K, Ko JA, Park HJ. Effects of layered double hydroxides on poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) films for green food packaging applications. *Prog Org Coat*, 163, 106634. (2022a)
- Kim JM, Lee H, Hyun JH, Park JS, Kim YS. Freshness monitoring of raw salmon filet using a colorimetric sensor that is sensitive to volatile nitrogen compounds. *J Sens Sci Technol*, 29, 93-99 (2020)
- Kim SG. Effect of aging methods and time on microbiological safety and physicochemical properties of pork and beef. MS Thesis, Jeju National University, Jeju Island, Korea, p 1-145 (2022b)
- Kim YM, Choi JW, Lee MK, Kim CR, Jung JH, Park JH, Kim KBWR, Ahn DH, Hong CW, Lee JW, Choi JH, Jang MK, Nam TJ. Changes in physicochemical indicators in mackerel (*Scomber japonicus*) muscle according to refrigerated storage duration. *Korean J Fish Aquat Sci*, 49, 737-742 (2016)
- KFDA. Korean food code. Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea, p 222-223 (2012)
- Kuswandi B, Jayus, Restyana A, Abdullah A, Heng LY, Ahmad M. A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film. *Food Control*, 25, 184-189 (2012)
- Lee TS, Lee SG, Song KH. Natural fiber reinforced biocomposites and biodegradation. *Fash Inf Technol*, 7, 10-21 (2010)
- Lee YH, Lee JY, Jo HM, Kim SH, Kim CH. Development of a cellulose-based freshness sensor I: Filter paper and dye concentration effective for the color expression of pH-sensitive dye. *J Korea TAPPI*, 52, 110-116 (2020)
- Li C, Sun J, Yun D, Wang Z, Tang C, Liu J. A new method to prepare color-changeable smart packaging films based on the cooked purple sweet potato. *Food Hydrocolloids*, 137, 108397 (2023)
- MFDS. Korea food code. In: Chapter 8. General Testing Method. Available from: https://www.foodsafetykorea.go.kr/foodcode/01_03.jsp?idx=11055. Accessed Sep. 30, 2024.
- Mohammadalinejad S, Almasi H, Moradi M. Immobilization of *Echium amoenum* anthocyanins into bacterial cellulose film: A novel colorimetric pH indicator for freshness/spoilage monitoring of shrimp. *Food Control*, 113, 107169 (2020)
- Nam J, Kwak HW, Jin HJ. Improved barrier properties of alkylated graphene oxides/poly (vinyl alcohol) composite films crosslinked with dialdehyde cellulose nanocrystals. *Polym (Korea)*, 45, 783-792 (2021)
- O'Brien WJ, Groh CL, Boenke KM. One-dimensional color order system for dental shade guides. *Dent Mater*, 5,

371-374 (1989)

- Park JH, Yu H, Chung YJ. A study on the changing properties of iron oxides in black glazes using Raman microscope: Focused on black glazes excavated in Shinan shipwreck. *J Conserv Sci*, 35, 117-129 (2019)
- Rana AK, Gupta VK, Saini AK, Voicu SI, Abdellattifaand MH, Thakur VK. Water desalination using nanocelluloses/ cellulose derivatives based membranes for sustainable future. *Desalination*, 520, 115359 (2021)
- Shahi N, Lee E, Min B, Kim DJ. Rice husk-derived cellulose nanofibers: A potential sensor for water-soluble gases. *Sensors*, 21, 4415 (2021)
- Song M, Yu H, Gu J, Ye S, Zhou Y. Chemical cross-linked polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystal composite films with high structural stability by spraying Fenton reagent as initiator. *Int J Biol Macromol*, 113, 171-178 (2018)
- Spagnol C, Fragal EH, Witt MA, Follmann HD, Silva R, Rubira AF. Mechanically improved polyvinyl alcohol-composite films using modified cellulose nanowhiskers as nano-reinforcement. *Carbohydr Polym*, 191, 25-34 (2018)
- Yeom S, Jung S, Oh E. Antibacterial characteristics of PVA/PAA hydrogel film using cefotaxime. *J Environ Health Sci*, 47, 55-63 (2021)
- Zhai X, Wang X, Zhang J, Yang Z, Sun Y, Li Z, Huang X, Holmes M, Gong Y, Povey M, Shi J, Zou X. Extruded low density polyethylene-curcumin film: A hydrophobic ammonia sensor for intelligent food packaging. *Food Packag Shelf Life*, 26, 100595 (2020)
- Zhu H, Li J, Cheng JH. Designing cellulose nanofibrils/ carbon dots intelligent label with colorimetric and fluorescent dual responsiveness for real-time monitoring of food freshness. *Int J Biol Macromol*, 271, 132642 (2024)
- Zuang V. The neutral red release assay: A review. *Altern Lab Anim*, 29, 575-599 (2001)