

## 생강 껍질 유래 아연 도핑 탄소점을 함유한 카라기난 필름의 비교 연구

정윤<sup>1</sup> · 안효진<sup>1</sup> · 김준태<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>경희대학교 식품영양학과

<sup>2</sup>바이오나노컴포지트 연구 센터

### Comparative Study on Carrageenan-Based Films Incorporating Zinc-Doped Carbon Dots Derived from Ginger Peel

Yoon Jeong<sup>1</sup>, Hyo Jin An<sup>1</sup>, and Jun Tae Kim<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Food and Nutrition, Kyung Hee University, 26, Kyunghedae-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 02447 Republic of Korea

<sup>2</sup>BioNanocomposite Research Center, Kyung Hee University, 26, Kyunghedae-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 02447 Republic of Korea

**Abstract** In this study, zinc-doped carbon dots (Zn-GPCDs) were synthesized using a hydrothermal synthesis method with ginger peel waste and applied to a carrageenan-based active packaging film. FT-IR spectroscopic analysis revealed that the Zn-GPCDs exhibited characteristic surface functional groups, including specific Zn-O coordination bonds. The effects of zinc doping on the structural and functional performance of the composite film were compared and analyzed. Due to zinc doping, the free radical scavenging ability of Zn-GPCDs was slightly reduced compared to non-doped GPCDs. However, it acted as an important functional trigger for antimicrobial efficacy. Zn-GPCDs exhibited significant antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus* ( $20.92 \pm 0.99$  mm) and *Salmonella enterica* ( $21.60 \pm 1.04$  mm), effectively overcoming the functional limitations of non-doped GPCDs. The carrageenan/Zn-GPCDs composite film exhibited stable mechanical properties, maintaining a tensile strength of  $16.36 \pm 2.00$  MPa and an elongation at break of  $12.40 \pm 3.79\%$ . In addition, the composite film showed excellent UV-blocking properties at wavelengths below 400 nm and achieved an ABTS radical scavenging ability of approximately 88% through a synergistic effect that enhanced antioxidant activity. These results suggest the potential for Zn-GPCDs-containing carrageenan films to be utilized as sustainable active packaging materials with antioxidant, antibacterial, and UV-blocking functions.

**Keywords** Upcycling, Ginger peel, Carbon dots, Zinc doped, Active packaging

### 서론

최근 플라스틱 폐기물에 의한 환경 오염 문제가 심화됨에 따라 포장 산업계에서는 기존 석유계 플라스틱을 대체하기 위한 생분해성 고분자 기반 포장재 개발 연구가 가속화되고 있다<sup>1-3)</sup>. 다양한 천연 고분자 중 적조류 유래 황함유 다당류인 카라기난은 탁월한 필름 형성 능력과 가시광선 영역에서의 높은 투명성 및 우수한 산소 차단성을 보유하고 있어 차세대 친환경 포장 소재로서 높은 잠재력을 가지고 있다<sup>4-6)</sup>. 하지만 카라기난 필름은 자외선 차단 능력이

미비할 뿐만 아니라, 식품의 산화 및 미생물 부패를 억제할 수 있는 항균 및 항산화 활성이 부족하여 활성 포장(active packaging) 소재로 단독 사용에는 한계가 있다<sup>4,7)</sup>. 이러한 물리·화학적 한계를 보완하기 위해 나노 크기의 기능성 필러를 고분자 매트릭스에 도입하는 나노복합화 전략이 주목받고 있으며, 이를 통해 카라기난 기반 필름의 기능성을 향상시키려는 다양한 시도가 이루어지고 있다<sup>8,9)</sup>. 특히, 농업 및 식품 가공 부산물을 활용하여 탄소점(carbon dots, CDs)을 합성하는 기술은 자원 업사이클링을 통한 제로 웨이스트(zero-waste) 전략의 일환으로 높은 경제적·환경적 가치를 지니며, 차세대 친환경 활성 포장재 개발에 유망한 접근법으로 평가된다<sup>10,11)</sup>.

생강은 진저롤(gingerol), 쇼가올(shogaol) 등 풍부한 생리 활성 물질을 함유하고 있어 식품·의약·화장품 등 다양한 산

\*Corresponding Author: Jun Tae Kim  
Department of Food and Nutrition, Kyung Hee University, Seoul 02447, Republic of Korea  
Tel: +82-2-961-9408  
E-mail: jtkim92@khu.ac.kr

업 분야에서 활용되고 있으나<sup>12)</sup>, 가공 과정에서 발생하는 생강 껍질은 주요 부산물로, 기계식 박피 기준 원물 중량의 약 3~8%에 달하며 대부분 폐기되고 있다<sup>13)</sup>. 생강 껍질을 수열 합성법(hydrothermal carbonization)으로 처리하여 얻은 생강 껍질 유래 탄소점(ginger peel-derived carbon dots, GPCDs)은 10 nm 이하의 나노 크기를 가지며, 표면에 -OH, -COOH, 및 -NH<sub>2</sub> 등 다양한 친수성 작용기를 풍부하게 보유하고 있어 친수성 고분자 매트릭스와 우수한 상호작용을 형성할 수 있으며, 자외선 차단 기능과 항산화 활성을 부여할 수 있는 소재로 보고되고 있다<sup>14,15)</sup>. 또한 탄소점은 표면 작용기를 통해 세균 세포막과 상호작용하여 자체적인 항균 활성을 나타내는 것으로 알려져 있으나, 전구체 종류 및 표면 특성에 따라 그람양성균 또는 그람음성균 중 특정 균종에 대해 선택적으로 작용하는 경향이 있어 광범위한 항균 효과를 발휘하는 데 한계가 있다고 보고되고 있다<sup>16)</sup>. 이러한 GPCDs의 항균 활성 한계를 극복하기 위한 전략으로 금속 이온 도핑이 효과적인 대안으로 제시되고 있다. 그중 아연(zinc)은 식품 안전성이 확보된 필수 미량 원소로서, 세균의 세포막 투과성을 변화시키고 세포 내 활성산소종(reactive oxygen species, ROS) 생성을 유도함으로써 탄소점 고유의 항균 활성을 더욱 강화할 수 있을 것으로 기대된다<sup>17,18)</sup>. 따라서 아연 도핑 생강 껍질 유래 탄소점(zinc-doped ginger peel-derived carbon dots, Zn-GPCDs)은 GPCDs의 구조적·기능적 특성을 유지하면서 아연 도핑을 통해 그람양성균과 그람음성균을 포함한 광범위한 세균에 대한 항균 활성을 부여한 다기능성 나노필러로, 카라기난 기반 활성 포장 시스템에서 GPCDs의 기능적 한계를 보완할 수 있는 소재로 기대된다<sup>16-18)</sup>.

이에 본 연구에서는 식품 가공 과정에서 발생하는 생강 껍질을 고부가가치 소재로 전환하는 업사이클링 전략을 기반으로, 수열 합성법을 통해 GPCDs 및 Zn-GPCDs를 제조하고 이를 카라기난 매트릭스에 도입한 카라기난 기반 복합 필름을 제조하였다. 제조된 탄소점 및 복합 필름의 표면 작용기와 화학적 구조를 분석하여 나노 필러의 성공적인 도입을 입증하고, 아연 도핑이 필름의 기계적 물성, 광학적 차단성, 그리고 항균 및 항산화 활성에 미치는 영향을 체계적으로 평가하였다. 궁극적으로 본 연구를 통해 GPCDs 및 Zn-GPCDs 함유 카라기난 필름의 구조적 특성과 기능적 특성을 비교 평가하고, 생강 껍질 유래 금속 도핑 탄소점이 지속 가능한 활성 포장 소재로서 지닌 잠재력을 검토하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험 재료

본 실험에서 사용된 생강은 국내 온라인 유통망(Coupage

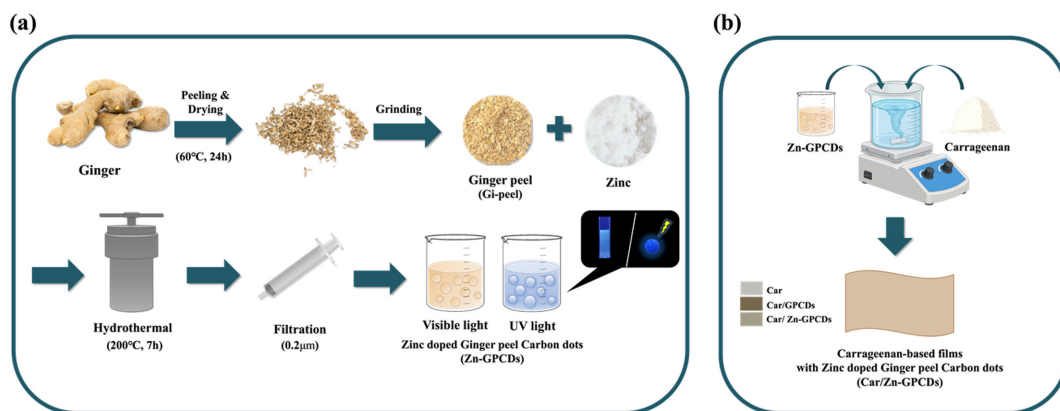
Corp., Seoul, Korea)을 통해 시판 제품을 구입하여 사용하였다. 카라기난(HE-A type, 1.5% 수용액, 75°C에서 50 cp 점도)은 (주)한국카라긴(Seoul, Korea)에서 구입하였고, 글리세롤(순도 ≥99.0%)은 대정화금(주)(Siheung, Korea)에서 구입하여 사용하였다. ZnO 나노입자(평균 입경 20-30 nm)와 2,2'-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS; 순도 ≥98%)는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다. 실험 균주인 *Staphylococcus aureus* (ATCC 23235) 및 *Salmonella enterica* (ATCC 15313)는 한국생명공학연구원 생물자원센터(KCTC, Seoul, Korea)로부터 분양받아 사용하였다.

### 2. Gi-peel 제조 및 탄소점(GPCDs, Zn-GPCDs) 합성

생강으로부터 분리하여 얻은 생강 껍질을 60°C 온도에서 24시간 동안 건조한 후, 분쇄 과정을 거쳐 미세 분말 형태의 전구체를 준비하였다. 실험 시료는 처리 조건 및 아연 도핑 여부에 따라 Gi-peel, 생강 껍질 유래 탄소점인 GPCDs, 그리고 아연이 도핑된 Zn-GPCDs의 세 가지 군으로 구분하여 제조하였다. 대조군인 Gi-peel은 생강 껍질 분말 2 g을 증류수 50 mL에 혼합한 후, 나노 물질의 수열 합성 시간과 동일한 조건인 7시간 동안 상온에서 교반하여 준비하였다. GPCDs는 생강 껍질 분말 2 g과 증류수 50 mL의 혼합액을 테플론 라이너가 장착된 스테인리스 오토클레이브에 넣고 200°C에서 7시간 동안 열수 합성하여 제조하였다. Zn-GPCDs의 경우, 동일한 생강 껍질 혼합액에 ZnO 0.1 g을 첨가한 후 GPCDs와 동일한 조건에서 열수 합성을 실시하였다. 모든 시료는 반응 종료 후 상온까지 자연 냉각한 뒤, 0.2 μm 시린지 필터로 여과하여 불순물을 제거한 최종 액상 시료(Gi-peel, GPCDs, 및 Zn-GPCDs)를 확보하였다. 생강 껍질로부터 Zn-GPCDs를 얻기 위한 전체 수열 합성 및 정제 과정은 Fig. 1(a)에 모식도로 제시하였다.

### 3. 카라기난 기반 복합 필름의 제조

카라기난 기반 복합 필름은 용매 캐스팅법을 이용하여 제조하였다. 증류수 200 mL에 가소제로 글리세롤 1.2 g과 카라기난 4 g을 첨가하고 1시간 동안 교반하여 완전히 용해시켰다. 용액을 55°C까지 냉각한 다음, 대조군(Car)에는 아무것도 첨가하지 않고, 앞서 제조한 각 액상 시료(GPCDs, Zn-GPCDs)를 카라기난 중량 대비 5 wt%의 고형분 함량이 되도록 계산하여 첨가하고 20분간 균질하게 혼합하였다. 이후 제조된 혼합액을 Teflon 코팅된 유리 플레이트 위에 일정하게 캐스팅한 후, 25°C에서 48시간 동안 건조하여 탄소점이 함유된 카라기난 기반 복합 필름(Car, Car/GPCDs, 및 Car/Zn-GPCDs)을 최종적으로 제조하였다. Zn-GPCDs를 포함한 카라기난 기반 복합 필름의 제조 공정은 Fig. 1(b)에 모식도로 제시하였다.



**Fig. 1.** Schematic illustration of (a) preparation of zinc-doped ginger peel-derived carbon dots (Zn-GPCDs) using a hydrothermal method and (b) preparation of carrageenan-based composite films incorporated with GPCDs and Zn-GPCDs.

#### 4. 액상 시료 및 복합 필름의 표면 작용기 분석

제조된 액상 시료 및 카라기난 기반 복합 필름의 표면 작용기 분석은 FT-IR spectrometer (FT-IR 4x, JASCO Spectroscopy, Tokyo, Japan)를 사용하여 수행하였다. 시료의 스펙트럼은  $4,000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  범위에서 투과율을 측정하였으며, 모든 분석은 주사 횟수 32회, 분해능  $4\text{ cm}^{-1}$  조건에서 진행하였다.

#### 5. Gi-peel, GPCDs, 및 Zn-GPCDs 항균 효과 분석

Gi-peel, GPCDs, 및 Zn-GPCDs 액상 시료의 항균 활성은 평판 확산법(agar well diffusion method)<sup>19,20</sup>을 이용하여 *S. aureus*와 *S. enterica*에 대해 평가하였다. 먼저  $10^6$  CFU/mL 농도로 조절된 각 균액을 고체 한천 배지에 균일하게 도말한 후, 직경 8 mm의 well을 형성하였다. 각 well에는 Gi-peel 원액과 9 mg/mL 농도의 GPCDs 및 Zn-GPCDs 용액을 각각 150 µL씩 주입하였다. 이후 37°C에서 *S. aureus*는 18시간, *S. enterica*는 12시간 동안 배양하였으며, 형성된 저해존 직경을 측정하여 항균 활성을 비교하였다.

#### 6. Gi-peel, GPCDs, Zn-GPCDs 및 복합 필름의 항산화 효과

액상 시료 및 카라기난 기반 복합 필름의 항산화 효능은 ABTS 양이온 라디칼 소거 활성 측정법을 사용하여 평가하였다. 먼저 7 mM ABTS와 2.45 mM potassium persulfate를 혼합한 후, 암소에서 16-24시간 동안 방치하여 ABTS 라디칼을 생성시켰다. 생성된 라디칼 용액은 실험 직전 734 nm에서 대조구의 흡광도 값이  $0.70 \pm 0.02$ 가 되도록 증류수로 희석하여 사용하였다. 액상 탄소점의 분석을 위해, 96-well plate에 농도별 용액(0.1, 1, 2.5, 5, 7.5, 10, 및 20 µg/mL) 20 µL와 희석된 ABTS 용액 180 µL를 각각 분주하여 혼합한 후, 암소에서 2분간 반응시킨 후 734 nm에

서 흡광도를 측정하였다. 복합 필름의 경우, 일정 크기로 절단된 시료(50 mg, 약  $2 \times 2\text{ cm}^2$ )를 코니칼 튜브에 넣고 희석된 ABTS 용액 10 mL를 가하였다. 이후 암소 조건의 shaking incubator에서 30분간 반응시킨 후 상등액의 흡광도를 734 nm에서 측정하였다. 라디칼 소거 활성(%)은 다음 식에 따라 산출하였다.

$$\text{Radical scavenging rate (\%)} = \left( \frac{A_c - A_s}{A_c} \right) \times 100$$

여기서  $A_c$ 는 대조구의 흡광도,  $A_s$ 는 시료의 흡광도를 의미한다.

#### 7. 기계적 물성 분석

카라기난 기반 복합 필름의 인장강도(tensile strength)와 연신율(elongation at break)은 ASTM D882-88 표준 규격에 따라 Universal Testing Machine (Z010, Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany)을 사용하여 측정하였다. 시편은 ASTM 규격에 준하여 절단하였으며, 그립 간격은 5 cm, 크로스헤드 속도는 50 mm/min으로 설정하였다. 각 시료에 대해 최소 3회 반복 측정하여 평균값과 표준편차를 산출하였다.

#### 8. 복합 필름의 광학적 특성 및 색도 분석

제조된 카라기난 기반 복합 필름의 표면 색도( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ )는 색차계(Chroma meter, CR-400, Konica Minolta, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. 필름의 총 색차( $\Delta E$ )는 대조구 Car 필름과 GPCDs 및 Zn-GPCDs 필름 간의 색도 차이를 이용하여 다음 식으로 계산하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

여기서  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  및  $\Delta b^*$ 는 Car 필름과 각 필름 시료 간

의 색도 값 차이를 나타낸다.

한편, 필름의 자외선 차단 특성과 투명도는 UV-vis spectrophotometer(Optizen POP Series, Mecasys, Seoul, Korea)를 사용하여 200-800 nm 파장 범위에서 측정하였다. 특히 280 nm ( $T_{280}$ ) 및 660 nm ( $T_{660}$ )에서의 광투과율을 측정하여 자외선 차단 능력과 가시광선 투명도를 평가하였다.

### 9. 통계처리

액상 시료 및 카라기난 기반 복합 필름의 모든 품질 특성은 3회 반복 측정하였으며, 결과는 평균 ± 표준편차로 나타내었다. 실험 데이터의 통계적 유의성 분석은 SPSS-24 (IBM-SPSS, NY, USA) 및 Design-Expert (Stat-Ease, Inc., USA) 소프트웨어를 사용하여 수행하였다. 각 실험구 간 평균값의 차이에 대한 유의성 검정은 일원배치 분산분석(one-way ANOVA)을 실시한 후, Duncan의 다중범위검정(Duncan's multiple range test)을 통해 95% 신뢰수준( $p < 0.05$ )에서 통계적 유의성을 검정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. Gi-peel, GPCDs 및 Zn-GPCDs 용액 특성 분석

#### 1.1. 표면 작용기 분석

생강 껍질로부터 탄소점이 형성되고 아연 도핑이 이루어짐에 따른 표면 구조 변화를 FT-IR 스펙트럼으로 분석한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. GPCDs, Zn-GPCDs의 3,239  $cm^{-1}$  및 3,254  $cm^{-1}$ 의 부근에서 관찰된 넓은 흡수 띠는 수산기(-OH) 작용기의 존재를 의미하며, 2,946  $cm^{-1}$  및 2,961  $cm^{-1}$ 의 피크는 메틸기( $CH_3$ ) 및 메틸렌기( $CH_2$ )의 C-H 신축 진동에 대응하였다. 1,584  $cm^{-1}$  및 1,581  $cm^{-1}$ 의 부근의 피크는 방향족 C=C 신축 진동 또는 카르복실레이트(COO-)의 비대칭 신축 진동에, 1,375  $cm^{-1}$ ~1,394  $cm^{-1}$ 와 1,034  $cm^{-1}$ ~1,046  $cm^{-1}$  영역의 피크는 각각 C-H 굽힘 진동 및 C-N 신축 진동과 C-O 신축 진동에 대응한다<sup>21)</sup>. 원재료인 Gi-

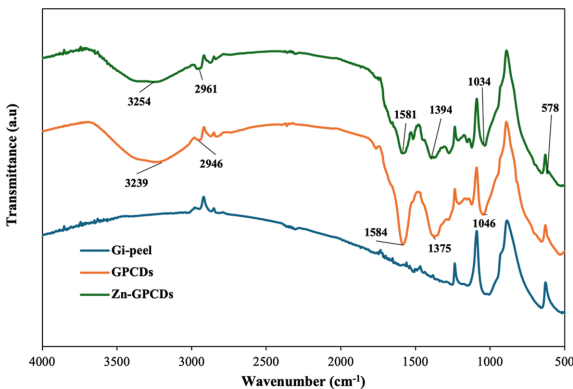


Fig. 2. FT-IR spectra of Gi-peel, GPCDs, and Zn-GPCDs.

peel에 비해 GPCDs 및 Zn-GPCDs로 변환됨에 따라 주요 작용기 피크의 위치와 흡수의 강도 변화가 나타났으며, 이는 수열 합성 과정에서 다양한 기능기를 가진 나노 탄소점이 성공적으로 합성되었음을 의미한다. 특히 Zn-GPCDs의 경우 GPCDs에서 나타나지 않았던 578  $cm^{-1}$  부근에 특이적 피크가 확인되었는데, 이는 Zn-O 결합에 해당하는 것으로 아연 이온이 탄소점 골격 내에 성공적으로 도입되었음을 입증한다<sup>22)</sup>.

#### 1.2. 항산화 활성 평가

Gi-peel, GPCDs, 및 Zn-GPCDs의 농도(0.1~20  $\mu g/mL$ )에 따른 ABTS 라디칼 소거 활성을 나타낸 결과는 Fig. 3에 제시하였다. 모든 시료에서 농도 증가에 따라 라디칼 소거 활성이 증가하는 농도 의존적 경향을 보였다. 대조군인 Gi-peel는 전 농도 구간에서 매우 낮은 항산화 활성을 나타낸 반면, GPCDs와 Zn-GPCDs는 유의적으로 높은 소거 활성을 보여 탄소점 합성에 의해 항산화 능력이 크게 향상되었음을 확인하였다. 탄소점의 ABTS 라디칼 소거 메커니즘은 표면의 -OH 및 -COOH 등 산소 풍부 작용기가 ABTS 양이온 라디칼에 수소 원자 또는 전자를 공여하여 안정한 비라디칼 형태로 환원시키는 수소 원자 이동(HAT) 및 단일 전자 이전(SET) 경로와,  $sp^2$  탄소 코어의  $\pi$  전자계를 통한 전자 저장 메커니즘에 관련되는 것으로 알려져 있다<sup>23)</sup>. 최고 농도인 20  $\mu g/mL$ 에서 Gi-peel의 소거 활성은 2.93%에 불과한 반면, GPCDs와 Zn-GPCDs는 각각 36.73%, 31.24%로 유의적인( $p < 0.05$ ) 우수한 소거 활성을 나타냈다. Zn 도핑에 따라 GPCDs 대비 소거 활성은 소폭 감소하는 경향을 보였는데, 이는  $Zn^{2+}$  이온이 탄소점 표면 작용기와 Zn-O 배위결합을 형성하여 ABTS 라디칼 소거에 기여하는 작용기 접근성이 일부 감소하였을 가능성이 있다<sup>22)</sup>. 그러나 두 탄소점 모두 원재료인 Gi-peel에 비해 현저히 우수한 항산화 특성을 나타내어 기능성 필러로서의 적용 가능성이 확인되었다.

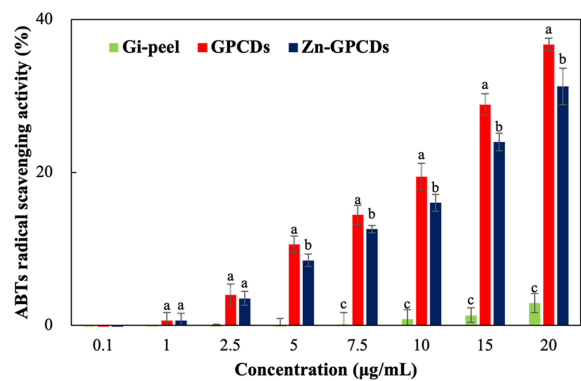
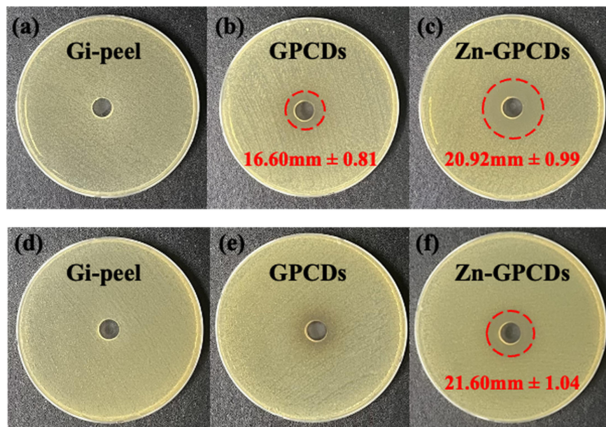


Fig. 3. ABTS radical scavenging activity of Gi-peel, GPCDs, and Zn-GPCDs at various concentrations (0.1~20  $\mu g/mL$ ).

### 1.3. 항균 활성 평가

*Staphylococcus aureus* (그램양성균)과 *Salmonella enterica* (그램음성균)에 대한 항균 활성은 Fig. 4에 나타내었다. Gi-peel은 두 균주에서 모두 항균 저해존이 관찰되지 않아 유의적인 항균 활성을 보이지 않았다. GPCDs는 *S. enterica*에 대해서는 저해존이 형성되지 않았으나, *S. aureus*에서는  $16.60 \pm 0.81$  mm 저해환 직경을 보여 제한적인 항균 활성을 나타냈다. 이러한 탄소점의 항균 작용은 입자가 박테리아 세포 표면에 흡착되어 ROS를 유도하고, 수산화 라디칼 및 단일항 산소 생성을 통해 세포벽의 지질과 단백질을 산화적으로 손상시켜 세포 용해를 유발하는 기전에 관련되는 것으로 보고된다<sup>16)</sup>. 반면, Zn-GPCDs는 두 균주 모두에서 뚜렷한 저해존을 형성하며 우수한 항균 성능을 나타냈다. 저해환의 직경은 *S. aureus*에서  $20.92 \pm 0.99$  mm, *S. enterica*에서  $21.60 \pm 1.04$  mm로 측정되어 그람양성 및 그람음성 균주 모두에 대해 효과적인 억제 능력을 보유하고 있음을 확인하였다. Zn-GPCDs의 향상된 항균 성능은 탄소점의 ROS 유도 기전과 도핑된 아연으로부터 방출된  $Zn^{2+}$  이온의 시너지 효과와 관련되는 것으로 판단되며,  $Zn^{2+}$  이온은 박테리아의 세포질 내부 구성 성분과 상호작용하여 추가적인 ROS 생성을 촉진하고 세포막 손상이 가속화한다<sup>24)</sup>. 따라서 아연 도핑은 탄소점의 항균 범위를 확대하고, 항균 성능을 효과적으로 증진시키는 중요한 요인으로 판단된다.



**Fig. 4.** Antimicrobial activity of (a,d) Gi-peel, (b,e) GPCDs, and (c,f) Zn-GPCDs against (a-c) *Staphylococcus aureus* and (d-f) *Salmonella enterica*.

## 2. Car, Car/GPCDs, 및 Car/Zn-GPCDs 복합 필름 특성

### 2.1. 두께 및 기계적 물성 평가

카라기난 기반 복합 필름의 두께(Thickness)와 인장강도(TS) 및 연신율(EB) 측정 결과는 Table 1에 제시하였다. 모든 필름의 두께는 0.06~0.07 mm의 범위로 나타나 전반적으로 균일한 두께를 유지하였다. Car 필름과 Car/Zn-GPCDs 필름의 두께는 각각 0.06 mm로 유의적인 차이가 없었으나, Car/GPCDs 필름은 0.07 mm로 소폭 증가하는 경향을 보였다. 인장강도는 14.89~16.82 MPa 범위에서 측정되었다. Car/GPCDs 필름의 인장강도는 14.89 MPa로 대조구 Car 필름 대비 다소 감소하였는데, 이는 비도핑된 GPCDs가 고분자 사슬 사이에서 가소제와 유사한 역할을 수행하여 사슬 이동성을 증가시켰을 가능성이 있다<sup>25)</sup>. 반면, Zn이 도핑된 Car/Zn-GPCDs 필름은 16.36 MPa로 Car 필름과 통계적으로 유사한 수준을 유지하였다.  $Zn^{2+}$  이온이 카라기난의 황산기와 이온성 교차결합을 형성하여 필름의 구조적 결합력을 강화한 것으로 판단된다<sup>26)</sup>. 필름의 유연성을 나타내는 연신율은 10.97~15.51% 범위를 보였으며, Car/GPCDs 필름에서 15.51%로 최대치를 나타내었다. Car/Zn-GPCDs 필름은 12.40%로 Car 필름 대비 소폭 증가하였으나 통계적 유의성은 없었다. 이는 Zn-GPCDs의 표면의 -OH 및 -COOH 기가 가소화 효과를 유도하여 연신율을 약간 향상시킨 결과로 해석된다<sup>26)</sup>.

### 2.2. 표면 작용기 및 상호작용 분석

복합 필름의 화학적 구조와 분자 간 상호작용은 FT-IR 스펙트럼을 통해 평가하였으며, 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 모든 필름에서  $3,336\sim 3,338\text{ cm}^{-1}$  부근의 넓은 흡수 대역이 관찰되었으며, 이는 O-H 및 N-H 신축 진동에 해당한다. 카라기난의 특성 피크인 황산기( $1,215\text{ cm}^{-1}$ )와 글리코시드 결합( $1,064\text{ cm}^{-1}$ ) 피크가 모든 필름에서 명확히 관찰되어 필러 첨가 후에도 카라기난 고분자 골격 구조가 안정적으로 유지됨을 확인하였다. 한편 O-H 신축 진동 피크는 Car 필름에서  $3,338\text{ cm}^{-1}$ , Car/GPCDs 필름에서  $3,337\text{ cm}^{-1}$ , Car/Zn-GPCDs 필름에서  $3,336\text{ cm}^{-1}$ 로 낮은 파수 영역으로 이동하였다. 이러한 파수 이동은 탄소점 표면의 친수성 작용기와 카라기난 사슬 간 분자 상호작용의 가능성을 시사하며, 탄소점이 카라기난 매트릭스 내에 균일하게 도입되었음을 간접적으로 지지한다<sup>27)</sup>. 또한, 황산기(-S=O) 피크가

**Table 1.** Thickness, tensile strength (TS), and elongation at break (EB) of Car, Car/GPCDs, and Car/Zn-GPCDs films (mean  $\pm$  SD, n = 3)

Films	Thickness (mm)	TS (MPa)	EB (%)
Car	$0.06 \pm 0.01^{a,*}$	$16.82 \pm 2.06^a$	$10.97 \pm 2.31^b$
Car/GPCDs	$0.07 \pm 0.00^b$	$14.89 \pm 1.55^b$	$15.51 \pm 2.67^a$
Car/Zn-GPCDs	$0.06 \pm 0.00^a$	$16.36 \pm 2.00^{ab}$	$12.40 \pm 3.79^b$

\*Different letters in the same column indicate a significant difference at  $p < 0.05$  by Duncan's multiple range test.

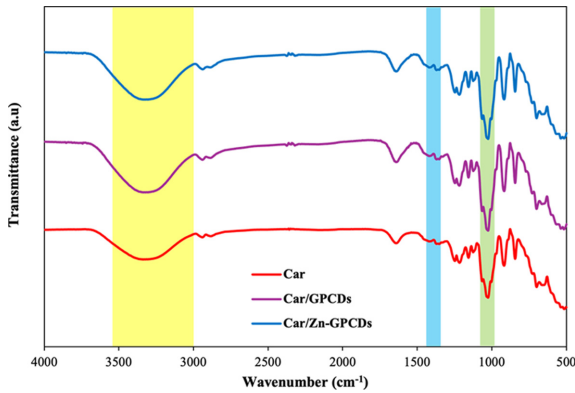


Fig. 5. FT-IR spectra of Car, Car/GPCDs, and Car/Zn-GPCDs films.

1,215  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 소폭의 파수 이동을 나타내었으며, 이는 탄소점 필러와 카라기난 매트릭스 간 분자 상호작용의 가능성을 보여준다<sup>28</sup>). 종합적으로 볼 때, 생강 껍질 유래 탄소점은 카라기난 매트릭스 내에 분자 상호작용을 매개로 균일하게 분산 및 도입되었음을 확인할 수 있었다.

### 2.3. 광학적 차단 성능 및 색도

카라기난 기반 복합 필름의 광학적 특성과 색도 분석 결과는 Table 2 및 Fig. 6에 제시하였다. Car 필름은 자외선 및 가시광선 영역 전반에서 높은 광투과도를 보여 우수한 투명성을 나타냈으나, 자외선 차단 능력은 매우 낮았다. 반면 카라기난 매트릭스에 GPCDs와 Zn-GPCDs를 도입함에 따라 200-400 nm 자외선 영역에서 필름의 광차단 특성이 현저히 향상되었다. 특히 Car/GPCDs 필름의  $T_{280}$  값은  $2.71 \pm 0.47\%$ 로 가장 낮은 투과도를 보여 가장 우수한 자외선 차단 효과를 나타냈으며, Car/Zn-GPCDs 필름 역시  $T_{280}$ 가  $8.13 \pm 0.39\%$ 로 대조구 대비 우수한 UV 차단 성능을 보였다. 이러한 개선은 탄소점 내부  $sp^2$  탄소 코어의  $\pi-\pi^*$  전이 및 표면 작용기의  $n-\pi^*$  전이에 따른 자외선 광자의 효과적인 흡수와, 나노입자에 의한 빛 산란 증가가 복합적으로 작용했기 때문으로 판단된다. 특히 탄소점의  $\pi$ -공액 구조는 특정 파장의 자외선 에너지를 흡수하여 기저상태에서 들뜬상태로 전이됨으로써 식품의 산화적 손상을 일으키는 자외선의 투과를 효과적으로 차단하는 역할을 수행한다<sup>29</sup>).

색도 분석 결과, 탄소점 첨가에 따라 명도( $L^*$ )는 감소하

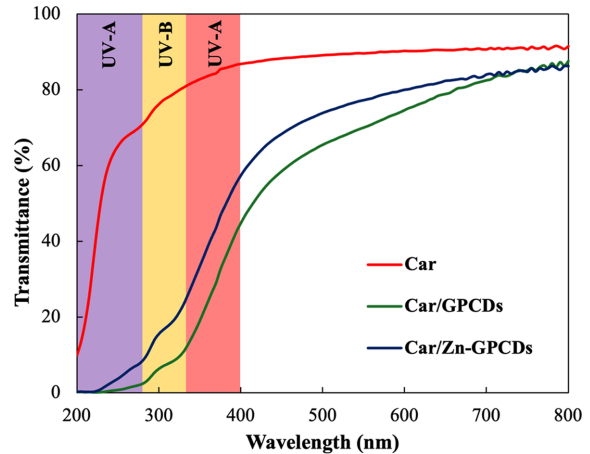


Fig. 6. UV-vis transmittance spectra of Car, Car/GPCDs, and Car/Zn-GPCDs films.



Fig. 7. Photographs of Car, Car/GPCDs, and Car/Zn-GPCDs films.

고 황색도( $b^*$ )는 증가하는 경향을 보였다. Car/GPCDs 필름의  $L^*$  값이  $70.90 \pm 0.53$ 로 가장 낮아 가장 어두운 색조를 띠었으며,  $b^*$  값은  $9.79 \pm 0.14$ 로 가장 크게 증가하였다. Car/Zn-GPCDs 필름은  $L^*$  값이  $76.84 \pm 0.50$ 로 Car/GPCDs 필름보다 높아 상대적으로 밝은 특성을 보이며,  $a^*$ 와  $b^*$  값의 변화를 통해 부드러운 황색 톤을 형성함을 확인하였다. 이에 따라 Car 필름과의 전체 색차( $\Delta E$ )는 Car/GPCDs 필름에서  $21.90 \pm 0.33$ 로 가장 높았고, Car/Zn-GPCDs 필름에서  $16.34 \pm 0.41$ 로 그 뒤를 이었다. 시각적으로도 Fig. 7에서 확인되었듯이 Car 필름은 무색 투명한 외관을 유지하는 반면, Car/GPCDs 필름은 진한 갈색을 띠며, Car/Zn-GPCDs 필름은 상대적으로 밝고 부드러운 황색 톤을 나타내어 색도 분석 결과와 일치하였다.

결론적으로 Zn-GPCDs를 도입한 카라기난 복합 필름은 단파장 자외선을 효과적으로 차단함과 동시에, 비도핑

Table 2. Color parameters ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), total color difference ( $\Delta E$ ), and light transmittance ( $T_{280}$ ,  $T_{660}$ ) of Car, Car/GPCDs, and Car/Zn-GPCDs films (mean  $\pm$  SD,  $n = 3$ )

Films	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$	$T_{280}$	$T_{660}$
Car	$88.10 \pm 0.06^{a,*}$	$2.00 \pm 0.12^b$	$-3.65 \pm 0.21^c$	$0.00 \pm 0.00^d$	$67.35 \pm 3.49^a$	$89.41 \pm 0.99^a$
Car/GPCDs	$70.90 \pm 0.53^c$	$3.63 \pm 0.06^a$	$9.79 \pm 0.14^a$	$21.90 \pm 0.33^a$	$2.71 \pm 0.47^b$	$78.42 \pm 1.94^b$
Car/Zn-GPCDs	$76.84 \pm 0.50^b$	$1.37 \pm 0.27^c$	$8.16 \pm 0.07^b$	$16.34 \pm 0.41^b$	$8.13 \pm 0.39^b$	$80.81 \pm 2.45^b$

\*Different letters in the same column indicate a significant difference at  $p < 0.05$  by Duncan's multiple range test.

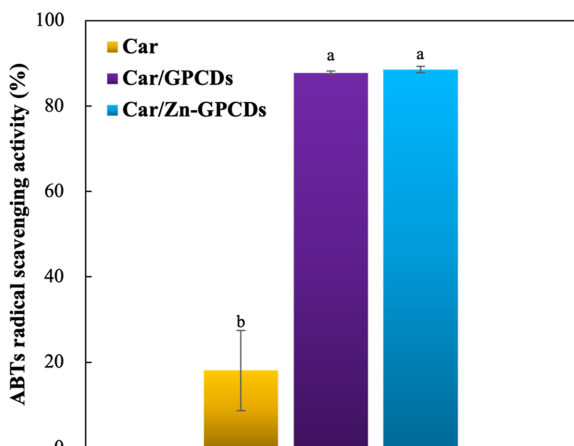


Fig. 8. ABTS radical scavenging activity of Car, Car/GPCDs, and Car/Zn-GPCDs films.

GPCDs 필름에 비해 명도 저하 및 과도한 불투명성을 완화하여 식품 보호를 위한 광차단 성능과 내부 시인성 확보라는 두 가지 요구를 동시에 충족시켰다. 이는 아연 도핑 탄소점이 기존 유기 나노필러의 광학적 한계를 보완하여 차세대 다기능성 활성 포장 시스템 구축에 기여할 수 있음을 입증한다<sup>30)</sup>.

#### 2.4. 복합 필름의 항산화 활성

복합 필름의 ABTS 라디칼 소거 활성 결과는 Fig. 8에 나타내었다. Car 필름은 18.10 ± 9.37%의 낮은 소거 활성을 보여 카라기난 단독 필름의 항산화 능력이 제한적임을 확인하였다. 반면, Car/GPCDs 필름과 Car/Zn-GPCDs 필름은 각각 87.81 ± 0.44% 및 88.59 ± 0.73%의 매우 높은 소거 활성을 나타내어 대조구 대비 항산화 능력이 비약적으로 향상되었다. 액상 시료 대비 더욱 우수한 소거능은 5 wt% GPCDs와 Zn-GPCDs가 카라기난 매트릭스 내에서 균일 분산되어 라디칼 접촉면적이 상대적으로 증가한 결과로 판단된다. 두 복합 필름 간에는 통계적으로 유의한 차이가 관찰되지 않았으며( $p > 0.05$ ), 이는 필름 매트릭스 내 고농도 분산 상태에서 탄소점 표면의 풍부한 전자 공여 작용기(-OH 및 -COOH)가 Zn-O 배위결합에 의한 작용기 밀도 차이를 상쇄하며 라디칼을 효과적으로 중화시켰을 가능성이 있기 때문으로 판단된다<sup>23)</sup>.

### 요약

본 연구는 농업 부산물인 생강 껍질을 수열 합성법으로 자원화하여 생강껍질 유래 탄소점(GPCDs) 및 아연 도핑 탄소점(Zn-GPCDs)을 제조하고 이를 카라기난 기반 복합 필름에 기능성 강화 인자로 적용하여 특성을 평가하였다. 제조된 GPCDs와 Zn-GPCDs는 풍부한 표면 작용기를 보유

하고 있었으며, 특히 Zn-GPCDs 내 Zn-O 결합에 해당하는 피크가 확인되어 아연 이온이 탄소점 골격 내에 안정적으로 도입되었음을 입증하였다. 항산화 활성 분석 결과, 두 탄소점은 원재료인 생강 껍질 대비 유의적으로 향상된 ABTS 라디칼 소거능을 나타냈고, 항균 활성 측면에서는 Zn 도핑의 효과가 뚜렷하게 나타나 Zn-GPCDs가 *Staphylococcus aureus*와 *Salmonella enterica*에 대해 우수한 저해 활성을 보였다. 이러한 탄소점을 도입한 카라기난 기반 복합 필름은 두께와 기계적 물성이 대조구와 유사한 수준으로 유지되는 동시에 자외선 차단 성능과 항산화 활성이 크게 향상되어 약 88% 수준의 라디칼 소거능을 확보하였다. 특히 Zn-GPCDs 함유 필름은 GPCDs 함유 필름에서 나타난 명도 저하와 불투명성 증가를 유의적으로 개선하여, 우수한 UV 차단 효율과 내부 시인성 확보라는 상충되는 요구 조건을 동시에 충족하였다. 또한 나노 탄소점과 카라기난 매트릭스 간 분자 상호작용을 통해 필름의 기계적 안정성을 유지하면서도 유연성을 향상시키는 시너지 효과가 관찰되었다. 본 연구의 결과는 생강 껍질 유래 Zn-GPCDs는 친환경 다기능적인 나노 첨가제로서의 잠재력을 가지며, 개발된 카라기난 복합 필름이 식품 포장의 산화 및 미생물 억제를 위한 활성 포장 소재로서의 가능성을 제시한다.

### 감사의 글

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(RS-2022-NR068166).

### 참고문헌

1. Ncube, L.K., Ude, A.U., Ogunmuyiwa, E.N., Zulkifli, R. and Beas, I.N. 2020. Environmental impact of food packaging materials: A review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acid based materials. *Materials* 13(21): 4994.
2. Liu, Y., Ahmed, S., Sameen, D.E., Wang, Y., Liu, R., Dai, J., Li, S., and Qin, W. 2021. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. *Trends Food Sci. Technol.* 112: 532-546.
3. Perera, K.Y., Jaiswal, A.K. and Jaiswal, S. 2023. Biopolymer-based sustainable food packaging materials: Challenges, solutions, and applications. *Foods* 12(12): 2422.
4. Riahi, Z., Khan, A., Lee, J.H., Rhim, J.-W., Shin, G.H., and Kim, J.T. 2025. Zero-waste development of sustainable carrageenan-based active packaging films by utilizing hydrothermally synthesized carbon dots and byproduct hydrochar. *Food Packag. Shelf Life* 52: 101665.
5. Cheng, C., Chen, S., Su, J., Zhu, M., Zhou, M., Chen, T. and Han, Y. 2022. Recent advances in carrageenan-based films for food packaging applications. *Front. Nutr.* 9: 1004588.
6. Dhilipkumar, T., Sadeq, A.M., Karuppusamy, P., Thiagarajan,

- S., Shyamalagowri, K., Oun, A.A. et al. 2025. Exploring recent advances in carrageenan-based films for sustainable food packaging applications. *Eur. Food Res. Technol.* 251(13): 3151-3173.
7. Cheng, C., Chen, S., Su, J., Zhu, M., Zhou, M., Chen, T. and Han, Y. 2024. Bioionic liquid-assisted transparent sodium alginate-κ-carrageenan-lignin composite films with excellent ultraviolet shielding, antioxidant, and antibacterial properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 12(10): 4314-4327.
  8. Riahi, Z., Khan, A., Hong, S.J., Rhim, J.-W., Shin, G.H., and Kim, J.T. 2025. Innovative dual-ligand approach for designing Zn-MOFs nanostructures for carrageenan-based active and intelligent packaging of fresh-cut fruits. *Food Chem.* 492: 145360.
  9. Manzoor, A., Khan, T., Lone, A.H., Haque, A., Banat, F. and Bano, S. 2025. Bioactive alginate and carrageenan nanocomposite packaging: A review of recent insights on fabrication techniques, applications and environmental concerns. *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* 12: 101011.
  10. Jayakumar, A., Radoor, S., Shin, G.H., and Kim, J.T. 2024. Lemon peel-based fluorescent carbon quantum dots as a functional filler in polyvinyl alcohol-based films for active packaging applications. *Ind. Crops Prod.* 209: 117968.
  11. Liu, Y., Cui, Y., Zhang, H., Sun, Y., Zhao, Y. and Chen, G. 2023. Turning food waste into value-added carbon dots for sustainable food packaging application: A review. *Trends Food Sci. Technol.* 137: 177-192.
  12. Shaukat, M.N., Nazir, A. and Fallico, B. 2023. Ginger bioactives: A comprehensive review of health benefits and potential food applications. *Antioxidants* 12(11): 2015.
  13. Holker, C.R., Kumar, K., Singh, L. and Sharanagat, V.S. 2019. Design, development and statistical optimization of ginger peeling machine. *CIGR J.* 21(3): 157-166.
  14. Raypah, M.E., Jamlos, M.F., Nugroho, A., Ahmad, H.F., Kozin, M. and Balakrishnan, V. 2025. One-step hydrothermal process of carbon dots derived from lemon and ginger juice: Synthesis and characterizations. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 100(9): 2601-2615.
  15. Bhavikatti, S.K., Zainuddin, S.L.A., Ramli, R.B., Nadaf, S.J., Dandge, P.B., Khalate, M. and Karobari, M.I. 2024. Green-synthesized carbon dots from ginger: Multifunctional agents against oral pathogens with biocompatibility in human gingival fibroblast cells. *Curr. Plant Biol.* 40: 100392.
  16. Dong, X., Liang, W., Meziani, M.J. and Sun, Y.P. 2020. Carbon dots as potent antimicrobial agents. *Theranostics* 10(2): 671-686.
  17. Ashraf, A., Ullah, H., Shah, A., Niazi, M.B.K., Nazir, A., Iqbal, S. et al. 2022. Zinc-doped carbon dots as effective blue-light-activated antibacterial agent. *J. Colloid Interface Sci.* 618: 70-82.
  18. Khan, S., Alam, F., Azam, A., Ahmad, J., Khan, A.U. and Khan, M. 2020. Antimicrobial activity and mechanisms of carbon quantum dot decorated modified zinc oxide nanoparticles against oral pathogenic bacteria. *Mater. Sci. Eng. C* 116: 111204.
  19. Li, Y., Zhang, R., Wang, X., Liu, Y., Chen, H. and Li, B. 2024. Carrageenan-based functional films hybridized with carbon dots and anthocyanins from rose petals for smart food packaging applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 238: 124193.
  20. Balouiri, M., Sadiki, M. and Ibsouda, S.K. 2016. Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. *J. Pharm. Anal.* 6(2): 71-79.
  21. Li, H., Wang, R., Zhang, Z., Xu, G., Zhang, Y. and Liu, Y. 2022. Chitosan/gelatin-based multifunctional film integrated with green tea carbon dots to extend the shelf life of pork. *Food Packag. Shelf Life* 33: 100886.
  22. Jaishi, D.R., Ojha, I., Bhattarai, G., Baraili, R., Pathak, I., Ojha, D.R., Shrestha, D.K. and Sharma, K.R. 2024. Plant-mediated synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles using *Alnus nepalensis* D. Don for biological applications. *Heliyon* 10(21): e39255.
  23. Ji, Z., Sheardy, A., Zeng, Z., Zhang, W., Chevva, H., Allado, K., Yin, Z. and Wei, J. 2019. Tuning the functional groups on carbon nanodots and antioxidant studies. *Molecules* 24(1): 152.
  24. Agarwal, H., Nakara, A. and Shanmugam, V.K. 2022. A comprehensive review on zinc oxide nanoparticle production and the associated antibacterial mechanisms and therapeutic potential. *J. Biochem. Nanotechnol.* 23(3): 145-169.
  25. Kanmani, P. and Rhim, J.-W. 2014. Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. *Food Sci. Biotechnol.* 23(3): 1083-1089.
  26. Khan, A., Riahi, Z., Kim, J.T. and Rhim, J.W. 2024. Carrageenan-based multifunctional packaging films containing Zn-carbon dots/anthocyanin derived from Kohlrabi peel for monitoring quality and extending the shelf life of shrimps. *Food Chemistry* 432: 137215.
  27. Riahi, Z., Khan, A., Rhim, J.-W., Shin, G.H., and Kim, J.T. 2024. Carrageenan-based active and intelligent packaging films integrated with anthocyanin and TiO<sub>2</sub>-doped carbon dots derived from sweet potato peels. *Int. J. Biol. Macromol.* 259(2): 129371.
  28. El-Houssiny, A.S., Ward, A.A., Mostafa, D.M., Abd-El-Messieh, S.L., Abdel-Nour, K.N. and Darwish, M.M. 2016. Drug-polymer interaction between glucosamine sulfate and alginate nanoparticles: FTIR, DSC and dielectric spectroscopy studies. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 7(2): 025014.
  29. Khan, A., Riahi, Z., Kim, J.T. and Rhim, J.W. 2024. Carboxymethyl cellulose/gelatin film incorporated with eggplant peel waste-derived carbon dots for active fruit packaging applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 271(2): 132715.
  30. Riahi, Z., Khan, A., Ebrahimi, M., Rhim, J.-W., Shin, G.H. and Kim, J.T. 2025. Exploring sustainable carbon dots as UV-blocking agents for food preservation. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 24(1): e70192.