

과일 숙성 에틸렌가스 지시계 기술개발 현황

신동운 · 이승주*

동국대학교 식품생명공학과

Ethylene Gas Indicator for Monitoring Climacteric Fruit Ripening

Dong Un Shin and Seung Ju Lee*

Department of Food Science and Biotechnology, Dongguk University-Seoul

Abstract Recently, intelligent packaging of foods has been increasingly developed in response to the growing interest of consumers in checking food quality. Indicators, an important element in intelligent packaging, change color to detect specific substances or indicate food quality changes. Gas indicators can be built into food packaging to detect volatile substances that are released when food quality changes. Ethylene gas is produced as climacteric fruits ripen. Climacteric fruit ripening results from a rapid increase in ethylene production and respiration. In the case of packaged fruits, the ethylene gas concentration in the headspace is closely related to the ripeness of each fruit variety. If an ethylene gas indicator that can be used in fruit packaging is available, the consumer will be able to eat the fruit at the optimal time. In this paper, the characteristics and pros and cons of the ethylene gas indicators developed so far were analyzed by reviewing various types of indicators such as metal reduction-based indicator, fluorescence-based indicator, pH indicator-based indicator, and liposome-based indicator.

Keywords Indicator, Ethylene gas, Intelligent packaging, Fruit ripening

서 론

시대가 변화하면서 생활양식 또한 변화하였다. 과거와 비교하였을 때 대가족에서 핵가족화를 많이 이루고 있으며 소비자들의 소득이 증가 및 노령 인구의 증가 등으로 소비자는 보다 구매가 편리하고, 안전하며 높은 품질의 식품을 선호하게 되었다. 이러한 소비자들의 구매 성향의 변화는 식품의 유통, 저장, 판매를 위한 포장 기술의 발전과 성장을 도모하였다. 스마트 식품포장 시장성장에 따라 식품의 품질 유지를 통해 저장성 및 안정성을 향상시키는 활성형 포장(active packaging)과 시간에 따라 온도, pH, 미생물 성장 등에 식품의 품질이 변화하는 양상을 모니터링하여 시점에 따른 식품의 정보를 제공해주는 지능형 포장(intelligent packaging)으로 발전하였다. 이 중 지능형 포장에서 주된 분야는 지시계(indicator) 활용 기술로서 색 변화의 원리를

기반으로 소비자로 하여금 육안으로 제품의 품질 변화를 확인 가능케 할 수 있다¹⁾. 지시계에는 시간온도이력 지시계(time-temperature integrator, TTI)와 직접 식품 품질변화 휘발성지표물질을 감지하는 가스 지시계가 있는데 후자의 경우 에틸렌가스 지시계²⁾, 이산화탄소 지시계³⁾, 산소 지시계⁴⁾, 아민 지시계⁵⁾ 등이 알려져 있다. 최근 TTI가 가스 지시계의 기능을 대변하여 활용될 수 있다는 연구가 보고된 바 있다⁶⁾.

과일 숙성 지시계(ripening indicator)란 과일이 숙성함에 따라 색 변화와 같이 육안으로 식별 가능한 변화를 나타냄으로써 과일의 숙성 정도를 지시하는 지시계를 의미한다⁷⁾. 과일의 숙성 지표물질로 구아바, 포도 등에서 나오는 아세트산, 주석산 같은 유기산을 측정하는 pH 지시약의 색변화를 활용한 지시계와 배에서 발생하는 aromas에 반응하는 Ripe Sense® (Ripesense, Auckland, New Zealand)가 상용화 된 바 있다^{7,8)}. 가장 유력한 과일 숙성 지표물질인 에틸렌가스를 측정할 수 있는 지시계가 알려져 있다²⁾. TTI가 과일 숙성 지시계로 활용된 바도 있다. Oh et al.⁶⁾은 키위의 후숙과정(post-ripening)에서 키위 경도의 변화와 에틸렌 가스 발생이 모두 동일한 온도의존성을 가져 TTI로서도 키

*Corresponding Author: Seung Ju Lee
Department of Food Science and Biotechnology, Dongguk University-Seoul, Goyang-si 10326, Republic of Korea
Tel: +82-031-961-5139
E-mail: Lseungju@dongguk.edu

위 속성을 나타낼 수 있는 가능성을 보고하였다.

에틸렌가스는 농작물로부터 발생하는 호르몬으로 무색, 무취의 화학가스이다. 농작물 중 숙성기간에 호흡이 일시적으로 급격하게 증가하는 후숙과일(climacteric fruit)은 에틸렌가스에 대한 민감도가 높으며 후숙 시 호흡이 증가하는 과정에서 에틸렌가스의 방출량도 증가한다. 과일 후숙의 특징으로 일단 후숙과 동시에 생성되어 방출된 에틸렌가스가 다시 후숙 활성화시키는 일종의 재순환과정이 일어난다⁹⁾. 에틸렌가스에 의하여 농작물의 호흡이 증가하며, 이를 통해 후숙과 함께 화학적, 물리적 특성이 변화한다. 하지만 에틸렌가스의 제어가 진행되지 않는다면, 농작물의 과도한 후숙으로 인하여 식품의 품질이 떨어지게 되고 상품성을 잃게 된다. 특히 토마토나 바나나와 같은 외관상에서 후숙 정도를 판단할 수 있는 과일과, 키위와 같은 후숙 진행 정도를 판단하기 어려운 경우도 있다(Table 1). 후숙을 통해 속성이 덜 된 키위를 섭취할 경우 다량의 펙틴질로 인해 과육이 너무 단단하고 섬유질이 질기며 신맛이 매우 강하고 향과 단맛이 적어 기호성이 떨어진다. 따라서 현재 식품 유통과정 중 긴 운송, 저장시간을 필요로 할 경우에는 식품의 품질을 유지하기 위하여 에틸렌가스의 제어가 필수적이다^{10,11)}. 이와 관련하여 에틸렌가스 흡수제를 제작하여, 에틸렌가스를 제거하는 방법도 적용되고 있다¹²⁾. 그러나 상기 방법은 에틸렌가스를 제거하여, 농작물의 호흡이 진행되지 못해 식품의 최적 품질을 얻어내기 어려운 단점이 존재한다.

기존에 에틸렌가스를 감지하지 기술에는 gas chromatography, preconcentrator 에틸렌가스 센서, photoacoustic spectroscopy 등이 존재한다^{10,13,14)}. 그러나 이러한 기술은 경제적인 면에서 비용도 크고, 즉시 편리한 활용이 어려운 단점이 존재한다. 따라서 손쉽게 에틸렌가스의 농도를 감지할 수 있는 지시계가 필요한 실정이다. 에틸렌가스 지시계를 개발하면 다양한 농가 및 유통과정에서 기존의 방법 보다 경제적이고 편리하게 적용할 수 있다. 하지만 아직까지 에틸렌가스 지시계는 소수의 연구만 진행되었다.

현재까지 과일 숙성을 나타내기 위해 적용된 에틸렌가스 지시계는 다음과 같다. 몰리브덴(Mo) 활용 지시계^{15,16)}, 팔라듐(Pd) 촉매활용 지시계^{17,18)}, Pd multi-complex 활용 지

시계^{19,20)}, fluorescence 활용 지시계²¹⁾, PdCl₂와 pH 지시약을 활용한 지시계²²⁾, polydiacetylene-based liposome를 활용한 지시계²³⁾ 등이 보고된 바 있다. 공통된 발색 원리로서 높은 에너지 상태의 감응물질이 에틸렌가스와 반응하여 색변화가 일어나는데 그 기반을 두었다(Table 2).

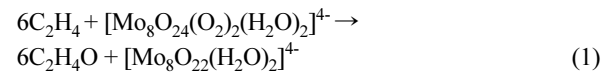
과일 숙성 에틸렌가스 지시계

1. 금속계 물질 환원반응 활용 지시계

금속계 물질로의 지시계 활용은 몰리브덴과 팔라듐을 활용한 연구들이 진행되었다. 지시계의 필요조건에 따라서 감응물질 기작 확인 및 반응성 향상, 감응물질을 지시계 형태로 활용하기 위한 carrier, 감응물질의 에틸렌가스에 대한 선택적 반응을 위한 안정성에 대한 주요 내용이 기술되었다.

1.1. 감응 물질

에틸렌가스 지시계의 색 변화에 활용되는 금속계 물질의 작용 기작은 환원성기체인 에틸렌가스에 반응하는 산화전위가 높은 금속과의 반응에 기인된다. 몰리브덴(ammonium molybdate)은 산화전위가 (VI)에서 (V)로 환원되면서 나타나는 가시적 변화로 노란색에서 파란색으로 변화하게 된다 (Eq. 1). 몰리브덴을 활용한 지시계는 에틸렌가스가 방출되는 후숙과일(climacteric fruit)인 바나나, 아보카도, 사과 등의 연구에 적용되었다^{15, 16, 18)}.



노란색에서 파란색으로의 확연한 색변화의 장점이 있지만 몰리브덴은 에틸렌가스와 단일 물질 반응으로는 반응성이 낮은 문제점이 있었고 이에 대한 개선 방법으로 팔라듐을 촉매화한 방법이 고안되었다. Kim와 Shiratori¹⁷⁾은 PdSO₄를 활용하여 에틸렌가스에 대한 높은 민감도를 지닌 지시계를 연구하였다(Eq. 2,3). 에틸렌가스에 대한 반응 및 제작 최적화를 위해서 화학량론의(stoichiometric) 방법을 통하여 1g 몰리브덴의 반응은 0.136g의 에틸렌가스에 의해

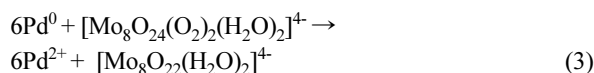
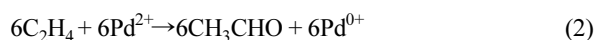
Table 1. Ethylene production of various types of climacteric fruits; taken from Alders²⁸⁾ (with additions)

Ethylene production rate	0.01-0.1 ppm kg ⁻¹ h ⁻¹ L ⁻¹	0.1-1 ppm kg ⁻¹ h ⁻¹ L ⁻¹	1-10 ppm kg ⁻¹ h ⁻¹ L ⁻¹	> 100 ppm kg ⁻¹ h ⁻¹ L ⁻¹
Various types of climacteric fruits	Guava Kiwifruit Quince	Banana Tomato Fig Plum Honeydew melon Jack fruit Lychee Mango Mangosteen	Aricot Avocado Pear Papaya Peach	Apple Cherimoya Passion fruit

Table 2. Characteristics of ethylene gas indicators

Ethylene indicator material	Carrier	Storage conditions in air	Limit of detections	Color change capability	Reference
Molybdenum using palladium catalyst	Filter paper(50, Whatman) covered with 30 PDPA/SiO ₂ bilayers	more than 28 days	20 ppm	ΔE = 26, Yellow to blue	Kim and Shiratori ¹⁷⁾
Pd-multicomplex (Pd/bathophenanthroline Pd/2,9-Dibutyl-1,10-phenanthroline)	Paper coated with silica gel	6months	20 ppm	ΔE = 12, yellow to dark yellow	Ghosh et al ¹⁹⁾
	Silica PLC			white to gray	Hu et al ²⁰⁾
PPEs(Poly(p-phenylene ethynylene)s), tris(pyrazolyl)borate, copper(I)	Slide glass	-	1000 ppm	Expression at 460 nm wavelength	Esser and Swager ²¹⁾
PdCl ₂ and pH indicator(CR(chlorophenol red), BP(bromocresol purple), BB(bromophenol blue), BXB(bromoxylene blue), AL(alizarin))	Porous silica polymer memberene	-	0.5 ppm	Need to Color difference profiles of the sensor array	Li and Suslick ²²⁾
PDA/PCDA-SH liposome	chitosan and CNCs	6months	200ppm	blue to pink	Nguyen et al ²³⁾

서 종결됨을 계산하여 최적화된 지시물질농도를 얻을 수 있었다¹⁵⁾.



한편 팔라듐 이온은 자체적으로 강한 산화성을 갖기 때문에 촉매뿐만 아니라 감응물질로 활용한 사례도 있다. 팔라듐을 복합체로 제조하여 Pd/bathophenanthroline와 Pd/2,9-Dibutyl-1,10-phenanthroline가 적용되었다. 기존의 지시계와 비교할 때 팔라듐 복합체 지시계는 색의 변화가 가역적인 특징을 갖고, 또한 에틸렌 가스에만 반응하는 선택성이 더 우수한 것으로 나타났다^{19,20)}. 에틸렌가스 20 ppm 단위에서도 반응하는 높은 민감도를 보였다. 하지만 뚜렷한 색변화를 소비자 및 관찰자가 육안으로 관찰하기 어려운 단점이 존재하였다.

일반 지시계의 색변화는 가역적 또는 비가역적으로 나타난다²⁴⁾. 가역적 변화는 감지 대상의 지표물질 농도에 따라 색이 선택적으로 정해지는 반면, 비가역적 변화는 지표물질 농도, 노출 시간에 따라 색이 변하는 차이점을 갖는다. 즉 비가역적 변화는 저 농도의 지표물질에 장시간 노출된 경우와 고 농도의 지표물질에 단시간 노출된 경우에 대하여 같은 색을 보일 수 있다. 이와 같은 현상을 반영하여 가역

적 지시계는 평형기반 센서(equilibrium-based sensors), 비가역적 지시계는 연속형 센서(continuous sensing sensors)로 불린다. 이러한 특성을 반영한다면 일반적으로 온도시간 이력에 따라 변하는 식품 품질을 나타낼 때는 비가역적 지시계가 적합할 것으로 판단된다. 그러나 특정한 지표 물질 농도를 나타낼 수 있는 진정한 센서(온도계, 습도계, 혈당 측정계 등)로는 가역적 지시계가 더 바람직한 형태라고 사료된다. 본 고의 에틸렌가스 지시계는 비가역적 지시계의 형태가 더 바람직할 것으로 보인다. 왜냐하면 가역적 지시계가 사용한다면 후숙과일 포장 내부에 에틸렌 가스가 다량 생성되어 지시계 색이 많이 변한 경우에 만약 포장이 개봉되어 가스가 외부로 방출된다면 지시계 색은 초기로 상태로 복원되는 바람직하지 않은 상황이 발생할 수 있기 때문이다.

1.2. Carrier

에틸렌 가스 지시계에 감응물질을 필름의 형태로 포장하는 carrier로 여러 물질이 사용되었다. 먼저 glass 여과지가 사용되었다¹⁸⁾. 폴리브덴 감응물질 용액을 glass 여과지에 함입하고 건조하여 필름의 형태로 만들고, 여기에 수분 저항성을 갖는 여과 필름을 코팅하여 지시계를 제작하였다. 개개 사과의 표면에 부착하여 후숙에 따른 색변화를 관찰할 수 있었다. 지시계 제작에 가장 간단하게 사용될 수 있는 carrier로 종이 여과지와 비교할 때 종이 여과지는 표백 성분을 포함하므로 불 필요한 산화환원 반응이 발생할 수 있

는데 비하여, glass 여과지는 자체 반응성이 없기 때문에 carrier로 더 바람직할 것으로 보인다. 같은 맥락으로 TLC glass plate를 사용하여 감응물질을 함입하는 방법도 지시계를 제작에 적용되었는데, 역시 내화학성을 지닌 물질이 carrier로 사용된 경우라고 할 수 있다²⁰⁾.

Carrier로 여과지뿐만 아니라 유연성을 지닌 폴리머(polymer)도 사용되었다. Iskandar et al¹⁶⁾는 matrix carrier로 PVA(polyvinyl alcohol)폴리머를 선택하여 label형태로 제작한 지시계를 연구하였다. PVA는 키토산에 비해서 기체투과도가 낮아 수분에 민감한 식품에 적용하기 용이하기에 지시계에 선택되었다²⁵⁾. 또한 Warsiki et al¹⁵⁾의 지시계와 동일한 형태를 가진 지시계에서 수용성인 PVA 폴리머의 한계점을 극복하기 위해 LDPE plastic을 적용하여 수분에 의한 label의 손상을 억제하는 형태의 지시계를 제작하였다. 폴리머를 통해 제작한 지시계는 100 ppm이하의 에틸렌가스 농도에서 색변화를 통해서 지시계의 가시적인 변화를 통해 아보카도 및 후숙과일의 에틸렌가스 지시계로 적용할 수 있는 것을 확인하였다.

1.3. 안정성

일반적으로 가스 지시계는 수용액을 기반으로 제작되었는데 불안정성이 큰 단점이 지적된다^{26,27)}. 즉, 해당 지표물질인 가스에 노출되기 전에도 공기 중에서 보관될 때 미리 색이 변하는 문제이다. 이의 보완책으로 감응 물질을 carrier에 함입 시키거나 고분자 내에 포함시켜 수용액이 아닌 필름의 형태로 개발되었다. 그러나 고체상의 지시계도 여전히 불안정성이 지적되어 물리적 및 화학적 장벽(barrier)을 적용한 방법이 다음과 같이 소개되었다.

물리적 장벽이 폴리브덴과 팔라듐이 함께 감응 물질로 사용된 지시계의 안정성 향상에 적용되었다¹⁷⁾. 기존의 폴리브덴은 낮은 반응성으로 지표물질인 에틸렌가스의 농도 변화에 즉각적인 반응성을 나타내기 어려운 문제점이 있다. 이를 해결하기 위해 PdSO₄를 첨가하여 반응성을 향상시켰다. 하지만 높아진 반응성을 통해서 불안정성 또한 높아져서, 공기 중에 노출된 감응 물질은 쉽게 환원되어 파란색으로 변하게 된다. 물리적 장벽의 수단인 SiO₂와 30PDDA (polydiallyl dimethyl ammonium chloride)의 다중층을 감응 물질에 코팅한 결과, 에틸렌 가스에 노출되기 전에도 미리 일어나는 색 변화를 방지할 수 있었다.

화학적 장벽이 폴리브덴 활용 지시계의 안정성 보완을 위하여 사과와 후숙 연구를 통해 수행되었다¹⁸⁾. 여기서도 폴리브덴의 반응성 향상을 위해 PdSO₄가 활용되었는데 역시 불안정성의 문제가 제기되어 pH에 의한 화학적 장벽이 적용되었다. H₂SO₄를 첨가하여 폴리브덴의 반응의 안정성을 향상시킬 수 있었다. pH 1.5-2.8에서 [Mo₇O₂₄]⁶⁻은 [Mo₈O₂₄]⁴⁻로 형태를 바꾸게 되면서 H₂O₂와 반응하여 peroxy molybdate

([Mo₈O₂₄(O₂)₂(H₂O)₂]⁴⁻)형태를 갖추게 된다. 이는 기본 상태의 폴리브덴 형태보다 반응성은 떨어지지만 높은 안정성을 지녀 에틸렌가스에만 반응하는 지시계의 선택성을 향상시켰다. 여기서 반응성 저하는 팔라듐 활용으로 보완할 수 있다.

앞에 언급된 팔라듐 복합체를 활용한 Pd/bathophenanthroline와 Pd/2,9-Dibutyl-1,10-phenanthroline 지시계는 그 안정성이 좋은 것으로 보고되었다. 특히 2,9-Dibutyl-1,10-phenanthroline 지시계는 사용 전 공기에서 반년동안 초기의 상태를 유지할 수 있었으며, 다른 volatiles (alkenes, alcohols, carbonyl compounds)과 반응하지 않는 높은 안정성을 보였다^{19,20)}.

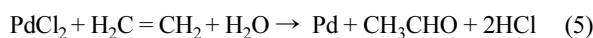
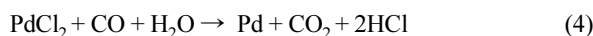
2. Fluorescence 활용 지시계

식물에 에틸렌가스가 흡수돼서 후숙이 촉진될 때 일어나는 반응 메커니즘이 응용되었다. Esser와 Schnorr²¹⁾은 에틸렌가스의 수용기(receptor)인 ETR1(Ethylene receptor 1)에서 cofactor인 copper(I)가 에틸렌과 비공유결합 수준으로 결합하는데 주목하였다. 이에 착안하여 copper 복합체를 형광 중합체에 결합시켜 감응 물질을 개발하였다. Copper 복합체는 tris(pyrazolyl)borate와 copper의 ligand 결합체, 형광 중합체는 PPEs(Poly(p-phenylene ethynylene)s)를 활용하였다. Copper 복합체는 PPEs 내부의 삼중결합 자리에 결합된다.

지시계 반응 원리로서 에틸렌 가스(1000 ppm)가 copper 복합체와 결합되면 형광 중합체가 분리되어 형광을 띄게 된다. 만약 형광 중합체에 copper 복합체가 재결합된다면 다시 원 상태로 돌아가는 가역적인 특징이 있다. 지시계에 사용되는 copper 복합체는 다음과 같은 조건을 만족해야 한다. 1) 형광 중합체와 잘 결합되어야 하며, 2) 형광 발현을 위해 에틸렌과 강력하게 결합되어야 한다. 또한 형광 중합체는 에틸렌 가스가 효과적으로 수용되기 위해 다공성 구조를 갖는 것이 바람직하다.

3. pH 지시약 활용 지시계

PdCl₂와 pH 지시약이 감응 물질로 사용되었다²²⁾. 에틸렌가스가 낮은 산화전위를 가진 금속이온인 팔라듐과 반응하면 산이 생성되는 원리에 근거를 두었다(Eq. 4, 5).



산 생성에 따른 pH 변화를 pH 지시약을 사용하여 색 변화로 나타내었다. 5가지의 pH 지시약인 CR(chlorophenol red), BP(bromocresol purple), BB(bromophenol blue),

BXB(bromoxyleneol blue), AL(alizarin)가 사용되었다. 각 pH 지시약을 TBAH(tetrabutylammonium hydroxide) 용매와 0:1, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 비율로 혼합하여 총 25개의 지시계를 제작하여 에틸렌가스 농도(0.5~50 ppm) 별 고유의 발현색으로 나타낼 수 있었다. 하지만 산(acid) 및 에틸렌가스와 유사한 여러 back- π -bonding 를 지닌 물질과 지시계가 반응하여 나타나는 색변화로 확인한 구분이 어려운 점이 존재하였다²²⁾.

4. 리포솜 활용 지시계

화학적으로 수식된(chemical modification) PDA(polydiacetylene) 리포솜(liposome)도 감응물질로 사용·활용되었다²³⁾. 수식된 PDA 리포솜이 에틸렌에 노출되면 파란색에서 빨간색으로 변화하는 원리에 근거를 두었다. PDA의 단량체(monomer)인 PCDA는 양쪽친매성(amphiphilic) 물질로 리포솜을 형성할 수 있다. PDA 리포솜은 PCDA가 자외선에 의해 중합된 형태이며, 화학적 및 물리적 자극에 의하여 형태학적 변화가 일어나 급격한 색 변화를 일으키는 특성을 갖는다. 색변화는 highest occupied molecular orbital와 lowest unoccupied molecular orbital 사이의 에너지 차이에 의하여 나타난다.

PDA 리포솜이 에틸렌에 선택적으로 반응되도록 PCDA(diacetylene 단량체)가 PCDA-SH로 수식되었다. 화학적 수식은 N-hydroxysuccinimide / ethyl(dimethylaminopropyl) carbodiimide, thionyl chloride, oxalyl chloride를 PCDA에 처리하여 PCDA의 카복실기를 변형시켜 -SH 기를 부가하였다. PDA-SH 리포솜과 키토산(chitosan)과 초산 혼합 용액을 건조하여 필름형 지시계를 제작하였다. 리포솜 활용 지시계는 200, 400, 600, 800, 1000 ppm 수준의 에틸렌가스 감지능을 보였다.

결 론

후숙과일에 대하여 Kim과 Shiratori가 연구한 에틸렌가스 지시계의 감응물질로 팔라듐 촉매를 이용한 폴리브덴, carrier로 유리섬유 여과지를 활용하여 SiO₂/PDDA 및 pH 조절로 물리화학적 장벽의 형태를 지닌 지시계가 적합한 것으로 판단되었다¹⁷⁾. 현재 연구되는 에틸렌가스 지시계들은 감응물질의 낮은 반응성이나 에틸렌가스에 선택적으로 작용하기 어려운 불안정성이 있었다. 위 지시계는 촉매적용을 통해서 높아진 반응성은 에틸렌가스 농도 50 ppm 수준까지 감지능이 향상되었으며 반응 종결 색변화는 현터색차계 색차지수값으로 계산하여 ΔE 값은 26수준을 보였다. 함께 안정된 상태를 유지하기 위해 적절한 carrier 및 물리 화학적 장벽을 통해서 공기노출에도 28일 이상 안정된 상태를 유지가능해졌다. 이는 지시계로서 적합한 후숙과일의 적숙기

를 대변할 수 있음을 의미한다.

또한 이지시계는 비가역적인 특징으로 소비자에게 품질의 정보제공에 용이하다. 지시계를 후숙과일에 적용하였을 때, 후숙 기간을 고려하면 안정성은 적합하며 바나나, 아보카도, 사과 등 포장 내부에서 과일 후숙 시 에틸렌가스의 방출 농도는 보관기준으로 50 ppm 이상으로 지시능에 충분한 양을 방출하며 지시계 활용에 적합하다. Table 1에 예시로 에틸렌가스는 적정 후숙 단계까지 과일 별 1 ppm에서 최대 1000 ppm 이상까지 다양한 에틸렌가스의 누적분포를 가진다. 이는 위 지시계가 에틸렌가스 농도에 상대적으로 높은 민감도를 가져 다양한 후숙과일에 적용할 수 있다는 점을 의미한다.

팔라듐 이온 활용지시계는 에틸렌가스에 대한 민감도는 20 ppm과 6개월 정도 안정성을 보이는 장점으로 연구되었지만 지시계의 반응 색변화가 ΔE 12 수준으로 육안으로 알아보기 어려운 점과 함께 가역적인 특징은 후숙과일의 지시계로써 정보제공력의 유지에 단점이 있었다.^{19,20)}

Fluorescence 활용 지시계는 생화학적 반응의 원리에 기반한 방법으로 새로운 지시계로 에틸렌가스 이외에 반응성은 없는 장점이 있다. 형광색의 발현도 460 nm에서 높은 색발현을 보였으나 1000 ppm의 에틸렌 감도를 보여 실질적인 후숙과일에 적용하기 어려운 한계점이 있었다.²¹⁾

pH 지시약 활용 지시계는 반응성이 높은 장점이 있다. 또한 pH지시계를 활용하여 에틸렌가스 및 CO 가스에 대해 정량적인 측정데이터도 제공할 수 있었다. NO₂, SO₂, H₂S와 같은 back- π -bonding를 지닌 물질과 지시계가 반응하여 나타나는 색변화로 다른 지시계의 방식과 다르게 에틸렌가스 축적에 따른 확인한 구분이 어렵고 후숙과일의 적용에서 정량적인 데이터보다 정보제공성이 떨어진다²²⁾.

리포솜 활용 지시계 또한 6개월 가장 안정된 형태를 유지하며 지시계의 반응 색변화도 우수하였으나 200 ppm의 측정 감지 최저농도와 600 ppm의 시각적 감지 최저농도로 10-200 ppm의 범위의 에틸렌가스 농도를 충족시키기에 한계가 있다는 단점이 있었다²³⁾.

한편, 폴리브덴 활용 지시계 중 지시계로 안정성이 개선된 SiO₂와 30PDDA(polydiallyl dimethyl ammonium chloride)의 다중층에 적용한 지시계와 달리 PVA와 같은 중합체를 carrier로 활용한 폴리브덴 지시계 형태도 식품의 적용에 편리한 유연성을 지녔지만 PVA 및 그 외의 폴리머가 폴리브덴과 같은 감응물질에 작용하는 산화 환원 영향성이 있어 이에 대한 추가 연구가 요구되는 것으로 판단된다^{15,16)}.

요 약

최근 식품의 품질을 확인하는 소비자의 관심이 높아짐에 따라 지능형 식품포장 기술이 점차 발전하고 있다. 지능형

포장의 중요한 요소인 indicator는 특정 물질을 감지하거나 식품 품질 변화를 나타내기 위한 색변화를 나타낸다. Gas indicator는 식품 품질이 변할 때 방출되는 휘발성 물질을 감지하기 위해 식품 포장에 내장될 수 있다. 에틸렌 가스는 후숙과일의 호흡을 증가 시키며 후숙과일이 숙성이 진행됨에 따라서 에틸렌가스가 다시 생성된다. 포장된 과일의 경우 headspace의 에틸렌가스 농도는 과일의 숙성도와 밀접한 관련이 있다. 이와 관련하여 에틸렌 가스 흡수제를 제조하여 에틸렌가스를 제거하는 방법도 적용된다. 하지만 이는 소비자가 적숙기의 과일을 섭취하는데 도움이 되지 않는다. 과일 포장에 사용할 수 있는 에틸렌가스 지시계가 있다면 소비자는 최적의 시간에 과일을 섭취할 수 있을 것이다. 본 논문에서는 금속 물질 환원반응 활용 지시계, fluorescence 활용 지시계, pH 지시약 활용 지시계, 리포솜 활용 지시계 등의 다양한 에틸렌가스 지시계를 비교하여 지금까지 개발된 에틸렌가스 지시계의 특성과 장단점을 분석하였다. 각 지표를 분석한 결과, 금속 물질 환원반응 기반 지표인 몰리브덴(Mo)에 팔라듐(Pd)을 촉매화하여 물리적 장벽의 수단인 SiO₂와 30PDDA(polydiallyl dimethyl ammonium chloride)의 다중층에 적용한 지시계가 안정성, 에틸렌가스에 대한 민감도, 시각적 변화를 통한 정보 제공력에서 가장 적합한 지시계로 가능성이 높을 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 2022년 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획평가원의 수출전략기술개발사업(618001-5)과 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원(수산물 유통 현안 해결 기술 개발/1525011963)의 지원을 받아 수행된 연구임.

참고문헌

- Vanderroost, M., Ragaert, P., Devlieghere, F. and Meulenaer, B. D. 2014. Intelligent foodpackaging: The nextgeneration. *Trends Food Sci. Technol.* 39: 47-62.
- Chen, X., Pradhan, T., Wang, F., Kim, J. S. and Yoon, J. 2011. Fluorescent Chemosensors Based on Spiroring-Opening of Xanthenes and Related Derivatives. *Chem. Rev.* 112(3): 1910-1956.
- Lee, K. and Ko, S. 2014. Proof-of-concept study of a whey protein isolate based carbon dioxide indicator to measure the shelf-life of packaged foods. *Food Sci. Biotechnol.* 23(1): 115-120.
- Mattila-Sandholm, T., Ahvenainen, R., Hurme, E. and Ja'rvika "a"ria "nen, T. I. 1998. Oxygen sensitive colour indicator for detecting leaks in gas protected food packages. *European Patent EP 0666977.*
- Hogan, S.A. and Kerry, J.P. 2008. Smart packaging of meat and poultry products. In: *Smart packaging technologies for fast moving consumer goods.* (eds.), John Wiley & Sons, New York, USA, pp. 33-59.
- Oh, T. G., Jo, J.A. and Lee, S. J. 2021. Evaluation of time-temperature integrator for indicating the ripeness of kiwifruit in plastic container at home. *J. Food Sci.* 2872-2885.
- Kuswandi, B., Maryska, C., Jayus, Abdullah, A. and Heng, L.Y. 2013. Real time on-package freshness indicator for guavas packaging. *J. Food Meas. Charact.* 7: 29-39.
- Kuswandi, B. and Murdyaningsih, E. A. 2017. Simple on package indicator label for monitoring of grape ripening process using colorimetric pH sensor. *J. Food Meas. Charact.* 11: 2180-2194.
- Vergheese, K., Lewis, H., Lockrey, S. and Williams, H. 2015. Packaging's role in minimizing food loss and waste across the supply chain. *Packag. Technol. Sci.* 28(7): 603-620.
- Janssen, S., Tessmann, T. and Lang, W. 2014. High sensitive and selective ethylene measurement by using a large-capacity-on-chip preconcentrator device. *Sensor Actuat. B-Chem* 197: 405-413.
- Wang, L. P., Jin, Z., Luo, T., Ding, Y., Liu, J.-H., Wang, X. and Li, M.-Q. 2019. The detection of ethylene using porous ZnO nanosheets: Utility in determination of Fruit Ripeness. *New J. Chem.* 43: 3619-3624.
- Böhmer-Maas, B.W., Fonseca, L.M., Otero, D.M., da Rosa Zavareze, E. and Zambiasi, R.C. 2020. Photocatalytic zein-TiO₂ nanofibers as ethylene absorbers for storage of cherry tomatoes. *Food Packaging and Shelf Life* 24: 100508.
- Woltering, E.J., Harren, F. and Boerrigter, H.A.M. 1988. Use of a laser-driven photoacoustic detection system for measurement of ethylene production in cymbidium flowers. *Plant Physiol.* 88(2): 506-510.
- Pham-Tuan, H., Vercammen, J., Devos, C. and Sandra, P. 2000. Automated capillary gas chromatographic system to monitor ethylene emitted from biological materials. *J. Chromatogr. A.* 868(2): 249-259.
- Warsiki, E., Iskandar, A. and Ghiyas, H. M. 2020. Theoretical calculation and experimental validation of ammonium molybdate concentration for fruit ripeness indicator label. *IOP C. Ser. Earth Env.* 472: 012017.
- Iskandar, A., Yuliasih, I. and Warsiki, E. 2020. Performance Improvement of Fruit Ripeness Smart Label Based On Ammonium Molibdat Color Indicators. *Indonesian Food Sci. Technol. J.* 3(2): 48-57.
- Kim, J. H. and Shiratori, S. 2006. Fabrication of Color Changeable Film to Detect Ethylene Gas. *Japanese J. Appl. Phys.* 45(5): 4274-4278.
- Lang, C. and Hübert, T. 2011. A Colour Ripeness Indicator for Apples. *Food Bioproc. Tech.* 5(8): 3244-3249.
- Ghosh, A., Ali, A. and Ranford, S. 2011. Analysis of the interference of moisture on ethylene hormone detection with a palladium complex. 2011 Fifth International Conference on Sensing Technology, New Zealand, Palmerston North, pp. 679-684.
- Hu, X. G., Li, X. L., Park, S. H., Kim, Y. H. and Yang, S. I. 2016. Nondestructive Monitoring of Kiwi Ripening Process

- Using Colorimetric Ethylene Sensor. *Bull. Korean Chem. Soc.* 37: 759-762.
21. Esser, B. and Swager, T. M. 2010. Detection of Ethylene Gas by Fluorescence Turn-On of a Conjugated Polymer. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49: 8872-8875.
22. Li, Z. and Suslick, K. S. 2019. Colorimetric sensor array for monitoring CO and Ethylene. *Anal. Chem.* 91: 797-802.
23. Nguyen, L. H., Oveissi, F., Chandrawati, R., Dehghani, F. and Naficy, S. 2020. Naked-Eye Detection of Ethylene Using Thiol Functionalized Polydiacetylene-Based Flexible Sensors. *ACS Sens.*
24. Ulrich, S., Moura, S. O., Diaz, Y., Cler, M., Guex, A. G., de Alaniz, J. R., Martins, A., Neves, N. M., Rottmar, M., Rossi, R. M., Fortunato, G. and Boesel, L. F. 2020. Electrospun colourimetric sensors for detecting volatile amines. *Sensor Actuat. B-Chem.* 322: 128570.
25. Warsiki, E. and Titi, C. S. J. S. 2011. Physical-mechanical properties and permeability evaluation of chitosan film. *J. Agroindustrial Tech.* 21(3): 139-145.
26. Dieckmann, M., and Buchholz, R. 1999. Apparatus for measuring the partial pressure of gases dissolved in liquids. US Patent 6003362.
27. Varlan, A. R., and Sansen, W. 1997. Micromachined conductometric p(CO₂) sensor. *Sensor Actuat. B-Chem.* 44: 309e315.
28. Alders, A. W. C. 1987. Marine refrigeration manual. Rotterdam Marine Chartering, Rotterdam, Nederland.

투고: 2021.12.06 / 심사완료: 2022.04.01 / 게재확정: 2022.04.11