

이산화염소 자체 방출 스마트 사췌의 제조 및 특성 연구

이준석 · 신호준 · 사데기 캄비즈 · 서종철*

연세대학교 패키징 및 물류학과

Preparation and Characterization of ClO₂ Self-Releasing Smart Sachet

Junseok Lee, Hojun Shin, Sadeghi Kambiz, and Jongchul Seo*

Department of Packaging & Logistics, Yonsei University, 1 Yonsei-dae-gil, Wonju, Kangwon-do, 26493, South Korea

Abstract Chlorine dioxide (ClO₂) is widely used for post-harvest sterilization treatment. However, there are limitations in the retail application of ClO₂ due to difficulties in handling, expensive facilities, and safety concerns. Therefore, it is necessary to develop a ClO₂ technology that can be easily applied and continuously released for a long period. In this study, a series of ClO₂ self-releasing sachets were developed. First, poly(ether-block-amide) (PEBAX) and polyethylene-glycol (PEG) composite films containing different ratios of citric acid (CA) were prepared using the solution casting method. The as-prepared PEBAX/PEG-CA composite films were evaluated using FT-IR, DSC, and TGA to confirm chemical structure and thermal properties. Subsequently, PEBAX/PEG-CA composite films were designed in the form of a sachet and NaClO₂ powder was transferred into the sachet to achieve a ClO₂ self-releasing system. The ClO₂-releasing behavior of the sachet was investigated by measuring the release amount of the gas using UV-vis. The release amount of ClO₂ increased with increasing CA contents owing to the existence of higher protons (trigger) in the polymer matrix. Further, ClO₂ gas was released for a longer time. Therefore, the as-prepared smart sachet can be tuned according to applications and packaging sizes to serve an optimal sterilization effect.

Keywords: Chlorine dioxide, smart packaging, post-harvest treatment

서 론

최근 핵가족화 및 1인 가구의 증가로 라이프스타일 변화, 온라인 쇼핑의 확대 등 식품소비 구조에 다변화가 발생하고 있다. 특히, 사회 전반에 걸친 국민 생활 수준 향상과 더불어 건강에 대한 관심이 높아지면서 신선 식품과 고품질 식품에 대한 수요가 증가하고 있다^{1,2)}. 더 이상 소비자는 과일류, 채소류 등의 신선식품을 구매하기 위해 오프라인 마켓에 방문할 필요가 없으며, 원하는 시간에 맞춤형 운송 서비스를 받아 볼 수도 있다. 특히, 국내의 경우 냉장배송 및 새벽배송 서비스 시작과 함께 마켓컬리, 헬로네이처 등 대표적인 신선제품 배송시스템을 구축한 기업이 필두로 2021년 온라인 식품 거래액은 약 58조 4,836원으로 전년대비 35.3%로 크게 증가하였으며, 이 중 농축수산물은 3.3배

성장하였다³⁾. 반면, 농축수산물의 경우 기업마다 상이한 콜드체인 시스템 및 다양한 식재료를 한 번에 배송하는 등의 이유로 소비자에게 최종제품 전달 시 냉동장해, 저온장해, 무름 등 품질저하 이슈가 발생하고 있다^{4,5)}. 이러한 품질저하의 이슈는 수분에 의해 발생하며, 제품 자체에 함유된 것 이외에 과일류, 채소류 등의 호흡작용으로 발생한 수분도 포함된다. 또한, 다량의 수분은 미생물의 침입, 번식에 좋은 환경을 제공하여, 미생물이 세포벽을 분해하는 과정에서 형태 변형과 이취, 무름병 등의 수확 후 부패 현상을 야기한다⁶⁻⁸⁾. 이와 같은 품질 저하를 방지하고 유통기한 연장을 위한 대안으로, 수확 후 살균 및 유통과정에서의 살균제 처리기술 등이 주목받고 있으며, 그 중요성이 대두되고 있다.

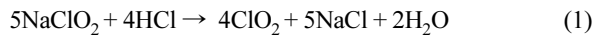
현재 국내에서는 차아염소산나트륨(NaClO), 차아염소산수(HOCl), 이산화염소(ClO₂) 등의 염소계 살균제, 과산화수소(H₂O₂), 과산화초산(CH₃CO₃H) 등의 과산화물계 살균제, 그리고 오존수(O₃)가 식품용 살균제로 허가되어 침지와 분무, 훈증 등의 방법으로 적용되고 있다⁹⁻¹²⁾. 이 중 이산화염소는 염소보다 2.5배 높은 살균 효과를 가지고, 처리 이후

*Corresponding Author: Jongchul Seo
Department of Packaging & Logistics, Yonsei University, 1 Yonsei-dae-gil, Wonju, Kangwon-do, 26493, South Korea
E-mail: jseo@yonsei.ac.kr

에도 공기중에서 쉽게 분해되므로 잔류 물질이 남지 않는 등 신선 식품의 표면 살균처리 기술에 효과적인 물질로 알려져 있다^{13,14}. 또한, 살균과정 중 타 염소계 살균 물질과 달리 유기물과의 반응 후 발암성 소독 부산물인 트리할로메탄(Trihalomethane, THMs)과 염화페놀 등을 생성하지 않으므로 살균 장비의 부식이나 잔류 물질로 인해 인체에 발생할 수 있는 위험에 대해 안전하다¹⁵.

그러나, 고농도의 이산화염소 가스 조성(대기 중 10% 이상)은 폭발성을 가지므로 압축하여 보관 및 사용에 한계가 있어, 가스 발생 장치와 처리 시스템을 구축하기 위한 비용 등의 이유로 포장 및 유통 현장에서의 적용이 경제적으로 불리하다^{16,17}. 또한, 이산화염소의 비점은 11°C로 낮기 때문에 상온 조건의 유통 환경에서 시간이 지날수록 효과가 미비해지므로 처리 직후 유통 과정이 긴 장거리 운송 또는 수출용 식품에서 효과를 기대하기 어려운 문제점이 있다¹⁸. 따라서, 별도의 설비 구축 등의 투자 비용 없이 포장 내부에서 지속적으로 살균작용을 할 수 있는 이산화염소 시스템을 적용한 살균기술 및 포장개발이 요구된다.

포장 내부에서 이산화염소의 적용성을 확보하고, 상기 문제점들을 보완하기 위해 고분자 매트릭스에서 이산화염소를 생성하는 시스템을 고려할 수 있다. 이에, 이산화염소는 하기와 같이 아염소산나트륨(NaClO₂)과 산의 반응을 통해 제조될 수 있다¹⁹.



상기 반응에서 염산은 과산화이황산 등 다른 산으로 대체 가능하며²⁰, 식품 포장 적용을 위해 FDA에서 안전한 식품 첨가물(Generally recognized as safe, GRAS)로 인정 받은 초산(acetic acid), 젖산(lactic acid), 구연산(citric acid) 등의 천연 유기산을 고려할 수 있다^{21,22}. 이 중, 특히 구연산은 무색, 무취의 약산으로 가격이 저렴하며 농도 규제가 따로 존재하지 않아 신선식품 적용에 유리하다고 알려져 있다²³⁻²⁵. 또한, 용해 및 해리된 아염소산나트륨과 산은 각각 ClO₂⁻ 및 H⁺를 생성한다²⁶. 따라서, 친수성 고분자 매트릭스를 통해 신선 식품의 호흡 작용에서 발생하는 수분을 흡착하여 상기 반응을 활성화할 수 있으며, 방출되는 이산화염소 가스를 용해시켜 비교적 지속적인 방출 기작을 기대할 수 있어 운송 및 보관이 어려운 이산화염소의 단점을 극복할 수 있다. 더 나아가, 일반적인 상온의 유통 환경의 친수성 고분자 매트릭스 내에서 생성될 수 있다.

PEBAX(polyether-block-amide)는 대표적인 친수성 고분자로, 강한 기계적 특성을 가진 polyamide segment와 유연한 polyether segment로 구성된 공중합체(block copolymer)로 기체 투과도가 우수하며, 물 분자를 포집하여 고분자 매트릭스 내에 충분한 수분을 유지할 수 있다^{27,28}. 또한,

PEG(polyethylene-glycol)는 적절한 가스 및 수증기 투과성을 갖는 복합체를 개발할 수 있는 친수성 화합물로, PEBAX에 도입함으로써 매트릭스 내 하이드록실기(-OH)를 강화하여 시스템의 친수성을 높일 수 있다고 보고되었다²⁹.

따라서 본 연구에서는 신선 식품의 호흡 작용으로 생성되는 수분을 매개로 하는 지속적이고 자체적인 이산화염소 가스 방출 스마트 사체를 제작하는 것을 목적으로 PEG와 PEBAX를 혼합한 밀봉층과 구연산을 추가로 포함한 산층의 복합필름을 제조하였다. 이를 아염소산나트륨 분말을 포함시킨 뒤 열접착 밀봉하여 스마트 사체를 제작하였고, 살균 포장으로써 적용성을 파악하기 위해 열적 및 화학적 특성과 이산화염소 가스 방출량을 평가하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

PEBAX는 아케마(Arkema Co. Ltd., Paris, France.)에서 구매하였다. 에탄올은 대정화금(Duksan Pure Chemicals Co., Ltd., Ansan, South Korea), 폴리에틸렌글리콜(PEG, 35,000MW)과 구연산(≥ 99.5%), 아염소산나트륨(NaClO₂)은 시그마 알드리치(Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, USA.)에서 각각 구매하였다. 본 연구에서는 탈이온수(Deionized water)를 사용하였으며, 모든 화학 약품은 추가적인 정제없이 사용되었다.

2. PEBAX/PEG-CA 복합필름 제조 및 사체 제작

본 연구의 PEBAX/PEG-CA 복합필름은 Table 1의 함량을 가지며 구연산의 함량에 따라 각각 S0, S1, S2, S3으로 명명하였다. 밀봉층의 경우 80°C의 70% 에탄올(87 g)에 PEBAX(13 g)를 첨가한 다음 2시간 동안 자기교반기를 이

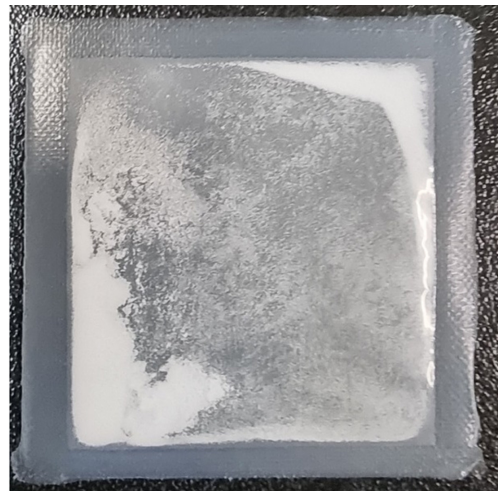


Fig. 1. Example of Smart Sachet.

Table 1. Compositions and sample codes of PEBAX/PEG-CA composite films

Sample	Composition(g)		
	PEBAX	PEG	Citric Acid
S0	13	1.3	0
S1	13	1.3	0.5
S2	13	1.3	1
S3	13	1.3	3

용하여 교반하였고, PEG(1.3 g)를 첨가한 다음 1시간 동안 교반하였다. 이후 바형 자동 코팅기(KIPEA E&T Co. Ltd., Hwasung, South Korea)를 사용하여 유리 기판 위에 필름의 두께가 120 μm 이 되도록 유지하여 캐스팅하였다. 산층은 동일한 프로토콜을 기반으로 PEBAX/PEG 필름 수용액을 준비하고 구연산(0.5, 1, 3 g)은 각각 상온(23°C)의 물에 별도로 용해하였다. 다음으로 구연산을 필름 수용액에 혼합하여 15분 동안 교반 후 유리 기판 위에 캐스팅하였다. 12시간의 상온 건조 후 70°C의 오븐에서 4시간 건조한 뒤 얻어진 밀봉층 및 산층 필름은 동일하게 5 cm \times 5 cm로 절단 후 임펄스 접착기(가성팩 - iss 350 10, Gwangju, South Korea)를 이용하여 열접착 밀봉하였다. 이후 아염소산나트륨 분말 0.1 g을 내부 공간에 포함시킨 뒤 완벽하게 밀봉하여 Fig. 1와 같이 사체를 제작하였다.

3. FT-IR 분석

PEBAX와 PEG, 구연산이 혼합된 복합필름의 화학적 결합 특성을 확인하기 위하여 푸리에변환적외선분광법(FT-IR, PerkinElmer, Waltham, MA, USA)을 사용하여 측정하였다. 필름을 일정한 크기(5 cm \times 5 cm)로 재단하여 4000-400 cm^{-1} 범위에서 Attenuated total reflection(ATR) 방식으로 측정하였고, 이를 32 scan으로 기록하였다.

4. 열적특성 분석

제조된 밀봉층의 PEBAX/PEG 복합필름과 산층의 PEBAX/PEG-CA 복합필름의 열적특성을 확인하기 위하여 각 필름의 녹는점과 결정화 온도 및 열분해 온도를 측정하였다. 복합필름의 결정화 및 녹는점은 시차주사 열량계(DSC, TA Instrument Q10, New Castle, DE, USA)를 이용하여 측정하였다. 측정 온도 범위는 -50에서 150°C, 승온 속도 10°C/min로 질소분위기 하에서 진행하였다. 복합필름의 열분해 온도는 열중량분석기(TGA, TGA 400, Waltham, MA, USA)를 이용하여 측정 온도 범위는 30에서 800°C, 승온 속도 20°C/min 조건으로 측정하였다.

5. 이산화염소 가스 방출 분석

본 연구의 이산화염소 가스 방출 효과를 평가하기 위해 완벽히 밀봉된 유리병에 신선식품의 호흡으로 발생하는 수분

을 3 mL의 물로 대체하여 사체와 함께 비치하였다. 10 mL 주사기로 5-7°C 환경에서 냉장 보관한 물 3 mL를 흡입한 후, 유리병 뚜껑에 꽃아 헤드스페이스 공간에서 3 mL의 기체를 추가로 흡입하여 약 10초 동안 흔들여 용해시켰다. 주사기 내부 시료는 석영 셀에 담아 UV-vis 분광 광도계(Shimadzu - UV2600, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정 시작 6시간 이후로부터 24시간마다 측정하였다. 추출된 가스의 농도는 Beer-Lambert 법칙에 따라 다음과 같이 계산하였다.

$$[\text{ClO}_2](\text{M}) = (A / l \epsilon) \quad (2)$$

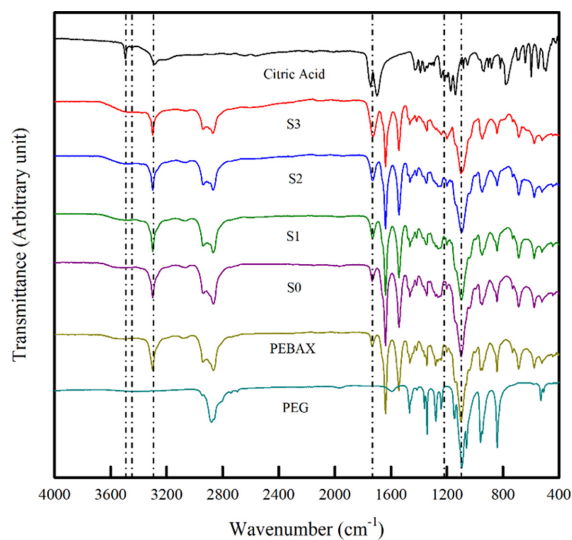
여기서 A는 360 nm에서 시료의 흡광도, l은 석영 셀의 경로 길이(1 cm), ϵ 는 이산화염소의 몰 흡광도를 나타내며, 물에 포함된 이산화염소의 몰 흡광도는 360 nm에서 1250 L/mol \cdot cm로 보고된다³⁰. 위 방정식에서 도출된 산출물에 이산화염소의 분자량(67,450 mg/mol)을 곱하여 ClO_2 mg/L로 결과를 정리하였다.

결과 및 고찰

1. 화학적 구조 분석

PEBAX/PEG 및 PEBAX/PEG-CA 복합필름의 화학적 상호작용을 확인하고자 각 필름의 FT-IR 분석결과를 Fig. 2에 나타냈다.

PEBAX/PEG-CA 복합필름은 PEBAX/PEG 복합필름의 N-H bond(3,292 cm^{-1}), C=O bond(1,737 cm^{-1}), C-O bond(1,223 cm^{-1}), C-O-C bond(1,094 cm^{-1})의 특성피크가 확인되

**Fig. 2.** ATR-FT-IR spectra of PEBAX, PEG, citric acid and PEBAX/PEG-CA composite films.

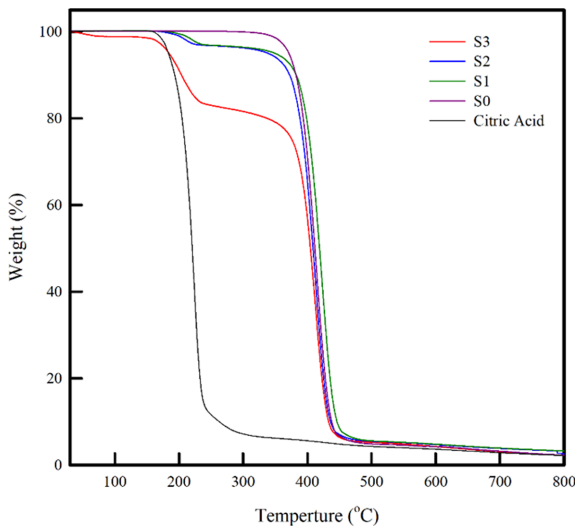


Fig. 3. TGA curves of PEBAX/PEG-CA composite films.

었다³¹⁾. 그리고, 복합필름 내 구연산 함량이 증가할수록 3,300-3,600 cm^{-1} 에서 발생하는 피크가 넓어지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 구연산의 특성피크인 C-O bond(3495, 3,449 및 3,292 cm^{-1})에 기인한 것으로 판단된다^{32,33)}. 또한, 1,731 cm^{-1} 피크의 강도가 강해지는 것은 PEBAX의 하이드록실기와 구연산의 카르복실기(-COOH) 사이의 에스테르화 반응과 구연산에 포함된 자유 카르복실기에 기인한 것이다³⁴⁾. 위 결과는 PEBAX, PEG, 구연산이 복합필름 매트릭스 내에서 강한 상호작용을 하고 있는 것을 의미한다.

2. 열적특성 분석

PEBAX/PEG 복합필름 및 구연산의 함량에 따른 복합필름의 열 안정성 평가를 위해 TGA 및 DSC 분석을 실시하였다. TGA 그래프(Fig. 3)는 온도가 상승함에 따른 각 필름의 무게 감소율(%)을 나타내며, 요약한 값을 Table 2에 정리하였다. 분석 결과, PEBAX/PEG 복합필름은 one-step 중량 감소 거동을 보인 반면, 모든 PEBAX/PEG-CA 복합필름은 two-step 중량감소의 거동을 보였다. 첫 번째 분해 피크(160-

240°C)는 구연산의 분해, 두 번째 분해 피크(350-450°C)는 PEBAX의 급격한 질량 감소에 기인한다^{35,36)}. S3에서 관측되는 약간의 중량감소는 구연산의 흡습성으로 인해 발생하는 수분 증발이며, 이를 제외하고 구연산의 함량에 관계없이 모든 복합필름에서 비슷한 양상의 열분해 그래프가 나타났다. 반면, 복합필름 내 구연산 함량이 높아짐에 따라 $T_{d5\%}$ 는 390.7°C에서 206.7°C로, $T_{d10\%}$ 는 401.2°C에서 225.8°C로 낮아지는 경향을 보였다. (Table 2) 이는 상대적으로 열안정성이 낮은 구연산의 함량이 증가하였기 때문이다. 하지만 냉장, 상온 등의 일반적인 유통·보관 환경 및 필름 제작과정의 최대온도(75-85°C)에서 열 분해가 발생하지 않으므로, PEBAX/PEG-CA 필름은 식품포장에 적용이 가능할 것으로 사료된다.

Fig. 4은 PEG flake, PEBAX/PEG, PEBAX/PEG-CA 복합필름의 DSC 분석 결과를 보여주며, 요약한 값을 Table 2에 기재하였다. PEG flake는 60°C 부근에서 melting 현상을 나타냈다. Thanakkasaranee 등²⁹⁾의 보고에 의하면 PEBAX는 16°C 부근에서 melting 현상을 보이며, 이는 PEO의 soft segment에 기인한다. 위 고분자를 혼합한 PEBAX/PEG 필름은 PEG의 T_{m2} 가 55°C로 감소하였으며, 이는 PEBAX와 PEG의 상호작용이 발생하는 것으로 예상된다. 반면, 구연산의 함량이 증가함에 따라 T_{m1} 은 약 15°C에서 약 20°C로 증가하였으며, ΔH_{m1} 은 약 15 J/g에서 1 J/g으로 감소하였다. 또한, T_{m2} 는 구연산을 첨가하였을 때 48°C까지 추가적으로 감소하였다. 이는 FT-IR의 결과에서 필름 매트릭스 내 구연산의 카르복시기가 PEBAX의 하이드록시기와 에스테르화 반응을 확인한 것과 같이, PEBAX와 PEG의 하이드록시기와 가교작용을 일으킨 것으로 설명할 수 있다. 이 결과를 통해, PEBAX, PEG, 구연산은 모두 강한 화학적 상호작용을 보여주며, 특히 구연산의 함량이 증가함에 따라 복합필름의 매트릭스에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다. 또한, T_g 가 존재하지 않고 시스템의 중추 역할을 하는 PEBAX의 T_{m1} 은 오히려 증가하였기 때문에, 저온 ~ 상온 구간에서 유통될 시 형상을 유지하여 스마트 사체의 구조체 역할을 수행할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 2. Thermal properties of PEBAX/PEG-CA composite films

Sample	DSC				TGA		
	T_{m1} (°C) ^a	ΔH_{m1} (J/g) ^b	T_{m2} (°C) ^c	ΔH_{m2} (J/g) ^d	$T_{d5\%}$ (°C) ^e	$T_{d10\%}$ (°C) ^f	Residues(%) ^g
S0	15.5	15.1	55.2	14.2	390.7	401.2	4.2
S1	15.7	13.4	55.6	21.5	359.3	391.7	4.3
S2	19.6	7.1	53.6	18.6	241.8	379.7	4.8
S3	20.4	0.9	47.8	8.8	206.7	225.8	4.4

^{a,c}Melting temperature of PEBAX phase and PEG phase in PEBAX/PEG-CA composite films, respectively

^{b,d}Melting enthalpy of PEBAX phase and PEG phase in PEBAX/PEG-CA composite films, respectively

^{e,f}5% and 10% Decomposition temperature of PEBAX/PEG-CA composite films, respectively

^gWeight percentage of residues remaining at 800°C

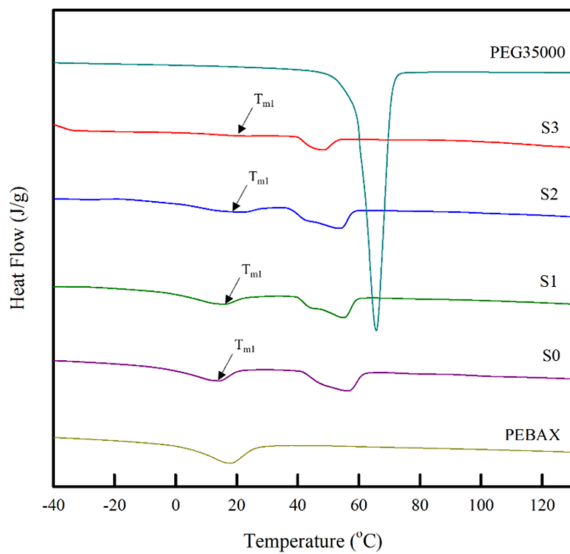


Fig. 4. DSC curves of the PEBAX/PEG-CA composite films.

5. 이산화염소 가스 방출 분석

포장 내부의 헤드스페이스에 대한 이산화염소 가스의 방출량은 스마트 사체로부터 이산화염소 가스 방출 역학을 평가하는데 있어 충분한 정보를 제공할 수 있다. 헤드스페이스 샘플의 분광 광도 분석은 360 nm에서 용해된 이산화염소 가스를 검출하였다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 아염소산나트륨의 활성화 이후, 측정 기간 중 모든 샘플에 대해 측정 초기인 24~48시간 사이에 급격한 이산화염소 가스 방출이 이루어진다. 이를 통해 친수성 고분자인 PEBAX, PEG 및 구연산이 수분을 효과적으로 흡착하여 방출 시스템을 발현하는 것을 확인할 수 있다. 반면, 최대치의 방출량을 보인 이후 감소하

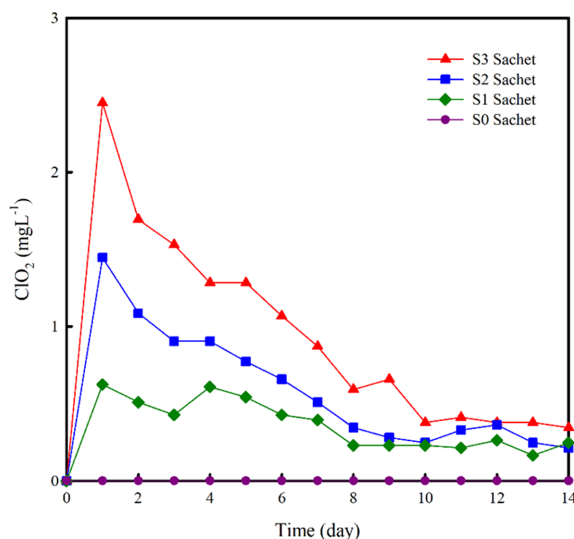


Fig. 5. Releasing test of PEBAX/PEG-CA composite films.

여 측정 종료 시점(14일)까지 저농도에서 비교적 일정한 방출 속도를 가지는 등의 유사한 방출 추세가 나타난다. 이는 복합필름 표면에 흡착된 수분에 이산화염소가 용해되면서 방출량이 조절되는 것으로 보인다. 또한, 측정 기간 내 최대 이산화염소 가스 방출량은 각각 S3 사체에서 2.45 mg/L, S2 사체에서 1.45 mg/L, S1 사체에서 0.63 mg/L로 스마트 사체 산층의 구연산 함량이 높을수록 높은 농도의 이산화염소 가스를 방출하는 것을 확인하였으며, 대부분의 측정 기간에서 유사한 결과를 나타냈다. 가장 높은 함량의 S3 필름을 적용한 사체에서도 이산화염소의 최대 방출량이 2-3 mg/L범위로, FDA 기준 과채류 적용 범위인 3-5 mg/L를 초과하지 않아 식품 적용 포장기준을 충족한다. 이는 본 연구의 스마트 사체가 적절한 농도의 이산화염소 가스를 방출함으로써 수확 직후 발생하는 미생물로 인한 신선 식품 부패를 방지할 수 있음을 나타낸다. 또한, 아염소산나트륨 및 구연산의 함량, 사체의 크기 조절 등을 통해 일반적인 국내 유통을 포함한 장거리 운송 및 수출용 품목에 응용 적용이 가능할 것으로 사료된다.

요 약

본 연구에서는 PEBAX/PEG-CA 복합필름을 제조하여 내부에 아염소산나트륨 분말을 포함한 스마트 사체를 제작하였다. 또한, TGA, DSC, FT-IR, UV-vis를 통해 사체의 화학적 구조 및 열적 특성과 더불어 사체 적용성 평가를 위해 이산화염소 가스 방출량을 측정하였다. PEBAX/PEG-CA 복합필름은 친수성 및 혼화성을 바탕으로 매트릭스 내에서 강한 화학적 상호작용을 하는 것을 확인하였다. 특히, 구연산의 함량이 높아질수록 복합필름의 열 안정성이 저하되었지만, 저온 및 상온의 유통환경과 필름 제작 온도 범위 (<math>< 85^{\circ}\text{C}</math>)에서 열분해가 발생하지 않았으므로 사체의 제작 및 적용이 가능할 것으로 사료된다. 본 연구의 핵심인 이산화염소 가스 방출량 측정에서는 스마트 사체가 측정 기간인 14일 동안 내부 아염소산나트륨의 이산화염소 가스 방출을 지속적으로 활성화했으며, 산층의 구연산 함량이 높아짐에 따라 방출량이 증가하는 것을 확인하였다. 따라서, 스마트 사체 내부의 아염소산나트륨 함량 및 산층의 구연산 함량 조절 또는 포장크기의 변경 등을 통해 이산화염소 방출량을 효과적으로 조절할 수 있으며, 이는 별도의 설비 및 고가의 장비 없이도 살균 효과를 연장시키는 이점이 있다. 위 실험 결과에 따라 제품 특성 및 포장 용적에 따라 스마트 사체의 응용 적용이 가능할 것으로 판단된다. 하지만, 확실한 소비자 안정성 확보와 스마트 사체의 적용 확장성을 확인하기 위해 항균성 및 저장성 측면에서 향후 연구가 필요하다.

감사의 글

본 결과는 농림축산식품부의 재원으로 농림수산식품기술 기획평가원의 고부가가치식품기술개발 사업의 지원을 받아 수행되었음 (과제번호 321048041HD030)

참고문헌

- Kim, J.H. and Lim, S.S. 2022. Analysis of food consumption behavior of single-person households in consideration of safety preference. *Korean Journal of Organic Agriculture*, 30(1): 1-20.
- Sadeghi, K., Jee, H.W., Paeng, K.J. and Seo, J. 2020. Photografting of conducting polymer onto polymeric substrate as non-migratory antioxidant packaging. *Reactive and Functional Polymers*, 158: 104792.
- 정진이, 최윤지, 채혜성, 최정신, 손주리. 2022. 온라인 신선 식품 구매 시 품질 인식과 태도가 만족도에 미치는 영향 연구. *Journal of the East Asian Society of Dietary Life*, 32(3): 202-213.
- 김병삼, 남궁배, 김의웅, 김동철. 1995. 진공예냉에 의한 표고 버섯의 선도 연장. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 27(6): 852-859.
- 양수정, 최석, 김종경. 2018. 고품질 수산가공품유통을 보호하는 슈퍼 칠링과 패키징 기술에 대한 고찰. *한국포장학회지*. 24(3): 159-165.
- Lee, D.H., Ryu, J.E., Park, S.Y., Roh, E.J., Oh, C.S., Jung, K.S., Yoon, J.C. and Heu, S.G. 2011. Changes of bacterial diversity depend on the spoilage of fresh vegetables. *Research in Plant Disease*, 17(1): 38-43.
- Tao, M., Chen, J. and Huang, K. 2021. Bio-based antimicrobial delivery systems for improving microbial safety and quality of raw or minimally processed foods. *Current Opinion in Food Science*, 41: 189-200.
- Kim, C.W., Jeong, M.C. and Choi, J.H. 2009. Effect of high CO₂ MA packaging on the quality of Campbell Early grapes during marketing simulation at ambient temperature. *Korean Journal of Horticultural Science & Technology*, 27(4): 612-617.
2022. 식품용 살균제 현장 가이드라인. 식품의약품안전처. 2차 개정.
- Kim, D.S. 2014. The Study on the development of ozone water diffusion device by ozonated olive oil mix ratio that will increase. *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, 31(4): 688-693.
- Feliziani, E., Lichter, A., Smilanick, J.L. and Ippolito, A. 2016. Disinfecting agents for controlling fruit and vegetable diseases after harvest. *Postharvest Biology and Technology*, 122: 53-69.
- 최인이, 이주환, 권용범, 노유한, 강호민. 2022. 이산화염소 및 최저 가스 단축 및 MAP 처리가 파프리카의 저장 중 품질과 미생물적 변화에 미치는 영향. *한국포장학회지*, 28(3): 223-229.
- Karabulut, O.A., Ilhan, K., Arslan, U. and Vardar, C. 2009. Evaluation of the use of chlorine dioxide by fogging for decreasing postharvest decay of fig. *Postharvest biology and technology*, 52(3): 313-315.
- Lee, H.S., Shim, W.B., An, H.M., Ha, J.H., Lee, E.S., Kim, W.I., Kim, H.Y. and Kim, S.R. 2016. Antimicrobial effects of chlorine dioxide gas on pathogenic escherichia coli and Salmonella spp. colonizing on strawberries for export. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 31(6): 451-457.
- Park, K.J., Lim, J.H., Kim, B.K., Kim, J.C., Jeong, J.W. and Jeong, S.W. 2008. Effect of aqueous chlorine dioxide and citric acid on reduction of Salmonella typhimurium on sprouting radish seeds. *Korean Journal of Food Preservation*. 15(5): 754-759.
- Lee, J., Lee, N.T. and Ryu, J.H. 2019. Effect of various environmental factors such as concentration of NaClO₂, relative humidity, temperature, and time on the production of gaseous chlorine dioxide. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 51(4): 404-409.
- Sun, X., Baldwin, E. and Bai, J. 2019. Applications of gaseous chlorine dioxide on postharvest handling and storage of fruits and vegetables—A review. *Food Control*, 95: 18-26.
- Choi, W.S., Ahn, B.J., Kim, Y.S., Kang, H.M., Lee, J.S. and Lee, Y.S. 2013. Quality changes of cherry tomato with different chlorine dioxide (ClO₂) gas treatments during storage. *Korean Journal Of Packaging Science & Technology*, 19(1): 17-27.
- Deshwal, B.R. and Lee, H.K. 2005. Manufacture of chlorine dioxide from sodium chlorite: Process chemistry. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 11(1): 125-136.
- Chen, T.L., Chen, Y.H., Zhao, Y.L. and Chiang, P.C. 2020. Application of gaseous ClO₂ on disinfection and air pollution control: a mini review. *Aerosol and Air Quality Research*, 20(11): 2289-2298.
- Mirhosseini, M. and Arjmand, V. 2014. Reducing pathogens by using zinc oxide nanoparticles and acetic acid in sheep meat. *Journal of Food Protection*, 77(9): 1599-1604.
- Wang, J., Lei, Y., Yu, Y., Yin, L. and Zhang, Y. 2021. Use of acetic acid to partially replace lactic acid for decontamination against Escherichia coli O157: H7 in fresh produce and mechanism of action. *Foods*, 10(10): 2406.
- Samosir, G.R.A., Sariati, M.N., Sitepu, I., Ritonga, E.R., Samosir, A.M. and Martgrita, M.M. 2022. Optimisation of rice husks' Lignocellulose pre-treatment methods and use of central composite design in citric acid fermentation: A Review. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1097(1): 012015.
- Singh Dhillon, G., Kaur Brar, S., Verma, M. and Tyagi, R.D. 2011. Recent advances in citric acid bio-production and recovery. *Food and Bioprocess Technology*, 4(4): 505-529.
- Han, E.S. and Yang, J.H. 2019. Microbial reduction in kimchi cabbage leaves by washing with citric acid and ethanol. *Food Engineering Progress*, 23(2): 112-117.
- Sadeghi, K., Kasi, G., Ketsuk, P., Thanakkasaranee, S., Khan, S. B. and Seo, J. 2020. A polymeric chlorine dioxide self-

- releasing sheet to prolong postharvest life of cherry tomatoes. *Postharvest Biology and Technology*, 161: 111040.
27. Kim, S.G. and Lee, H.K. 2015. Separation of C_3H_6/C_3H_8 by PEBAX-NaY zeolite composite membranes. *Membrane Journal*, 25(1): 42-47.
 28. Kim, J.H., Ha, S.Y. and Lee, Y.M. 2001. Gas permeation of poly (amide-6-b-ethylene oxide) copolymer. *Journal of Membrane Science*, 190(2): 179-193.
 29. Thanakkasaranee, S., Kim, D. and Seo, J. 2018. Preparation and characterization of poly (ether-block-amide)/polyethylene glycol composite films with temperature-dependent permeation. *Polymers*, 10(2): 225.
 30. KÖrtvÉlyesi, Z. and Gordon, G. 2004. Chlorite ion interference in the spectrophotometric measurement of chlorine dioxide. *Journal of American Water Works Association*, 96(9): 81-87.
 31. Kim, J.H., Ha, S.Y. and Lee, Y.M. 2001. Gas permeation of poly(amide-6-b-ethylene oxide) copolymer. *Journal of Membrane Science*, 190(2): 179-193.
 32. Castro-Cabado, M., Parra-Ruiz, F. J., Casado, A. L. and Roman, J. S. 2016. Thermal crosslinking of maltodextrin and citric acid. Methodology to control the polycondensation reaction under processing conditions. *Polymers and polymer composites*, 24(8): 643-654.
 33. Lin, H.L., Hsu, P.C. and Lin, S.Y. 2013. Theophylline-citric acid co-crystals easily induced by DSC-FIR microspectroscopy or different storage conditions. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 8(1): 19-27.
 34. Rahmouni, A., Maatoug, S. and Ladhari, N. 2021. Use of citric acid-plasticized polyvinyl alcohol for cotton warp yarns cold sizing. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 46(3): 241-250.
 35. Tisserat, B., O'kuru, R.H., Hwang, H., Mohamed, A.A. and Holser, R. 2012. Glycerol citrate polyesters produced through heating without catalysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(5): 3429-3437.
 36. Dorosti, F. and Alizadehdakheel, A. 2018. Fabrication and investigation of PEBAX/Fe-BTC, a high permeable and CO_2 selective mixed matrix membrane. *Chemical Engineering Research and Design*, 136: 119-128.

투고: 2022.11.11 / 심사완료: 2022.12.07 / 게재확정: 2023.01.28