

명태의 냉장유통 단계에서 시간-온도이력 지시계(TTI) 부착시점의 최적화

최정화 · 박수연 · 강진원 · 황상민 · 김민정 · 김민중 · 이만희 · 이승주*

동국대학교 식품생명공학과

Optimization of Time to Activate Time-Temperature Integrator (TTI) in Cold Chain System of Alaska Pollack

Jung-Hwa Choi, Soo Yeon Park, Jin Won Kang, Sang Min Hwang, Min Jung Kim,
Min Jung Kim, Man Hi Lee, and Seung Ju Lee*

Department of Food Science and Biotechnology, Dongguk University-Seoul, Seoul 100-715, Korea

Abstract It was mathematically analyzed at which steps to activate TTI in the cold chain for Alaska pollack, assuming that the performance of a commercial TTI product, and Fresh-check, could not always be optimized for the pollack. Three places were selected for the TTI activation, such as on fishing ship, Busan cooperative fish market, and mart. First, the kinetic and Arrhenius temperature dependent models were experimentally built under isothermal conditions. The color index of TTI and the level of *Pseudomonas* spp. of pollack were measured at time intervals. Second, the resultant models were used in the mathematical calculations for dynamic temperature conditions included in the cold chain. As a result, the TTI activated at the mart place showed the best agreement between the spoilage time of the pollack and the time for the TTI color to reach its end-point. It was therefore found that it is practically important to optimally select the TTI activation place or time when using a commercial TTI product.

Keywords Time-temperature integrator (TTI), Arrhenius equation, Spoilage time, Alaska pollack, Cold chain

서 론

명태는 한국의 동해안으로부터 북미캘리포니아남부에 걸쳐 넓게 분포하는 한류성 어종으로 대표적인 흰 살 생선이다. 명태는 어획 후 부산국제수산물도매시장으로 보내지고 냉장 유통경로를 거쳐 최종적으로 마트에서 판매된다¹⁾. 냉장생선의 유통기한은 초기 미생물학적 품질, 계절 및 temperature abuse 등과 같은 많은 요소에 의해 영향을 받는다. 특히 온도가 생선 제품의 변질에 주로 관여하므로, 시간에 따른 온도 이력의 지속적인 모니터링이 이루어진다면 냉장 유통과정에서의 품질을 제어할 수 있다²⁾.

시간-온도이력 지시계(time-temperature integrator, TTI)란

시간-온도이력에 따라 시각적 색상이 변화하는 라벨로, 식품 포장에 부착되어 식품의 품질 변화를 예측할 수 있게 된다. TTI는 효소형, 고분자형 및 미생물형으로 분류되는데, 효소형 TTI는 대표적으로 lipase³⁾, laccase⁴⁾, amylase⁵⁾ 등을 주재료로 사용한다. 미생물형 TTI는 유산균(LAB)의 미생물 성장에 따라 젓산이 생성되면서 pH가 변화하여 산도 지시약에 의해 색이 변화하는 메커니즘에 기초한다⁶⁾. 고분자형 TTI는 diacetylene crystals의 온도에 의해 일어나는 중합반응에 따라 색이 변화한다⁷⁾.

TTI를 적용한 사례로는 냉동채소의 품질을 모니터링 및 제어하기 위해 TTI를 사용한 경우⁸⁾, 액상우유의 열처리과정에서 TTI를 적용한 경우⁹⁾, 원예작물의 품질 지표로 TTI의 가능성을 평가하기 위해 버섯의 품질 지표에 사용된 경우¹⁰⁾ 등으로 다양한 식품에 대하여 보고되었다.

TTI가 식품의 변질되는 과정을 정확히 예측하기 위해서는 온도의존성이 중요한 인자이다. 온도의존성은 Arrhenius 활성화 에너지(E_a)에 의하여 나타내지는데¹¹⁾, TTI와 적용대

*Corresponding Author : Seung Ju Lee
Department of Food Science and Biotechnology, Dongguk University-Seoul, Seoul 100-715, Korea
Tel : +82-2-2260-3372, Fax : +82-2-2260-3372
E-mail : Lseungju@dongguk.edu

상의 식품 간의 E_a 는 25 kJ/mol 이하로 유사해야 그 예측 능이 허용되는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 또한 식품의 유통기한에 맞추어 TTI의 색 또한 그 종료점에 도달해야만 한다. 따라서 TTI를 사용할 때에는 먼저 적용대상식품의 온도의 존성과 일치해야 하며 식품의 유통기한과 TTI의 색 변화가 종료되는 시기가 일치하도록 맞춤형으로 제작된 제품을 사용해야 한다. 그러나 식품의 개별적인 맞춤형 TTI를 주문하고 구매하여 사용하는 데는 외국 TTI 제작사에 의존해야만 하는 현실적인 어려움이 있다. 왜냐하면 아직 맞춤형 기술이 완벽하지 않으며, TTI 제작사의 영세적인 규모로 인하여 다양한 제품의 공급이 어렵기 때문이다. 따라서 제한된 TTI 상용제품을 사용할 때 유통기한을 맞추는 데 문제가 있다면, 사용자가 식품유통 중 부착시점을 달리함으로써 그 차이를 최소화할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 TTI의 부착시점을 달리함으로써 유통 중 식품부패시기의 예측 능을 개선할 수 있다고 가정하였다. 그 사례로서 명태의 냉장유통에 TTI 상용제품인 Fresh-check를 적용하여 최적의 TTI 부착시점을 수학적으로 분석하였다. 먼저, 등온실험을 통하여 TTI의 색 변화와 명태의 *Pseudomonas spp.*에 관한 kinetic과 Arrhenius 온도의존성 모델 식을 완성하였다. 얻어진 모델 식을 사용하여 냉장유통 중 TTI 부착시기를 달리 하였을 때 해당하는 dynamic 온도조건에 대하여 수리적으로 TTI의 색 변화와 명태의 품질 변화를 분석하였다.

재료 및 방법

1. 재료

실험에 사용된 명태는 부산국제수산물도매시장에서 한 박스(20마리)를 구입하였다. TTI 상용제품인 Fresh-check (B-type, Temptime Co., NJ, USA)은 사용 전 -35°C에서 보관하였다.

2. 냉장유통 모의 실험

명태의 일반적인 냉장유통단계를 조사하고 그 시간-온도 이력조건을 적용한 후, dynamic incubator (HST-103SP, Hanbaek Co., Seoul, Korea)를 사용하여 모의실험을 하였다. 시간별 시료를 취하여 명태의 품질 및 TTI의 색을 측정하였다.

3. TTI의 색 측정

고분자형 TTI인 Fresh-check의 색은 Hong 등¹²⁾의 방법을 적용하여 CIE-L*, a*, b*와 ΔE 를 측정하였다. Portable 색도계(CR-200, Minolta Co., Japan)의 센싱 부분을 바닥에 놓여진 TTI에 최대한 밀착하여 외부 빛의 간섭을 최소화하였고, 일정한 시간 간격마다 CIE-L*, a*, b* 값을 측

정하여 이에 따른 ΔE 를 산출하였다. ΔE 의 변화 비율을 아래와 같이 Mu 값으로 정의하여 최종적으로 적용하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(L_r^* - L_c^*)^2 + (a_r^* - a_c^*)^2 + (b_r^* - b_c^*)^2} \quad (1)$$

$$Mu = \frac{\Delta E_t}{\Delta E_0} \quad (2)$$

여기서 L*, a*, b*은 CIE-lightness, redness, yellowness, 그리고 아래첨자 r, c는 TTI의 reference ring 및 core 부분을 의미한다(Fig. 5). Mu값은 각 시점에서의 ΔE_t 값을 초기의 값인 ΔE_0 으로 나누어 산출하였다.

4. TTI의 색 변화 모델링 및 연산

TTI 색 변화의 종료점은 Mu값이 0.35가 되는 시점이다. 그러나 모의실험 중 TTI의 색이 정확히 그 값에 해당하지 않으므로 색 변화 예측모델 식에 의한 계산으로 Mu값이 0.35에 해당하는 시간을 산출해야만 했다. 예측모델 식을 얻기 위하여 다음과 같이 실험을 통한 모델링을 하였다.

먼저 TTI를 5°C, 10°C, 15°C, 20°C에서 각각 보관하면서 일정시간마다 꺼내어 색의 변화를 측정하였다. 측정데이터와 0차 반응의 식 (3)를 회귀 분석하여 각 온도에서의 반응속도인 K_T 를 산출하였다¹⁴⁾. 또한 각 온도에 대한 K_T 의 데이터와 Arrhenius 식(4)를 회귀 분석하여 E_a 와 K_0 를 산출하였다.

$$Mu = -K_T \cdot t + 1 \quad (3)$$

$$K_T = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (4)$$

여기서 K_T 는 반응속도상수(1/h), t는 시간(h), K_0 는 온도 의존식의 고유상수, E_a 는 Arrhenius 활성화 에너지(kJ/mol), R은 이상기체상수(8.314×10⁻³ kJ/mol·K), T는 절대온도(K)를 의미한다. Arrhenius식은 양변에 자연로그를 취한 후, 선형 함수식으로 변형하여 사용하였다.

상기에서 산출된 K_0 및 E_a 를 사용하여 모의실험의 dynamic 온도 조건에 대하여 수치 해석적으로 TTI의 색을 연산하였다.

$$Mu_{i+1} = Mu_i + K_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \cdot \Delta t \quad (5)$$

여기서 Δt 는 시간증가분, 아래첨자 i+1은 i점에서 Δt 가 경과된 시점을 의미한다.

5. 명태의 품질 측정

명태의 대표적인 부패변수로서 관능적 성질과 밀접한 관계가 있다고 알려진 *Pseudomonas spp.*를 측정하였다¹⁵⁾. 시

료를 잘게 마쇄한 후 5 g을 무균적으로 채취하여 45 mL 멸균 펩톤수(Difco, Detroit, MI, USA)와 혼합하였다. 혼합 용액을 Pursifier (Pursifier®, Microgen Bioproducts Ltd., Surrey, UK)으로 1분간 균일하게 혼합하여 시료원액으로 사용하였다. 균수는 시료원액을 10배 희석법(10 fold dilution method)에 따라 희석한 후, *Pseudomonas* 선택배지(MB-C1849, Kisan Bio Co., Seoul, Korea)를 이용하여 표준평판배양법으로 계수하였다. Petri dish에 시료원액 1 mL를 도말하고 35°C에서 48시간 배양하였다. 이 과정을 3회 반복하여 진행하였고, 계수된 집락(colony)은 CFU/g으로 나타내었다.

6. 통계 분석

TTI 색 변화의 실험값을 식 (3)과 함께 선형 회귀분석(linear regression)하여 반응속도를 산출하였다. 산출된 반응 속도 값을 식 (4)의 변형된 선형 함수식으로 역시 선형 회귀 분석하여 Arrhenius 활성화 에너지를 산출하였다. 선형 회귀 분석은 MS-Excel로 실시하였다.

결과 및 고찰

1. 명태의 냉장 유통 단계에서 TTI 부착 시점

명태는 몇 단계의 냉장유통단계를 경험하게 되며 TTI 역시 냉장생선 또는 박스에 부착되어 같은 유통경로를 거치는 과정을 가정하였다. Fig. 1은 명태의 유통 경로를 나타낸 것으로, TTI를 부착하는 시점을 세 가지 경우로 가정하였다. 즉 ‘어획 후 선상에서’, ‘부산국제수산물도매시장에서’, 그리고 ‘마트에서’ 부착하는 경우로서 TTI의 부착 후 소비될 때까지의 시점은 Fig. 1의 a-g(250시간), c-g(178시간) 그리고 e-g(150시간)에 해당한다. 여기서 저온 시점인 b(0°C), d(-5°C)가 배제된 이유는 상대적으로 부패가 지연되기 때문이며, a(0°C) 시점은 시작점이므로 경우의 수에 포함하였다. 모의실험에서 TTI의 부착은 3단계가 각각 시작되는 때에

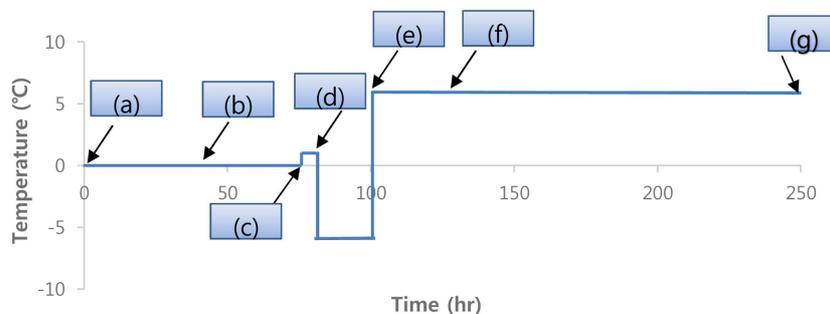


Fig. 1. The time course of temperature through the steps in the cold chain for Alaska Pollack. a-b: fishing (0°C, 48 hr), b-c: Shimonoseki (0°C, 24 hr), c-d: Busan international seafood market (1°C, 5 hr), d-e: cooler truck (-5°C, 23 hr), e-f: mart (5°C, 48 hr), f-g: consumer (5°C, 102 hr).

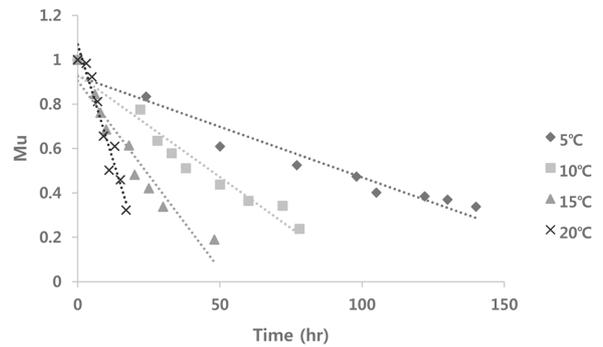


Fig. 2. The color changes (Mu) of TTI with respect to time under isothermal conditions (5, 10, 15, and 20).

행하는 것으로 간주하였다. TTI 상용제품을 구입하여 사용할 때 적용대상식품의 온도 의존성이나 유통기한과 유의적으로 일치된 TTI 제품을 확보할 수 없을 경우, 실용적인 차원에서 TTI의 부착시점을 달리한다면 특히 유통기한을 맞추는 데는 그 효과를 기대할 수 있다. 따라서 명태의 유통단계에서 부착시점을 3경우로 달리하여 TTI의 색 변화 종료시점과 명태의 부패시점이 일치되는 조건을 분석하였다.

2. TTI 색 변화의 종료 시점

TTI 색 변화가 종료된 시점으로 Mu값이 0.35가 되는 시점을 TTI의 색 변화 모델 식으로 예측하였다. 모델 식을 구축하기 위한 첫 단계로서 등온조건에서의 kinetic 식 완성을 위한 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다. TTI를 5°C, 10°C, 15°C, 20°C에서 각각 보관 중에 시간에 따라 변화하는 색을 실험한 결과, 5°C에서는 142시간에 도달하면서 Mu 값이 1에서 0.304까지 감소를 하였다. 또한 10°C에서는 78시간에 도달하면서 0.224까지, 15°C에서는 46시간에 도달하면서 0.179까지, 20°C에서는 18시간에 도달하면서 0.308까지 Mu 값이 감소됨을 보였다. 이 실험값들을 식 (3)과 회귀 분석해서 반응속도상수인 K_T 를 산출하였다. K_T 는 5°C, 10°C,

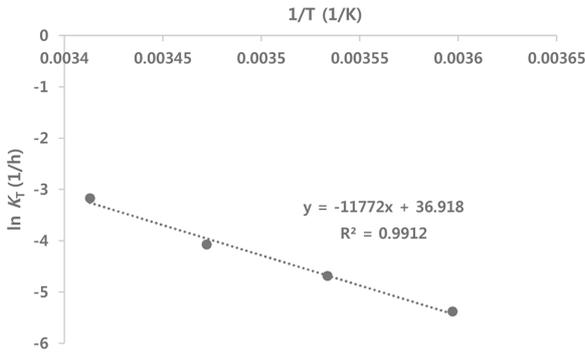


Fig. 3. The Arrhenius plot between the reaction constants of TTI and temperature.

Table 1. The reaction rates of TTI with respect to temperature changes

Temperature (°C)	K_T (1/h)	$R^{2a)}$
5	0.006	0.93
10	0.011	0.94
15	0.021	0.92
20	0.039	0.93

^{a)}The coefficient of determination.

Table 2. The Arrhenius activation energy of TTI and constant of Eq. (4)

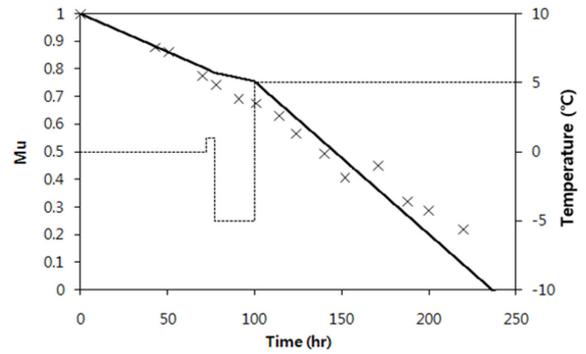
E_a (kJ/mol)	K_0 (1/h)	$R^{2a)}$
88.06	1.95×10^{14}	1.00

^{a)}The coefficient of determination.

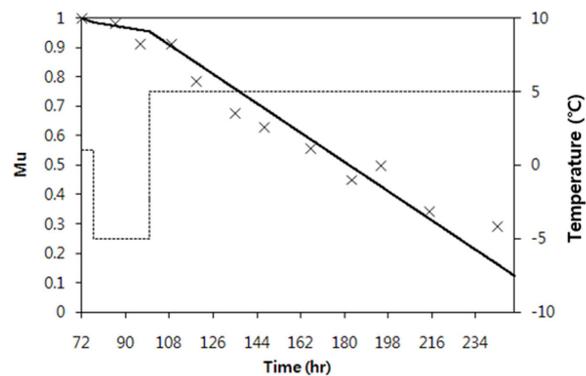
15°C, 20°C에서 각각 0.006, 0.011, 0.021, 0.039로 온도가 높아질수록 증가하였다(Table 1). 둘째 단계로서 각 온도에 대한 K_T 값을 식 (4)와 회귀 분석해서(Fig. 3) K_T 와 E_a 를 산출하였다(Table 2). Table 2에 나타난 상호변수 값을 식 (5)에 사용하여 시간간격의 증가에 따른 TTI의 색 값을 수치 해석적으로 산출하였다.

Fig. 4는 상기 얻어진 모델 식에 의한 예측 값과, 계산에서 사용된 시간-온도 조건에서 동일하게 보관된 TTI의 색을 측정된 실험 값을 동시에 나타낸다. (a)는 ‘어획 후 선상에서’, (b)는 ‘부산국제수산물도매시장에서’, (c)는 ‘마트에서’ 부착된 경우에 TTI의 색 변화를 나타낸다. Mu값이 0.35에 도달하는 시간은 (a)는 171.8시간, (b)는 208.1시간, (c)는 216.6시간으로 산출되었다. 실험 값으로 Fig. 4에서 Mu가 0.35인 지점을 포함하는 TTI의 색 변화구간은 (a)는 171-188시간, (b)는 195-215시간, (c)는 199-219시간으로 나타나, 예측 값과 일치함을 알 수 있었다.

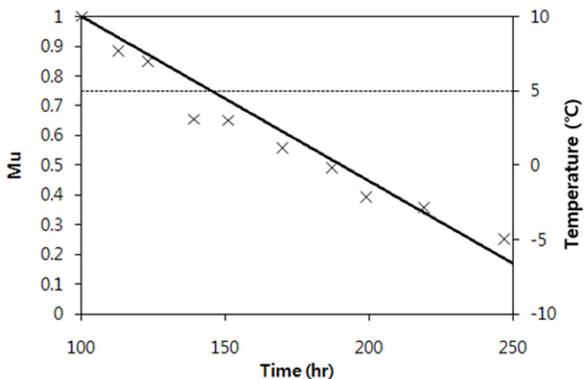
Fig. 5는 부착시점을 달리하였을 때 TTI의 core 색이 변하면서 주변 reference ring 색에 도달하는데 소요시간을



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. The color changes (Mu) of TTI with respect to time under dynamic conditions in the cold chain for Alaska pollack. (a): From on fishing ship, (b):from Busan cooperative fish market, (c): from market. —, predicted Mu; x, experimental Mu; ..., temperature.

나타낸다. ‘어획 후 선상에서’는 171-188시간, ‘부산국제수산물도매시장에서’는 123-143시간, ‘마트에서’는 99-119시간으로 이는 해당 시간-온도이력이 반영된 결과이며, Fig. 1에서와 같이 긴 소요시간의 경우 더 온도가 낮은 조건을 포함한다. 이와 같이 부착시점에 따라 TTI의 사용기간이 달

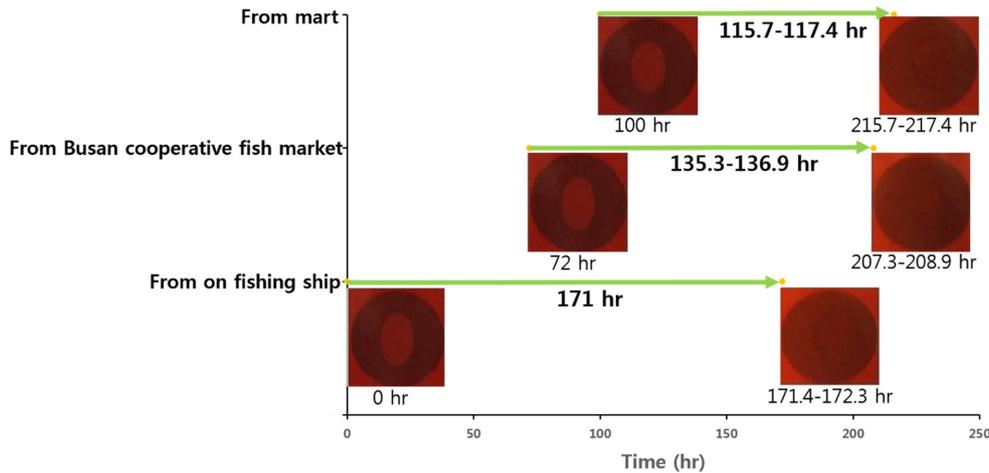


Fig. 5. The time periods taken to reach the color end-point of TTI with respect to the places, where for TTI to be activated.

라져서 결국 식품의 유효기간에 따라 사용자에게 의한 부착시점의 조정이 필요함을 확인할 수 있다.

3. TTI 색 변화의 종료 시점과 명태의 부패 시점의 비교

냉장유통경로의 총 구간에서 대하여 명태의 *Pseudomonas* spp.를 측정된 결과 약 217시간이 지났을 때 1×10^6 CFU/g에 도달하였는데, 이는 명태의 부패시점으로 보고되었다¹⁶⁾. 한편 Fig. 4에서와 같이 ‘어획 후 선상에서’, ‘부산국제수산물도매시장에서’, ‘마트에서’ 서로 다른 단계에서 TTI를 부착하였을 때 색 변화 종료시점은 각각 171.8시간, 208.1시간, 216.6시간으로 나타나 명태의 부패시점인 217시간과 가장 유사한 조건은 ‘마트에서’ TTI를 부착하여 사용하였을 때로 판명되었다. 따라서 ‘마트에서’ TTI를 부착할 경우, TTI 색 변화의 종료시점과 명태의 유통기한이 일치함을 알 수 있었다.

요 약

TTI 상용제품인 Fresh-check을 명태의 냉장유통 중 품질 예측에 사용할 때 그 성능이 항상 최적화되어 있을 수 없다는 가정하에서, TTI를 냉장유통의 어느 시점에서 부착하는 것이 가장 바람직한지를 수학적으로 분석하였다. TTI 부착시점으로 크게 ‘어획 후 선상에서’, ‘부산국제수산물도매시장에서’, ‘마트에서’의 세 경우로 나누었다. 먼저, 등은 실험을 통하여 TTI의 색 변화와 명태의 *Pseudomonas* spp.에 관한 kinetic과 Arrhenius 온도 의존성 모델 식을 완성하였다. 얻어진 모델 식을 사용하여 냉장유통에 해당하는 dynamic 온도조건에 대하여 수리적으로 TTI의 색 변화와 명태의 품질변화를 계산하였다. 그 결과, 마트에서 부착했을 때 TTI 색 변화가 종료 점에 도달한 시간이 명태의 부패시간

과 가장 일치하였다. 따라서 상용 TTI 제품을 사용할 경우 부착시점의 선택이 중요함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Lee, D.S. 2011. Headspace volatile compounds identified from Alaska pollack and Mackerel during Storage. Master these. Dissertation, Pukyong national University, Busan, Korea.
2. Giannakourou, M.C., Koutsoumanis, K., Nychas, G.J.E., and Taoukis, P.S. 2005. Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the chill chain. *Int. J. Food Microbiol.* 102(3): 323-336.
3. Kim, W., Park, E., and Hong, K.W. 2012. Development of a time-temperature integrator system using Burkholderia cepacia lipase. *Food Sci. Biotechnol.* 21(2): 497-502.
4. Kim, K.H., Kim, E.G., and Lee, S.J. 2012. New enzymatic time-temperature integrator (TTI) that uses laccase. *J. Food Eng.* 113(1): 118-123.
5. Sun, D.W. 2012. *Thermal Food Processing*. 2nd ed. CRC Press, New York, USA, pp.377-378.
6. Taoukis, P.S. 2008. Application of time-temperature integrators for monitoring and management of perishable product quality in the cold chain. In: *Smart Packaging Technologies for Fast Moving Consumer Goods*. Kerry J and Butler P. (eds.), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK. pp. 61-74.
7. Taoukis, P.S. 2001. Modelling the use of time-temperature indicators in distribution and stock rotation. In: Tijssens, L. M.M., Hertog, M.L.A.T.M. and Nicolai, B.M. (eds.), *Food Process Modelling*. CRC Press, New York, USA, pp. 402-432.
8. Giannakourou, M.C. and Taoukis, P.S. 2002. Systematic application of time temperature integrators as tools for control of frozen vegetable quality. *J. Food Sci.* 67(6): 2221-2228.
9. Claeys, W.L., Vanloey, A.M., and Hendrickx, M.E. 2002. In-

- trinsic time temperature integrators for heat treatment of milk. *Trends Food Sci. Tech.* 13(9-10): 293-311.
10. Bobelyn, E., Hertog, M.L.A.T.M., and Nicolai, B.M. 2006. Applicability of an enzymatic time temperature integrator as a quality indicator for mushrooms in the distribution chain. *Postharvest Biol. Tec.* 42(1): 104-114.
 11. Menzinger, M. and Wolfgang, R. 1969. The meaning and use of the Arrhenius activation energy. *Angew. Chem. Internat. Edit.* 8(6):438-444.
 12. Hong, S.I. and Park, W.S. 2000. Application of time-temperature indicators for monitoring kimchi fermentation. *Food Sci. Biotechnol.* 9(4): 258-262.
 13. Mendoza, T.F., Welt, B.A., Otwell, S., Teixeira A.A., Kristonsson, H., and Balaban M.O. 2004. Kinetic parameter estimation of time-temperature integrators intended for use with packaged fresh seafood. *J.Food Sci.* 69(3): 90-96.
 14. Park, H.R., Kim, K.H., and Lee, S.J. 2013. Adjustment of Arrhenius activation energy of laccase-based time-temperature integrator (TTI) using sodium azide. *Food Control* 32 (2): 615-620.
 15. Shim, S.D., Kim, D.U., An, S.R., Lee, D.S., Kim, S.B., Hong, K.W., Lee, Y.B., and Lee, S.J. 2010. Using modeling to predict Alaska Pollack quality during storage. *Kor. J. Fish Aquat. Sci.* 43(3): 195-204.
 16. Shin, H.Y., Ku, K.J., Park, S.K., and Song, K.B. 2006. Use of freshness indicator for determination of freshness quality change of tofu during storage. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 49(2): 158-162.
- :2014.10.31 / :2014.11.11 / :2014.12.05