

저장 조건 감지 지표 장치의 특성 및 식품에의 응용 가능성

안 덕 준, 유 승 석*

충남 아산시 탕정면 갈산리 100 번지 선문 대학교 식량자원학부
서울시 은평구 녹번동 5 번지 식품의약품안전청*

Application of time-temperature indicators for cooling and frozen food storage and distribution

Duek-Jun An, Seung-Seok Yoo*

Division of Food Resources and Manufacturing, SunMoon University #100 KalSan-Ri,
TangJeong-Myeon, Asan-Si, ChungNam, Korea 336-840

*Packaging Division, Korea Food & Drug Administration, 5 NokBun-Dong, EunPyung-Ku,
Seoul, Korea 122-020

Abstract

Time-temperature indicators (TTI) from three different companies obtained and were attached to food packages materials to evaluate degree of their color change according to storage time and temperature. Five temperature (-10 -5, 0, 5 and 10) was selected to represent standard freezing, refrigerating and room temperature, and evaluated performance by color change based on magnitude of color change and hunter system (L, a, b). Response end point was measured and recorded to find characteristic of each indicator. Comparison and discussion were conducted for accuracy and precision of each time-temperature. More research should be conducted at variable temperature and with various food to determine applicability of TTI on various storage condition.

Key words : TTI, food package, hunter system

서 론

식품 제조 후에 유통 과정 및 유효 기간에 대한 소비자의 불신은 식품의 저장 기간에 대한 조건부 자유화의 취지를 퇴색시켜, 식품 제조 회사가 유통 기간을 늘린다고 하여도, 소비자들이 이를 신뢰하지 않으므로 포장 및 유통 조건 개선을 통한 제품의 유통 기간 연장을 어렵게 하고 있다. 이러한 상황에서 저장 및 유통시 제품의 유효 기간 및 올바른 유통 상황을 소비자에게 시각적으로 보여 주는 감지 장치 (Time-Temperature Indicator)⁽¹⁾ 의 개발 및 적용⁽²⁻⁵⁾은 소비자의 입장에서는 유효 기간에 대한 믿음을, 생산자에게는 저장 기간 확대를 통한 이익 증대 및 유통 조건

에 대한 경각심을 그리고 유통 업체에게는 제품에 적합한 유통 조건 유지라는 이익을 동시에 실현함으로써 전반적인 식품 산업 발전에 크게 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

최근에 개발되었거나 개발 중인 TTI 는 작용 방법 및 시각화 방법의 차이로 크게 3 가지로 나뉘어진다^(6,7). 인디케이터 1 은 보관시에는 pad 로 양쪽 전이 화학 물질 성분을 나누어 반응을 차단하고 있다. 필요할 때는 pad 를 들어올려서 양쪽 화학물질을 혼합시켜 색깔의 변화를 주는 방식이다. 사용되는 화학물질에는 지방산 에스터와 파란색 지시약으로 염색된 프탈레이트가 사용된다. 인디케이터 2 는 효소적 반응에 기초한 것으로, 인디케이터에 사용된 지방기질의 가수 분해에 기인한 pH 하락에 기인한 색 변화를 유발한다. 즉 인디케이터의 한 곳은 pancreatic lipase 와 같은 지방 분해 효소를 넣고, 다른 한 곳은

Corresponding author :Duek-Jun, An Division of Food Resources and Manufacturing, SunMoon University #100 KalSan-Ri, TangJeong-Myeon, Asan-Si, ChungNam, Korea 336-840

지방 기질을 담게 되며, pH 저하에 따른 반응을 유도하여 색 변화를 일으키게 된다. 인디케이터 3 은 disubstituted diacetylene crystals (R-C=C-C=C-R) 을 고 분자화시켜 색을 유도하는 방식이다. 위 3 가지 종류의 인디케이터는 이미 일부 의약품에 상용화 되어 있는 것도 있으나 아직도 대부분은 실용화에 여러 가지 이유로 어려움을 겪고 있다. 이번 실험의 목적은 이러한 TTI 들이 냉동 및 냉장 그리고 상온의 일정한 온도에서 시각적으로 구별이 가능한 색 변화를 나타내는가를 측정, 효과를 확인하여 저장 온도 조건에 따른 최적의 TTI를 선정하고, 실제 식품 포장에의 적용 가능성을 탐색하는데 있다.

재료 및 방법

인디케이터

3 가지 종류의 time-temperature 인디케이터를 사용했다. 인디케이터 1 번은 pad 에 의해서 두 개의 화학 물질이 분리되어 있고, butyl stearate (녹는 점 12 °C), dimethyl phthalate (녹는 점 -1.1°C), 그리고 octyl octanoate (-17°C) 와 같은 다양한 녹는 점을 가진 지방산 에스터와 프탈레이트를 사용하고 있다. 이 번 실험에서는 그 중에서 5°C 이상에서 반응하는 5 I 제품을 사용하였다. 인디케이터 2 번은 지방 기질의 효소적 가수 분해에 기인한 pH 하락에 의한 색 변화의 원리인데, 일반적으로 사용되는 물질은 glycerine tricaproate (tricaprin), tripelargonin, tributyrin, bis-3,5,5-trimethyl-hexyladipate (THA) 그리고 polyvalent alcohol 과 유기산의 에스터 결합 물질이다. 이것은 초록색에서 붉은 색으로 변하는 것과 흰색에서 녹색으로 그리고 노란색으로 변하는 두 종류가 있으며 이번 실험에서는 두 번째 type을 선택하였다. 인디케이터 3 번은 disubstituted diacetylene crystals (R-C=C-C=C-R) 을 1,4 첨가 중합 반응에 의해 중합시켜 색을 띠는 방법을 택하고 있다. 이것은 따로 activation 장치가 달려있지 않아서 가격은 저렴하지만, 일정 온도에 노출되면 자동으로 반응하여 색을 띠게 됨으로 저온 및 냉동 저장에 세심한 주의가 요구된다. 이것은 온도에 따른 색 변화나 속도를 조절할 수 있어, 사용하기 전에 해당 제품의 저장 기간을 정하는 작업이 필요하다. 이번 실험에서는 4°C 에서 11 일간의 저장 기간을 갖는 M5을 사용하였다.

저장 조건 및 conditioning

인디케이터 1과 2 는 0°C 에 알루미늄 호일로 포장하여 온도 및 산소 그리고 자외선에 의한 저장 중 색 변화를 최소화 시켰으며, 인디케이터 3 은 -20°C 의 저장 창고에 알루미늄 호일로 포장하여 보관하였다.

인디케이터 3 번의 경우는 사용하기 전에 0°C 에서 5 °C 사이에 3 시간 정도 보관하여 정확한 색 변화를 위한 활성화 시간을 부여하였다.

측정 조건

각각의 인디케이터를 thermocouple을 갖춘 일정한 크기의 알루미늄 플레이트 (20 cm × 30 cm) 에 부착한 후, 5 가지 온도 조건 (-10, -5, 0, 5, 10°C) 을 갖춘 냉동고 및 저온 항온 챔버에 저장하면서 주기적으로 온도 및 색 변화 정도를 측정하였다.

온도-시간 변화에 따른 반응 측정

각기 다른 3 종류의 인디케이터의 색 변화 단계는 전체 색 변화 단계에 대한 100 분율로 측정하였다. 즉, 인디케이터 1 의 경우는 제품에 표시되어 있는 5 개의 창에서 파란색으로 변한 창의 길이를 측정 후 전체 길이로 나누어 나타낸다. 인디케이터 2 의 경우는 색의 증가가 0 (초기), 1, 2, 3 (말기) 의 3 단계로 되어 있으므로 이를 0 %, 33 %, 67 % 그리고 100 % 로 표시한다. 인디케이터 3 의 경우는 색의 변화가 크기로 측정할 수 없으므로, 색도 색차계를 이용하여 색의 변화를 측정하였다.

색 변화 측정

색도 색차계 CT-310 (Minolta Co.)를 사용하여 색 변화를 Hunter L (brightness), a (hue, degree of redness) 그리고 b (chroma, degree of yellowness) 값으로 측정하였다⁶⁾. 또한 측정된 값은 다음의 식을 이용하여 전체적인 색 변화로 산술적으로 계산하였다

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

여기서, $\Delta L = L$ 기준치 - L 측정치

$\Delta a = a$ 기준치 - a 측정치

$\Delta b = b$ 기준치 - b 측정치

색 변화가 일어나지 않은 상태의 ΔE 값과 색 변화가 완전히 진행된 ΔE 값을 중심으로 색 변화 정도를 백분율로 측정하였다.

결과 및 고찰

온도-시간 반응

3 가지의 인디케이터를 5 가지 다른 온도에 각각 보관하면서 색 변화의 여부 및 반응의 완료 시간까지를 측정하였으며, 실험 결과는 표 1 과 같다. 인디케이터 2 번의 경우는 다른 인디케이터와는 달리 상온 조건은 물론이고 -10°C 에서도 색의 변화를 나타내었

다. 이러한 결과는 인디케이터 2의 경우는 다른 인디케이터와는 달리 temperature threshold를 가지고 있지 않다는 사실을 말해주며, 정확하고 올바른 사용을 위해서는 사용하기 전 저장 온도 및 기간을 최소화하는

표 1. 일정한 온도에서 인디케이터에 따른 색 변화 완료에 필요한 시간

| 인디케이터 | -10 °C | -5 °C | 0 °C | 5 °C | 10 °C |
|-------|---------|--------|---------|----------|---------|
| #1 | 무 | 무 | 무 | 62.6 시간 | 28.1 시간 |
| #2 | 461.4시간 | 86.0시간 | 21.8시간 | 10.9 시간 | 3.8 시간 |
| #3 | 무 | 무 | 229.7시간 | 143.0 시간 | 71.3 시간 |

것이 필요하다.

그러나 저장 중 온도에 민감한 식품이나 의약품의 경우는 저온에서 보관한다고 해도 시간이 경과됨에 따라 어느 정도의 품질 변화는 피할 수가 없다. 따라서 인디케이터 2 번의 경우와 같이 완벽한 온도-시간 기록을 가지고 있어, temperature threshold를 갖고 있지 않은 제품을 사용하게 되면 더욱 더 품질 변화와 색 변화를 효율적으로 연결시킬 수 있다고 생각한다.

일정 온도에서 색 변화 정도 및 특징

표 2 - 6 은 각 온도에서의 저장 기간별 색 변화 정도를 백분율로 표시하였다. 표 2의 결과에서 처럼, -10°C 조건에서 인디케이터 1과 3은 색 변화를 일으키지 않았으며, 인디케이터 2는 3 일 후부터는 색 변화의 양상을 보여 주었다. 이러한 결과는 인디케이터 2 는 초기화 에너지의 필요 없이 time temperature 의 full history 에 의해 온도와 시간에 따른 색 변화를 나타내며, 다른 인디케이터 1 과 3은 부분적인 time-temperature history 에 색 변화를 유도함으로 일정 온도 이하에서는 시간이 경과하여도 색 변화를 일으키지 않는 것으로 보인다. 따라서 인디케이터 2 는 -10

표 2. -10°C에서의 저장 기간별 색 변화 정도(%)

| 인디케이터 | 3일 | 6일 | 9일 | 12일 | 15일 | 18일 | 21일 |
|-------|-----|------|------|------|------|------|-------|
| #1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| #2 | 0.0 | 21.4 | 68.2 | 76.9 | 82.5 | 96.8 | 100.0 |
| #3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

°C 이하의 저장 조건을 찾아야 하는 어려운 점이 있으나, 일부 식품이나 의약품들은 저온에서도 품질 변화가 일어남으로 이러한 제품의 저장 유효 기간을 정확하게 표현할 수 있을 것으로 보인다. 더구나 최근에 냉동 저장된 즉석 전자레인지 식품이 등장하고 있는데 이런 제품의 저장 기간을 가시적으로 표현하는데 많은 도움을 줄 것으로 생각된다.

표 3의 -5°C 저장 시에도, -10°C의 결과와 같은 경향을 보이고 있으며, 단지 인디케이터 2의 완전한 색 변화에 필요한 시간이 많이 단축되었음을 보여 주었다. 즉 온도 상승에 따른 제품의 저장 기간 단축을 육안으로 보여 줄 수 있는 가능성을 나타내었다. 표 4의 0°C 저장 결과를 보면, 인디케이터 1은 약 9일 까지 색 변화를 나타내지 않았지만, 인디케이터 3은 5 시간 경과 후에 색 변화를 나타내기 시작하여 9일 후

표 3. -5°C에서의 저장 기간별 색 변화 정도 (%)

| 인디케이터 | 12시간 | 24시간 | 36시간 | 48시간 | 60시간 | 72시간 | 84시간 |
|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| #1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| #2 | 0.0 | 1.7 | 21.8 | 40.4 | 55.2 | 89.6 | 100.0 |
| #3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

표 4. 0°C에서의 저장 기간별 색 변화 정도 (%)

| 인디케이터 | 5시간 | 10시간 | 25시간 | 73시간 | 121시간 | 169시간 | 217시간 |
|-------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|
| #1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| #2 | 27.6 | 34.9 | 100.0 | - | - | - | - |
| #3 | 1.8 | 15.8 | 57.2 | 89.3 | 91.4 | 90.0 | 100.0 |

에는 완전한 색 변화를 나타내었다.

인디케이터 2 는 1일 만에 완전한 색 변화를 나타내었다. 즉 인디케이터 1은 0°C 저장 조건에서 인디케이터 활성화에 필요한 충분한 에너지를 갖지 못하고 있으며, 인디케이터 3은 색 변화를 보임으로서, 0 °C 저장이 필요한 일부 냉장 제품에 효과적으로 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

표 5에서 보듯이, 5°C에서는 인디케이터가 속도 차이는 있으나 모두 색 변화를 보여 주었다. 변화 속도는 앞의 실험 결과에서 예상과는 달리, 인디케이터 2 < 인디케이터 1 < 인디케이터 3 의 순서를 보여 주었

표 5. 5°C에서의 저장 기간별 색 변화 정도 (%)

| 인디케이터 | 5시간 | 10시간 | 58시간 | 82시간 | 104시간 | 128시간 | 152시간 |
|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| #1 | 9.6 | 54.1 | 94.6 | 100.0 | - | - | - |
| #2 | 68.2 | 100.0 | - | - | - | - | - |
| #3 | 8.4 | 9.1 | 46.2 | 67.8 | 79.7 | 90.6 | 100.0 |

다. 이 결과는 인디케이터 1의 경우는 활성화되기 위한 에너지 값은 다른 종류보다 크지만 반응 속도는 가장 빠르다는 점을 보여 주는 것이다. 따라서 인디케이터 1은 보관이 용이한 장점 이외에도 저온에서는 안전하다가 일정 온도 초과시에는 급격한 품질 변화를 주는 제품에 효과적으로 사용 할 수 있을 것으로 기대된다.

표 6의 10°C 저장 결과를 보면 앞의 결과와 같은 경향을 보여 주고 있다. 색 변화 완료 시간은 모든 인디케이터에서 감소되었으며, 변화 속도는 인디케이터 2 < 인디케이터 1 < 인디케이터 3의 순서를 보여주었다.

표 6. 10°C에서의 저장 기간별 색 변화 정도 (%)

| 인디케이터 | 1시간 | 2시간 | 3시간 | 4시간 | 24시간 | 48시간 | 72시간 |
|-------|------|------|------|-------|------|-------|-------|
| #1 | 4.2 | 11.8 | 35.1 | 43.7 | 86.4 | 100.0 | - |
| #2 | 15.6 | 42.9 | 89.2 | 100.0 | - | - | - |
| #3 | 0.9 | 3.7 | 2.9 | 4.7 | 21.3 | 75.0 | 100.0 |

인디케이터 색 변화의 정확성 및 적용 가능성

인디케이터 3 종류의 색 변화를 측정 한 결과 일반적으로 높은 신뢰성과 고유한 특징을 보여 주었다. 우선 제품의 품질 변화를 고려하지 않은 인디케이터 자체의 신뢰성을 표 2-6의 결과로 살펴 보면, 온도 및 저장 기간 증대에 따른 색 변화 정도의 일관적인 상승을 보여 두었다. 물론 표 4에서 보듯이 인디케이터 3 번의 경우 실험 종료 시점에서 변화 정도가 시간이 지나감에 따라 늘어나지 않고 약간 감소하는 현상이 있었으나, 나머지 결과는 온도와 시간 변화에 따른 일정한 색 변화 경향을 보여 주었다. 이러한 점은 온도별 시간별 저장 조건에 따른 색 변화를 통한 제품의 저장 기간 확인에 좋은 효과를 보일 것으로 기대된다.

이번 결과를 토대로 위 3 가지 인디케이터는 각각

특성에 맞는 식품의 저장에 사용 할 수 있다. 즉 인디케이터 1의 경우는, 활성화 에너지 값이 높아 반응의 시작은 어려우나, 일단 반응이 일어나면 매우 빠른 속도로 반응이 진행됨으로, 온도에 민감한 제품, 즉 저온에서는 안정하나 일단 온도가 높아지면 급속도로 변질이 일어나는 제품에 적합하다. 인디케이터 2의 경우는 저온 조건에서도 지속적으로 색 변화가 일어남으로, 냉동 즉석 식품의 포장에 이용이 가능할 것으로 생각된다. 저장 기간이란 미생물적인 안전성 뿐만 아니라 화학적인 내용물의 안전성도 포함하게 된다. 따라서 냉동 제품의 경우도 장기간 저장시 미생물적인 문제는 없다고 하더라도 제품의 결빙으로 인한 품질 저하 가능성이 있으므로, 인디케이터 2를 이용해서 내용물의 품질 상태를 나타낼 수 있을 것으로 기대된다. 인디케이터 3의 경우는 0°C 부근에서 색의 변화를 보임으로, 일부 냉장 제품의 저장 기간을 설정하는데 유용하게 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

이미 개발이 완료됐거나 개발 중인 인디케이터 3 가지를 이용하여 다양한 온도에서의 색 변화 여부 및 정도를 측정하였다. 각각의 인디케이터는 다른 반응 기작 및 화학 물질을 사용하고 있어, 색변화에 필요한 활성화 에너지 값 및 반응 속도에 차이가 있었다. 이러한 특징은 내용물의 저장 및 유통 조건에 맞는 적절한 인디케이터를 이용하여 원하는 결과를 얻을 수 있다는 사실을 알게 되었다. 즉 제품의 주된 저장 조건이 냉동인지 아니면 냉장인지 그리고 제품의 품질 변화 속도를 고려하여 각기 다른 인디케이터를 사용하면 내용물의 실제 저장 기간과 색 변화와의 상관 관계 효과를 높일 수 있다. 또한 저장 및 유통 시 온도의 변화가 수반됨으로서 온도의 지속적인 변화에 다른 색 변화 가능성을 연구할 필요가 있으며 이와 아울러 실제 식품에 부착하여 내용물의 상태와 색 변화를 연관시키는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

감사의 글

이번 연구에 샘플은 3M Co., Lifelines Co. 그리고 Stenyxegatan 21 Co.에서 지원 하였습니다.

문 헌

1. Byne, C. H. : Temperature indicators. Food Technol., 30(6), 66(1976)

2. Wells, H. J and Singh, R. P. : Performance evaluation of time-temperature indicators for frozen food transport. *J. Food Sci.*, 50 (2), 369 (1985)
3. Wells, H. J and Singh, R. P. : Application of time-temperature indicators in monitoring changes in quality attributes of perishable and semiperishable foods. *J. Food Sci.*, 53 (1), 148 (1988)
4. Taoukis, P. S. and Labuza, T. P. : Reliability of time-temperature indicators as food quality monitors under nonisothermal conditions. *J. Food Sci.*, 54(4), 789 (1989)
5. Taoukis, P. S. and Labuza, T. P. : Applicability of time-temperature indicators as shelf life monitors of food products. *J. Food Sci.*, 54(4), 783 (1989)
6. Anonymous. : Time-temperature indicators. *Packaging Strategies*, May 15 (1989)
7. Taoukis, P. S., Fu, B., and Labuza, T. P. : Time-temperature indicators. *Food Technol.*, 44(10), 70 (1991)
8. 김광옥, 김상숙, 성내경, 이영춘 : 식품의 색, 관능 검사 방법 및 응용, 신광 출판사(1985)