

변패성 식품의 포장 내 CO₂ 농도의 실시간적 측정에 의한 미생물적 저장수명 제어

김환기¹ · 안덕순¹ · 이혁재² · 이동선^{1,*}

¹경남대학교 식품생명학과

²정보통신공학과

Control of Microbial Shelf Life of Perishable Food by Real-Time Monitoring of CO₂ Concentration of its Package

Hwan Ki Kim¹, Duck Soon An¹, Hyuk Jae Lee² and Dong Sun Lee^{1,*}

¹Department of Food Science and Biotechnology

²Department of Information and Communication Engineering, Kyungnam University, Changwon, 631-701 Korea

Abstract Real time control logic of microbial shelf life of a perishable food, seasoned pork meat has been formulated which exploits monitoring of CO₂ concentration of the package. The potential of the proposed logic was examined for storage at dynamic temperature conditions. The start of increase in CO₂ production rate from the food or rate of package CO₂ concentration change was found to coincide with the point of microbial quality limit and could be used as an index of microbial shelf life determination. This also corresponded to lag time of CO₂ concentration change or time for the CO₂ concentration to reach a certain value. The application potential of the proposed logic was confirmed for a sensor system to measure on real time and transmit the CO₂ concentration wireless to the computer system.

Keywords Microbial spoilage, Shelf life, Package atmosphere, Real time monitoring, Carbon dioxide

서 론

최근 생활양식의 변화에 따라 우리나라 고유의 식재료나 조리식품이 가공포장되어 냉장조건에서 유통되고 있다. 이들 식품은 바로 조리되거나 섭취할 수 있는 편의성을 가지지만, 많은 경우 미생물적으로 변패되기 쉬운 특성을 가진다. 이와 같은 많은 냉장식품은 보존제가 사용되지 않는 경우가 대부분으로, 냉장 유통 저장 과정에서도 미생물적 성장과 변패가 진행된다. 이에 따라 저장수명이 제한되고, 관리가 부실한 경우 안전성이 위협받고 있다. 따라서 이러한 미생물적 변질이 쉬운 식품에 대해서는 유통 저장온도가 엄격히 관리될 뿐 아니라 저장수명의 결정과 준수가 매우 중요하다.

변패성 냉장식품의 저장수명 결정에는 미생물적 변패가 주요 품질인자이고, 이의 측정이나 예측이 매우 중요하다^(1,2). 하지만 미생물 성장의 과정과 정도를 측정하거나 예측하는 것은 매우 많은 시간이 소요되고 정확성을 가지기에 어려운 점이 많다. 또한 미생물적 품질변화는 온도 등의 환경조건에 따라 매우 민감하게 반응하지만, 환경조건에 대한 즉각적인 반응을 감지하거나 실시간적인 품질을 예측하는 것은 매우 어렵다. 이러한 점을 극복하기 위하여, 여러 연구자들에 의하여 식품의 미생물적 품질변화를 간접적으로 측정하여 저장수명 관리에 사용하고자 하는 시도가 있어 왔다. 제한적이거나 상업화되어 적용되는 기술로서, 유통과정 중 노출온도와 시간의 함수로 반응하는 시간온도 적산 지시계(time-temperature indicator, TTI)를 들 수 있다⁽³⁾. 미생물적 변패에 크게 영향을 주는 것이 유통환경에서 온도이기 때문에 포장에 온도에 따라 반응하는 라벨을 붙여두고, 이 라벨이 온도별 노출 시간에 비례하여 발색반응케하여, 냉장식품의 품질변화를 육안적으로 확인할 수 있게 한

*Corresponding Author : Dong Sun Lee
Department of Food Science and Biotechnology, Kyungnam University, 449 Woryeong-dong, Changwon, 631-701 Korea
E-mail : <dongsun@kyungnam.ac.kr>

개념이 TTI의 원리이다. TTI가 갖는 제한점은 식품에 따라 다른 여러 미생물적 품질변화를 표현할 수 있는 다양한 TTI를 개발하고 제공하는 것이 어렵다는 것이다. 그리고 TTI의 색변화는 부착된 포장의 온도변화에 따라 간접적으로 식품의 품질을 유추하는 것이기 때문에 식품의 직접적인 품질과는 어느 정도 차이가 있을 수 있다는 점도 하나의 제한점이다.

미생물적 품질에 기준하여 저장수명을 결정하는 또다른 하나의 방법은 변패 미생물의 증식에 따라 생성되어 포장 headspace에 축적되는 대사산물을 감지하는 것이다⁴⁾. 미생물 증식과 함께 포장 내에 발생 축적되는 휘발성 물질이나 기체조성 변화를 나타내는 지시계를 부착하거나 비파괴적으로 측정함에 의해서 실시간적인 저장수명 관리와 제어가 가능할 수 있다. 휘발성 기체성분의 하나로 CO₂는 미생물적 변패와 함께 포장내부에 축적되므로, 미생물적 변패의 감지에 사용될 수 있음이 보고된 바 있다⁵⁻⁷⁾. 미생물 성장에 따라 발생하는 CO₂ 생성과 이에 따른 포장기체조성 변화의 특성을 파악하면, 여러 상황과 조건에 따른 미생물적 품질변화의 예측 및 저장수명 관리 등이 용이하게 될 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 대표적 변패성 냉장식품의 하나인 양념돼지불고기에 대하여 포장에서의 CO₂ 조성변화를 실시간으로 측정할 수 있는 sensor 시스템을 개발하고, 이에 의한 미생물적 저장수명 제어의 가능성을 검토하였다.

재료 및 방법

1. 양념돼지 불고기

Ready-to-cook 형태의 양념돼지불고기는 1 kg의 돼지고기와 234 g의 양념(Cheongjeongwon, Cheonan, Korea) 혼합 버무린 다음 2시간 동안 6°C에서 숙성하여 제조하였다. 제조된 양념돼지불고기는 1,000 mL 유리병(직경 7.5 cm, 높이 16.5 cm)에 충전하고 screw cap으로 밀봉하였다.

2. CO₂ 농도 측정 sensor 시스템

변패성 식품 포장에서의 CO₂ 농도를 측정할 수 있는 sensor 시스템을 구성하기 위하여 몇가지 가능한 sensor 류를 비교검토한 결과는 Table 1과 같이 요약되었다^{8,9)}. Fiber optic sensor는 작은 포장 단위에 설치하기 위해 간편한 점도 있지만 실험실적 연구에 머물고 아직 충분한 상업화가 이루어지지 않았다¹⁰⁾. 그리고 산화막 센서는 주로 고온의 조건에서 CO₂ 농도의 측정에 사용되고 있어서 냉장식품 포장에 적용되는 상업적 센서를 찾기는 어려웠다. 실제의 포장 내에 설치하면서 상업적으로 이용되는 CO₂ 센서로는 무선화하는 목적으로는 비분산적외선(nondispersive infrared, NDIR) 센서가 적절한 것으로 판단되었다. 그런데 현재 주로 시중에서 사용되는 센서는 대부분 측정범위가 20,000 ppm(2%)이내이어서 냉장 변패성 식품의 저장수명을 제어하는 수단으로는 한계가 있었다. 광범위한 조사와 예비실험 결과에 의하여 NDIR 센서로서 측정범위가 비교적 높은 K33(SenseAir, Delsbo, Sweden)가 여러 조건에서 측정 신뢰성에서 가장 우수한 것으로 나타나서 선정하였다.

이렇게 선정된 K33 센서를 RFID tag에 부착하여 저장 유통되는 식품포장단위에 부착할 수 있는 prototype의 측정 시스템을 Fig. 1과 같은 구성으로 제작하였다. 실제 포장 단위 내부에 제작된 RFID tag을 부착될 수 있으면서 CO₂ 농도변화를 측정하여 데이터를 전송하고 저장할 수 있는 시스템으로 제작하였다. 송신부에서는 K33 sensor를 통해 측정된 데이터 신호의 긴 송신거리를 얻기 위하여(최대 1 km), UART 형식에서 RS485 신호로 RS485 converter 회로를 이용하여 변환한다. 그리고 송신 모듈의 main chipset인 MCU (ARM 32bit 72MHz)에서 시리얼 통신으로 일정 시간 간격으로 데이터를 취합하게 된다. 취합된 데이터는 수신부의 요청에 의하여 ZigBee (Xbee Pro 최대 1 km 통신, 2.4 GHz, 38400 bps)을 통하여 무선으로 데이터를 전송하도록 설계 제작되었다. 수신부에서는 송신부 측으로 일정 주기로 ZigBee module을 이용하여 무선으로 요청하여 데

Table 1. Types of CO₂ sensors to be potentially used for food packaging

Type	Sensing principle	Advantages	Disadvantages	Commercial examples
Nondispersive infrared detector (NDIR)	Energy absorption of CO ₂ in infrared wavelength	Simple in structure and easy to use	Bulky and expensive	Carbocap of Vaisala (Finland); Bta of Vernier (USA); K33 of Sense-Air (Sweden)
Fiber optics	Changes in optical properties of film layer at the tip of a fiber responding to CO ₂	Chemically inert and resistant to the presence of other gases	Use of lenses	
Metal oxide	Conductance or resistance change due to chemical reactions on the sensor surface	Robustness and long-term stability	Potential irreversible binding of metal oxides with sulfur compounds from foods	CDM series of Figaro (Japan)

Summarized from Neethirajan et al.⁸⁾ and Korotcenkov⁹⁾.

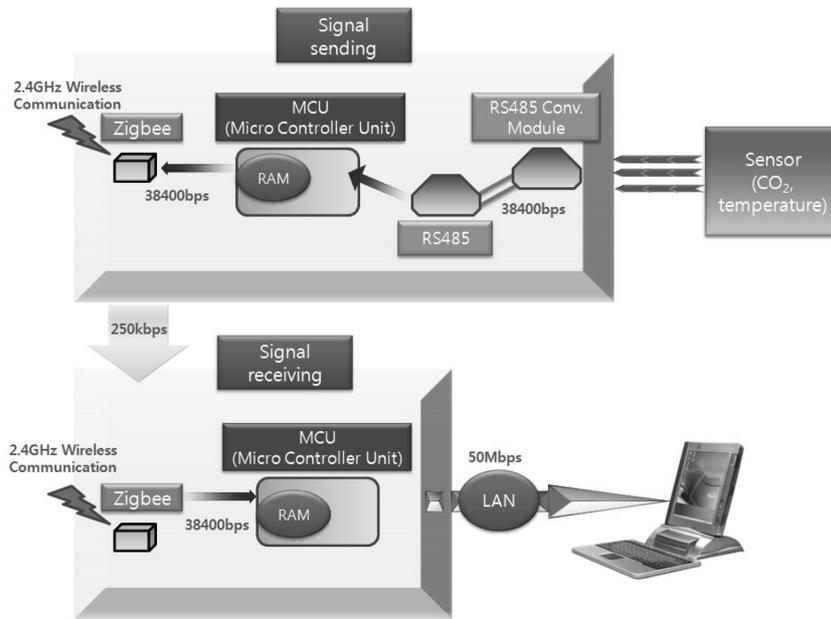


Fig. 1. Diagram of wireless CO₂ concentration measurement system on real time basis.

이터를 받아 MCU에 데이터를 저장한다. 저장된 데이터는 LAN 망으로 UDP 프로토콜에 의하여 computer로 전송된다. Fig. 2에서는 제작된 실시간 CO₂ 농도 측정통신 시스템을 보여주고 있다. 3개의 sensor 결합 module을 제작하였고, 측정된 CO₂ 농도와 온도 데이터는 무선으로 실시간으로 전달되어 노트북 computer의 hard disk에 저장되게 제작되었다. 필요에 따라서 온도 데이터는 별도의 sensor에 측정되어 logging 되기도 하였다.

필요 시 제작된 CO₂ 농도 측정 sensor 시스템의 유효성을 확인하기 위하여 기체크로마토그래피에 의한 CO₂ 농도 측정을 병행하였다. 이를 위해 포장내부기체 1 mL를 취하여 Alltech CTR I 분리관(column)과 열전도도 검출기(TCD,

thermal conductivity detector)가 장착된 기체크로마토그래프(Model 3800, Varian Inc., Palo Alto, CA, USA)로 주입하였다. 측정조건으로서 운반기체(carrier gas)는 He를 30 mL/min의 유량으로 흐르게 하였고, 오븐온도는 50°C, 주입부(injection port) 온도는 80°C, 검출기(detector) 온도는 95°C를 유지하였다.

3. 미생물적 품질 측정

미생물적 품질로서는 호기적 총균수를 측정하였다. 시료 30 g을 stomacher bag에 채취하여 멸균된 0.5% 펩톤수 90 mL를 첨가하고 Stomacher (Stomacher 400 circulator, Seward Limited, The UK)를 이용하여 300 rpm에서 4분 동안 균질화하여 시료 원액으로 이용하였으며, 시료 원액을 단계별로 10배씩 희석하여 Plate Count Agar (PCA; Difco Laboratories, Detroit, USA) 배지에 주입평판하여 30°C에서 3일간 배양하여 콜로니형성단위(colony forming unit, CFU)를 계수하였다.

결과 및 고찰

1. 온도조건에 따른 포장 CO₂ 농도변화의 거동분석

먼저 저장수명을 결정하는 주요 인자로서 온도조건에 따른 미생물 성장과 CO₂ 농도변화특성을분석하였다. 이전의 연구에서 변패성 포장에서의 CO₂ 농도변화의 유도기가 미생물적 품질한계에 해당되므로 이가 저장수명을 결정할 수 있는 하나의 기준으로 확인된 바 있다⁵⁾. 하지만 이는 일정 온도조건에서는 쉽게 적용될 수 있으나, 실시간적으로 다양

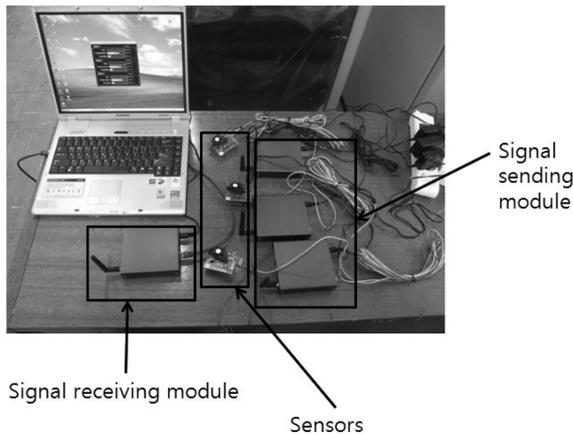


Fig. 2. Photograph of wireless CO₂ sensing system for perishable food packages.

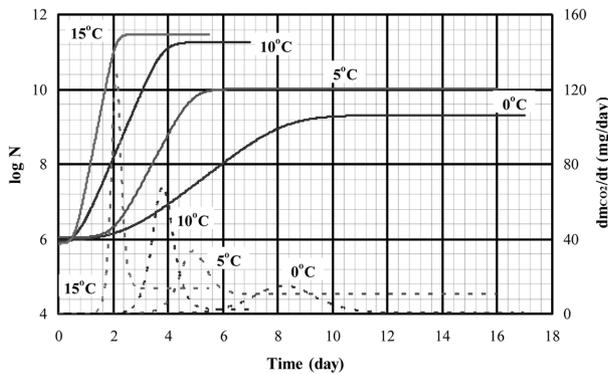


Fig. 3. Microbial growth (bold lines) related to CO_2 production rate (dotted lines) for seasoned pork meat at different temperatures.

하게 변화하는 온도조건에서 적용하는 데에는 한계가 있을 것으로 생각되어, 다른 제어방법의 보완이 필요한 것으로 생각되어, 미생물성장과 CO_2 생산의 상호관계를 보다 세밀하게 분석하고자 하였다. 이를 위하여 양념돼지불고기에 대해서 Lee 등¹¹⁾에 의하여 보고된 수학적 model을 이용하였다. 여러 방법으로 분석된 결과 중에서 네 온도 조건에서 미생물 성장과 CO_2 생산속도의 관계에서 의미있는 결과를 얻을 수 있었고, 그 결과를 Fig. 3과 같게 얻을 수 있었다. 네 온도 모두에서 CO_2 생산속도($\text{dm}_{\text{CO}_2}/\text{dt}$)는 시간에 따라 증가하여 최대점을 지난 후 감소하였다. $\text{dm}_{\text{CO}_2}/\text{dt}$ 가 최대가 되는 시점에서 미생물 농도는 거의 정상기에 도달하고 있었다. 그리고 $\text{dm}_{\text{CO}_2}/\text{dt}$ 가 0에서부터 증가하기 시작하는 시점이 미생물 농도가 $10^{7.5}\sim 10^8$ CFU/g에 해당되는 것을 알 수 있다. 이 정도의 미생물수는 변패성 식품의 미생물적 품질한계에 해당되므로 측정된 CO_2 농도로부터 생산속도를 구하여 그 경향에서 증가시작점을 미생물적 저장수명으로 결정하는 것이 타당할 것으로 생각된다. Guerzoni 등¹²⁾에 따르면 작은 vial 내 배지에서 성장하는 유산균은 시간에 따른 CO_2 농도 미분치가 최대치에 도달했을 때에 대수증식기를 시작했다고 보고하였는데, 이는 본 연구의 결과와는 약간 상이하다.

2. 변패성 식품의 실시간적 미생물적 품질 및 저장수명 평가 시스템의 확립 및 검증

위에서 확인한 바 대로 CO_2 생산속도($\text{dm}_{\text{CO}_2}/\text{dt}$)가 0에서부터 증가하기 시작하는 시점이 미생물적 품질한계로 사용될 수 있는 가능성이 있기 때문에 이를 다양하게 변화하는 온도 조건에서 저장되는 변패성 식품에 대해서 적용될 수 있는지를 확인 검증하고자 하였다. 제작된 CO_2 농도 측정 통신 시스템을 구현하고, 온도와 CO_2 농도를 실시간으로 측정하였다. 동일조건에서 함께 저장된 포장을 파괴하여 식품 시료의 미생물 농도의 변화를 함께 측정하였다.

동적 온도조건에서 실시간으로 CO_2 농도를 측정하고 같은 조건에서 보관된 포장 식품시료의 미생물수를 측정했을 때, 포장 내 CO_2 농도 변화속도($d[\text{CO}_2]/\text{dt}$)는 동적 온도조건에서 저장 중 초기에 일정하다가 증가하고, 미생물 농도가 최대에 이르는 시점에서부터 감소하기 시작하였다(Fig. 4). $d[\text{CO}_2]/\text{dt}$ 가 증가하기 시작하는 시점에서 미생물수를 내삽하여 읽으면 5.9일에 $10^{7.8}$ CFU/g로 얻어져서 미생물적 품질한계점을 나타내는 데에 적절한 것으로 나타났다. 그리고 이때의 포장 내 CO_2 농도는 약 2.1%에 해당되었다.

미생물적 저장수명을 결정하는 목표와 관점에서 이전의 발표된 연구결과와 함께 정리하면, 변패성 식품의 포장에서 CO_2 농도변화의 유도기나 혹은 CO_2 농도변화속도의 초기 증가시점이 미생물적 저장수명의 결정에 이용될 수 있는 것으로 결론지어진다. 포장 내 CO_2 농도를 실시간으로 측정 평가/분석된다는 점에서 그 농도가 특정 CO_2 값(즉, 유도기) 도달하거나, 그 농도변화속도가 증가되기 시작되는 점이 저장수명의 결정과 관리에 사용될 수 있는 것으로 보인다. 식품마다 CO_2 생산 특성이 다양하고 포장조건마다 충전량, headspace 부피도 다르기 때문에, 유도기에 해당되는 저장수명에서의 특정 CO_2 농도값을 정의하는 것은 해당 식품의 특정 조건에 한해서 가능할 수 있는 것으로 생각된다. 예를 들어서 Fig. 4의 조건에 대해서는 CO_2 농도 2%의 범위를 품질한계로 결정하고 저장수명의 한계로 결정할 수도 있을 것이다. 한편으로 CO_2 농도변화속도($d[\text{CO}_2]/\text{dt}$)의 초기 증가시점을 감지하는 것은 여러 식품에 보편적으로 적용될 수 있을 것으로 보인다. 하지만 이 경우에 측정된 CO_2 농도변화로부터 변화속도를 계산할 수 있는 추가적인 계산 logic이 sensor 시스템에 첨가되어 있어야 한다. 또한 Fig. 4에서 보듯이 sensor의 감도가 너무 민감하거나 측정간격이 너무 조밀하는 등의 이유로 측정된 CO_2 농도 신호가 noise가 있는 경우가 있으므로 이를 안정화시키는 장치

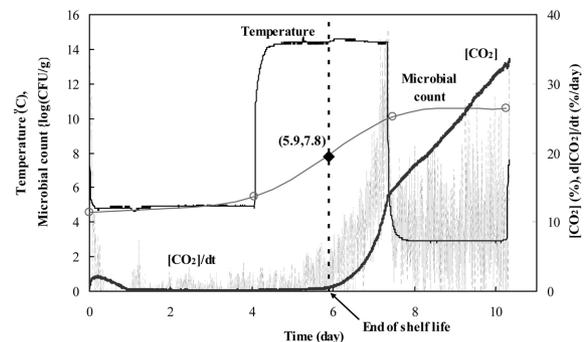


Fig. 4. CO_2 concentration ($[\text{CO}_2]$) and its change rate ($[\text{CO}_2]/\text{dt}$) of seasoned pork meat package related to microbial growth. 300 g food in 1 L jar with 702 mL of free volume. ○: microbial count; ◆: microbial count estimate ($10^{7.8}$ CFU/g) at out-break of $d[\text{CO}_2]/\text{dt}$.

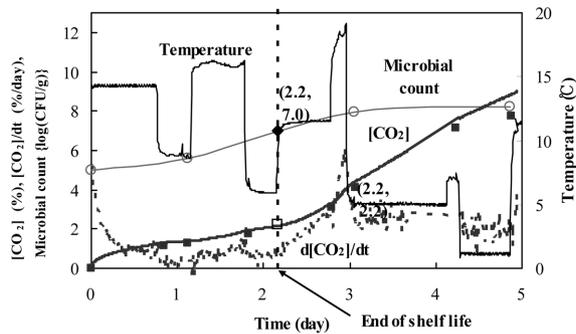


Fig. 5. CO₂ concentration ([CO₂]) and its rate ([CO₂]/dt) of seasoned pork meat package exposed to dynamic temperature conditions. 300 g food in 1 L jar with 702 mL of free volume. ○: microbial count; ■: CO₂ concentration measured by GC; ◆: microbial count estimate (10^{7.0} CFU/g) at outbreak of d[CO₂]/dt; □: CO₂ concentration (2.2%) at outbreak of d[CO₂]/dt.

가 필요할 것이다.

이러한 점을 추가적인 실험으로 검증하고자 측정 signal 빈도를 넓게 하여 또 다른 동적 온도 조건에서 양념돼지불고기 포장의 기체조성의 측정으로부터 미생물적 품질한계를 결정하는 문제를 검토하였다(Fig. 5). d[CO₂]/dt의 초기 증가시작점(2.2일)에서의 미생물 농도는 10⁷ CFU/g으로 내삼 추정되었고, 이 시점인 2.2일을 저장수명으로 결정할 수 있을 것으로 생각되었고, 이때의 CO₂ 농도는 2.2%로서 나타나서 Fig. 4의 결과와 일치하여, CO₂ 농도 2%부근에 도달하는 시점을 저장한계로 결정할 수 있을 것으로 생각된다. Guerzoni 등⁷⁾은 과일제품의 저장수명을 결정하는 목적으로 포장에 부착된 별도의 vial 배지에서의 효모 균주의 성장으로부터 생성되는 CO₂ 농도의 한계점을 사용한 바 있다.

결론적으로 본 연구에서는 대표적 변패식품으로서 양념 돼지불고기 포장에 대하여 실시간적으로 측정된 CO₂ 농도를 사용하여 미생물적 저장수명을 제어할 수 있는 logic을 발굴하였다. 제안된 logic의 유용성은 다른 여러 변패성 식품에 대해 검증될 필요가 있으며, 필요한 경우 이의 수정과 적용확대가 가능할 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

변패성 식품의 하나로서 양념돼지불고기의 미생물적 저장수명을 실시간적으로 제어하는 방법으로서 포장 내 CO₂ 농도의 측정을 이용하는 방법을 고안하고 동적온도조건에서 그 적용가능성을 확인하였다. 식품으로부터의 CO₂ 생산 속도 혹은 포장 내 CO₂ 농도변화가 증가하기 시작하는 시점이 미생물적 한계품질에 해당되었고, 이를 저장수명의 결정의 지표로 사용할 수 있는 것으로 나타났다. 이는 또 특정 CO₂ 농도에 도달되는 시점, 즉 CO₂ 농도변화의 유도기와도 일치하였다. 제안된 logic은 CO₂ 농도를 실시간으로

측정하고 무선으로 데이터를 전송할 수 있는 sensor 시스템에 의하여 가능성이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 일반연구지원사업(과제번호 2009-0070820)에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Wijtzes, T., Van't Riet, K., Huis in't Veld, J.H.J. and Zwietering, M.H. 1998. A decision support system for the prediction of microbial food safety and food quality. *Int. J. Food Microbiol.* 42: 79-90.
2. Lee, D.S. 2009. Packaging and the microbial shelf life of food. In: Robertson, G. (Ed.), *Food Packaging and Shelf Life*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp. 55-79.
3. Taoukis, P.S. and Labuza, T.P. 2003. Time-temperature indicators (TTIs). In: Ahvenainen, R. (Ed.), *Novel Food Packaging Techniques*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge UK, pp. 103-126.
4. Sutherland, J. 2003. Modelling food spoilage. In: Zeuthen, P. Bogh-Sorensen, L. (Eds.), *Food Preservation Techniques*. Woodhead Publishing, Cambridge, UK, pp. 451-474.
5. Kim, H.K., An, D.S., Yam, K.L. and Lee, D.S. 2011. Package headspace composition changes of chill-stored perishable foods in relation to microbial spoilage. *Packag. Technol. Sci.* 24: 343-352.
6. Guerzoni, M.E., Lanciotti, R., Torriani, S. and Dellaglio, F. 1994. Growth modelling of *Listeria monocytogenes* and *Yersinia enterocolitica* in food model systems and dairy products. *Int. J. Food Microbiol.* 24: 83-92.
7. Guerzoni, M.E., Gardini, F. and Duan, J. 1990. Interactions between inhibition factors on microbial stability of fruit-based systems. *Int. J. Food Microbiol.* 10: 1-18.
8. Neethirajan, S., Jayas, D.S. and Sadistap, S. 2009. Carbon dioxide (CO₂) sensors for the agri-food Industry-a review. *Food Bioprocess Technol.* 2: 115-121.
9. Korotcenkov, G. 2007. Metal oxides for solid-state gas sensors: what determines our choice? *Materials Science and Engineering B* 139: 1-23.
10. von Bültzingslöwen, C., McEvoy, A.K., McDonagh, C., MacCraith, B.D., Klimant, I., Krause, C. and Wolfbeis, O.S. 2002. Sol-gel based optical carbon dioxide sensor employing dual lumiphore referencing for application in food packaging technology. *Analyst* 127: 1478-1483.
11. Lee, D.S., Kim, H.K., An, D.S. and Yam, K.L. 2011. Model for estimating CO₂ concentration in package headspace of microbiologically perishable food. *J. Food Sci. Nutri.* In press.
12. Guerzoni, M.E., Piva, M. and Gardini, F. 1985. Proposal of a rapid HS-GLC method for microbiological control of foods. *LWT-Food Sci. Technol.* 18: 128-132.