

냉동 고등어(*Scomber japonicus*)의 유통 온도 관리를 위한 Time-temperature Indicator 개발

최정욱¹ · 이민경¹ · 최재혁² · 장명기² · 안동현³ · 남택정^{1,4*}

¹부경대학교 수산과학연구소, ²디바이스넷, ³부경대학교 식품공학과/식품연구소, ⁴부경대학교 식품영양학과,

Development of a Time-temperature Indicator for Managing the Distribution Temperature of Frozen Mackerel *Scomber japonicus*

Jeong-Wook Choi¹, Min-Kyeong Lee¹, Jae-Hyuk Choi², Myung-Kee Jang², Dong-Hyun Ahn³ and
Taek-Jeong Nam^{1,4*}

¹Institute of Fisheries Sciences, Pukyong National University, Busan 46041, Korea

²Devicenet Research Institute, Devicenet, Anyang 14056, Korea

³Department of Food Science and Technology/Institute of Food Science, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

⁴Department of Food Science and Nutrition, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

We developed a time-temperature indicator (TTI) that rapidly determines whether frozen mackerel *Scomber japonicus* has thawed during its distribution. Our TTI was made from filter paper capable of absorbing mackerel exudate that was soaked in a 20% citric acid solution at pH 4.0 and then dried. The dried absorbent paper was cut and attached to blue litmus paper with a 2 mm overhang. The fixed litmus paper was covered with a polypropylene film and sealed. The indicator was placed inside a polyvinyl vacuum package containing the mackerel sample. The vacuum-sealed packaged was frozen at -20°C for 24 h. After freezing, the color change and time dependence of the indicator were observed at room temperature (25°C) and demonstrated the utility of this TTI for rapidly determining whether frozen mackerel underwent thawing during distribution.

Key words: Time-temperature indicator, Frozen fish, Mackerel

서 론

수산물은 산지에서부터 소비자의 식탁에 오르기까지 다양한 유통경로를 거치기 때문에 일관된 저온 유지 및 관리가 이루어지지 않을 경우 쉽게 부패하여 품질이 현저하게 저하되는 생물학적 특성을 나타낸다(Yoo et al., 2003). 실제로 수산물의 품질에 영향을 미치는 요인으로는 온도, 상대습도, 공기 조성 등이 있으며, 그 중에서도 특히 온도는 수산물의 화학적, 효소적, 생물학적 변화를 유도하여 수산물의 변질에 직접적인 영향을 미친다. 이에 따라 현재 수산물의 유통은 체계적인 저온유통시스템(cold chain system)을 구축하여 이루어지고 있는데, 이는 생산지로부터 소비지에 이르기까지 적절한 온도를 유지하여 수산물의 자기소화진행 및 미생물의 증식을 억제함으로써 수산물의 품질 유지는 물론 식품으로서의 안전성을 확보하는 효과

적인 시스템이다(Ryou et al., 2015; Park and Ko, 2016). Korea food standard codex (MFDS, 2018)에 따르면 어류의 냉동 온도는 -18°C 이하, 냉장 온도는 0-10°C로 운송-유통 되어야 한다고 규정하고 있으나, 식품 안전사고의 원인은 원료 생산 및 제조공정단계뿐만 아니라 유통과정에서도 발생하는 것으로 나타났다. 따라서 유통과정 중 수산물이 경험한 시간-온도 이력에 따른 수산물의 품질과 안전성을 가시적으로 확인할 수 있는 간편하면서도 경제적인 표시 기술이 절실히 요구되는 실정이다.

최근 식품의 유통과정 중 온도가 잘 유지·관리되고 있는지의 여부를 소비자가 확인할 수 있도록 하는 시간-온도시계(TTI, time-temperature indicator)의 수산물 적용 가능성에 대한 연구가 보고되어지고 있다(Endoza et al., 2004; Giannakourou et al., 2005; Nuin et al., 2008; Tsironi et al., 2009; Park et al., 2014). TTI란 저장 및 유통과정 중 식품이 경험한 시간-온도 이

<https://doi.org/10.5657/KFAS.2018.0590>



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Korean J Fish Aquat Sci 51(5), 590-594, October 2018

Received 1 October 2018; Revised 10 October 2018; Accepted 16 October 2018

*Corresponding author: Tel: +82. 51. 629. 5846 Fax: +82. 51. 629. 5842

E-mail address: namtj@pknu.ac.kr

력을 정량적으로 나타낼 수 있는 간단하고 경제적이면서 사용하기 쉬운 센서이다(Kang et al., 2014). TTI의 작동원리는 화학적, 물리적, 효소적, 미생물적 또는 감광성 비가역적 변화에 기인한 색의 변화에 기초를 두고 있으며, 이러한 색 변화를 통해 식품의 품질과 직접적으로 연관되는 시간 및 온도의 변화 정도를 가시적 반응으로 표현함으로써 동반된 식품의 품질을 예측하는데 간접적인 지표로 사용되고 있다(Guiavarc'h et al., 2004; Her et al., 2010). 현재까지 선진국에서는 온도에 민감한 수산물, 낙농제품, 육류, 가금류, 냉동 과일 및 채소 등과 같은 다양한 냉장 및 냉동식품에 시간-온도 이력을 주시하기 위하여 TTI를 응용한 사례가 보고되고 있다(Fu et al., 1991; Endoza et al., 2004; Rokka et al., 2004; Giannakourou et al., 2005; Nuin et al., 2008; Tsironi et al., 2009). 그러나 우리나라에서는 수산물의 유통 과정과 이에 대한 신선도의 변화를 소비자가 직접 가시적으로 확인할 수 있는 방법이 상용화되어 있지 않은 실정이다. 따라서 소비자가 유통상의 안전성에 있어서 신속하게 확인할 수 있도록 TTI와같은 간편하고 즉각적인 선도 관리 시스템의 도입이 필요하다.

이에 선행 연구에서는 1년간 냉동 고등어의 신선도를 이화학적 지표로 판정한 결과 저장온도가 -30℃로 일정하게 유지될 경우 고등어의 신선도 변화는 매우 미세한 수준임을 확인하였고, 이러한 결과로부터 유통 중 온도가 일정하게 유지·관리된다면 신선도에는 영향을 미치지 않을 것이라는 결론을 도출하였다. 따라서, 고등어의 유통관리시스템에 유통관련 신기술인 TTI를 접목하여 냉동 고등어의 온도관리를 추적하기 위해, 해동 유무에 따른 변화를 시각적으로 감지할 수 있도록 구연산을 함유한 흡수지가 물과 반응하였을 때 확산됨으로서 색 변화를 관찰할 수 있는 TTI를 개발하였다

재료 및 방법

시료의 준비

실험에 사용한 고등어는 제주시 한림수산업협동조합에서 1차 가공한 2분체 어체를 진공포장한 것을 냉동 상태로 공급받아 실험에 사용하였으며, 고등어는 2017년 12월에 어획된 것으로 평균 체장 22.5 cm, 체중 133.84 g으로 측정되었다.

해동 조건에 따른 해동 속도 측정

냉동 고등어의 해동 온도에 따른 시료의 중심온도가 0℃에 도달하는 시간을 측정하기 위해 냉동상태의 시료를 두 개의 실험군으로 분리하였다. 분리한 실험군 중 각각 10개의 시료를 스티로폼 상자(50×50×60 cm)에 넣은 후 실온(25℃)과 40℃로 고정한 항온기에 방치하며, 중심온도측정기(Testo 105, Testo Co. Ltd., China)를 사용하여 1시간 간격으로 시료의 중심온도의 변화를 측정하였다. 스티로폼 상자 등 외부포장을 하지 않은 상태에서 개별적으로 해동되는 상태에서 냉동 고등어의 해동 속도를 측정하기 위해 진공포장한 냉동 고등어 시료를 실온과 40℃ 항온기에 방치한 후 온도변화를 측정하였다. 이때, 실온에 방치한 시료는 30분 간격으로 측정하였고, 40℃ 항온기에 방치한 시료는 10분 간격으로 측정하였다. 실험 중 시료의 중심 온도가 0℃를 넘어갈 때까지의 시간을 측정하여 획득한 값을 기준으로 1차 방정식을 산출한 후 수식에 대입하여 해동할 때까지의 소요 시간을 측정하였고 산출공식은 다음과 같다.

고등어(단일) 저장 온도별 비교

$$\begin{aligned} \text{실온}(25^\circ\text{C}): y=0.0824x-6.9867 \\ 40^\circ\text{C}: y=0.1625x-6.456 \end{aligned}$$

고등어(포장) 저장 온도별 비교

$$\begin{aligned} \text{실온}(25^\circ\text{C}): y=0.526x-6.9513 \\ 40^\circ\text{C}: y=0.5106x-6.5154 \end{aligned}$$

해동 조건에 따른 드립(drip)양 측정

해동된 고등어의 평균 드립양(Unit, g)을 측정하기 위해 해동 속도 측정에 사용한 고등어를 이용하였다. 각각의 조건에 따라 고등어를 해동한 후 포장지 안에 생성된 드립을 흡수지를 이용하여 최대한 흡수한 후 흡수지의 무게를 제외한 무게를 측정하였다.

색 변화에 의한 해동 판별 인디케이터 제조

냉동 수산물의 해동 유무를 확인하기 위한 방법으로 구연산을 함유한 흡수지를 준비하였다. 즉, 10-50% (10% 간격)의 농

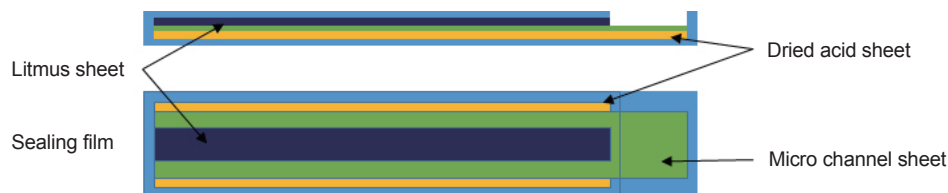


Fig. 1. Scheme of irreversible color change indicator (upper) and packaging bag attached with the indicator (lower) for observation of thaw of frozen mackerel *Scomber japonicus*.

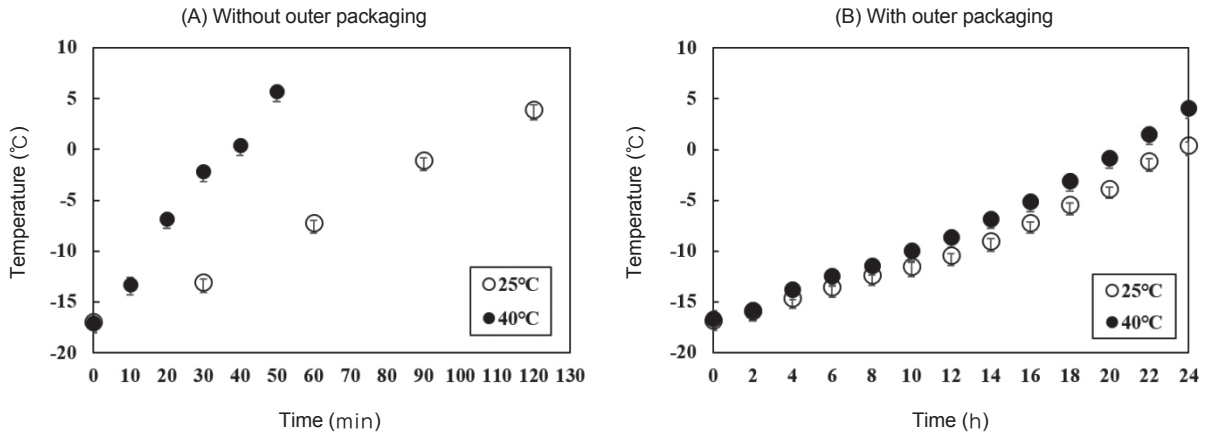


Fig. 2. Changes of internal temperatures of vacuum-packaged frozen mackerel *Scomber japonicus*. A, the result of testing the internal temperature change without outer packaging. B, the result of testing the internal temperature change after outer packaging with styrofoam.

도별로 미리 준비한 구연산 용액을 여과지(Whatman No. 4, Sigma-Aldrich, Seelze, Germany)에 충분히 흡수시킨 후 건조시켜 고등어 드립을 흡수할 수 있는 흡수지로 사용하였다. 건조한 흡수지를 절단하여 접착테이프에 고정하고, 푸른색 리트머스 시험지를 흡수지에 약 2 mm 접합하여 접착테이프에 고정하였다. 고정된 리트머스 시험지 부분에 폴리프로필렌 필름을 덮고 접합하여 인디케이터를 완성하였다(Fig. 1). 구연산 농도에 따른 인디케이터의 색 변화와 선명도를 가시적으로 측정할 수 있는 인디케이터로서의 적합한 구연산 농도를 선택하였다.

해동 시간에 따른 인디케이터 변화 측정

제작한 인디케이터를 폴리비닐 진공포장지 내부에 부착한 후 고등어 시료를 진공포장하여 -20±2°C 냉동고(F-A125GD, LG Electronics, Korea)에서 24시간 동결시켰다. 동결 중인 시료를 꺼내어 실온(25°C)에서 방치하며 포장지 내부에 부착한 인디케이터의 색 변화를 관찰하였다.

통계처리

분석 결과는 평균과 표준편차(mean±SD)로 나타내었으며, 각 실험군 간의 유의성은 SPSS 프로그램(Statistical Package for Social Science, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여

나타내었다. 반복 측정에 의한 ANOVA test로 검증한 후, Duncan's multiple range test를 통하여 P<0.05 수준에서 유의성을 비교하였다.

결과 및 고찰

수산물의 지방은 육류에 비해 고도불포화지방산의 함량이 높아 저장 과정 중 쉽게 산화되어 선도 저하가 빠르게 일어나기 때문에, 수산물산지거점유통센터(FPC, fisheries products processing & marketing center)에서는 선도유지를 위해 수산물을 냉동 보관하여 가공·유통하는 시스템을 갖추고 있다(Park et al., 2014; Jang et al., 2018). 하지만, 실제 유통 과정 중 취급 부주의 등의 문제로 인하여 냉동 보관 온도가 유지되지 않아 선도가 저하되는 경우가 발생하고 있다. 따라서, 냉동 보관 시스템의 철저한 관리를 위해서는 이를 시각적으로 간편하고 빠르게 판별할 수 있는 TTI의 개발이 요구된다. 최근 식품에서의 TTI 적용 가능성을 확인하기 위해 상용화되어 있는 TTI에 대한 분석이 이루어져왔지만 고가의 비용 문제로 적용하기가 어려운 실정이므로(Kang et al., 2014), 본 연구에서는 냉동 수산물의 온도 관리를 위해 간편하게 판별할 수 있는 값싼 TTI를 개발하였다.

Table 1. Amounts of drip from mackerel *Scomber japonicus* fillet thawed under the different thawing condition

(Unit: g)

	Thawed individually		Thawed in box	
	25°C	40°C	25°C in box	40°C in box
Packaged frozen fillet	145.20±2.12 ^a	142.80±2.58	143.48±2.43	142.96±1.87
Thaw fillet only	128.00±1.74	125.76±1.26	126.36±1.57	125.90±1.62
Drip	7.56±0.47	7.40±0.56	7.48±0.45	7.42±0.29

^aMean±SD (n=10).

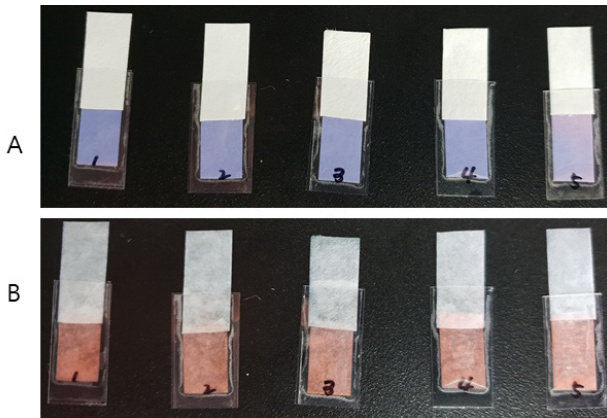


Fig. 3. Thaw-observable indicator by the absorption of drip from mackerel *Scomber japonicus*. A, Before absorption of water; B, After absorption of water (1, 10%; 2, 20%; 3, 30%; 4, 40%; 5, 50%).

먼저, 해동 온도와 외부 포장 유무에 따른 냉동 고등어의 해동 속도를 관찰한 결과는 Fig. 2와 같다. 개별 진공포장된 고등어를 스티로폼 상자로 외포장하지 않은 상태에서 온도변화를 측정하는 결과, 온도가 매우 빠르게 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 냉동고등어가 0°C에 도달하는데 소요되는 시간은 실온(25°C)에서 98.42분, 40°C에서는 37.13분으로, 40°C에서 약 2.5배 이상 빨리 해동되었다. 반면에 스티로폼 상자에 외포장한 후 실온(25°C)과 40°C에서 각각의 온도변화를 측정하는 결과, 온도가 매우 느리게 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 0°C에 도달하는데 소요되는 시간은 실온(25°C)에서 약 14시간, 40°C에서 약 11.5시간이 소요되었다. 이러한 결과는 냉동상태로 유통할 경우, 스티로폼 상자 포장 등으로 온도를 잘 유지하여 운송하였을 때 냉동 고등어의 해동이 느리게 진행된다는 것을 의미한다. 또한, 냉동 고등어의 해동 조건에 따른 드립양을 분석한 결과, 모든 해동조건에서 7 g 정도의 드립이 발생하였는데, 이 결과로부터 고등어의 드립양은 해동 조건에 관계 없이 일정한 것을 확인할 수 있었다(Table 1). 이러한 결과는 수산물의 저장·유통 과정에서 지속적인 온도 관리의 중요성을 나타내는 결과로, 냉동 보관 시스템의 철저한 온도 관리를 위한 TTI 개발의 필요성을 시사한다.

본 연구에서 개발한 TTI는 pH 4.0 범위의 구연산을 청색 리트머스 시험지를 붉게 변화시키는 시약으로 사용하였다. 리트머스 시험지는 색깔 변화를 통해 용액이 산성 또는 염기성인지를 알려주는 지시약 중 하나로서 수용액의 pH 상태를 쉽게 식별할 수 있다. 즉, pH 6.0 이하의 산성조건에서는 적색으로, pH 8.0 이상의 염기성 조건에서는 청색으로 변한다(Jang et al., 2018). 따라서, 인디케이터로서 적합한 구연산 농도와 인디케이터의 대기 중 보관안정성을 확인하기 위해 구연산 농도에 따른 인디케이터의 색 변화를 관찰한 결과는 Fig. 3과 같다. 구연산의 농

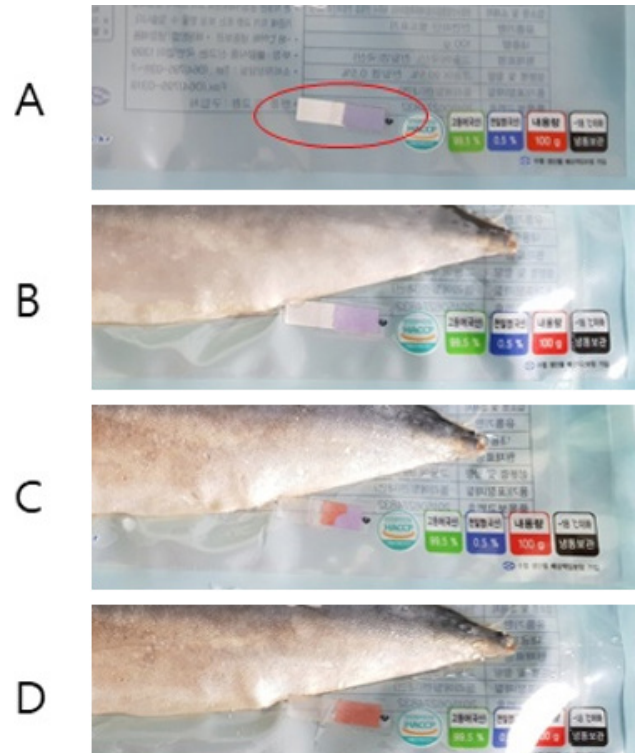


Fig. 4. Packaging bag attached with color change-observing indicator and change of blue color to red of indicator. A, Before packaging; B, After packaging; C, Remaining for 50 minutes in 25°C; D, Remaining for 85 min in 25°C.

도를 달리하여(10, 20, 30, 40, 50%) 제작한 흡수지를 갖는 인디케이터에 일정량의 수분을 흡수시킨 후 색 변화를 관찰한 결과, 구연산의 농도에는 크게 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 구연산 농도가 증가할수록 대기 중의 수분에 의해 인디케이터의 보관안정성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었으므로, 이후의 시험에서는 20% 구연산을 갖는 인디케이터를 사용하여 해동 측정 시험을 진행하였다.

다음으로 냉동 고등어를 인디케이터가 부착된 진공포장지에 포장한 후 실온에 방치하여 해동에 따른 인디케이터의 색 변화를 관찰한 결과는 Fig. 4와 같다. 그 결과, 50분이 경과한 후(Fig. 4C) 인디케이터의 색 변화가 관찰되었으며, 85분이 경과한 후(Fig. 4D) 적색으로 완전히 변화된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 본 연구에서 개발한 인디케이터가 냉동고등어의 해동을 측정할 수 있는 방법으로 사용될 수 있으며, 해동 후 최대 85분의 시간까지 식별 가능한 것으로 확인되었다. 이와 같이 냉동 고등어에 TTI를 적용하여 다양한 조건에서 TTI의 색과 고등어의 해동 정도를 비교한 결과 TTI의 색 변화를 통한 고등어의 신선도 판별이 유효함을 알 수 있었다.

따라서, 본 연구에서 개발한 TTI는 냉동 수산물의 저장 시설이나 저온유통시스템의 이상으로 발생할 수 있는 온도 변화를

빠르고 간편하게 가시적으로 확인하여 수산물의 품질과 안전성을 관리하는데 실용화 할 수 있을 것이다.

사 사

이 논문은 2017년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(과제명, 지능형 수산물 품질 판정시스템 기술개발).

References

- Endoza TFM, Welt BA, Otwell S, Teixeira AA, Kristonsson H and Balaban MO. 2004. Kinetic parameter estimation of time-temperature integrators intended for use with packaged fresh seafood. *J Food Sci* 69, FMS90-FMS96. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb13377>.
- Fu B, Taoukis PS and Labuza TP. 1991. Predictive microbiology for monitoring spoilage of dairy products with time-temperature integrators. *J Food Sci* 56, 1209-1215. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1991.tb04736.x>.
- Giannakourou MC, Koutsoumanis K, Nychas GJE and Taoukis PS. 2005. Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the chill chain. *Int J Food Microbiol* 102, 323-336. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2004.11.037>.
- Guiavarc'h Y, Van Loey A, Zuber F and Hendrickx M. 2004. Development characterization and use of a high-performance enzymatic time-temperature integrator for the control of sterilization process'impacts. *Biotechnol Bioeng* 88, 15-25. <https://doi.org/10.1002/bit.20183>.
- Her JY, Lee SM, Kim SW and Lee KG. 2010. Smart packaging technology: time-temperature indicator and freshness indicator. *Food Sci Indus* 43, 2-13.
- Jang MK, Hong CW, Choi JH, Kim KBWR, Choi JW, Nam TJ and Ahn DH. 2018. A time-temperature indicator for a vision based-detection system for managing the storage temperature of frozen fish products. *Korean J Fish Aquat Sci* 51, 91-94. <https://doi.org/10.5657/KFAS.2018.0091>.
- Kang JW, Choi JH, Park SY, Kim MJ, Kim MJ, Lee MH, Jung SW and Lee SJ. 2014. Mathematical analysis on TTI's estimation accuracy of food shelf life depending on its discrepancy in temperature dependence. *Korean J Packag Sci Tech* 20, 85-89.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2018. Korean food standards codex. Retrieved from http://www.foodsafetykorea.go.kr/foodcode/03_01.jsp on Sep 17, 2018.
- Nuin M, Alfaro B, Cruz Z, Argarate N, George S, Le Marc Y, Olley J and Pin C. 2008. Modelling spoilage of fresh turbot and evaluation of a time-temperature integrator (TTI) label fluctuating temperature. *Int J Food Microbiol* 127, 193-199. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2008.01.010>.
- Park HS and Ko DS. 2016. A study on analysis of internet of things hardware for real time monitoring of cold chain logistics. *J KIIT* 14, 227-235. <https://doi.org/10.14801/jkiit.2016.14.3.227>.
- Park SY, Kang JW, Choi JH, Kim MJ, Lee MH, Jung SW and Lee SJ. 2014. Monitoring of chilled fish quality by using time-temperature integrator (TTI): Application at a mock store. *Korean J Packag Sci Tech* 20, 91-96.
- Rokka M, Eorola S, Smolander M, Alakomi HL and Ahvenainen R. 2004. Monitoring of the quality of modified atmosphere packaged broiler chicken cuts stored in different temperature conditions. *Food Control* 15, 601-607. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2003.10.002>.
- Ryou OY, Kang YS, Jin HJ and Lee YH. 2015. DEVS-Based simulation model for optimization of sensor-tag operations in cold chain systems. *J Korean Inst Ind Eng* 41, 173-184. <https://doi.org/10.7232/JKIE.2015.41.2.173>.
- Tsironi T, Dermesonlouoglou E, Giannakourou M and Taoukis P. 2009. Shelf life modelling of frozen shrimp at variable temperature conditions. *LWT-Food Sci Technol* 42, 664-671. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.07.010>.
- Yoo MY, Kim KH, Lee JW and Yang JY. 2003. Study on manufacture of enzyme biosensor for fishery freshness. *Food Indus Nutr* 8, 28-33.