

상호 온도의존성의 차이에 따른 TTI의 식품 shelf life 예측 정확성에 대한 수리적 분석

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

동국대학교 식품생명공학과

Mathematical Analysis on TTI's Estimation Accuracy of Food Shelf Life Depending on its Discrepancy in Temperature Dependence

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

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

Abstract TTI is a small label of which the color changes by time-temperature history during food storage. The food shelf life (SL) was compared with that of TTI, the time for TTI to reach the end-point of its color change, for the various discrepancies in two Arrhenius activation energies (E_a), an important parameter of temperature dependence. The SL of TTI and food were mathematically simulated, based on zero-order and first-order kinetics, respectively. In the case E_a of food was smaller than that of TTI, the SL of food was larger than that of TTI, meaning TTI reaches the end-point of color change earlier even though food is still fresh. In the case of E_a of food $> E_a$ of TTI, the food reaches the SL earlier than the TTI. In addition, the magnitude of ΔE_a between food and TTI led to the bigger ΔSL . To be safe, $SL_{Food} > SL_{TTI}$ would be practical although $SL_{Food} \doteq SL_{TTI}$ is ideal.

Keywords Time temperature integrator (TTI), Temperature dependence, Shelf life, Arrhenius activation energy (E_a), Mathematical analysis

서 론

시간-온도이력 지시계(time-temperature integrator, TTI)란 유통 및 저장 중에 식품이 경험한 시간-온도 이력을 나타내는 포장에 부착되는 라벨이다. TTI는 시간-온도 이력에 따라 색이 변화하여 동반된 식품의 품질을 예측 및 나타내는 간접적인 방법으로 사용된다¹⁾. TTI는 어류, 낙농제품, 육류, 과일 및 채소 등 다양한 식품에 적용되어 사용되고 있다. 특히 단백질 제품에 적용이 활발하였는데, 냉동어류의 유통기한의 조절을 위한 품질 예측과 모니터링에 TTI가 적용된 바 있다^{2,3)}. 육류에서는 냉동 돼지고기의 저장 및 우유의

유통기한(shelf life)을 예측에 TTI가 적용된 바 있다^{4,5)}.

현재 상업적으로 사용되는 TTI는 효소형, 고분자형, 확산형이 주를 이루고 있다. 이중 가장 많이 사용화 되어있는 TTI는 VITSAB(VITSAB AB, Malmo, Sweden)의 효소형 TTI와 착색화합물을 만들어내는 고분자형 Lifelines Freshness Monitor TTI(TempTime Lnc., Morris Plains, NJ, USA)이다. 이때 우리가 사용한 Temptime 사의 Lifelines freshness monitor TTI는 고체 상태로의 중합반응 원리를 이용한 것이다. 이 고분자형 TTI는 온도의 증가에 따라 단량체인 diacetylene의 중합반응이 일어나 색을 나타내는 결정형 구조가 됨으로써 시간에 따른 색 변화를 관찰 할 수 있다⁶⁾.

TTI의 요구되는 자격요건은 가격이 저렴하고 크기가 작으며 색 변화가 연속적이고 비가역적인 반응이어야 한다. 또한 높은 가시성을 가져 시간-온도에 따라 쉽게 측정가능한 변화여야 하고 식품의 품질저하 메커니즘과 일치해야 하며,

*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

Table 1. Kinetic and Arrhenius parameters of TTI and food

TTI	Food					
$Mv_F^{\text{a)}} = 0.35$	$N_0^{\text{d)}} = 10^{3.5}$					
	$N_f^{\text{e)}} = 10^{5.6}$					
$Ea_{TTI}^{\text{c)}} = 88.06 \text{ kJ/mol}$	$Ea_{\text{food}}^{\wedge}$ Ea_{TTI}	$Ea \text{ (kJ/mol)}$	$k_0 \text{ food (h}^{-1}\text{)}$	$Ea_{\text{food}}^{\wedge}$ Ea_{TTI}	$Ea \text{ (kJ/mol)}$	$k_0 \text{ food (h}^{-1}\text{)}$
$k_0 \text{ TTI}^{\text{b)}} = 1.954 \times 10^{14} \text{ h}^{-1}$		15	27.188		105	2.215×10^{18}
		45	1.178×10^7		120	1.458×10^{21}
		60	7.761×10^9		135	9.605×10^{23}
		75	5.110×10^{12}		150	6.324×10^{26}

^{a)}Color index at end-point.

^{b,c)}Arrhenius constant and activation energy in Eq. (1), respectively.

^{d,e)}Initial and final levels of a microorganism as a food quality factor in Eq. (2), respectively.

활성화가 용이하고 사용 전 취급과 저장이 쉬워야 한다⁷⁾.

TTI를 식품 품질의 지시계로 사용할 때 식품의 유통기한과 TTI 색 변화의 종료점(TTI의 shelf life에 상응함)이 같아야 한다. Shelf life의 예측 정확성을 충족하기 위한 조건으로 식품과 TTI의 Arrhenius 활성화 에너지(Ea)가 같아야 한다⁸⁾. 그러나 완전하게 동일한 Ea 를 갖기에는 현실적으로 어려움이 있어 식품과 TTI 간의 Ea 가 $\pm 25 \text{ kJ/mol}$ 인 조건하에서 사용이 인정되고 있다⁹⁾. 한편 식품의 유통기한의 설정은 일반적으로 실제 부패하는 시점보다 안전성 측면을 고려하여 더 짧게 설정하는데, 이는 TTI를 사용할 경우에 TTI의 색변화가 식품이 부패 시점에 도달하기 전에 종료점에 도달하는 것이 해당된다. 이러한 TTI와 식품의 shelf life 시점 역시 Ea 에 의하여 변화하므로 이에 대한 분석도 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 TTI와 식품의 Ea 에 따른 shelf life의 차이를 분석하여, TTI를 식품포장에 안전하게 적용할 수 있는 TTI의 자격요건을 제안하고자 하였다. 수리적 분석에는 식품의 품질인자로 미생물 수를 대상으로 하였으며, TTI와 식품 품질 인자의 kinetics는 각각 0차 및 1차 반응으로 가정하였다¹⁰⁾. TTI와 식품간 Ea 에 대하여 온도에 따른 TTI 색변화 종료점과 식품의 shelf life를 비교 분석하였다.

재료 및 방법

1. TTI의 shelf life

TTI 상용제품(TTI, Temptime Co., NJ, USA)을 예로 시행하였다¹¹⁾.

$$SL_{TTI} = \frac{1 - Mv_F}{k_{TTI}} \quad (1)$$

여기서 SL_{TTI} 는 TTI의 shelf life (h), $k_{TTI} = k_0 \exp(-Ea_{TTI}/RT)$, Mv_F 는 색 변화의 종점에서의 값인데, Mu 값은 각 시

점에서의 $E_{(t)}$ 값을 초기의 값인 $E_{(0)}$ 으로 나누어 산출한 값이다($Mu = \Delta E_{(t)}/\Delta E_{(0)}$).

k_{TTI} 와 $k_0 \text{ TTI}$ 는 각각 반응속도 상수와 Arrhenius 식 상수(1/h), R 은 이상기체상수($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$), Ea_{TTI} 는 Arrhenius 활성화 에너지, 그리고 T 는 절대온도(K)를 의미한다¹²⁾.

2. 식품의 Shelf life

식품 부패 미생물을 예로 하여 다음과 같이 shelf life를 산출할 수 있다.

$$SL_{\text{food}} = \frac{\ln N_f - \ln N_0}{k_{\text{food}}} \quad (2)$$

여기서 $k_{\text{food}} = k_0 \exp(-Ea_{\text{food}}/RT)$, 그리고 N_f 는 식품의 부패시점에서의 값을 의미하며, N_0 는 미생물의 초기 값을 말한다. 적용한 parameter값은 농림수산식품부의 2010년 연구 보고서를 참고하였으며 각 값은 Table 1과 같다¹³⁾.

3. 컴퓨터 연산

Table 1의 값을 사용하여 온도에 따른 식품과 TTI의 shelf life를 값을 MS-Excel를 사용하여 계산하였다.

결과 및 고찰

1. Arrhenius 활성화 에너지에 따른 shelf life의 변화

Ea 는 TTI를 식품에 적용 가능한지를 판단하는 일종의 지표로써, Ea 의 차이가 $\pm 25 \text{ kJ/mol}$ 의 경우 품질의 평가가 10~15% 범위의 오차를 보이며 해당 오차범위는 수용할 만한 수준으로 알려져 있다. 수리적 분석에서 식 (1)과 (2)에서 전제되어야 하는 상호변수인 Mv_F , $k_0 \text{ TTI}$, Ea_{TTI} , N_f , N_0 , $k_0 \text{ food}$, Ea_{food} 는 Table 1과 같이 가정하였다. 온도별 shelf life의 변화는 Figs. 1과 2와 같다.

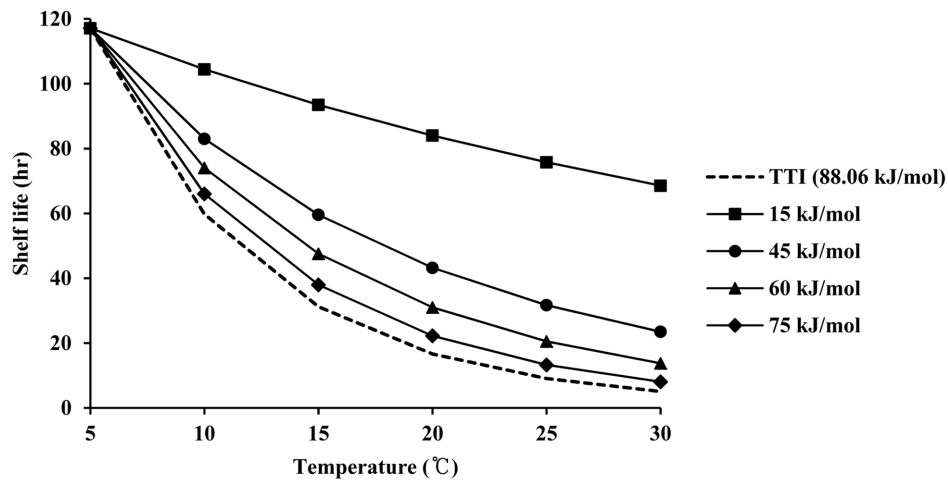


Fig. 1. Shelf life of food with various Arrhenius activation energy ($E_{a_{TTI}} > E_{a_{food}}$) at isothermal conditions.

Fig. 1은 가정된 TTI의 E_a 값인 88.06 kJ/mol을 기준으로 식품의 E_a 가 이보다 작은 경우의 shelf-life 값을 구한 것이다. 점선은 기준선으로 TTI의 shelf life를 나타내며 5°C에서 117시간, 10°C에서 59시간, 15°C에서 31시간, 20°C에서 16시간, 25°C에서 9시간, 30°C에서 5시간으로 나타났다.

식품의 E_a 를 TTI보다 낮게 설정하여 shelf life를 산출한 결과 전체적으로 식품의 shelf life가 TTI의 기준선보다 위쪽에 위치하고 있다. 식품의 E_a 값이 가장 낮은 15 kJ/mol의 경우 shelf life는 5°C에서 117시간, 10°C에서 104시간, 15°C에서 93시간, 20°C에서 83시간, 25°C에서 75시간, 30°C에서 68시간을 나타내어 TTI의 shelf life와 큰 차이를 나타내었으며, 이 차이는 식품의 E_a 가 증가할수록 점차 감소하다가 오차허용 범위 내에 있는 75 kJ/mol에서는 5°C에서 117시간, 10°C에서 66시간, 15°C에서 38시간, 20°C에서

22시간, 25°C에서 13시간, 30°C에서 8시간을 나타내며 TTI의 shelf life와 가장 작은 차이를 보였다. 따라서 Fig. 1은 TTI의 E_a 를 식품보다 높게 설정하여 적용하면 정해진 조건보다 높은 온도조건에서 저장 또는 유통되는 temperature abuse와 같은 현상이 발생하여도 언제나 TTI가 식품보다 먼저 변화하여 종말 상태에 도달하므로 유통기한 예측의 정밀도는 떨어지지만 식품 안전상 정확도는 유지될 수 있다는 것을 의미한다¹⁴⁾.

TTI와 비교하여 E_a 가 큰 경우인 Fig. 2는 전체적으로 식품의 shelf life가 TTI의 기준선보다 아래쪽에 위치하고 있다. 식품의 E_a 값이 105 kJ/mol인 경우 shelf life는 5°C에서 117시간, 10°C에서 52시간, 15°C에서 24시간, 20°C에서 11시간, 25°C에서 6시간, 30°C에서 3시간을 나타내어 TTI의 종말 시점보다 먼저 한계값에 도달하게 된다.

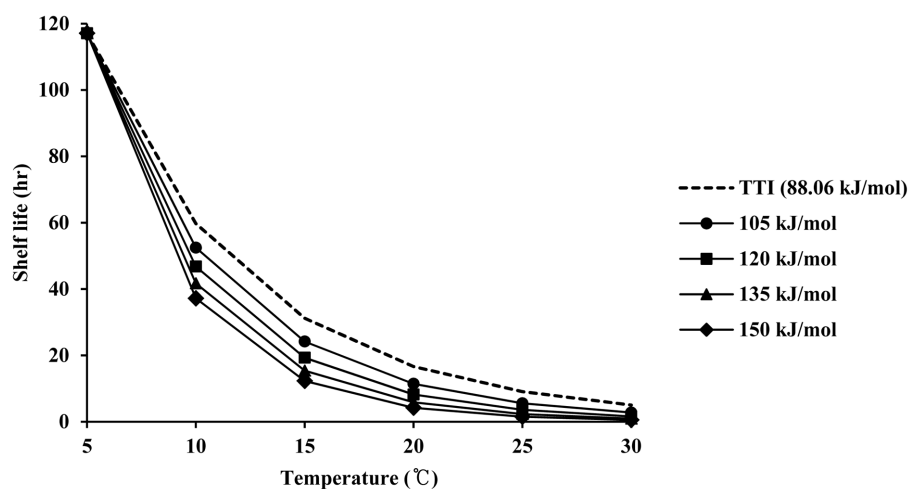


Fig. 2. Shelf life of food with various Arrhenius activation energy ($E_{a_{TTI}} < E_{a_{food}}$) at isothermal conditions.

이는 식품의 E_a 가 TTI보다 큰 경우, 5°C를 기준으로 TTI를 식품에 적용할 때 temperature abuse가 발생하게 되면 식품이 TTI보다 종말 상태에 먼저 도달하게 되므로 안전상의 문제가 발생할 수도 있다. 또한 이 TTI보다 E_a 가 작은 경우(Fig. 1)와 마찬가지로 식품과 TTI 사이의 E_a 차이가 클수록 shelf life의 차이는 커지게 된다는 것을 의미한다.

2. Arrhenius 활성화 에너지 차이에 따른 shelf life의 차이

Figs. 1과 2에서 산출된 식품의 shelf life와 TTI의 shelf life를 ΔE_a 의 관점에서 비교한 결과는 Fig. 3과 같다. x축인 $\Delta E_a(E_{a_{TTI}} - E_{a_{food}})$ 는 TTI의 E_a 에서 식품의 E_a 를 뺀 값으로, 그래프의 우측($\Delta E_a > 0$)은 식품의 E_a 가 TTI보다 작은 경우이고 좌측($\Delta E_a < 0$)은 식품의 E_a 가 TTI보다 큰 경우를 의미한다. y축인 $\Delta \text{shelf life}$ 는 식품의 shelf life - TTI의 shelf life의 차이로 나타내었다. 따라서 그래프의 좌측에서의 $\Delta \text{shelf life}$ 는 식품이 TTI보다 먼저 한계치에 도달 했을 때의 차이이며, 우측에서의 $\Delta \text{shelf life}$ 는 TTI가 먼저 한계치에 도달했을 때의 차이를 의미한다. 전체적으로 E_a 의 차이가 0에 가까울수록 shelf life의 차이가 적어져 식품에의 TTI 적용이 적합하다고 할 수 있다.

Fig. 3의 좌측은 식품의 E_a 가 큰 경우이며 TTI와 식품의 E_a 차이인 $E_{a_{TTI}} - E_{a_{food}}$ 가 커질수록 동일한 온도 조건에서 shelf life의 차이인 $\Delta \text{shelf life}$ 가 동일한 비율로 증가하는 것을 볼 수 있다. TTI와 식품의 E_a 차이가 17 kJ/mol인 경우 각각의 온도 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C에 대해 7

시간, 7시간, 5시간, 4시간, 2시간의 차이로 식품이 먼저 변화하였고 E_a 의 차이가 32 kJ/mol인 경우에는 13시간, 12시간, 9시간, 6시간, 3시간 그리고 E_a 의 차이가 62 kJ/mol인 경우에는 23시간, 19시간, 13시간, 8시간, 5시간 먼저 식품이 변화하여, 동일 온도에서 E_a 차이에 따른 shelf life의 차이도 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 3의 우측은 식품의 E_a 가 TTI의 E_a 보다 낮은 경우이며 좌측에 비해 shelf life의 차이가 일정한 양상을 띠고 있지 않다. 10에서는 E_a 의 차이가 증가함에 따라 shelf life의 차이 또한 직선 형태로 일정하게 증가하지만 온도가 증가할수록 shelf life의 차이 변화는 급격히 증가하였다. 결과적으로 TTI와 식품의 E_a 의 차이가 73 kJ/mol의 shelf life의 차이는 각각의 온도인 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C에서 44시간, 68시간, 67시간, 66시간, 63시간으로 나타났으며 이는 좌측의 식품과 TTI와의 E_a 차이가 62 kJ/mol의 값과 큰 차이를 보였다. 이에 반해 TTI와 식품의 E_a 차이가 13 kJ/mol의 경우에는 각각의 온도에 따라 6시간, 7시간, 6시간, 4시간, 3시간, E_a 의 차이가 28 kJ/mol의 식품은 14시간, 16시간, 14시간, 11시간, 9시간, E_a 의 차이가 43 kJ/mol의 경우엔 24시간, 29시간, 27시간, 23시간, 19시간으로 식품의 E_a 가 TTI보다 더 큰 경우(좌측)와 정확하게 대칭되지는 않았지만, E_a 의 차이가 58, 73 kJ/mol인 식품에 비해서는 그 차이가 적었다. 따라서 너무 낮은 E_a 를 가짐으로써 TTI와의 E_a 차이가 큰 식품은 shelf life의 차이가 크게 나타남으로 TTI의 적용에 있어 불리함을 알 수 있다.

이와 같이 TTI를 식품에 적용함에 있어서 각각의 E_a 값

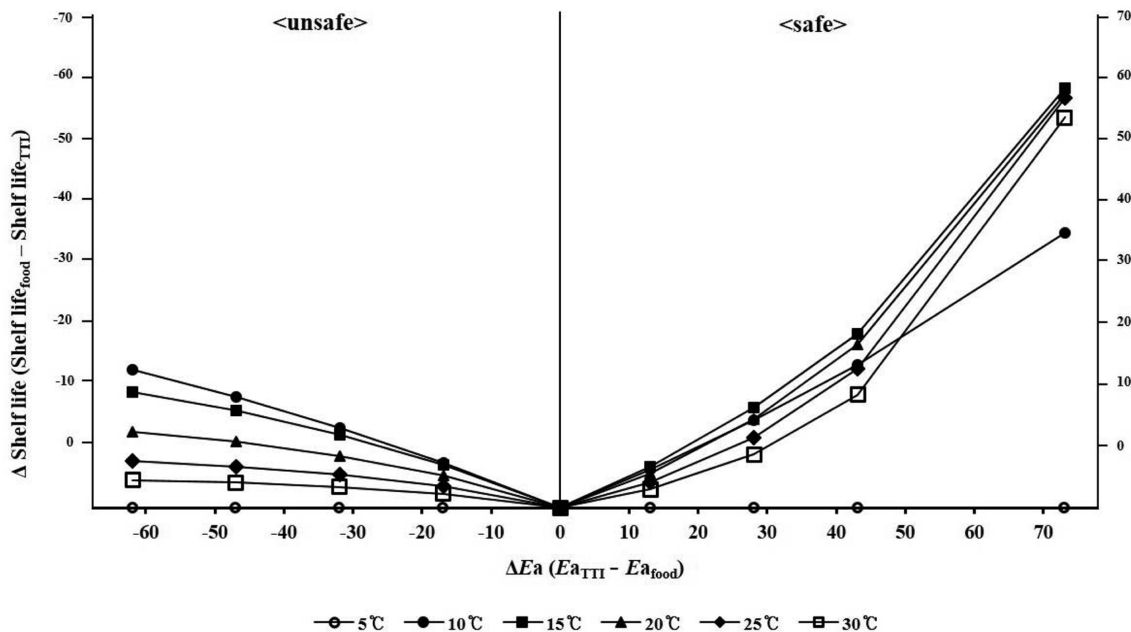


Fig. 3. Difference of shelf life between TTI and food with various Arrhenius activation energy at isothermal conditions.

의 비교는 필수적이다. 비록 TTI와 식품의 E_a 값의 차이가 있더라도, 정해진 유통 조건 온도(예를 들어 5)에서 TTI와 식품의 shelf life가 일치한다면 사용이 가능하다. 그러나 temperature abuse가 일어나 정해진 조건보다 높은 온도 조건에서 저장 또는 유통된다면 TTI와 식품의 shelf life에 차이가 생기게 되어 정확한 품질 예측에 어려움이 있다. 또한 TTI와 식품의 shelf life 차이는 E_a 의 차이가 클수록 크게 나타난다. 그러므로 식품과 TTI의 E_a 의 차이를 줄일 수 없다면 식품의 부패시점보다 TTI가 shelf life 종말점에 먼저 도달함으로써 식품을 보다 안전하게 섭취할 수 있도록 TTI의 E_a 가 식품보다 큰 제품이 선택되어야 한다.

요 약

시간-온도이력 지시계(TTI)는 시간-온도 이력에 따라 색이 변하는 작은 라벨로서 온도 의존성이 매우 중요한 성능 요소이다. TTI 색변화와 식품의 Arrhenius 활성화 에너지의 차이(ΔE_a)에 따른 shelf life 예측 오차를 수리적으로 분석하였다. 수리적 분석을 위하여 TTI의 kinetics는 0차반응, 식품은 1차반응에 해당하며 모두 Arrhenius 온도의존성을 따르는 것으로 가정하였다. TTI의 E_a 가 식품보다 크거나 작은 경우 그리고 그 차이의 크기에 의한 효과를 분석하였다. 식품의 E_a 가 TTI보다 작은 경우 온도변화에 따른 shelf life를 연산한 결과, TTI의 shelf life(색 변화의 종료 시점)가 식품의 shelf life(부패 시점)에 먼저 도달하였고, 식품이 TTI보다 큰 경우에는 식품이 shelf life에 먼저 도달하는 반대의 결과를 나타내었다. 또한 ΔE_a 의 크기가 클수록 shelf life의 차이도 크게 증가하였다. 결론적으로 TTI의 E_a 가 식품보다 크거나 그 차이가 작을수록 TTI에 의하여 식품의 부패 시점이 안전하거나($\text{shelf life}_{\text{Food}} > \text{shelf life}_{\text{TTI}}$) 정확하게($\text{shelf life}_{\text{Food}} \approx \text{shelf life}_{\text{TTI}}$) 예측됨을 알 수 있었다.

참고문헌

- Bobelyn, E., Hertog, M.L.A.T.M. and Nicolaï, B.M. 2006. Applicability of an enzymatic time temperature integrator as a quality indicator for mushrooms in the distribution chain. *Postharvest Biol. Tec.* 42: 104-114.
- 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: 323-336.
- Koutsoumanis, K., Nychas, G.J.E. and Taoukis, P.S. 1999. Use of time-temperature integrators and predictive modeling for shelf life control of chilled fish under dynamic storage conditions. *Int. J. Food Microbiol.* 53: 21-31.
- Yoon, S.H., Lee, C.H., Kim, D.Y., Kim, J.W. and Park, K.H. 1994. Time-temperature indicator using phospholipids-phospholipase system and application to storage of frozen pork. *J. Food Sci.* 59: 490-493.
- Gu, X., Du, X., Hua, Z. and Liu, Y. 2005. Development of time-temperature indicator to predict shelf life of milk. *Transactions of the Chinese society of agricultural engineering* 21(10): 142-146.
- Lee, J.Y., Lee, S.J. and Hong, K.W. 2010. Use of Commercial Enzymatic Time Temperature Integrator for Monitoring Spoilage of Ground Beef. *Korean J. Food. Eng.* 14: 229-234.
- Els, B., Maarten, L.A.T.M.H. and Bart, M.N. 2006. Applicability of an enzymatic time temperature integrator as a quality indicator for mushrooms in the distribution chain. *Postharvest Biol. Tec.* 42: 104-114.
- Kim, E.J., Kim, K.H., Kim, Y.A. and Lee, S.J. 2002. Potential use of natural pigments on laccase-based TTI prototype: substrate specificities and variations in Arrhenius activation energy. *Korean J. Food Sci. Biotechnol.* 21(5): 978-984.
- Taoukis, P.S. 2001. Modeling the use of time-temperature indicators in distribution and stock rotation. In: Nicolai, B. M. (ed), *Food Process Modeling*. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, pp. 402-431.
- Mijanur Rahman, A.T.M., Jung, S.W., Choi, D.Y., Ko, S.H. and Lee, S.J. 2013. Investigation of the Temperature Dependence of Encapsulated Microbial Cells Based TTI by Applying a Variety of Color Parameters. *Korean J. Food Sci. Biotechnol.* 22(5): 1325-1333.
- Sahin, E., Zied, B.M., Dallery, Y. and Vaillant, R. 2007. Ensuring supply chain safety through time temperature integrators. *Int. J. Logistics Manag.* 18: 102-124.
- Park, H.J., Shim, S.D., Min, S.G. and Lee, S.J. 2009. Mathematical simulation of the temperature dependence of time temperature integrator (TTI) and Meat Qualities. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* 29: 349-355.
- MAFRA. 2010. Development of high-tech for the real-time sanitary quality control system of fish using TTI indicator. Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs. 308036-2: 138-145.
- Luo, Y., He, Q. and McEvoy, J.L. 2010. Effect of storage temperature and duration on the behavior of *Escherichia coli* O157:H7 on packaged fresh-cut salad containing romaine and iceberg lettuce. *J. Food Sci.* 75: 390-397.

: 2014.10.31 /

: 2014.12.02 /

: 2014.12.19