

시간-온도이력 지시계(TTI)에 의한 냉장 생선의 품질 모니터링: 모의상점에 적용

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

동국대학교 식품생명공학과

Monitoring of Chilled Fish Quality by Using Time-Temperature Integrator (TTI): Application at a Mock Store

Soo Yeon Park, Jin Won Kang, Jung Hwa Choi, 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 was applied to monitor the quality changes of fish displayed at a mock store. Chilled fishes were displayed with TTI on a styrofoam box filled with crushed ice. The ice was periodically refilled to maintain the fish freshness. The color of TTI and the qualities of mackerel and Alaska pollack were measured during displaying. VBN and *Pseudomonas* spp. were used as the quality factors of mackerel and Pollack, respectively. The spoilage time was regarded as when the factors reached their critical levels. The fishes were spoiled when the color of TTI reached an end-point. It was therefore found out that it is possible to predict the fish spoilage by observing the TTI color change.

Keywords Time-temperature integrator (TTI), Chilled fish, Spoilage time, Mackerel, Pollack

서 론

소비자들이 수산물을 구매함에 있어 가장 중요하게 고려하는 사항은 신선도이다^{1,2)}. 수산물은 약간의 취급 부주의 만으로도 품질 및 안전성이 훼손되는 생물적 특성을 가지고 있다. 따라서 수산물 유통부문에서는 어획 직후부터 소비자가 섭취하기까지 신선도를 잘 유지할 수 있는 기술 및 관리가 필요하다. 그러나 이에 대한 일관된 신선도 표시기술이 아직도 구축되어 있지 못한 실정이다³⁾. 그러므로 유통 단계에서 수산물이 경험한 시간-온도이력에 따른 수산물의 품질과 안전성을 확인할 수 있는 저렴하면서도 효율적인 방법이 필요하다.

시간-온도이력 지시계(time-temperature integrator, TTI)는 식품의 제조에서부터 최종 소비단계까지 전체 혹은 부분적인 온도 이력의 전체적인 효과를 감시, 기록하고, 누적하여 나타낼 수 있는 간단하고, 저렴하면서 사용하기 쉬운 장치이다^{4,5)}. TTI의 작동 원리는 기계적, 화학적, 효소적, 미생물학적 또는 감광성 비가역적 변화이며, 이러한 변화들은 기계적 변형, 색 발현 또는 색의 이동 등과 같은 형태의 가시적 반응으로 표현된다. 이때 변화의 속도는 온도 의존적이므로 TTI가 노출된 저장 온도를 누적하여 반영할 수 있다⁶⁾. 현재까지 수산물⁷⁻¹⁰⁾, 낙농 제품¹¹⁾, 육류와 가공류^{12,13)} 등의 냉장·냉동 식품에 시간-온도이력을 주시하기 위하여 시간-온도이력 지시계의 적용 사례가 있다. 현재 상업적으로 이용 가능한 TTI 제품으로는 확산형(3M Monitor Mark[®] and Freshness Check indicators by the 3M Co., St Paul, Minnesota, USA and TT Sensor[™] TTI by the Avery Dennison Corp., Strongsville, Ohio, USA), 고분자형(Lifelines Fresh-Check[®] and Freshness Monitor[®] by

*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

Lifelines Inc., Morris Plains, New Jersey, USA), 호소형 (CheckPoint® TTI by the VITSAB Co., Malmö, Sweden), 미생물형(TRACEO®, TRACEO RESTAURATION® and (eO)® by CRYOLOG S.A., Gentilly, France) 그리고 감광성형(OnVu™ by Ciba Specialty Chemicals & Freshpoint, La Chaux de Fonds, Switzerland)이 있다.

수산물의 지방은 육류에 비하여 고도불포화지방산의 함량이 많아 저장 중 쉽게 산화가 일어나며, 수분이 많고 조직이 연약하여 미생물의 생장 및 대사가 쉽고, 자가소화 활성이 강하기 때문에 저장 중 사후변화가 신속히 진행된다는 단점을 가지고 있다^{14,15}. 이와 같이 수산물은 식품으로서 불안정한 요소가 많기 때문에 신선도가 대단히 중요하며, 신선도 유지는 수산물을 효과적으로 이용하기 위해서도 매우 중요하다. 수산물의 신선도를 유지하기 위해서는 온도관리, 시간관리, 손상방지가 중요한 요소이다. 냉장 수산물의 경우, 어종에 따라 다소 다를 수 있으나 유통과정에서 제어할 수 있는 부분은 온도관리이다. 대한민국의 식품공전에는 식품별 기준 및 규격으로 보관 또는 저장온도를 어류는 5°C 이하, 냉동 연육은 -18°C 이하로 단순히 규정하고 있으며, 어종이나 육질의 차이에 따라 온도관리 기준을 구별하여 규정하고 있지 않다¹⁶.

현재 수산물은 산지시장에서 진열, 경매, 분산, 포장하는 과정, 그리고 소비시장으로 운반되어 재차 진열, 경매, 포장, 분산하는 과정, 또 산지시장이나 소비시장에서 대형유통점으로 배송되어 재포장 및 진열, 판매되는 일련의 과정에서 수산물을 상온에 노출되지 않게 주기적으로 얼음을 채워서 신선도를 유지시킨다¹⁷. 얼음을 이용하는 냉장에는 주로 쇠빙을 사용하며, 선도저하가 빠른 수산물의 냉장에 효과가 있다. 그러나 주변 환경의 변화에 따라 얼음의 녹는 정도가 달라져 신선도 유지에 차이가 생길 수 있으므로 얼음을 채워주는 시기도 주변 환경의 변화에 따라 달라져야 한다. 이러한 작업은 주로 작업자의 경험에 따라 이루어지므로 균일한 품질 유지가 어렵고 2차 오염에 따른 안전성에 문제가 생길 수 있다. 전통적으로 활수산물 및 신선, 냉장수산물을 선호하는 우리나라의 수산물 소비형태를 고려한다면, 수산물 유통시스템에서 온도 관리는 필수적이라고 할 수 있다. 그러나 수산물의 품질관리 및 안전성 확보에 필수적인 온도관리가 미흡함에도 불구하고, 우리나라의 냉장 수산물 유통 연구 분야에서는 온도 관리에 대한 실태조사는 물론 개선을 위한 구체적인 연구가 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 냉장 수산물의 품질 관리를 위하여 TTI를 적용하였고 그 실효성을 입증하였다. 현장을 묘사하기 위하여 얼음으로 채워진 스티로폼에 생선(고등어와 명태)을 야외에 진열하였고 시간 경과에 따른 TTI 색과 동시에 생선 품질 평가 지표인 Volatile basic nitrogen(VBN)과 *Pseudomonas* spp.를 측정하였다. TTI의 색 변화와 냉장생선의 변질

정도의 관계를 비교분석하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에 사용된 고등어는 부산 공동 어시장, 명태는 부산 국제 수산물 도매시장에서 구입하였다. 현장적용을 실시한 날에 20마리씩 구입하여 사용하였다. 시간-온도이력 지시계인 Fresh-Check® (type-B, Temptime Co., New Jersey, USA)을 심온동결고(DF3524, IlshinBioBase Co., Seoul, Korea)에 보관하면서 실험에 맞추어 꺼내어 사용하였다.

2. 현장 구축

냉장 생선에 대한 TTI의 현장 적용을 위하여 2회에 걸쳐(2010년 10월 6-7일, 10월 26-27일) 부경대학교(Daeyeon Campus 45, Yongso-ro, Nam-Gu, Busan, Korea)에 실제 생선 노점상과 유사한 모의 상점을 설치하여 포장 냉장 생선(고등어와 명태)을 노상에 진열하였다(Fig. 1). 진열대에는 햇빛 가리개를 설치하지 않아 실제 열악한 판매 환경과 유사하도록 하였다. 오전 8시부터 당일 오후 10시까지 총 14시간 동안 스티로폼 상자(488×310×250 mm, W×D×H) 위에 얼음을 깔고 생선을 진열하면서(5마리/1스티로폼 상자) 일정한 주기로 얼음을 보충하였다. 진열이 완료된 오후 10시 이후에는 냉장고(4°C)에서 보관하였다. 다음날 오전 8시부터 오후 10시까지는 스티로폼 위에 새로운 얼음을 깔고 동일한 방법으로 실험을 진행하였다. 이때 각 생선당 소요된 스티로폼 상자는 4개이며(총 20마리), 저장 실험은 총 38시간에 걸쳐 진행하였다.

3. 생선 품질 평가

1) *Pseudomonas* spp. 측정

Fig. 4에 나타난 시점에서 생선(3마리/회, 단 마지막 38시간째에는 2마리)을 채취하여 아이스박스(4°C)에 담아 5분 이내 실험실로 이동하였다. 생선의 껍질, 내장, 뼈를 제거하고 fillet으로 절개된 어육을 균질기로 마쇄하여 사용하였다. 시



Fig. 1. Views of mackerel (left) and Alaska pollack (right) displayed on a Styrofoam box filled with ice.

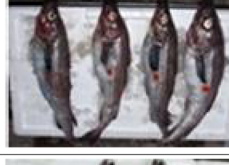
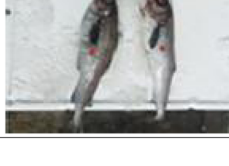
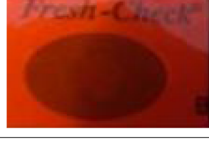
료 5 g을 무균적으로 채취하여 45 mL 멸균 펩톤수(Difco, Detroit, MI, USA)와 혼합한 후, Pursifier(Pursifier®, Microgen Bioproducts Co., Surrey, UK)를 이용하여 3분간 균질화하여 시료 원액으로 사용하였다. 균수는 시료 원액을 10배 희석법을 따라 희석한 후, *Pseudomonas* 선택배지(MB-C1849, Kisan Bio Co., Seoul, Korea)를 이용하여 표준평판배양법을 이용하여 계수하였다. Petri dish에 시료 원액 1 mL를 도말하고 35°C에서 48시간 배양하여 계수된 집락(colony)은 log CFU/g으로 나타내었다¹⁸⁾.

2) Volatile basic nitrogen(VBN) 정량

휘발성 염기 질소는 식품공전(KFDA, 2002)¹⁹⁾의 Conway 법을 이용하여 측정하였다. 시료 5 g을 미생물 측정 때와 동일한 방법으로 마쇄 처리하여 25 mL의 증류수에 첨가하여 균질화시킨 후 원심 분리하여 그 상등액을 여과하였다. 여과액에 5% 황산을 사용하여 약산성으로 중화시킨 후 확산기 외실 아래쪽에 1 mL을 넣었다. 확산기 내실에는 0.01 N의 황산을 1 mL 가한 뒤, 확산기 외실 위쪽에 탄산칼슘 포화용액 1 mL을 넣고 덮개를 덮어 외실 용액만을 혼합 후,

	Mackerel	Pollack	TTI
Day1 am.8:00			
Day1 pm.10:00			
Day2 pm.10:00			

(a)

	Mackerel	Pollack	TTI
Day1 am.8:00			
Day1 pm.10:00			
Day2 pm.10:00			

(b)

Fig. 2. Views of TTIs on fishes, whose color change over two days at 7-14°C (a) and 18-23°C (b).

25°C에서 1시간 정치하였다. 정치 후에는 Brunswik 시약 (methyl red 0.2 g과 methylene blue 0.1 g을 300 mL 에탄올에 녹인 후 여과한 시약)을 내실의 황산 용액에 10 μ L 가한 후에 0.01 N NaOH로 적정한 후 식 (1)을 이용하여 부피당 VBN mg %로 환산하였다.

$$\text{VBN mg \%} \left(\frac{\text{mg}}{100\text{g sample}} \right) = 0.14 \times \frac{(b-a) \times f}{W} \times 100 \times d \quad (1)$$

여기서, W 는 시료 무게 g를 나타내고, b 는 blank 실험에 소모된 0.01 N NaOH 용액의 mL을 나타낸다. a 는 실험에 소모된 0.01 N NaOH 용액의 mL을 의미하고, d 는 희석 배수를, f 는 실험에 사용된 0.01 N NaOH의 역가를 의미한다.

4. TTI 색 측정

TTI 제품 (Fig. 2)을 바닥에 놓고 portable 색차계(Model CR-300, Minolta Co., Japan)로 측정하였다. 색의 값은

CIE system의 L^* , a^* , b^* 값으로 나타내었으며 식 (2)를 이용하여 총 색 변화 차이(total color difference; ΔE)를 산출하였고, 식 (3)을 이용하여 TTI의 색 반응 함수(M_u)로 변환하였다.

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

여기서 L_r^* , a_r^* , b_r^* 은 각각 TTI의 reference ring 색 값이며, L_c^* , a_c^* , b_c^* 는 TTI의 core 부분 색 값을 의미한다.

$$M_u = \frac{\Delta E_{(t)}}{\Delta E_{(0)}} \quad (3)$$

여기서 $\Delta E_{(0)}$ 는 각 시점에서의 총 색 변화 차이(ΔE) 값이며, $\Delta E_{(t)}$ 는 초기 색 변화 차이(ΔE) 값을 의미한다. 결과적으로 M_u 값은 비율로써 1에서부터 0으로의 값을 갖는다.

5. 통계 처리

모든 실험은 3반복하였으며(3마리/회, 단 38시간째에는 2

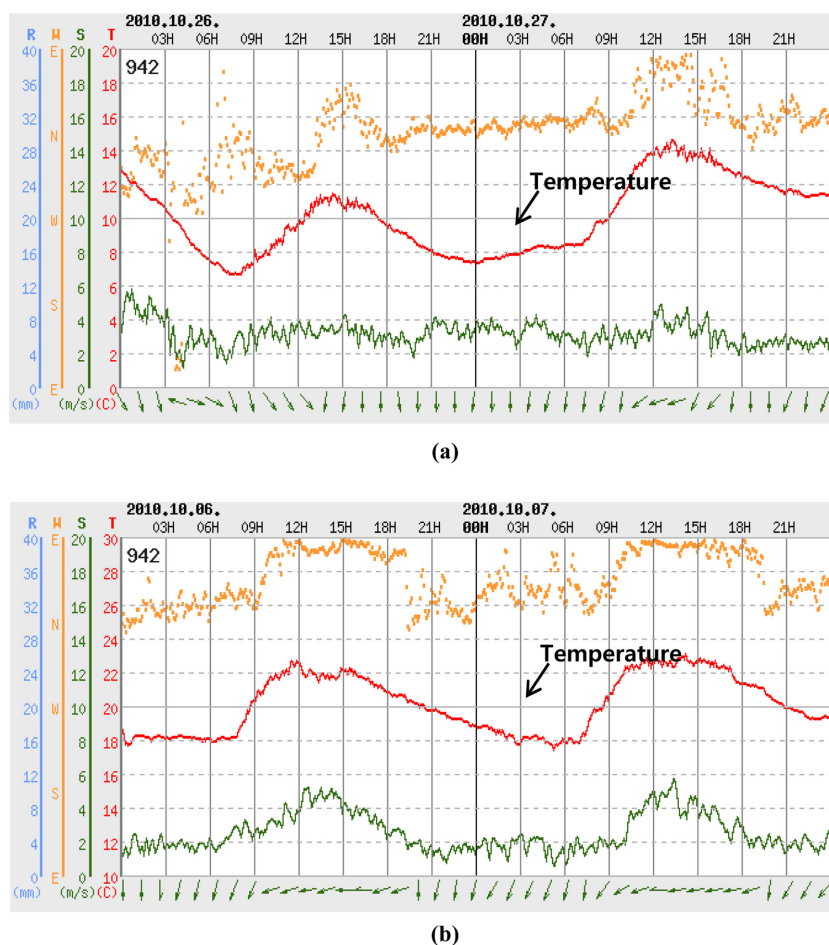


Fig. 3. Temperature readings in a weather report for two days at 7-14°C (a) and 18-23°C (b).

마리/회), 실험 결과의 평균 및 표준편차는 MS Excel을 사용하여 산출하였다.

결과 및 고찰

기온이 다른 두 시기에 고등어와 명태를 진열하며 TTI 색의 변화를 관찰한 결과는 Fig. 2와 같다. 단 그림에서 시간 경과 별 생선의 마리 수가 적어지는 이유는 품질을 측정하기 위해 마리 단위로 취했기 때문이다. 또한 TTI가 외기 중에 드러나 있는데 사진을 찍기 위해 노출시켰을 뿐 실제로 얼음이 주위에 분포되어 있었다(Fig. 1).

실험 당일의 온도 기록은 대한민국 기상청에서 운영 중인 무인자동기상관측장비의 지역별상세관측자료로부터 인용하였다²⁰⁾. 상대적으로 시원한 날의 온도는 Fig. 3에서 제시된 것처럼 최저 7°C에서 최대 14°C였으며, 따뜻한 날의 온도는 최저 18°C에서 최대 23°C였다(아침 8시부터 밤 10시 까지의 온도를 의미함). 따뜻한 날의 경우 2일째 밤 10시에 (38시간 경과 후) TTI의 가운데 동심원의 색과 주변의 동심원의 색이 일치하여 색 변화의 종료점에 도달하였다. 이는 생선이 부패 시점에 도달한 것을 지시해 준다.

시원한 날의 경우에는 얼음의 녹는 정도가 더디어 같은 시간 내에 따뜻한 날에 비해 남은 얼음의 양이 더 많았다. 그로 인해 생선 및 TTI가 경험하는 온도가 낮아져 결과적으로 TTI의 색의 변화가 더디게 진행되었다(Fig. 2a). 이 때 TTI의 가운데 동심원의 색은 주변의 동심원의 색에 도달하지 않아 종료점에 도달하기 위해서는 더 많은 시간 경과가 필요하다. 이는 생선이 아직 부패 시점에 도달하지 않았음을 지시해 준다.

더불어 고등어 및 명태의 품질과 TTI의 색을 측정하여 TTI가 식품의 품질변화를 대변할 수 있는지를 분석하였다. 현장에 진열된 TTI의 색과 생선의 품질을 측정한 결과는 Fig. 4과 같다. 시원한 날에는 실험종료인 38시간이 지난 후에도 색 변화는 그 종료점($Mu=0.35$; TTI 판매 회사에서 제공된 수치)에, 냉장 생선의 품질 정도는 부패치에 도달하지 않는 것을 볼 수 있다. 즉, 색의 값은 약 0.6, *Pseudomonas* spp.의 증가율은 4-5 log CFU/g 사이, VBN의 값은 14 부근으로 나타났다. 따뜻한 날의 경우에는 TTI 색이 종료점에 도달하였고, 동시에 생선 또한 부패치에 동시에 도달함을 볼 수 있었다. 즉, TTI의 색 값은 색 변화의 종료점인 0.35부근까지 감소하였으며, *Pseudomonas* spp.는 일반적인 부패치인 6 log CFU/g까지 상승하였다. VBN도 부패치 이상인 가까운 19 부근까지 상승하였는데, 이처럼 따뜻한 날에는 얼음의 녹는 정도가 심해져 냉장 생선이 저온을 유지하지 못하고 외부 온도를 경험하게 되어 쉽게 부패한 것으로 보인다. 따라서 외부 온도에 의해 발생하는 품질 변화를 방지하기 위해서는 냉장 생선의 지속적인 관리가 필

요하다. 이와 같이 현장에 TTI를 적용하여 다양한 조건에서 TTI 색과 생선의 품질을 비교한 결과 TTI 색 변화를 통한 고등어 및 명태의 부패 시점의 예측이 유효함을 알 수 있었다.

TTI를 현장에서 보다 더 완벽하게 사용하기 위해서는 다음과 같은 사항이 고려되어야 할 것이다. 본 연구에서는 생선 위에 TTI를 직접 부착하였으나 실제 생선이 비닐 포장되지 않은 경우에는 부착되었던 TTI가 그 자리에 고정되어 있지 않거나 유실될 가능성이 있다. 이를 보완하기 위해서는 TTI를 생선에 부착하지 않고 열 전달이 매우 잘 되는 소형 용기에 넣고 얼음이 채워진 생선과 함께 진열할 수 있다. 또한 생선 상자 내에서 생선 및 TTI가 놓여진 위치에 따라 경험하게 되는 시간-온도이력이 달라질 수 있는데 생선 냉장 유통에 TTI를 사용할 경우에는 이에 대한 특별한

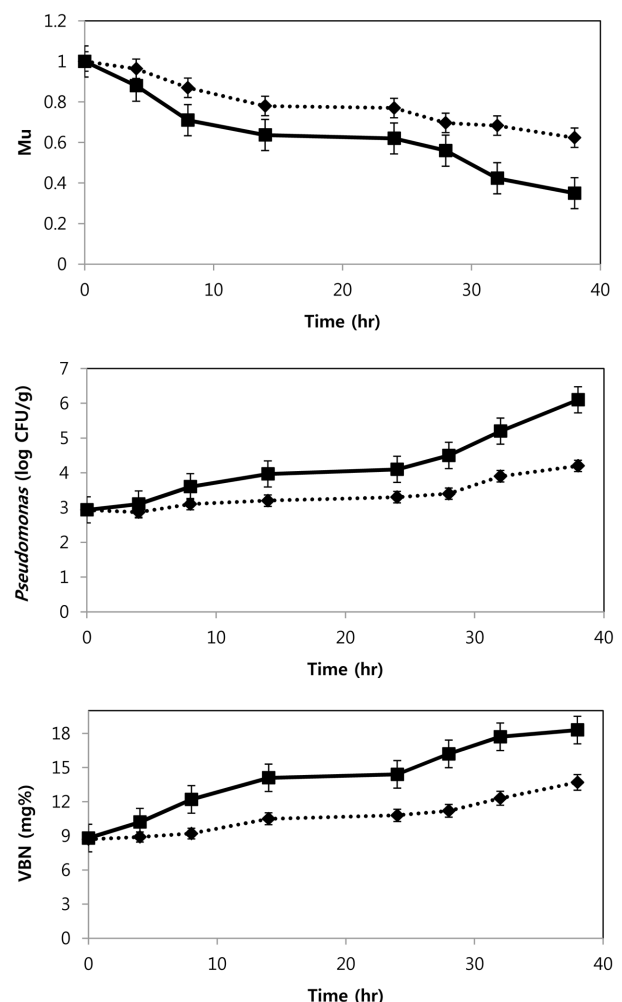


Fig. 4. Changes of TTI color and fish qualities (VBN for macrakerel and *Pseudomonas* spp. for Alaska pollack) for two days at 7-14°C (dot line) and 18-23°C (solid line). Error bars represent standard deviations ($n=3$).

관리가 필요할 것이다.

요 약

모델 현장으로 야외 임시 생선 판매장을 설치하여 TTI가 부착된 고등어 및 명태의 판매 중 TTI의 색 변화와 생선 품질을 모니터링하였다. 생선은 스티로폼 박스 위에 얼음을 깔고 그 위에 진열되었고, 주기적으로 얼음을 채워서 신선도를 유지시켰다. 일정 시간 간격마다 고등어, 명태, TTI를 채취하여 TTI의 색 변화와 냉장생선의 품질 정도를 측정하였다. 품질 인자로 VBN과 *Pseudomonas* spp.를 고등어와 명태 각각에 대하여 적용하였다. 부패 시점은 VBN과 *Pseudomonas* spp.이 특정 수준에 도달했을 때로 간주하였다. 그 결과 온도가 높은 날에는 생선이 부패되기 시작하였고 그 시점에서 TTI 색이 종료점(제품 특성에 따름)에 도달하였다. 따라서 생선의 부패 시점을 TTI의 색 변화를 관찰함으로써 가능성을 알 수 있었다.

참고문헌

- Kim, G.W. and Jang, Y.S. 2013. The influence of consumer knowledge on seafood attitudes and purchase intentions. J. Fish Bus. Adm. 44(1): 91-103.
- Jang, Y.S. and Lee, Y.J. 2011. A study of the seafood brand influence on purchase intention focus on the mediating effects of attitude. J. Fish. Adm. 42(1): 97-112.
- Lee, S.Y. and Jo, H.Y. 2011. Agriculture Forestry and Fisheries Quality Management, distribution method R&D Trends and Implications. Korea Institute of Science & Technology Evaluation and Planning. 11(5): 8-10.
- Taoukis, P.S. and Labuza, T.P. 1989. Applicability of Time-Temperature Indicators as Shelf Life Monitors of Food Products. J. Food. Sci. 54(4): 783-788.
- 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.
- Pacquit, A., Crowley K., and Diamond D. 2008. Smart Packaging Technologies for Fish and Seafood Products. In: Smart Packaging Technologies for Fast Moving Consumer Goods. J. Kerry, P. Butler. (Eds.), John Wiley & Sons Ltd. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England. pp. 75-96.
- 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, FMS90-FMS96.
- 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.
- Nuin, M., Alfaro, B.N., Cruz, Z., Argarate, N., George, S., Marc, Y.L., Olley, J., and Pin, C. 2008. Modelling spoilage of fresh turbot and evaluation of a time-temperature integrator (TTI) label under fluctuating temperature. Int. J. Food Microbiol. 127(3): 193-199.
- 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 (2): 664-71.
- Fu, B, Taoukis, P.S., and Labuza, T.P. 1991. Predictive microbiology for monitoring spoilage of dairy products with time-temperature integrators. J. Food Sci. 56: 1209-1215.
- Rokka, M., Eorola, S., Smolander, M., Alakomi, H.L., and Ahvenainen, R. 2004. Monitoring of the quality of modified atmosphere packaged broiler chicken cuts stored in different temperature conditions. Food control 15(8): 601-607.
- Vainionpaa, J. Smolander, M., Alakomi, H.L., Ritvanen, T., Rokka, M., and Ahvenainen, R. 2004. Comparison of different analytical methods in the monitoring of the quality of modified atmosphere packaged broiler chicken cuts using principal component analysis. J. Food. Eng. 65(2): 273-280.
- Lee, K.H., Cho H.S., Lee, J.H., Shim, K.H., and Ha, Y.L. 1997. Lipid oxidation In roasted fish meat. J. Korean Fish. Soc. 30(5): 708-713.
- Kim, C.Y., Choi, Y.J., and Pyeun, J.H. 1982. Changes occurred in protein and amino acid compositions during postmortem aging of white and dark muscle of yellowtail at 2°C. Bull. Korean Fish. Soc. 15(2): 123-136.
- KFDA. 2011. Korean Food Standard Codex, Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea. pp. 5.12.1.
- Joo, Y.S. 2008. A case for the finny tribe. KR Patent 0007818.
- 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.
- KFDA. 2011. Korean Food Standard Codex, Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea. pp. 5.11.2-5.11.3.
- Korea Meteorological Administration. Weather Information of Korea. Available from: http://www.kma.go.kr/weather/observation/aws_table_popup.jsp. Accessed Oct. 30. 2010.

: 2014.10.31 /

: 2014.11.13 /

: 2014.12.18