

RS-2021-
IP121017

식품포장용
센서 및
인디케이터
상용화
기술 개발
최종보고서

2023

농림식품기술기획평가원
농림축산식품부

보안 과제(), 일반 과제(O) / 공개(O), 비공개()발간등록번호(O)
고부가가치 식품기술개발사업 2023년도 최종보고서

발간등록번호

11-1543000-004607-01

식품포장용 센서 및 인디케이터 상용화 기술 개발

2024. 06. 12

주관연구기관 / 동국대학교 산학협력단
공동연구기관 / (주)한국지능형포장산업

농림축산식품부
(전문기관)농림식품기술기획평가원

제출문

제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “식품포장용 센서 및 인디케이터 상용화 기술 개발”(개발기간 : 2021. 04. 01. ~ 2023. 12. 31.)과제의 최종보고서로 제출합니다.

납본일자 2024.06.12.

주관연구기관명 : 동국대학교 산학협력단 (대표자) 이 경

공동연구기관명 : (주) 한국지능형포장산업 (대표자) 정 진 서



주관연구책임자 : 신 한 승 (인)

공동연구책임자 : 정 진 서



국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 열람에 동의 합니다.

최종보고서								보안등급			
								일반[V], 보안[]			
중앙행정기관명		농림축산식품부		사업명	사업명		고부가가치 식품 기술 개발사업				
전문기관명 (해당 시 작성)		농림식품기술기획평가원			내역사업명 (해당 시 작성)		식품 포장 안전				
공고번호		제 농축2021-19호		총괄연구개발 식별번호 (해당 시 작성)							
				연구개발과제번호		121017-3					
기술분류	국가과학기술 표준분류	1순위 소분류 LB1705	50%	2순위 소분류 LB1601	30%	3순위 소분류 LB1602	20%				
	농림식품과학기술분류	1순위 소분류 PA0104	50%	2순위 소분류 PA0301	30%	3순위 소분류 PA0302	20%				
총괄연구개발명 (해당 시 작성)		국문									
		영문									
연구개발과제명		국문		식품포장용 센서 및 인디케이터 상용화 기술 개발							
		영문		Development of commercialization technology for food packaging sensors and indicators							
주관연구개발기관		기관명		동국대학교 산학협력단		사업자등록번호		201-82-04468			
		주소		(우)서울특별시 중구 필동로 1길 30, 동국대학교		법인등록번호		110171-0029535			
연구책임자		성명		신한승		직위		교수			
		연락처		직장전화 전자우편		휴대전화		국가연구자번호			
연구개발기간		전체		2021. 04. 01 - 2023. 12. 31(2년 9개월)							
		단계		1단계		2021. 04. 01 - 2022. 12. 31(1년 9개월)					
				2단계		2023. 01. 01 - 2023. 12. 31(1년 0개월)					
연구개발비 (단위: 천원)		정부지원		기관부담		그 외 기관 등의 지원금		합계		연구개발 비의 지원금	
		연구개발비		연구개발비		지방자치단체		기타()			
		현금		현금		현물		현금		현물	
총계		807,000		4,008		83,891		-		-	
1단계		1년차		220,000		-		16,660		-	
		2년차		293,500		-		31,167		-	
2단계		1년차		293,500		4,008		36,064		-	
공동연구개발기관 등 (해당 시 작성)		기관명		책임자		직위		휴대전화		전자우편	
										비고	
공동연구개발기관		(주)한국지능형포장산업		정진서		대표이사				역할 공동연구 구원	
위탁연구개발기관										기관유형 기업	
연구개발기관 외 기관											
연구개발담당자 실무담당자		성명		신한승		직위		연구책임자			
		연락처		직장전화 전자우편		휴대전화		국가연구자번호			

이 최종보고서에 기재된 내용이 사실임을 확인하며, 만약 사실이 아닌 경우 관련 법령 및 규정에 따라 제재처분 등의 불이익도 감수하겠습니다.

2024 년 2 월 29 일

연구책임자: 신한승 (인)
 주관연구개발기관의 장: 동국대학교 산학협력단 이 경
 공동연구개발기관의 장: (주)한국지능형포장산업 정진서



농림축산식품부장관·농림식품기술기획평가원장 귀하

< 요약 문 >

※ 요약문은 5쪽 이내로 작성합니다.

사업명	고부가가치 식품기술 개발 사업	총괄연구개발 식별번호 (해당 시 작성)
내역사업명 (해당 시 작성)	식품 품질 · 안전[식품포장 분야]	연구개발과제번호
기술분류	국가과학기술 표준분류	1순위 소분류 LB1705 50% 2순위 소분류 LB1601 30% 3순위 소분류 LB1602 20%
	농림식품 과학기술분류	1순위 소분류 PA0104 50% 2순위 소분류 PA0301 30% 3순위 소분류 PA0302 20%
총괄연구개발명 (해당 시 작성)		
연구개발과제명	식품 포장용 센서 및 인디케이터 상용화 기술 개발	
전체 연구개발기간	2021.04.01. - 2023.12.31.	
총 연구개발비	총 894,899천원 (정부지원연구개발비: 807,000천원, 기관부담연구개발비: 87,899천원, 지방자치단체: 천원, 그 외 지원금: 천원)	
연구개발단계	기초[] 응용[] 개발[V] 기타(위 3가지에 해당되지 않는 경우)[]	기술성숙도 (해당 시 기재) 착수시점 기준(90%) 종료시점 목표(100%)
연구개발과제 유형 (해당 시 작성)		
연구개발과제 특성 (해당 시 작성)		
연구개발목표 및 내용	최종 목표	농·축산물에 상용화가 가능한 식품포장용 센서 및 지시계 기술 개발 <input checked="" type="checkbox"/> 축산물 신선유통을 위한 신선도 가스 지시계(Gas Indicator; GI)의 개발 및 제품화 <input checked="" type="checkbox"/> 농·축산물 신선유통을 위한 시간-온도 이력지시계(Time-Temperature Indicator; TTI)의 개발 및 제품화 <input checked="" type="checkbox"/> 농·축산물 포장용 지시계의 생산시스템 구축 및 상용화
	전체 내용	<input checked="" type="checkbox"/> ① 축산물 신선유통을 위한 신선도 가스 지시계(Gas Indicator; GI)의 개발 및 제품화 <input type="checkbox"/> 축산물 품질지표 반영 신선도 가스 지시계 개발 <ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> 온도·시간, 부패(품질) 지표를 반영한 신선도 가스 지시prototype 개발 <input type="checkbox"/> 가시성·가독성 확보를 통한 신선도 가스 지시계 축산물 포장 상품화 <ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> glycerol, diethylene glycol 등의 점증제를 신선도 가스 지시계에 적용 후 평가하여 선명성 향상 <input type="checkbox"/> 상용화를 위한 신선도 가스 지시계 품질 및 생산·관리지침 설계 <ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> 신선도 가스 지시계 제조법 개선(scale-up) <ul style="list-style-type: none"> - Lab scale 제조 공정을 기준으로 기업체 선정 후 지시계 제조에 사용되는 혼합기, 균질기 등의 조건 설정을 통한 생산공정 최적화 - 각 공정단위당 품질지표 설정을 통한 제조법 기준 마련 - 재현성 확보 된 신선도 가스 지시계의 기준규격 및 품질지표 설정 및 생산 공정 정립 <input checked="" type="checkbox"/> 포장소재 적용 진행 간 전문인력 회의 진행 <input checked="" type="checkbox"/> 친환경적 기술 '에코라벨' 적용 <input type="checkbox"/> 신선도 가스 지시계의 식품으로의 이행(migration) 및 포장안전성 평가 <ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> 신선도 가스 지시계의 식품으로의 이행을 평가하여 기구 및 용기, 포장의 기준규격에 따라 안전성을 평가 <input checked="" type="checkbox"/> ② 농·축산물 신선유통을 위한 시간-온도 이력지시계(Time-Temperature Indicator; TTI)의 개발 및 제품화 <input type="checkbox"/> 시간-온도 이력지시계 농·축산물 포장 품질 예측 기술 및 제품 개발

		<ul style="list-style-type: none"> ■ 시간-온도 이력지시계 formulation 및 반응 kinetics 완성 - 인쇄형 및 효소형 시간-온도 이력지시계를 구성하는 산화-환원 색소, 효소, 기질 물질 등을 탐색하고 이를 조합하여 TTI를 제작하고, Steady 및 Dynamic 온도 조건에서 시간-온도 이력지시계 반응변수의 kinetics 모델링 및 활성화 에너지 조사 ■ 시간-온도 이력지시계 색 변화와 농·축산물 품질 변화사이의 상관성 kinetics DB 완성 - Steady 및 Dynamic 온도 이력에 대한 농·축산물 품질과 시간-온도 이력지시계 반응변수의 상관성을 모델링하여 정확한 품질변화를 예측할 수 있는 농·축산물 유형별 최적의 시간-온도 이력지시계 구성(시간-온도 이력지시계의 반응 속도 및 온도의존성 조절 기술 개발) □ 농·축산물 품질 예측 맞춤형 시간-온도 이력지시계 포장 기술 상품화 <ul style="list-style-type: none"> ■ 시간-온도 이력지시계 제작 기술 및 시제품 제작 - 상품화를 위하여 인쇄형 및 효소형 시간-온도 이력지시계 제작 기술 개발 및 시제품을 제작하고, 색 변화를 인식할 수 있는 Smart phone용 시간-온도 이력지시계 화상인식 프로그램 개발 ■ 시간-온도 이력지시계 제품별 현장적용 - 실제 유통환경 및 저장환경에서 시간-온도 이력지시계의 예측능을 simulation하고, 유효성 검증 및 수정·보완 실시 □ 상용화를 위한 시간-온도 이력지시계 품질 및 생산·관리지침 설계 <ul style="list-style-type: none"> ■ 효소형, 및 인쇄형 TTI의 제품화/상용화를 위하여 규격 및 사용 매뉴얼 등을 작성하고 실용화 연구를 수행(제조 매뉴얼 구축, 규격 및 사용 매뉴얼 구축) - 효소형 및 인쇄형 TTI 상용화를 위한 성능보완(사용 전, 보관 안정성, 사용을 위한 활성화, 사용기간 표준화 및 품질관리, 온도의존성 표준화 및 품질관리, 포장재 상의 부착성 등의 수정/보완) ■ 포장소재 적용 진행 간 전문인력 회의 진행 ■ 친환경적 기술 ‘에코라벨’ 적용 <p>③ 농·축산물 포장용 지시계의 생산시스템 구축 및 상용화</p> <ul style="list-style-type: none"> □ 농·축산물 포장용 지시계 시제품 제작 및 시범적용 <ul style="list-style-type: none"> ■ 시제품의 시범사업 - 각 유형별 농·축산물의 포장형태에 맞추어 지시계 시제품 제작 및 현장 적용 실시 □ 농·축산물 포장용 지시계 상용화 <ul style="list-style-type: none"> ■ 현장 적용에 따른 농·축산물 유형별 지시계의 사용자 설문조사 및 피드백을 진행하고, 시장조사를 통한 지시계의 시장 개척 및 상용화를 진행 □ 농·축산물 포장용 지시계 대량생산 및 생산·관리시스템 구축 <ul style="list-style-type: none"> ■ 각 유형별 지시계의 대량 생산라인 구축 - 기기 자동화, 지시계 구성 및 생산구조 단순화를 통하여 생산 공정 개선 ■ 각 유형별 지시계의 QC(Quality Control) 매뉴얼 구축 - 지시계 생산을 위한 원료, 기기 및 설비에 대한 품질관리 매뉴얼을 작성하고 제품 기준규격 및 생산공정 표준화를 진행
	<p>목표</p>	<p>◆ 농·축산물에 신선·안전 유통을 위한 지시계 기술 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ 축산물 신선·안전 유통을 위한 신선도 가스 지시계의 개발 ■ 농·축산물 신선·안전유통을 위한 시간-온도 이력지시계의 개발 ■ 농·축산물 포장용 지시계의 생산시스템 구축
	<p>1단계</p> <p>내용</p>	<p>① 농·축산물 신선유통을 위한 품질지표(Quality Indicator) 지시계 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> □ 신선도 가스 지시계 개발 <ul style="list-style-type: none"> ■ 모니터링 대상 식품(축산물)의 품질 예측 맞춤형 신선도 가스 지시계 개발 - 지시계 구성 물질의 최적화를 통하여 비가역적 색 변화를 나타내는 지시계를 제작하고, 품질지표와 상관성을 분석하여 정확성, 가시성, 가독성 및 편리성이 확보된 축산물 유형별 맞춤형 신선도 가스 지시계 개발 □ 시간-온도 이력지시계 개발 <ul style="list-style-type: none"> ■ 모니터링 대상 식품(농산물: 키위, 포도, 딸기, 축산물; 냉장·냉동 포장육, 포장 양념육 등)의 품질 예측 맞춤형 시간-온도 이력지시계 개발 - 인쇄형 및 효소형 TTI 구성 물질을 최적화하여 비가역적 색 변화를 나타내는 인쇄형 및 효소형 TTI를 제작하고, 품질지표와 상관성을 분석하여 정확성, 가시성, 가독성 및 편리성이 확보된 농·축산물 유형별 맞춤형 인쇄형 및 효소형 TTI 개발 <p>② 농·축산물 포장용 지시계의 생산시스템 구축</p> <ul style="list-style-type: none"> □ 농·축산물 유형별 맞춤형 지시계 제품 설계 및 생산공정 설계·구축 <ul style="list-style-type: none"> ■ 각 유형별 맞춤형 지시계 제작을 위한 제품 디자인 및 규격을 표준화하고 자동 생산을 위한 기기·설비 및 생산공정을 설계·구축 ■ 모니터링 대상 식품의 실제 저장·유통 환경에서 지시계를 시범적으로 적용하여 trouble-shooting 진행
	<p>2단계</p> <p>목표</p>	<p>◆ 농·축산물에 신선·안전 유통을 위한 지시계 제품화 및 상용화</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ 농·축산물 포장용 지시계 제품화 및 상용화 ■ 지시계 대량 생산 시스템 구축 및 상용화

		<p>내용</p> <p>① 농·축산물 포장용 지시계 실용화 기술 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> □ 현장적용을 통한 지시계 수정·보완 및 생산·품질관리 지침 설계 <ul style="list-style-type: none"> ■ 실제 저장·유통 환경에서 예측능을 simulation하고 유효성 검증 및 수정·보완을 실시하고, 각 유형별 지시계 제품화/상용화를 위하여 사용 매뉴얼 등을 작성하고 실용화 연구를 수행(제조 매뉴얼 및 품질관리 매뉴얼 구축) <p>② 지시계 대량 생산 시스템 구축 및 상용화</p> <ul style="list-style-type: none"> □ 대량 생산을 위한 하드웨어·소프트웨어 및 매뉴얼 구축 <ul style="list-style-type: none"> ■ 각 유형별 지시계 제품 구성에 따른 제품 기준규격 및 생산 공정 표준화, 기기 자동화를 통한 대량 생산 하드웨어·소프트웨어 구축하여 시장 개척 및 사업화 진행(마케팅, 설문조사 및 피드백 진행)
--	--	--

<p>연구개발성과</p>	<p>◆ 연구개발성과</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ 신선도 가스 지시계 물질부 조성 최종 확립 <ul style="list-style-type: none"> □ 지시약 조합 별 비교 실험 통한 최적의 비율 설정 □ 가소제 종류 및 함량 변경을 통한 최적의 비율 설정 <ul style="list-style-type: none"> ■ 실제 저장·유통 환경에서 뚜렷한 색 변화 나타내도록 기질, 지시약, 가소제 종류 및 함량 변경해가며 신선도 가스 지시계 제작 ■ 신선도 가스지시계 개발 위한 formulation 확립 및 변수 확인 <ul style="list-style-type: none"> □ 부패 시 발생하는 가스에 반응성 높은 지시약 선정 및 물질부 formulation 확립 □ 신선도 가스지시계 제작 시 주변 환경(바람, 빛, 건조 시간 등) 제어 조건 설정
---------------	--

<p>연구개발성과 활용계획 및 기대 효과</p>	<p>◆ 연구개발성과의 활용계획</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ 기술이전(기술지도) 및 사업화 <div data-bbox="494 851 1356 1187" style="text-align: center;"> <p>> 기술이전·사업화 지원 체계 <</p> </div> <ul style="list-style-type: none"> □ 다양한 산학강좌 및 산업체 기술인력 교육프로그램을 통하여 기술이전 및 기술지도 □ 참여기업 및 관련 기업체로의 기술이전을 통하여 상품화·사업화를 달성 <ul style="list-style-type: none"> ■ R&BD 기획 지원: 기술완성도 및 시장수요에 기반한 상품개발과 기술사업화 모델 수립·개발 등을 지원 ■ 기술 컨설팅 지원: 연구개발성과에 대한 경제성, 시장성, 권리성 등 기술 가치의 평가를 전문적으로 지원 ■ 기술정보 DB 구축·관리·제공 지원: 사업화 대상이 될 수 있는 기술들의 정보를 종합적으로 구축하고, 이를 활발하게 제공 ■ 기술인증·표준화 지원: 사업화 대상 기술을 적용한 제품·공정·서비스의 시장 진출을 위하여 성능·시스템을 인증하고 국내·외에 기술 표준을 지원 <p>◆ 연구개발성과의 기대효과</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ 산업적 측면 <ul style="list-style-type: none"> □ 국내 농·축산물 및 포장 산업 재도약 - 고부가가치화 및 기술자립화 <ul style="list-style-type: none"> ■ 포스트 COVID-19 시대, 지능형 포장 기술을 활용하여 국내 농·축산물 고부가가치화 가능 및 수출경쟁력 확대 ■ 지능형 포장 기술의 개발 및 상용화를 통한 국내포장산업의 기술자립화 가능 ■ 경제적 측면 <ul style="list-style-type: none"> □ 농·축산물의 4차 산업형 저장·유통 - 식품 폐기물량 및 폐기비용 저감화 <ul style="list-style-type: none"> ■ 포장 농·축산물의 신선도·안전성 표시를 통하여 방치되어 버려지는 식품 폐기물을 대량 줄일 수 있음 ■ 사회적 측면 <ul style="list-style-type: none"> □ 위험 대응 관련 - 식품안전위험 <ul style="list-style-type: none"> ■ 농·축산물의 신선도 유지 및 안전 보관이 가능하여 식중독 등의 발생을 사전 차단할 수 있음 ■ 지능형 포장은 포장된 농·축산물의 신선도와 안전성에 관련된 정보를 실시간으로 소비자에게 제공
----------------------------	--

연구개발성과의

비공개여부 및 사유												
연구개발성과의 등록·기탁 건수	논문	특허	보고서 원문	연구 시설 ·장비	기술 요약 정보	소프트 웨어	표준	생명자원		화합물	신품종	
								생명 정보	생물 자원			정보
	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
연구시설·장비 종합정보시스템 등록 현황	구입 기관	연구시설 ·장비명		규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	ZEUS 등록번호		
국문핵심어 (5개 이내)	가스지시계		시간-온도 이력지시계		지능형 포장		저온유통		식품안전			
영문핵심어 (5개 이내)	Gas Indicator		Time-Temperature Indicator		Intelligent Package		Cold Chain System		Food Safety			

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요
2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행내용
3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도
4. 목표 미달 시 원인분석(해당 시 작성)
5. 연구개발성과 및 관련 분야에 대한 기여 정도
6. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획

별첨 자료 (참고 문헌 등)

1. 연구개발과제의 개요

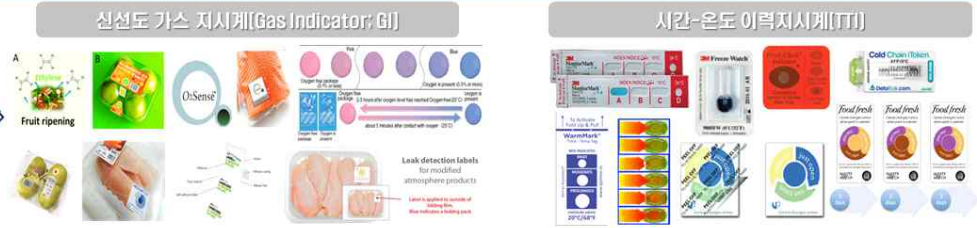
- COVID-19 이후, 거시경제, 조달·물류, 판매 채널, 소비자의 라이프 스타일과 소비 방식 등 농·축수산물 및 식품 산업을 둘러싼 환경이 크게 변하고 있음
 - 거시경제 - 봉쇄와 사회적 거리두기로 인하여 경제 활동이 둔화되고 실업률 상승 및 소득 감소로 인한 소비가 둔화되고 제품 구매 시, 가격 대비 높은 효용(가성비)을 추구하고 있음
 - 조달·물류 - 식량 안보를 이유로 곡물 수출이 제한되고, 국경봉쇄와 운항 중단으로 물류가 막히는 등 농·축수산물 및 식품의 조달·물류에 차질이 발생하고 있음
 - 판매 채널 - 식품접객업소 등이 영업을 중단하면서 식품 서비스 부문의 판매가 감소하고, 거주지 주변이나 전자상거래 채널 등을 통한 소비 수요가 확대되고 있음
 - 라이프 스타일 및 소비 방식 - 안전과 공중보건에 대한 인식이 강화되고, 비대면 채널을 통한 소비가 증가하는 등 소비자 구매 행태(회당 식품 구매량 증가)가 크게 변화되고 있음
- 포스트 COVID-19 시대를 준비하고 재도약을 위하여, 농·축수산물 및 식품의 생산·가공·유통·소비에 이어지는 품질관리 시스템 구축을 통한 국민에게 신뢰받는 안전한 먹거리 공급의 필요성이 증대되고 있음
 - 식품의 안전성 확보 및 폐기/손실을 감소를 위하여 생산·가공·유통·소비 전 과정에서의 제품 상태와 유통 상황 정보를 실시간으로 모니터링하고 제어/예측 가능한 ‘스마트패키징’기술 도입이 요구되고 있음
 - 생산·유통·판매 단계에서 다양한 유통시스템 도입이 시도되고 있으나, 대부분 초보적인 단계이며 농·축수산물 생산자나 유통업계의 영세성은 관련 시스템 확산을 저해하고 있음
 - 복잡하고 다양한 가치사슬 경로를 갖는 농·축수산물 및 식품 산업에 ‘스마트패키징’기술을 활용한 안전한 유통시스템 도입을 통한 부가가치 향상이 전망되며, 해외시장 진출 활성화 및 수출 증대에 기여할 것으로 사료됨
- 농·축수산물 및 식품은 유형과 종류, 위해요소, 유통경로에 있어서 다양성과 복잡성으로 안전을 확보하는데 기존의 분석, 측정 위주의 단일 과학기술로는 한계가 있음
 - 특히 신선식품과 가공식품, 수출입식품의 경우, 안전과 품질의 실시간 측정이 불가능하여 생산과 이력, 품질, 안전성에 대한 관리가 난해하여 식품안전사고 및 폐기의 원인이 되고 있음
 - 스마트패키징(smart packaging) 기술을 활용한 신뢰성 높은 품질 정보를 바탕으로 고품질의 농·축수산물 및 식품을 안전하게 공급하기 위한 식품포장용 센서 및 지시계 도입이 요구되고 있음
- 본 과제에서는 생산·가공·유통·소비 전 과정에서 제품의 주변 환경변화(온도, 습도, 빛 등)를 감지하여 제품의 품질변화를 **정확하게 감지**하여 눈으로 확인할 수 있도록 **가독성 및 가시성이 확보된 식품포장용 센서(sensors) 및 지시계(Indicators) 상용화 기술을 개발**하고 유통·소비 중에 **온도·시간 등의 관리가 중요한 신선식품과 가공식품에 적용**하는 연구를 수행하고자 함

스마트 포장(Smart Packaging)

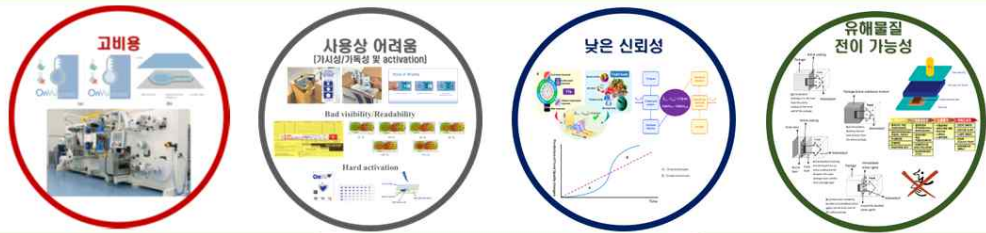
지능형 포장(Intelligent Packaging)

지시계(Indicators)

상용화 지시계



개선 필요 사항



연구 개발 핵심 내용

저가

- 저비용/대량생산 시스템 구축
 - spray printing 방법을 통한 신선도 가스 지시계 물질 전이 기술 개발
 - screen printing 방법을 통한 시간-온도 이력지시계 물질 전이 기술 개발

사용 편리

- 가시성/가독성 및 activation 개선
 - Printing substrate 개선을 통한 GI 및 TTI의 ΔE 개선 \rightarrow 가시성/가독성 개선
 - 질소 충전 포장법을 활용하여 활성화 (activation) 방법 개선

정확성 향상

- 수학적 예측 모형 개발 및 활용
 - 정량적 위해 평가(QRA)를 통하여 GI 및 TTI의 색 변화와 식품의 품질 변화를 일치 시킴
 - sensitivity 및 specificity 향상

식품산업에 상용화가 가능한 식품포장용 센서 및 인디케이터 기술 개발

[기존 과제 대비 본 과제의 차별성]

본 과제 관련 기술개발 현황

1 스마트 패키징(Smart Packaging)

- ◆ 식품을 외부 영향이나 손상으로부터 보호하여 안전하게 소비자에게 운송 및 배송하고 성분과 영양에 대한 정보 등을 제공하기 위하여 포장의 필요함
- ◇ 식품포장(Food Packaging)의 첫째 목적은 내용물의 안전성(Safety), 건전성(Wholesomeness)과 품질(Quality)을 지속적으로 유지시키는데 있음
- ◇ 최근 식품의 유통과 소비에서 많은 변화가 있었고, 소비자들은 식품의 안전성과 품질에 보다 많은 관심을 가지게 되었으며, 식품 판매와 소비의 형태에도 많은 변화가 발생하여, 소비자에게 부가적인 기능을 제공하는 새로운 포장의 개념이 식품 유통과 식품 산업에서 중요한 하나의 이유로 자리잡게 되었음
- ◇ 새로운 포장의 개념은 전통적인 식품 포장의 기능에 부가적으로 식품의 품질 유지, 보존 향상 및 다양한 정보전달의 역할을 수행하는 포장을 포함하고 있음

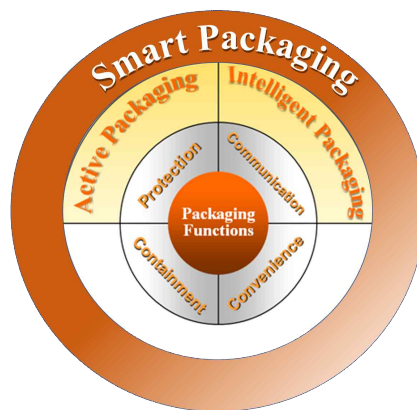


그림 1. 스마트 식품 포장의 기능과 역할

- ▷ 이러한 개념은 **그림 1**에서 잘 표현되어 있으며, 능동적 포장(Active Packaging)이란 식품포장의 보존적인 기능을 향상시킨 포장의 형태를 의미하고, 지능형 포장(Intelligent Packaging)은 정보 전달의 기능, 유통 및 소비의 편의성, 특수 기능을 포함하는 첨단 포장을 의미함(**그림 1**과 같은 분류는 고정적인 것이 아니며, 경계가 모호한 경우가 많음)

① 지능형 포장(Intelligent Packaging)

- ◆ 포장된 식품의 안전성과 품질을 유지·향상시키는 의사결정을 지원하는 기술적 시스템으로 정의됨
 - ◇ 지능형 포장은 식품 또는 환경(예; 온도, 습도, 빛, pH 등) 조건에 대한 정보를 사용자에게 제공하며, 전통적인 포장의 정보제공 기능을 확장하고 소비자에게 제품 환경의 변화를 감지, 센싱 및 기록하는 능력을 기반으로 소비자와 통신하는 것임
 - ◇ '위해분석', '품질분석' 및 '위해요소제어' 시스템의 개선에 기여할 수 있으며, 품질속성에 크게 영향을 미치고 최종 식품의 품질을 효율적으로 개선하는 프로세스를 식별하는데 도움이 됨
 - ◇ 지능형 포장은 다음과 같이 크게 3가지 요소기술로 분류됨
 - ▷ 지시계(Indicators)
 - 시간-온도 이력지시계(Time-Temperature Indicators; TTI)
 - 가스 지시계(Gas Indicators; GI)
 - 신선도 지시계(Freshness Indicators; FI)
 - ▷ 센서(Sensors)
 - 가스 센서(Gas sensors)
 - 바이오 센서(Biosensors)
 - 형광기반 산소 센서(Fluorescence base oxygen sensors)
 - ▷ Barcodes or Radio Frequency Identification (RFID) tag

- ◇ 식품이 환경(예; 온도, 습도, 빛, 시간 등)에 노출된 정도를 보여줌으로써 직·간접적으로 식품의 품질 정보를 시각적으로 볼 수 있게 만들어 주는 지능형 포장 도구는 센서(sensors)와 지시계(Indicators)가 있음
 - ▷ 센서(Sensors): 외부자극을 받아 물리·화학·생물학적 외부정보를 전기신호로 변환하는 도구
 - ▷ 지시계(Indicators): 어떤 물질의 존재 유무에 대한 정보 또는 물질간의 반응 정도를 색 변화와 같은 형태로 나타내어 주는 도구
 - ▷ 센서와 지시계의 차이점은 후자에는 수용기(receptor)와 변환기(transducer) 구성 요소가 없으며 직접적인 시각적 변화를 통하여 정보를 전달함

표 1. 지능형 포장의 종류와 기능

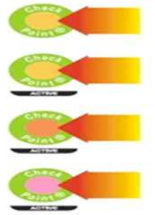



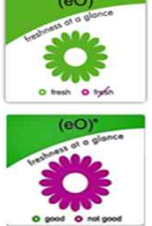
종 류	이 점	단 점
시간-온도 이력지시계 (Time-Temperature Indicators)	포장 외부에 부착하기 쉽고 육안으로 확인이 가능하며 저렴하고 경제적이다(기기도 측정가능)	식품 품질에 대한 직접적 정보는 없음, 사용 전 활성화 필요, 식품과 접촉이 없음.
가스 지시계 (Gas Indicators)	포장 필름 내부에 부착 가능하고 육안으로 색 변화 확인이 가능하며 저렴하고 경제적이다(전자기기도 측정가능)	가스 농도에 대한 정보가 없음, 포장 내부에 부착 해야 함, 염료가 식품의 품질에 영향을 미칠 가능성이 있음.
신선도 지시계 (Freshness Indicators)	민감함, 육안으로 확인 가능, 저렴하고 경제적이다, 기기도 측정 가능	False negative(가음성반응) 결과 발생, 포장 내부에 부착되어 식품의 품질에 영향을 미칠 가능성이 있음.
RFID tags	정확함, 바코드에 부착 가능, 무선 기술, 다양한 상품을 한번에 빠르게 읽을 수 있음.	신호 오류 발생할 수 있음, 상업화하기에 비용이 비싸다.
가스 센서 (Gas sensors)	민감함, 포장 필름에 부착할 수 있음, 높은 공간해상도, 육안 및 광학기기로 확인 가능, 열, 전자기, 교반에 의해 영향 받지 않음.	없음
바이오센서 (Biosensors)	포장 필름에 부착할 수 있음, 육안으로 확인 가능함, 저렴하며 경제적이다, 전자기 및 병원균과 미생물학적 검출로 측정이 가능.	낮은 농도의 오염물질은 검출할 수 없음, 식품에 화학적인 영향을 줄 수 있음.
형광기반 산소 센서 (Fluorescence-based oxygen sensors)	민감함, 산소농도는 광학적 기기로 확인 가능, headspace 또는 액체에서 사용 가능함, 빠르고 신뢰할 수 있음	육안으로 확인할 수 없음

1) 시간-온도 이력지시계(Time-Temperature Indicators; TTI)

- 시간-온도 이력지시계는 식품의 제조에서부터 최종 소비단계까지의 전체 혹은 부분적인 온도 이력의 전체적인 효과를 감시·기록·누적하여 나타낼 수 있는 간단하고, 저렴하며 사용하기 쉬운 도구임
 - 시간-온도 이력지시계의 작동 원리는 기계적, 화학적, 효소적, 미생물학적 및 광색성 비가역적 변화이며, 이러한 변화들은 기계적 변형, 색 발현 또는 색의 이동 등과 같은 형태의 가시적 반응으로 표현됨
 - 가시적 변화의 속도는 온도 의존적이며, 온도가 높을수록 식품의 품질 저하를 일으키는 반응 속도는 증가하므로 이러한 가시적 변화는 시간-온도 이력지시계 및 식품이 노출된 저장 온도를 누적하여 반영할 수 있음
 - 현재 상업적으로 이용 가능한 시간-온도 이력지시계 제품으로는 확산형(Diffusion-based TTI), 고분자형(Polymer-based TTI), 효소형(Enzyme-based TTI), 미생물형(Microbial-based TTI) 그리고 광색성형(Solid State Photochromic TTI)이 있음
- 확산형 TTI(Diffusion-based TTI): 미국 3M의 Monitor Mark[®]는 점성 물질(예; fatty acid ester)가 종이 pad의 공극을 통하여 확산되는 속도의 온도의존성에 기초하여 제조된 대표적인 확산형 TTI임. 최근 개발된 Avery Dennison의 TT Sensor[™]은 두개의 고분자층 사이에 있는 극성물질이 농도차이

에 의하여 온도 의존적으로 확산하는 원리를 이용한 것으로 지시 라벨에 투명 활성화 라벨을 붙여서 활성화 시켜서 온도에 따라 노란색에서 핑크색으로 비가역적 색 변화를 나타냄.

표 2. 시간-온도 이력지시계의 종류와 특성

제품명	CheckPoint® Types M, L (Vitsab, Sweden)	Fresh-Check® (Tempme, USA)	OnVu™ (Ciba Specialty Chemicals, Switzerland)	TT Sensor™ (Avery Denison, USA)	eO (Cryolog, France)
원리	Enzymatic	Polymeric	Photochemical	Diffusion	Microbiological
반응 형태	green to yellow to red 	colorless to blue 	dark blue to colorless 	yellow to pink 	green to red 
E _a 범위 (kJ/mol)	70 ~ 170	80 ~ 90	90 ~ 150	115 ~ 125	100 ~ 110
Activatable	Yes	No	Yes	Yes	No
가격 (cents)	5 ~ 15	1 ~ 5	1 ~ 5	5 ~ 15	5 ~ 15

- **고분자형 TTI(Polymer-based TTI)**: 미국의 lifelines Technology의 Fresh-Check®과 Freshness Monitor®은 diacetylenic monomer가 중합되는 반응이 온도에 따라 속도가 달라지며, 반사율(reflectance)이 감소되는 원리에 기초하여 개발된 대표적인 고분자형 TTI임. 색 변화 판정은 제품 중앙의 붉은색 반점(active)과 반점을 둘러싼 회색 고리(reference ring)의 색을 비교함. 사용전의 고분자형 TTI는 고분자의 중합반응을 방지하기 위하여 반드시 냉동보관(-18°C 이하)하여야 함
- **효소형 TTI(Enzyme-based TTI)**: 스웨덴의 Vitsab사에 의하여 개발된 CheckPoint®은 지방의 가수분해에 의하여 발생하는 pH 저하에 의하여 녹색에서부터 노란색을 거쳐 주황색으로 변하는 반응을 이용함. 사용 전, 효소와 기질은 각각 분리되어 있으며 분리 격막을 파열하므로써 효소-기질 반응이 시작됨.
- **미생물형 TTI(Microbial-based TTI)**: 미생물형 TTI는 pH 지시약의 색 변화를 점증적으로 유도하는 특정 유산균의 성장에 따른 산성화(acidification)에 기반을 둔 비가역적 지시계임. 이들은 미생물의 생육에 의하여 발생하는 식품의 변질 정도를 지시계의 반응계에 존재하는 특정 미생물 생육이나 대사산물로 지시계의 비가역적 변화를 나타낼 수 있도록 고안되었음. 미생물형 시간-온도 이력지시계에는 TRACEO®, TRACEORESTAURATION® and eO®이 있으며, 다른 형태의 시간-온도 이력지시계에 비하여 식품의 품질을 잘 대변할 수 있음
- **광색성형 TTI(Solid State Photochromic TTI)**: 스위스의 Ciba Chemicals는 고체상태의 유기안료(organic pigments)의 색 변화가 온도에 따라 속도가 달라지는 원리에 기초하여 광색성형 TTI인 OnVu™을 개발하였음. 고체상태의 유기안료는 자외선이 조사되면 활성화되어 색 변화가 시작됨. 그러나 색 변화 시, 자외선에 의한 재활성화를 방지하기 위하여 반드시 필터(Filter)가 필요함. OnVu™ TTI는 자외선을 조사하면 중앙의 heart 부분의 색이 짙은 파란색으로 활성화되며 자외선 차단 필름을 필터로 이용하여 재활성화를 방지하면서 색 변화를 유도함.

2) 가스 지시계(Gas Indicators; GI)

- 지질 산화(Lipid oxidation) 및 미생물 부패(Microbial spoilage) 등으로 인해 생성되는 기체는 포장 내부의 기체 조성을 변화시킬 수 있음. 따라서 라벨 형태 또는 포장 필름에 인쇄된 가스 지시계는 포장 내부의 가스 변화를 모니터링하고 식품의 안전성과 품질에 대한 정보를 제공할 수 있음.
 - 이러한 가스 지시계는 화학적 또는 효소적 반응으로 인해 색이 바뀌어 산소 또는 이산화탄소의 유무에 대한 정보를 제공함

- 가스 지시계는 일반적으로 포장 내부에 인쇄되거나 고정되어 식품의 품질 변화 중에 생성되는 가스 와 직접 접촉함
 - 가스치환포장(Modified Atmosphere Packaging; MAP)은 진공포장에 대한 개선책으로 개발된 방법으로 포장용기 내의 공기를 모두 제거한 후 인위적으로 조성된 가스를 주입하여 내용물의 호흡속도를 늦추고, 미생물 성장을 감소시켜 저장기간을 연장하는 포장기법으로 주입 가스의 각 구성 요소의 비율은 고정되어 있지만 저장 중에 더 이상의 제어가 수행되지 않음.
 - 산소(O₂)와 이산화탄소(CO₂)는 MAP 제품에 주입되는 주된 가스이기 때문에 가스 지시계를 사용하면 저장 중, 지속적으로 가스의 조성을 모니터링 할 수 있음
- 산소 지시계(Oxygen Indicators): 산소는 호기성 미생물의 생육, 과일 및 야채의 효소적 갈변, 비타민 C, 지질 및 다양한 향기 성분의 산화 등에 영향을 주기 때문에 대부분의 식품에서 부패를 일으키는 주요 요인임. 이러한 이유로 다양한 유형의 가스 지시계 중에서 산소 지시계가 식품 포장에 가장 많이 이용되고 있음.
- 대부분의 일반적인 산소 지시계의 작동 메커니즘은 (i) 산소 결합 반응; (ii) 산화-환원 반응; 또는 (iii) 광활성화 산화-환원 반응이며, 라벨(Label), 인쇄 레이어(Printed layer) 또는 타블렛(Tablet) 형태로 사용하거나 폴리머 필름에 직접 라미네이트 할 수 있음
 - IMPAK Corporation은 'Tell-Tab'으로 알려진 알약형태의 산소 지시계를 개발하였으며, 이 산소 지시계는 OAP's (Oxygen Absorbing Packets; 산소 흡수 패킷) 처리가 되어 있으므로 사용 전에는 낮은 온도의 암실에 보관함
 - 포장 내부에 산소가 있는 경우, 청색에서 보라색으로 변하고 산소 레벨이 감소하면 원래의 핑크 색상이 복원됨
 - 또한 산소 제거 소화물(Oxygen-scavenging sachets)인 Ageless의 생산자인 Mitsubishi Gas Chemical Corporation은 한 타블렛 형태의 Ageless Eye™ 산소 지시계를 개발하였으며, 산소가 포장 시스템에 없으면 (0.1 % 이하) 분홍색이고, 산소가 시스템에 존재하면 (≤0.5 %) 청색으로 변화됨

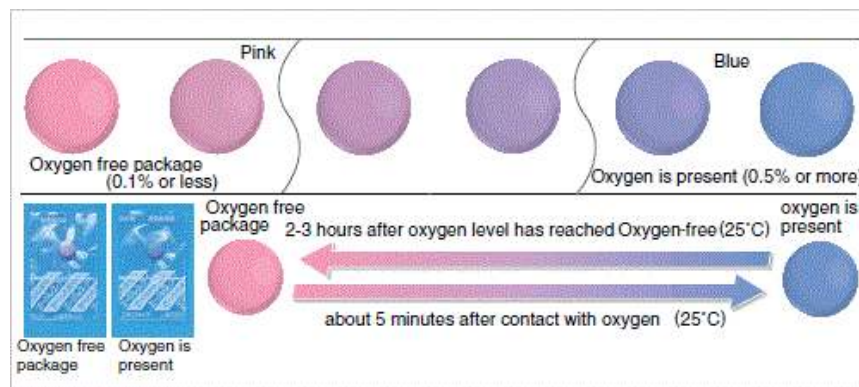


그림 2. Ageless Eye™ 산소 지시계의 형태와 색 변화

- 이산화탄소 지시계(Carbon Dioxide Indicators): 화학 염료를 기반으로 한 가시적 이산화탄소 지시계가 고분자 필름(Polymeric films) 형태로 개발되어 김치포장에 적용되었음. 이 같은 비파괴형 필름(Non-destructive film)은 김치포장 내의 이산화탄소 농도에 대한 정보를 제공 할뿐만 아니라 초기 부패의 정도를 감지할 수 있음. 이 시스템은 온도와는 관계없이 pH 의존적인 색 변화를 기반으로 CO₂의 농도가 변화함에 따라 pH가 변하여 결과적으로 지시계의 색 변화가 유도됨

② 국내·외 현황 및 전망

지능형 식품 포장 시장 규모

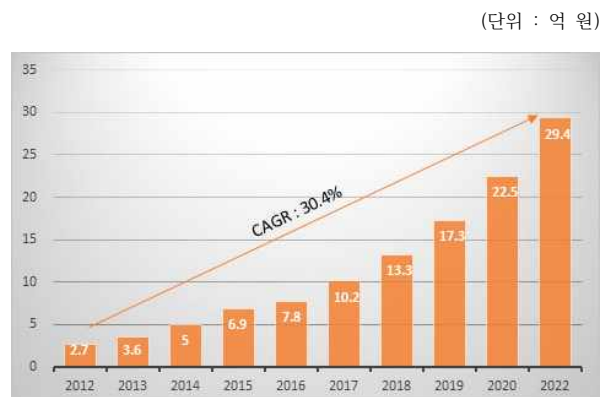
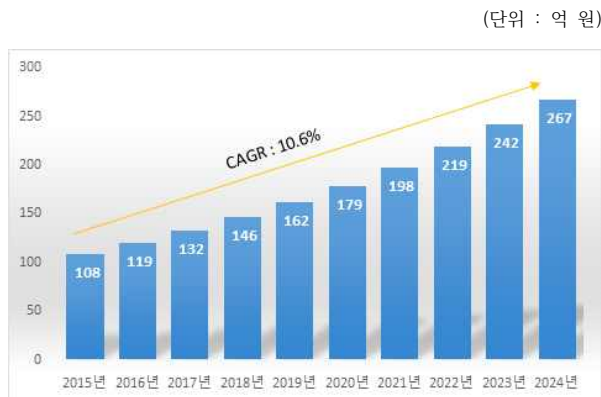
▣ 지능형 식품 포장 산업은 포장 식품의 신선도/안전성의 지시, 4차 산업형 유통/저장/보관, 환경으로부터 보호 기능의 첨단화를 제공함으로써 전세계적으로 시장 규모가 확대되고 있음

▣ 세계 스마트 포장 시장 규모는 2015년 108억 달러에서 연평균 10.6%로 성장하여 2017년에는 132억 달러, 2024년에는 267억 달러에 이를 것으로 전망됨

▣ 국내 지능형 식품 포장 시장규모는 2012년 2.7억원에서 연평균 30.4%로 증가하여 2022년에는 29.4억원에 이를 것으로 전망됨

세계 지능형 식품 포장 시장 규모

국내 지능형 식품 포장 시장 규모



◆ 선진국의 경우 식품 유통과정의 신뢰성과 안전성 확보, 저에너지 고효율 유통시스템 개발, 신선식품의 적합한 유통, 품질평가, 포장, 서비스 개발 및 노령인구 급증에 대비한 포장-디자인의 개발 등 시장의 요구에 맞는 다양한 지능형 포장 기술개발이 진행되어 다양한 제품에 적용 중임

◇ 선진국의 지능형 포장산업은 단순 제조업에서 물류·유통서비스를 포괄하는 종합컨설팅으로 발전하고 있으며, 지능형 포장클러스터 조성 등 국가적 차원에서 전략적인 투자를 단행하고 있음



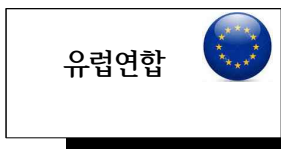
그림 3. 식품포장용 센서 및 지시계 사용 현황



○ FDA - Fish and Fishery Products Guide

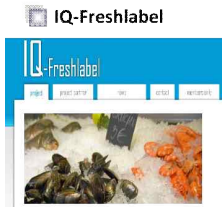
- 3M의 Monitor Mark®와 Avery Dennison의 TT Sensor™ 등과 같은 확산형 시간-온도 이력지시계, lifelines Technology의 Fresh-Check® 및 Freshness Monitor®과 같은 고분자형 시간-온도 이력지시계들이 상용화되어 사용되고 있음
- 미국 내 수산물 안전의 일차적 책임을 지고 있는 FDA에서는 현재 HACCP의 의무적용을 통하여 모든 수산물을 관리하고 있으며(21 CFR part 123), 위해분석(Hazard Analysis; HA)을 통한 *Clostridium botulinum*의 중점관리점(Critical Control Point; CCP)으로 온도관리를 설정하고 시간-온도 이력지시계를 활용한 HACCP plan을 작성하여 권고사항으로 관련 지침을 제공하고 있음
- 향후 모든 수산물 및 수산가공식품에 시간-온도 이력지시계를 활용한 HACCP plan이 의무적용 될 것으로 사료되며, 이는 미국에 수산물을 수출하는 모든 외국기업에도 적용됨

그림 4. 미국 FDA의 수산물 관리 지침 및 지시계를 활용한 HACCP plan



○ European Commission - 'IQ-Freshlabel', 'SMAS', and 'FRISBEE'

- 스웨덴의 Vitsab사에 의하여 개발된 CheckPoint®, 프랑스 CRYOLOG사의 TRACEO®, TRACEORESTAURATION®, eO® 및 스위스 Ciba Chemicals의 OnVu™들과 같은 식품포장용 지시계들이 상용화되어 사용되고 있음
- 유럽연합 가입국의 7개 연구소가 공동으로 참여한 연구기술개발(Research and Technical Development) Project를 통하여 기존의 식품포장용 지시계의 정확도, 가시성 등을 개선하고 (IQ-FRESHLABEL project), 이를 활용하여 냉장육류의 안전한 유통관리시스템을 확립하였으며 (SMAS project) 최종적으로 냉장유통관리를 위한 web-based platform을 구축(FRISBEE project) 하였음
- SMAS(Safety Monitoring and Assurance System) project를 통하여 선입선출(First In First Out; FIFO) 방식으로 관리되는 MAP 냉장육류에 지시계를 부착하여 유용성을 확인한 결과, 지시계의 색 변화를 통하여 제품을 관리할 경우, 식중독 발생건을 줄일 수 있었으며 유통기한 경과로 인한 폐기량의 경감 및 효율적 관리를 통한 유통기한 연장 효과를 확인함
- 현재 법률제정을 위한 논의가 진행 중이며, 지시계 적용대상 품목이 확대될 것으로 예상됨



➔ The **IQ-FRESHLABEL** project aims to develop solutions to the problems of spoilage and waste in the Modified Atmosphere Packaging (MAP) and frozen food supply chains by:

- Promoting implementation of novel smart labels through investigation of consumer, retailer and industry expectations
- Informing consumers, retailers and industry about advantages of the novel smart labels
- Developing a novel smart label to monitor temperature abuse of frozen foods
- Developing a novel smart label to monitor oxygen content in modified atmosphere packaged food products

European Cold Chain Database: FRISBEE

➔ **FRISBEE** is a Food Refrigeration Innovation for Cold Chain research IP European project.

- Within FRISBEE a web-based platform (hosted in the link <http://www.frisbeeproject.eu/coldchaindb.html/>) has been built for data collection, maximizing information retrieval with user friendliness.
- Data from industry, cold chain parties (distributors, retailers) and consumer surveys, including all stages of the cold chain (from production to consumption) were collected.



EU-project SMAS: Safety Monitoring and Assurance System

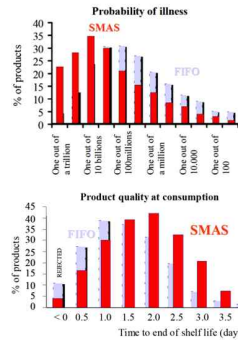


그림 5. 정부 차원의 지원을 통한 식품포장용 지시계의 개발, 상용화 - 유럽연합



○ 해외 라이선스 브랜드 전개 업체를 통한 국내 식품포장용 지시계 국내 도입

- 국내에서는 아직 시장 규모의 데이터가 집계될 정도의 단계에 있지 않음. 그러나 해외 라이선스 브랜드 전개 업체를 통하여 국내 시장에 편의식품과 유제품류, 두부, 계란 등에 안심냉장스티커(sTTI)와 구룡포 과메기에 CoolVu® Thaw&Sell이 적용되고 있음
- 해외 브랜드들은 우리나라에 진출할 때 초기에 특정업체에 국내 판권을 준 뒤 사업이 확장되면 계약이 끝나고 직진출하는 경우가 많음. 이와 같은 라이선스 회수, 병행수입, 확장성 한계 및 로열티 비용 문제 등을 고려할 때 국내산 식품포장용 지시계 개발 및 상용화가 필요함

■ 티티아이사 - sTTI

편의식품과 유제품류, 두부, 계란 등 냉장유통식품의 관리에 이용
Source: 급식뉴스(<http://www.newsfs.com>)



■ 프레시 포인트코리아(주) - CoolVu Thaw&Sell

냉동보관하다 냉동해제 뒤 판매하는 신선식품의 현재 상태를 알려줌
Source: 중도일보



그림 6. 국내 시장에 출현한 식품포장용 지시계

○ 지능형 농식품 포장연구센터(동국대학교, 센터장: 이승주) - 국내 지능형 포장 연구 및 상용화

- 2010년 9월 『농림축산식품연구센터 지원사업(주무부서: 농림식품기술기획평가원)』의 일환으로 첨단 융합형 R&D 장기 지원을 통한 농업분야 산업을 견인할 핵심기술 확보 및 우수 연구 집단 육성을 위하여 설립됨
- 지능형 농식품 포장 지시계의 산업화를 목표로 시간-온도 이력지시계 및 가스 지시계의 개발, 제품 생산 및 품질관리 시스템을 구축하여 기업체로의 기술이전을 실시함



그림 7. 지능형 농식품 포장연구센터의 식품포장용 지시계 개발 및 사업화 현황

- (주)한국지능형포장산업으로 기술이전을 통하여 사업화를 진행 중에 있으나, 현장 적용에 따른 여러 가지 문제점(정확성, 제품 균일성, 가독성 및 가시성 등) 해결 및 판매 확대를 위한 적용 대상 업체의 발굴이 필요함

모니터링 대상 농·축산물 현황

- ◆ 농·축·수산물 및 식품은 생산에서부터 최종 소비단계에서 교차오염 또는 생물학적 위해요소가 증식될 수 있는 만큼 반드시 적절한 온도관리가 필수적임
- ◇ 저온유통(Cold chain system)이란 비저장성 농·수·축산 등 식품의 품질과 신선도 및 안전성 확보를 위한 공급사슬 내에서 온도를 제어하는 기술(정온물류)과 관리기법을 통칭함
- ◇ 저온유통은 ‘제품화 기술’, ‘물류인프라 및 운송기술’, ‘품질검증 및 보증기술’의 조합을 의미함
 - ◆ 제품화 기술 - 제품자체의 특성(온·습도에 대한 민감성, 온·습도 유지조건 등)을 고려한 포장 기술을 의미
 - ◆ 물류인프라 및 운송기술 - 온·습도 유지, 모니터링, 제어 등 운송중 품질을 보전할 수 있는 시설(창고시설 등)과 장비(포장, 온도조절컨테이너 등) 기술을 의미
 - ◆ 품질검증 및 보증기술 - 저온유통 중, 제품의 품질을 검증하고 신뢰성을 높일 수 있는 평가분석·인증 표준화 등 과학화된 운영프로세스를 의미
- ◇ 저온유통은 변패가능한 제품의 화학적·생물학적 변화는 물론 공급망에서 적절한 환경(온·습도 등)을 유지할 수 있는 기술에 대하여 이해하여야 하며, 전처리, 보관, 운송 및 모니터링으로 이어지는 저온유통 공급망프로세스에 대한 관리가 수반되는 과학(science), 기술(technology), 프로세스(process)를 통칭함

1] 농산물

포스트코로나 시대, 농산물 안전관리

- COVID-19에 따른 경기 침체, 소비심리 위축 및 물류 차질에도 불구하고 2020년 4월말 기준, 수출액이 23억 8,000만 불로 전년 대비 3.8% 증가하였음
 - 농식품부는 국가별 상이한 소비·유통 여건을 고려한 판촉활동과 물류 지원 등이 수출에 기여한 것으로 평가하고, 관련 사업을 확대할 계획임
 - 수출지원사업 성과 제고를 위해 그간 수출성장제와 각국의 식습관 등을 고려하여 포스트코로나 시대,

- 농식품 수출 10대 유망품목으로 '신선과일'을 선정함
- 농산물 유통과정에서 품질저하를 방지하여 상품성 향상을 통한 농가소득 증대 및 소비자 신뢰 도모를 위하여 '산지저온시설' 및 '저온수송차량' 확충을 위한 '저온유통체계구축사업'을 진행하고 있음
- **소득향상에 따라 농산물의 소비가 증가하고 연중 수요가 발생하므로 연중 농산물 공급을 가능하게하고 가격변동에 대비하기 위하여 적절한 수송·포장 및 저장방법이 요망됨**
 - 우리나라 농산물 가운데 저장성을 가지고 있으며 저장기간에 따른 가격 경쟁력을 가지고 있는 농산물을 선택하여 저온 유통·물류 중 환경변화를 감시할 수 있고, 농산물의 품질을 유지해줌으로써 부가가치를 높여 줄 수 있는 농산물 포장용 지시계 및 센서가 필요함
 - 정온유통관리가 핵심인 저온유통 시, 사람이 하는 온도감시는 한계가 있으므로 과학적인 온도감시가 가능한 농산물 포장용 지시계 및 센서의 도입이 시급함

* 저온유통(cold chain system)은 비축기능이 있으므로 농산물을 저온 보관하여 출하시기를 조절할 수 있고, 현대화된 저온매장에서 다량, 다종의 농산물을 거래함으로써 수익을 얻을 수 있음

- ◆ 우리나라는 경제규모와 수준에 비하여 농산물 유통의 선진화는 미흡한 실정이고 유통 중 손실률은 20~30%에 달하며, 선진국 5~10%와 비교하면 상당히 높은 수준임
- ◇ 수출 시, 품질관리가 제대로 되지 않아 클레임이 빈번하게 발생하고 있음
- ◇ 상품성·품질 유지를 통한 경쟁력 제고 및 부가가치 증대를 위한 대응전략이 필요함
- ◆ 농산물의 수확 후, 품질 손상 속도는 저장·보관 시 환경적 요인인 온도, 습도, 산소·이산화탄소·에틸렌 가스 등 가스농도 등에 의해 좌우되므로 신선도를 유지하고 품질 변화를 억제하기 위하여 먼저 농산물의 수확 후 생리특성을 숙지하고, 생리작용을 최대한 억제할 수 있도록 온도, 습도, 가스 등 저장·보관에 따른 환경적 요인의 적절한 조절이 필요함
- ◇ 이러한 문제 해결을 위하여 저온유통(cold chain system) 기반의 농산물의 안전·신선도 상태를 표시해주는 지능형 포장기술 개발이 요구되고 있음
- ◇ 『농림축산식품부』는 2025년까지 '콜드체인 발전 로드맵'을 수립하여 농산물의 포장·수송·유통 단계에서 '지능형 포장센서 및 유통기술', '숙성판정용 색 발현 센서' 및 '콜드체인 모니터링 및 품질예측시스템' 개발에 박차를 가하고 있음



그림 8. 농림축산식품부의 '콜드체인 발전 로드맵'

- ◆ 농산물의 수확 후, 발생하는 손실을 최소화하고 좋은 품질을 장기간 유지시켜 소비시장의 확대를 꾀하기 위해서는 수확 후 발생하는 생리 현상의 특성과 원리에 대한 이해가 필수적임
- ◇ 수확 후, 숙성과정에서는 농산물의 품질과 관련된 다양한 성분변화가 발생하며 숙성상태를 지나면 노화라고 불리는 품질저하 과정으로 들어섬
- ◇ 숙성과정에서는 호흡이 급격하게 증가하는 호흡 급등형(climacteric type)과 호흡의 변화가 없는 비

급등형(non-climacteric) 농산물이 있으며, 이러한 호흡특성에 따라 품질 변화 속도와 풍미의 변화도 다르게 나타남

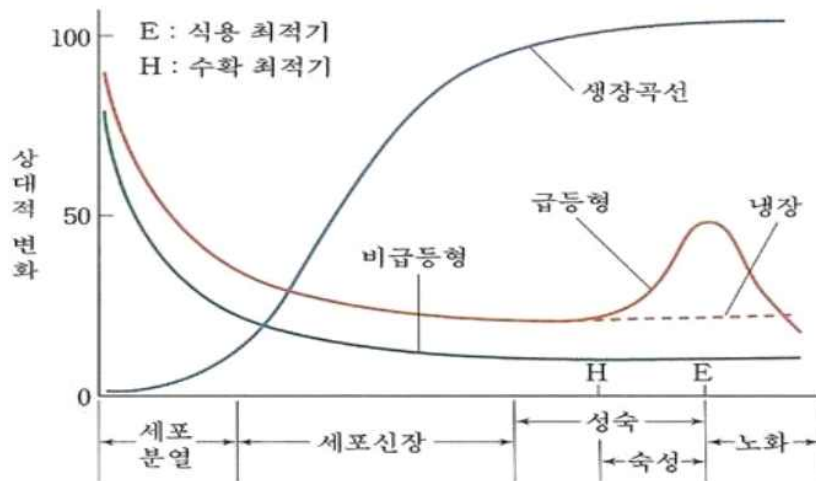
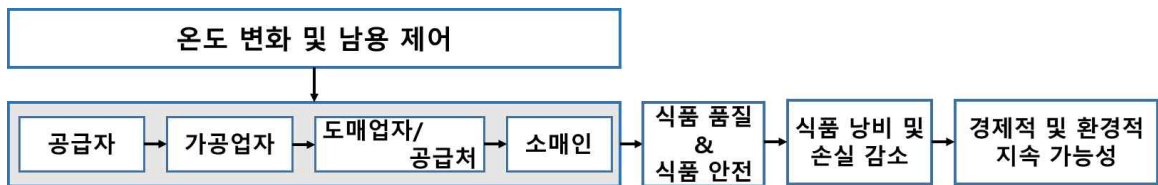


그림 9. 농산물의 성장과 호흡양상

- ◆ 호흡 급등형(Climacteric type) - 사과, 배, 감, 복숭아, 살구, 멜론, 키위, 수박, 무화과, 바나나, 토마토 등
- ◆ 호흡 비급등형(Non-climacteric type) - 가지, 오렌지, 고추, 오이, 딸기, 포도, 밀감, 올리브, 레몬 등
- ◇ 농산물 또는 기타 식물체의 호흡의 정도는 유전적 또는 주위 환경에 영향을 받으며 일반적으로 호흡이 왕성한 작물 또는 품종은 수확 후 저장성이 약한 경향이 있음
- ◆ 특히, 과실의 호흡량은 온도와 밀접한 관련이 있어서 1~30°C의 범위에서 온도를 10°C 낮출 때마다 호흡량은 대략 절반씩 감소하며 온도 이외에 주위의 산소, 이산화탄소, 에틸렌 등의 요인에 의해서도 영향을 받음
- ◆ 과도한 저온은 동결, 저온장해를 발생시키며 비경제적임. 품목별 적정 온도로 관리가 필요함



- ◆ 세계적으로 콜드체인 조건에서 농산물의 원형을 유지하고 장기간 저장·유통을 위하여 기체환경을 정밀하게 조절하는 기술이 개발되어 농산물 유통에 이용되고 있음
- ◇ 농산물 글로벌 경쟁력 강화를 위하여 선진국에서 이미 검증하고 사용하고 있는 대표적인 기술이 CA(Controlled Atmosphere)저장과 MA(Modified Atmosphere)포장 임
 - ◆ MA(Modified Atmosphere; 가스치환)포장이란 농산물이 포장될 때 내부의 기체조성을 농산물이 변질되지 않도록 인위적으로 구성하여 저장성을 향상시키는 기술임
- ◆ 고품질의 안전하고 신선한 농산물 수요가 증가하고 있으므로 최종 소비까지 신선도를 유지하도록 콜드체인 기반의 예냉, 저장, 포장, 수송 등 패키지 유통기술 개발과 더불어 농산물의 안전·신선도 상태를 표시해주는 센서 및 지시계 개발이 필요함

① 키위

- 키위는 아열대 과일로서 적정 시기에 수확한 뒤, 일정기간 후숙하여 연화시킨 후 섭취하는 과일임
 - 한국산 키위는 세계시장을 장악하고 있는 제스프리 키위의 공급시기와 빗겨가는 최대 장점을 가지고 있어 수출 유망 품종임
 - 키위의 선도유지 기술 부재로 인하여 품질 저하 및 부패율의 증가 등 수출 시 애로사항이 많으며, 품종별 품질유지를 위한 저온유통기술 체계가 확립되거나 상품화 현장에 적용되고 있지 않음
 - 국내 활용기술과 수출 운송기간 및 현지 유통조건을 반영하여 품질유지 한계기간을 설정할 필요성이 증대됨



○ 키위는 온도가 증가함에 따라 호흡량과 열량, 이산화탄소 및 에틸렌 발생이 증가함

[표] 키위의 수확 후, 생리화학적 특성

온도(°C)	0.0	10.0	20.0
호흡량 (CO ₂ ml/kg/hr)	1.3	6.0	8.0~9.0
열량 (kCal/ton/day)	200	700	2,000
이산화탄소 생산량 (Litre/ton/day)	36~48	113~150	360~480
에틸렌 생산량	<0.1 µl/kg • hr at 0°C (미숙 상태) 100 µl/kg • hr at 20°C (숙성 상태)		

- 유통과정에서 가장 많이 발생하는 것은 Botrytis 병해로, 수확 후 즉시 0°C로 급속 냉각시킬 때 나타나는 과육 붕괴현상임
- 키위 유통선진국의 경우 키위는 유통센터에서 소비자 판매 시, 후숙이 되어 최적 식미상태를 유지할 뿐만 아니라 키위의 저온유통기술(최적 온도 및 상대습도)이 수출 현장에 적용되어 감모율이 최소화되고 높은 상품성을 보임
- 일반적으로 키위의 후숙 저장온도는 0°C, 상대습도 90~95% 에틸렌 농도 21ppb, 유통 온도 4~5°C, 상대습도 90%를 설정

[표] 키위의수출 작업단계별 온습도 변화와 경로

작업단계 유통환경	키위 컨테이너 수송환경						
	제주/부산					홍콩/말레이시아	
	수확	예냉	저장	선별	수송	APC	매장
온도(°C)	15	4	0	15	0	15	30
상대습도(%)	50	80	90	60	90	80	60
경로 ^{**}	x	x	x	x	x	○	△

② 포도

- 포도의 수확 시기는 9~10월에 집중되고 있어 수확기에는 대량출하로 가격이 폭락하고 단경기에는 가격이 폭등하는 경향을 보임
- 포도는 수확 후, 저장 및 유통 중 손실이 큰 과실 중 하나로 손실유형은 크게 수분감소에 의한 외관상의 변화, 곰팡이 감염에 의한 부패 과실의 발생, 이층형성에 의한 탈립과 발생 등임

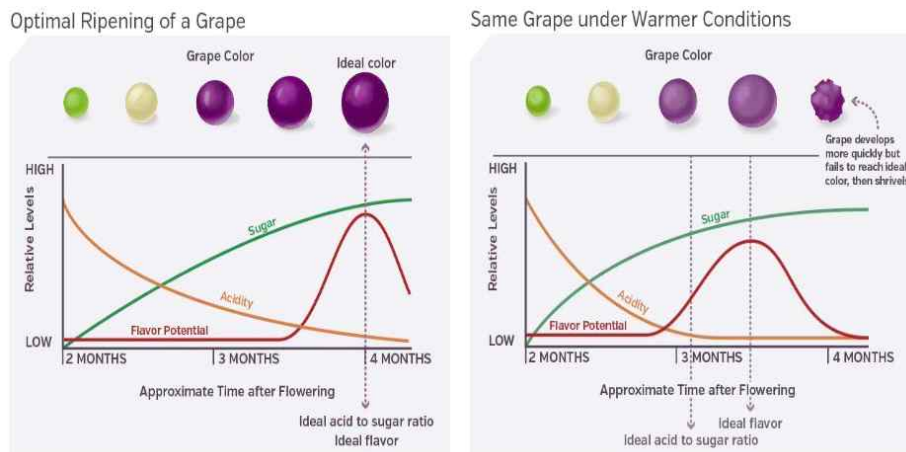


- 저온저장 시, 과실의 수분감소는 대부분 저장고 내부의 상대습도에 의해 영향을 받기 때문에 저장고의 온도와 습도를 수시로 점검하여야 함
 - 포도 저장을 위해 controlled atmosphere (CA)가 연구되고 있지만 고가의 시설비와 유지비에 의한 문제와 저장의 효과가 극명하게 나타나지 않아 널리 활용되지 못함
 - 0.03mm low-density polyethylene (LDPE) 필름을 이용한 modified atmosphere packaging (MAP) 저장은 수분증발을 방지하면서 저장성을 연장하는데 효과가 있으나, 포자내 고습으로 인한 부패발생이 높은 것으로 알려져 있음
- 포도는 수확 후, 호흡의 생리적 특성을 보이며, 품종에 따라 저장성에 많은 차이가 발생함
- 우리나라에서 많이 재배되고 있는 미국종은 유럽종 포도에 비하여 저장성이 약하여 장기 저장이 어려우나 저장온도와 습도를 정확히 유지할 경우 0°C, 85~90%의 상대습도에서 4주간 저장이 가능함

[표] 포도의 저장온도 및 방법에 따른 부패율(%)

구분	방법	M.B.A	골든 퀴	다노레드	새단
저온 (0-2°C)	무포장	28.6	37.5	35.3	23.6
	PE필름 0.05mm	9.4	20.0	13.7	6.5
상온 (5-20°C)	무포장	100	100	100	100
	PE필름 0.05mm	97.5	100	100	87.6

- 저장고내 통풍을 좋게 하려면 팔레트와 팔레트 사이, 팔레트와 벽면 사이에 약50cm, 천정 사이에는 최소한 1m 이상의 공간을 두고 상자를 배치하고, 과실 상자는 통풍이 좋은 플라스틱 상자를 이용



[그림] 포도의 숙성 단계에 따른 변화

③ 딸기

- 딸기는 안토시아닌, 비타민 C 및 페놀화합물 등의 항산화물질을 다량 함유하고 있으며, 특히 페놀화합물은 활성산소에 의해 생성되는 암세포를 억제하는 것으로 알려져 있음

- 딸기의 다양한 기능성 식물화합물(phytochemicals)은 과실의 숙성도 및 저장온도에 따라 달라지며, 유통기간 경과에 따라 감소함
- 농가에서 수확된 딸기는 도매시장과 소매상을 거쳐 최종 소비자에게 소비되기까지 짧게는 3일, 길게는 10일의 유통기간이 소요됨



플라스틱 속포장 난화형태 속포장 수출용 겉포장

(1) 표준화된 딸기 포장

온도	0	10	20
호흡량(mg CO ₂ /kg.hr)	6-10	25-50	50-100
발열량(kcal/ton.day)	730-1,200	3,050-6,100	6,100-12,000

(2) 온도에 따른 딸기의 호흡량 변화

- 딸기는 비록 품종 간 차이가 있으나, 다른 과실에 비하여 육질이 매우 약하여 선별·포장·유통 시, 기온이 높아질수록 신선도가 빨리 저하됨
 - 딸기의 포장은 과실이 수송 또는 판매과정에서 손상을 받지 않도록 보호하는 것과 거래를 편리하게 하는 목적이나 아울러 소비자의 구매 심리를 유발하는데도 중요한 역할을 하여 다양한 포장방법과 규격이 사용되고 있음
 - 딸기의 적정 유통온도는 4~5°C이지만 기온보다 7~8°C 낮게 수송온도를 관리하여 경매시점에 결로가 발생하지 않도록 해야 함
 - 수출 또는 단기간 저장 후 출하할 때는 저장적온(0~1°C)으로 관리함
 - 단거리 수송에는 7°C이하의 온도를 유지하는 것이 바람직하나 저온수송체계가 아니면 결로 발생으로 부패가 증가될 우려 많음

② 축산물 및 축산가공식품

ASF·코로나로 격동하는 글로벌 돈육 시장

■ 전 세계적으로 축산물 시장은 아프리카돼지열병(ASF)과 COVID-19의 결합으로 수요와 공급에 큰 차질을 빚고 있으며 우리나라 시장에 실질적인 영향을 미치고 있음

□ 현재 축산물의 신선식품의 품질을 나타내는 포장법이나 유통법은 전문인력과 시간이 많이 소요되고 있는 방법이 많기 때문에 이에 적용할 수 있는 간단하고, 효과적인 가스지시계의 개발이 제품의 품질평가에 대한 안전성을 확보하는 주요한 수단으로 작용함

- 신선식품산업에 있어서 실시간으로 신속하게 그 제품의 신선도를 측정하는 방법이 큰 관심사로 떠오르고 있음. 냄새(악취)는 신선식품 특히 식육제품의 신선도를 판단하는 데 가장 중요한 품질요소 중 하나임. 식육제품의 신선도는 특유의 악취, 산화도, 가공 및 미생물학적인 척도로 판별할 수 있음
- 식육제품의 지표로서 휘발성 염기질소(VBN; volatile basic nitrogen) 이란 Trimethylamine(TMA), ammonia, dimethylamine(DMA) 등의 휘발성 질소 화합물의 총칭으로써 부패 판단에 유용한 물질로 많이 알려져 있음. 많은 연구들이 휘발성 질소 화합물로 식육의 신선도를 판단하기 위해 수행되었으며, 부패가 진행됨에 따라 단백질이 미생물에 의해 아미노산으로, 또 다시 저분자의 무기태 질소로 분해가 됨
- 이 무기태 질소의 함량은 생육 및 육제품의 신선도를 평가하는데 중요하며, 특히 휘발성 무기태 질소의 경우는 관능적 특성에 크게 관여함으로써 식품의 구매자나 판매업자들이 신선도를 판단하는데 중요한 지표로서 작용함

□ 축산물의 생산 및 유통과정에 대한 투명한 정보 공개 및 안전성을 보장할 수 있는 관련 인증의 취득이 제품의 신뢰성과 안전성을 확보하는 주요한 수단으로 작용함

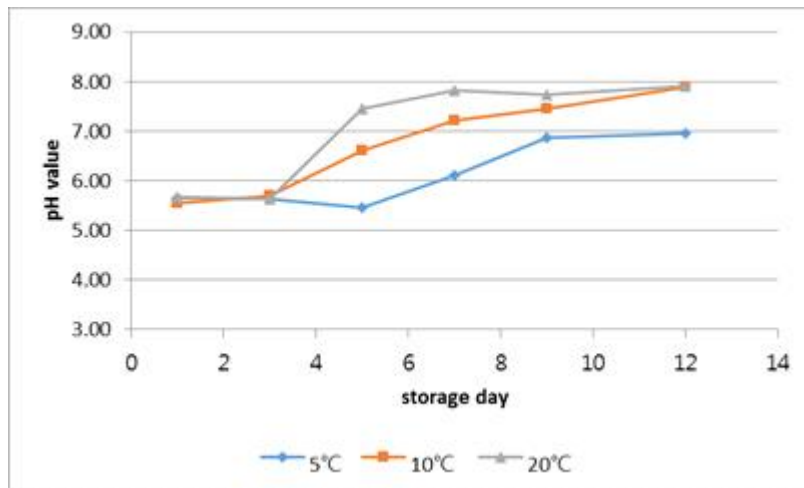
- 제품 생산에 투입된 원재료의 출처 및 성분의 세부사항, 제품 생산위치 등의 정보를 QR code 형식으로 포장에 인쇄하여 소비자에게 제공함
- 냉장 축산물의 품질을 유지하고 안전성을 확보하기 위하여 철저한 온도-시간 관리가 필요하며, 운반차량 및 저장고의 온도가 부적절한 경우 안전성은 위협 받게 됨
- 정밀하게 제작된 냉장고라 하더라도 어떤 환경에 처하는지, 그리고 사용 시 개폐빈도와 개문시간의 정도에 따라서 내부의 온도가 달라질 수 있으며, 온도 상승의 양상은 특히 실온에 어떻게 노출되는가에 크게 영향 받음

① 냉장 및 냉동 포장육

- 냉장 및 냉동 포장육의 대표적인 예로 소고기는 좋은 질의 동물성 단백질과 비타민 A, B1, B2 등을 함유하고 있어 영양가가 높음. 나이, 성별, 부위에 따라 고기의 유연성, 빛깔, 풍미가 다르며 약간 오렌지색을 띤 선명한 적색에 살결이 곱고 백색이면서 끈적거리는 느낌의 지방이 있는 것이 좋음.



- Indicator와 휘발성 염기질소(VBN)의 상관관계를 알아보기 위한 pH 및 총균수, 대장균수검사시행 : 소고기의 경우 pH가 6.2~6.3에서 초기부패가 일어난다고 하였고 실험결과의 경우 5°C에서는 7~9일 사이에 20°C에서는 3일 이내에 초기부패가 일어남을 확인 할 수 있었음.



Temp. (°C)	pH value					
	Storage time (day)					
	1	3	5	7	9	12
5	5.64±0.06	5.62±0.02	5.46±0.01	6.11±0.02	6.86±0.09	6.95±0.03
10	5.54±0.04	5.69±0.28	6.61±0.18	7.22±0.18	7.46±0.11	7.88±0.13
20	5.68±0.07	6.2±0.28	7.45±0.06	7.82±0.14	7.74±0.07	7.90±0.02

[그림] 소고기 sample의 pH 측정

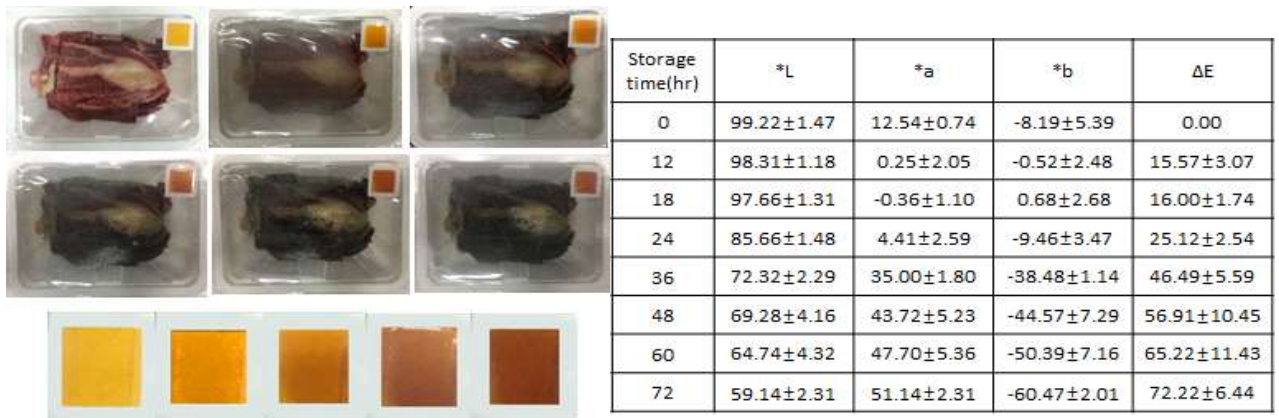
: 다음으로 식품의 부패여부에 대한 총균수 및 대장균수 기초실험을 진행하였는데 소고기의 경우 일본의 식품 부패판정의 방법과 실례에 대한 일본식품분석센터(2008)의 자료에 의하면 일반미생물은 식육 1g당 1×10^7 이상이면 초기부패, 1×10^8 이상이면 완전 부패로 보고 있으며 관능적으로도 변색이나 이취, 이미 등이 나타난다고 보고하였음. 저장 실험 결과 pH 실험과 마찬가지로 5°C에서는 5~7일 사이에 20°C에서는 3일 이내에 부패가 일어남을 확인할 수 있었음.

Temp.(°C)	Storage time (hr)							
	0	12	18	24	36	48	60	72
TBC (log CFU/g)	3.81±0.34	5.19±0.02	6.42±0.06	7.36±0.02	7.98±0.12	8.33±0.08	8.46±0.10	8.74±0.20
Coliform group (log CFU/g)	ND	2.52±0.08	3.73±0.09	5.58±0.12	6.71±0.11	7.10±0.39	7.86±0.44	8.12±0.18

[그림] 소고기 sample의 총균수, 대장균군수 측정(@20°C)

• Indicator와 휘발성 염기질소(VBN)의 반응성 확인을 위한 색변화 측정

: 신선식품 중에서도 식육제품으로써 신선도 휘발성 염기질소(VBN) 가스지시계를 실제 제품에 적용해 보았음. 그 결과 앞서 기초실험으로 진행한 pH와 총균수, 대장균수의 검사 시행결과와의 연관성을 파악할 수 있었음. 20°C로 소고기 등심 부위를 저장 실험한 결과 저장 기간에 따라 L value는 감소, a value의 증가, b value의 감소 추세를 보였으며, 이를 통해 저장 및 발효 온도별 저장 기간에 따른 GI의 유효성을 확인할 수 있었음.



[그림] 휘발성 염기질소(VBN)에 의한 BTB-PR indicator의 반응성 확인

② 축산가공식품

○ 축산가공식품은 식품의 원료인 축산물의 특성을 살려 보다 맛있고 먹기 편한 것으로 변형시키는데 저장성을 좋게 한 식품임

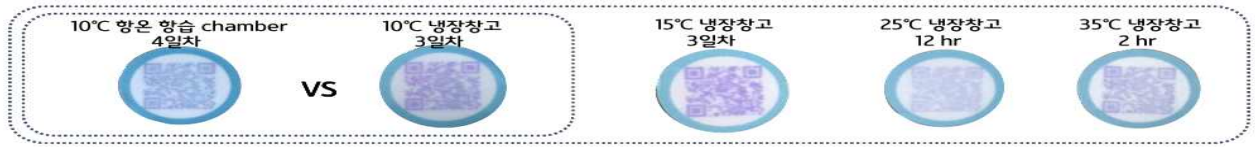


• 축산가공식품의 안전 및 품질관리 기준 보강을 위한 냉장보관 및 유통온도 기준 강화

: 즉석섭취 축산물의 경우 보통 냉장상태로 유통되고 있으나, 리스테리아균 등의 저온성 식중독균은 6°C 이상에서도 계속 증식하는 특징이 있어, 그 이하의 온도로 보존·유통하도록 기준을 개정함 또한 쉽게 변질·부패되는 닭고기 등 가금육 제품에 대해서는 -2°C ~ 5°C 이하에서 보존·유통하도록 강화(종전은 -2°C ~ 10°C이하)함

- 축산가공식품의 품질변화를 방지하기 위한 온도관리를 하는 지시계 필요

: TTI 부착 후 연구소로 이송 된 제품은 10, 15, 25, 35°C에서 온도 별 성능 테스트를 진행하였으며 이화학적, 미생물학적 품질 테스트를 진행함. 그 결과, 향온 창고 보관 시 Reference chart 외의 색이 발현되었으며 10°C 냉장창고와 10°C 향온 향습 chamber 보관 TTI의 색 변화에 차이가 존재함. 또한 35°C 향온 창고 보관 시 TTI의 색 변화와 제품 품질 사이의 차이가 존재하였으며 색은 level 4-5 사이의 색을 띠었고 응고된 양상을 보임



[그림] 온도 별 제품의 색 변화

본 과제의 상용화 및 사업성 진단

1] 기회요인/위험요인

① 기회요인

- 농·축수산물 및 식품의 생산·가공·유통·소비에 이어지는 품질관리 시스템 구축을 통한 국민에게 신뢰받는 안전한 먹거리 공급의 필요성 증대
 - 먹거리의 안전성 확보 및 식품폐기/손실을 감소를 위해서는 생산·가공·유통·소비 전 과정에서의 제품 상태와 유통 상황 정보를 언제 어디서나 실시간으로 모니터링하고 제어/예측 가능한 시스템 도입이 요구됨
- 복잡하고 다양한 가치사슬 경로를 갖는 국내 농·축수산물 및 식품 산업에 안전한 품질관리 시스템 도입을 통한 부가가치 향상이 전망됨
 - 품질관리 시스템 도입에 따른 농·축수산물 및 식품의 해외시장 진출 활성화 및 수출 증대에 기여함

② 위험요인

- 농·축수산물 및 식품 산업의 영세성으로 투자 확대 제약이 예상됨
 - 생산·유통·판매 단계에서 다양한 품질관리 및 유통시스템 도입이 시도되고 있으나, 대부분 초보적인 단계이며 생산 농가나 유통업계의 영세성은 관련 시스템 확산을 저해하고 있음
- 시스템 구축을 위한 인프라 미흡
 - 식품 품질관리 및 유통시스템 구축을 위한 전문 연구인력은 유관기관 전체 연구인력의 10%도 미치지 못하는 수준으로 중요성에 대비 매우 부족한 실정임
 - 컨설팅 및 전문인력 양성을 위한 교육은 이루어지고 있지만, 체계적인 전문가 양성프로그램 구축은 미진함

표 1. 기회요인/위험요인

구분	기회요인	위험요인
정책 (P)	<ul style="list-style-type: none"> • 농식품 ICT활성화를 위한 모델구축 • 스마트 시대에 부응하는 IT 인프라 확충 노력 • 농업정보화사업 추진을 위한 품질관리체계 마련 • 정부 및 지방자치단체의 농식품 산업육성 의지 높음 	<ul style="list-style-type: none"> • WTO, DDA, FTA 체결 등에 의한 농식품 시장 개방 • 미국, 영국, 일본 등 선진국의 ICT 집중 투자 확대 • 다국적 기업의 국내시장 진출 및 장악 확대 • 국내산 농식품 물류체계 정책 미흡
경제 (E)	<ul style="list-style-type: none"> • 새로운 BT-NT-IT 융합기술을 바탕으로 한 산업창출 • 국제적 식품 교역 확대 	<ul style="list-style-type: none"> • BT-NT-IT 융합기술 관련 인력 부족 • 국내 업체의 취약한 국제 경쟁력
사회	<ul style="list-style-type: none"> • 안전하고 건강한 식품에 대한 국민들의 요구 높음 	<ul style="list-style-type: none"> • 선진국 수준의 농식품 인프라 취약

(S)	<ul style="list-style-type: none"> 농식품에 대한 소비자의 알권리 충족을 위한 노력 소비 경향 변화에 따른 신선물류체계 필요 	<ul style="list-style-type: none"> 지시계에 대한 소비자의 인식 미흡
기술 (T)	<ul style="list-style-type: none"> 세계 최고수준의 ICT기술 경쟁력 확보 첨단 농식품 제조공정, 유통분야 특히 출원 증가 높은 IT 기술/네트워크 보급화 	<ul style="list-style-type: none"> 농식품 ICT 기술 투자우선 순위 낮음 업체적 기술분석 및 평가 전문가 부족

② 사업화 성공 가능성 진단

기술사업성 평가시스템

■ 개발 기술의 상용화를 통한 사업화 성공 가능성을 기술사업성 평가시스템(TAS, Technology Assessment System)을 이용하여 진단하였음

□ TAS는 신기술의 개발과 상용화 타당성을 종합 진단하는 프로그램임

- 사회적합성, 사업리스크, 수요분석, 시장 수용성 그리고 경쟁 우위성 총 5개의 평가항목을 통하여 기술의 사업화 성공 가능성을 진단함

표 2. TAS 평가 항목

분류	평가 항목
사회 적합성	• 공공 안전과 관련 법규, 산업표준 측면에서의 R&D 기술
	• R&D 기술의 제조공정과 제품
	• 환경영향 측면에서의 R&D 기술
	• 지역사회 공공성 기여 측면에서의 R&D 기술
사업 리스크	• R&D 기술의 성능 테스트
	• R&D 기술의 제품제조를 위한 제조공정 노하우
	• R&D 기술의 시제품
	• 추가 개발에 소요되는 자금
	• 기술상품 개발까지 전체 투자금액을 회수하는데 소요되는 기간
	• 기술상품의 평균 세전이익률
	• R&D 기술의 제품라인 계획
수요분석	• 시장동향 파악을 위해 필요한 조사 방법론
	• 대량 생산단계까지 필요한 추가적인 R&D
	• 기술상품의 예측되는 시장규모
	• 기술상품의 예상되는 수명주기
	• 기술상품을 판매하여 얻을 것으로 예상되는 연간 매출액
	• 기술상품의 시장수요
	• 예측되는 시장수요의 변동성
시장 수용성	• 제품라인 확장에 대한 잠재력
	• 정확하고 안전한 사용을 위한 사용자 교육 훈련
	• 기술상품에 의해 제시된 니즈 만족 수준
	• 다른 제품 판매망과 생산공정에 연계한 사업화 정도
	• 사용자 측면에서 기술상품의 장점과 효익
	• 효과적인 마케팅 비용
	• 효과적인 유통 채널을 구축하기 위한 비용
경쟁우위성	• A/S 체제를 구축하기 위한 비용
	• 기술상품의 외관 디자인
	• 기술상품의 성능
	• 기술상품의 내구성과 신뢰성
	• 기술상품의 판매가격 수준
	• 경쟁회사, 경쟁 제품, 비교 공정 등을 비교해 볼 때 경쟁 수준
	• 신규 참여자의 진입 속도와 위협력
	• 법적 제도에 의한 보호 조치 여부
	• 권리 침해 가능성

○ TAS의 결과를 종합한 평균값은 85.5점으로 평가되었음

- 이는 본 과제관련 기술이 상용화 성공 가능성이 높음을 의미함

- **(사회 적합성)** 본 기술은 사용 지시서에 따라 사용한다면 안전하고 쉽게 사용할 수 있으며, 환경에 대한 부작용이 거의 없고, 지역사회에 기여하는 측면 및 기술의 안정성과 사회적 요구면 등의 장점으로 90점의 점수를 획득하였음
- **(사업리스크)** 지시계 제조를 위한 원자재 수급, 장비/부품 조달이 용이하며, 시장 출시를 위한 추가 개발 소요 자금과 기간이 짧고 대량 생산이 용이한 이유로 85점을 획득함
- **(수요분석)** 지속적으로 농식품, 품질안전 등의 관련 시장과 소비자의 시장 수요가 증가하고 있으며, 비교적 기술상품의 수명 주기가 길어 86점을 기록함
- **(시장수용성)** 정확하고 안전한 사용을 위해 사용자 교육 훈련이 거의 필요 없으며, 소비자에 대한 기술 상품의 장점과 효익이 높고, 판촉을 위한 비용이 적음에 따라, 86점을 나타냄
- **(경쟁우위성)** 경쟁제품 대비 신뢰성이 우수하고, 판매가격 우위가 가능한 점, 경쟁 수준이 낮다는 점, 신규 참여자의 진입 속도가 느리다는 점 등으로 인해 85점을 획득함

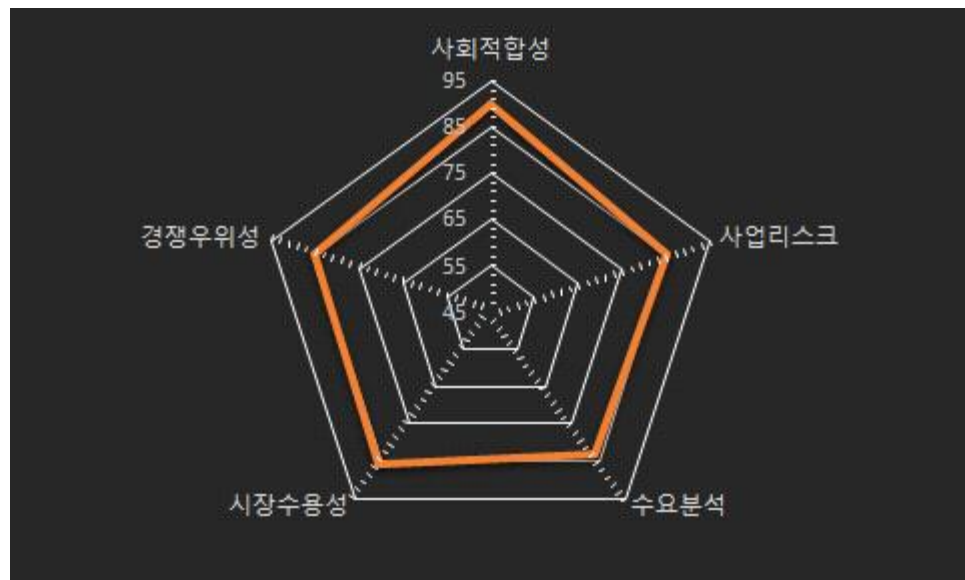


그림 1. 기술사업성 평가 결과

2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행 내용

1) 연구개발과제의 최종 목표

구분	내용
최종 목표	농·축산물에 상용화가 가능한 식품포장용 센서 및 지시계 기술 개발
세부 목표	1. 축산물 신선유통을 위한 신선도 가스 지시계(Gas Indicator; GI의 개발 및 상용화 2. 농·축산물 신선유통을 위한 시간-온도 이력지시계(Time-Temperature Indicator; TTI)의 개발 및 상용화 3. 농·축산물 포장용 지시계의 생산시스템 구축 및 상용화

2) 연구개발과제의 단계별 목표

단계	1단계		2단계	연구기관
연차	1 ('21.04.04. ~ 21.12.31.)	2 ('22.01.01. ~ 22.12.31.)	3 ('23.01.01. ~ 23.12.31.)	
1 세부	■ 축산물 품질지표 반영 신선도 가스 지시계 개발 <-----> ■ 가시성·가독성 확보를 통한 신선도 가스 지시계 축산물 포장 상용화 <-----> ■ 상용화를 위한 신선도 가스 지시계 품질 및 생산·관리지침 설계 <-----> ■ 신선도 가스 지시계의 식품으로의 이행(migration) 및 포장 안전성 평가 <----->			동국대학교 산학협력단
	■ 농·축산물 품질 예측 맞춤형 시간-온도 이력지시계 개발 (온도의존성 및 유효기간 맞춤 기술 개발) <-----> ■ 가시성·가독성 확보를 통한 시간-온도 이력지시계 농·축산물 포장 상품화 <-----> ■ 상용화를 위한 시간-온도 이력지시계 품질 및 생산·관리지침 설계 <----->			
1 협동	■ 농·축산물 포장용 지시계 시제품 제작 및 시범적용 <-----> ■ 농·축산물 포장용 지시계 상용화 <-----> ■ 농·축산물 포장용 지시계 생산 및 품질 관리 시스템 설계 <----->			(주)한국 지능형 포장산업

3) 1단계 연구개발과제의 내용

연구개발 내용	연구개발 수행내용	연구개발 수행방법 (이론적·실험적 접근방법)
▣ 1-1 세부 : 축산물 포장용 신선도 가스 지시계 상용화 기술 개발		
■ 축산물 신선도 가스 지시계 (Freshness Indicator) 포장 실용화	- 축산물 품질지표 반영 신선도 가스 지시계 개발	• 온도·시간, 부패(품질) 지표를 반영한 신선도 가스 지시계 prototype 개발

연구개발 내용	연구개발 수행내용	연구개발 수행방법 (이론적·실험적 접근방법)
	- 가시성·가독성 확보를 통한 신선도 가스지시계 축산물 포장 상용화	<ul style="list-style-type: none"> □ 신선도 가스 지시계 필름의 자외선 차단 및 산소투과율을 개선하여 가시성 및 가독성 확보 □ glycerol, diethylene glycol 등의 점증제를 신선도 가스 지시계에 적용 후 평가하여 선명성 향상
	- 신선도가스 지시계의 식품으로의 이행(migration) 및 포장 안전성 평가	□ 신선도 가스 지시계의 식품으로의 이행 및 포장안전성 평가

■ 1-2 세부 : 농·축산물 포장용 시간-온도 이력 지시계 상용화 기술 개발

<ul style="list-style-type: none"> ▪ 시간-온도 이력지시계 (Time-Temperature Indicators: TTI) 농·축산물 포장 실용화 	- 시간-온도 이력지시계 농·축산물 포장 품질 예측 기술 및 제품 개발	<ul style="list-style-type: none"> • TTI formulation 및 반응 kinetics 완성 : 인쇄형 및 효소형 TTI를 구성하는 산화-환원 색소, 효소, 기질 물질 등을 탐색하고 이를 조합하여 TTI를 제작하고, Steady 및 Dynamic 온도 조건에서 시간-온도 이력지시계 반응변수의 kinetics 모델링 및 활성화에너지 조사 • TTI 색 변화와 농·축산물 품질 변화 상관성 kinetics DB 완성 : Steady 및 Dynamic 온도 이력에 대한 농·축산물 품질과 시간-온도 이력지시계 반응변수의 상관성을 모델링하여 정확한 품질변화를 예측할 수 있는 농·축산물 유형별 최적의 TTI 구성(TTI의 반응 속도 및 온도의존성 조절 기술 개발)
	- 농·축산물 품질 예측 맞춤형 시간-온도 이력지시계 개발	<ul style="list-style-type: none"> • 시간-온도 이력지시계 색 변화와 농·축산물 품질 변화사이의 상관성 kinetics DB 완성(말기, 포도, 돼지고기) • 농·축산물 유형별 최적의 시간-온도 이력지시계 구성
	- 가시성·가독성 확보를 통한 시간-온도 이력지시계 농·축산물 포장 상용화	<ul style="list-style-type: none"> • 시간-온도 이력지시계 제작 기술 및 시제품 제작 • 시간-온도 이력지시계 색 변화 인식 기술 개발 • 시간-온도 이력지시계 제품별 현장 적용(1협동과 공동으로 진행)

■ 1 협동: 농·축산물 포장용 지시계의 생산시스템 구축 및 상용화

<ul style="list-style-type: none"> ▪ 지시계의 제품생산 및 사업화 	- 농·축산물 포장용 지시계 시제품 제작 및 시범적용	<ul style="list-style-type: none"> • 지시계 시제품 제작 및 시범사업 시행(1차년; 키위, 쇠고기, 2차년; 말기, 포도, 돼지고기) : 정해진 농·축산물 제품군의 포장 형태에 맞추어 지시계 시제품 제작 및 시범적용 진행
	- 농·축산물 포장용 지시계 상용화	<ul style="list-style-type: none"> • 농·축산물 제품에 대한 지시계의 시범적용에 따른 설문조사 및 피드백 진행 • 시장조사를 통한 지시계의 시장 개척 및 사업화 진행

연구개발 내용 세부내역

▣ 1-1 세부 : 축산물 포장용 신선도 가스 지시계 상용화 기술 개발

1단계 1차년도 (2021.04.04. ~ 2021.12.31.)

□ 온도·시간, 부패(품질) 지표를 반영한 신선도 가스 지시계 prototype 개발

■ 축산물의 부패에 따른 품질지표 설정 후 상관관계 파악

소고기의 신선도를 판정하는 방법으로는 관능적인 평가와 식품공전법이 있다. 관능적인 평가는 평가자의 개인적인 주관 및 판단이 반영되어 일정하지 않은 판정 결과를 나타낼 수 있다. 이에 따라 식품의약품안전처가 제공하는 식품공전에서는 부패육 판정기준 시험법을 마련하고 있다. 식품공전 - 제 8. 일반 시험법 - 5.2.2 이화학적 시험법에 따르면 부패육 판정기준은 다음과 같다.

시험 항목	기준
pH	6.2 ~ 6.3이면 부패 초기로 의심
휘발성 염기질소	시료 100g 중 20mg 이하

[표1] 부패육 판정 기준

식품공전에서 제공하는 부패육 판정 시험은 pH 및 휘발성 염기질소 시험법 외에도 암모니아 시험법, 유화수소 검출법, Walkiewicz 반응, Trimethylamine 시험 등이 있으나 부패 전의 신선도를 나타내는 지표로는 적합하지 않다는 연구 결과(장, 2014)에 따라 본 연구에서는 pH 및 휘발성 염기질소를 품질지표로 설정하였다.

일반 가정에서 사용하는 냉장고 온도를 고려하여(박, 2010) 소고기 등심 200g을 4℃에서 저장·보관하는 동안 소고기 등심의 품질지표가 어떻게 변화하는지 파악하였다.

실험에 사용한 소고기는 경기도 고양시 일산동구 소재 정육점(형제축산)에서 도축한 지 24시간 이내인 소고기를 구매하였으며, 1등급 육우 등심으로 200 g(±10 g)씩 개별포장하여 구매하였다. 정육점에서 실험실까지 아이스팩과 함께 아이스박스에 보관되어 옮겨졌다.

온라인 신선유통업체에서 소고기 등심 200g 판매 시 사용하는 용기의 크기를 고려하여 비슷한 부피(1100 mL)를 갖는 19147 용기(19x13.7x7 cm)에 담아 PE film으로 실링하여 보관·저장하였다.

소고기는 4℃로 설정한 Cold lab chamber에 보관하였고, 12시간마다 품질지표로 설정한 pH와 휘발성 염기질소의 양을 식품공전 부패육 판정기준 시험법에 따라 측정하였다.

또한 신선도 가스지시계의 현장적용 전 가속실험을 통해 신선도 가스 지시계의 색변화를 판단하기 소고기를 25℃로 설정한 Incubator에서 보관하며, 6시간마다 품질지표를 동일한 방법으로 측정하였다.

• pH 시험법

4℃ Cold lab chamber에 보관한 소고기 등심 200 g을 믹서기로 30초간 균질화한 뒤 5 g을 시료를 채취한다. 채취한 시료에 증류수 20 mL을 가하고 homogenizer를 이용하여 7000 rpm에서 30초간 균질화한다. 균질화 이후 원심분리를 이용하여 3000 rpm에서 10분간 원심분리를 진행한다. 상층액의 지방층을 걷어내고, 맑은 상층액을 스포이드를 통해 빨아당기고 pH meter를 이용하여 측정한다.

• 휘발성 염기질소 시험법

1) 시험용액 : 4°C Cold lab chamber에 보관한 소고기 등심 200 g을 믹서기로 30초간 균질화한 뒤 5 g을 시료로 채취한다. 채취한 시료에 증류수 25 mL을 가하고 homogenizer를 이용하여 7000 rpm에서 30초간 균질화한다. 균질화 이후 여과지(Whatman #1)를 이용하여 여과한다. 여과액이 25 mL이 될 때까지 증류수를 가하고, 5% 황산 용액 20 μ L를 가해 시험용액으로 한다.

2) K_2CO_3 포화용액 : K_2CO_3 60 g을 증류수 50 mL에 magnetic stirrer을 이용하여 가열하여 녹인다. 위의 맑은 액을 사용한다.

3) Brunswik 시액 : 메틸레드 0.1 g 및 메틸렌블루 0.1 g을 각각 에탄올 100 mL에 녹이고 여과하여 2:1로 섞어 사용한다.

4) Conway dish에 기밀제(바세린)을 바르고 외실의 한 쪽에 시험용액을 1 mL 분주하고 덮개를 덮는다. 이 후 덮개를 외실의 반대쪽으로 살짝 열어 내실에 0.01 N 황산 용액을 1 mL 분주하고, 시험용액을 분주한 반대쪽 외실에 K_2CO_3 포화용액 1 mL을 분주한다. 덮개를 덮은 뒤 Conway dish를 전후좌우로 흔들어 시험용액과 K_2CO_3 포화용액이 잘 섞이게 한다. 이 후 25°C로 설정한 Incubator에서 1시간 정치한다.

5) Conway dish의 내실에 Brunswik 시액을 10 μ L 분주하고, 이후 0.01 N NaOH 용액으로 적정한다.

$$\text{휘발성 염기질소 (mg/\%)} = 0.14 \times \frac{(b-a) \times f}{W} \times 100 \times 50$$

W : 검체 채취량(g)

f : 0.01 N NaOH의 역가

a : 적정 시 사용한 0.01 N NaOH 용액의 양

b : 공시험 적정 시 사용한 0.01 N NaOH 용액의 양

• 4°C 호기포장 조건에서 소고기 등심을 보관·저장하는 동안 이화학적 특성 변화

분 항 식 목	storage time (hr)																	
	0	12	24	36	48	60	72	84	96	108	120	132	144	156	168	180	192	
pH	5.81 ±0.0 100	5.83 ±0.0 115	5.75 ±0.0 115	5.85	5.72 ±0.0 306	5.85 ±0.0 058	5.82 ±0.0 100	5.68 ±0.0 058	5.76	5.84 ±0.0 058	5.8 ±0.0 200	5.73 ±0.0 153	5.86 ±0.0 058	5.93 ±0.0 265	5.83 ±0.0 208	5.81 ±0.0 100	6.31 ±0.0 153	
VBN (mg%)	6.8 ±0.3 067	7.25 ±0.2 869	8.26 ±0.9 127	8.06 ±1.4 091	10.2 2 981	10.3 6 668	10.9 2 981	11.3 7 890	10.2 2 261	10.5 ±0.9 899	13.5 ±0.4 910	14.1 4 127	14.4 2 834	16.3 8 981	16.5 2 970	17.5 2 445	20.9 8 382	

표 23. 4°C 저장 중 소고기 등심의 pH, VBN 변화

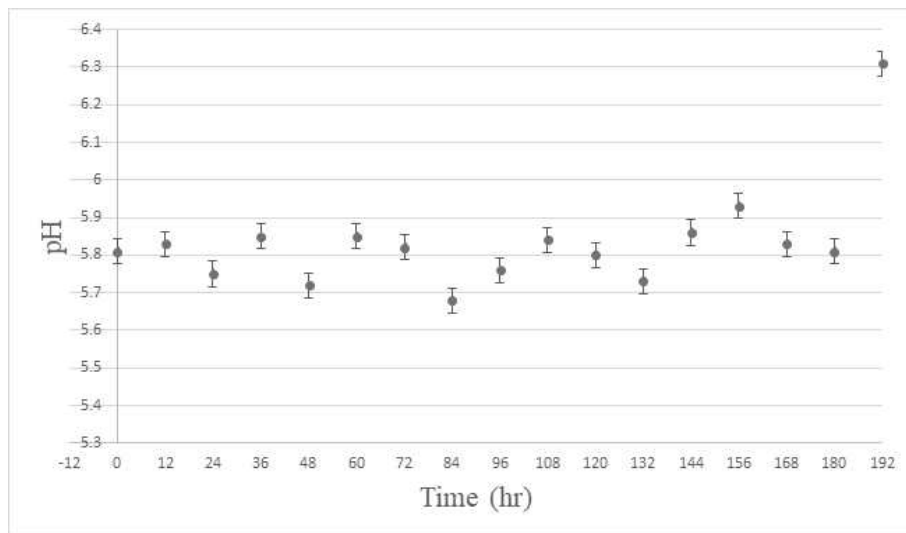


그림 42. 4°C 저장 중 소고기 등심의 pH 변화 그래프

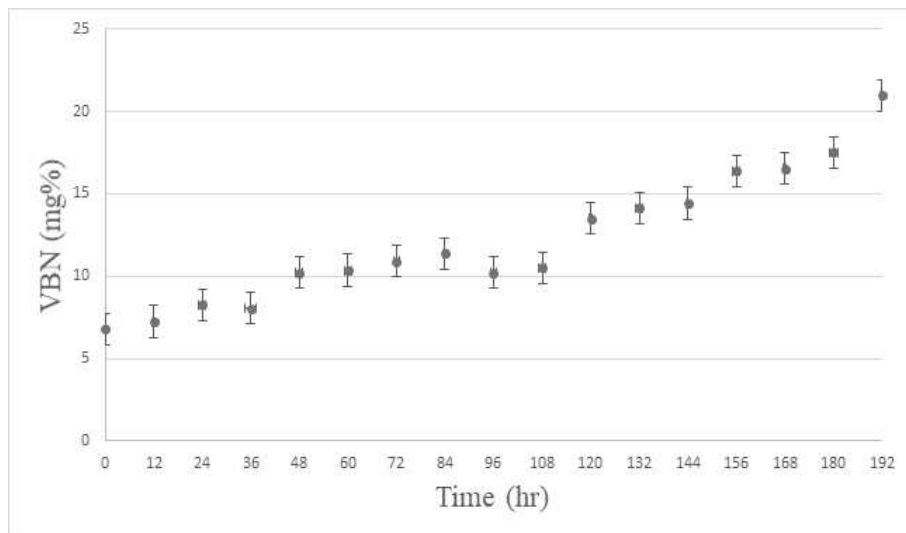


그림 43. 4°C 저장 중 소고기 등심의 VBN 변화 그래프

소고기 등심을 4°C에서 보관하는 동안 pH는 미생물의 생장을 증가시키는 단백질 분해효소 대사산물의 축적으로 인해 증가한다는 사전 연구결과(Rey et al, 1976)가 있다. 그러나 일정하게 증가하는 형태를 띠지는 않았고, 저장 192시간 때 급격히 증가하여 부패 판정기준에 도달하였다.

휘발성 염기질소는 저장·보관 시간이 길어질수록 증가하였다. 192시간 저장 후 부패 판정기준인 휘발성 염기질소 함량 20 mg% 에 도달하였다.

• 25℃ 호기포장 조건에서 소고기 등심을 보관·저장하는 동안 이화학적 특성 변화

분석항목	storage time (hr)								
	0	6	12	18	24	30	36	42	48
pH	5.62 ±0.0153	5.73 ±0.0321	5.63 ±0.0321	5.51 ±0.0208	5.71 ±0.0252	5.57 ±0.0208	5.76 ±0.0058	5.73 ±0.0153	5.83 ±0.0153
VBN (mg%)	6.44 ±0.9127	7.98 ±1.0616	8.96 ±0.5857	11.87 ±2.5822	12.74 ±3.1069	15.74 ±1.5577	19.04 ±2.8606	24.64 ±1.5962	-

표 24. 25℃ 저장 중 소고기 등심의 pH, VBN 변화

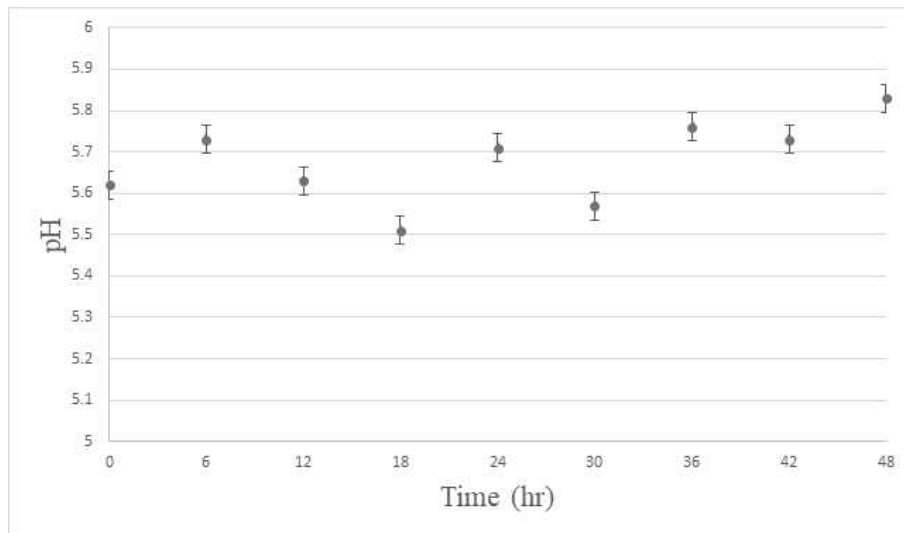


그림 44. 25℃ 저장 중 소고기 등심의 pH 변화 그래프

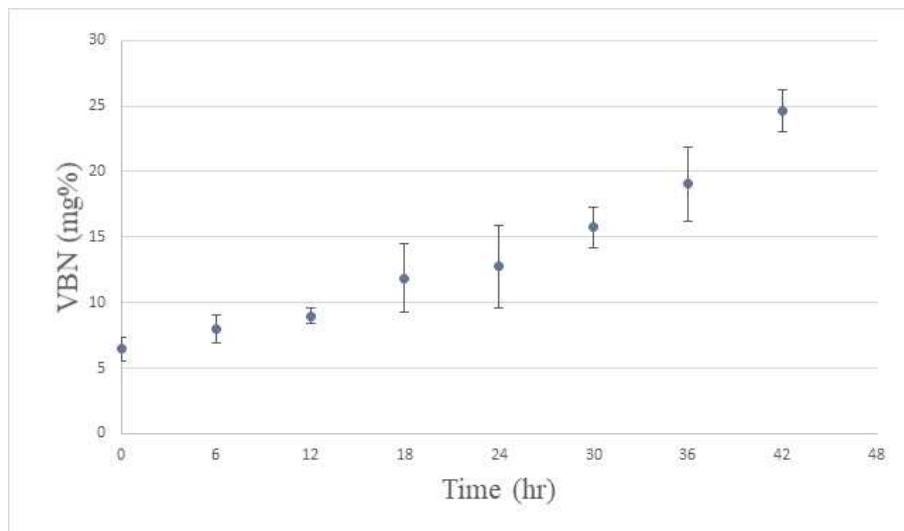


그림 45. 25℃ 저장 중 소고기 등심의 VBN 변화 그래프

소고기 등심을 25℃에서 보관하는 동안 pH와 휘발성 염기질소는 전체적으로 증가하는 양상을 띠지만, 18시간에는 pH가 감소하였는데, 이는 사후 경직이 풀리며 혐기 발효가 진행되고 젖산이 생성되어 pH가 감소한 것으로 판단된다(Lawrie, 2006). 휘발성 염기질소는 저장·보관 시간이 길어질수록 증가하였다. 36시간 저장 후 부패 판정기준인 휘발성 염기질소 함량 20 mg% 에 근접하게 도달하였다.

■ 품질지표에 따른 신선도 가스지시계 prototype 제작

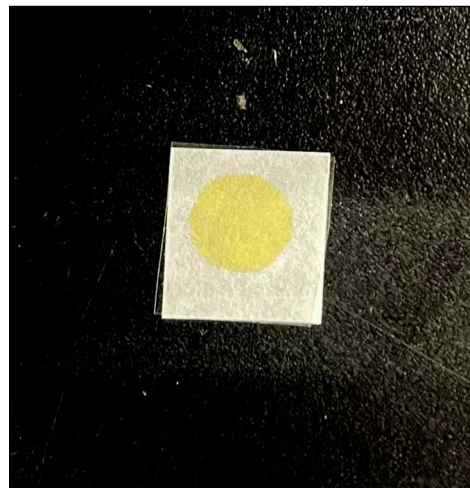
소고기, 돼지고기 등 육류의 부패 시 대사 활성이 강한 미생물이 증식하여 식품의 주요 성분이 대사에 의해 분해가 된다. 주로, 향미 색, 형태, 영양분들을 상실하고 불쾌한 맛, 냄새 등을 생성한다. 또한, 도체가 사후 산소를 공급받지 못할 경우, 혐기 발효가 발생하게 되고, 젖산이 생성되어 pH가 떨어지는 현상을 띤다. pH가 낮아지게 되면 단백질 분해효소가 활성화되고, 식품의 부패는 촉진된다.

식품 부패 지표물질로는 Biogenic amine, Cadaverine, VBN 등이 보고되었다(Vinci, 2002). Trimethylamine는 휘발성 염기질소 중 하나로 식품 부패 지표물질 중 하나이다. 신선도 가스 지시계 Prototype 제작에 앞서 Trimethylamine과 반응하여 일정한 색 변화가 일어나는지 확인하였다.

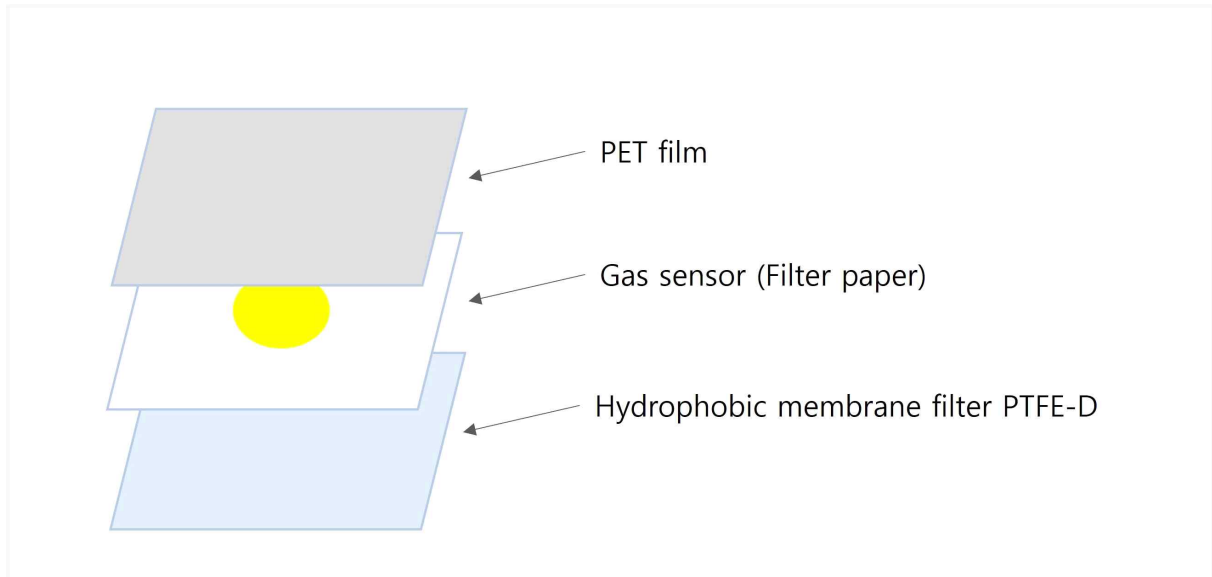
신선도 가스지시계는 Dermot diamond(2002)의 방법을 변형하여 제작하였다. Cellulose acetate 0.6 g 을 Acetone, 2-Butanone을 1:1로 혼합한 용액 20 mL에 3시간 정치하여 녹인 후 0.62 g Dibutylphthalate 를 가하고, 20 mg의 Bromocresol Green을 첨가하여 Polymer solution을 제작하였다. 10 μ L의 Polymer solution을 Micropipet을 이용하여 Filterpaper에 분주 후 상온에서 30분 간 바람을 피해 건조하여 Gas sensor를 제작하였다. 제작한 Gas sensor를 가스만 통과하고 수분의 통과는 막는 반투과성 막인 Hydrophobic membrane filter PTFE-D와 PET film으로 코팅하여 제작하였다.



[그림1] polymer solution을 분주하여 제작한 Gas sensor

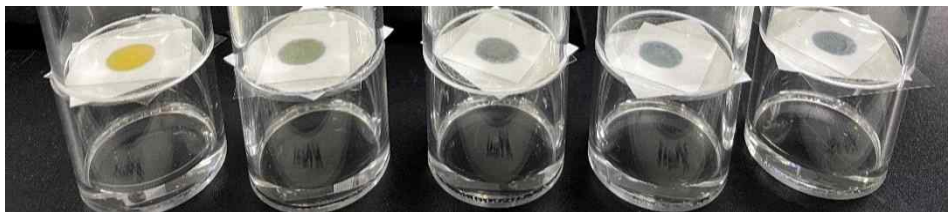


[그림2] 초기 신선도 가스지시계

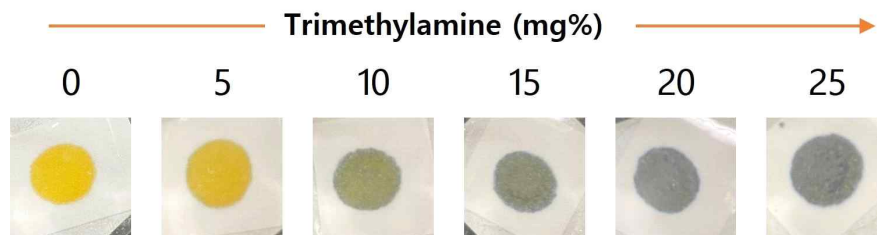


[그림3] 초기 신선도 가스지시계 모식도

제작한 신선도 가스지시계는 Gas sensor의 Filter paper에 Cellulose acetate가 지지체로 역할하여 Bromocresol green과 같은 지시약을 포함하고 있다.(Drago, 2020) Filter paper에 결합한 지시약이 부패 지표물질인 Trimethylamine과 반응하여 Filter paper의 색 변화를 일으키는지 확인하고자 농도별로 제작한 Trimethylamine solution에 신선도 가스지시계를 반응시켜 보았다.[그림5]

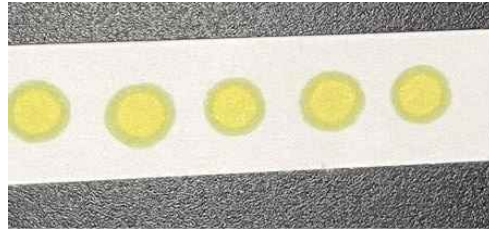


[그림4] 초기 신선도 가스 지시계 Trimethylamine 농도에 따른 색 변화 실험



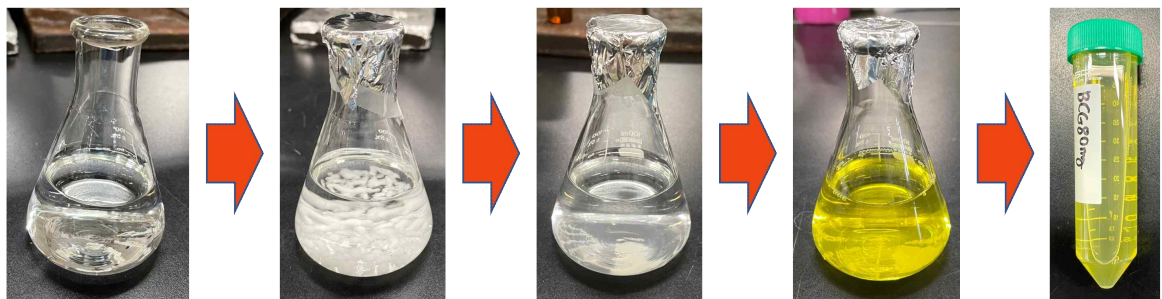
[그림5] Trimethylamine과 반응한 초기 신선도 가스지시계

신선도 가스지시계는 부패 판정 기준인 VBN의 함량이 20 mg% 이내인 Trimethylamine 15 mg%에서 푸른 색으로 색 변화를 나타내어 소고기 품질지표를 나타낼 수 있음을 확인하였다. 그러나 polymer solution을 filterpaper에 분주하고 건조하는 방식으로 제작한 신선도 가스지시계의 크기는 지름 0.6 cm 정도의 원형 형태로 포장재에 부착하여 상용화 하기에는 작은 것으로 판단되고, 또한 Gas sensor 제작 시 환경적 요인(실험실 내 공기, 바람 등)과 같은 불규칙한 요인에 따라 Gas sensor의 색이 달라지거나 띠테두리의 색이 달라지는 한계를 가진다[그림6].

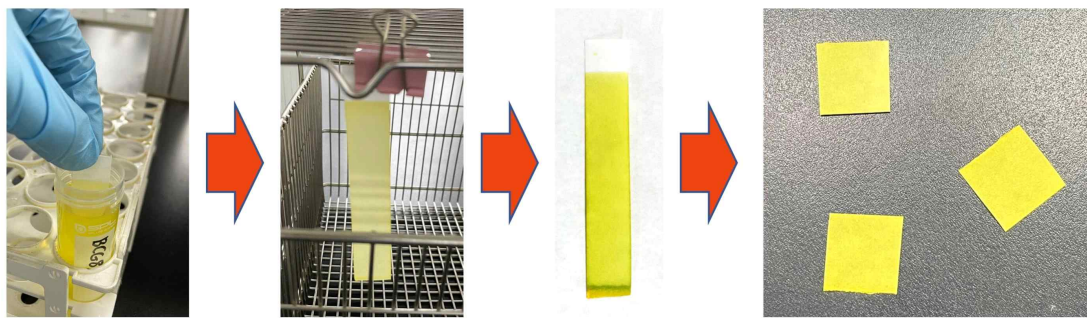


[그림6] 띠테두리의 색이 다른 Gas sensor

크기가 작고, 일정한 색을 갖지 않으며, 띠테두리의 색이 달라지는 문제점을 해결하기 위해 균일한 양의 Polymer solution이 Filter paper에 흡수 될 수 있도록 일정 시간 침지하는 방식을 택했고, 침지한 Filter paper를 바람을 불지 않는 곳에서 30분 간 건조 후 1.8 x 1.8 cm의 크기로 절단하는 방법을 고안하였다. 이후 Gas sensor를 반투과성 막인 Hydrophobic membrane filter PTFE-D와 PET film으로 코팅하여 신선도 가스지시계를 제작하였다.



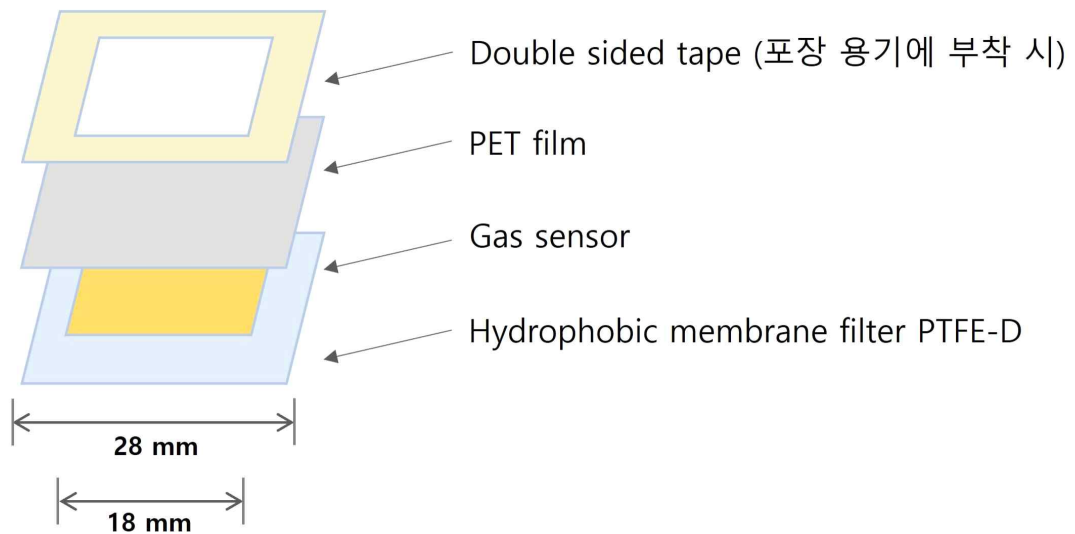
[그림7] Polymer solution 제작



[그림8] Gas sensor 제작



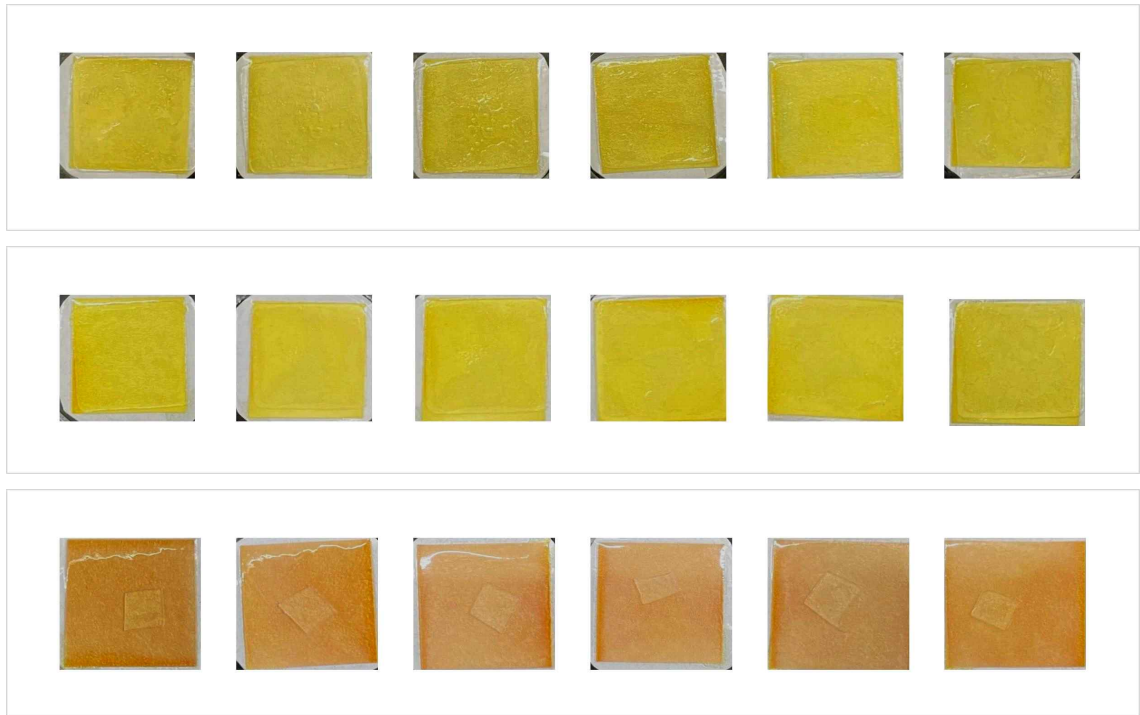
[그림9] 신선도 가스지시계



[그림10] 최종 신선도 가스지시계 모식도

■ 부패 지표물질 Trimethylamine과 신선도 가스지시계 반응 확인

Gas sensor에 사용되는 Bromocresol green 이외에도 사전 연구결과(Moradi, 2019)(Soni, 2018)에 따라 여러가지 지시약(Bromocresol purple, Alizarin)을 적용하여 polymer solution을 만들었고, Filter paper을 침지하여 제작한 신선도 가스지시계[그림11]를 농도별 Trimethylamine에 따라 식별 가능한 색 변화가 일어나는지 실험을 통해 확인하였다.



[그림11] 여러 가지 지시약을 적용하여 제작한 신선도 가스지시계
위에서부터 Bromocresol green, Bromocresol purple, Alizarin



[그림12] Trimethylamine과 농도별로 반응한 신선도 가스지시계
위에서부터 Bromocresol green, Bromocresol purple, Alizarin

여러 가지 지시약을 적용한 신선도 가스지시계 모두 Trimethylamine의 농도가 높아짐에 따라 지시약이 탈양성장화 되었을 때의 색을 띠었다. Bromocresol green을 적용하여 제작한 신선도 가스지시계의 경우 0 mg%의 Trimethylamine 농도에서 제작 당시 노란색을 띠었으나, Column 내 공기와 반응하여 옅은 초록색을 띠었다. 모든 신선도 가스지시계는 소고기 부패 판정 기준인 휘발성 염기질소가 20 mg% 에 도달하기 전에 뚜렷한 색 변화를 나타내었다. 그러나 소고기는 부패함에 따라 미생물이 증식하기 시작하고, Trimethylamine 이외에도 여러 종류의 gas를 생성하는 것으로 알려져 있어(Jay, 200

2) 실제 소고기가 유통·판매되는 형태로 소고기를 저장·보관하며 부패 추이를 살펴보고 그에 따라 신선도 가스지시계의 색이 어떠한 형태로 변해가는지 일정 시간마다 관찰하였다.

■ 신선도 가스지시계의 실제 소고기에 적용

앞선 실험결과를 통해 여러 가지 지시약을 적용한 신선도 가스지시계 모두 소고기 부패 판정 기준 이전에 색 변화가 일어남을 확인할 수 있었다. 신선도 가스지시계를 상용화하기에 있어 시장에서 소고기 등심이 시장에서 어떠한 형태로 유통·판매되는지 조사하였다. 대형마트 혹은 쿠팡 로켓프레쉬, 마켓컬리, SSG 마트와 같은 새벽배송 업체에서는 소고기 등심을 150 ~ 400 g을 1000 ~ 1200 mL의 용기에 호기 포장 혹은, 진공포장 형태로 판매하고 있었다[표2].

유통 업체명	제품명	소고기 함량	용기 크기(cm)	재질
쿠팡 프레쉬	SAVOR 호주산 와규 윗등심살 스테이크 (냉장)	400 g	23.5 x 17 x 3	용기 : PE 필름 : PE
쿠팡 프레쉬	설성목장 무항생제 인증 1등급 한우 꽃등심 구이용 (냉장)	200 g	21 x 16 x 3	용기 : PE 필름 : PE
SSG 새벽배송	(WET)한우 등심 구이용1+등급 (100g)	100 g	알 수 없음	미표기
SSG 새벽배송	[냉장] 한우 등심(구이용)1등급 300g(팩)	300 g	22 x 17 x 3	용기 : PE + PP 필름 : PE + PP
SSG 새벽배송	[냉장] 한우 등심(근간지방제거)1+등급300g(팩)	300 g	22 x 17 x 3	용기 : PE + PP 필름 : PE + PP
SSG 새벽배송	[냉장] 한우 등심(구이용)1+등급300g(팩)	300 g	22 x 16 x 3	용기 : PE + PP 필름 : PE + PP
SSG 새벽배송	[농심안심한우][냉장] 1등급 한우 꽃등심 구이용 200g	200 g	22.5 x 17 x 3	용기 : PE 필름 : 미표기
SSG 새벽배송	횡성축협한우 등심 구이용 1+등급 (100g)(팩)	100 g	23 x 18 x 3	용기 : 미표기 필름 : 미표기

[표2] 국내 새벽 배송 업체에서 판매 중인 소고기 등심 형태

소고기 등심은 경기도 고양시 일산동구 소재 정육점에서 도축한 지 24시간 이내인 것(26개월령, 육우, 거세, 2등급)으로 구매하였으며, 유통·판매 중인 현황에 따라 소고기 등심 200 g을 19147 용기(PP, 19 x 13.7 x 7 cm, 1100 mL)에 PE film으로 호기포장하였다. 신선도 가스지시계는 PE film 내면에 부착하여 적용하였다.



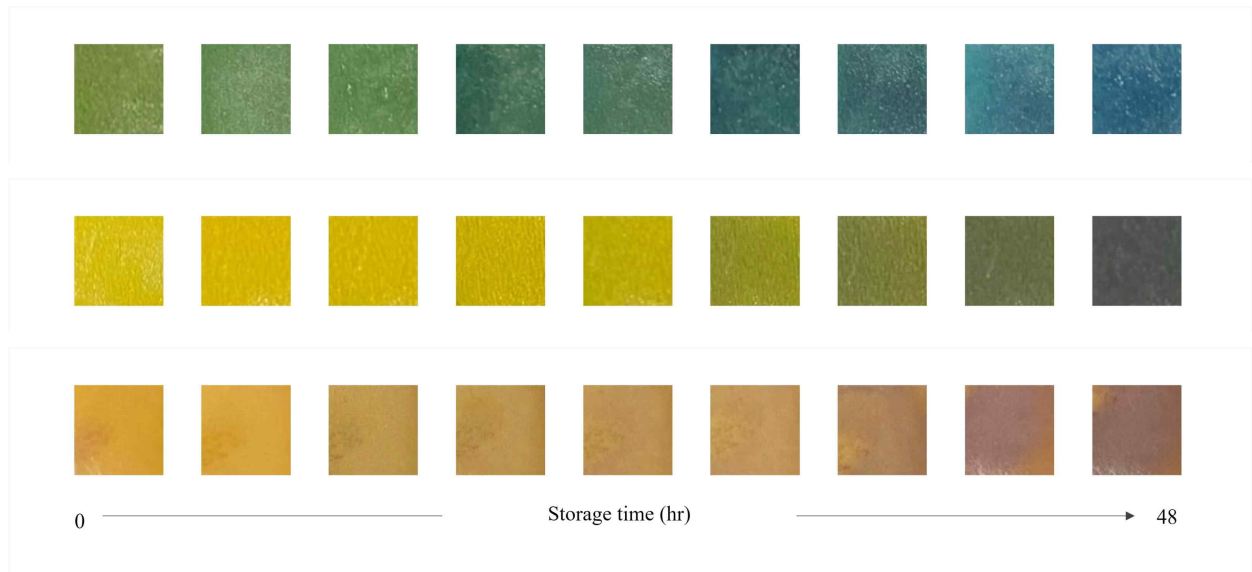
[그림13] 소고기 등심 200 g을 호기 포장하여 신선도 가스지시계를 적용한 모습

소고기 등심이 200 g이 신선도 가스지시계와 색 변화가 뚜렷하게 일어나는 지 4℃ 보관·저장 조건에서 확인하기 위해 앞서 25℃에서 가속실험을 진행하였다. 소고기 등심 200g을 25℃ 호기포장 저장 조건에서 36시간에서 부패한 사전 실험 결과를 바탕으로 신선도 가스지시계가 뚜렷한 색 변화를 나타내는지 6시간 간격으로 보관하며 관찰하였다. 관찰한 결과는 일정한 빛이 조사되는 장소에서 아이폰12로 촬영하였으며, 색도계(Cr-10 Plus, Konica Minolta, Osaka, Japan)을 사용하여 L, a, b값을 측정하였다. 6시간 간격으로 측정한 L, a, b값과 0시간째의 신선도 가스지시계와의 색차는 ΔE^0 로 표현하였고, 각 6시간 마다 L, a, b값 차이에 따른 구간별 색차는 ΔE 로 표현하였다.

$$\Delta E^0 = \sqrt{(L - L^0)^2 + (a - a^0)^2 + (b - b^0)^2}$$

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

색차가 5 이상일 경우 명백한 색 차이를 느낄 수 있다(Tatol, 2012). Trimethylamine에 뚜렷한 색 변화를 보인 신선도 가스지시계를 소고기 등심에 적용하여 동일한 색 변화가 유도되는지 검증하였다.



[그림14] 25°C에서 소고기를 저장하는 동안 변화한 신선도 가스지시계
위에서부터 Bromocresol green, Bromocresol purple, Alizarin

BCG	Storage time (hr)								
	0	6	12	18	24	30	36	42	48
L	62.4	62.1	56.5	49.7	55.8	47.9	50.2	48.9	50.5
a	-9.3	-9.2	-11.9	-11.1	-8.8	-7.3	-6	-9.3	-11.9
b	13.5	12.9	12.4	1.7	1.5	-4.1	-3.8	-8.1	-14.3
ΔE	0.00	0.68	6.24	12.70	6.52	9.80	2.66	5.57	6.91
ΔE0	0.00	0.68	6.54	17.43	13.70	22.89	21.42	25.47	30.35

BCP	Storage time (hr)								
	0	6	12	18	24	30	36	42	48
L	74.9	73.6	73.0	72.7	70.6	66.8	62.1	63.5	63.7
a	1.8	2.1	1.5	1.3	0.4	0.0	0.5	0.9	1.2
b	28.2	23.9	21.7	20.5	17.9	14.9	8.9	8.2	8.0
ΔE	0.00	4.51	2.36	1.26	3.47	4.85	7.61	1.61	0.45
ΔE0	0.00	4.51	6.77	8.02	11.25	15.72	23.19	23.04	23.09

Alizarin	Storage time (hr)								
	0	6	12	18	24	30	36	42	48
L	68.8	70	67	67.4	67.4	65.7	62.1	53.1	57
a	15.6	12.6	12.7	12.6	12.7	12.8	12.4	11.2	11.6
b	35.8	33.9	33.8	31.3	33.1	28.3	18.3	7.9	10.7
ΔE	0.00	3.75	3.00	2.53	1.80	5.09	10.64	13.81	4.82
ΔE0	0.00	3.75	3.96	5.59	4.20	8.58	19.01	32.32	28.02

[표3] 25°C에서 소고기를 저장하는 동안 변화한 신선도 가스지시계
위에서부터 Bromocresol green, Bromocresol purple, Alizarin

소고기 등심을 25°C에서 저장함에 따라 신선도 가스지시계는 뚜렷한 색 변화를 나타내었다[그림14][표 3]. 25°C 호기포장 저장조건에서는 36시간만에 부패 판정이 되었다. 세 가지 지시약을 적용한 신선도 가스지시계 모두 뚜렷한 색차($\Delta E^0 > 5$)를 나타냈으나, 그 중 Bromocresol green을 적용한 신선도 가스지시계가 36시간에서 ΔE^0 값이 21.42로 높은 색차를 가지며 12시간 이후 구간별 색차가 5를 넘어 뚜렷한 색 변화를 갖는 신선도 가스지시계임을 알 수 있다.

가속실험을 통해 Bromocresol green을 적용한 신선도 가스지시계의 색 변화가 가장 뚜렷한 것을 확인하였다. 실제 소고기가 저장·보관되는 조건에 맞추어 4°C에서 저장·보관하며 신선도 가스지시계의 색 변화를 확인하였다.

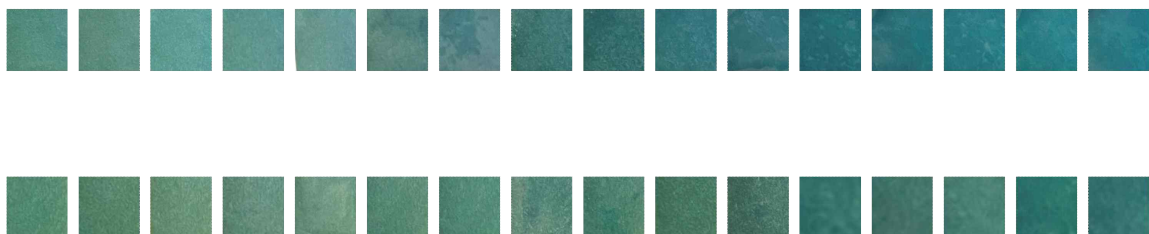
(Diamond, 2002)에 따르면 cellulose acetate에 고정된 지시약은 gas sensor가 휘발성 염기질소와 반응함에 따라 양성자화 된 지시약이 탈양성자화 된 색으로 변화한다. Cellulose acetate가 acetone에 녹음에 따라 acetyl group이 떨어져나가 acetic acid를 형성한다. 이는 gas sensor 제작 시 polymer solution의 pH를 떨어트려 지시약을 양성자화 상태로 존재하게 한다.

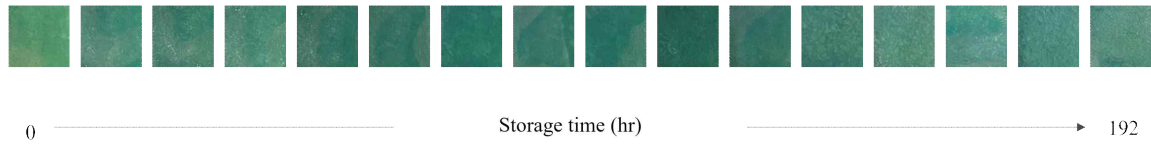
cellulose acetate가 녹아 있는 polymer solution에 침지할 때 침지하는 시간에 따라 생성되는 membrane의 특성이 달라진다는 사전 연구결과가 있다(Purkait, 2009) 따라서 Filter paper를 polymer solution에 용해된 cellulose acetate가 Filter paper에 응집되는 시간 또한 Gas sensor 제작 시 고려해야 할 요소임을 알 수 있다.

gas sensor 제작 시 Bromocresol green의 양, Cellulose acetate의 양, Filter paper를 polymer solution에 침지하는 시간을 조절하여 제작한 신선도 가스지시계를 소고기 등심 4°C 호기포장 저장 조건에 적용하여 최적의 신선도 가스지시계 제작 방법을 탐색하였다.

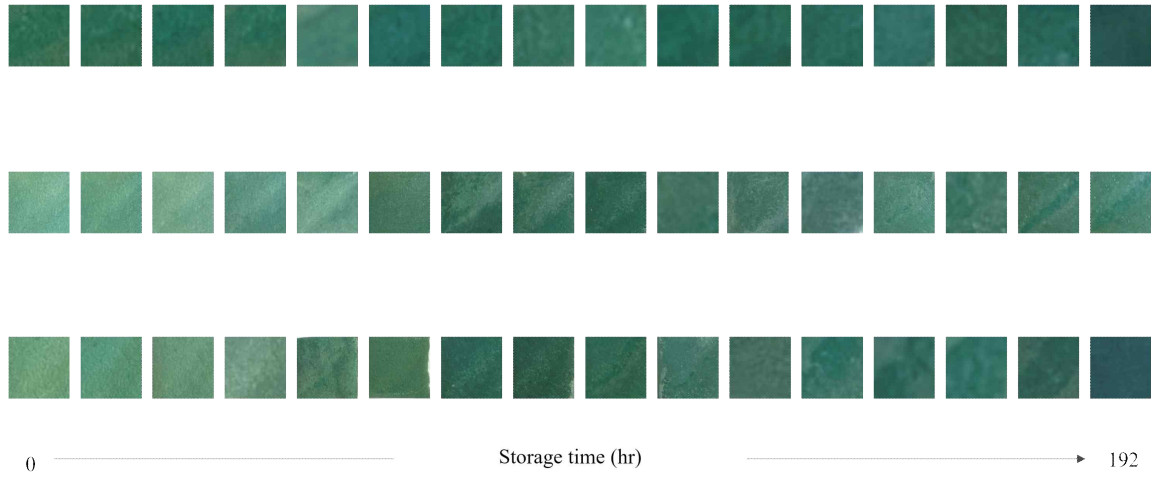
Cellulose acetate (g)	Dipping time					
	10 sec			10 min		
	Bromocresol green (g)			Bromocresol green (g)		
	0.2	0.25	0.3	0.2	0.25	0.3
0.6	G-0.6-0.2-S	G-0.6-0.25-S	G-0.6-0.3-S	G-0.6-0.2-M	G-0.6-0.25-M	G-0.6-0.3-M
0.7	G-0.7-0.2-S	G-0.7-0.25-S	G-0.7-0.3-S	G-0.7-0.2-M	G-0.7-0.25-M	G-0.7-0.3-M
0.8	G-0.8-0.2-S	G-0.8-0.25-S	G-0.8-0.3-S	G-0.8-0.2-M	G-0.8-0.25-M	G-0.8-0.3-M

[표4] 조건을 달리하여 제작한 신선도 가스지시계 명명법

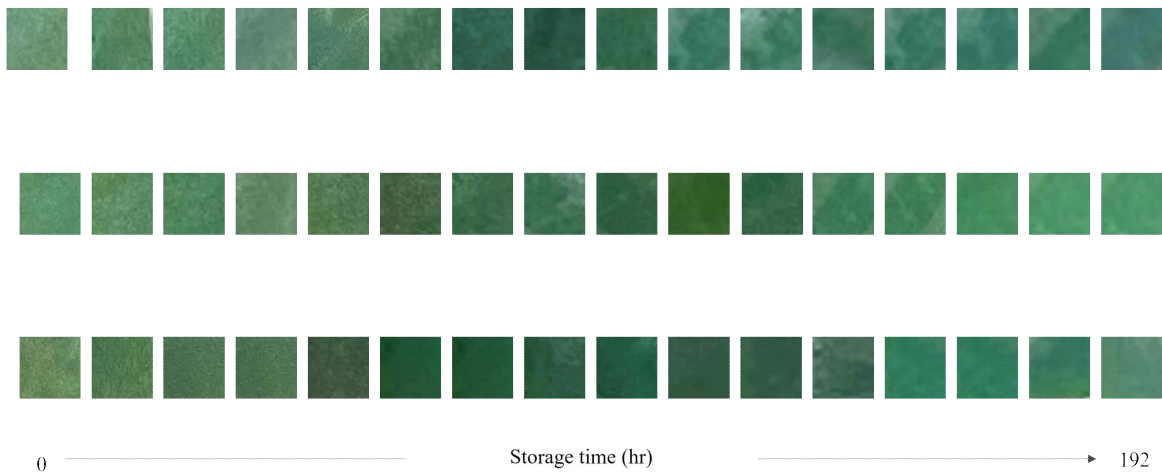




[그림15] 위에서부터 G-0.6-0.2-S, G-0.7-0.2-S, G-0.8-0.2-S



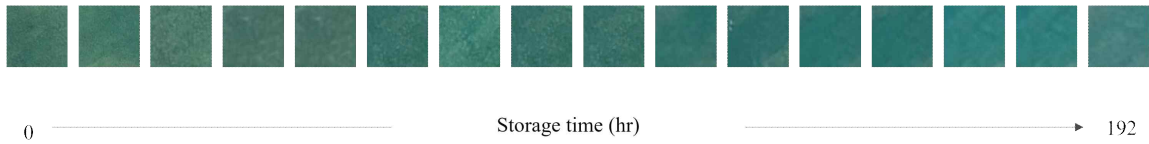
[그림16] 위에서부터 G-0.6-0.25-S, G-0.7-0.25-S, G-0.8-0.25-S



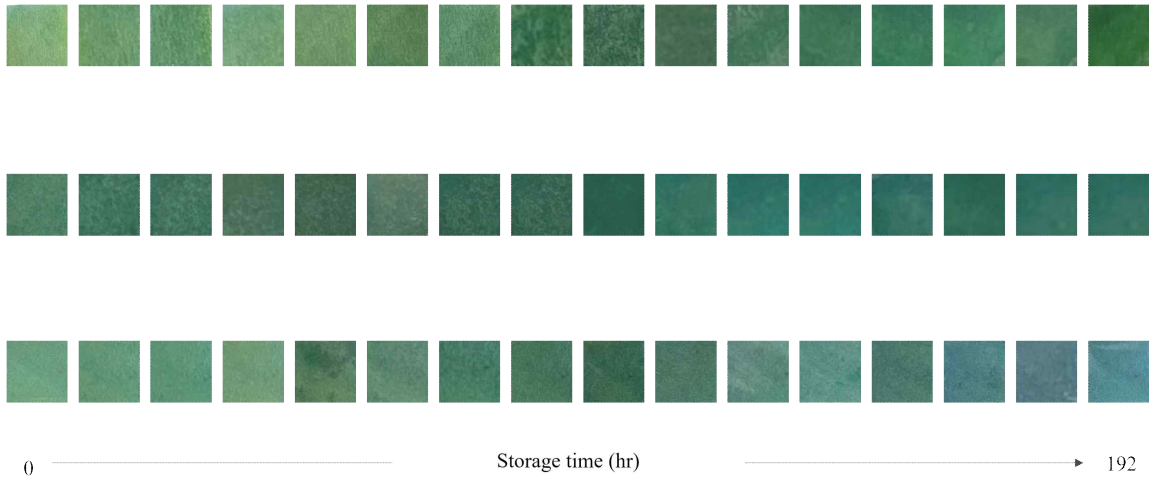
[그림17] 위에서부터 G-0.6-0.3-S, G-0.7-0.3-S, G-0.8-0.3-S

Polymer solution에 10초 침지하여 제작한 신선도 가스지시계의 경우 소고기에 적용하기 시작한 0시간 부터 지시약이 초록빛과 푸른 빛을 띠고 있어 소고기 등심의 부패 시점으로 판단된 192시간과 큰 색차를 갖지 않는다.

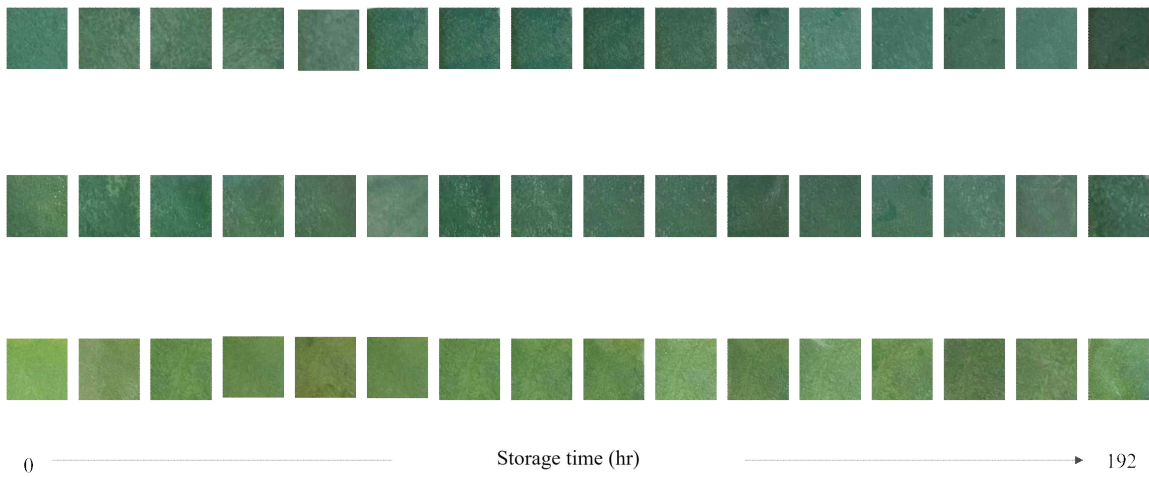




[그림18] 위에서부터 G-0.6-0.2-M, G-0.7-0.2-M, G-0.8-0.2-M



[그림19] 위에서부터 G-0.6-0.25-M, G-0.7-0.25-M, G-0.8-0.25-M



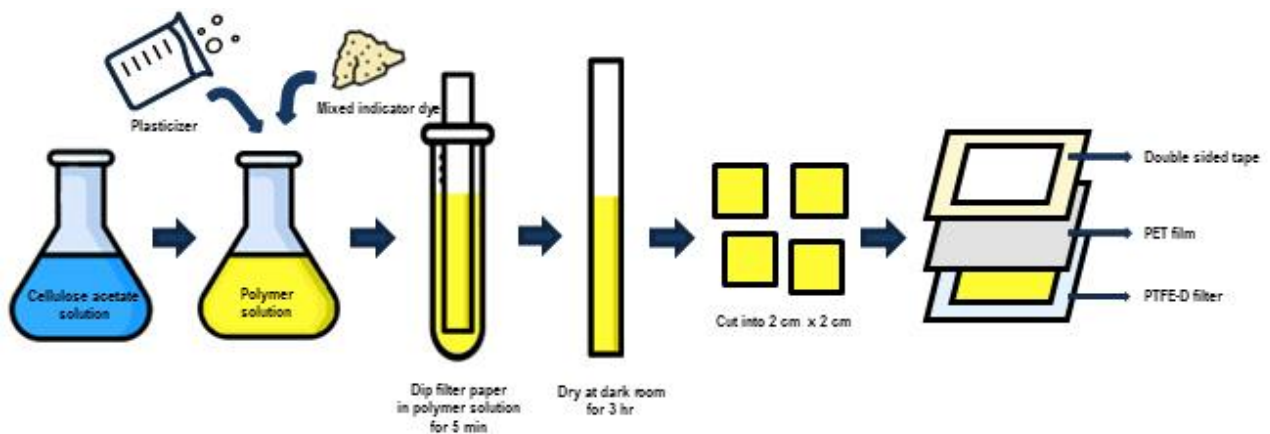
[그림20] 위에서부터 G-0.6-0.3-M, G-0.7-0.3-M, G-0.8-0.3-M

소고기 등심 200 g 4°C 호기포장 저장조건에서 신선도 가스지시계를 적용 후 색 변화를 확인한 결과 G-0.8-0.25-M이 가장 뚜렷한 색 변화(연두색 ->하늘색)을 띠어 현장 적용에 사용할 신선도 가스지시계로 채택하였다.

□ 품질 지표를 반영한 신선도 가스 지시계 개발

■ pH 지시약 함량 조절을 통한 신선도 가스 지시계 제작

신선도 가스 지시계 기질로 사용되는 Cellulose acetate를 Acetone에 용해시켜 5% solution을 제작한다. 이후 가스 센서 제작을 위해 선정된 Bromocresol green (BCG)와 Bromocresol purple (BCP)을 0:1, 1:2, 1:1, 2:1, 1:0의 비율로 조합하여 지시약 mixture을 제작하였다. Cellulose acetate/Acetone 용액에 지시약 mixture을 첨가한 뒤, Strip 형태의 Filter paper를 10분간 침지하였다. 이후 3시간 암실에서 건조한 Filter paper strip을 2 X 2 cm 형태로 절단하여 Gas sensor를 제작한다. 제작한 Gas sensor를 PTFE-D filter와 PET Film으로 라미네이팅하여 합지 후, 양면테이프로 접착력을 부여하였다.



[그림 1. 신선도 가스 지시계 제작 방법]

제작한 신선도 가스 지시계를 휘발성 염기질소 중 하나인 Trimethylamine (TMA)의 농도별로 노출시켜 색 변화를 확인하였다. BCG의 비율이 높은 신선도 가스 지시계의 경우 TMA에 노출되지 않은 경우에도 초록색을 띠고 있었는데, 이는 BCG가 비교적 낮은 변색 pH 범위를 가지고 있기 때문에 지시계 제조 과정 중 건조 시 공기 중의 수분이 BCG를 basic한 form으로 변화시켜 일어난 현상으로 생각된다.

신선도 가스 지시계가 소고기 품질변화와 함께 뚜렷한 색 변화를 나타내기 위해서는 시작점과 종말점의 색차이가 뚜렷하여야 하므로 시작점의 색을 acidic한 형태를 유지할 수 있도록 BCG에 비해 pKa 값이 높은 BCP를 첨가하여 초기의 색을 노란색으로 유지할 수 있도록 하였다.

지시약 비율을 다르게 제조한 각각의 신선도 가스 지시계를 TMA 표준용액 0, 10, 20, 30, 40, 50 ppm 을 노출시켜 색상 변화를 확인하고 색도계를 이용하여 색차(ΔE)를 계산하였다. 이 중 색차 변화가 가장 뚜렷한 신선도 가스 지시계를 선정하였다.

BCP만 사용한 신선도 가스 지시계의 경우 TMA의 농도가 높아짐에도 색 변화(ΔE)가 12 이내로 색 변화를 인지하기 어려워 실제 적용에는 부적절하였다. BCG와 BCP의 비율이 1:2, 1:1인 신선도 가스 지시계의 경우 초기 노란색을 유지하며 색 변화(ΔE)가 12이상을 나타내어 이후 가소제를 적용하였다.

Ratio of BCG to BCP 1 : 0						
TMA (ppm)	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
L	39.9	36.3	29.9	29.8	33.3	37.7
a	-25.9	-25.6	-26.8	-28.1	-22.8	-20.1
b	22.0	19.0	18.3	19.8	7.8	-2.4
△E	0.0	4.7	10.7	10.6	16.0	25.2

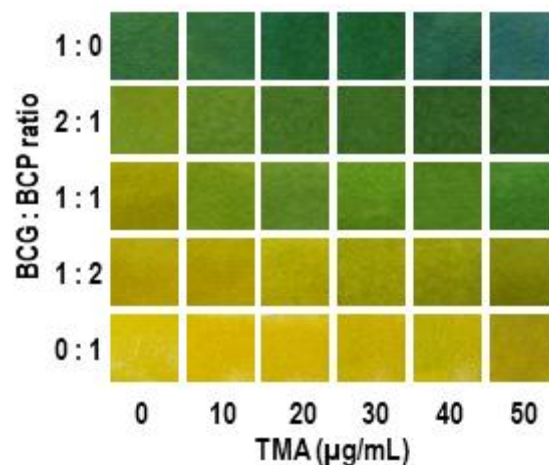
Ratio of BCG to BCP 2 : 1						
TMA (ppm)	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
L	55.1	50.6	41.3	37.7	33.5	31.8
a	-20.3	-23.9	-25.4	-24.7	-22.9	-22.7
b	50.8	42.2	35.4	31.0	26.7	25.3
△E	0.0	10.4	21.3	26.7	32.5	34.6

Ratio of BCG to BCP 1 : 1						
TMA (ppm)	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
L	58.5	52.3	48.5	47.2	46.2	41.1
a	-8.8	-21.5	-26.4	-26.5	-26.8	-30.3
b	61.0	50.5	44.1	43.1	42.0	36.3
△E	0.0	17.7	26.4	27.7	29.0	37.1

Ratio of BCG to BCP 1 : 2						
TMA (ppm)	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
L	62.6	60.9	65.1	60.2	62.2	62.7
a	-2.5	-2.2	-8.2	-9.3	-9.6	-9.8
b	64.3	63.6	64.9	62.1	57.1	53.2
△E	0.0	1.8	6.2	7.5	10.1	13.3

Ratio of BCG to BCP 0 : 1						
TMA (ppm)	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
L	71.1	70.3	69.1	68.6	65.2	64.2
a	-3.8	3.1	1.5	-0.6	-5.6	-3.0
b	69.8	66.6	65.4	63.2	62.8	62.4
△E	0.0	7.6	7.2	7.7	9.3	10.1

[표 1. BCG, BCP 함량에 따른 신선도 가스 지시계 색 변화]

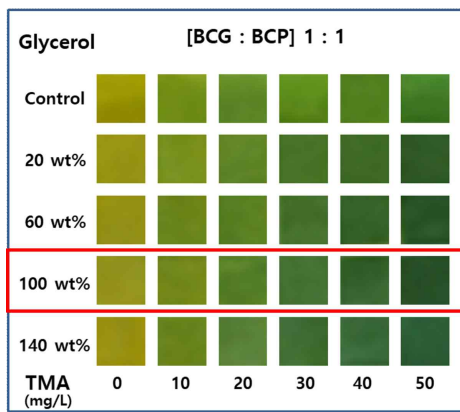


[그림 2. BCG, BCP 함량에 따른 신선도 가스 지시계 색 변화]

■ 가소제 함량 적용을 통한 신선도 가스 지시계 가시성 증가

Glycerol, Sorbitol, Glucose, Polyethylene glycol와 같은 물질들은 신선도 가스 지시계에 첨가되어 가소제로 사용된다. 가소제는 신선도 가스 지시계 제작시 pore를 형성하여 신선도 가스 지시계의 색 변화 속도 조절에 관여한다. 문헌 탐색 결과 cellulose acetate를 대상으로 사용하는 가소제의 경우 glycerol, sorbitol, glucose, polyethylene glycol 200 (PEG 200), polyethylene glycol 400 (PEG 400)이 있었으나, acetone을 용매로 하는 신선도 가스 지시계 특성 상 sorbitol과 glucose는 acetone에 용해되지 않아 신선도 가스 지시계 적용에서 제외하였다. 앞서 선정된 BCG와 BCP의 비율이 1:1, 1:2인 신선도 가스 지시계에 가소제를 적용하여 휘발성 염기질소인 TMA와의 반응시 색 변화를 색차계로 평가하였다.

▶ Glycerol 함량에 따른 지시계 색 변화 확인



Glycerol Contents (%)	Trimethylamine (µg/mL)					
	0	10	20	30	40	50
	L value					
Control	71.23 ± 0.04 ^a	67 ± 0 ^a	62.76 ± 0.04 ^a	59.43 ± 0.04 ^a	59.2 ± 0.08 ^a	56.6 ± 0 ^a
20	70.6 ± 0 ^a	66.3 ± 0 ^a	62.43 ± 0.04 ^a	58.8 ± 0 ^a	57.13 ± 0.04 ^b	55.9 ± 0 ^a
60	69.9 ± 0 ^a	64.36 ± 0.04 ^a	61.33 ± 0.04 ^a	57.8 ± 0 ^a	55.4 ± 0 ^a	53.2 ± 0 ^a
100	70.02 ± 0.04 ^a	65.73 ± 0.04 ^a	61.4 ± 0 ^a	58.4 ± 0 ^a	56.03 ± 0.04 ^a	53.33 ± 0.04 ^a
140	69.22 ± 0.09 ^a	63.6 ± 0 ^a	58.23 ± 0.04 ^a	55.7 ± 0 ^a	54.33 ± 0.04 ^a	54.6 ± 0 ^a

Glycerol Contents (%)	Trimethylamine (µg/mL)					
	0	10	20	30	40	50
	a value					
Control	1.53 ± 0.04 ^a	-4.5 ± 0.08 ^a	-7.16 ± 0.09 ^a	-8.9 ± 0.08 ^a	-9.6 ± 0.14 ^a	-10 ± 0.08 ^a
20	1.53 ± 0.04 ^a	-4.5 ± 0 ^a	-7.2 ± 0 ^a	-9.1 ± 0 ^a	-9.9 ± 0 ^a	-10.4 ± 0 ^a
60	1.76 ± 0.09 ^b	-4.76 ± 0.04 ^a	-7.33 ± 0.04 ^a	-10.2 ± 0 ^a	-10.2 ± 0 ^a	-10.6 ± 0 ^a
100	1.42 ± 0.05 ^a	-3.53 ± 0.04 ^a	-8.5 ± 0 ^a	-10.7 ± 0 ^a	-10.9 ± 0 ^a	-11.15 ± 0.05 ^a
140	1.12 ± 0.04 ^a	-5.43 ± 0.04 ^a	-8.2 ± 0 ^a	-10.6 ± 0 ^a	-10.16 ± 0.04 ^a	-11.46 ± 0.04 ^a

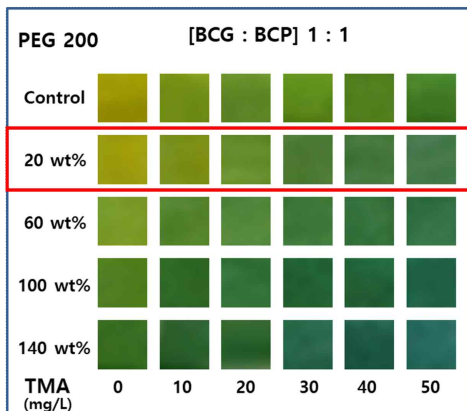
Glycerol Contents (%)	Trimethylamine (µg/mL)					
	0	10	20	30	40	50
	b value					
Control	34.8 ± 0.14 ^a	28.1 ± 0.08 ^b	24.1 ± 0.08 ^b	18.03 ± 0.12 ^c	16.2 ± 0.08 ^b	11.5 ± 0.08 ^b
20	34.76 ± 0.09 ^a	22.2 ± 0 ^a	22.2 ± 0 ^a	16.4 ± 0 ^a	14.2 ± 0 ^a	10.8 ± 0 ^a
60	34.26 ± 0.3 ^a	20.7 ± 0 ^a	20.7 ± 0 ^a	12.4 ± 0 ^a	10.4 ± 0 ^a	7 ± 0 ^a
100	34.83 ± 0.41 ^a	17.83 ± 0.04 ^a	17.83 ± 0.04 ^a	11.4 ± 0 ^a	8.8 ± 0 ^a	5.42 ± 0.04 ^a
140	33.7 ± 0.08 ^b	17.9 ± 0 ^a	17.9 ± 0 ^a	10.3 ± 0 ^a	7.26 ± 0.04 ^a	4.16 ± 0.04 ^a

Glycerol Contents (%)	Trimethylamine (µg/mL)					
	0	10	20	30	40	50
	Delta E					
Control	0	9.95 ± 0.13 ^a	16.17 ± 0.11 ^a	23 ± 0.23 ^a	24.79 ± 0.07 ^a	29.83 ± 0.18 ^a
20	0	14.58 ± 0.07 ^b	17.34 ± 0.04 ^a	24.27 ± 0.06 ^b	27.1 ± 0.08 ^b	30.53 ± 0.06 ^a
60	0	16.03 ± 0.29 ^b	18.44 ± 0.27 ^b	27.7 ± 0.28 ^b	30.37 ± 0.28 ^b	34.27 ± 0.28 ^b
100	0	18.21 ± 0.33 ^d	21.49 ± 0.3 ^d	28.82 ± 0.34 ^d	32.01 ± 0.35 ^d	36.07 ± 0.34 ^d
140	0	18 ± 0.06 ^c	21.38 ± 0.08 ^b	29.45 ± 0.07 ^c	32.36 ± 0.09 ^c	35.27 ± 0.06 ^c

[그림 2. Glycerol 함량에 따른 신선도 가스 지시계 색 변화]

채택한 최적 지시약 조합에 첨가제로 Glycerol을 첨가하여 함량에 따른 지시계 색 변화를 관찰하였다. glycerol 100 wt%에서 가장 선명한 색 변화를 보였으며 BCG와 BCP의 비율이 1:1일 때 적용 전보다 L 값 14%, a 값 14%, b 값 25%가 증가한 것을 확인하였다.

▶ PEG 200 함량에 따른 지시계 색 변화 확인



PEG 200 Contents (%)	Trimethylamine (µg/mL)					
	0	10	20	30	40	50
	L value					
Control	71.23 ± 0.04 ^a	67 ± 0 ^a	62.76 ± 0.04 ^a	59.43 ± 0.04 ^a	59.2 ± 0.08 ^a	56.6 ± 0 ^a
20	71.46 ± 0.16 ^b	66.93 ± 0.04 ^a	62.56 ± 0.04 ^b	57.83 ± 0.09 ^b	58.26 ± 0.04 ^b	57.53 ± 0.04 ^b
60	69.2 ± 0.08 ^b	63.7 ± 0 ^a	62.4 ± 0 ^a	57.46 ± 0.04 ^a	57.2 ± 0 ^a	57.1 ± 0 ^a
100	61.43 ± 0.04 ^a	58.2 ± 0 ^a	57.3 ± 0 ^a	54.5 ± 0 ^a	55.03 ± 0.04 ^a	54.3 ± 0 ^a
140	57.33 ± 0.22 ^a	56.1 ± 0 ^a	55.63 ± 0.04 ^a	54.7 ± 0 ^a	53.73 ± 0.04 ^a	55 ± 0 ^a

PEG 200 Contents (%)	Trimethylamine (µg/mL)					
	0	10	20	30	40	50
	a value					
Control	1.53 ± 0.04 ^a	-4.5 ± 0.08 ^a	-7.16 ± 0.09 ^a	-8.9 ± 0.08 ^a	-9.6 ± 0.14 ^a	-10 ± 0.08 ^a
20	1.3 ± 0.08 ^b	-4.73 ± 0.09 ^b	-10.3 ± 0 ^b	-12.23 ± 0.04 ^b	-12.4 ± 0 ^b	-12.96 ± 0.04 ^b
60	-8.26 ± 0.04 ^a	-12.7 ± 0 ^a	-14.06 ± 0.04 ^a	-15.3 ± 0 ^a	-14.93 ± 0.04 ^a	-15.2 ± 0 ^a
100	-12.7 ± 0.14 ^a	-15.83 ± 0.04 ^a	-16.86 ± 0.04 ^a	-16.3 ± 0 ^a	-15.83 ± 0.04 ^a	-15.73 ± 0.04 ^a
140	-14.06 ± 0.04 ^a	-15.23 ± 0.04 ^a	-16.66 ± 0.04 ^a	-17 ± 0 ^a	-15.8 ± 0 ^a	-16.73 ± 0.04 ^a

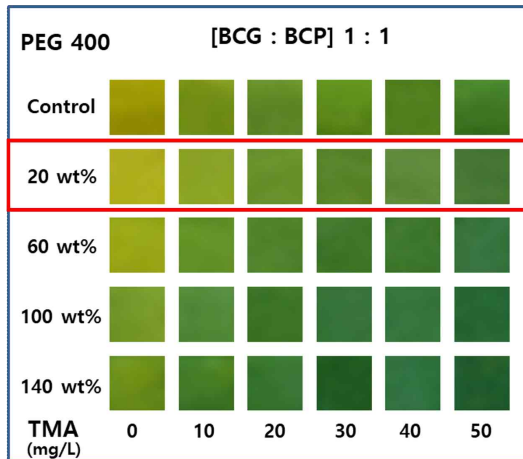
PEG 200 Contents (%)	Trimethylamine (µg/mL)					
	0	10	20	30	40	50
	b value					
Control	34.8 ± 0.14 ^a	28.1 ± 0.08 ^b	24.1 ± 0.08 ^b	18.03 ± 0.12 ^c	16.2 ± 0.08 ^b	11.5 ± 0.08 ^b
20	39.16 ± 0.26 ^b	30.43 ± 0.04 ^b	21.56 ± 0.09 ^b	15.23 ± 0.04 ^b	10.5 ± 0 ^a	7.4 ± 0 ^a
60	27.6 ± 0.16 ^a	18.7 ± 0 ^a	14.73 ± 0.04 ^a	11.56 ± 0.04 ^a	8.7 ± 0.08 ^a	5.2 ± 0 ^a
100	22.26 ± 0.37 ^d	13.4 ± 0.14 ^a	9.13 ± 0.04 ^a	5.6 ± 0.08 ^a	4.36 ± 0.09 ^a	1.26 ± 0.09 ^a
140	14.2 ± 0 ^a	10.4 ± 0.14 ^a	6.9 ± 0 ^a	2.3 ± 0 ^a	0.93 ± 0.04 ^a	-1.03 ± 0.09 ^a

PEG 200 Contents (%)	Trimethylamine (µg/mL)					
	0	10	20	30	40	50
	Delta E					
Control	0	9.95 ± 0.13 ^a	16.17 ± 0.11 ^a	23 ± 0.23 ^a	24.79 ± 0.07 ^a	29.83 ± 0.18 ^a
20	0	11.54 ± 0.18 ^b	22.88 ± 0.16 ^b	30.68 ± 0.09 ^b	34.4 ± 0.12 ^b	37.5 ± 0.14 ^b
60	0	11.35 ± 0.07 ^b	15.66 ± 0.03 ^b	21.07 ± 0.08 ^b	23.35 ± 0.11 ^b	26.38 ± 0.09 ^b
100	0	9.94 ± 0.28 ^b	14.38 ± 0.33 ^b	18.4 ± 0.32 ^b	19.26 ± 0.29 ^b	22.37 ± 0.3 ^b
140	0	4.16 ± 0.08 ^d	7.93 ± 0.04 ^d	12.53 ± 0.04 ^d	13.85 ± 0.06 ^d	15.63 ± 0.07 ^d

[그림 3. PEG 200 함량에 따른 신선도 가스 지시계 색 변화]

채택한 최적 지시약 조합에 첨가제로 PEG 200을 첨가하여 함량에 따른 지시계 색 변화를 관찰하였다. PEG 200 20 wt%에서 가장 선명한 색 변화를 보였으며 BCG와 BCP의 비율이 1:1일 때 적용 전보다 a 값 26%, b 값 38%가 증가한 것을 확인하였다.

▶ PEG 400 함량에 따른 지시계 색 변화 확인



PEG 400 Contents (%)	Trimethylamine (µg/mL)					
	0	10	20	30	40	50
	L value					
Control	71.23 ± 0.04 ^a	67 ± 0 ^a	62.76 ± 0.04 ^a	59.43 ± 0.04 ^a	59.2 ± 0.08 ^a	56.6 ± 0 ^a
20	74.9 ± 0.08 ^b	68.6 ± 0 ^b	64.66 ± 0.04 ^b	61.9 ± 0 ^b	62.4 ± 0 ^b	59.9 ± 0 ^b
60	71.96 ± 0.46 ^c	64.4 ± 0 ^c	62.6 ± 0 ^c	59.1 ± 0 ^c	58.43 ± 0.04 ^c	56.36 ± 0.04 ^c
100	67.03 ± 0.04 ^d	61.43 ± 0.04 ^d	59.6 ± 0 ^d	58 ± 0 ^d	58.8 ± 0 ^d	56.06 ± 0.04 ^d
140	64.3 ± 0.21 ^e	60.3 ± 0 ^e	57.06 ± 0.12 ^e	54.86 ± 0.04 ^e	56.53 ± 0.04 ^e	53.4 ± 0.14 ^e
	a value					
Control	1.53 ± 0.04 ^a	-4.5 ± 0.08 ^b	-7.16 ± 0.09 ^c	-8.9 ± 0.08 ^c	-9.6 ± 0.14 ^d	-10 ± 0.08 ^d
20	1.83 ± 0.04 ^b	-5.5 ± 0.08 ^b	-9.83 ± 0.04 ^b	-10.9 ± 0 ^b	-12.06 ± 0.04 ^b	-12.9 ± 0 ^b
60	-4.43 ± 0.09 ^c	-11.7 ± 0 ^c	-13.23 ± 0.04 ^c	-14.5 ± 0 ^c	-14.7 ± 0 ^c	-15.7 ± 0 ^c
100	-9.8 ± 0 ^d	-14.5 ± 0 ^d	-15 ± 0 ^d	-16.2 ± 0 ^d	-16.7 ± 0 ^d	-16.9 ± 0 ^d
140	-9.73 ± 0.12 ^d	-14.66 ± 0.04 ^d	-15.86 ± 0.04 ^d	-15.9 ± 0 ^d	-17.36 ± 0.04 ^d	-16.75 ± 0.09 ^d
	b value					
Control	34.8 ± 0.14 ^a	28.1 ± 0.08 ^b	24.1 ± 0.08 ^b	18.03 ± 0.12 ^a	16.2 ± 0.08 ^b	11.5 ± 0.08 ^b
20	40 ± 0.24 ^b	30.03 ± 0.04 ^b	24.03 ± 0.04 ^b	19.9 ± 0 ^b	16.9 ± 0 ^b	12 ± 0.08 ^b
60	33.5 ± 0.86 ^c	22.1 ± 0 ^c	18.73 ± 0.04 ^c	15 ± 0 ^c	14.03 ± 0.04 ^c	10.13 ± 0.04 ^c
100	27.43 ± 0.04 ^d	17.43 ± 0.04 ^d	15.83 ± 0.04 ^d	10.7 ± 0 ^d	9.9 ± 0 ^d	7.4 ± 0 ^d
140	28.33 ± 0.12 ^d	16.93 ± 0.04 ^d	46.47 ± 64.35 ^e	10.23 ± 0.04 ^d	7.63 ± 0.04 ^d	6.36 ± 0.09 ^d
	Delta E					
Control	0	9.95 ± 0.13 ^a	16.17 ± 0.11 ^a	23 ± 0.23 ^a	24.79 ± 0.07 ^a	29.83 ± 0.18 ^a
20	0	13.88 ± 0.24 ^b	22.26 ± 0.17 ^b	27.1 ± 0.2 ^b	29.71 ± 0.21 ^b	35.01 ± 0.19 ^b
60	0	15.49 ± 0.83 ^c	19.57 ± 0.83 ^c	24.67 ± 0.85 ^c	25.83 ± 0.86 ^c	30.27 ± 0.9 ^c
100	0	12.38 ± 0.03 ^d	14.71 ± 0.02 ^d	20.05 ± 0.05 ^d	20.55 ± 0.05 ^d	23.91 ± 0.05 ^d
140	0	13.05 ± 0.18 ^d	41.46 ± 49.06 ^e	21.32 ± 0.2 ^d	23.39 ± 0.17 ^d	25.5 ± 0.17 ^d

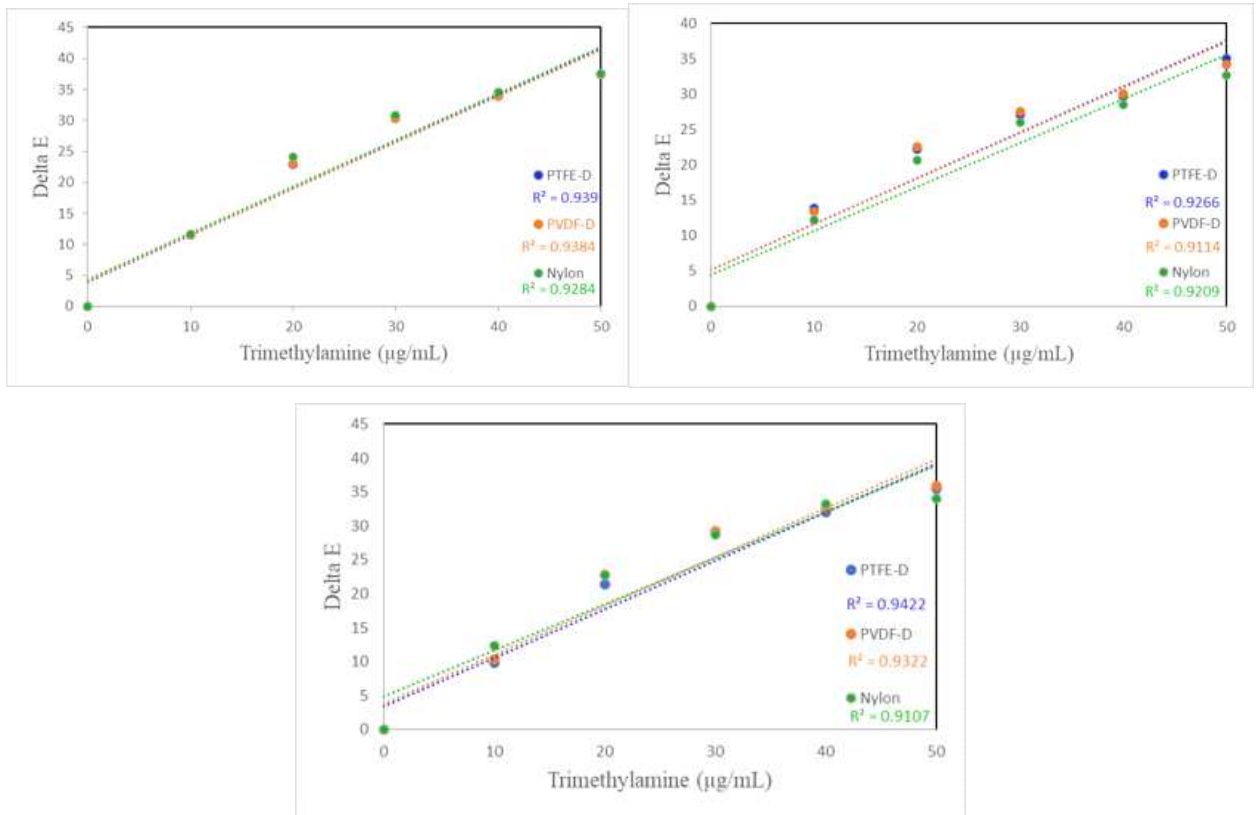
[그림 4. PEG 400 함량에 따른 신선도 가스 지시계 색 변화]

채택한 최적 지시약 조합에 첨가제로 PEG 400을 첨가하여 함량에 따른 지시계 색 변화를 관찰하였다. PEG 400 20 wt%에서 가장 선명한 색 변화를 보였으며 BCG와 BCP의 비율이 1:1일 때 적용 전보다 a 값 27%, b 값 20%가 증가한 것을 확인하였다.

	TMA concentration (ppm)					
	0	10	20	30	40	50
GP11_Gly_20	0	13.87±0.16	21.63±0.09	21.63±0.27	32.36±0.18	34.53±0.65
GP11_Gly_60	0	15.89±1.49	21.43±0.63	34.61±0.94	39.61±0.74	39.61±0.34
GP11_Gly_100	0	12.17±0.51	25.31±0.05	35.00±0.63	39.58±1.21	47.80±0.18
GP11_Gly_140	0	15.99±1.77	27.96±1.20	36.56±0.65	41.38±0.73	45.96±2.23
GP11_PEG200_20	0	13.97±1.19	26.60±1.17	38.15±0.80	42.80±0.89	45.70±2.48
GP11_PEG200_60	0	17.73±0.28	22.39±0.29	30.18±0.07	30.18±0.21	39.58±0.04
GP11_PEG200_100	0	16.79±0.66	18.96±0.54	25.53±0.57	29.00±0.73	35.21±0.36
GP11_PEG200_140	0	9.84±0.18	9.33±0.41	23.29±0.20	26.48±0.25	40.97±0.48
GP11_PEG400_20	0	14.11±0.74	26.91±0.46	33.01±0.63	35.72±0.79	39.60±1.26
GP11_PEG400_60	0	19.28±0.35	27.60±0.46	35.79±0.44	36.79±0.12	44.18±1.43
GP11_PEG400_100	0	17.69±1.00	21.07±1.62	28.95±0.20	31.55±0.48	35.77±0.14
GP11_PEG400_140	0	15.74±0.78	26.64±0.20	29.39±0.29	32.36±0.51	38.12±0.44
GP12_Gly_20	0	1.40±0.79	5.24±0.44	9.46±0.90	11.18±0.66	18.86±0.21
GP12_Gly_60	0	1.66±0.37	8.81±0.63	16.68±1.23	20.48±0.76	26.19±0.73
GP12_Gly_100	0	7.68±0.37	16.45±0.48	18.57±2.44	27.27±0.28	33.03±0.86
GP12_Gly_140	0	5.34±1.75	10.42±0.28	16.34±0.04	16.34±0.58	31.30±0.61
GP12_PEG200_20	0	5.23±0.22	5.27±1.59	8.92±0.99	14.03±0.86	18.88±0.86
GP12_PEG200_60	0	9.50±0.09	13.90±0.57	14.96±0.29	13.98±0.41	19.82±0.75
GP12_PEG200_100	0	14.92±0.32	16.05±0.72	16.05±0.27	18.93±1.32	18.43±0.18
GP12_PEG200_140	0	3.15±0.46	2.92±0.30	8.67±0.51	10.19±0.44	10.19±1.61
GP12_PEG400_20	0	11.12±0.04	15.76±0.45	19.23±0.33	21.55±0.30	31.30±0.23
GP12_PEG400_60	0	11.81±0.24	14.27±0.18	19.06±1.01	24.15±0.01	26.62±0.05
GP12_PEG400_100	0	4.39±0.62	2.98±0.05	5.84±0.47	8.37±2.38	17.02±1.07
GP12_PEG400_140	0	4.31±0.27	10.64±0.45	12.15±0.21	14.15±1.47	20.74±0.50

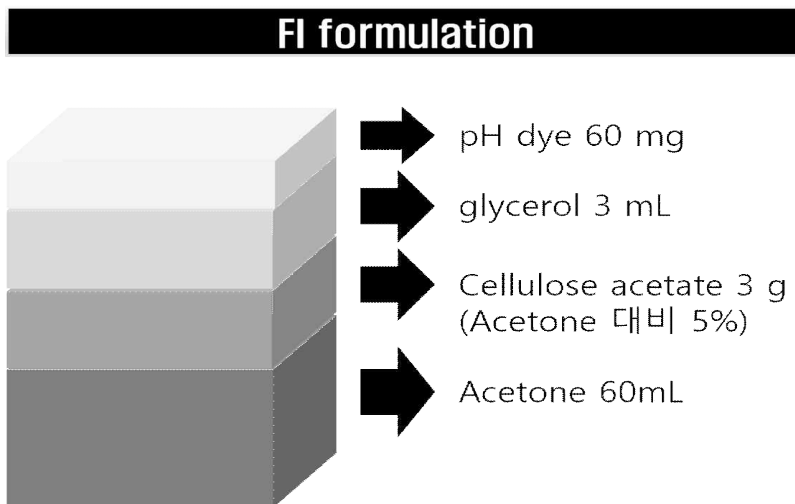
[표 2. Glycerol, PEG 200, PEG 400 첨가에 따른 신선도 가스 지시계 색차(ΔE) 변화]

▶ 최적 첨가제 함량 및 필름 선정



[그림 5. 각 첨가제 적용 시 휘발성 염기질소 농도별 델타 E값 변화]

휘발성 염기질소와 농도의존적으로 변화하는 지시계를 선정하기 위하여 R² 값이 가장 큰 첨가제를 선정하였다. Glycerol 100 wt%에서 R² 값 0.9442로 가장 높은 상관성을 나타냈기 때문에 glycerol 100%로 첨가제의 함량을 최적화하였다.



[그림 6. 최종 선정한 FI 첨가물 함량]

Glycerol, PEG 200, PEG 400을 cellulose acetate 대비 중량으로 첨가하여 신선도 가스 지시계에 적용한 결과 모든 경우에서 가소제의 함량이 증가할수록 TMA와 반응하였을 때 control 대비 basic form을 띠는 것을 알 수 있다. 그러나 PEG 200, PEG 400을 적용한 신선도 가스 지시계의 경우 종말점뿐만 아니라 시작점 또한 basic form으로 변하여 TMA와 반응하였을 때 색 변화가 미미하였다. 이와 다르게, Glycerol을

적용한 신선도 가스 지시계의 경우 시작점 acid form을 유지한 채 종말점의 색 변화가 증가하였다. Glycerol을 적용한 신선도 가스 지시계 중 cellulose acetate 중량 대비 100%의 glycerol을 첨가한 신선도 가스 지시계에서 색차가 가장 크게 나타났다. BCG와 BCP의 비율이 1:1, 1:2인 신선도 가스 지시계 중 Glycerol의 함량이 100%인 신선도 가스 지시계를 최종 신선도 가스 지시계로 선정하였다.

신선도 가스 지시계에 적용하는 가소제의 종류 및 함량 변화에 따라 신선도 지시계의 색 변화 속도를 조절할 수 있음을 확인하였다. 위의 결과를 바탕으로 축산물의 종류 및 부위에 따른 품질 변화 및 부패 속도를 측정하여 가소제 함량을 조절할 경우 신선도 가스 지시계 색 변화 속도를 조절할 수 있을 것으로 판단한다.

■ 소고기 저장간 품질지표 변화 확인

신선도 가스 지시계 적용에 있어 소고기의 품질 변화를 알아보기 위해 소고기 저장 간 품질 변화를 측정하였다. 소고기의 신선도를 판정하는 방법으로는 관능적인 평가와 식품공전법이 있다. 관능적인 평가는 평가자의 개인적인 주관 및 판단이 반영되어 일정하지 않은 판정 결과를 나타낼 수 있다. 이에 따라 식품의약품안전처가 제공하는 식품공전에서는 부패육 판정기준 시험법을 마련하고 있다. 식품공전 - 제 8. 일반시험법 - 5.2.2 이화학적 시험법에 따르면 부패육 판정기준은 다음과 같다.

시험 항목	기준
pH	6.2 ~ 6.3이면 부패 초기로 의심
휘발성 염기질소	시료 100g 중 20mg 이하

[표 3. 부패육 판정 기준]

식품공전에서 제시하는 부패육 판정 시험은 pH 및 휘발성 염기질소 시험법 외에도 암모니아 시험법, 유화수소 검출법, Walkiewicz 반응, Trimethylamine 시험 등이 있으나 부패 전의 신선도를 나타내는 지표로는 적합하지 않다는 연구 결과(장, 2014)에 따라 본 연구에서는 pH 및 휘발성 염기질소(VBN)를 품질 지표로 설정하였다.

일반 가정에서 사용하는 냉장고 온도를 고려하여(박, 2010) 소고기 등심 200g을 4℃에서 저장·보관하는 동안 설정한 소고기 등심의 품질지표가 어떻게 변화하는지 파악하였다.

실험에 사용한 소고기는 경기도 고양시 일산동구 소재 정육점(형제축산)에서 도축한 지 24시간 이내인 소고기를 구매하였으며, 1등급 육우 등심으로 200 g(±10 g)씩 개별포장하여 구매하였다. 정육점에서 실험실까지 아이스팩과 함께 아이스박스에 보관되어 옮겨졌다.

온라인 신선유통업체에서 소고기 등심 200g 판매 시 사용하는 용기의 크기를 고려하여 비슷한 부피(1100 mL)를 갖는 19147 용기(19x13.7x7 cm)에 담아 PE film으로 실링하여 보관·저장하였다.

소고기는 4℃로 설정한 Cold lab chamber에 보관하였고, 12시간마다 품질지표로 설정한 pH와 휘발성 염기질소의 양을 식품공전 부패육 판정기준 시험법에 따라 측정하였다.

또한 신선도 가스지시계의 현장적용 전 가속실험을 통해 신선도 가스 지시계의 색변화를 판단하기 소고기를 25℃로 설정한 Incubator에서 보관하며, 6시간마다 품질지표를 동일한 방법으로 측정하였다.

• pH 시험법

4℃ Cold lab chamber에 보관한 소고기 등심 400 g을 믹서기로 30초간 균질화한 뒤 5 g을 시료를 채취한다. 채취한 시료에 증류수 20 mL을 가하고 homogenizer를 이용하여 7000 rpm에서 30초간 균질화한다. 균질화 이후 원심분리기를 이용하여 3000 rpm에서 10분간 원심분리를 진행한다. 상층액의 지방층을 걷어

내고, 맑은 상층액을 스포이드를 통해 빨아당기고 pH meter를 이용하여 측정한다.

• **휘발성 염기질소(VBN) 시험법**

1) 시험용액 : 4°C Cold lab chamber에 보관한 소고기 등심 400 g을 믹서기로 30초간 균질화한 뒤 5 g을 시료로 채취한다. 채취한 시료에 증류수 25 mL을 가하고 homogenizer를 이용하여 7000 rpm에서 30초간 균질화한다. 균질화 이후 여과지(Whatman #1)를 이용하여 여과한다. 여과액이 25 mL이 될 때까지 증류수를 가하고, 5% 황산 용액 20 µL를 가해 시험용액으로 한다.

2) K₂CO₃ 포화용액 : K₂CO₃ 60 g을 증류수 50 mL에 magnetic stirrer을 이용하여 가열하여 녹인다. 위의 맑은 액을 사용한다.

3) Brunswik 시액 : 메틸레드 0.1 g 및 메틸렌블루 0.1 g을 각각 에탄올 100 mL에 녹이고 여과하여 2:1로 섞어 사용한다.

4) Conway dish에 기밀제(바세린)을 바르고 외실의 한 쪽에 시험용액을 1 mL 분주하고 덮개를 덮는다. 이 후 덮개를 외실의 반대쪽으로 살짝 열어 내실에 0.01 N 황산 용액을 1 mL 분주하고, 시험용액을 분주한 반대쪽 외실에 K₂CO₃ 포화용액 1 mL을 분주한다. 덮개를 덮은 뒤 Conway dish를 전후좌우로 흔들어 시험용액과 K₂CO₃ 포화용액이 잘 섞이게 한다. 이 후 25°C로 설정한 Incubator에서 1시간 정치한다.

5) Conway dish의 내실에 Brunswik 시액을 10 µL 분주하고, 이후 0.01 N NaOH 용액으로 적정한다.

$$\text{휘발성 염기질소 (mg/\%)} = 0.14 \times \frac{(b-a) \times f}{W} \times 100 \times 50$$

W : 검체 채취량(g)

f : 0.01 N NaOH의 역가

a : 적정 시 사용한 0.01 N NaOH 용액의 양

b : 공시험 적정 시 사용한 0.01 N NaOH 용액의 양

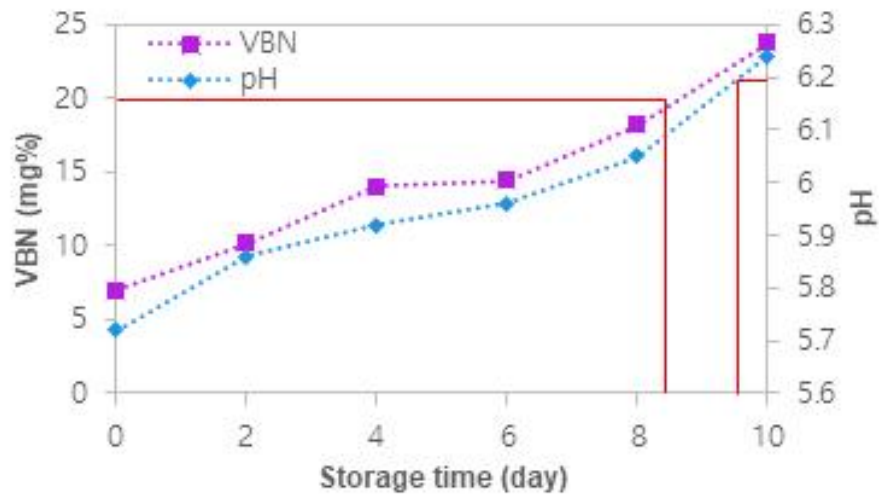
• **일반세균수(TBC) 시험법**

4°C Cold lab chamber에 보관한 소고기 등심 400 g 중 10 g을 시료로 채취한다. 채취한 시료와 90 mL의 PBS를 스토마커 백에 넣은 뒤 4분간 균질화 한다. 균질화한 액 중 1 mL을 채취하여 연속희석을 실시하고 3M사의 필름 배지에 분주한다. 이후 필름배지를 37°C에서 48시간 배양 후 콜로니수를 센다.

• **소고기 등심 저장 간 품질 변화**

Day	0	2	4	6	8	10
VBN (mg%)	7	10.2	14	14.4	18.2	23.8
pH	5.72	5.86	5.92	5.96	6.05	6.24
TBC (Log CFU/g)	3	4.51	5.92	6.92	8.36	8.64

[표 3. 소고기 등심 저장간 품질 변화]



소고기 등심을 4℃에서 보관하는 동안 pH는 미생물의 성장을 증가시키는 단백질 분해효소 대사산물의 축적으로 인해 증가한다는 사전 연구결과(Rey et al, 1976)가 있다. 일반세균수는 저장기간 동안 일정하게 증가하는 양상을 띄었으며 저장 6일차에 권장 미생물 모니터링 기준인 6.5 Log CFU/g 에 도달하였다.

pH와 휘발성 염기질소의 경우에는 저장 8 - 10일차에 각각의 부패 기준치인 pH 6.2, VBN 20 mg%에 도달하였다.

저장간 품질변화 측정을 통해 신선도 가스 지시계 실제 적용 시 6 - 10일 사이에 뚜렷한 색 변화를 나타내어야 함을 알 수 있다.

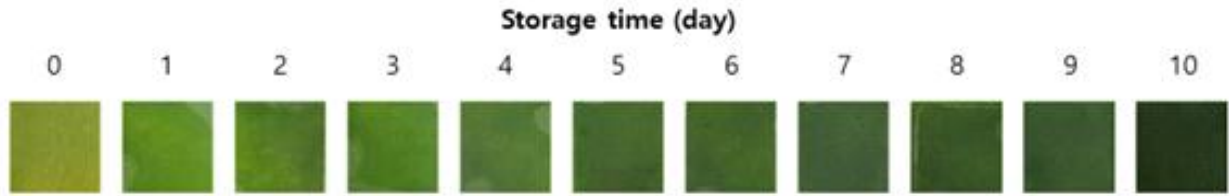
□ 가시성 · 가독성 확보를 통한 신선도 가스지시계 축산물 포장 상용화

■ 신선도 가스 지시계 제작

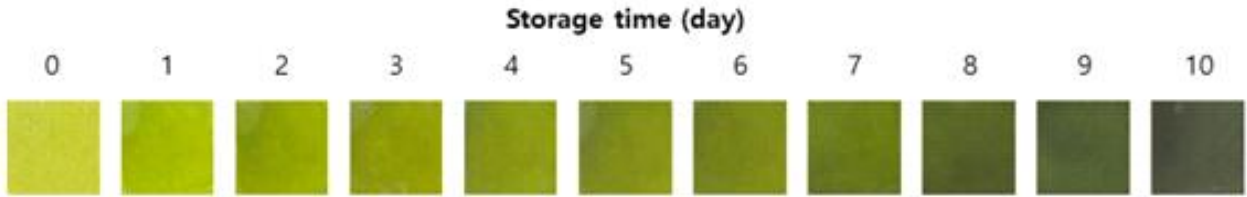
Cellulose acetate의 중량 대비 glycerol을 100%로 첨가하여 휘발성 염기 질소 TMA와 반응하여 뚜렷한 색 변화를 나타낸 신선도 가스 지시계 2종 (GP11gly100, GP12gly100)을 실제 소고기에 적용하며 신선도 가스 지시계의 색 변화를 관찰하였다.



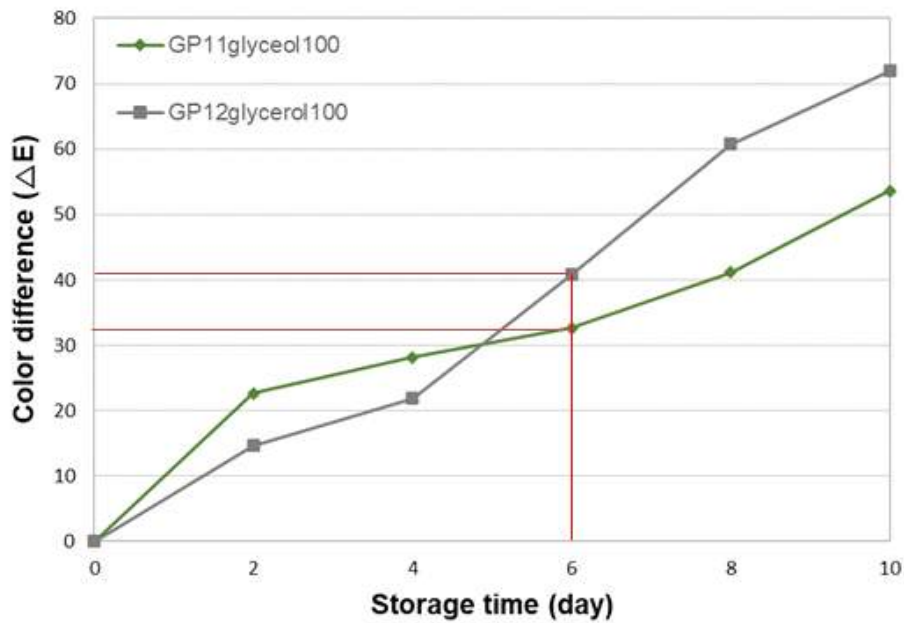
[그림 4. 신선도 가스 지시계 소고기 적용 모습]



[그림 5. 소고기 저장 기간 동안 변화한 GP11gly100]



[그림 6. 소고기 저장 기간 동안 변화한 GP12gly100]



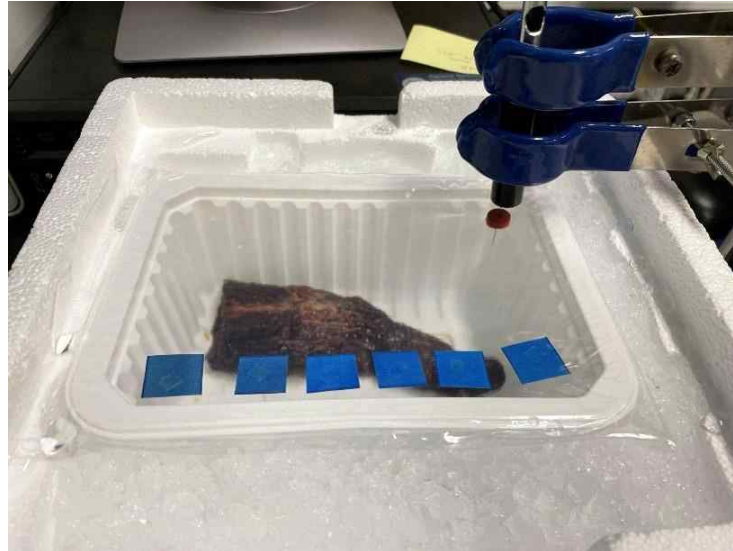
	ΔE										
Storage time (day)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
GP11gly100	0.0	16.3	22.7	24.1	28.2	32.4	32.6	38.7	41.1	42.7	53.6
GP12gly100	0.0	11.4	14.7	19.4	21.9	29.4	40.8	51.7	60.7	64.1	72.0

[표 4. 소고기 저장 간 신선도 가스 지시계 색 변화]

실험을 통해 선정된 BCG, BCP를 1:1 비율, 글리세롤 100% 함량으로 제작한 지시계(GP11gly100)와 BCG, BCP를 1:2 비율, 글리세롤 100% 함량으로 제작한 지시계(GP12gly100)를 실제 소고기에 적용하여 실험한 결과, 저장 기간이 증가함에 따라 색차 값이 증가하였고 이를 통해 가시적인 색 변화가 점진적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 저장 2일차 이후로 색차값이 12 이상을 나타내어 0일차 대비 뚜렷한 색변화를 나타내는 것을 알 수 있다.

■ 신선도 가스 지시계 색상 변화와 품질지표 사이의 상관관계 평가

본 연구에서 제작한 신선도 가스 지시계는 소고기 포장 내부 headspace의 휘발성염기질소의 증가를 감지하여 가시적인 변화를 나타낸다. 휘발성 염기질소는 대표적으로 트리메틸아민(trimethylamine, TMA), 디메틸아민(dimethylamine, DMA), 메틸아민(methylamine, MA)을 포함하며, 소고기 포장 내부의 실제 TMA, DMA, MA를 SPME로 흡착하여 GC-fid를 이용하여 분석하였고, 색차(ΔE)와의 상관관계를 Pearson 상관계수를 통해 확인하였다.



[그림 7. 소고기 포장 내부 분석을 위한 SPME 흡착 방법]

소고기 포장의 헤드스페이스에 고체상 마이크로추출(SPME) 후 GC-fid (GC 7890A, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, 미국)를 사용하여 분석하였다. SPME는 휘발성 아민을 분석하기 위해 CAR/PDMS 75 μm 섬유를 사용하였다.

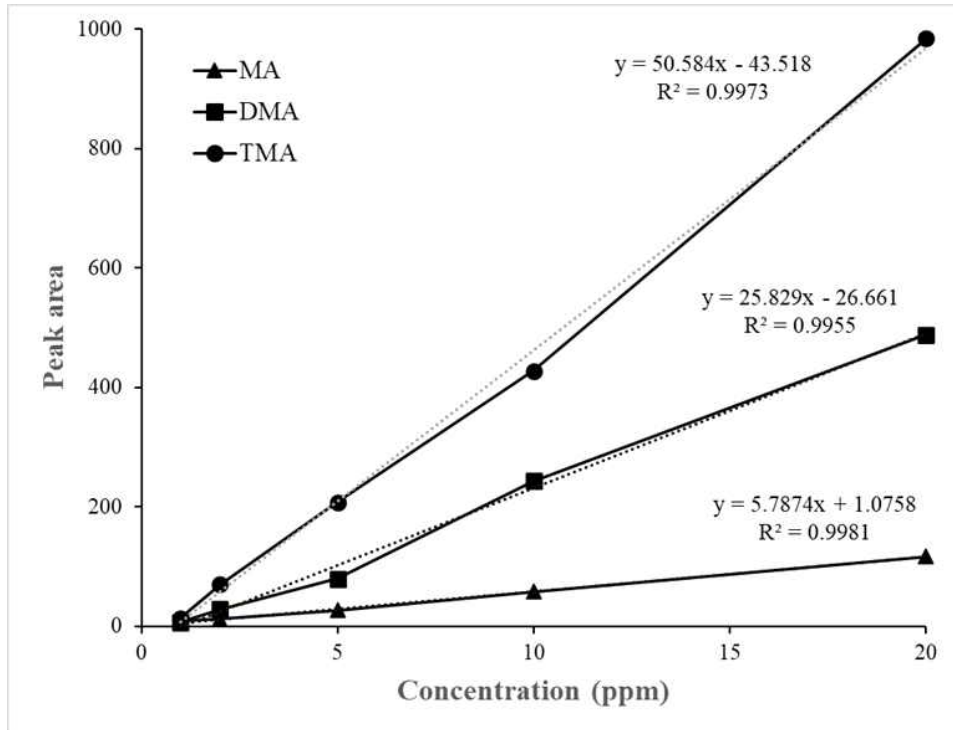
포장 헤드스페이스를 직접 분석하기 위해 순간 접착제를 사용하여 포장 필름에 셉텀을 부착하여 48시간 동안 방치하였다. SPME를 주입하여 30분 흡착 후, GC-fid 주입구에서 5분 동안 탈착시켰다.

GC analysis condition	
Instrument	GC 7890A, Agilent Technologies
Carrier gas	Air, hydrogen (flow rate: 40 mL/min)
Column	CP-Volamine 7447 capillary column (30 m x 0.32 mm I.D.)
Temperature gradient	40°C for 5 min followed by 11°C/min ramp to 120°C, then 35°C/min ramp to 250°C, and held 250°C for 5 min.
Injector	250°C
Injection mode	splitless

[표 5. GC-fid 분석 조건]

• TMA, DMA, MA의 표준검량선

정량 분석은 외부 표준법을 사용하였으며 1000 ug/mL 농도의 TMA, DMA, MA 표준용액을 제조하여 증류수로 1, 2, 5, 10, 20 ppm으로 희석하여 검량선을 작성하였다. 22 mL 바이알에 아민 용액 1 mL을 넣고, PTFE septum으로 밀폐하였고, 주사기를 사용하여 바이알에 50% 수산화나트륨을 1 mL 주입하고 볼텍싱하여 휘발성 아민을 추출하였다.



[그림 8. TMA, DMA, MA의 외부표준곡선]

• TMA, DMA, MA 분석결과

가스크로마토그래피를 이용한 소고기 포장 내부 트리메틸아민, 디메틸아민, 메틸아민 분석결과 메틸아민의 경우 6일차까지는 검출되지 않았고 8일차부터 3.19ppm, 10일차에 6.96ppm으로 증가하였다. 디메틸아민의 경우 2일차부터 검출되어 시간이 경과함에 따라 증가하였으며 6일차 이후로 눈에 띄게 증가하였다. 트리메틸아민은 8일차와 10일차에 각각 2.03ppm, 3.29ppm 검출되었다.

	저장 기간(일)					
	0	2	4	6	8	10
MA (ppm)	-	n.d.	n.d	n.d	3.19	6.96
DMA (ppm)	-	2.28	2.35	2.83	4.87	7.37
TMA (ppm)	-	n.d	n.d	n.d	2.03	3.29

[표 6. 소고기 포장 내부 TMA, DMA, MA GC-fid 분석 결과]

소고기 저장 기간에 따른 신선도 가스 지시계 색상 변화를 측정된 값과 포장 headspace의 TMA, DMA, MA 농도, VBN 측정 값 사이의 상관관계를 측정하여 신선도 지시계의 정확성을 확인하였다. 상관분석은 SPSS 프로그램을 활용하여 피어슨 상관계수를 통해 상관관계를 확인하였다. 그 결과 신선도 지시계의 색상 변화는 포장 내부 TMA, DMA, MA 농도, 총 VBN 함량에 대해 강한 상관계수를 나타내어 높은 상관관계를 가지고 있는 것으로 평가하였다.

Freshness indicator	MA	DMA	TMA	total volatile amines
GP11_Gly_100	0.909* P=0.012	0.956** P=0.003	0.924** P=0.008	0.945** P=0.004
GP12_Gly_100	0.889* P=0.018	0.959** P=0.002	0.916** P=0.010	0.936** P=0.006

1) * statistically significant at $p < 0.05$; ** statistically significant at $p < 0.01$

[표 7. 소고기 포장 내부 TMA, DMA, MA 농도와 지시계 색차 사이의 상관계수]

본 연구의 신선도 가스 지시계는 소고기 포장 내부의 methylamine, dimethylamine, trimethylamine 세 가지 농도에 모두 유의한 양의 상관관계를 가졌으며, 소고기 저장 실험을 통해 측정된 TVB-N 함량에 대해서도 p value 0.01 이내 유의차를 가진 높은 양의 상관관계를 확인할 수 있었다. 따라서 신선도 지시계는 소고기의 휘발성 염기질소에 대하여 부패 정도를 판단할 수 있는 유효성을 가진 것을 확인하였다.

□ 상용화를 위한 신선도 가스 지시계 품질 및 생산·관리지침 설계

■ 신선도 가스 지시계 제조법 개선

신선도 가스 지시계의 건조과정 중 제조환경에 따라 색상이 달라지는 문제점을 해결하기 위하여 제조법을 개선하였다. 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate)을 5% 비율로 아세톤(acetone) 30 mL에 완전히 용해 후 글리세롤(glycerol) 3mL를 첨가하였다. 또한 메틸 오렌지(Methyl orange) 및 브로모크레졸 그린(Bromocresol green)을 각각 0.1%(w/v) 비율로 에탄올에 용해하여 지시약 용액을 만들었다. 그 후 상기 용액에 지시약 용액을 1:2 비율로 총 20 mL 첨가하였다. 초기 색상을 밝게 하여 가시성을 높이고 휘발성 염기질소(VBN)에 더 민감하게 반응하도록 하기 위해 1N 농도의 Hydrochloric acid(HCl)을 0.1 mL 소량 첨가하여 신선도 가스 지시계를 제조하였다. HCl 첨가량을 조절함으로써 초기 pH 및 반응 속도를 조절할 수 있었다. 이후 신선도 가스지시계 적용 시 제조 과정에서의 문제점을 개선시키는데 적용할 수 있을 것이다.

		Storage time (hr)						
		0	6	12	18	24	36	48
①	color							
	ΔE	0.00	3.60 ±0.22	8.36 ±0.09	11.62 ±0.14	13.92 ±0.15	15.16 ±0.09	15.21 ±0.27
②	color							
	ΔE	0.00	5.81 ±0.14	12.87 ±0.51	21.59 ±0.14	31.35 ±0.44	38.63 ±0.38	40.15 ±0.25

그림 98. HCl 첨가 유무에 따른 신선도 지시계 색상 변화

[그림 1] 의 ①은 HCl를 첨가하지 않은 지시계의 색상 변화이고, ②는 HCl을 일정량 첨가하여 초기 색상에 비해 색 변화 및 색차 값이 더 뚜렷하게 나타난 것을 볼 수 있다.

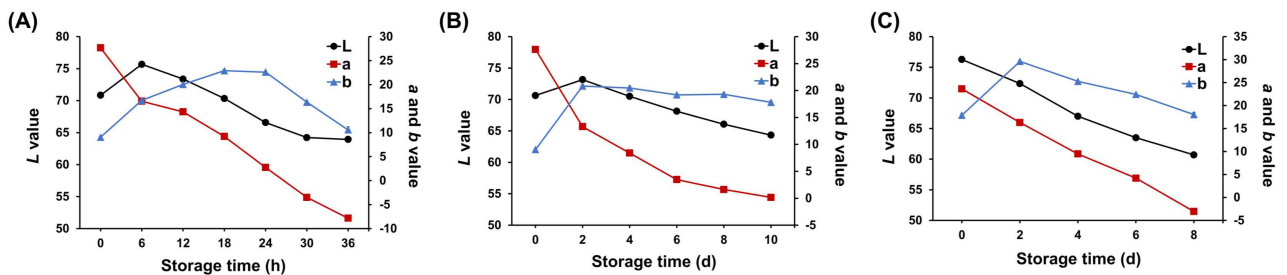


그림 99. 돼지고기 저장 기간에 따른 신선도 지시계 L, a, b 값 변화

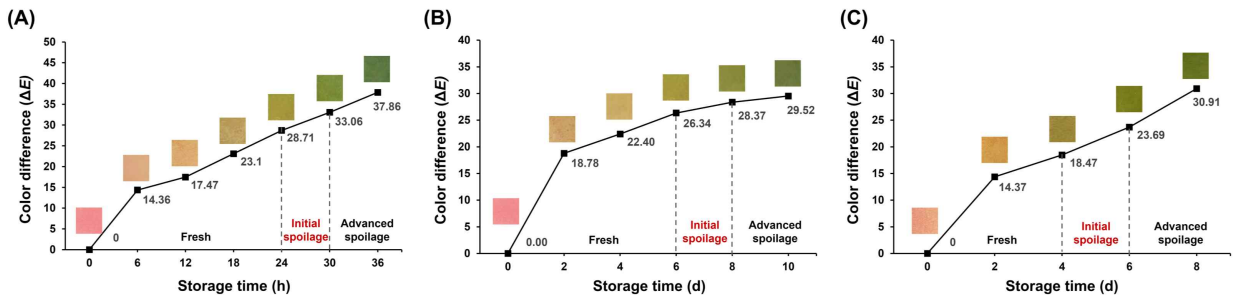


그림 100. 돼지고기 저장 중 부패에 따른 신선도 지시계 색상 변화

돼지고기 목살 포장 내부에 신선도 지시계를 적용하여 지시계의 색 변화와 목살의 부패지표를 측정 한 데이터이다. 25°C 조건에서 가속 실험하였고(A), 4°C(B)와 8°C(C) 냉장 온도에서도 잘 작동하는지 확인 하였다. 휘발성염기질소(VBN), 총균수(TBC), pH를 평가하였을 때 25°C에서는 24시간 후, 4°C에서 6일~8 일 차, 8°C 조건에서 4일~6일 이후에 부패가 시작되는 것으로 확인되었으며, 신선도 지시계의 색상 변화 도 또한 초기 부패 상태에 도달하면 연두색을 띠고 점점 짙어지는 것을 확인하였다. 추후 신선도 지시계의 제품 적용 시 위 연구내용을 적용하여 품질 향상에 도움이 될 수 있을 것이다.

■ 신선도 가스 지시계 객관적 평가 위한 색상 변화 측정 및 부패 지표들과의 연관성 파악

신선도 지시계의 축산물 포장 적용에 있어 품질 변화를 잘 반영하는지 정량적으로 평가하기 위해 신선도 지시계의 색상 변화를 CIELab 색도를 이용하여 측정하였다. 실제 저장 및 유통 환경과 비슷한 온도인 냉장 온도(4°C, 8°C)에서 실험하였고, 축산물 저장 중 품질지표 변화에 따른 상관관계를 Pearson 상관계수를 통해 확인하였다.

	Parameter	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	ΔE
4°C	TBC	- 0.826* $\rho = 0.043$	- 0.973** $\rho = 0.002$	0.571 $\rho = 0.237$	0.926** $\rho = 0.008$
	VBN	- 0.935** $\rho = 0.006$	- 0.863* $\rho = 0.027$	0.350 $\rho = 0.497$	0.843* $\rho = 0.074$
	pH	- 0.987** $\rho = 0.000$	- 0.666 $\rho = 0.149$	0.022 $\rho = 0.967$	0.578 $\rho = 0.229$

신선도 지시계의 CIELAB 색도(*L*, *a*, *b*, ΔE)와 부패 지표(TBC, VBN, pH)간의 상관계수를 확인하였을 때, ΔE 와 TBC 사이의 상관계수는 0.926으로 가장 큰 양의 상관관계를 보여 TBC가 증가할수록 신선도 지시계의 색차가 높아지는 것을 검증할 수 있었다. VBN과도 또한 비교적 강한 양의 상관관계를 보였으며, pH와 는 상관계수가 낮은 결과를 보였는데, 이는 돼지고기 목살 보관 기간 초기에 젖산 축적으로 인해 pH가 감소하는 경향 때문인 것으로 예상하였다.

*L*값(명도)는 TBC, VBN, pH 모두에 대해 강한 음의 상관관계를 보여 저장기간이 지날수록 신선도 지시계의 명도가 감소함을 알 수 있다. *a*값 역시 TBC와 VBN에 대해 음의 상관관계를 가지며, 이는 신선도 지시계의 색상이 붉은색에서 녹색으로 변해가는 것을 정량적으로 반영한다.

신선도 지시계에 대해 Pearson 상관분석을 실시하였을 때 색상 변화와 돼지고기 부패지표들간의 값이 강한 상관관계를 가지고 있었으며 이에 따라 신선도 지시계가 돼지고기의 신선도 정도를 가시적으로 반영할 수 있다는 것을 수치를 통해 평가하였다.

□ 상용화를 위한 신선도 가스 지시계 품질 및 생산·관리지침 설계

1, 2차년도 연구내용을 바탕으로 설정한 신선도 가스 지시계 prototype을 기준으로 하여 Lab scale에서의 제조 과정을 대량 생산을 위한 과정으로 최적화 시키고, 축산물 포장용 신선도 가스 지시계의 용량 범위를 확대, 개발하여 소고기, 돼지고기 등 축산물에 적합한 가스 지시계를 제품화하는 것을 목표로 하였다.

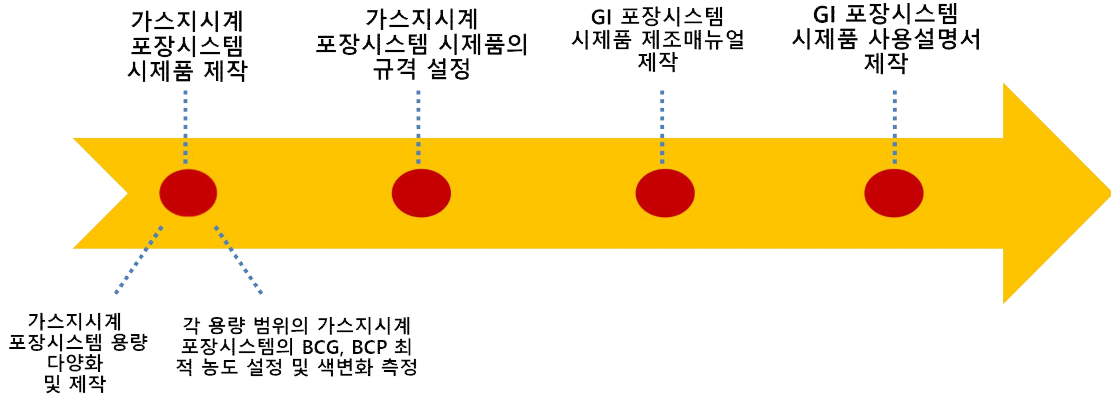


그림 101. 신선도 가스 지시계 상용화를 위한 목표 설정

■ 소재 및 규격

연구를 통하여 최적화한 신선도 지시계 구성 소재는 그림 96과 같으며 1협동과 협업하여 시범 적용을 위한 시작품의 소재 및 규격을 구성하였다.

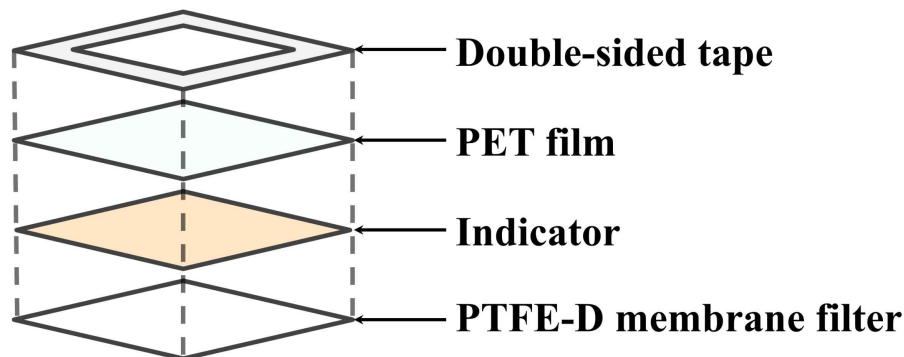


그림 102. 신선도 가스 지시계 구성 소재

신선도 지시계의 색 변화부분을 나타내는 부분은 수분을 차단하되 식품에서 방출되는 휘발성 염기질 소를 잘 투과시키기 위한 PTFE-D(polytetrafluoroethylene) 소재를 아래 부분에 사용하였으며 가시성이 좋고 열접착이 가능한 PET film(polyethylene terephthalate)를 위 부분에 사용하여 라미네이팅을 통해 접착하도록 고안하였다. 포장 용기의 필름 내부에 적용할 수 있도록 양면 스티커를 제작하여 접착성을 부여하였다.

구분	사진	가스지시계 시작품 소재 및 규격
용기 및 필름		<ul style="list-style-type: none"> - 용기 추후 적용 업체와 미팅 후 결정 예정 - 필름 소재: NY(Nylon)+LLD-PE(linear low-density polyethylene)
지시계		<ul style="list-style-type: none"> - 시약 성분: Bromocresol green(BCG), Bromocresol purple(BCP) 시약 분주량 : 32.00μl - GI(Gas indicator) 소재 : ADVANTEC filter paper no.2, PTFE(polytetrafluoroethylene) membrane filter, Laminating pouch film(PET(polyethylene terephthalate)) 규격(가로*세로/단위mm) : 지시계 20.00*20.00 <p>지시계(포장용지 포함) 28.00*28.00</p>

표 45. 신선도 가스 지시계 SPEC(규격) 설정

■ 신선도 지시계 공정 설계

Lab 수준의 시작품 공정도는 3단계인 1) 원료 배합 및 보관, 2) 원료 분주 및 포장, 3) 케이스 제작 및 포장용기 부착으로 진행된다. 이 시작품 공정도 3단계를 공장생산화를 위하여 시제품 공정도로 설계한다.

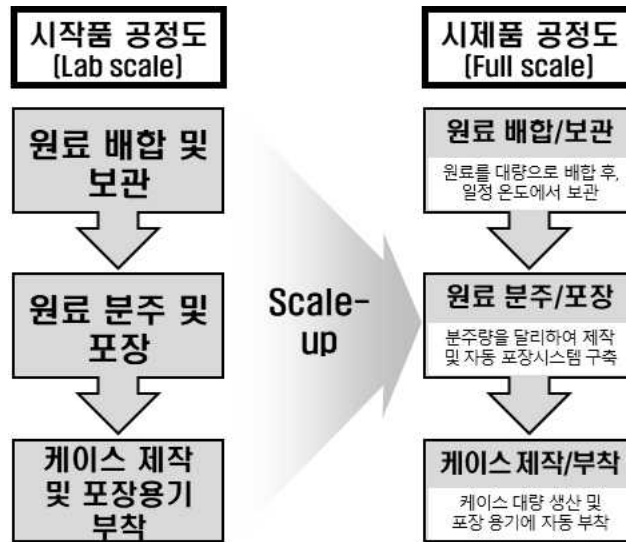


그림 105. 신선도 가스 지시계 공정 설계도

■ 신선도 지시계 원료

실험실 수준에서의 원료는 한번에 20-30ml 정도로 제조하나 공장에서 시제품 제작 시 대용량으로 제조해야 하기 때문에 배합 후 원료가 오염되지 않도록 밀폐 용기에 넣어 일정한 환경에서 보관하는 것이 중요하다.

- 원료의 혼합 및 분주

신선도 가스 지시계를 제작하기 위해서는 먼저 원료를 filter paper에 일정량 분주해야한다. 이 때 분주량은 부착할 포장용기의 용량에 따라 달라져야 한다. lab 수준에서는 수작업으로 이를 진행했지만 공장에서는 자동화 시스템을 통해 이를 제어할 것이다. 또한 PET film을 비롯한 membrane 부착을 통해 이를 포장하는 것 역시 수작업이 아닌 고장 수준으로의 자동화 기계시스템이 필요할 것이다.

- 인쇄 및 포장

신선도 가스지시계의 인쇄 및 포장 단계에서는 앞의 원료 혼합단계에서 제조한 원료를 분주하여 커팅 후, 커버부 부분의 필름을 열을 가하고, 물질부와 접착부의 membrane을 부착한 뒤, 양면으로 붙일 수 있는 접착부 부분을 지시계 몸체에 부착한다.

■ 제조 시스템 구축

앞서 진행한 기초실험(이화학적, 미생물학적 실험)과 색차계를 이용한 지시계의 색변화 측정을 통해 현재 제작한 신선도 가스 지시계의 유효성을 확립하였다. 이 연구 결과를 토대로 가스지시계의 제품 생산 공정을 설계하고 기존에 제작한 prototype에서부터 더 나아가 향후 대량생산 공정에 좀 더 적합한 형태의 시작품을 제작하기 위한 제조 매뉴얼이 필요하다.

신선도 가스 지시계 제조 매뉴얼 고려사항	
원재료 및 배합비율	축산물이 발생시키는 휘발성염기질소(VBN)에 반응하는 최적 농도의 BCG, BCP 지시약 구성 비율을 정확하게 제조해야 하며, 제조환경을 일정하게 유지할 수 있어야 한다.
제조방법	원료 시약을 filter paper에 균일하게 도포할 수 있도록 대량 생산을 위한 분사 기기가 필요하다. 시약을 도포한 신선도 가스 지시계를 커팅하고 라미네이팅 과정을 거쳐야 하기 때문에 이에 따른 대량 생산 설비가 필요하다.
포장방법	신선도 가스 지시계는 제품에 부착시부터 그 효과를 발휘하기 때문에 실제 제품에 부착 전까지는 변질 방지를 위하여 외부 환경으로부터 신선도 가스 지시계를 보호하고 안정성을 높일 수 있도록 하는 것이 요구된다.

기존의 실험실에서 제작하던 소량의 지시계 공정이 아닌 신선도 가스지시계를 제작하였을 때, 제품을 보관하는 시설, 포장 부착을 위한 시설을 수립하였다. 또한 신선도 가스지시계를 선정업체에 유통하기까지 지시계의 품질 및 생산관리를 구축하여 실제로 업체에 적용하여 유통이 원활할 수 있도록 진행하였다.

■ 신선도 가스 지시계 사용설명서

현재 국내에서 축산물에 적용하여 신선도를 파악하는 신선도 가스 지시계의 실제 거의 상용화되지 않고 있다. 따라서 유통업자 및 최종 소비자들의 인식 변화를 촉구하는 것이 필요하며 사용설명서를 작성해야 한다.

사용설명서 구성 내용	
구성표	신선도 가스 지시계의 사이즈와 간단한 기능 소개
개요	신선도 가스 지시계 시제품의 개요 및 특징
외형소개	신선도 가스 지시계의 외형 소개
설치	축산물이 담긴 신선도 가스 지시계 포장 시스템의 보관 장소, 조건 및 설치 방법을 소개
주요 기능	설정된 유통 온도에서 저장 기간에 따른 신선도 가스 지시계의 색 변화를 색상표로 나타낸 후 색상에 따른 축산물의 품질 및 부패 상태를 설명

■ 제품 생산

신선도 가스지시계의 생산 공정은 1, 2차년도 연구 및 시범사업을 토대로 진행하며, 사업화 시범사업을 수행한 결과 부족한 점을 수정, 보완하였다.

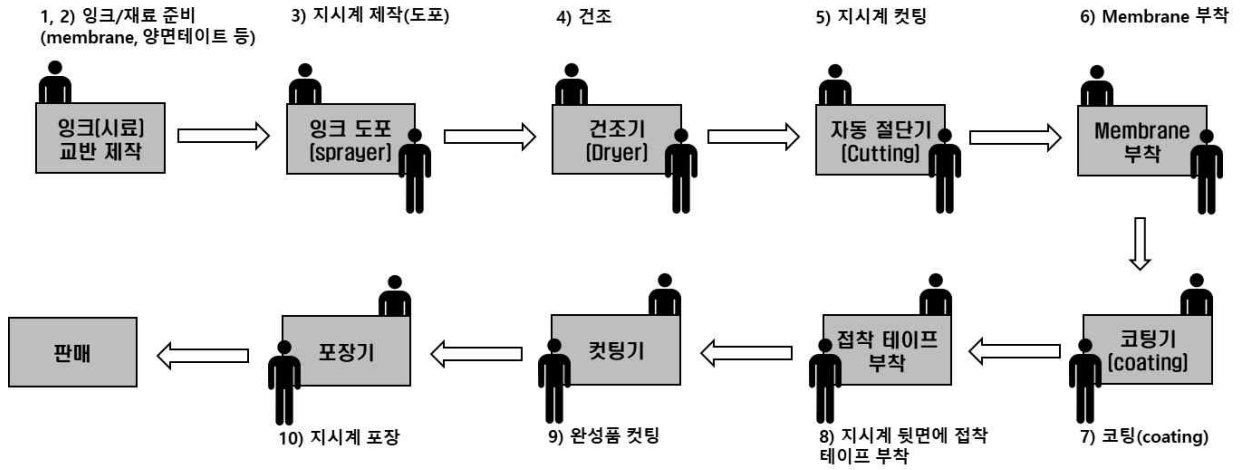
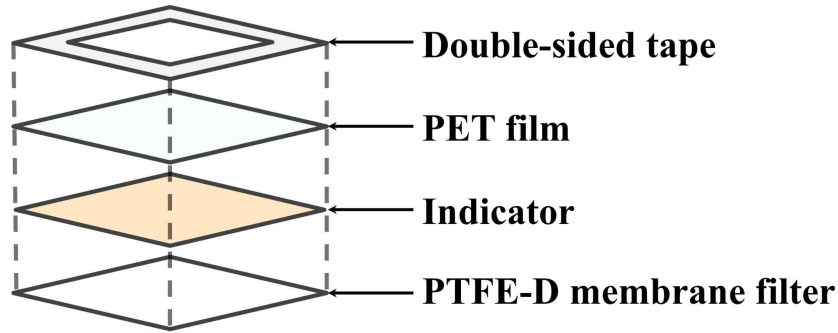


그림 106. 신선도 가스 지시계 생산 단계별 공정

□ 신선도 가스 지시계의 식품으로의 이행(migration) 및 포장안전성 평가

- 신선도 가스 지시계 소재의 식품으로의 이행을 평가하여 기구 및 용기, 포장의 기준 규격에 따라 안전성 평가



[그림 3. 제작한 신선도 가스 지시계 모식도]

본 연구에서 최종적으로 제작한 신선도 가스 지시계의 구성은 [그림 1]과 같다. 신선도 가스 지시계는 식품 포장 내부에 적용되기 때문에 식품과 접촉할 가능성이 있는 것을 고려하여 소재 및 필름이 식품으로 이행될 수 있는지 확인하였다. 적용한 소재 PET film(polyethylene terephthalate), filter paper(가공셀룰로스제), PTFE-D membrane filter(불소수지) 3가지에 대하여 ‘식품용 기구 및 용기·포장 공전’의 III. 재질별 규격에 따른 각 재질별 기준규격을 확인하였고 IV. 기구 및 용기·포장의 시험법 ▶ 2. 항목별 시험법에 따라 시험분석을 의뢰하였다.

① 기준규격

(1) 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)

항목	규격 (mg/L)
납	1 이하
과망간산칼륨소비량	10 이하
총용출량	30 이하
안티몬	0.04 이하
게르마늄	0.1 이하
테레프탈산	7.5 이하
이소프탈산	5 이하
아세트알데히드	6 이하

(2) 불소수지(FR)

항목	규격 (mg/L)
납	1 이하
과망간산칼륨소비량	10 이하
총용출량	30 이하

(3) 가공셀룰로스제

항목	규격 (mg/L)
비소 (As ₂ O ₃ 로서)	0.1 이하
납	1 이하
총용출량	30 이하

② 식품 용출 시험법

(1) 납 시험법

▶ 분석원리

합성수지제, 가공셀룰로오스제, 고무제, 종이제, 목재류, 전분제에서 용출되는 납을 원자흡광광도기, 유도결합플라즈마 발광강도측정기 또는 유도결합플라즈마/질량분석기로 측정한다.

▶ 장치

원자흡광광도기, 유도결합플라즈마 발광강도측정기 또는 유도결합플라즈마/질량분석기

▶ 표준용액

질산납(II)(lead nitrate) 159.8 mg을 정밀히 달아 10% 질산 10 mL에 녹이고 물을 가하여 100 mL로 한다. 이 액 1 mL를 취하여 1000 mL 메스플라스크에 넣고 각 시험법에 규정된 침출용액을 가하여 1000 mL로 한 액을 납표준용액으로 한다(1µg/mL). 다만, 유도결합플라즈마/질량분석기로 측정할 경우 측정에 적절한 농도가 되도록 각 시험법에 규정된 침출용액을 가하여 희석하여 사용한다.

▶ 시험용액의 조제

4% 초산을 침출용액으로 하여 2-6 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 조제한 액을 시험용액으로 한다. 다만, 목재류의 경우에는 물을 침출용액으로 하여 2-6 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 조제한 시험용액 50 mL를 도가니에 취하여 수욕 중에서 증발건고한다. 황산 10방울을 넣어 천천히 가열하여 대부분의 황산을 증발시킨 후 직화 상에서 건고한다. 이것을 계속 화력을 강하게 하면서 약 450°C에서 가열 회화하여 거의 백색이 될 때까지 이 조작을 반복하고, 이를 식힌 후 잔류물에 4% 초산 20 mL를 넣고 가온하여 잔류물을 녹인 다음 4% 초산을 가하여 50 mL로 한 액을 시험용액으로 한다.

▶ 시험조작

시험용액과 표준용액에 대하여 2-11 원자흡광광도법(파장 283.3 nm), 2-12 유도결합플라즈마 발광강도측정법(파장 220.4 nm) 또는 유도결합플라즈마/질량분석법(m/z 208.0)에 따라 시험하여 시험용액 중 납의 양을 구한다.

(2) 과망간산칼륨소비량 시험법

▶ 분석원리

합성수지제(페놀수지, 멜라민수지, 요소수지 제외), 전분제에서 용출되는 용출물 중 과망간산칼륨에 의해 산화되는 유기물의 양을 과망간산칼륨소비량을 지표로 하여 측정한다.

▶ 시약 및 시액

1) 희석한 황산(1→3)

물 200 mL에 황산 100 mL를 저으면서 천천히 넣어 제조한다.

2) 0.005 M 수산나트륨용액

150 ~ 200°C에서 1 ~ 1.5시간 건조시키고 데시케이터에서 식힌 수산나트륨(sodium oxalate) 0.6700 g을 물에 녹여 1,000 mL로 하여 갈색병에 보존하고, 조제 후 1개월 내에 사용한다.

3) 0.002 M 과망간산칼륨용액

과망간산칼륨(potassium permanganate) 0.31 g을 물에 녹여 1,000 mL로 한 후 갈색병에 보존

한다. 사용 시 0.005 M 수산나트륨용액을 사용하여 표정한다.

<0.002 M 과망간산칼륨용액의 표정>

삼각플라스크에 물 100 mL, 희석한 황산(1→3) 5 mL 및 0.002 M 과망간산칼륨용액 5 mL를 넣고 5분간 끓여준다. 이어 가열을 중지하고 즉시 0.005 M 수산나트륨용액 10 mL를 가하여 탈색시킨 후 0.002 M 과망간산칼륨용액으로 엷은 홍색이 소실되지 않고 남을 때까지 첨가한다. 이 액에 다시 희석한 황산(1→3) 5 mL와 0.002M 과망간산칼륨용액 5 mL를 넣고 5분간 끓인 다음 0.005 M 수산나트륨용액 10mL를 가해주고 즉시 0.002 M 과망간산칼륨용액으로 적정하고 이 때 적정에 소비된 0.002 M 과망간산칼륨용액의 양으로부터 다음 식에 따라 역가(f)를 구한다.

$$f = 10 / (5 + 0.002 \text{ M 과망간산칼륨용액의 적정량(mL)})$$

▶ 시험용액의 조제

물을 침출용액으로 하여 2-6 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 조제한 액을 시험용액으로 한다.

▶ 시험조작

삼각플라스크에 물 100 mL, 희석한 황산(1→3) 5 mL 및 0.002 M 과망간산칼륨용액 5mL를 넣고 5분간 끓인 후 액을 버리고 물로 씻는다. 이 삼각플라스크에 시험용액 100 mL를 취하여 희석한 황산(1→3) 5 mL를 가하고 다시 0.002 M 과망간산칼륨용액 10 mL를 가하여 5분간 끓인 다음 가열을 중지하고 즉시 0.005 M 수산나트륨용액 10 mL를 가하여 탈색시킨 후 0.002 M 과망간산칼륨용액으로 엷은 홍색이 없어지지 아니하고 남을 때까지 적정한다. 따로 같은 방법으로 공시험을 행하고 다음 식에 따라 과망간산칼륨소비량을 구한다.

$$\text{과망간산칼륨소비량(mg/L)} = (a-b) \times f \times 1,000 / 100 \times 0.316$$

a : 본시험의 0.002 M 과망간산칼륨용액의 적정량(mL)

b : 공시험의 0.002 M 과망간산칼륨용액의 적정량(mL)

f : 0.002 M 과망간산칼륨용액의 역가

(3) 총용출량 시험법

▶ 분석원리

사용 대상 식품에 대응하는 침출용액을 이용하여 조제한 시험용액을 증발 건조시킨 후 105°C에서 2시간 가열하여 그 잔류물의 무게를 측정한다.

▶ 시험용액의 조제

1) 합성수지제

별도의 규정이 없는 한, 2-6 재질별 용출시험용액조제에 따라 조제한 액을 시험용액으로 한다. 다만, 유지, 지방성식품, 주류 및 그 밖의 모든 식품에 사용되는 기구에 대해서는 침출용매로 n-헵탄, 4% 초산 및 물을 적용한다.

2) 가공셀룰로스제

4% 초산을 침출용액으로 하여 2-6 재질별 용출시험용액조제에 따라 조제한 액을 시험용액으로 한다. 이 때 사용하는 시험용액은 종이,섬유 등의 부유물이 혼입되지 않도록 잘 침전시킨 상층액을 취하여 시험한다.

▶ 시험조작

시험용액 200 ~ 300 mL(n-헵탄을 침출용액으로 한 경우에는 시험용액 200 ~ 300 mL를 가지형 플라스크에 취하여 감압 농축하여 2 ~ 6 mL로 한 농축액과 그 플라스크를 n-헵탄 5 mL씩으로 2회 씻은 세액)를 미리 105°C에서 건조시킨 무게를 알고 있는 백금제, 석영제 또는 유리제의 증발접시에 취하여 수욕상에서 증발건고한다. 이어서 105°C에서 2시간 건조시킨 후 데시케이터 중에 방냉한다. 이를 식힌 후 칭량하여 증발접시의 전 후의 무게차 a(mg)를 구하고 다음 식에 따라 총용출량을 구한다.

$$\text{총용출량(mg/L)} = (a-b) \times 1,000 / \text{시험용액 채취량(mL)}$$

b : 시험용액과 같은 양의 침출용액에 대하여 얻은 공시험치(mg)

(4) 안티몬 시험법

▶ **분석원리**

폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리시클로헥산-1,4-디메틸테레프탈레이트에서 용출되는 안티몬을 원자흡광광도기, 유도결합플라즈마 발광강도측정기 또는 유도결합플라즈마/질량분석기로 측정한다.

▶ **장치**

원자흡광광도기, 유도결합플라즈마 발광강도측정기 또는 유도결합플라즈마/질량분석기

▶ **표준용액**

염화안티몬(III)(antimony(III) chloride) 1.874 g을 정밀히 달아 소량의 염산으로 녹인 후 희석한 염산(3→10)을 가하여 1,000 mL로 한다. 이 액 1 mL를 취하여 100 mL 메스플라스크에 넣고 4% 초산을 가하여 100 mL로 한다. 다시 이 액 4 mL를 취하여 100 mL 메스플라스크에 넣고 4% 초산을 가하여 100 mL로 한 액을 표준용액으로 한다(0.4 µg/mL). 다만, 유도결합플라즈마/질량분석기로 측정할 경우 측정에 적절한 농도가 되도록 4% 초산으로 희석하여 사용한다.

▶ **시험용액의 조제**

4% 초산을 침출용액으로 하여 2-6 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 조제한 액 200 mL를 비이커에 옮기고 증발시켜 20 mL로 한 액을 시험용액으로 한다. 다만, 유도결합플라즈마/질량분석법을 사용할 경우 2-6 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 조제한 액을 시험용액으로 한다.

▶ **시험조작**

시험용액과 표준용액에 대해 2-11 원자흡광광도법(파장 217.6 nm), 2-12 유도결합플라즈마 발광강도측정법(파장 206.8 nm) 또는 유도결합플라즈마/질량분석법(m/z 120.9)에 따라 시험하여 시험용액 중 안티몬의 양을 구한다. 단, 농축배수 10을 보정해준다(유도결합플라즈마/질량분석법을 사용한 경우는 보정하지 않음)

(5) 게르마늄 시험법

▶ **분석원리**

폴리에틸렌테레프탈레이트에서 용출되는 게르마늄을 원자흡광광도기, 유도결합플라즈마 발광강도측정기 또는 유도결합플라즈마/질량분석기로 측정한다.

▶ **장치**

원자흡광광도기, 유도결합플라즈마 발광강도측정기 또는 유도결합플라즈마/질량분석기

▶ **표준용액**

이산화게르마늄(germanium dioxide) 144 mg을 백금제 도가니에 넣고 탄산나트륨 1 g을 첨가하여 충분히 혼합하여 가열해서 녹이고 냉각 후 물을 넣어 녹인다. 염산을 넣어 중화한 후 1 mL 이상의 염산을 넣고 여기에 물을 넣어 100 mL로 한다. 이 액 1 mL를 취하여 100 mL 메스플라스크에 넣고 4% 초산을 가하여 100 mL로 한다. 다시 이 액 10 mL를 취하여 100 mL 메스플라스크에 넣고 4% 초산을 가하여 100 mL로 한 액을 표준용액으로 한다(1.0 µg/mL). 다만, 유도결합플라즈마/질량분석기로 측정할 경우 측정에 적절한 농도가 되도록 4% 초산으로 희석하여 사용한다.

▶ **시험용액의 조제**

4% 초산을 침출용액으로 하여 2-6 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 조제한 액을 시험용액으로 한다. 다만, 유도결합플라즈마 발광강도측정법을 사용할 경우 용출용액 200 mL를 비이커에 옮기고 증발시켜 20 mL로 한 액을 시험용액으로 한다.

▶ **시험조작**

시험용액과 표준용액에 대해 2-11 원자흡광광도법(파장 265.2 nm), 2-12 유도결합플라즈마 발광강도측정법(파장 265.1 nm) 또는 유도결합플라즈마/질량분석법(m/z 73.9)에 따라 시험하여 시험용액 중 게르마늄의 양을 구한다. 단, 농축배수 10을 보정해준다(유도결합플라즈마/질량분석법을 사용한 경우는 보정하지 않음)

(6) 테레프탈산 및 이소프탈산 시험법

▶ **분석원리**

폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌아디페이트테레프탈레이트, 폴리아릴레이트, 폴리시클로헥산-1,4-디메틸렌테레프탈레이트, 경화폴리에스터수지에서 용출되는 테레프탈산 및 이소프탈산을 액체크로마토그래프로 측정한다.

▶ **장치**

액체크로마토그래프

▶ **혼합표준용액**

테레프탈산(terephthalic acid) 75 mg 및 이소프탈산(isophthalic acid) 50 mg을 정밀히 달아 1 N 수산화나트륨 용액 2 mL를 가하여 녹인 후 다시 50% 아세토니트릴을 가하여 100 mL로 한다. 이 액 1 mL를 취하여 100 mL 메스플라스크에 넣고 50% 아세토니트릴을 가하여 100 mL로 한 액을 혼합표준용액으로 한다(테레프탈산 7.5 µg/mL 및 이소프탈산 5.0 µg/mL).

▶ **시험용액의 조제**

2-6 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 조제한 액을 시험용액으로 한다. 다만, 침출용액으로 n-헵탄을 사용하여 조제한 시험용액의 경우 시험용액 10 mL를 취하여 감압 농축한 후 잔류물을 1 N 수산화나트륨 용액 200 µL에 녹인 후 50% 아세토니트릴을 가하여 10 mL로 한 액을 최종 시험용액으로 한다.

▶ **시험조작**

1) 액체크로마토그래프 측정조건

- 칼럼 : C18(4.6 mm I.D. × 250 mm, 5 µm) 또는 이와 동등한 것

- 칼럼온도 : 40°C

- 검출기 : 자외부흡광검출기(파장 : 230 nm)

- 이동상 : A : 물 1 L에 인산 2.5 mL를 가한 액

B : 95% 아세토니트릴 1 L에 인산 2.5 mL를 가한 액

- 농도기울기 : A : B(100 : 0)에서 A : B(0 : 100)까지의 직선 농도기울기를 20분간 실시한다. 필요에 따라 적절히 조절한다.

- 유속 : 분당 1 mL

2) 정성시험

시험용액 및 혼합표준용액을 각각 10 µL씩 사용하여 1) 액체크로마토그래프 측정조건에 따라 액체크로마토그래피를 행하고, 시험용액 크로마토그램의 피크검출시간과 혼합표준용액 크로마토그램의 테레프탈산 또는 이소프탈산 피크검출시간이 일치하는지 확인한다.

3) 정량시험

2) 정성시험에서 시험용액 크로마토그램의 피크검출시간과 혼합표준용액 크로마토그램의 테레프탈산 또는 이소프탈산 피크검출시간이 일치할 때에는 다음의 시험을 한다.

2) 정성시험에서 얻어진 시험결과를 토대로 시험용액 및 혼합표준용액 크로마토그램의 테레프탈산 또는 이소프탈산 피크면적을 측정하여 시험용액 중 테레프탈산 또는 이소프탈산의 양을 구한다.

(7) 아세트알데히드 시험법

▶ **분석원리**

폴리에틸렌테레프탈레이트에서 용출되는 아세트알데히드를 기체크로마토그래프로 측정한다.

▶ **장치**

기체크로마토그래프

▶ **표준용액**

1) 표준원액

아세트알데히드 60 mg을 정밀히 달아 침출용액에 녹여 100 mL로 한 액을 표준원액으로 한다. 시험 때 마다 조제하며 시험과정 중 2~4°C를 유지한다.

2) 표준용액

표준원액 1 mL를 취하여 100 mL 메스플라스크에 넣은 다음 침출용액을 가하여 100 mL로 한 액을 표준용액으로 한다(아세트알데히드 6 µg/mL). 시험 때 마다 조제하며 시험과정 중 2~4°C를

유지한다.

▶ **시험용액의 조제**

2-6 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 조제한 액을 시험용액으로 한다.

▶ **시험조작**

1) 기체크로마토그래프 측정조건

- 칼럼 : PLOT U 캐필러리 칼럼(0.25 mm I.D. × 25 m, 8 μm) 또는 이와 동등한 것
- 칼럼온도 : 40°C에서 2분간 유지하고 분당 20°C씩 온도를 높여 140°C에 도달하도록 한 후 5분간 유지한다. 다시 분당 20°C씩 온도를 높여 190°C에 도달하도록 한 후 5분간 유지한다. 필요에 따라 적절히 조절한다.
- 주입부 온도 : 160°C
- 주입방식 : 스플릿리스
- 검출기 : 불꽃이온화검출기
- 검출기온도 : 180°C
- 운반기체 : 질소 또는 헬륨(유속 : 분당 1 mL)

2) 정성시험

시험용액 및 표준용액 6 mL씩을 취하여 각각 20 mL 유리제 바이알에 넣고 각 액에 마그네틱바를 넣고 잘 밀봉한다. 밀봉한 각 바이알을 70°C로 유지하면서 10분간 일정한 속도로 교반하여 내부를 안정화시킨다. 각 바이알의 헤드스페이스 부분에 가스타이트 주사기를 꽂아 기체 1 mL를 취하여 1) 기체크로마토그래프 측정조건에 따라 기체크로마토그래프를 행하고, 시험용액 크로마토그램의 피크검출시간과 표준용액 크로마토그램의 아세트알데히드의 피크검출시간이 일치하는지 확인한다.

3) 정량시험

2) 정성시험에서 시험용액 크로마토그램의 피크검출시간과 표준용액 크로마토그램의 아세트알데히드 피크검출시간이 일치할 때에는 다음의 시험을 한다.

2) 정성시험에서 얻어진 시험결과를 토대로 시험용액 크로마토그램의 아세트알데히드의 피크면적을 측정하여 미리 작성한 검량선을 이용하여 시험용액 중 아세트알데히드의 양을 구한다.

<검량선의 작성>

표준원액을 단계별로 희석하고 6 mL씩을 취하여 각각 20 mL 유리제 바이알에 넣고 각 액에 마그네틱바를 넣고 잘 밀봉한다. 밀봉한 각 바이알을 70°C로 유지하면서 10분간 일정한 속도로 교반하여 내부를 안정화시킨다. 각 바이알의 헤드스페이스 부분에 가스타이트 주사기를 꽂아 기체 1 mL를 취하여 1) 기체크로마토그래프 측정조건에 따라 기체크로마토그래프를 행하고, 얻어진 크로마토그램으로부터 아세트알데히드 피크면적을 측정한 후 이를 농도에 대하여 플롯(plot)하여 검량선을 작성한다.

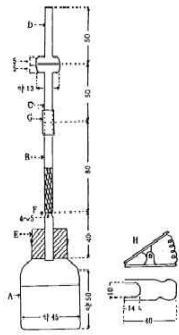
(8) 비소 시험법

▶ **분석원리**

폴리락타이드, 부틸렌숙시네이트-아디페이트 공중합체 및 부틸렌숙시네이트 공중합체, 가공셀룰로스제, 종이제, 금속제, 목재류, 옹기류, 전분제에서 용출되는 비소의 허용 한도량을 시험하는 방법으로, 그 양은 삼산화비소의 양으로 나타낸다.

▶ **굿짜이트(Gutzeit)법**

1) 장치



다음 그림과 같다(단위 : mm).

A : 발생병, 용량 약 60 mL로서 40 mL에 표선이 있다.

B : 안지름 약 6.5 mm의 유리관

C 및 D : 접속부가 안지름 6.5 mm, 바깥지름 약 18mm로서 갈아 맞춘 유리관으로 접속부의 내연과 외연이 동심원을 이루고 있는 것

E : 고무마개

F : 유리관 B의 협소부, 유리솜을 그 위치까지 넣는다.

G : 고무관

H : 집게

유리관 B에는 유리솜을 F로부터 약 30 mm 높이까지 채우고 초산납시액 및 물을 같은 양의 혼합 용액으로 고르게 적시고 관의 하단으로부터 조용히 흡인하여 유리솜 및 기벽에서 과잉의 액을 제거한다. 사용직전 유리관 C 및 D의 접속부에 브롬제2수은지를 끼우고, 집게 H로 양관을 고정한다.

2) 시약 및 시액

가) 산성염화제1주석시액

염화제1주석($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 4 g을 정밀히 달아 염산 125 mL에 녹이고 물을 가하여 250 mL로 한 액을 산성염화제1주석시액으로 한다. 밀봉하여 보존하고, 조제 후 1개월 내에 사용한다.

나) 사상아연

아연(무비소, 약 1,000 ~ 1,410 μm)을 쓴다.

다) 요오드칼륨시액

요오드칼륨(KI) 16.5 g을 물에 녹여 100 mL로 한 액을 요오드칼륨시액으로 한다. 갈색병에 보존한다.

라) 초산납시액

초산납 11.8 g을 물에 녹여 100 mL로 한 후 초산 2방울을 가한 액을 초산납시액으로 한다. 밀봉하여 보존한다.

마) 브롬제2수은지

크로마토그래피용 여과지를 폭 약 3 cm, 길이 약 10 cm로 잘라서 이를 브롬제2수은(HgBr_2) 5 g을 에탄올 100 mL에 녹인 액에 담그어 때때로 흔들어 주면서 1시간 이상 어두운 곳에 방치한 다음 꺼내어 어두운 곳에서 수평을 유지하면서 자연건조 시키고 지름 약 18 mm의 원형으로 잘라서 갈색병에 보존한다. 정색하는 부분에 손을 대어서는 아니된다.

3) 표준용액

삼산화비소(arsenic trioxide, As_2O_3)를 미세한 분말로 하여 데시케이터(황산)에서 건조한 다음 0.10 g을 정밀히 달아 20% 수산화나트륨시액 5 mL에 녹인다. 이 액을 희석한 황산(1→20)으로 중화하고 다시 희석한 황산(1→20) 10 mL를 추가한 다음 새로 끓여서 식힌 물을 가하여 1,000 mL로 한다. 다시 이 액 10 mL에 희석한 황산(1→20) 10 mL를 넣고 새로 끓여서 식힌 물을 넣어 1,000 mL로 한 액을 표준용액으로 한다. 이 액은 쓸 때 만들어 밀봉하여 보존한다.

$$\text{표준용액 } 1 \text{ mL} = 1.0 \mu\text{g As}_2\text{O}_3$$

4) 시험용액의 조제

가) 합성수지제, 목재류, 전분제

4% 초산을 침출용액으로 하여 2-6 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 조제한 시험용액 10 mL를 사용한다. 다만, 2-9 비소 시험법 중 라항에 따를 경우 시험용액을 증발시켜 10배 농축한

액을 사용하여 시험한다.

나) 가공셀룰로오스제, 종이제

4% 초산을 침출용액으로 하여 2-6 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 조제한 시험용액 10 mL를 사용한다. 다만, 2-9 비소 시험법 중 라항에 다를 경우 시험용액을 증발시켜 10배 농축한 액을 사용하여 시험한다.

다) 금속제

2-1 납 시험법 나. 용출시험 2) 금속제 마) 시험용액의 조제에 따라 조제한 시험용액 5 mL를 사용한다. 다만, 2-9 비소 시험법 중 라항에 다를 경우 시험용액을 증발시켜 5배 농축한 액을 사용하여 시험한다.

라) 용기류

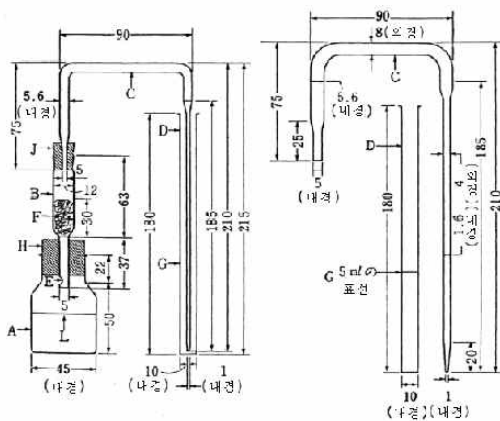
4% 초산을 침출용액으로 하여 2-6 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 조제한 시험용액 20 mL를 사용한다. 다만, 2-9 비소 시험법 중 라항에 다를 경우 시험용액을 증발시켜 20배 농축한 액을 사용하여 시험한다.

5) 시험조작

각 재질별로 정한 양의 시험용액을 발생병에 넣고 이에 희석한 염산(1→2) 5 mL 및 요오드칼륨시액 5 mL를 가하여 2~3분간 방치한 다음 산성염화제1주석시액 5 mL를 가하여 10분간 방치한다. 이어 물을 가하여 40 mL로 하고 사상아연 2 g을 가하여 즉시 유리관 B, C 및 D를 꽂은 고무마개 E를 막고 25°C의 수욕조에 발생병의 약 4분의 3까지 넣어 1시간 방치한다. 따로, 발생병에 비소표준용액 1 mL를 넣고 위의 시험용액과 동일하게 처리한다. 시험용액 및 표준용액에 대하여 얻어진 브롬제2수은지를 꺼내어 직사광선을 피하여 즉시 색을 비교한다. 이 때 시험용액에 대하여 얻어진 색이 표준용액에 대하여 얻어진 색보다 진하여서는 아니된다.

▶ 디메틸디티오카아바민산은법

1) 장치



다음 그림과 같다(단위 : mm).

A : 발생병(어깨 부분까지의 용량 약 70 mL)

B : 배기관

C : 유리관(내경 5.6 mm, 흡수관에 넣는 부분은 선단을 내경 1 mm로 늘린다)

D : 흡수관(내경 10 mm)

E : 작은 구멍

F : 유리섬유(약 0.2 g)

G : 5 mL의 표선

H 및 J : 고무마개

L : 40 mL의 표선

배기관 B의 약 30 mm의 높이에 유리섬유 F를 채우고 초산납시액 및 물의 1:1 혼합용액으로 균 등하게 축인 후 하단에서 약하게 흡인하여 과량의 액을 제거한다. 이것을 고무마개 H의 중심에 수직으로 꽂고 B 하부의 작은 구멍 E는 아래로 약간 튀어나오도록하여 발생병 A에 접촉시킨다. B의 상단에는 유리관 C를 수직으로 고정한 고무마개 J를 부착시킨다. C 배기관측의 하단은 고무 마개 J의 하단과 동일 평면으로 한다.

2) 시약 및 시액

가) 브로모페놀블루시액

브로모페놀블루 0.1 g을 50% 에탄올 100 mL에 녹인 액을 브로모페놀블루시액으로 한다. 필요하면 여과한다.

나) 암모니아시액

암모니아수 400 mL에 물을 넣어 1,000 mL로 한 액을 암모니아시액으로 한다.

다) 염화주석(II)시액

염화주석(II)이수화물 4 g을 정밀히 달아 염산(비소시험용) 125 mL를 가하여 녹인 후 물을 가하여 250 mL로 한 액을 염화주석(II)시액으로 한다. 밀봉하여 보관하고 조제후 1개월 이내에 사용한다.

라) 디에틸디티오카아바민산은시액

디에틸디티오카바미드산은(silver N,N-diethyl dithiocarbamate) 0.50 g을 정밀히 달아 피리딘에 녹여 100 mL로 한 액을 디에틸디티오카아바민산은시액으로 한다. 차광한 유리병에 넣어 냉장 보관한다.

3) 표준용액

나. 굿짜이트법 3) 표준용액에 따라 조제한 액을 표준용액으로 한다.

4) 시험용액의 조제

나. 굿짜이트법 4) 시험용액의 조제에 따라 조제한 액을 시험용액으로 한다.

5) 시험조작

각 재질별로 정한 양의 시험용액을 발생병에 넣고 브로모페놀블루시액 한 방울을 떨어뜨리고 암모니아수 또는 암모니아 시액으로 중화시킨다. 단 침출용액이 물인 경우에는 중화를 생략할 수 있다. 이 용액에 염산(1→2) 5 mL 및 요오드화칼륨시액 5 mL를 넣고 2~3분간 방치한 후 염화주석(II)시액 5 mL를 넣고 실온에서 10분간 방치한다. 이어서 물을 넣어 40 mL로 만들고 아연(비소시험용) 2 g을 첨가하여 바로 B 및 C를 연결한 고무마개 H를 발생병에 설치한다. C 세관부의 끝은 미리 비화수소흡수액 5 mL를 넣은 흡수관 D의 바닥에 도달하도록 넣어 둔다. 이어서 발생병은 25°C의 물속에 어깨까지 잠기도록 하여 1시간 방치한다. 흡수관을 제거하고 필요하다면 피리딘을 넣어 5 mL로 만들어 흡수액의 색을 관찰할 때 이 색은 다음 표준색보다도 진해서는 안 된다. 표준색의 조제는 시험용액의 시험과 동시에 실시한다. 시험용액과 동량의 침출용액과 표준용액 1 mL를 발생병에 넣고 이하 시험용액과 동일하게 조작하여 얻은 흡수액의 색을 표준색으로 한다.

▶ 유도결합플라즈마 발광강도측정법

1) 장치

유도결합플라즈마 발광강도측정기

2) 표준용액

나. 굿짜이트법 3) 표준용액에 따라 조제한 액을 비소표준용액으로 한다. 다만, 시판 중인 비소표준용액을 사용할 경우 삼산화이비소(As₂O₃)로 환산한다.

3) 시험용액의 조제

나. 굿짜이트법 4) 시험용액의 조제에 따라 조제한 액을 시험용액으로 한다.

4) 시험조작

시험용액과 표준용액에 대해 2-12 유도결합플라즈마 발광강도측정법(파장 : 193.7 nm)에 따라 시험할 때 시험용액에 대하여 얻어진 발광강도는 표준용액에 대하여 얻어진 발광강도 보다 커서는 아니된다.

▶ 유도결합플라즈마/질량분석법

1) 장치

유도결합플라즈마/질량분석기

2) 표준용액

나. 굿짜이트법 3) 표준용액에 따라 조제한 액을 사용하여 측정에 적절한 농도가 되도록 각 시험법에 규정된 침출용액을 가하여 희석하여 사용한다. 다만, 시판 중인 비소표준용액을 사용할 경우 삼산화이비소(As₂O₃)로 환산한다.

3) 시험용액의 조제

나. 굿짜이트법 4) 시험용액의 조제에 따라 조제한 액을 시험용액으로 한다.

4) 시험조작

시험용액과 표준용액에 대해 유도결합플라즈마/질량분석법(m/z 74.9)에 따라 시험할 때 시험용액에 대하여 얻어진 질량수의 감응세기는 표준용액에 대하여 얻어진 질량수의 감응세기보다 커서는 아니된다.

③ 용출 시험 분석결과

(1) 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)

▶ 납

- 용출 시험에 대한 PET 중 납 시험법 Calibration curve

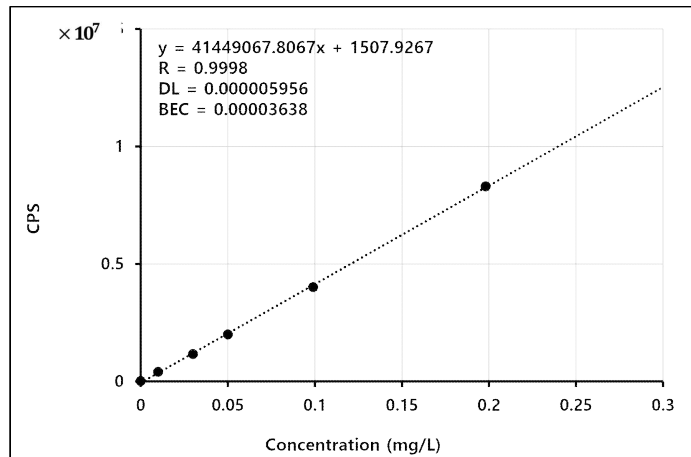


그림 110. 용출 시험에 대한 납 calibration curve

	Conc. (mg/L)	Calc Conc. (mg/L)	CPS	RSD	Calibration curve			
					Equation (y=ax+b)	R	DL	BEC
Pb	0.000	0.000	1507.93	5.5	$y = 41449067.8067x + 1507.9267$	0.9998	0.000005956	0.00003638
	0.010	0.010	397868.68	0.7				
	0.030	0.028	1168015.98	0.8				
	0.050	0.048	2001547.30	0.7				
	0.099	0.097	4005875.18	0.4				
	0.198	0.200	8303664.53	0.7				

표 51. 용출 시험에 대한 납 표준물질 분석 결과

- PET 중 납 용출 시험 분석 결과

Element	Mass	Tune Mode	Conc.	Units	CPS	Det.
Pb	208	He	0.000	mg/L	6596.28	Pulse

표 52. 용출 시험에 대한 납 정량분석 결과

▶ 과망간산칼륨소비량

$$\text{KMnO}_4 \text{ 소비량} = \frac{(1.2 - 0.7) \times 0.9997 \times 1000}{100} \times 0.316 = 1.580 \text{ (mg/L)}$$

$$\text{* KMnO}_4 \text{ 소비량의 F} = 0.9997$$

▶ 총용출량

- 물 용출

$$\frac{\{(146049.3 - 146046.8) - 0.3\} \times 1000}{200} = 11.0$$

- 4% 초산 용출

$$\frac{\{(125344.4 - 125341.8) - 0.2\} \times 1000}{200} = 12.0$$

- n-헵탄 용출

$$\frac{\{(105599.5 - 105597.3) - 0.3\} \times 1000}{200} = 9.5$$

▶ 안티몬

- 용출 시험에 대한 PET 중 안티몬 시험법 Calibration curve

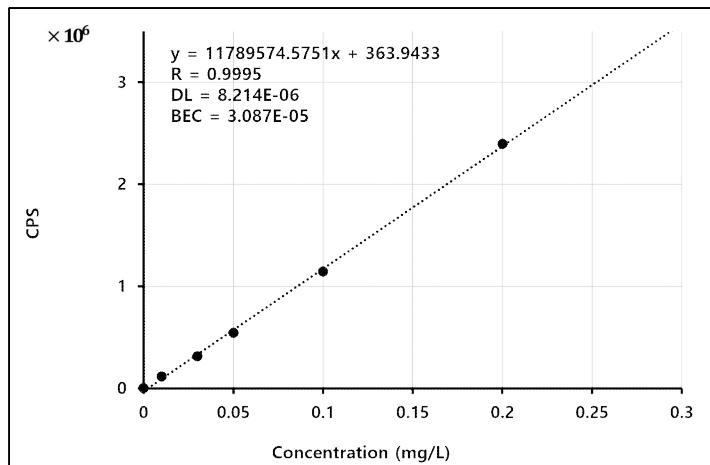


그림 111. 용출 시험에 대한 안티몬 calibration curve

	Conc. (mg/L)	Calc Conc. (mg/L)	CPS	RSD	Calibration curve			
					Equation (y=ax+b)	R	DL	BEC
Sb	0.000	0.000	363.94	8.9	y = 11789574.5751x + 363.9433	0.9995	8.214E-06	3.087E-05
	0.010	0.010	114653.79	0.8				
	0.030	0.026	312200.94	0.7				
	0.050	0.046	543488.73	0.9				
	0.100	0.097	1142832.44	0.7				
	0.200	0.203	2394569.65	0.4				

표 53. 용출 시험에 대한 안티몬 표준물질 분석 결과

- PET 중 안티몬 용출 시험 분석 결과

Element	Mass	Tune Mode	Conc.	Units	CPS	Det.
Sb	121	He	0.000	mg/L	3150.91	Pulse

표 54. 용출 시험에 대한 안티몬 정량분석 결과

▶ 게르마늄

- 용출 시험에 대한 PET 중 게르마늄 시험법 Calibration curve

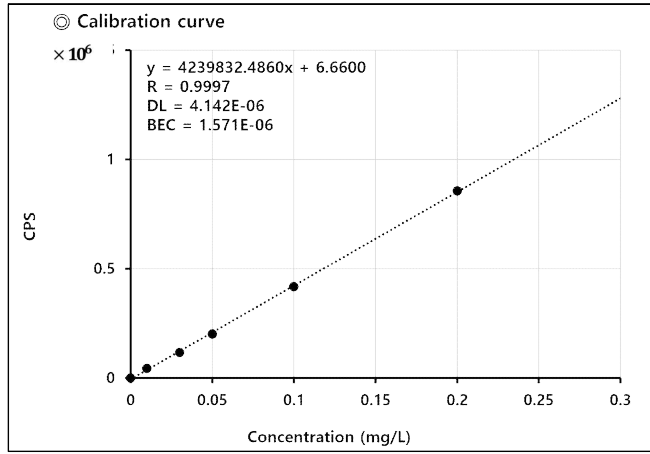


그림 112. 용출 시험에 대한 게르마늄 calibration curve

	Conc.	Calc Conc.	CPS	RSD	Calibration curve			
					Equation (y=ax+b)	R	DL	BEC
Ge	0.000	0.000	6.66	87.9	$y = 4239832.4860x + 6.6600$	0.9997	4.142E-06	1.571E-06
	0.010	0.010	42928.69	1.5				
	0.030	0.028	116739.15	0.3				
	0.050	0.047	200648.31	0.8				
	0.100	0.098	417194.16	0.5				
	0.200	0.202	855751.71	0.4				

표 55. 용출 시험에 대한 게르마늄 표준물질 분석결과

▪ PET 중 게르마늄 용출 시험 분석 결과

Element	Mass	Tune Mode	Conc.	Units	CPS	Det.
Ge	74	He	0.000	mg/L	7.32	Pulse

표 56. 용출 시험에 대한 게르마늄 정량분석 결과

▶ 테레프탈산 및 이소프탈산

▪ 표준물질 분석 결과

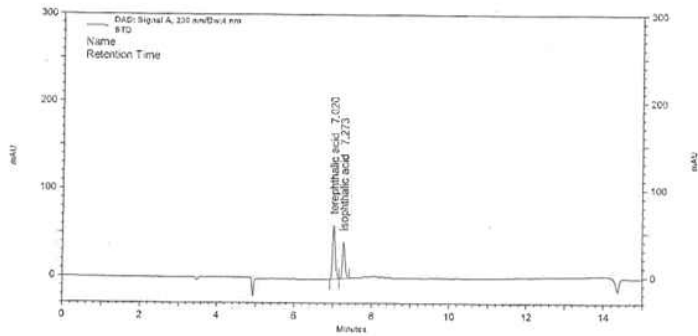


그림 113. 테레프탈산, 이소프탈산 표준물질 분석 크로마토그램

Name	Retention Time	Area	ESTD concentration
테레프탈산	7.020	597512	7.500 CAL
이소프탈산	7.273	395618	5.000 CAL
Totals		993130	12.500 CAL

표 57. 테레프탈산, 이소프탈산 표준물질 분석 결과

▪ 물 용출 분석 결과

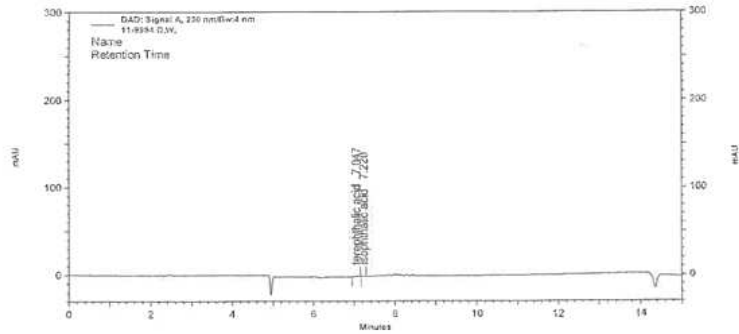


그림 114. 물 용출시험에 대한 테레프탈산, 이소프탈산 분석 크로마토그램

Name	Retention Time	Area	ESTD concentration
테레프탈산	7.047	5937	0.075
이소프탈산	7.220	1819	0.023
Totals		7756	0.098

표 58. 물 용출시험에 대한 테레프탈산, 이소프탈산 정량분석 결과

▪ 4% 초산 용출 분석 결과

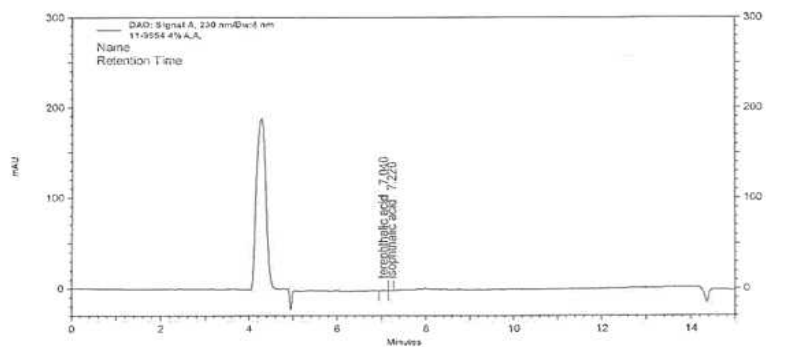


그림 115. 4% 초산 용출시험에 대한 테레프탈산, 이소프탈산 분석 크로마토그램

Name	Retention Time	Area	ESTD concentration
테레프탈산	7.040	5887	0.074
이소프탈산	7.220	952	0.012
Totals		6839	0.086

표 59. 4% 초산 용출시험에 대한 테레프탈산, 이소프탈산 정량분석 결과

▪ 50% 에탄올 용출 분석 결과

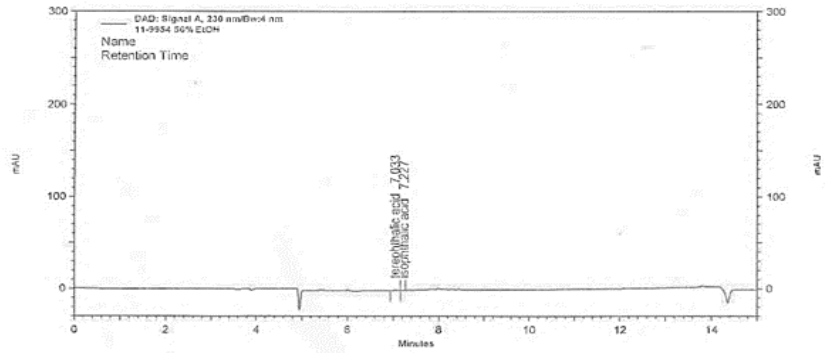


그림 116. 50% 에탄올 용출시험에 대한 테레프탈산, 이소프탈산 분석 크로마토그램

Name	Retention Time	Area	ESTD concentration
테레프탈산	7.033	6196	0.078
이소프탈산	7.227	614	0.008
Totals		6810	0.086

표 60. 50% 에탄올 용출시험에 대한 테레프탈산, 이소프탈산 정량분석 결과

▪ n-헵탄 용출 분석 결과

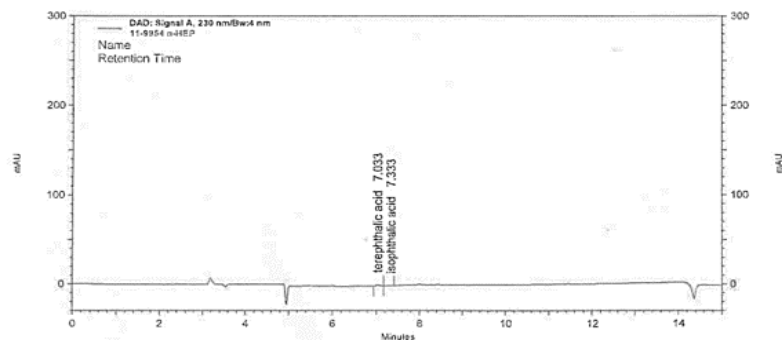


그림 117. n-헵탄 용출시험에 대한 테레프탈산, 이소프탈산 분석 크로마토그램

Name	Retention Time	Area	ESTD concentration
테레프탈산	7.033	17478	0.219
이소프탈산	7.333	3923	0.050
Totals	-	21401	0.269

표 61. n-헵탄 용출시험에 대한 테레프탈산, 이소프탈산 정량분석 결과

▶ 아세트알데히드

- 물 용출 시험 calibration

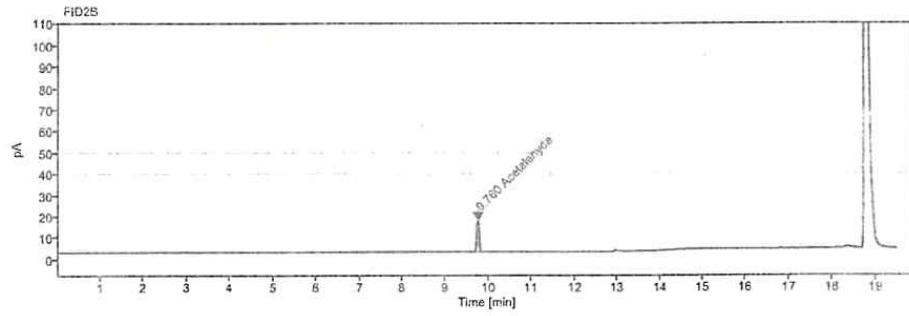


그림 118. 물 용출시험에 대한 아세트알데히드 표준물질 크로마토그램

Name	Retention Time [min]	RF	Area	Amount	concentration [mg/L]
아세트알데히드	9.76	9.265	57.231	6.177	6.177

표 62. 물 용출시험에 대한 아세트알데히드 표준물질 분석결과

▪ 물 용출 분석결과

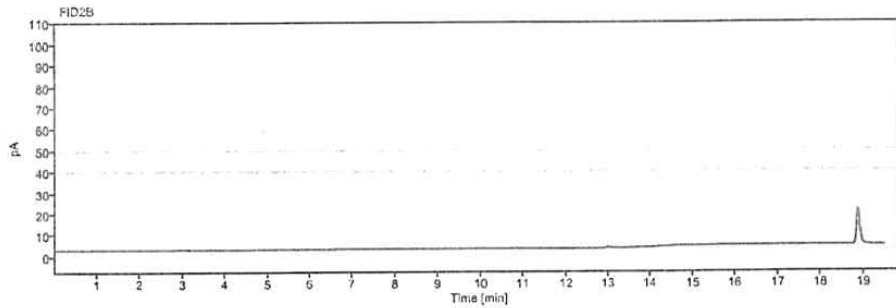


그림 119. 물 용출시험에 대한 아세트알데히드 크로마토그램

Name	Retention Time [min]	RF	Area	Amount	concentration [mg/L]
아세트알데히드	불검출				

표 63. 물 용출시험에 대한 아세트알데히드 정량분석 결과

▪ 4% 초산 용출 시험 calibration

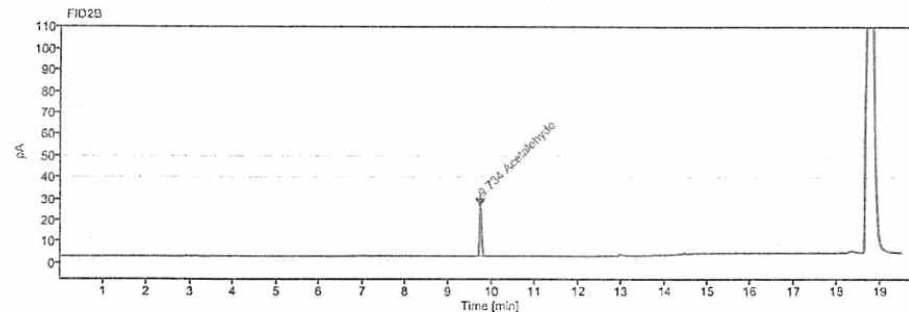


그림 120. 4% 초산 용출시험에 대한 아세트알데히드 표준물질 크로마토그램

Name	Retention Time [min]	RF	Area	Amount	concentration [mg/L]
아세트알데히드	9.73	12.582	78.966	6.177	6.177

표 64. 4% 초산 용출시험에 대한 아세트알데히드 표준물질 분석 결과

▪ 4% 초산 용출 분석결과

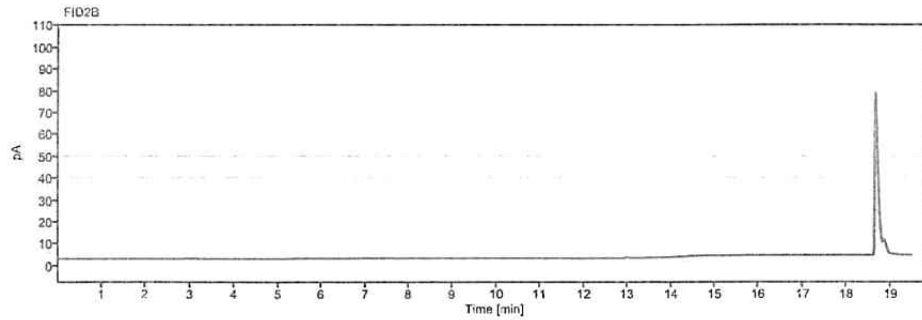


그림 121. 4% 초산 용출시험에 대한 아세트알데히드 크로마토그램

Name	Retention Time [min]	RF	Area	Amount	concentration [mg/L]
아세트알데히드	불검출				

표 65. 4% 초산 용출시험에 대한 아세트알데히드 정량분석 결과

▪ 50% 에탄올 용출 시험 calibration

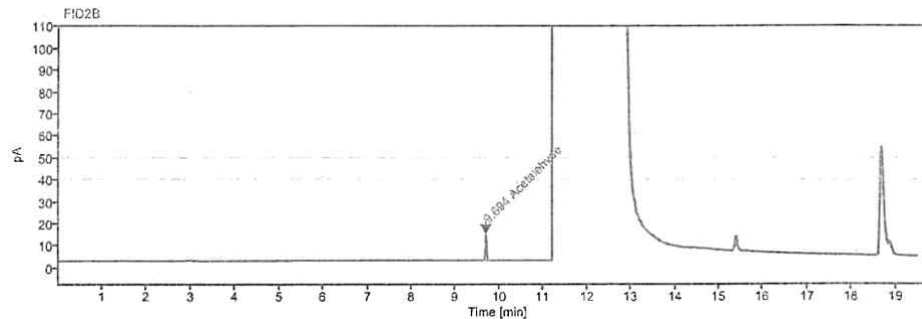


그림 122. 5% 에탄올 용출시험에 대한 아세트알데히드 표준물질 크로마토그램

Name	Retention Time [min]	RF	Area	Amount	concentration [mg/L]
아세트알데히드	9.69	4.204	26.094	6.207	6.207

표 66. 50% 에탄올 용출시험에 대한 아세트알데히드 표준물질 분석결과

▪ 50% 에탄올 용출 분석결과

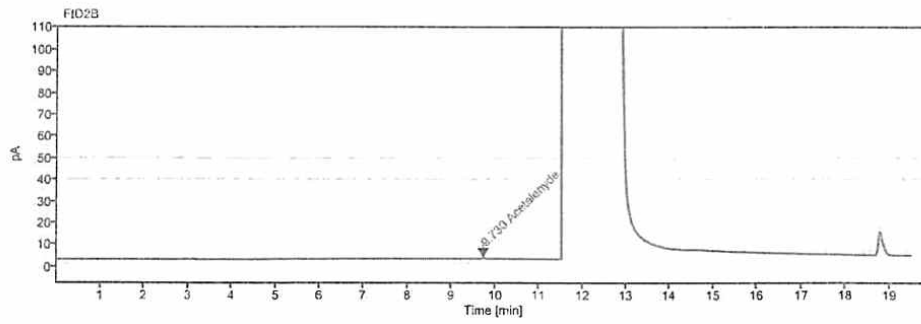


그림 123. 50% 에탄올 용출시험에 대한 아세트알데히드 크로마토그램

Name	Retention Time [min]	RF	Area	Amount	concentration [mg/L]
아세트알데히드	9.73	4.204	1.877	0.447	0.447

표 67. 50% 에탄올 용출시험에 대한 아세트알데히드 정량분석 결과

▪ n-헵탄 용출 시험 calibration

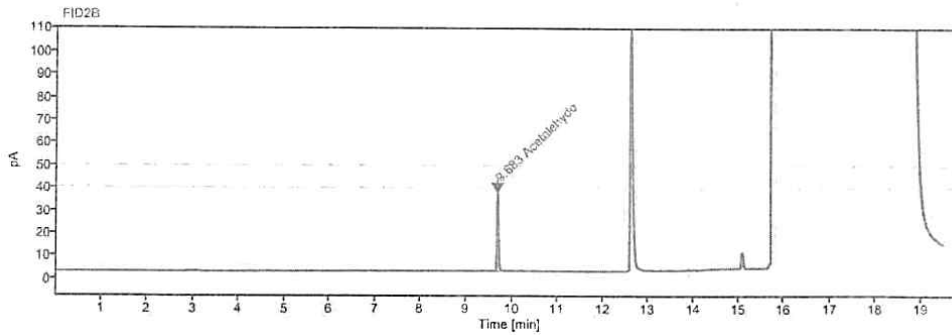


그림 124. n-헵탄 용출시험에 대한 아세트알데히드 크로마토그램

Name	Retention Time [min]	RF	Area	Amount	concentration [mg/L]
아세트알데히드	9.68	13.156	80.212	6.097	6.097

표 68. n-헵탄 용출시험에 대한 아세트알데히드 표준물질 분석 결과

▪ n-헵탄 용출 분석결과

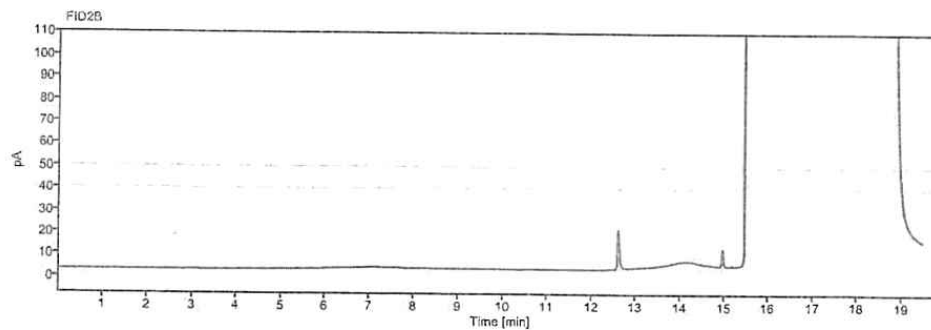


그림 125. n-헵탄 용출시험에 대한 아세트알데히드 크로마토그램

Name	Retention Time [min]	RF	Area	Amount	concentration [mg/L]
아세트알데히드	불검출				

표 69. n-헵탄 에탄올 용출시험에 대한 아세트알데히드 정량분석 결과

(2) 불소수지(FR)

▶ 납

- 용출 시험에 대한 불소수지 중 납 시험법 Calibration curve

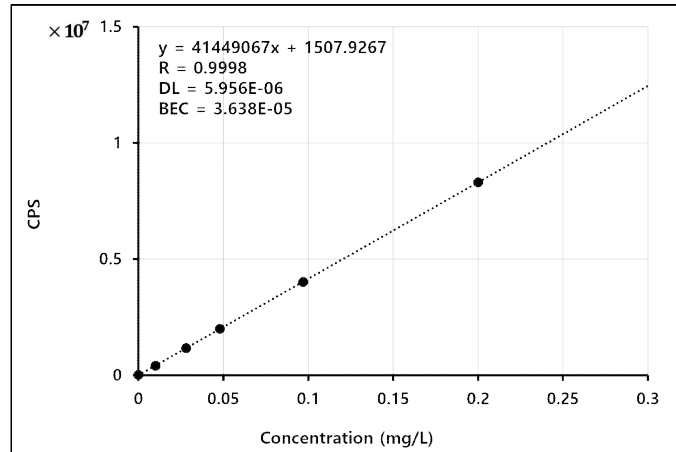


그림 126. 용출 시험에 대한 납 calibration curve

	Conc. (mg/L)	Calc Conc. (mg/L)	CPS	RSD	Calibration curve			
					Equation (y=ax+b)	R	DL	BEC
Pb	0.000	0.000	1507.93	5.5	$y = 41449067x + 1507.9267$	0.9998	5.956E-06	3.638E-05
	0.010	0.010	397868.68	0.7				
	0.030	0.028	1168015.98	0.8				
	0.050	0.048	2001547.30	0.7				
	0.099	0.097	4005875.18	0.4				
	0.198	0.200	8303664.53	0.7				

표 70. 용출 시험에 대한 납 표준물질 분석결과

- 불소수지 중 납 용출 시험 분석 결과

Element	Mass	Tune Mode	Conc.	Units	CPS	Det.
Pb	208	He	0.000	mg/L	6137.16	Pulse

표 71. 용출 시험에 대한 납 정량분석 결과

▶ 과망간산칼륨소비량

▪ $KMnO_4$ 소비량 = $\frac{(1.1 - 0.7) \times 0.9997 \times 1000}{100} \times 0.316 = 1.264 (mg/L)$

* $KMnO_4$ 소비량의 F = 0.9997

▶ 총용출량

- 물 용출

$\frac{\{(106048.1 - 106045.1) - 0.3\} \times 1000}{200} = 13.5$

- 4% 초산 용출

$$\frac{\{(127331.2 - 127328.6) - 0.2\} \times 1000}{200} = 12.0$$

- n-헵탄 용출

$$\frac{\{(110789.2 - 110767.0) - 0.3\} \times 1000}{200} = 9.5$$

(3) 가공셀룰로스제

▶ 비소

- 용출 시험에 대한 가공셀룰로스제 중 비소 시험법 Calibration curve

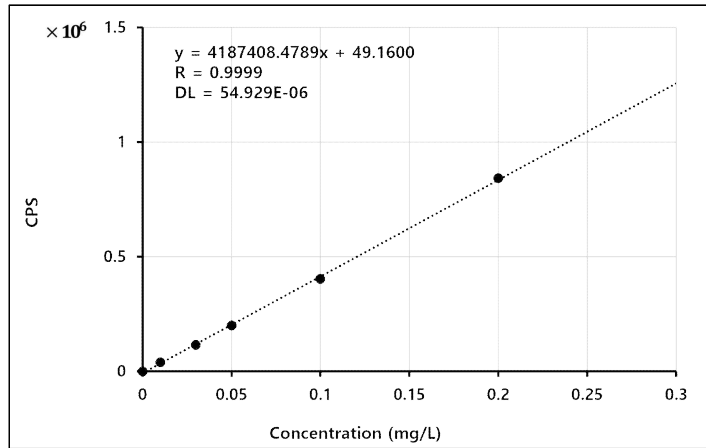


그림 127. 용출 시험에 대한 비소 calibration curve

	Conc. (mg/L)	Calc Conc. (mg/L)	CPS	RSD	Calibration curve		
					Equation (y=ax+b)	R	DL
As	0.000	0.000	49.16	14.0	y = 4187408.4789x + 49.1600	0.9999	4.929E-06
	0.010	0.009	39313.47	0.7			
	0.030	0.027	115095.40	1.0			
	0.050	0.047	198923.45	0.6			
	0.100		402772.89	0.8			
	0.200	0.201	841871.78	0.3			

표 72. 용출 시험에 대한 비소 표준물질 분석결과

- 가공셀룰로스제 중 비소 용출 시험 분석 결과

Element	Mass	Tune Mode	Conc.	Units	CPS	Det.
As	75	He	0.000	mg/L	105.82	Pulse

표 73. 용출 시험에 대한 비소 정량분석 결과

▶ 납

- 용출 시험에 대한 가공셀룰로스제 중 납 시험법 Calibration curve

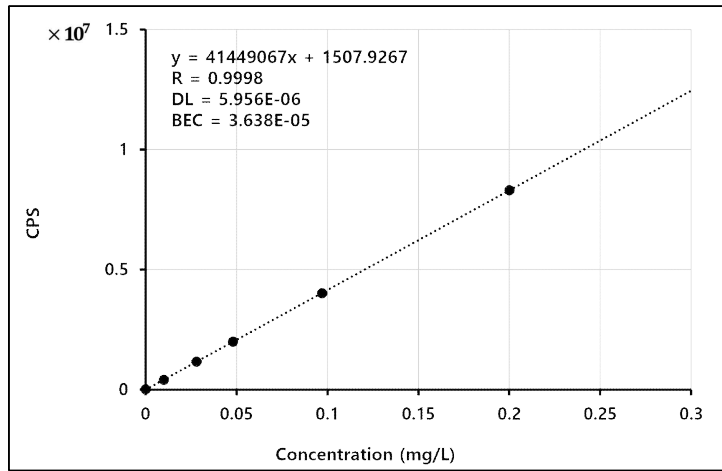


그림 128. 용출 시험에 대한 납 calibration curve

	Conc. (mg/L)	Calc Conc. (mg/L)	CPS	RSD	Calibration curve			
					Equation (y=ax+b)	R	DL	BEC
Pb	0.000	0.000	1507.93	5.5	y = 41449067x + 1507.9267	0.9998	5.956E-06	3.638E-05
	0.010	0.010	397868.68	0.7				
	0.030	0.028	1168015.98	0.8				
	0.050	0.048	2001547.30	0.7				
	0.099	0.097	4005875.18	0.4				
	0.198	0.200	8303664.53	0.7				

표 74. 용출 시험에 대한 납 표준물질 분석결과

▪ 가공셀룰로오스제 중 납 용출 시험 분석 결과

Element	Mass	Tune Mode	Conc.	Units	CPS	Det.
Pb	208	He	0.000	mg/L	8330.61	Pulse

표 75. 용출 시험에 대한 납 정량분석 결과

▶ 총용출량

▪ 4% 초산 용출

$$\frac{\{(123645.4 - 123642.8) - 0.2\} \times 1000}{200} = 12.0$$

④ 시험분석 결과

▣ 1-2 세부 : 농·축산물 포장용 시간-온도 이력 지시계 상용화 기술 개발

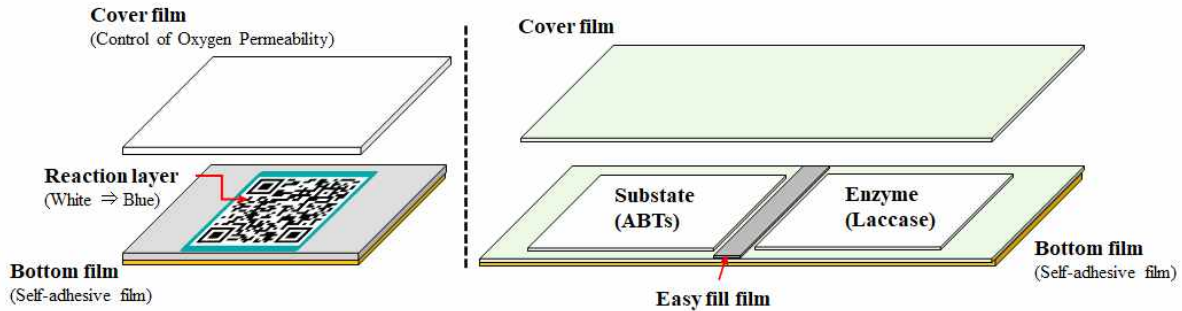
1단계 1차년도 (2021.04.04. ~ 2021.12.31.)

□ 시간-온도 이력지시계 농·축산물 포장 품질예측 기술 및 제품 개발

연구내용 요약

□ 시간-온도 이력지시계(TTI) formulation 및 반응 kinetics 완성

: 단순한 산화-환원 메커니즘을 가지며, 다양한 산업 분야에서 범용적으로 사용되는 laccase 및 산화-환원 염료인 methylene blue를 활용하여 저렴하고 온도 변화에 따른 명확하고 지속적이며, 비가역적인 색 변화를 나타내는 효소형 및 인쇄형 TTI의 상용화를 위하여 formulation을 완성하고, steady/dynamic 온도 조건에서 효소형 및 인쇄형 TTI 반응변수의 kinetics 모델링을 통하여 E_a 를 확인하였음



[인쇄형 및 효소형 TTI의 모식도]

■ 물질 탐색 및 조합

- 인쇄형 TTI: 산화-환원 염료의 산화 속도에 의하여 비가역적 색 변화를 나타내는 인쇄형 TTI 개발을 위하여 반응층(reaction layer), 커버필름 및 접착부의 물질 탐색 및 구성 성분의 비율을 최적화하였으며, 스크린 프린팅 작동 조건의 최적화를 수행하였음
 - ▷ 반응층 - methylene blue의 환원을 위한 산화방지제의 종류 및 첨가량을 정량화하였음
 - ▷ 커버필름 - '콜드 코팅 필름'에서 '열 코팅 필름'으로 커버 필름의 재질을 수정하여 종말시점 도달 시간을 연장하였음
 - ▷ 접착부 - 다양한 접착물질을 활용하여 인쇄형 TTI의 포장재 부착성을 평가하였음
 - ▷ 인쇄기 작동 조건 - 인쇄형 TTI의 잉크 물성 조절을 통하여 최적의 인쇄적성을 나타내는 점성을 파악하여 자동실크 스크린 인쇄기의 작동 조건을 최적화 하였음
- 효소형 TTI: 단순한 산화-환원 메커니즘을 지니며, 다양한 산업 분야에서 널리 사용되는 laccase를 이용하여 저렴하고 온도 변화에 따른 명확하고 지속적이며 비가역적 색 변화를 나타내는 효소형 TTI 제작을 위하여 효소부와 기질부로 나누어 물질탐색, 안정화 및 formulation을 완성하였다.
 - ▷ 효소부 - PEG 또는 cyclo-dextran의 공유결합체 제조를 통하여 고정화 안정화를 수행하고, 최적 효소반응조건, 기질 특이성(K_m , V_{max}) 및 E_a 변화를 확인하였음
 - ▷ 기질부 - ABTs, guaiacol 등 총 7종의 염료 및 천연색소를 대상으로 기질 용액을 제조하여 색 변화 및 kinetic modelling을 수행하고 성능평가를 하였음
 - ▷ Laccase TTI formulation - laccase 기반의 효소형 TTI 제조를 위한 기질부 및 효소부의 formulation을 완성함

■ 반응변수의 kinetics 모델링 및 E_a (activation energy; 활성화 에너지) 조사

- 인쇄형 TTI: kinetic parameter 중 가장 일관성 있는 데이터를 보여주는 색 변화를 이용하여 활성화 에너지를 측정하였음
 - ▷ 항산화제 첨가량에 따른 활성화 에너지 - L-ascorbic acid와 L-cysteine을 각각 1.25g, 0.25g 및 2.5g, 0.5g 첨가한 TTI의 활성화 에너지는 각각 40.98 및 31.53 kJ/mol로 나타남
 - ▷ Methylene blue 첨가량에 따른 활성화 에너지 - MB 함량을 2배(0.2g)로 늘리고 항산화제로 L-ascorbic acid와 L-cysteine을 각각 1.5g, 0.3g 및 1.75g, 0.5g 첨가한 TTI의 활성화 에너지는 각각 34.20 및 35.90 kJ/mol로 나타남
- 효소형 TTI: ABTs를 기질로 사용하여 430nm에서 흡광도를 측정하여 활성화 에너지를 측정하였음
 - ▷ laccase와 ABTs가 반응하면서 투명한 색에서 점차 하늘색, 사파이어색으로 농도가 점진적으로 높아졌으며, 시간에 따른 흡광도의 값을 통하여 arrhenius 식을 이용하여 활성화 에너지를 측정한 결과, 53.16 kJ/mol로 일반적인 효소 반응의 E_a 값 범위에 속하는 것으로 나타남

1 산화-환원 기반 인쇄형 시간-온도 이력지시계

■ 물질 탐색 및 조합

‘자외선 활성화 인쇄형 TTI’의 경우, UV 조사를 통한 활성화(activation)를 시키게 되면 산화-환원 반응에 의한 TTI의 색 변화 속도가 너무 빠르고 shelf-life 조절 및 Ea 값에 오류가 발생하여 다음과 같이 ‘공기 활성화 인쇄형 TTI’로 작동원리(principle of operation mechanism)를 개선하였음

인쇄형 시간-온도 이력지시계 작동원리 개선

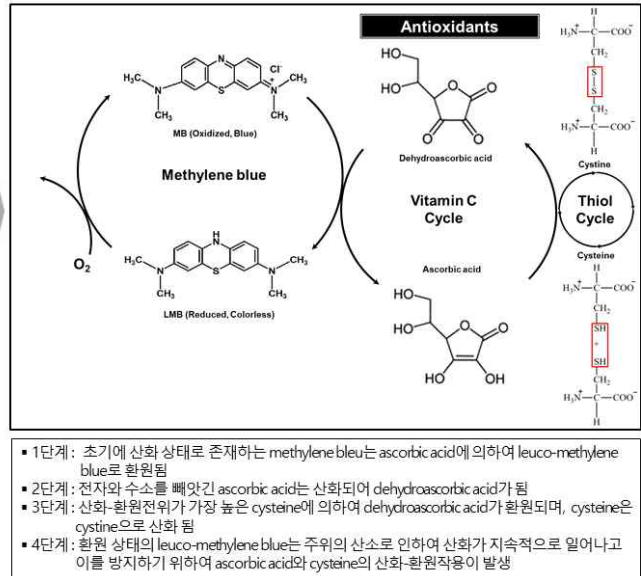
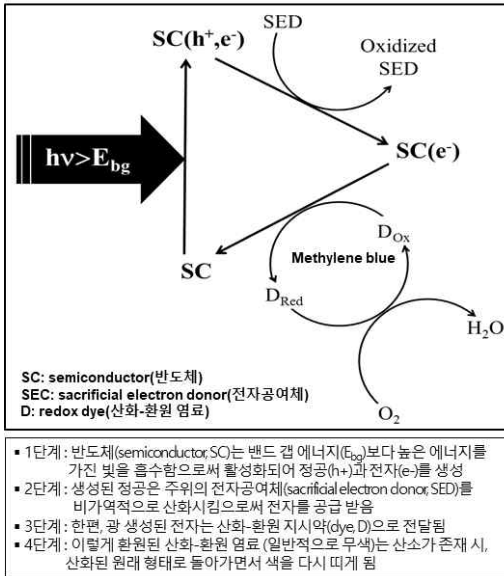


표 1. 인쇄형 TTI의 오류와 개선 조치

원료	오류	조치	공정	오류	조치
TiO ₂	균일한 인쇄 및 인쇄방법 다양화 저해	TiO ₂ 를 빼고 향산화제로 대체	혼합	sample당 조성 불균일 및 감광제 역할로 탈색현상	TiO ₂ 제거
UV 활성화	활성화에 시간이 소요 및 다양한 커버 필름의 이용 저해	UV activation이 아닌 향산화제를 이용하여 산화-환원 반응으로 전환	UV 조사	시간 지체 및 end point 도달 후 UV에 의하여 탈색현상	향산화제 L-ascorbic acid와 L-cysteine을 사용하여 UV 활성화 과정을 없앴.

① 산화방지제에 의한 메틸렌 블루(methylene blue; MB) 환원 평가

수용액에서 MB의 산화된 형태(oxidized form)는 짙은 청색을 띠고 환원된 형태(reduced form: leuco-methylene blue(LMB))는 무색이며 투명하다. 따라서 MB의 환원은 청색에서 무색으로의 색 변화를 관찰함으로써 결정될 수 있으며, 본 실험에서 색 변화는 배경을 흰색으로 하고 눈으로 관찰되었지만, 계측기(예; 가시 범위 투광기 등) 또한 사용 가능하다.

▶ 중성 pH에서 산화방지제의 효과

최적화된 산화방지제 조합을 결정하기 위하여 개별적인 산화방지제 또는 산화방지제의 조합을 MB 수용액에 첨가하여 색 변화를 육안으로 관찰하였으며 결과는 아래와 같다(최종 용액의 pH는 6.5).

Antioxidant	Rate/extent of reduction
L-ascorbic acid	reduced slowly over 10~15 minutes
glutathione	no reduction over 15 minutes
sodium hydrosulphite	very rapid reduction
sodium metabisulphite	no reduction
methionine	no reduction
L-cysteine	no reduction
N-acetyl L-cysteine	partial reduction
ascorbic acid solution + glutathione solution	rapid reduction within 5 minutes

▶ 산화방지제의 환원 범위

50mg/30 ml 농도의 MB 수용액에 산화방지제를 아래의 표와 같은 조합으로 첨가하여 환원 범위를 확인 하였다. ascorbic acid (250mg/3ml)를 1차 산화방지제로 고정한 후, 2차 산화방지제는 250mg/3ml의 용액을 사용하였다. 메틸렌 블루의 환원은 육안으로 관찰하여 결정 하였다.

Antioxidant	Extent of reduction
L-ascorbic acid + glutathione	fully reduce
L-ascorbic acid + sodicum metabisulphite	not quite fully reduced
L-ascorbic acid + methionine	fully reduced (slowly)
L-ascorbic acid + L-cysteine	fully reduced (quickly)
L-ascorbic acid + N-acetyl L-cysteine	fully reduced (quickly)

▶ 재산화에 대한 안정성

50mg/30 ml 농도의 MB 수용액에 산화방지제를 아래의 표와 같은 조합으로 첨가하여 재산화에 대한 안정성을 평가하였다. 공기 중에서 24 시간과 48시간 후에 무색에서 파란색으로 변화되는 야상을 육안으로 확인하였다. ‘조제(preparation)’란에 있는 1차 및 2차 산화방지제의 순서는 MB에 이들 성분을 첨가하는 순서를 나타낸다(1차 및 2차 산화방지제의 농도; 250mg/3ml).

Preparation	Stability of reduced form	
	After 24 h	After 48 h
MB + L-ascorbic acid + glutathione	Stable	Slightly unstable
MB + L-ascorbic acid + sodicum metabisulphite	Unstable	Very unstable
MB + L-ascorbic acid + methionine	Slightly unstable	Slightly unstable
MB + L-ascorbic acid + L-cysteine	Stable	Stable
MB + L-ascorbic acid + N-acetyl L-cysteine	Stable	Stable
MB + L-cysteine + L-ascorbic acid	Stable	Stable
MB + N-acetyl L-cysteine + L-ascorbic acid	Stable	Stable

▶ MB 환원의 정량화

MB 수용액 1ml(50mg/3ml)에 대한 1차 및 2차 산화방지제의 환원력에 대한 정량화를 위하여 모든 산화방지제(250mg/3ml)의 양을 각각 다르게 첨가하여 공기 중에서 24시간 동안 방치 한 후 재산화량을 정량적으로 평가하였다.

Preparation	Stability of reduced form of methylen blue to standing in air for 24 hours
0.5ml L-ascorbic acid + 0.25ml L-cysteine	Almost completely stable
0.5ml L-ascorbic acid + 0.25ml N-acetyl L-cysteine	Slightly unstable
0.5ml L-ascorbic acid + 0.25ml glutathione	Not fully stable
0.6ml L-ascorbic acid + 0.30ml L-cysteine	Stable
1.5ml L-ascorbic acid + 0.50ml L-cysteine	Stable
1.0ml L-ascorbic acid + 0.25ml L-cysteine	Stable
1.0ml L-ascorbic acid + 0.20ml L-cysteine	Slightly unstable
0.3ml L-ascorbic acid + 0.60ml L-cysteine	Slightly unstable

② 인쇄 속도 및 잉크 점도에 따른 잉크 전이 평가

스크린 인쇄는 잉크층이 두꺼운 선화 인쇄 및 하프톤(half tone) 인쇄가 가능한 인쇄 기법으로 판면의 유연성으로 인해 여러 가지 피인쇄체에 인쇄가 가능하기 때문에 광범위하게 사용되고 있는 인쇄 방식이다. 스크린 인쇄는 그 원리가 극히 간단하지만 결과에 미치는 원인의 수는 적지 않다. 본 실험에서는 Na-alginate 기반의 잉크를 이용하여 양질의 인쇄형 TTI를 생산하기 위하여 제판 및 최종 인쇄 단계에 이르기까지 구체적인 값을 실험을 통해 확인해보고 최적의 조건을 구축하였다.

스크린 인쇄에서의 잉크 토출 메커니즘은 스크린판 위에서 잉크를 스퀴징 할 때 스퀴지의 면에서 수직 방향으로 잉크가 유동하여 스크린의 개구부로 흘러들어 간 후 인쇄압력에 의해 피인쇄체로 전이되는 것이다. 이때 여분의 잉크는 전방으로 회전하면서 이동한다. 잉크의 rolling성이 부족하면 개구부로의 토출량이 작아지게 되어 양호한 인쇄 해상도를 얻을 수 없게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 잉크의 물성과 인쇄각도, 인쇄 압력, 속도, 셀의 간격 등이 서로 상호 보완 관계를 유지하며 인쇄되어야 한다

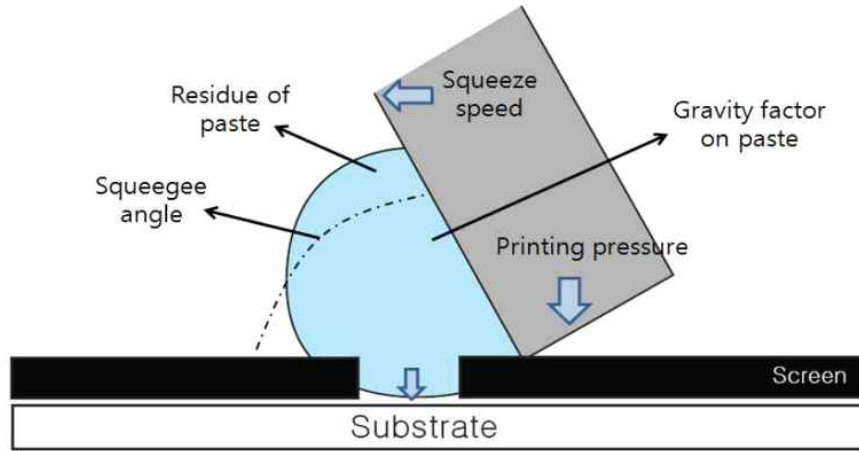


그림 1. 스크린 인쇄의 잉크 전이 기작(mechanism)

▶ 인쇄 조건

실험에 사용된 인쇄 방식은 자동 실크 스크린 인쇄이다. 작업 조건은 표 1과 같이 인쇄 속도, 인쇄 압력, 인쇄 각도, 판들림, 스퀴지 경도 조건에 변화를 주어 인쇄하였으며 인쇄된 반응층 높이 및 산포를 평가하였다. 이 외의 인쇄기 조건으로 공기 압력 0.25MPa, 마스크 장력 0.24MPa은 모두 동일하게 적용하였다. 이와 같은 조건으로 인쇄된 반응층은 실물현미경을 이용하여 평가하였다.

표 1. 자동 스크린 인쇄기의 작업 조건

Factor	Unit	Test Conditions
Printing Speed	mm/sec	45, 60, 80
Printing Pressure	mm	3, 5, 7
Printing Angle	degree	68, 70, 72
Off-Contact	mm	4, 5, 6
Squeegee Hardness	degree	70, 80, 90

▶ 잉크 조건

본 실험에서 사용한 Na-alginate 기반의 잉크는 표 2와 같이 산화-환원 염료, 산화방지제, 유화제 등의 첨가량에 따라 물성이 다른 잉크를 사용하여 인쇄 작업성, 생산성이 우수한 잉크를 선정하는 실험을 하였다.

표 2. 잉크 조성

Ink	Formulation	Binder	Solvent	Viscosity
A	MB + L-ascorbic acid + L-cysteine	alginate	D.W.	36 Pa · s
B	MB + L-ascorbic acid + L-cysteine + Tween 80	alginate	D.W.	260 Pa · s
C	MB + L-ascorbic acid + L-cysteine + PEG	alginate	D.W.	230 Pa · s
D	MB + L-ascorbic acid + L-cysteine + Glycerol	alginate	D.W.	250 Pa · s
E	MB + L-ascorbic acid + L-cysteine + Tween 80 + Glycerol	alginate	D.W.	520 Pa · s
F	MB + L-ascorbic acid + L-cysteine + Tween 80 + PEG	alginate	D.W.	360 Pa · s
G	MB + L-ascorbic acid + L-cysteine + PEG + Glycerol	alginate	D.W.	400 Pa · s

▶ 결과 및 고찰

잉크 물성 인자 중에서 인쇄층 높이 형성에 영향을 미치는 인자를 도출하고자 점도를 제외한 동일한 물성을 가진 잉크에 점도 260 Pa · s에서 290 Pa · s로 변경에 따른 점도에 대한 인쇄층 높이의 유의성 검증 결과 점도는 인쇄층 높이에 영향을 미치는 인자임을 확인하였다.

새롭게 설계된 잉크를 가지고 인쇄 속도 변화에 따른 인쇄층의 높이, 산포를 분석하여 속도 인자의 최적 조건을 도출하였다. 이때 기준 হল은 반복인쇄를 위하여 250 mesh 스크린을 이용하였다. 인쇄 속도에 대한 인쇄층 높이와 산포는 그림 2와 같이 인쇄 속도가 빠를수록 인쇄 높이가 증가함을 알 수 있다. 인쇄 속도가 빠를수록 잉크가 스크린 위에서 롤링성이 좋아져 전이량이 증가한다. 하지만 인쇄 속도를 빨리 할수록 인쇄층 높이의 산포는 커졌다. 따라서 높이 평균 170µm 이상에 만족하기 위하여 80mm/sec 조건을 선정하였다.

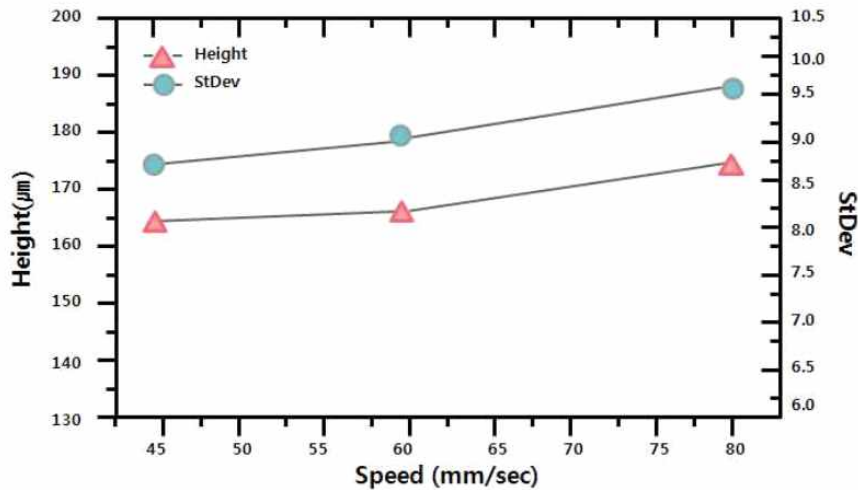


그림 2. 다양한 인쇄 속도에 따른 인쇄층의 높이 변화

Na-alginate 기반의 잉크를 이용했을 때, 스크린 인쇄에 있어서 가장 최적의 인쇄 품질을 낼 수 있는 조건을 실험을 통해 산출해 내었다. 각각의 인쇄 작업 인자 인쇄 속도, 인쇄 압력(실린더 압력), 인쇄 각도, 판들림, 스퀴지 경도 등에 대하여 250 mesh 스크린으로 인쇄 후 높이는 목표 높이 평균 170µm을 인쇄 할 수 있는 조건과 높이 산포를 낮출 수 있는 조건들을 분석하여 최적의 인쇄 조건을 선정하였다. 선정된 인쇄조건은 표 3과 같다.

표 3. 최적의 스크린 인쇄기 작동 조건인크 조성

Factor	Unit	Test Conditions
Printing Speed	mm/sec	80
Printing Pressure	mm	5
Printing Angle	degree	70
Off-Contact		5
Squeegee Hardness	degree	80
Common Conditions	Air Pressure : 0.25 MPa Silk Screen : 250 mesh	

이론상으로 알고 있듯이 점성을 조절했을 때, 점도가 낮아질수록 잉크 퍼짐 현상이 심해졌고, 점도가 높아질수록 잉크 전이량이 줄어들고 스크린으로 붙는 잉크들이 많아짐을 확인할 수 있었다. 먼저, 36.7 Pa.s의 점성을 가지고 있는 잉크는 스크린사이로 모든 잉크가 전이되지만 전반적으로 피인쇄체로 퍼짐 현상이 너무 심하여 잉크가 그 형상을 띄지 못하는 것을 볼 수 있다. 다음으로 잉크 점도를 260 Pa.s로 향상시킨 경우에도 마찬가지로 36.7 Pa.s의 결과 보다는 잉크의 형상을 보이고 있으나 퍼짐 현상이 심할 뿐 아니라 스크린 사이로 남게 되는 여분의 잉크가 많아 이상적인 모습이 아니라는 것을 알 수 있었다. 반대로, 520 Pa.s라는 높은 점도를 주었을 때의 결과로 이 또한 잉크가 제대로 전이되지 못하고 있는 것을 확인할 수 있다. 여기에서는 잉크 서로간의 점성이 강하여 상당량의 잉크가 스크린에 붙어 있어 피인쇄체로 전이되지 못했다. 가장 이상적인 잉크 전이의 모습을 보여준 실험은 367 Pa.s의 점성을 가진 잉크이다. 인쇄층 높이 또한 166µm 정도로 앞서 실험 결과와 거의 비슷한 수치를 내고 있다. 목표 170µm와 약간의 수치 이상을 보이는 것은 주어진 환경적 요건이 차이에 따른 결과라 생각된다.

③ 열코팅 필름 평가

콜드 코팅 필름으로 인쇄형 TTI의 필름층을 형성하였을 때, 불량품의 발생률이 상대적으로 높고 작업이 추가되며 TTI 반응속도 및 온도의존성 조절을 위한 산화방지제 등의 농도가 필수적으로 수정되어야 하는 오류가 발생되어 다음과 같은 열 코팅 필름을 이용한 인쇄형 TTI를 구성하였다.

원료	오류	개선
콜드 코팅 필름 (아세테이트)	- 불량률 증가 및 추가적 작업 필요 - Ea 및 유통기한의 변화를 위한 첨가물의 농도 변경이 필요함	- 필름층 형성을 열 코팅 필름으로 대체

▶ 커버 필름층 형성

‘콜드 코팅 필름’을 이용하여 제작된 인쇄형 TTI의 문제점들을 해결하기 위하여 ‘열코팅 필름’을 커버 필름층으로 형성하였으며, ‘열 코팅 필름’에 접착력을 형성하기 위하여 EVA와 가해지는 열이 잉크의 산화-환원 반응에 영향을 주지 않음과 동시에 인쇄형 TTI의 품질 및 생산효율에 개선이 나타나야 한다는 점을 고려하여 압착과 동시에 열을 가해주는 라미네이팅 코팅기를 이용하여 커버 필름층을 형성하였다. 본 기술로 제작된 인쇄형 TTI는 산소 차단성이 높아서 TTI의 종말시점(end-point)의 연장이 가능하고, TTI의 온도의존성을 일반적으로 높은 온도의존성을 가지는 식품의 온도의존성과 동일하게 맞출 수 있는 향상된 성능을 나타내었다.

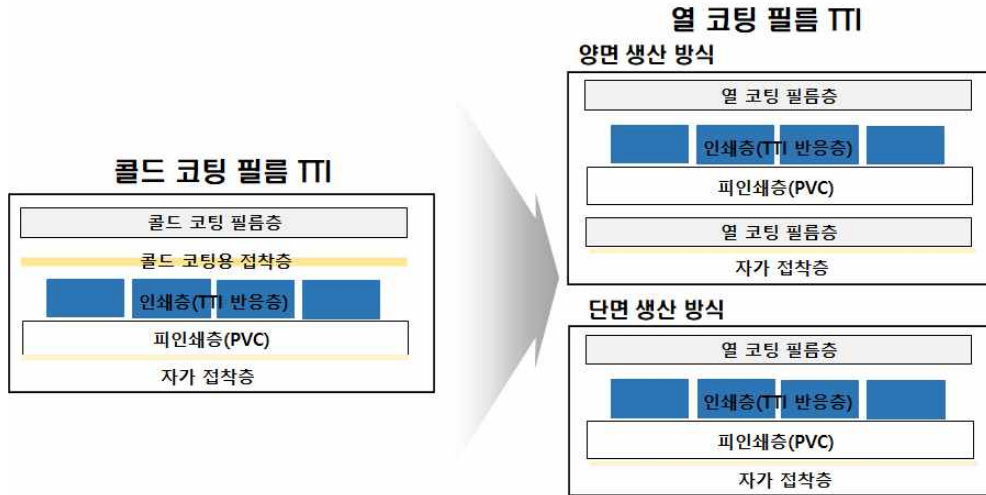


그림 1. 열 코팅 필름을 적용한 인쇄형 TTI 모식도

잉크가 피인쇄지에 인쇄된 후, 건조가 완료되고 콜드 필름 코팅(100mic, 아세테이트), 열 코팅 필름(100mic, PET, 양면), 열 코팅 필름(100mic, PET, 단면)으로 필름층을 형성시켰을 때, TTI들의 종말시점 도달 시간의 차이는 아래의 표 1과 같다.

표 1. 다양한 커버 필름을 이용한 인쇄형 TTI의 종말시점 도달 시간

	End-point 도달 시간 (hr)		
	콜드 코팅 필름	열 코팅 필름(양면)	열 코팅 필름(단면)
산화방지제 농도 1	60.04	136.5	138.42
산화방지제 농도 2	98.46	247.5	246.91

표 1에서 나타난 바와 같이, TTI는 같은 두께의 콜드 코팅 필름을 사용한 TTI와 비교하였을 때 산소투과도를 고려하더라도 종말시점 도달 시간이 2배 이상 극적으로 상승한 것으로 나타났으며 열 코팅 필름을 양면으로 코팅하였을 때와 단면으로 코팅하였을 때 유의적인 차이가 나타나지 않았다.

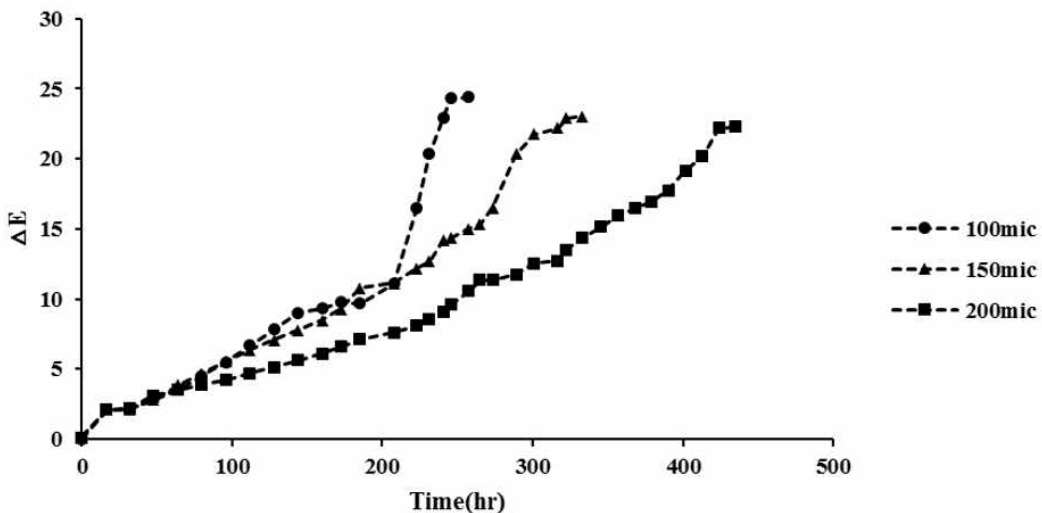


그림 2. 열 코팅 필름 두께별 종말시점 도달 시간

또한 TTI의 필름층을 형성할 때, 두께 및 산소투과도가 다른 열 코팅 필름을 사용하여 TTI를 제작하고 종말시점을 비교하였을 때, 그림 2와 같이 두께별로 제작된 결과 5°C에서 최대 424시간까지 종말시점이 조절될 수 있는 것을 확인하였다. 또한 활성화에너지의 경우 기존의 골드 코팅 필름으로 필름층을 형성한 TTI의 경우 glycerol을 넣지 않으면 약 29의 활성화에너지를 가졌고 glycerol을 넣은 경우에만 활성화에너지가 약 51까지 상승되었지만 본 발명에서 제작한 TTI는 별도의 첨가물 없이도 glycerol을 넣은 경우의 값과 유사한 범위까지 상승하여 TTI의 적용성이 향상되었음을 확인하였다.

④ 인쇄형 TTI의 부착성 평가

부착성 test를 위하여 TTI 부착에 사용 가능한 자가점착물질을 가하여 Texture analyzer를 사용하여 부착성을 평가하였다. 인장력 검사에는 본드, 스티커점착제, 양면테이프, 실리콘을 사용하였다. 부착성을 보기 위해 부착재질을 동일하게 하였고 종이의 크기는 가로:5cm, 세로:7cm로 일정하게 하여 시험을 진행하였다. 부착재의 양은 일반적으로 각 재료를 사용하여 부착시킬 때 사용되는 양으로 하였다.

▶ 결과

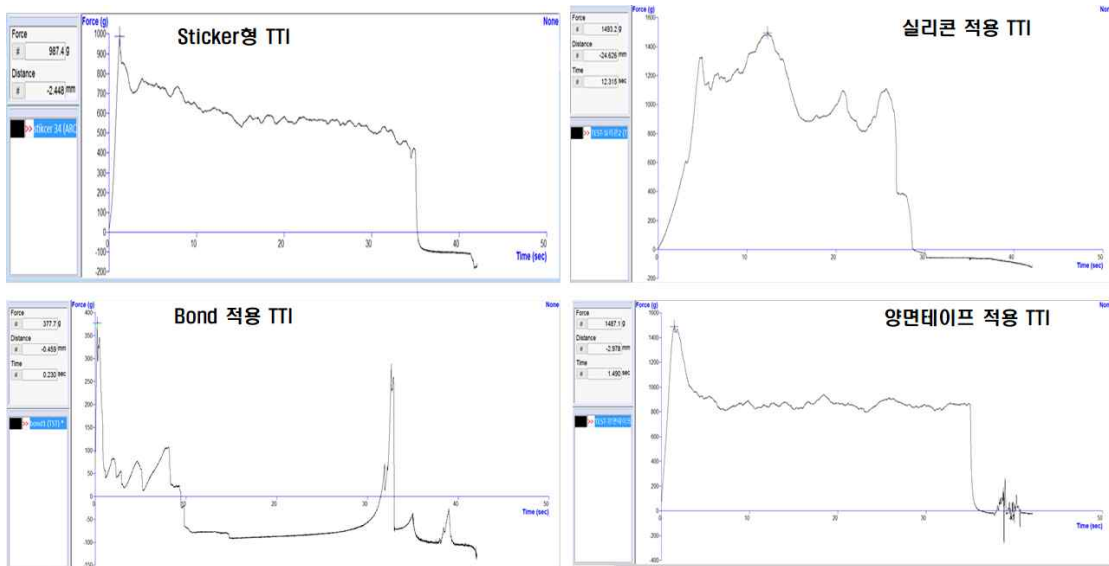


그림 1. 다양한 점착물질을 적용한 인쇄형 TTI의 점착력

부착성 평가 결과, sticker, bond, 실리콘 및 양면테이프에서 점착력은 각각 987.4, 377.7, 1493.2, 1487.1 g를 보였다. 실리콘과 양면테이프가 가장 강한 부착성을 나타내었으나, TTI의 제조를 대량생산을 목표로 하고 있고 빠르고 쉽게 부착 가능하여야 한다는 조건을 생각하여야 한다. 실리콘의 경우 부착성은 매우 좋지만 부착 후, 건조하는데 걸리는 시간이 많이 걸리기 때문에 현실적으로 가장 좋은 것은 양면테이프나 Sticker라는 것을 알 수 있었다.

■ 반응변수의 kinetics 모델링 및 E_a (activation energy; 활성화 에너지) 조사

인쇄형 TTI의 활성화 에너지(Activation energy, E_a)의 측정을 위하여 측정된 kinetic parameter 중 가장 일관성 있는 데이터를 보여주는 색 변화를 이용하여 활성화 에너지를 측정하였다. 각 온도 별 end-point 도달 시간을 속도(k (1/h))를 통하여 Arrhenius식을 도출하기 위하여 사용된 0차 반응식 혹은 1차 반응식은 다음과 같다.

$$y = k \cdot t + y_0$$

$$\ln y = \ln y_0 + k \cdot t$$

여기서 y 는 측정값, y_0 는 초기값을 의미하고, k 는 반응속도 상수(1/h), t 는 경과 시간을 의미한다. 각 품질인자의 반응속도상수는 온도의존성을 나타내는 Arrhenius 식에 적용하여 활성화 에너지를 구하였다.

$$\ln k = \ln A + \left(\frac{-E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right)$$

여기서 k 는 반응속도 상수, A 는 pre-exponential factor, E_a 는 활성화 에너지(kJ/mol), T 는 절대온도(K)를 의미한다. 이취 검지시간의 온도의존성을 분석하기 위해 이취 검지 시점에서의 시간의 역수를 취하여 이취 생성 반응속도의 개념으로 간주하여 Arrhenius식에 대입하여 활성화 에너지를 구하였다.

▶ 통계 처리

모든 실험은 3회 반복 실험 하였으며, 각 실험은 2배수로 시행하였다. 실험 결과는 SAS 9.1 for window(SAS Institute Inc., Cary, N.C., USA)를 이용하여 각 실험군의 평균과 표준편차를 계산하여 평균 ± 표준편차로 나타내었으며, 실험군 간의 비교는 분산분석법(analysis of variance; ANOVA)을 이용하였다. 분산분석을 실행한 후 유의차가 있는 항목에 대해서는 Duncan's multiple range test로 시료간의 유의성을 $p < 0.05$ 수준에서 검정하였다.

▶ 결과

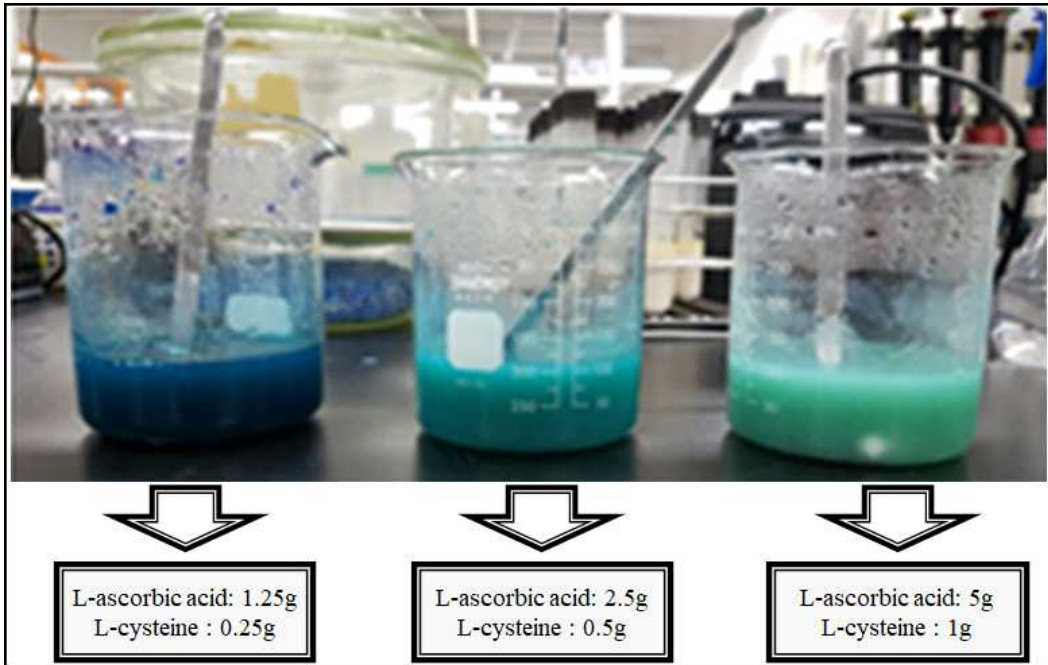


그림 1. 항산화제 양에 따른 잉크의 초기 색

항산화제의 함량을 달리하여 실험하였을 때 위의 그림과 같이 항산화제의 양에 따라 잉크의 색도 다르고 반응속도도 다르게 나타났다. 실험 결과는 다음과 같았다.

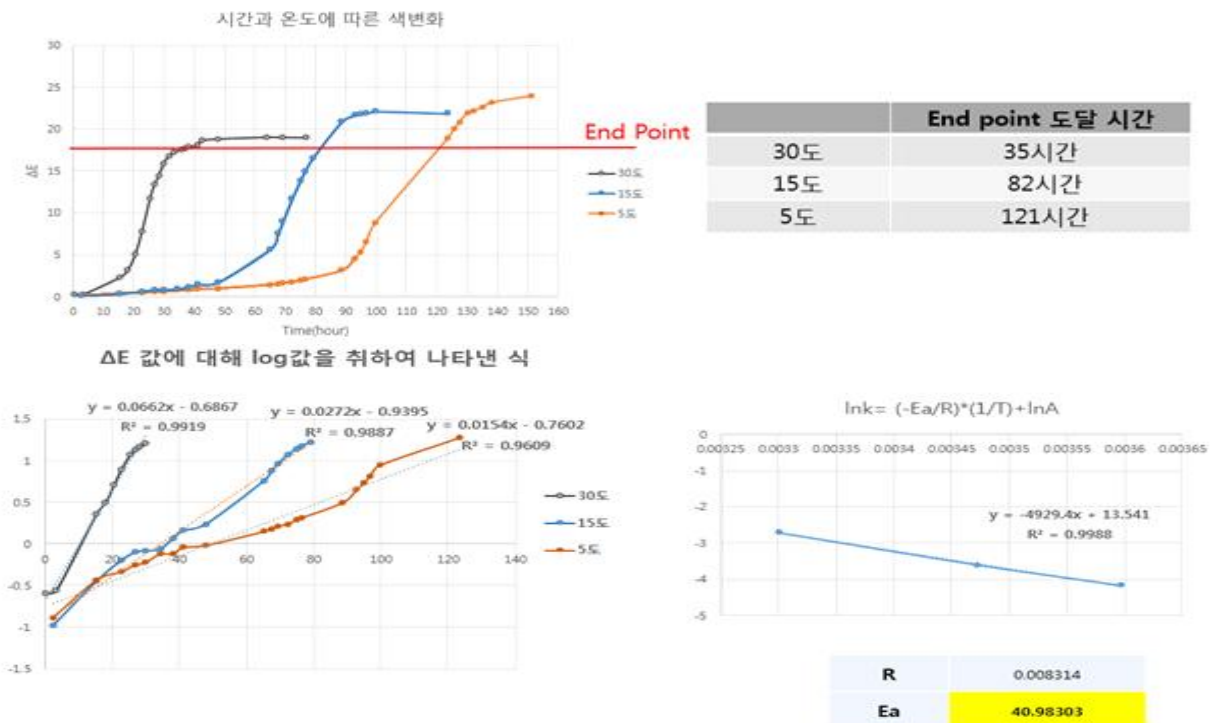
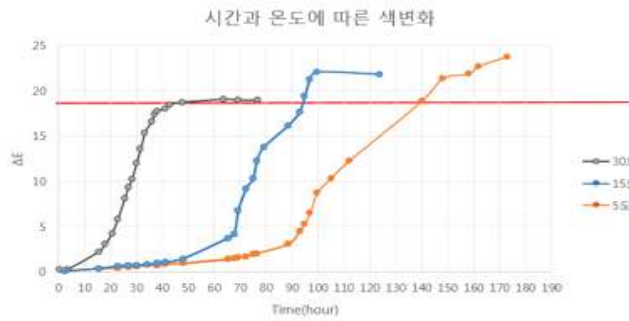
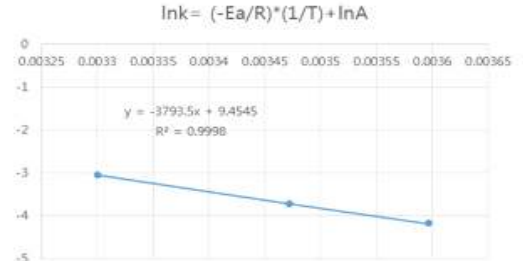
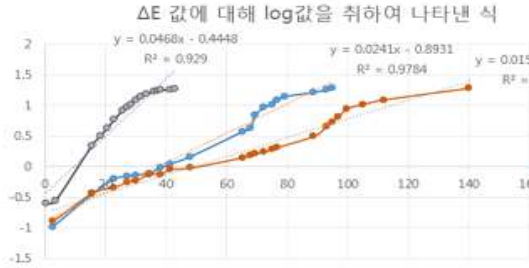


그림 2. A 잉크의 온도의존성 및 온도별 end point 도달 시간



End Point

	End point 도달 시간
30도	44시간
15도	95시간
5도	140시간



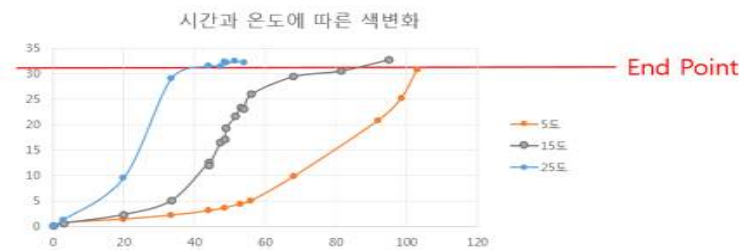
R	0.008314
Ea	31.5392

그림 3. B 잉크의 온도의존성 및 온도별 end point 도달 시간

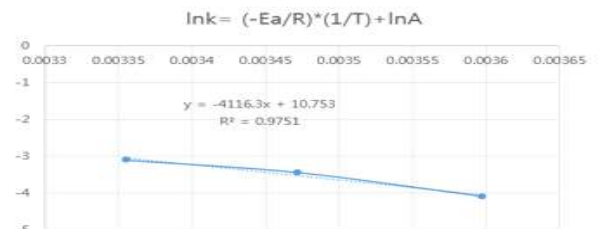
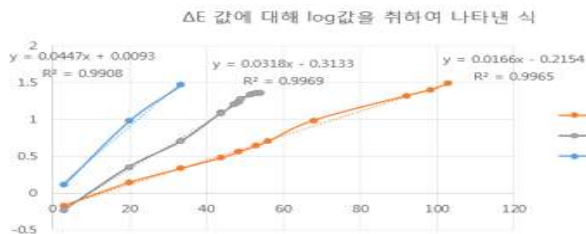
실험 결과 end-point 도달 색깔을 좀 더 진하게 하기 위하여 methylene blue의 함량을 2배로 늘리고 산화방지제 양은 2가지로 하여 실험을 진행하였다.

표 1. Methylene blue 함량 조절한 잉크

산화방지제	D	E
Methylene blue	0.2g	0.2g
L-Ascorbic acid	1.5g	1.75g
L-cysteine	0.3g	0.5g

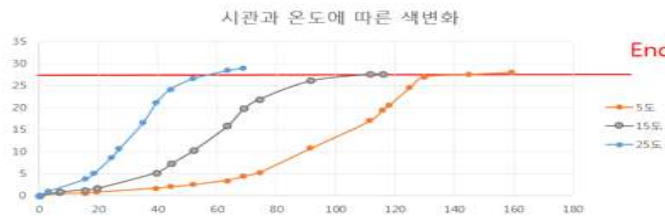


	End point 도달 시간
25도	40시간
15도	85시간
5도	103시간

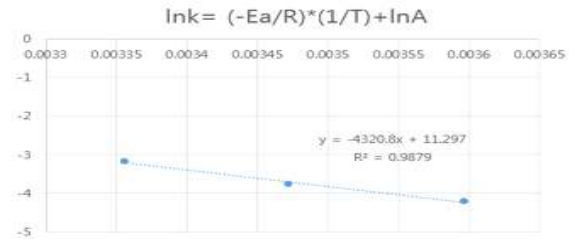
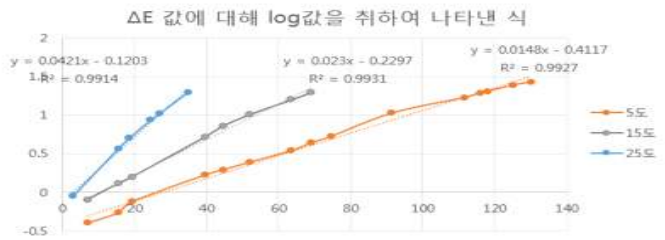


R	0.008314
Ea	34.20645

그림 4. 잉크 D의 온도의존성 및 온도별 end-point 도달 시간



	End point 도달 시간
25도	54시간
15도	105시간
5도	122시간



R	0.008314
Ea	35.90585

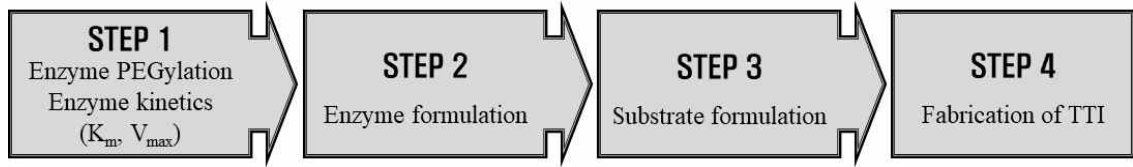
그림 5. 잉크 E의 온도의존성 및 온도별 end-point 도달 시간

실험을 통해 methylene blue의 함량을 2배로 하였을 때 end-point의 색이 훨씬 진해 진 것을 확인 할 수 있었다. ΔE 값이 10가까이 증가 하였고 항산화제의 함량을 E와 같이 하였을 때 end-point 도달 시간도 적당한 것을 확인 할 수 있었다. 이와 같이 실험을 통하여 end-point 색, 온도의존성과 반응속도를 조절 할 수 있다는 것을 확인 하였다. 이를 토대로 실용화 연구와 표준화 연구를 할 수 있을 것으로 보여진다.

2 Laccase 기반 효소형 시간-온도 이력지시계

■ 물질 탐색 및 조합

단순한 산화-환원 메커니즘을 지니며, 다양한 산업 분야에서 널리 사용되는 laccase를 이용하여 저렴하고 온도 변화에 따른 명확하고 지속적인 비가역적 색 변화를 나타내는 효소형 TTI를 제작하기 위하여 효소부와 기질부로 나누어 물질 탐색, 안정화 및 formulation을 완성하였다.



① Laccase 고정화 및 안정화 - PEG 또는 cyclo-dextran의 공유결합체 제조

PEGylation: monomethoxy PEG activated with cyanuric chloride를 laccase와 반응시켜, laccase lysine기에 PEG를 link시킴으로써 효소의 안정성을 높여준다.

▶ 재료

laccase, ABTs, monomethoxy PEG activated with cyanuric chloride, sodium borate, NaOH, sodium acetate, acetic acid, bradford reagent

▶ PEGylation

- ① Borate buffer (pH 10.0) 5ml에 laccase 20mg을 용해시킨다.
- ② Bradford reagent를 3ml 용 큐벳에 3ml를 붓고, ①을 100 μ l를 넣어 protein concentration을 측정한다. Protein concentration으로 전체 5ml에 해당하는 protein 함량을 구한다.
- ③ 첨가해야 할 monomethoxy PEG activated with cyanuric chloride을 계산한다.

예; 시약 ①에 해당하는 단백질 양이 2mg이라면 다음과 같이 계산
 1 mole enzyme = 80,000g, 1mmol = 80g, 1 μ mole = 80mg, 2mg/80mg = 0.025 μ mole
 45배 activated PEG 첨가(laccase는 lysine 자리가 9개, 여기에 5배에 해당하는 양 첨가
 \therefore 따라서 투입해야하는 PEG는 5mg/ μ mole \times 1.125 μ mole = 5.625 mg

- ④ activated PEG 투입 후, 25 $^{\circ}$ C 항온 수조에서 2시간 가량 반응시킨다.

▶ Laccase 안정화 결과

Crude laccase를 사용할 경우와 PEGylation을 수행한 laccase의 activity가 free laccase 보다 안정적임을 볼 수 있다. 이는 후에 crude laccase가 아닌 sigma-aldrich 제품을 사용함으로써 더욱 activity를 오래 유지함을 알 수 있다.

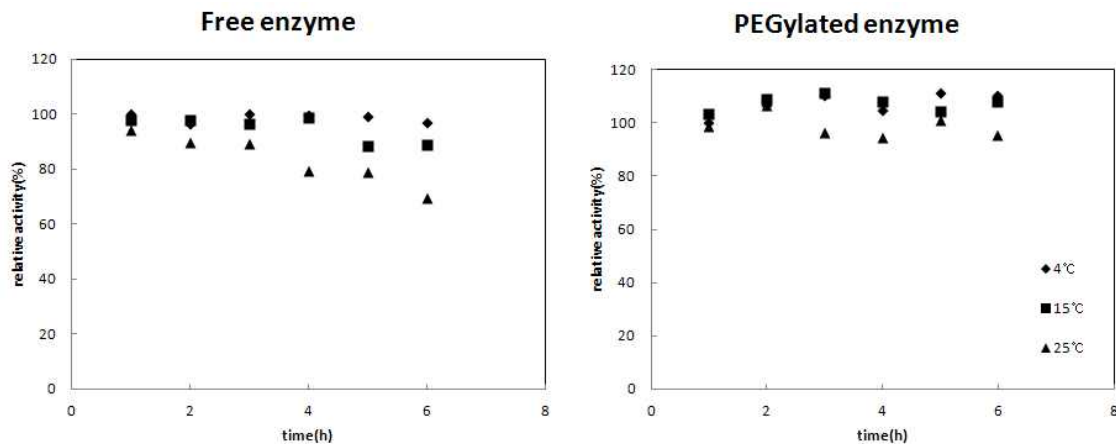


그림 1. Free enzyme vs PEGylated enzyme 활성 비교

표 1. 폴리머와 공유결합된 효소의 열안정성과 최저온 저장조건에 대한 tolerance 증가를 위한 최적반응조건

unit/mL	control1 (4 $^{\circ}$ C)	control2 (-17 $^{\circ}$ C)	45% glycerol (4 $^{\circ}$ C)	45% glycerol (-17 $^{\circ}$ C)
Substrate (0% glycerol)	93	96	101	101
Substrate (45% glycerol)	91	94	101	99

Laccase PEGylation과 더불어 효소, 기질 formulation에 45% glycerol를 첨가하여 효소, 기질의 저온 저장 중 효소 안정성 유지할 수 있었다.

② 폴리머와 공유결합된 효소의 최적 효소반응조건, 기질 특이성 및 k_m 변화

폴리머와 공유결합된 효소의 최적반응조건, 기질특이성 확립 : PEGylated laccase와 기질인 ABTS(2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid))의 기질특이성을 확립함으로써, TTI formulation의 기질의 양 결정.

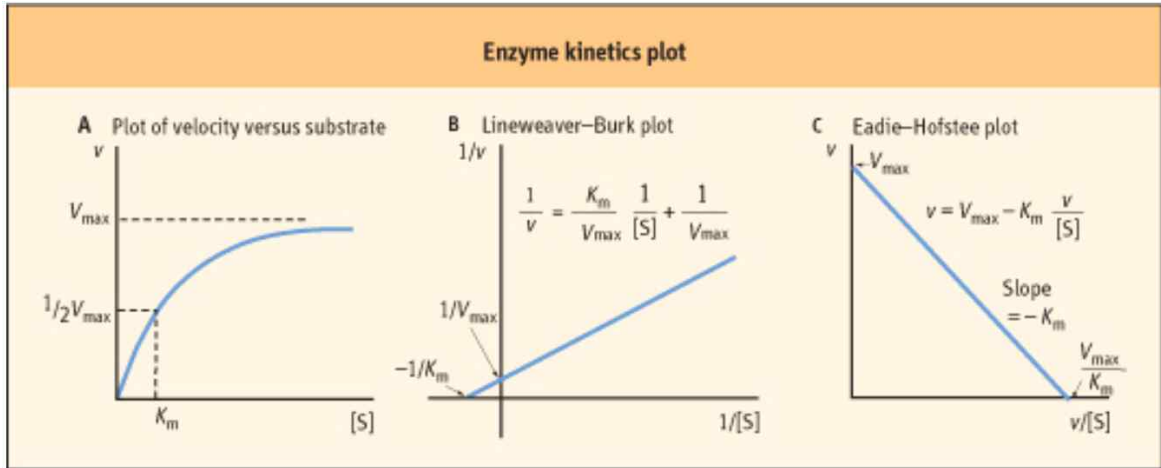
▶ Laccase의 K_m 및 V_{max} 산출

□Ball park guess (apparent K_m 구하기)

① ABTs를 기질로 할 경우, 기질의 농도를 1mM, 0.2mM, 0.04mM, 0.008mM로 정확하게 기질용액을 제조하여 실험한다. 이때, 기질용액의 formulation은 glycerol 45%, 0.1M sodium acetate buffer로 한다.

② 각 농도에 PEGylated laccase를 반응시켜 반응속도 $\Delta\text{abs}/\text{min}$ 을 구한다.

③ lineweaver-burk plot을 이용하거나, K_m 및 V_{max} 산출 프로그램을 통하여 걸보기 K_m 및 V_{max} 를 구한다.



□ K_m 및 V_{max} 산출

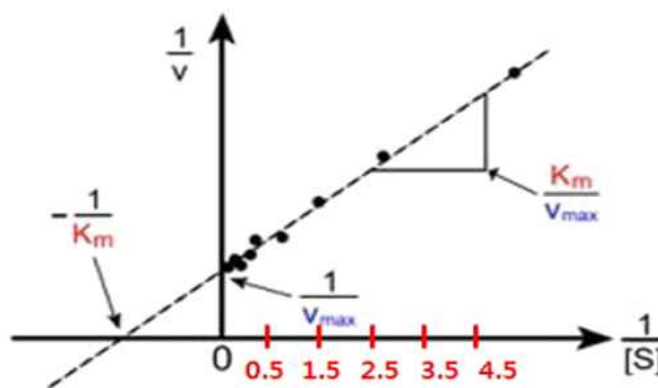
① app. K_m 의 역수를 가운데에 놓고 차이가 균등하게 되도록 기질 농도를 선택한다.

예를 들어, app. K_m 이 0.4mM이라면 그 역수는 2.5/mM로 다음과 같이 기질 농도를 선택

[S]	2	0.67	0.4	0.2857	0.22
1/[S]	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5

② 각 농도에 PEGylated laccase를 반응시켜 반응속도 $\Delta\text{abs}/\text{min}$ 을 구한다.

③ lineweaver-burk plot을 이용하거나, K_m 및 V_{max} 산출 프로그램을 통하여 걸보기 K_m 및 V_{max} 를 구한다.



	freelaccase glycerol0%	freelaccase glycerol45%	PEGylatedlaccase glycerol0%	PEGylatedlaccase glycerol45%
K_m (mM)	0.048	0.152	0.068	0.5
V_{max}	0.04054	0.0709	0.163	0.1

PEGylated laccase의 K_m 산출을 통하여 laccase TTI formulation의 사용 기질의 양 확립

③ Laccase TTI에 사용 가능한 기질 탐색

Laccase는 기질 특이성을 갖는 다른 효소들에 비해서 *o*- and *p*- diphenol, aminophenols, polyamines, lignin, aryl diamines, phenol기의 화합물, azo dyes 등과 같이 광범위한 기질과 반응할 수 있는 특징을 갖는다. Laccase의 색 변화는 산화-환원 반응으로서 효소와 기질 간의 redox potential 및 산화 속도에는 기질의 종류에 따라 큰 차이가 있으므로 K_m 이 크게 변화하게 되며, 다양한 활성화 에너지를 갖게 된다. 한편, TTI 성능의 요건으로 다양한 활성화 에너지의 가용이 필수적인데, laccase와 다양한 기질을 접촉할 경우 상기 언급된 바와 같이 다양한 활성화 에너지를 TTI를 기대할 수 있다.

▶ 기질(Dye 및 pigment) 용액의 제조

Bromothymol Blue (D1) 와 Methyl Orange (D2), 천연 색소는 락색소(Lac dye (P1)), 복분자 색소(P2), 치자청색(Gardenia blue pigment (P3))을 이용하였다. 효소 안정제로써 Bovine serum albumin (BSA)를 사용하였다. 또한 ABTs(2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)), guaiacol, DMP(Dimethyl pimelimidate), syringaldazine의 사용 가능성도 확인하였다.

▶ 결과

예비 실험으로 두 가지의 pH 지시약과 세 가지의 천연색소를 laccase와 반응 시켜 저장 동안 물에 대한 용해성, 색 변화의 정도를 통해 선택하였다. 두 가지의 색소(Bromothymol Blue, and Methyl Orange)와 세 가지의 천연 색소(lac dye, blue pigment extracted from *Rubus coreanus* fruit and Gardenia blue)는 표 1에서 pH 5.0에서의 색을 나타내었으며, 각각의 색 변화는 그림 2와 표 2에 나타내었다.

표 1. Laccase TTI에 사용 가능한 기질(염료 및 색소)

Type of dye or pigment	Color of dye or pigment
Dyes	
Dye 1 (D1): Bromothymol blue	Yellow
Dye 2 (D2): Methyl orange	Orange
Pigments	
Pigment 1 (P1): Lac dye	Red
Pigment 2 (P2): Blue pigment from <i>Rubus coreanus</i> fruit	Purple pink
Pigment 3 (P3): Gardenia blue	Blue

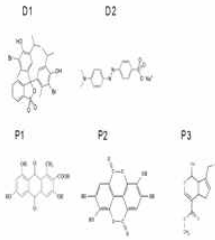


표 2. Laccase에 의한 산화 전·후의 기질(염료 및 색소)의 색 변화

Type of Dye or pigment	Before enzyme treated			After enzyme treated for 54 h			Visual difference			
	L	a	b	L	a	b	L	a	b	ΔE
D1	68	-6	44	70	-4	8	2	2	-36	36.1
D2	64	5	58	65	-5	27	1	-10	-31	32.6
P1	44	38	41	62	2	21	18	-36	-20	44.9
P2	55	11	0	62	-2	16	7	-13	16	21.8
P3	29	5	-23	41	7	-17	12	2	6	13.6

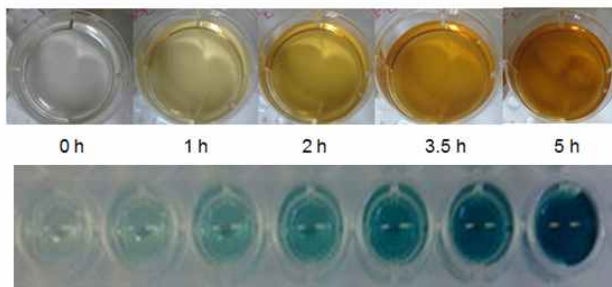


그림 1. Laccase 첨가에 따른 guaiacol 및 ABTs의 색 변화

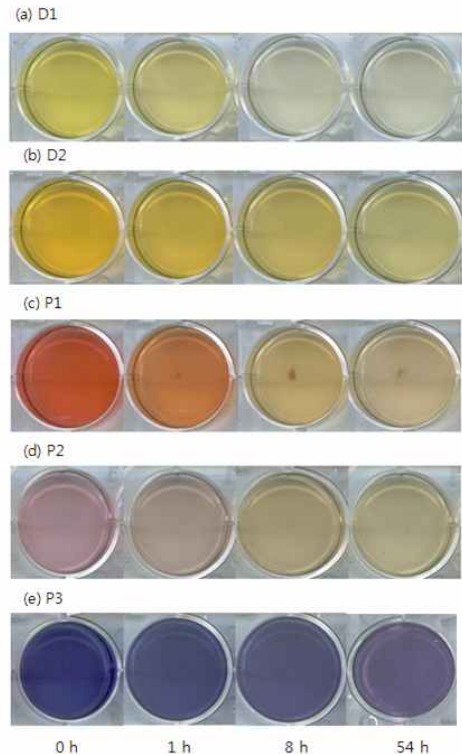


그림 2. Laccase 첨가에 따른 기질(염료 및 색소)의 색 변화

그림 2은 미리 준비한 염료, 천연색소의 기질용액에 laccase를 넣고 25°C에서 1시간, 8시간, 54시간이 지난 색 변화를 관찰한 것이다. 54시간이 지난 후에 색소의 색은 점차 연해지고, 사라지는 경향을 보였다. CIE-Lab 로 표현한 색의 변화는 표 2에 나타냈다. Laccase와 반응한 결과, P1 색소가 ΔE 이 가장 큰 변화를 나타내는 것으로 조사되었다. 또한 P1는 ΔE 이 가장 높음을 나타내, TTI의 밝기가 가장 많이 변화되었다. 여러 색소 중 P1이 전체적으로 가장 눈에 띄게 변화함을 보이고 있다. 그러나, 색 변화의 차이는 단지 CIE-Lab 값의 변화로 설명되어, 특정 기질을 선택하는데에 불충한 면이 있다. 주어진 색과 비슷한 색이 상호 작용할 때, 사람의 눈은 색의 차이를 더 크게 인지하는 경향이 있다. 이러한 효과 때문에 TTI 제품에 적절한 배경 색의 선택을 고려해야 한다. 그림 1과 같이 laccase는 guaiacol을 산화시켜, 무색에서 갈색으로 색을 변화시킨다. 또한 laccase-guaiacol 반응계는 sodium acetate, 산소분자, 효소 안정제인 bovine serum albumin으로 이루어져 있어 간단한 혼합물을 이룬다. 그림 은 laccase-guaiacol의 효소적 산화 과정에 따른 갈색 강도의 증가를 보여준다. 반응 혼합물의 색이 무색에서 갈색으로 변화하는 것은 Aromatic monophenol 구조를 갖는

guaiacol의 phenolic hydroxyl group이 quinone으로 산화됨에 일어나게 되며, 이는 470nm 파장의 흡광도로 관찰 할 수 있다. Laccase는 효소 한 분자당 구리 이온 4개를 포함하는 효소로, 옅은 노란색을 띤다. 그러나 TTI 혼합물에서는 효소 자체의 색은 영향이 없는데, 이는 안정적인 활성을 갖는 범위에서 TTI에 사용되는 효소의 양은 소량이기 때문이다.

□색 변화의 kinetic modelling

2°C, 10°C, 13°C에서 laccase TTI formulation을 통해 laccase, 기질(ABTS)을 1:1로 반응시켜 얻은 흡광도를 통해 laccase TTI 색변화를 측정 및 arrhenius kinetic을 이용하여 laccase TTI의 활성화 에너지 산출. PEGylated laccase를 사용하여, 효소-기질 활성화 후 10일이 지나도 TTI의 반응이 0차 반응으로 linear하게 나타났다.

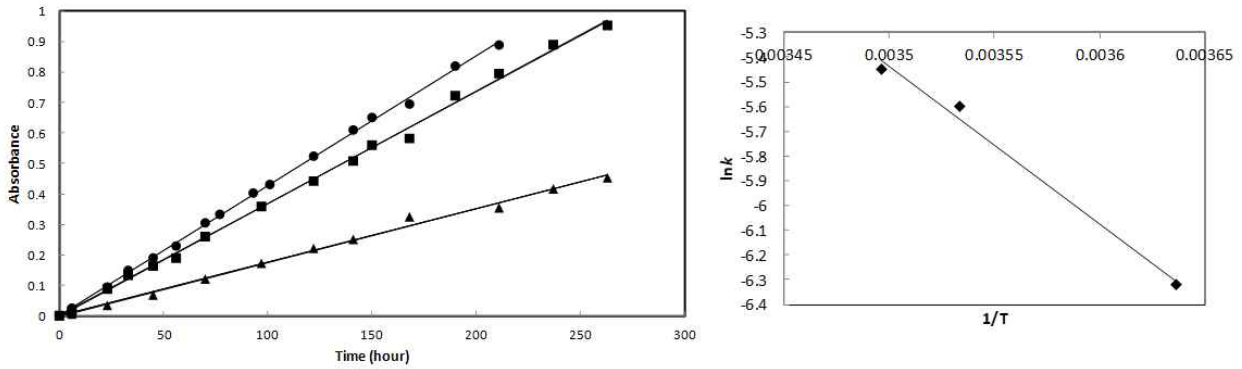


그림 3. 시간에 따른 laccase TTI의 색변화 측정 및 arrhenius plot

온도	T	k	1/T	lnk	E _a
2	275	0.0018	0.003636	-6.31997	53.163
10	283	0.0037	0.003534	-5.59942	
13	286	0.0043	0.003497	-5.44914	

- TTI 성능평가 : 효소, 기질 각각 5 batch로 제작하여 TTI 성능 및 유효기간 평가

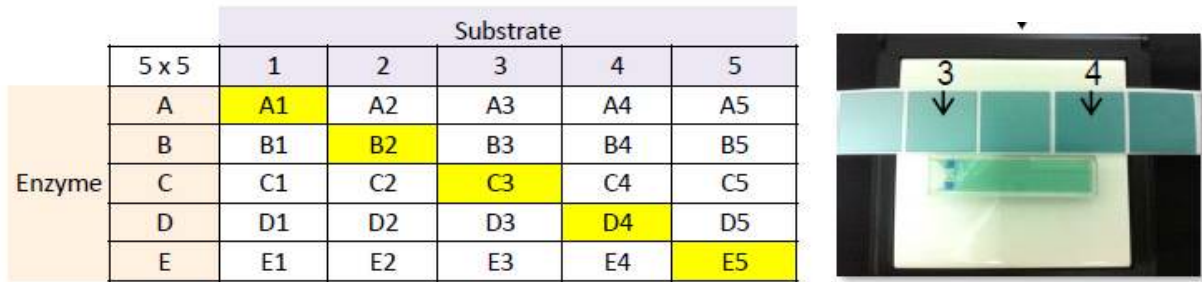


그림 4. 효소, 기질 formulation의 배치별 테스트 실험계획표

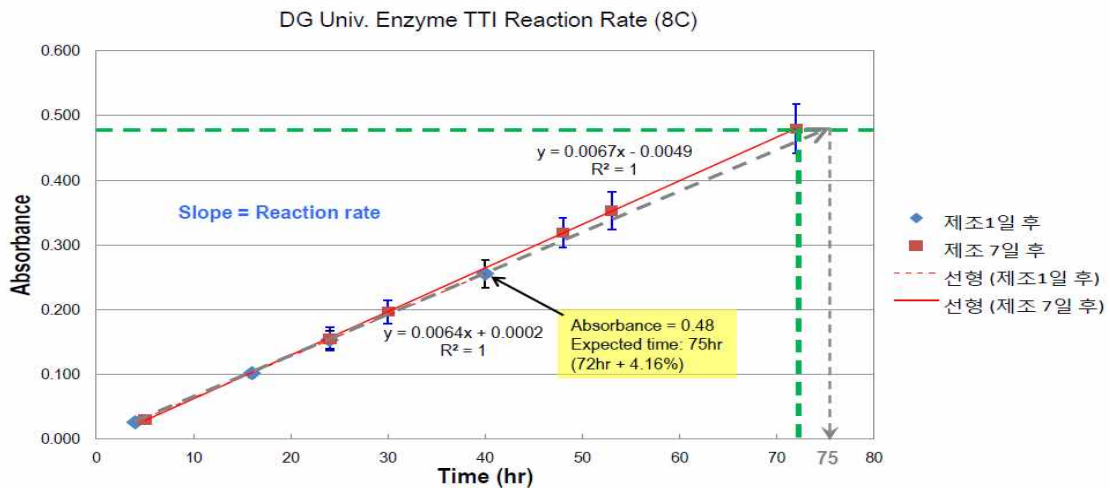


그림 5. 제조 0일 및 7일 후 흡광도 측정

제조 0일 후 및 2주 후 TTI 반응 비교 : 제조 후 2주가 지나도 같은 속도의 효소-기질 반응을 보이는 것으로 나타났다.

Test day	Δabs/min				
	A1	B2	C3	D4	E5
08-May	0.0077	0.0081	0.0075	0.0068	0.0086
23-May	0.0079	0.0082	0.0075	0.0067	0.0087

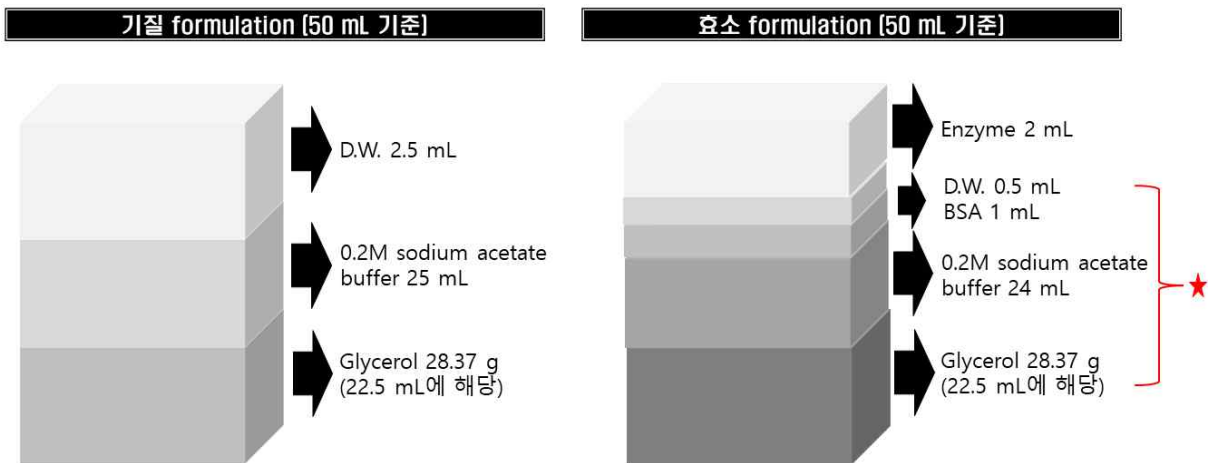
요약표				
인자의 수준	관측수	합	평균	분산
Row 1	5	0.0387	0.00774	4.53E-07
Row 2	5	0.039	0.0078	5.7E-07

분산 분석						
변동의 요인	제곱합	자유도	제곱 평균	F 비	P-값	F 기각치
처리	9E-09	1	9E-09	0.0176	0.89775	5.31766
잔차	4.09E-06	8	5.12E-07			
계	4.1E-06	9				

④ 라벨형 Laccase TTI 제작 기술

Laccase TTI 효소 및 기질 formulation, enzyme, D.W, Bovine serum albumin, glycerol의 양을 확립하였다. 또한 Cryoprotectant로써 glycerol을 이용 하여, -17°C의 냉동 조건에서 동결을 방지하는 glycerol의 양을 결정하였다(45%).

▶ Laccase TTI formulation



소량씩 만들때에는 Enzyme 2 mL를 제외하고 formulatio를 만든 후, 혼합한다.
 예: enzyme formulation 5 mL를 만들기 위해서는 ★ 혼합물 4800 µL에 효소 용액 200 µL를 섞어서 만든다.

□효소 : 효소의 양을 조절함으로써 TTI의 사용 기간을 setting

□기질 : 기질 특이성에서 도출한 Km 값을 통하여 기질의 양을 setting

TTI formulation design

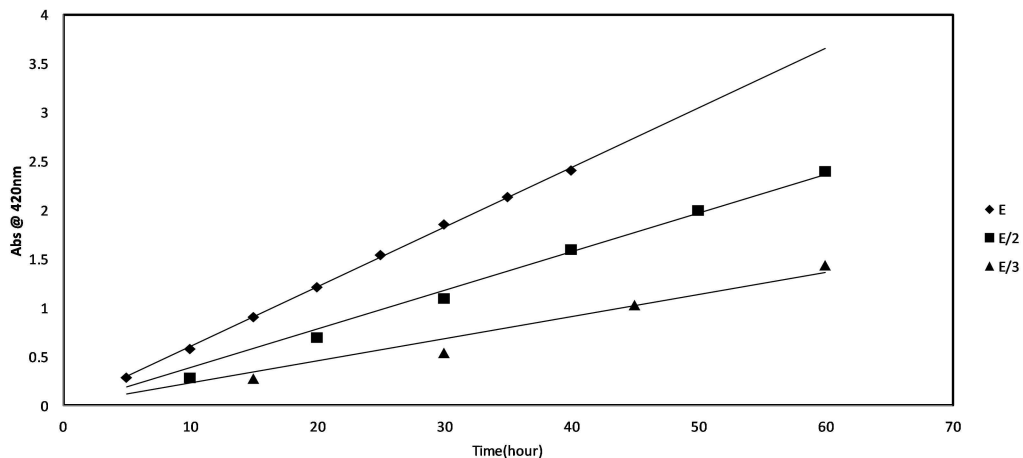


그림 1. 효소양에 따른 Laccase TTI 반응 흡광도 측정

■ 반응변수의 kinetics 모델링 및 E_a (activation energy; 활성화 에너지) 조사

Laccase based TTI prototype은 두 가지 구성물질인 효소용액, 기질용액을 갖는다. 효소 용액은 1.39×10^{-3} unit을 갖는 PEGylated laccase를 이용하였다. 용액은 100 mM sodium acetate buffer (pH 5.0)에 효소의 안정화를 위하여 1%의 0.1 mg/ml Bovine serum albumin, 45% glycerol를 첨가해주었다. 기질 용액은 100 mM sodium acetate buffer (pH 5.0), 10 mM ABTs, 45% glycerol로 구성하였다. 효소 용액 0.5 mL와 기질 용액 0.5 mL로 구성된 TTI를 항온인큐베이터 2°C, 10°C, 13°C에서 반응시키면서 430 nm에서 흡광도를 측정하였다.

▶ Laccase TTI 색 변화 kinetic 모델링

TTI의 반응변수로는 0차 반응에 잘 속하는 것으로 나타난 흡광도를 사용하였다(Eq. (1)).

$$Y = kt \tag{1}$$

여기서, Y는 430 nm에서 측정된 흡광도 값을 의미하며, k는 반응속도상수 (h^{-1})이고, t는 반응시간 (h)을 나타낸다. k는 등온 조건에서 시간에 따른 흡광도 변화의 기울기로 산출된다. 또한, TTI의 온도 의존성은 Eq. (2)와 같이 산출하였다.

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A \tag{2}$$

여기서, E_a 는 활성화에너지 (kJ/mol), R은 이상기체상수 (0.008314 kJ/mol·K), T는 절대온도 (K), A는 pre-exponential factor (h^{-1})를 의미한다.

▶ Laccase TTI 색 변화

Laccase based TTI prototype의 색 변화는 0차 반응을 나타내며, 특정 파장에서 흡광도를 이용해 측정하였으며 그 결과는 그림 1과 같다. 반응 시간에 따라 흡광도는 증가하여, TTI 색의 강도가 높아지는 것으로 보인다. 또한 온도가 높을수록 빠르게 반응함을 알 수 있다. 또한 TTI의 흡광도를 측정하는 동시에 색변화를 육안으로 관찰하면서 제작된 색판의 color level를 확인하였다. 흡광도와 색판번호를 매칭시킨 결과는 Fig. 1과 같으며, 각 색판의 L^* , a^* , b^* 값은 그림 1의 표에 나타냈다. Laccase는 ABTs와 반응이 시작되면서 투명한 색에서 점차 하늘색, 사파이어로 색의 농도가 점진적으로 높아짐을 관찰할 수 있었다. 또한 시간에 따른 흡광도의 값을 통해 arrhenius 식으로 E_a 를 나타낸 결과 Laccase based TTI prototype의 E_a 는 53.16 kJ/mol로 나타났다. laccase based TTI도 효소 반응에 기인한 것으로 일반적인 효소 반응의 E_a 는 42-63 kJ/mol의 범위에 속하는 것으로 나타났다.

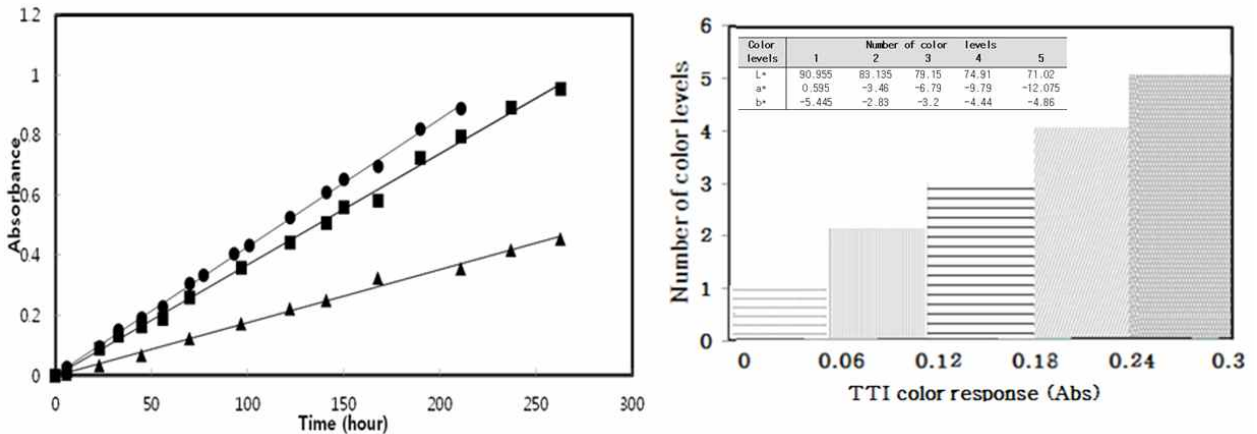


그림 1. laccase 기반 효소형 TTI의 색 변화(absorbance at 430nm). ▲: 2°C, ■: 10°C, ●: 13°C.

표 1. 서로 다른온도에서 효소형 TTI의 색 변화 속도 상수(k)와 활성화에너지

List	Temperature (°C)	k (1/h)	R ^{2a}	Ea (kJ/mol)	R ^{2b}
Laccase based TTI	2	0.0018	0.9947	53.16	0.990
	10	0.0037	0.9977		
	13	0.0043	0.9990		

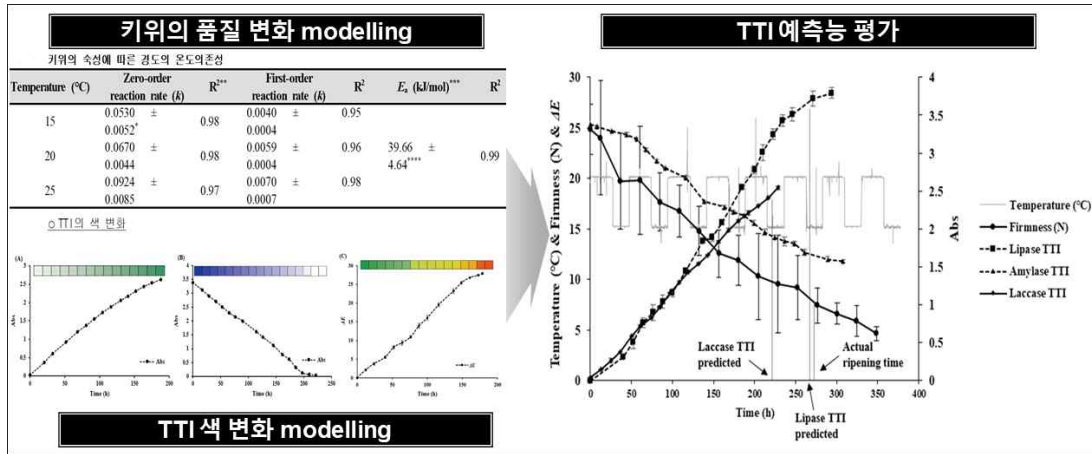
a Coefficient of determination for k.

b Coefficient of determination for Ea.

□ 시간-온도 이력지시계 색 변화와 농·축산물 품질 변화사이의 상관성 kinetics DB 완성

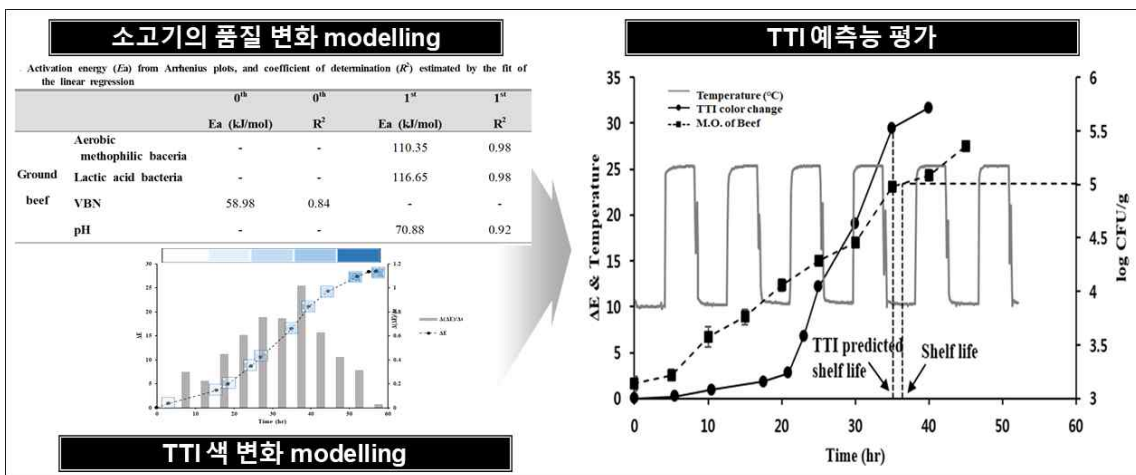
연구내용 요약

□ 키위 품질과 시간-온도 이력지시계 반응변수의 상관성 모델링



: 본 연구에서는 기존의 시간-온도이력 지시계(TTI)를 활용하여 포장 상태의 조건과 무관하게 키위의 숙성도를 나타낼 수 있는 키위 숙성 판정용 시간-온도 이력지시계를 개발하였다. 가설은 키위 숙성을 나타내는 에틸렌 가스 생산 또한 시간-온도 이력에 따라 달라진다는 것이다. 시장에서 구입한 익지 않은 키위는 한국에서 흔히 볼 수 있듯이 플라스틱 용기의 형태로 포장되어 이것을 집에서 보관하여 후숙시키는 것으로 가정되었다. 이때, 시간에 따른 에틸렌 가스 생산과 TTI 색 변화가 키위의 적숙기를 판정하는데 적합한 것으로 밝혀졌다. 에틸렌 가스 생산의 Arrhenius 활성화 에너지 (E_a)와 lipase, amylase 및 laccase 기반 TTI의 색변화의 Arrhenius 활성화 에너지는 각각 41.60 ± 10.87 , 42.76 ± 9.57 , 100.28 ± 6.84 및 30.49 ± 4.41 kJ/mol 이다. 키위의 경도 또한 실용적이고, 주요 품질 요소로 테스트되었다. 키위 경도변화의 E_a (39.66 ± 4.64 kJ/mol)는 TTI의 E_a 와 호환된다. 변온 조건 테스트에서 키위의 경도는 TTI 색상으로부터 정확하게 예측할 수 있다.

□ 쇠고기 품질과 시간-온도 이력지시계 반응변수의 상관성 모델링



: 쇠고기 분쇄육 포장에 인쇄형 TTI를 적용할 때, 저장 중 쇠고기 이취발생 및 품질에 대한 TTI의 예측 능력을 알아 보았다. 5°C, 10°C, 15°C, 25°C에서 저장할 때 시간에 따른 TTI의 색 변화, 쇠고기 분쇄육의 품질(VBN, pH, 육색, 호기성 중온균 수 및 유산균 수) 및 이취검지 시간을 측정하였다. 각각의 반응식을 완성하여 온도의존성을 나타내는 활성화 에너지를 산출하였다. 그 결과 TTI의 활성화 에너지는 106 kJ/mol, 쇠고기의 품질인자 중 VBN, 호기성 중온균 그리고 유산균의 활성화 에너지는 각각 58.98 kJ/mol, 110.35 kJ/mol 그리고 116.65 kJ/mol로 나타났다. TTI의 색 변화와 쇠고기 품질의 관계를 모델화하여 비교한 결과, 역시 TTI와 활성화 에너지가 가장 유사한 호기성 중온균 수, 유산균 수, 및 신선도가 저장 온도와 무관하게 항상 일관된 관계를 보였다. 결과적으로 본 연구에서 제작한 인쇄형 TTI는 쇠고기 분쇄육의 지능형 포장의 지시계로 사용될 수 있음을 확인하였다.

1 키위

■ 키위 품질과 효소형 시간-온도 이력지시계 반응변수의 상관성 모델링

① 재료 및 방법

▶ 재료

Aspergillus oryzae α -amylase (1.5 U/mg), *Pleurotus ostreatus* laccase (4 U/mg), *Burkholderia cepacia* lipase (30 U/mg), tributyrin, soluble starch, glycerol, Lugol solution, ABTS, bovine serum albumin (BSA) 그리고 dimethyl sulfoxide (DMSO)는 Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO, USA)에서 구입했다. Thymolphthalein, NaOH, thymol blue, KI, I₂, Na₂HPO₄, 그리고 citric acid는 Samchun Pure Chemicals (Seoul, Korea)에서 구입했다. 키위(*Actinidia deliciosa* var. *deliciosa* (A. Chev.), CF Liang et AR Ferguson cv. 'Hayward,' Changwon, Korea)는 2020년 10월 28일부터 11월 5일까지 수확된 것이다. 100-110g의 키위는 상처나 해충 피해가 없는 것으로 선별하여 1°C에서 2 개월 동안 각각 30kg를 상자에 보관하여 저장되었다. 이 키위 농산물은 시장용으로 사용되었다.

▶ 에틸렌 가스 측정

키위 (n = 5)는 밀봉된 아크릴 용기 (3.5 L)에 포장한 다음, 15, 20 및 25°C에서 보관했다. 보관하는 동안, 가스 분취량 (1 mL)을 headspace에서 샘플링하여 flame ionization detector (FID)와 fused-silica capillary column(30 m x 0.32 mm x 40 μ m; HP/Plot-Q, Hewlett-Packard)이 장착된 gas chromatograph (HP 7890, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA)에 gas-tight syringe (SGE Analytical Science, Victoria, Australia)를 이용하여 주입했다. 운반 가스 (He₂)의 유속은 25mL/분으로 설정되었고, 오븐 온도는 50°C 에서 15 분의 등온 조건이었다. injector 및 detector 온도는 각각 60, 250°C로 유지되었다. 기준 에틸렌의 피크는 4.5 분의 retention time을 나타냈다. 샘플링은 3반복으로 수행되었으며, 평균 농도가 보고되었다. 실험에서는 각 온도마다 세 개의 용기를 사용하여 테스트하였다.

▶ 경도 측정

키위 (n = 5)는 플라스틱 용기 (PET 194 x 148 x 54 mm, 모아팩 (주), 안성, 서울)에 포장하여 15, 20, 25°C에서 보관했다. 경도는 키위 껍질을 벗기지 않고, 2mm/s의 테스트 속도 및 10mm의 거리에서 cylinder probe (직경 8mm)가 장착 된 texture analyzer (TA-XT2, Stable Micro Systems Co., 영국 런던)를 사용하여 측정되었다. 키위의 중간 지점 4 개를 측정하고, 최대 경도 (N)의 평균값을 경도로 결정했다. 측정에는 샘플이 담긴 3개 용기가 테스트되었다 (n = 15).

▶ 관능검사

플라스틱 용기에 포장된 키위 (n = 5)의 관능검사를 진행하였다. 최적의 숙성 경도를 찾기 위해 주어진 경도에서의 키위의 관능적 특성을 측정했다. Color, flavor, sweetness, sourness, softness, chewiness, 그리고 overall palatability(전체적인 기호도)는 7점 척도법으로 측정되었다. 식용으로 적합한 경도로 알려진 6-10 N의 경도 범위에 도달한 키위를 관능검사에 사용했다. 키위 (5개 그룹)은 t_1 (10N경도에서의 시간), t_1+dt , t_1+2dt , t_1+3dt 및 t_1 (6N경도에서의 시간)의 저장 기간 동안 25°C에서 저장된다. 여기서 $dt = (t_1-t_2)/40$ 이며, 각 그룹의 키위(10개/2개의 용기)는 reversed storage design을 기반으로 한 관능검사 기법으로 준비되었다. 이와 같이 보관 시간이 다른 샘플들을 single sensory evaluation에서 집합적으로 평가했다. 관능검사는 키위의 고유한 특성을 구분하도록 훈련된 15 명의 패널리스트가 수행했다. 키위의 껍질을 벗긴 후, 과일 전체를 중앙 부분을 포함하여 2cm 두께를 세로로 잘랐다. Experimental incomplete block design (샘플 당 반복 횟수 = 9)의 기법을 기반으로 각 패널리스트에게 서로 다른 경도를 가진 3 개의 샘플을 점시에 제공하였다. 관능검사 중, 각 샘플을 검사하는 단계마다 입을 행구었다.

▶ TTI 제작

각각 laccase, amylase 및 lipase를 기반으로 세 가지 유형의 효소형 TTI가 생성되었다. 각각의 효소형 TTI는 표 1.에 나타낸 바와 같이, 효소와 기질 두 부분으로 구성되어 있다. 또한 TTI는 효소와 해당 기질을 혼합하여 활성화되었다. Cuvette (45 x 12.5 x 12.5 mm)에 포함된 각 혼합 용액 (3 mL)은 TTI prototype으로 간주되었다.

▶ TTI의 색 측정

시간에 따른 TTI 색 변화를 연구하기 위해 분광광도계 (UV-1800, Shimadzu Co., 교토, 일본)를 사용하여 Amylase TTI와 laccase TTI의 흡광도(Abs)를 각각 660nm와 430nm에서 측정했다. Lipase TTI에 대한 CIE L*a*b* 색 매개 변수는 색도계 (CM-2500d, Minolta Co., 도쿄, 일본)를 사용하여 측정되었으며 결과는 Eq. (1):

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

여기서 ΔL^* , Δa^* 및 Δb^* 는 각각, 즉 밝기 (흰색 / 검정), 적색 / 녹색 및 황색 / 파란색의 차이를 나타낸다. TTI 종말점은 25 ° C의 등온 조건 하에서 키위의 최적 숙성 경도 시점의 색으로 결정되었다.

표 1. 효소형 TTI의 제작 proto-type

TTI	Enzyme part*	Substrate part
Laccase TTI	Enzyme solution (0.02 g of laccase (4 U/mg), 5 mL of 0.1 M sodium acetate buffer)	10 mM ABTS in 0.2 M sodium acetate buffer, 25 mL; 1% BSA in 0.1 M sodium acetate buffer, 1 mL; 0.2 M sodium acetate buffer, 24 mL; glycerol, 45 mL; distilled water, 3 mL
Amylase TTI	Enzyme solution (0.1 g of α -amylase (1.5 U/mg), 10 mL of 0.1 M phosphate buffer)	0.5% soluble starch in distilled water, 90 mL; Lugol's solution, 1 mL; 0.1 M phosphate buffer, 10 mL
Lipase TTI	Lipase (30 U/mg), 0.5 g; distilled water, 10 mL	Tributyrin, 0.1 g; 0.1% Triton X-100, 0.0535 g; 20% glycerol, 12.5 g; 10% DMSO, 5 mL; 2.5% McIlvaine's buffer (pH 7.5), 1.25 mL; 8.5% pH indicator solution (mixture of 0.1% (w/v) of bromothymol blue sodium salt in distilled water, 0.1% (w/v) of methyl red sodium salt in distilled water, and 0.1% (w/v) of neutral red in distilled water at 12:4:1 ratio), 4.25 mL; distilled water, 29.45 mL**

* 기질에 대한 효소 용액의 다른 비율은 색상의 다른 종말점에 사용되었다.

** 기질 혼합물을 homogenizer (HG-15D, Daihan Scientific Co., Seoul, Korea)를 사용하여 16,000 rpm에서 5 분 동안 유평시켰다.

▷ Kinetic 모델링을 통한 Arrhenius 활성화 에너지 측정

0 차 반응 (식 (2)) 또는 1 차 반응 (식 (3))을 가정하여 등온 조건에서 시간에 따른 에틸렌 농도 및 경도 변화 및 TTI 색의 변화를 모델링하였다.

$$X = -kt \quad (2)$$

$$\ln(X/X_0) = -kt \quad (3)$$

여기서 k 는 속도 상수이며, t 는 시간이다. X 는 ΔE , 흡광도, 경도 또는 에틸렌 농도입니다. X_0 은 $t = 0$ 일 때 변수의 값이다. 반응 속도의 온도 의존성은 Arrhenius 방정식 (Eq. (4))에 의해 모델링되었다.

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln k_0 \quad (4)$$

여기서 k_0 은 Arrhenius pre-exponential factor (1/h)이며, E_a 는 활성화 에너지 (kJ/mol)입니다. R 은 기체 상수 (8.314×10^{-3} kJ/mol·K)입니다. T 는 절대 온도 (K)입니다.

▷ TTI 예측 성능 검증

변온 조건 하에서 세 가지 시나리오가 실제 키위 숙성 조건을 나타내도록 설계되었다 (그림 1). 온도는 data logger (TR-52i, T & D Co., Matsumoto, Japan)를 사용하여 측정되었다. 저장 실험 동안 샘플의 경도를 주기적으로 측정 한 다음, 최적의 시점에서 숙성 시간을 결정하여 TTI 종말점에서 예측된 시간과 비교하였다.

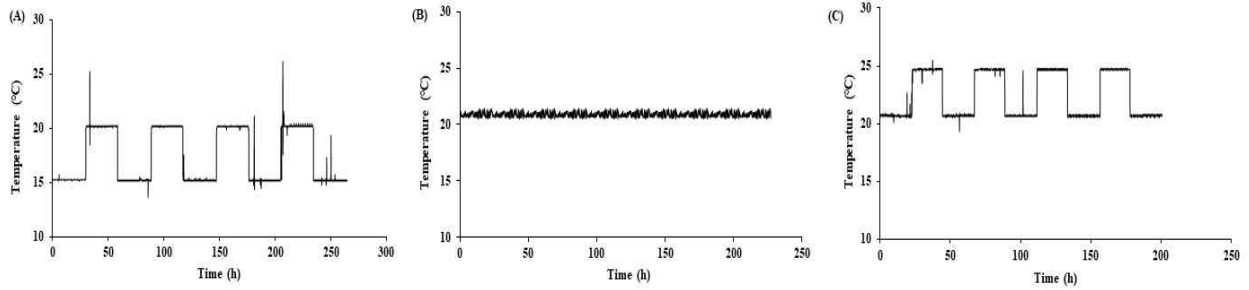


그림 1. 실제 키위 숙성 조건에 대한 세 가지 변온 조건 시나리오(A: 15~20°C, B: 20~21°C, C: 20~25°C)

▶ 통계 분석

회귀 분석 매개 변수는 SPSS version 23.0 software (SP SS, Inc., Chicago, IL, USA)를 사용하여 평균 ± 표준 오차 (95 % 신뢰도 이내)로 얻었다.

② 결과 및 고찰

▶ 키위 품질특성의 Ea와 TTI 색변화의 Ea 사이의 호환성

에틸렌 가스 생산 (키위 숙성의 주요 원인), 경도 (키위 숙성의 주요 품질 요인) 및 TTI 색상의 온도 의존성을 조사하여 서로를 예측할 수 있는 호환성을 확인하였다.

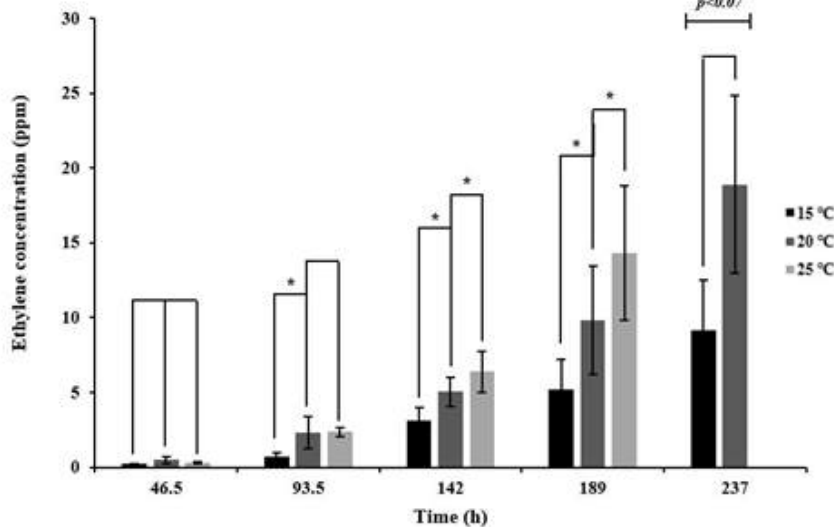


그림 2. 등온 조건에서 밀폐 용기에 담긴 키위의 내인성 에틸렌 가스 생산(오차 막대는 표준 편차 (n = 3)). * 5 % 유의성에서 유의한 차이를 의미한다.

□키위의 에틸렌 가스 생산

표 2. 키위 에틸렌 가스 생산의 온도의존성

Temperature (°C)	Zero-order		First-order		R ²	E _a (kJ/mol) ^{***}	R ²
	reaction rate (k)	R ^{2**}	reaction rate (k)	R ²			
15	0.0502 ± 0.0105*	0.85	0.0145 ± 0.0007*	0.92			
20	0.0756 ± 0.0216	0.86	0.0189 ± 0.0025	0.95	41.60 ± 10.87****	0.99	
25	0.0734 ± 0.0155	0.92	0.0259 ± 0.0004	0.95			

* 평균 ± 표준 편차 (n = 3).

** 결정 계수.

*** 1 차 반응 속도로부터 얻어진 Arrhenius 활성화 에너지.

**** 선형 회귀 분석에서 95 % 신뢰도가 있는 실제 값 (n = 3, 각 온도에서 3 개의 k 값).

에틸렌 가스 농도 데이터는 상당히 다양하여, 통계적으로 처리되었다 (그림 2). 오차 막대 너무 많이 겹치는 것을 방지하기 위해, 선 그래프가 아닌 막대 그래프로 작성하였다. 이때 데이터의 대부분은 온도에 따라 크게 다른 것으로 나타났다. 시간에 따른 에틸렌 가스 농도의 변화양상 또한 중요한 것으로 가정되었는데, 이때 시간이 온도보다 더 큰 영향을 미치기 때문이다. 25°C에서의 237 시

간 데이터는 키위 샘플이 이미 완전히 부패했기 때문에 기록되지 않았다. 키위의 에틸렌 가스 생산은 등온조건 하에서 1 차 반응을 보였다 (그림 2, 표 2). Castillo et al. 은 또한 20°C에서 키위의 에틸렌 생산에 대해 1 차 반응으로 관찰하였지만, 상대적으로 느린 반응 속도를 보였는데, 이는 아마도 과일 수확시기, 과수원 및 저장 기간의 차이가 존재하기 때문이다. 온도의존성은 k 값 (반응 상수)을 사용하여 도출되었다. 에틸렌 가스 생산의 E_a 는 41.60 ± 10.87 kJ/mol이었다(그림 3). 이 값은 일반적으로 식품 품질 저하와 관련된 것보다 낮는데, 이것은 호흡을 기초로 한 신선한 농식품의 E_a 값과 유사하고, 아마도 에틸렌 생산이 호흡과 관련이 있기 때문일 수 있다.

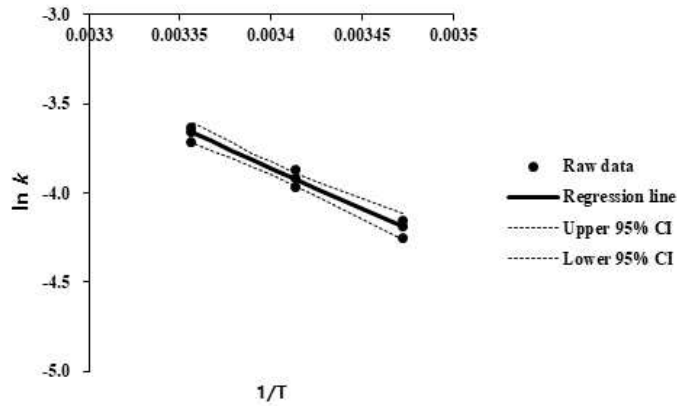


그림 3. 키위에서 생산되는 에틸렌 가스의 온도 의존성 ($n = 3$, 각 온도에서 3 k 값).

□키위의 숙성에 따른 경도

키위의 경도 결과 데이터 경향은 처음에 모든 온도에서 높았지만, 다른 연구와 유사하게 숙성이 진행됨에 따라 감소하였다. 시간에 따른 키위의 경도 감소는 모든 온도에서 0 차 반응으로 결정되었으며, (그림 4, 표 3) 온도에 따라 감소 속도가 증가하였다. Marsh et al. 는 저장 온도가 감소함에 따라 키위의 연화가 지연된다는 점을 지적하였다. 키위 경도의 E_a (39.66 ± 4.64 kJ/mol) (그림 5, 표 3)는 양파 (35 kJ/mol), 상추(37 kJ/mol) 그리고 딸기 (39kJ/mol)와 같은 신선한 농산물의 호흡 반응 E_a 와 유사한 것으로 나타났다. 키위의 숙성은 호흡과 에틸렌 생산의 climacteric 증가에서 비롯된다. 산소가 키위에 흡수됨에 따라 전분은 효소에 의해 설탕으로 가수분해되고 과육이 부드러워진다. 숙성이 부족하면 상대적으로 탄력이 높고 펙틴 함량이 높아 과육이 다소 단단하다.

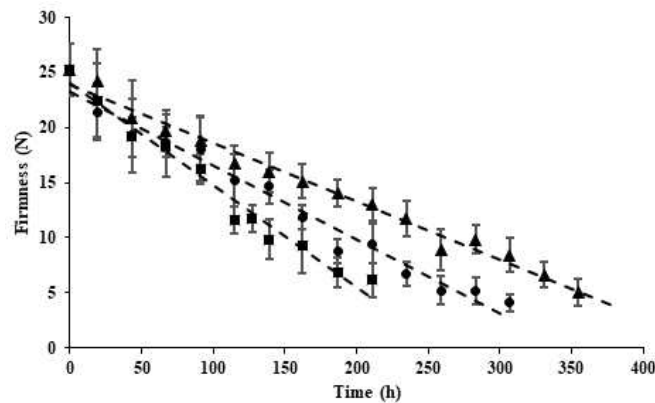


그림 4. 등온 조건 (15 ° C : ▲, 20 ° C : ●, 25 ° C : ■)에서 시간에 따른 키위의 경도 변화. 오차 막대는 표준 편차를 나타낸다 ($n = 15$).

표 3. 키위의 숙성에 따른 경도의 온도의존성

Temperature (°C)	Zero-order reaction rate (k)	R^{2**}	First-order reaction rate (k)	R^2	E_a (kJ/mol)***	R^2
15	0.0530 ±	0.98	0.0040 ±	0.95	39.66 ± 4.64****	0.99
	0.0052*		0.0004			
20	0.0670 ±	0.98	0.0059 ±	0.96		
	0.0044		0.0004			
25	0.0924 ±	0.97	0.0070 ±	0.98		
	0.0085		0.0007			

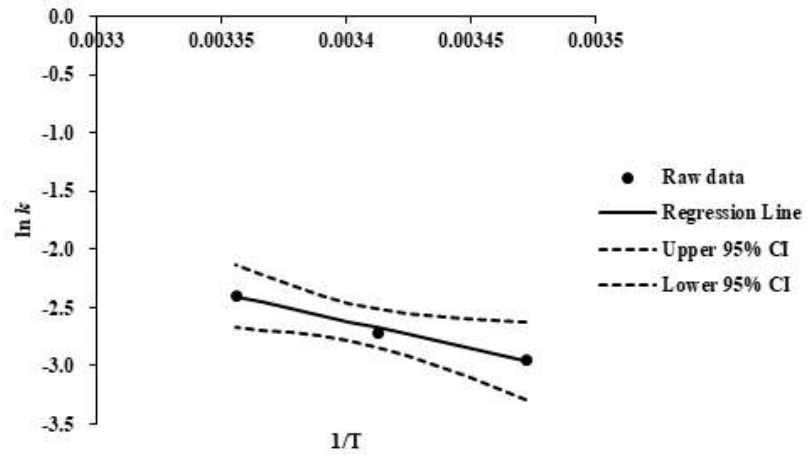


그림 5. 키위의 경도 변화에 따른 온도 의존성 ($n = 1$, 각 온도에서 평균값).

□ TTI의 색 변화

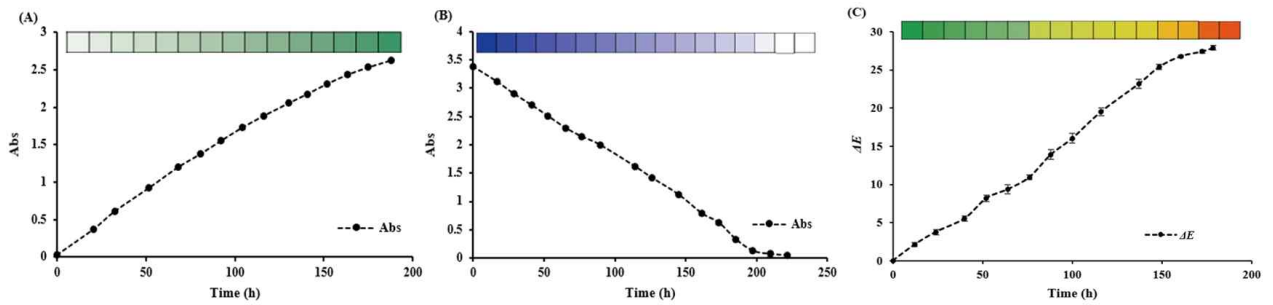


그림 6. 25°C에서 설정된 TTI 종말점

표 4. 0차 반응에서의 TTI 색 변화와 온도의존성

TTI	Temperature (°C)	Reaction rate (k)	R^{2**}	E_a (kJ/mol)	R^2
Laccase TTI (4 U/mg)	15	0.0098 ± 0.0001*	0.99	30.49 ± 4.41***	0.97
	20	0.0115 ± 0.0001	0.99		
	25	0.0150 ± 0.0002	0.99		
Amylase TTI (1.5 U/mg)	15	0.0039 ± 0.0001*	0.99	100.28 ± 6.84	0.99
	20	0.0078 ± 0.0004	0.99		
	25	0.0156 ± 0.0001	0.99		
Lipase TTI (30 U/mg)	15	0.1141 ± 0.0003*	0.99	42.76 ± 9.57	0.93
	20	0.1378 ± 0.0002	0.99		
	25	0.2080 ± 0.0010	0.99		

* 평균 ± 표준 편차 ($n = 3$).

** 결정 계수.

*** 선형 회귀 분석에서 95 % 신뢰도가 있는 실제 값 ($n = 3$, 각 온도에서 3 개의 k 값).

모든 효소형 TTI는 시간에 따른 색상 변화의 높은 선형성을 나타냈다(그림 6). 그러나 lipase TTI의 경우 상대적으로 높은 편차가 나타났다. Lipase TTI는 aqueous system에 있는 다른 TTI와 다르게 emulsion system에 있어, 시간이 지남에 따라 emulsion이 불안정해져 효소 반응에 영향을 미칠 수 있다. 반응 상수 (k)는 15, 20 및 25°C에서 추정되었다(표 4). Amylase TTI, lipase TTI 및 laccase TTI의 E_a 는 문헌 데이터와 비슷한 범위에 속하여 각각 100.28 ± 6.84 , 42.76 ± 9.57 및 30.49 ± 4.41 kJ/mol로 추정되었다. 다른 유형의 TTI인 미생물형 TTI도 이 연구에서 고려될 수 있지만, E_a 차이 ($84\text{--}225$ kJ/mol)와 미생물 성장곡선에 해당하는 제한된 TTI 종말점으로 인해 제외되었다. 효소형 TTI의 색 종말점은 효소의 양을 변경하여 쉽게 조정할 수 있으며, 모든 식품의 유통기간에 맞게 맞출 수 있다. 참고로 식품에서 E_a 의 범위는 일반적인 식품 품질 저하 (효소 반응: $41.84\text{--}62.76$ kJ/mol), 가수 분해 (62.76 kJ/mol) 그리고 지질 산화 ($41.84\text{--}104.6$ kJ/mol) 범위 내에 있다. 따라서 효소형 TTI가 키위의 숙성을 나타내는 데 적합하다는 결론을 내릴 수 있었다.

▶ 키위의 최적 숙성단계에서의 TTI 색 종말점

표 5. 25°C에서 다른 시간 동안 보관된 키위의 관능적 특성 결과

Sensory properties	Storage time*				
	(t_i)	($t_i + dt$)	($t_i + 2dt$)	($t_i + 3dt$)	(t_f)
Color	$3.90 \pm 0.74^{a**}$	4.60 ± 1.27^{ab}	5.20 ± 0.92^b	4.90 ± 1.20^{ab}	5.10 ± 1.29^b
Flavor	3.70 ± 1.25^a	4.50 ± 1.51^a	4.80 ± 1.40^a	4.30 ± 0.82^a	4.20 ± 1.55^a
Sweetness	3.70 ± 0.95^a	4.80 ± 0.79^b	5.90 ± 0.74^c	5.90 ± 0.88^c	6.10 ± 1.10^c
Sourness	5.70 ± 0.82^c	5.50 ± 0.53^c	4.60 ± 1.08^b	4.10 ± 1.29^{ab}	3.30 ± 1.06^a
Softness	3.00 ± 0.94^a	3.40 ± 0.84^a	4.70 ± 0.82^b	5.10 ± 1.20^b	5.40 ± 1.17^b
Chewiness	6.20 ± 0.92^{bc}	6.00 ± 0.47^c	5.10 ± 0.88^b	4.00 ± 0.94^a	3.50 ± 0.97^a
Overall palatability	4.30 ± 1.25^a	5.20 ± 0.92^{ab}	6.10 ± 0.68^c	5.80 ± 1.14^{bc}	4.80 ± 0.97^b

* $t_i=139$ 및 $t_f=203$ h, 각각 10 및 6 N의 경도에서의 저장 시간 및 $dt = (t_f - t_i)/4$.

** 연속해서 나오는 다른 윗 첨자 (a-c)가 있는 평균 \pm 표준 편차 ($n = 9$)와 크게 다르다 ($p < 0.05$)

키위의 경도가 10, 6 N에서 시간, t_i, t_f 는 25°C에서 각각 139, 203 시간인 것으로 밝혀졌다. 관능 검사의 overall palatability(전체적인 기호도)은 t_i+2dt 에서 가장 높았다(표 5). Color와 flavor도 t_i+2dt 에서 가장 선호되었다. Sourness와 chewiness는 t_i 에서 가장 높았고, sweetness와 softness는 t_f 에서 가장 높았다. 키위의 숙성이 충분하지 않으면 신맛이 강하고 단맛이 약하다. 또한 키위가 너무 익으면 과육이 부드러워 식감이 나빠진다. 즉, 키위 숙성이 부족하거나 과도할 때, sourness, texture, color 그리고 flavor를 포함한 특징적인 관능적 특성은 최적의 상태가 아니다. 결과에서는 171 시간의 t_i+2dt 에서 키위 과일이 최적으로 익었음을 보여주며, 이때 측정된 TTI 색상을 TTI 색상 종말점으로 간주하였다. TTI의 효소 농도는 숙성 시간에 걸쳐 조정되었다. 색상 종말점은 흡광도 값 2.530 (laccase TTI) 및 0.080 (amylase TTI) 그리고 ΔE 27.42 (lipase TTI)에 해당한다. 또한, 최적 숙성 시간일 때의 기기적으로 측정된 경도 값은 7.91 ± 1.80 N ($n = 15$) (그림 7)로 확인되었다.

TTI의 색 변화 양상은 그림 6에서 수평 방향의 나열된 줄로 표시되었다. 색상은 밝은 녹색에서 어두운 녹색 (laccase TTI의 경우), 어두운 파란색에서 밝은 파란색 (amylase TTI의 경우), 녹색에서 노란색에서 빨간색 (lipase TTI의 경우)로 제시되었다. 이러한 점진적인 색상 변화는 amylase TTI보다 laccase, lipase TTI에서 더 생생하게 보였다.

▶ 변온조건에서 실제 키위의 숙성 시간과 TTI의 예측 시간 비교

키위의 숙성도를 예측하기 위해 효소형 TTI를 변온 조건에서 테스트하였다. 3 개의 변온 조건 시나리오가 가정되었다: 15-20, 20-21 및 20-25°C(그림 7). 최적의 숙성에 대한 예측 및 실제 시간은 linear interpolation을 통해 각각의 TTI 종말점 색상과 7.91 N의 키위 경도로부터 추정되었다 (그림 7). 예측 오차 [(예측값 - 실제값) / 실제값]는 laccase TTI에 대해서 -16.07 (15-20°C), -6.07 (20-21°C) 및 -8.16 % (20-25°C)였다. Lipase TTI의 경우 각각 -2.47, 0.24 및 -3.92 %를 보여줬다. 그러나 amylase TTI는 85.82, 65.93 및 89.30 %의 상응하는 예측 오차를 보였는데, 이것은 그림 7에서 interpolation으로 읽을 수 없었기 때문이다. 그 대신 E_a 와 키위 과일 경도 사이의 크고 견딜 수 없는 차이로 인하여 extrapolation으로 추정되었다. 따라서, laccase TTI와 lipase TTI는 키위 과일 숙성을 나타내는 데 적합한 것으로 밝혀졌다. TTI prediction에는 근본적으로 두 가지 종류의 오류가 있다: underprediction과 overprediction. Laccase와 lipase TTI는 lipase TTI의 가장 낮은 overprediction 오차 (0.24 %)를 제외하고 대부분 최적의 숙성 시간을 underpredicted 하였다. underprediction은 TTI의 색상이 식품의 유통기한보다 더 빨리 종말점에 도달하여 유통기한이 만료

된 식품을 소비할 위험을 줄인다는 것을 의미한다. overprediction이 발생하면 키위가 과도하게 익어 불쾌한 냄새와 곰팡이가 생길 수 있다. underprediction이 발생하면 키위는 소비를 위한 최적의 경도에 도달하지 못한다. 전반적으로 underprediction은 overprediction보다 더 견딜 수 있으며, fail-safe model에 적합하다.

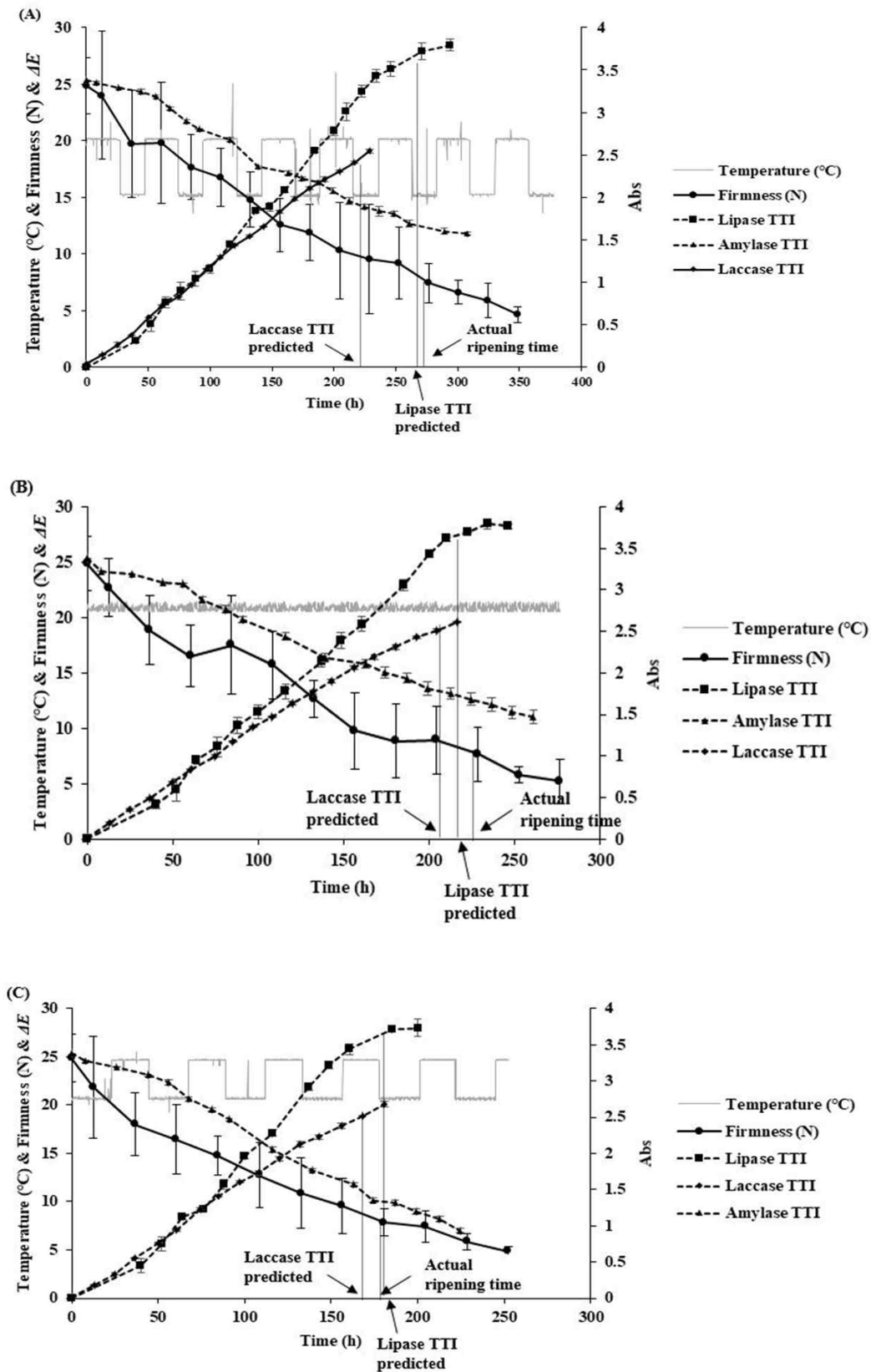


그림 7. 변온 조건 (A : 15-20 ° C, B : 20-21 ° C, C : 20-25 ° C)에서 TTI에 의한 키위의 최적 숙성 예측. 실제 및 TTI 예측 최적 숙성 시간은 각각 7.91 N의 키위 경도, lipase TTI 종말점 (ΔE 27.42) 및 laccase TTI 종말점 (Abs 2.530)에서 읽었습니다. amylase TTI 종말점 (Abs 0.080)은 읽을 수 없기 때문에 표시되지 않았습니다.

③ 결론

키위 숙성은 에틸렌 가스 생산에 의해 예측 가능한 것으로 간주되며, 이는 숙성의 주요 요인으로 간주된다. 에틸렌 가스 생산이 시간-온도 이력에 의해 영향을 받는다는 가설 하에서 TTI를 사용할 수 있다. 현재 TTI는 일반적으로 육류, 생선 및 냉동 식품에 적용되었지만 과일과 채소에는 거의 적용되지 않았다. 효소형 TTI를 이용한 키위 숙성 판정용 지시계는 키위 과일의 숙성을 나타내는 데 성공적인 것으로 밝혀졌다. 이를 위해 한국에서 소비되는 실제 제품 유형을 사례로 이것을 연구로 채택하였다. 시장에서 구입한 키위는 플라스틱 용기에 담겨 일반적으로 최적의 숙성 상태에 도달할 때까지 집에 보관된다. 숙성 시간은 플라스틱 용기에 있는 키위 숙성 판정용 지시계로 성공적으로 표시할 수 있다. 이 연구를 통해 포장 환경의 외부 요인 중 하나인 시간-온도 이력을 측정하는 키위 숙성 판정용 지시계가 포장 환경의 내부 요인 중 하나인 에틸렌 가스 농도를 측정하는 모든 장치를 대체할 수 있다는 가능성을 탐색하였다.

② 쇠고기

■ 쇠고기 품질과 인쇄형 시간-온도 이력지시계 반응변수의 상관성 모델링

① 재료 및 방법

본 연구를 위하여 고양시에 소재한 마트에서 판매되고 있는 한우 쇠고기 1+ 등급 앞다리 육을 구입하여 시료로 사용하였다. 본 시료는 대한민국 충청북도 음성에서 도축되어 마트로 옮겨진 후 분쇄되었고, 구입한 시료는 50 ml Falcon tube(FEG 352070, Becton Dickinson, Franklin Lakes, NJ, USA)에 5 g씩 담아 -25℃의 냉동고(GC-114HCMP, LG Electronics Inc., Changwon, Korea)에서 냉동 후, 실험 2시간 전에 51℃의 냉장고(GC-114HCMP, LG Electronics Inc., Changwon, Korea)에서 해동하여 사용하였다. 이는 매 실험마다 시료의 균일성을 가정하기 위해 시행되었으며, 냉동 중에 쇠고기의 품질변화는 일어나지 않는다고 가정하였다.

▶ 잉크 제조 및 인쇄형 TTI 제작

메틸렌 블루 0.2g과 글리세롤 1 ~ 5g을 증류수 100 ml에 교반기를 이용하여 15분간 혼합하였다. 증점제인 알긴산나트륨 3g을 가하여 분산시킨 후 70℃에서 45분간 교반하여 잉크 베이스를 제조하였다. L-아스코르브산과 L-시스테인(5:1, w/w)의 분말 혼합물 1.2 ~ 2.1g을 10 ml의 증류수와 함께 초음파 처리(40kHz, 35W)에 의해 다른 바이알에서 혼합하였다. 상기 용액 10 ml를 미리 준비한 잉크 베이스 100 ml에 첨가하고 초음파 교반기(USS-1, Nissei Co., Japan)를 사용하여 30분간 교반하였다. 마지막으로 잉크의 물성을 조절하기 위해 트윈 80 5g과 폴리에틸렌글리콜 10g을 첨가하고 초음파 교반기를 이용하여 15분간 교반하여 인쇄용 잉크를 제조하였다.

스크린 프린터(MHP - 780M, Minong Micro Tech Co., Korea)에서 실크 스크린(250 mesh)를 사용하여 PVC 바닥 필름에 잉크를 인쇄하였다. TTI는 QR 코드 형태로 인쇄되었으며, 열풍건조기(GHG 630 DCE, Bosch Co., Germany)를 이용하여 50℃에서 30초간 건조 후 코팅기(RSC-1200CLTW, Royal Sovereign Co., Korea)를 이용하여 커버 필름을 접착하였다. 절단기(Graphtec CE6000, Diosystem Co., Korea)를 사용하여 TTI를 개별적으로 절단하여 알루미늄 진공 밀봉 백에 진공 포장하여 사용 전 상온에서 보관하였다. 마지막으로 진공 백을 찢어 TTI를 활성화했습니다.

▶ 쇠고기의 이취 검지

해동된 시료를 각각 5℃, 10℃, 15℃, 25℃ 4가지의 등온 조건에서 저장하면서 이취 관능 검사를 실시하였다. 저장 중 적절한 간격을 두고 관능검사를 실시하였다. 이취 발생 여부는 가부(binomial)로 평가하였다. 관능 평가 데이터는 불확실도(uncertainty)를 지니고 있어, 데이터로부터 정확한 이취검지시간을 결정하기 위하여 저장 시간과 이취발생 불확실도를 로지스틱 회귀분석 하였다(식(1)).

$$\text{logit}(P_x) = \ln\left[\frac{P_x}{1 - P_x}\right] = \beta_0 + \beta_1 x \quad (1)$$

여기서 P_x 는 이취가 검지될 확률을 의미하며 β_0 와 β_1 은 회귀 상수, 그리고 x 는 저장 시간을 의미한다. 이취검지시간은 이취발생 확률(P_x)과 저장 시간에 대하여 $P_x=0.5$ 인 시점으로 패널의 50%가 이취를 느끼는 시점으로 하였다.

쇠고기를 4가지 등온 조건에서 저장하며 이취 검지 시간을 측정을 위한 관능검사를 실시하였다. 관능검사는 적절한 Interval을 두어 실시하였고, 정확한 결과를 위해 패널 전원이 이취가 난다고 판단할 때까지 관능검사를 실시하였다. 패널의 시료에 대한 친숙도를 향상시키기 위해 사전훈련으로 이취가 발생한 signal reference와 이취가 없고 신선한 noise reference를 이용하였다. 관능검사 패널로 동국대학교 식품공학과 대학원생 10명을 패널 (23-30 ages, 6 females and 4 males)을 선발하여 실험목적과 방법, 시료 등에 관하여 충분히 훈련하였다. 관능검사는 밝은 조명등이 설치된 개인 부스(private booth)에서 진행되었다. 시료의 이취발생 여부는 다소 패널의 주관적 판단에 의해 결정되기 때문에, 패널당 2반복하여 관능평가를 행하였다.

▶ **쇠고기의 미생물 측정**

미생물학적 품질 평가를 위하여 시료 5 g을 무균적으로 채취하여 45 ml 멸균 펩톤수(Difco, Detroit, MI, USA)와 혼합한 후, Pursifier (Pursifier®; Microgen Bioproducts Ltd., Camberley, Surrey, UK)를 이용하여 3분간 균질화하여 시료 원액으로 사용하였다. 시료 원액은 10배 희석법을 따라 호기성 중온균 수와 유산균 수를 측정하였다. 호기성 중온균 수는 Petrifilm™AerobicCountPlate(ACP; 3M, St. Paul, MN, USA)를 이용하여 37°C에서 48시간 배양한 후 측정하였고, 유산균 De Man, Rogosa, sharpe agar (MRS agar, Difco, Detroit, MI, USA)를 이용하여 37°C에서 48시간 혐기적 조건으로 배양한 후 측정하였다. 각각의 시료에서 계수된 집락(colony)은 log CFU/g으로 나타내었다.

▶ **쇠고기의 VBN(volatile basic nitrogen) 측정**

휘발성 염기 질소는 식품공전의 Conway법을 이용하여 측정하였다. 시료 5 g을 미생물 측정 때와 동일한 방법으로 마쇄 처리하여 25 ml의 증류수에 첨가하여 균질화 시킨 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 ml가한 뒤, 확산기 외실 위쪽에 탄산칼슘 포화용액 1 ml을 넣고 덮개를 덮어 외실 용액만을 혼합 후, 25°C 에서 1시간 정치 하였다. 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 µl 가한 후에 0.01 N NaOH로 적정한 후 식(2)을 이용하여 부피당 VBN mg %로 환산하였다.

$$N \text{ mg \% (mg/100 g sample)} = 0.14 \times \frac{(b-a) \times f}{W} \times 100 \times d \quad (2)$$

여기서 W는 시료 무게 g를 나타내고, b는 blank 실험에 소모된 0.01 N NaOH 용액의 ml을 나타낸다. a는 실험에 소모된 0.01 N NaOH 용액의 ml을 의미하고, d는 희석 배수를, f는 실험에 사용된 0.01 N NaOH의 역가를 의미한다.

▶ **쇠고기의 pH 측정**

각 온도 별로 쇠고기 5 g에 멸균수 20 ml을 넣고 10초간 voltex한 후 여과지로 거른 여액을 pH meter(S20 SevenEasy™pH, Mettler-Toledo International Inc., Seoul, Korea)를 이용하여 3회 반복 측정하였다.

▶ **인쇄형 TTI의 색 측정**

TTI의 색 변화는 휴대용 색도계(CR300, Minolta Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 CIE-L, a, b 값으로 측정하여 ΔE 값으로 환산하였다.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^*^2 + \Delta a^*^2 + \Delta b^*^2} \quad (3)$$

여기서 ΔL*은 밝기의 차이, Δa*는 적색-녹색, Δb*는 황색-청색 차이입니다. TTI 색상 변화의 종점 결정은 25°C에서 이루어졌으며 이는 유통 중에 경험할 수 있는 상대적으로 높은 온도에 해당한다. ΔE 대 Δt의 기울기가 '0'으로 수렴되는 색상을 TTI의 끝점으로 결정했습니다.

▶ **저장 중 쇠고기 품질변화와 인쇄형 TTI의 온도의존성 분석**

쇠고기의 생물학적, 이화학적 품질 인자의 온도의존성을 분석하기 위해 반응속도 상수를 구하였다. 품질인자 변화의 kinetics는 선행연구에 근거하여 0차 혹은 1차로 간주하였으며 0차 반응일 경우 식 (4), 1차 반응일 경우 자연로그를 이용하여 exponential 함수를 선형 함수식으로 변형한 식 (5)를 이용하였다.

$$y = kt + y_0 \quad (4)$$

$$\ln y = \ln y_0 + kt \quad (5)$$

여기서 y는 측정값, y₀는 초기값을 의미하고, k는 반응속도 상수(1/h), t는 경과 시간을 의미한다. 각 품질인자의 반응속도상수는 온도의존성을 나타내는 Arrhenius 식 (6)에 적용하여 활성화 에너지를 구하였다.

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (6)$$

여기서 k는 반응속도 상수, A는 pre-exponential factor, E_a는 활성화 에너지(kJ/mol), T는 절대 온도(K)를 의미한다. 이취 금지시간의 온도의존성을 분석하기 위해 이취 금지 시점에서의 시간의 역수를 취하여 이취 생성 반응속도의 개념으로 간주하여 Arrhenius식(6)에 대입하여 활성화 에너지를 구하였다.

▶ 통계처리

모든 실험은 3회 반복 실험 하였으며, 각 실험은 2배수로 시행하였다. 이취 검지시간의 연산과 로지스틱 회귀 분석은 Excel(Microsoft)를 이용하여 실시하였다.

② 결과 및 고찰

▶ 이취 검지 시간

관능 검사 결과는 Excel(Microsoft)를 이용하여 로지스틱 회귀분석 하였고, $P_x=0.5$ 인 지점을 이취 검지 시간으로 지정하였다(Fig. 1). 쇠고기의 이취 검지 시간은 25°C에서는 약 12시간, 15°C에서는 약 48시간, 10°C에서는 약 100시간 그리고 5°C에서는 약 170시간으로 나타났으며, 저장 온도가 높을수록 더욱 빠르게 검지되었다. Byeon *et al.*에 의해 연구된 쇠고기의 이취 검지 시간은 25°C에서는 약 15시간, 15°C에서는 약 56시간 그리고 5°C에서는 약 151시간으로 검지되었다. Player와 Hultin은 육류의 저장 중 미생물이 성장함에 따라 단백질의 분해가 일어나며, 생성되는 암모니아와 암모늄 염 등에 의해 이미와 이취가 발생한다고 보고하였다.

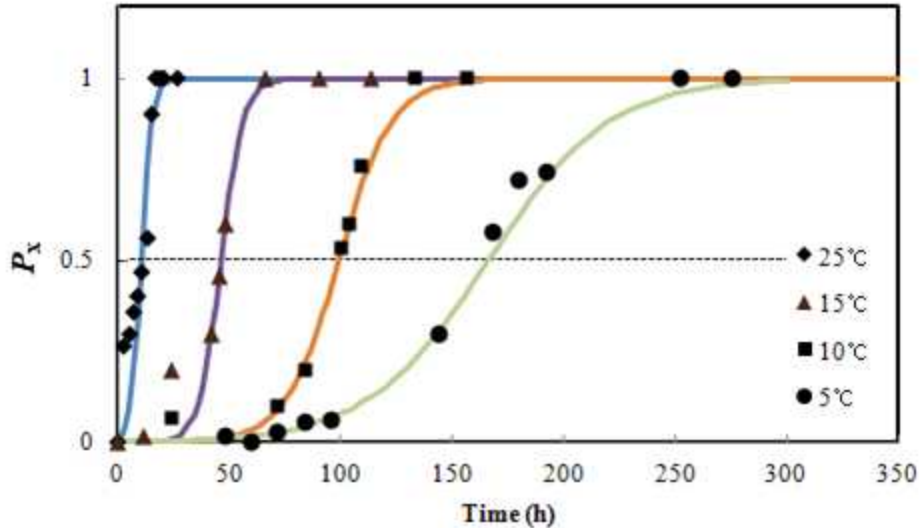


Fig. 1. Logistic regression of the probability (P_x) of off-flavor detection vs. storage time of the ground beef at different temperatures

▶ 쇠고기의 저장 중 생물학적 품질 변화

온도 별 저장 중 쇠고기의 호기성 중온균 수 및 유산균 수 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 저장온도가 다른 네 가지 시료를 살펴볼 때에 저장 온도가 높을수록 균이 빠른 속도로 증가하는 것으로 나타났다. 쇠고기의 미생물은 6 ~ 7 log CFU/g에 도달하면 부패가 되고 9 Log CFU/g 일 때 성장이 멈춘다고 보고하였다. 쇠고기의 초기 미생물 값은 호기성 중온균이 5.59 log CFU/g, 유산균이 5.35 log CFU/g으로 나타났다. 이는 Lee *et al.*에 의해 제시된 포장 방법에 따른 쇠고기의 미생물 변화에서 쇠고기의 초기값으로 제시한 5.2 ~ 5.5 log CFU/g의 호기성 중온균수와 유사하였다. 호기성 중온균의 경우 25°C에서는 저장 8시간, 15°C에서는 저장 25시간, 10°C에서는 저장 36시간 그리고 5°C에서는 저장 약 100시간 일 때에 7 log CFU/g에 도달하여 부패가 진행되었음을 알 수 있었다(Fig. 2). 그 이후에도 저장 온도 별로 호기성 중온균 수는 9 log CFU/g까지 증가하는 양상을 보였다. 유산균도 호기성 중온균과 비슷한 같은 수준으로 증가하는 양상을 보였다.

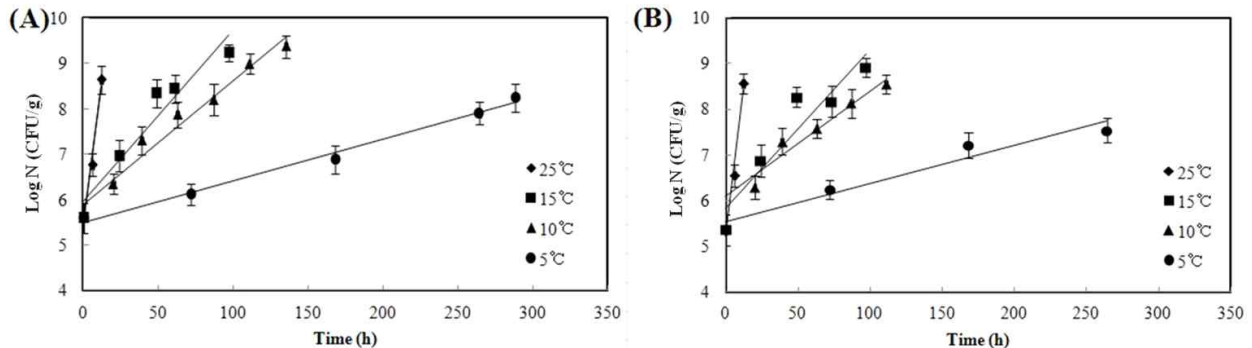


Fig. 2. Changes in aerobic mesophilic bacteria (A) and lactic acid bacteria (B) of the ground beef stored at different temperatures. Error bars indicate standard deviations (n=3).

▶ 쇠고기의 저장 중 이화학적 품질 변화

쇠고기 분쇄육의 이화학적 품질 변화를 육색, pH, VBN을 측정하여 확인하였다. 쇠고기의 저장 중

육색은 초기 값으로 명도를 나타내는 L^* 은 48.02 ± 1.19 , 적색도를 나타내는 a^* 는 19.52 ± 0.96 , 황색도를 나타내는 b^* 는 9.79 ± 0.51 로 나타났다. L^* 값은 저장 온도와 저장 시간에 따라 점차 감소하는 경향을 보였다. 이취가 발생하는 시점을 기준으로 25°C에서 12시간 저장 시에 L^* , a^* , b^* 값은 각각 43.35 ± 0.82 , 13.54 ± 0.61 , 7.64 ± 0.46 을 나타내었으며, 15°C에서는 저장 49시간에 44.92 ± 1.16 , 10.45 ± 0.70 , 7.01 ± 0.84 을 나타내었다. 10°C에서 저장 111시간에 47.30 ± 0.75 , 11.17 ± 0.35 , 7.58 ± 0.28 으로 나타났고, 5°C에서는 저장 168시간에서 52.67 ± 0.31 , 7.68 ± 0.16 , 8.63 ± 0.33 으로 나타났다. 5°C를 제외 하고 이취가 검지되는 시점에서 L^* 은 감소하는 경향을 보였으며, 이는 Jung et al.의 연구에서 쇠고기 분쇄육에서 냉장 저장 중 L^* 값이 감소하는 것과 유사한 결과를 보였다. 육제품의 색깔은 소비자들의 선호도에 영향을 미친다. 육제품은 근육에 함유되어 있는 myoglobin이 산소와 접촉하면서 선명한 적색인 oxymyoglobin으로 변하고, 저장 기간이 경과하면서 oxymyoglobin이 산화되어 갈색의 metmyoglobin으로 변한다. 실험에서 저장 기간이 지날수록 적색도가 감소한 것은 산소에 의한 oxymyoglobin의 산화로 볼 수 있다. Brewer and Harbers은 고기의 저장 중 산화가 진행됨에 따라 적색도와 높은 상관관계를 가지며, 적색도가 약간씩 감소된다고 보고하였다. 황색도는 저장기간이 길어짐에 따라서 큰 변화는 없었으며, 본 연구 역시 적색도는 감소하고 황색도의 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

쇠고기 분쇄육의 저장 중 VBN의 변화를 Fig. 3.에 나타내었다. 초기 쇠고기 분쇄육의 VBN 농도는 4.38 mg%로 나타났으며 이는 Jeong et al.의 연구에서 1+ 한우육 안심부위의 초기 VBN 농도와 비슷한 수준으로 나타났다. VBN은 쇠고기의 저장 중 내인성 효소와 미생물의 작용으로 인해 육단백질이 펩티드와 아미노산으로 분해되기 때문에 부패가 될수록 상승하기 때문이다. VBN의 함량이 15 mg % 이상이 되면 이취가 발생한다고 알려져 있고, 식품공전 상에는 포장육의 경우 VBN 함량이 20 mg % 이하로 규정하고 있다. 본 연구에서 높은 온도에 저장 할수록 VBN의 농도가 20 mg % 에 가까워지는 시점이 빨라져 25°C에서는 저장 47시간에서 19.7 mg %, 15°C에서는 저장 85시간에서 24.51 mg %, 10°C에서는 저장 111시간에서 22.01 mg %의 값을 보였으며, 5°C에서는 저장 320시간이 된 후에야 21.21 mg %의 VBN 값을 보였다.

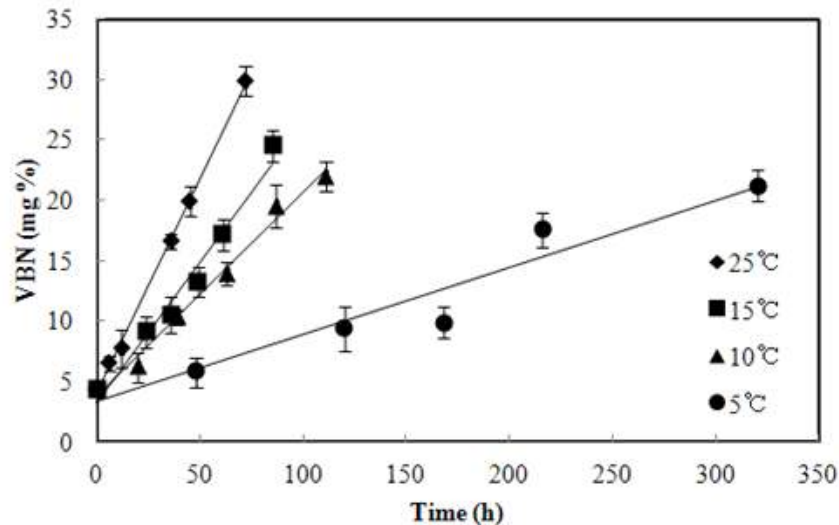


Fig. 3. Effect of temperature on volatile basic nitrogen contents of ground beef during storage at four different temperatures. Error bars indicate standard deviations (n=3).

Table 3. Changes in pH of ground beefs during storage at 5°C, 10°C, 15°C, and 25°C

25 °C		15 °C		10 °C		5 °C	
Time (h)	pH	Time (h)	pH	Time (h)	pH	Time (h)	pH
0	5.70±0.06 ¹⁾	0	5.70±0.01	0	5.70±0.02	0	5.70±0.05
6	5.64±0.04	24	5.67±0.04	20	5.69±0.04	48	5.81±0.05
12	5.52±0.02	36	5.69±0.07	39	5.72±0.02	120	5.79±0.02
36	5.54±0.03	49	5.69±0.02	63	5.65±0.01	168	5.70±0.03
45	6.23±0.04	61	5.60±0.02	87	5.61±0.02	264	6.02±0.02
72	6.68±0.02	97	6.69±0.02	111	6.35±0.04	320	6.34±0.03

¹⁾ All values are mean±standard deviation (n=3).

pH는 저장 기간이 경과할수록 감소하였다가 다시 상승하는 경향을 보였다(Table 3). 이는 쇠고기 저장 중 유리 아미노산의 생성과 숙성 중 단백질 완충물질의 변화와 전해질 해리의 감소 때문이다. 그러나 불규칙 한 경향으로 인해 Choi et al.은 쇠고기의 신선도 평가 모델 인자로 pH 값의 이용이 어렵다고 보고하였다. 본 연구 역시 저장 기간이 길어질수록 pH는 순간 감소하였다가 다시 상승하는 불규칙한 경향을 보였다. 일반적으로 pH가 높아지면 육색이 짙어지며, 미생물 생장에 용이한 환경이 조성된다고 Kim et al.은 보고하였다. 또한 Bendall J.R.의 보고에 의하면 *Lactobacilli*의 작용과 근육조직으로부터 CO₂의 해리가 pH감소에 영향을 준다고 보고하였다. 본연구에서는 육색의 명도가 저장 시간에 따라 감소하는 것과, 미생물 생장이 저장 중 증가하는 경향을 보여 Kim et al.과 유사한 결과를 보였다.

▶ **쇠고기 품질인자와 TTI의 온도의존성**

쇠고기의 품질을 TTI가 간접적으로 나타낼 수 있는지 여부를 알기 위해 지시계의 요건인 온도의존성을 분석하였다. 등온 조건에서 쇠고기의 저장 중 품질변화 인자와 TTI의 적정산도를 Arrhenius 식으로 회귀 분석하여 활성화 에너지를 구하였다(Table 4).

쇠고기 품질인자의 반응차수는 식 (4)와 식 (5)를 이용하여 각각 0차, 1차 반응으로 나타내었고, 결정 계수가 높은 차수에 대한 반응으로 나타났다. 그 결과, 쇠고기의 품질 인자 중 VBN은 0차 반응, 미생물은 1차 반응으로 결정하였고, pH는 반응 차수에 대한 결정 계수의 차이가 미비하여(< 0.6) 특정 차수에 의한 영향을 받지 않았으나 상대적으로 결정 계수가 높은 1차 반응으로 결정하였다. 쇠고기의 육색의 경우는 결정계수가 매우 낮아 의미 있는 활성화 에너지 값을 얻기 어려우므로 제외하였다.

Table 4. Activation energy (Ea) from Arrhenius plots, and coefficient of determination (R²) estimated by the fit of the linear regression

		0 th Ea (kJ/mol)	0 th R ²	1 st Ea (kJ/mol)	1 st R ²
Ground beef	Aerobic methophilic bacteria	-	-	110.35	0.98
	Lactic acid bacteria	-	-	116.65	0.98
	VBN	58.98	0.84	-	-
	pH	-	-	70.88	0.92
TTI	1% glycerol (v/v)	31.84		0.99	
	3% glycerol (v/v)	56.45		0.97	
	5% glycerol (v/v)	106.22		0.98	

쇠고기의 품질인자의 온도의존성을 살펴보면 쇠고기의 저장 중 호기성 중온균의 활성화 에너지는 110.35 kJ/mol, 유산균의 활성화 에너지는 116.65 kJ/mol로 나타났다. Vaikousi et al.은 MAP 포장된 쇠고기에서 TTI에 접종한 *Lactobacillus sakei*의 활성화 에너지와 쇠고기의 유산균의 활성화 에너지를 비교하여 나타내었으며 각각 111.90 kJ/mol, 106.90 kJ/mol으로 밝혀져 본 실험과 비슷한 수준으로 나타났다. pH의 Ea는 70.88 kJ/mol로 나타났고, 쇠고기의 저장 중 VBN의 온도의존성은 58.98 kJ/mol로 나타났다. VBN의 Ea는 Byeon et al.의 쇠고기 저장 중 VBN의 온도의존성으로 제시한 67.97 kJ/mol의 값과 큰 차이가 나지 않는 것으로 나타났다. 쇠고기의 이취 검지 시간의 온도의존성은 각 저장 온도에서 이취가 검지되는 시간 1/t을 반응속도로 하여 Arrhenius 식을 이용해 Ea를 산출하였다. 그 결과 이취 검지시간의 Ea는 92.73 kJ/mol으로 나타났다.

인쇄형 TTI의 글리세롤 효과를 확인하기 위해 항산화제 함량 중 하나(L-ascorbic acid 1.75%, L-cysteine 0.35%)를 고정하고 Ea는 글리세롤 양을 변화시켜 조절하였다. 1%, 3%, 5%(v/v)의 글리세롤 함량에 따른 TTI의 색 변화를 통한 온도의존성은 Arrhenius 식(R² = 0.98-0.99)으로 환산한 글리세롤 함량에 따른 Ea 값을 나타낸 것이다. 그 결과, 글리세롤의 양이 증가하면 TTI 잉크의 수분 활성도가 낮아지고 산화-환원 반응이 억제되었다. 반응이 억제됨에 따라 온도의존성이 증가한다. 온도 상승에 의한 반응 촉진 효과가 커져 결과적으로 온도의존성이 커진다. 그러나, 글리세롤이 5%를 초과하면 잉크 건조성이 잘 발휘되지 않아 글리세롤에 의한 온도 의존성을 높이는 데에는 한계가 있었다. 이 TTI의 Ea 범위는 지질 산화(Ea 42-105kJ/mol) 및 효소 효과(Ea 42-63kJ/mol)에 사용될 수 있는 31-106 kJ/mol입니다(허용 가능한 Ea 차이 = ± 25 kJ/mol).

▶ **인쇄형 TTI의 예측능 평가**

쇠고기용 맞춤형 TTI의 성능은 동적 조건에서 평가되었다. 두 가지 시간-온도 이력 시나리오가 가정되었으며, 첫 번째는 약간의 변동이 있는 실온(20-25° C)의 경우이고 두 번째는 변동이 큰

(10-25° C) 온도 남용의 경우입니다. 실제 저장 수명은 시간 경과에 따른 쇠고기의 미생물 수를 계수하여 5 log CFU/g에서 측정된 반면, 예측 저장 수명은 TTI 색상 변화를 관찰하여 $\Delta E = 29$ 에서 측정했습니다. 첫 번째 시나리오에서는 24시간의 실제 저장 수명과 23시간의 예상 저장 수명이 좋은 일치를 보였다(Fig. 4(a)). 두 번째 경우의 실제 보관 수명은 37시간인 반면 예상 보관 수명은 35시간이었습니다. 예측 오차는 각각 $4.17\%((24-23) / 24) \times 100$ 및 $5.4\%((37-35) / 37) \times 100$ 이었습니다. 결과적으로 실제 저장 수명은 TTI의 예측 저장 수명과 상당히 일치하는 것으로 나타났습니다. 현재의 오류도 유통 기한의 과소 예측(예상 유통 기한 < 실제 유통 기한)에 속합니다. 과소 예측과 과대 예측의 두 가지 유형의 오류가 있습니다. 과소예측에서는 TTI의 색상이 실제 유통기한보다 빨리 종말점에 도달하여 변질된 쇠고기를 소비할 위험이 없으나 과예측이면 위험이 있다. 과소 예측하는 것은 안전 사고를 피하기 위해 의도적으로 안전 여유를 갖는 것과 같을 수 있으며, 결과적으로 식품 포장 라벨의 유효 기간이 실제 유효 기간보다 짧을 수 있다.

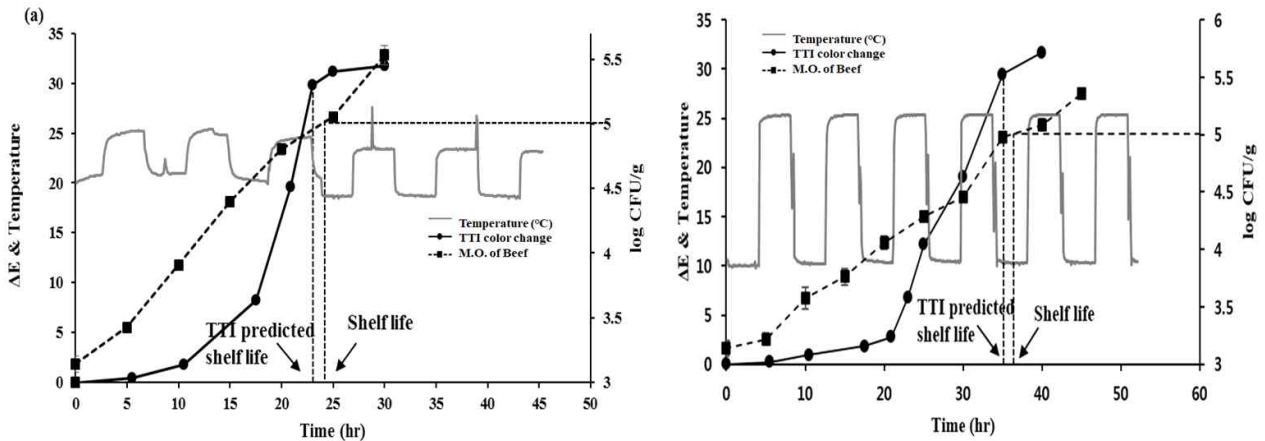


Fig. 4. Prediction of shelf-life of sandwich by the TTI under the dynamic temperature conditions simulating the possible environmental scenarios: a moderate (a) and severe temperature abuses (b).

TTI의 적정 산도 반응 차수에 따른 결정 계수의 차이가 미비하였으나 상대적으로 값이 큰 1차 반응을 선택하였다(Table 5.). 이는 기존에 Byeon *et al.*(2009)에 의한 선행 연구 결과와 일치하였다.

③ 결론

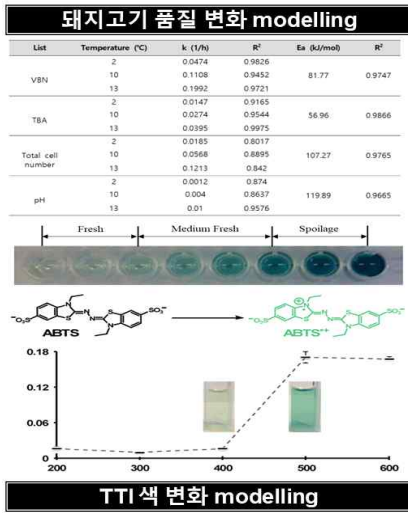
이취가 검지되는 시점에서 이화학적인 품질 변화로 VBN의 변화를 살펴본 결과 색 변화와 이취가 비교적 빠르게 나타나는 15°C와 25°C에서는 TTI 색이 4등급에 도달하여도 낮은 수치의 VBN 값을 나타내었으나 5°C, 10°C와 같이 비교적 저온에서 장시간 보관할 경우에는 색 등급이 3등급에 도달 할 때에 이취가 발생하는 VBN 농도인 15 mg %에 도달함을 알 수 있었다.

활성화 에너지의 차이가 20 kJ/mol 미만으로 TTI와 가장 유사한 온도의존성을 보이는 쇠고기의 호기성 중온균 수 및 유산균의 변화는 TTI 색 변화에 따라 비교적 일정한 수준으로 변하는 것을 확인할 수 있었고 이에 따라 인쇄형 TTI가 쇠고기의 미생물학적 품질 변화를 보다 직접적으로 대변할 수 있음을 알 수 있었다.

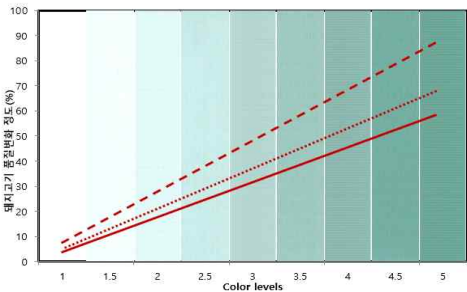
농·축산물 품질 예측 맞춤형 시간-온도 이력지시계 개발

연구내용 요약

돼지고기 품질과 시간-온도 이력지시계 반응변수의 상관성 모델링



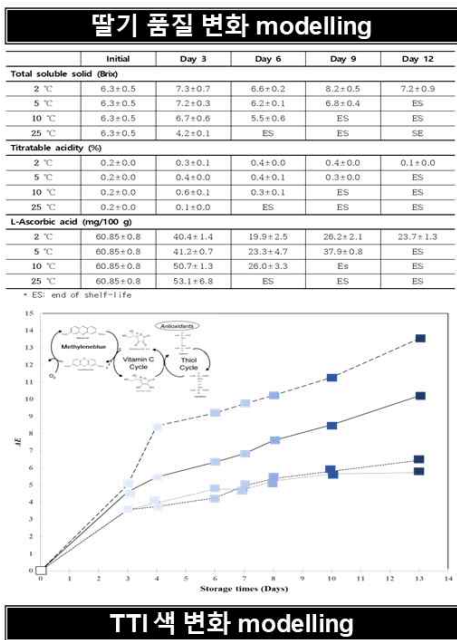
TTI 예측능 평가



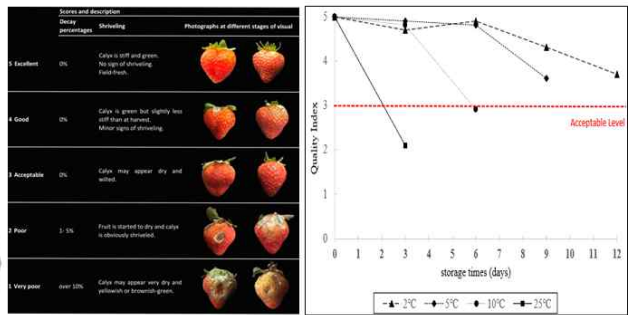
	VBN	TBARS	Total cell Number	pH
Max* (coded 1)	11.016	2.598	10.726	6.100
Min(coded 0)	3.067	1.128	5.599	5.668
CV (%)**	54.884	25.206	73.284	84.739

: 돼지고기의 안전유통에 필요한 스마트 포장의 일환으로 저장 중 돼지고기의 품질을 예측할 수 있는 laccase based time-temperature integrator(TTI)을 적용하였다. 항온의 조건으로 2°C, 10°C, 13°C 각각의 온도에서 돼지고기와 TTI를 같이 저장하였다. 저장 시간에 따라 laccase based TTI의 색 변화와 돼지고기의 품질변수인 volatile basic nitrogen(VBN), thiobarbituric acid-reactive substances, 총균수, pH를 측정하고, 돼지고기 이취를 관능평가 하였다. 온도의존적인 Arrhenius 식의 회귀분석을 통해 laccase based TTI 및 돼지고기 품질인자의 Ea(activation energy)를 산출하였다. 그 결과 Laccase based TTI의 Ea는 53.16 kJ/mol, 돼지고기 품질인자의 Ea는 VBN 81.77 kJ/mol; TBARS 56.96 kJ/mol; 총균수 107.27 kJ/mol; pH 119.89 kJ/mol로 나타났다. 또한 온도 별 품질값의 CV(coefficient variations) 평균값에 의해 상관성을 수리적으로 분석하였다. 그 결과 온도에 따라 균일한 품질값을 나타내는 품질인자는 TBARS로 나타났다. TTI 색변화와 Ea를 비교를 토대로 laccase based TTI prototype은 돼지고기 품질인자를 TBARS, VBN, 총균수, pH순으로 잘 예측할 수 있음을 나타냈다.

딸기 품질과 시간-온도 이력지시계 반응변수의 상관성 모델링



TTI 예측능 평가

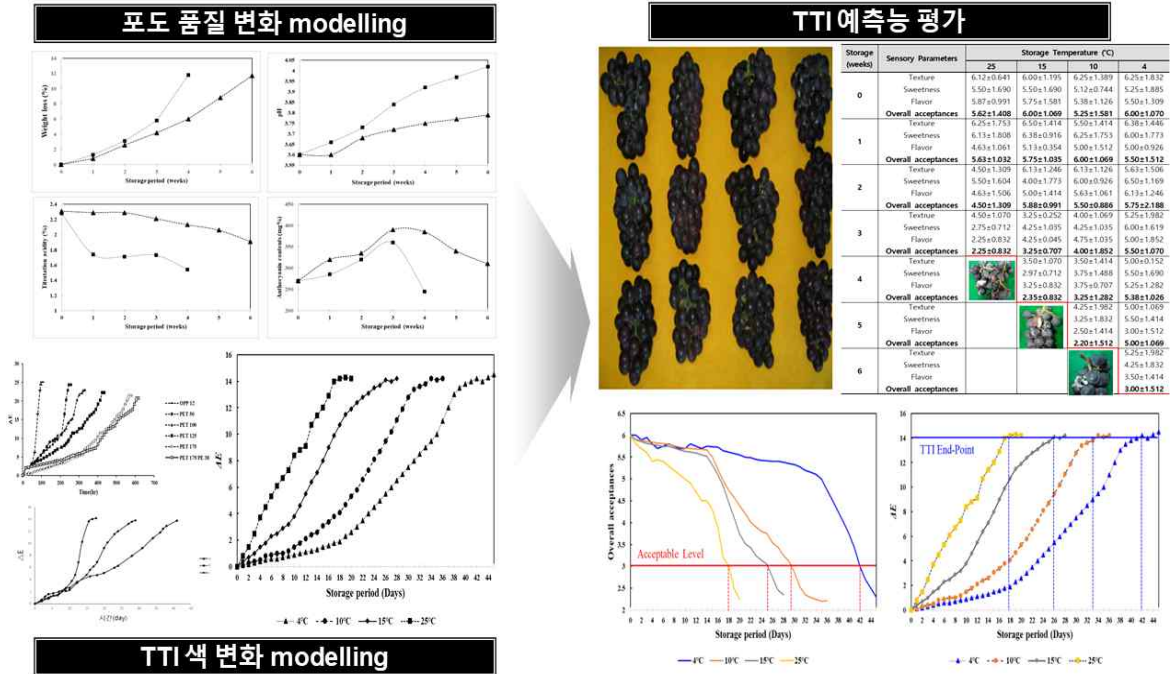


	0 th		1 st	
	Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
Total soluble solid	-	-	19.36	0.87
Strawberry	Titrateable acidity	31.24	0.78	-
	L-ascorbic acid	-	-	22.89
				0.96
TTI	L-ascorbic acid :		R ²	
	L-cystein = 3 : 1		25.38	0.92

: 전체 품질 지수에서 허용 수준에서 이화학적 품질 변화로 L-ascorbic acid의 변화를 살펴본

결과 TTI의 색 변화와 L-ascorbic acid 함량 변화가 2, 5, 10°C에서 일치하는 현상이 관찰되었다. 또한 TTI 색 변화와 L-ascorbic acid 함량 변화의 활성화 에너지가 각각 22.89와 25.38 kJ/mol로 거의 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 활성화 에너지의 차이가 20 kJ/mol 미만으로 TTI의 색 변화와 가장 유사한 온도의존성을 보이는 딸기의 L-ascorbic acid 함량 변화는 TTI 색 변화에 따라 비교적 일정한 수준으로 변하는 것을 확인할 수 있었고 이에 따라 인쇄형 TTI가 딸기의 품질 변화를 보다 직접적으로 대변할 수 있음을 알 수 있었다.

□ 포도 품질과 시간-온도 이력지시계 반응변수의 상관성 모델링



: TTI와 포도의 부패율에 따른 E_a 값이 다르기 때문에, 포도의 관능평가 품질지표를 토대로 TTI의 색 변화 경향에 따른 포도 부패율을 예측할 수 있다. 품질지표 (overall acceptances)에 대해서 4°C에서는 6주가 지나고 3이 넘을 때, 10°C에서는 4.5주가 지나고 3을 넘을 때, 15°C에서는 3.4주가 지나고 3을 넘을 때, 25°C에서는 2.4주가 지나고 3을 넘을 때 TTI의 색 변화를 통해 포도의 부패를 확인할 수 있다. 따라서 인쇄형 TTI를 통해 포도의 부패율을 예측할 수 있다.

1 돼지고기

■ 돼지고기 품질과 효소형 시간-온도 이력지시계 반응변수의 상관성 모델링

① 재료 및 방법

▶ 재료

국내 소비량이 많은 ground pork(부침용, 대성실업주, Korea)를 L마트에서 구매하였다. 구매한 고기는 냉장온도인 -2 ~ 10°C에서 냉장보관된 것으로 당일 판매하는 것을 실험에 사용하였다. Laccase based TTI prototype을 제조하기 위하여 laccase, ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)), glycerol, bovine serum albumin을 사용하였으며, Sigma Co.에서 구입하였다(St. Louis, USA).

▶ Laccase activity assay

Laccase의 활성은 3 mL의 0.5 mM ABTS와 반응시켜 30°C의 조건에서 430 nm ($\epsilon_{430nm} = 36,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)에서 spectrophotometer (UV-1800, Shimadzu, Tokyo, Japan)로 측정하였다. 이때, 기질용액은 100 mM sodium acetate buffer (pH 5.0)에 녹여 사용하였다. 이때, laccase의 1 unit은 분 당 산화되는 1 μmol ABTS를 산화시킬 수 있는 효소의 양으로 한다(Kunamneni et al., 2008).

▶ Chemical modification

TTI에 사용되는 효소는 장기관 보관 및 반응을 위해 chemical modification의 하나인 PEGylation을 시켰다. 이는 laccase의 lysine 기에 PEG(polyethyleneglycol)을 붙여줌으로서 효소를 안정화할 수 있다(Lo'pez-Cruz et al., 2006). Laccase의 chemical modification 방법은 Lo'pez-Cruz 등 (2006)의 방법

을 따랐다. Laccase(Sigma Co., St. Louis, MO, USA)는 borate buffer(pH 10.0)에 녹인 뒤 50배의 monomethoxy polyethylene glycol activated with cyanuric chloride(Sigma Co., St. Louis, MO, USA)를 넣어준다. 그 다음, 25°C의 항온수조에서 2시간 반응시킨 뒤 반응을 종료시키기 위하여 4°C로 식힌 다음 sodium acetate buffer를 9배 되는 양을 첨가하였다.

▶ Laccase-based TTI prototype 제조 및 색변화 측정

Laccase based TTI prototype은 두 가지 구성물질인 효소용액, 기질용액을 갖는다. 효소 용액은 1.39X10⁻³unit을 갖는 PEGylated laccase를 이용하였다. 용액은 100 mM sodium acetate buffer (pH 5.0)에 효소의 안정화를 위하여 1%의 0.1 mg/ml Bovine serum albumin, 45% glycerol를 첨가해주었다. 기질 용액은 100 mM sodium acetate buffer (pH 5.0), 10 mM ABTs, 45% glycerol로 구성하였다. 효소 용액 0.5 mL와 기질 용액 0.5 mL로 구성된 TTI를 항온인큐베이터 2°C, 10°C, 13°C에서 반응시키면서 430 nm에서 흡광도를 측정하였다. 또한 그림.1과 같이 실제 label 모양으로 제작하여 사용시 가운데 격막을 터뜨려 반응이 시작되도록 하여 육안으로 색 변화를 관찰하였다.

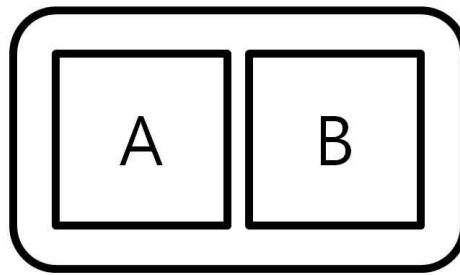


그림.1. Design of laccase based TTI prototype. A: enzyme solution(190 μL), B: substrate solution(190 μL). Length : 2.5 cm, width : 4 cm.

▶ 돼지고기의 품질 분석

- VBN(volatil basic nitrogen) : 돼지고기는 50 mL conical tube에 담아 2°C, 10°C, 13°C의 항온 인큐베이터에 각각 저장하면서 VBN 값을 측정하였다. VBN 측정은 Han et al.(2011)의 방법을 따랐다. 저장된 돼지고기에 25mL 증류수를 부어 30분 간 침출시킨 뒤 원심분리기로 300초간 891 x g (6,000 rpm, 4°C)로 원심분리 하였다. 상등액은 다시 filter paper로 걸러준 뒤, 25 mL가 되도록 부피를 맞춰주었다. Conway micro diffusion cell에 뚜껑과 접시 부착 면에 바셀린을 발라 밀폐되도록 준비한 뒤 접시 바깥 면에는 1 mL의 시료, 접시 중앙에는 0.01 N-H2SO4용액을 1 mL 를 넣어준다. 포화 K2CO3을 다른 바깥 면에 1 mL 를 넣어준 뒤 뚜껑을 잘 덮어 25°C에서 1시간 반응시킨다. 반응이 끝나면 중앙에 0.01 N-H2SO4 1mL를 0.01 N-NaOH 로 적정한 뒤 식에 대입하여 VBN값을 얻는다. 이때, 공 시험을 시행하며, 모든 시험은 2반복 한다. VBN값 계산식은 Eq. (1)과 같다.

$$VBN = \frac{14 \times (b-a) \times f \times d}{w} \quad (1)$$

여기서, a 와 b 는 시료와 공시험에서의 0.01 N-NaOH 소비량(mL), d는 희석 배수로 25, w는 시료량 (g), f는 1.0 (0.01 N-NaOH의 factor 값)이다.

- TBARS(thiobarbituric acid-reactive substances) : TBARS는 AOCs official Method(cd 19-90, 1997)에 따라 측정하였다. 2°C, 10°C, 13°C에서 저장된 각 시료 10 g과 증류수 50 mL를 혼합하여 30분 동안 교반 추출 한 다음 여과하여 얻은 여액에 증류수를 첨가하여 Volumetric flask에 총 부피가 100 mL 가 되도록 정용 하였다. 시료 5mL 와 TBA(0.005 M, in butanol) 용액 5ml를 test tube에 넣고 흔들어진 다음 95°C water bath에 넣어 2시간 동안 반응시킨 후, 15시간 동안 냉암소에 방치한다. 정치를 시키면 층 분리가 일어나게 되는데 아래층 용액에서 1 mL를 취하여 530nm에서 흡광도(UV-1800, Shimadzu, Tokyo, Japan)를 측정한다.

$$TBA = 50 \times (A-B) / M \quad (2)$$

여기서, A 는 검액의 흡광도, B는 공 시험의 흡광도, M은 검체채취량(g) (단, 25 mL 용량플라스크와 10 mm 큐벳 사용하였다).

- 생균수 측정 : 총균수(total cell number)는 시료 5 g을 buffered peptone water(Difco, USA) 45 mL에 희석한 후, 멸균 백에 넣어 pulsifier로 1분간 균질화하여 1 mL을 채취하여 준비된 9 mL buffered peptone water에 희석한 후, 희석액을 aerobic count plate(3M Microbiology Products, USA)에 분주하여

37℃에서 2일간 배양한 후 colony를 계수하였다.

- pH 측정 : 2℃, 10℃, 13℃에서 저장된 각 시료 5 g에 25 mL D.W를 넣어 맞춘다. 30분 동안 추출하고 이를 filter paper로 거른다. 거른 용액에 증류수를 넣어 25 mL로 맞춘 뒤 시료 용액에 유리전극 pH meter를 이용해 pH를 측정한다.

- 이취 관능평가 : 돼지고기는 시료 5 g씩 conical tube에 담았으며, 표면이 일정하게 되도록 tube의 원뿔 부분에 돼지고기가 담기도록 했다. 시료는 2℃, 10℃, 13℃에서 저장하였으며, 각 온도 별 20개씩을 저장하였다. 관능검사의 패널은 훈련된 동국대학교 식품생명공학과 대학원생 5인이 실시하였다. 37℃에서 48시간 저장된 돼지고기를 signal reference, -2℃에서 보관된 신선한 돼지고기를 noise reference로 사용하였으며, 사전훈련을 실시하였다(Byeon et al., 2009). 돼지고기 이취 여부는 0, X로 판별하였으며 얻어진 데이터를 logistic 회귀분석하였다(Han and Lee., 2011).

$$\text{logit}(p_x) = \ln \left[\frac{p_x}{1 - p_x} \right] = \beta_0 + \beta_1 X \quad (3)$$

이때, p_x 는 이취발생 확률값, β_0 와 β_1 은 회귀계수, x 는 저장시간을 나타낸다.

▶ 돼지고기 품질인자 kinetics 모델링
저장 중 돼지고기 품질 인자의 온도 의존성은 Arrhenius 식으로 나타내었다.

$$Y = kt \quad (4)$$

여기서, Y 는 돼지고기 각 돼지고기 품질인자의 값, k 는 반응속도상수, t 는 반응 시간을 나타낸다. 돼지고기 품질인자의 활성화 에너지는 Arrhenius 함수 양변에 자연로그를 취함으로 도출하였다.

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (5)$$

여기서, E_a 는 활성화에너지 (kJ/mol), R 은 이상기체상수 (0.008314 kJ/mol·K), T 는 절대온도 (K), A 는 pre-exponential factor (h^{-1})를 의미한다.

▶ TTI 색의 kinetic 모델링
Prototype TTI의 반응변수로는 0차 반응에 잘 속하는 것으로 나타난 흡광도를 사용하였다 (Eq. (6)). (Taoukis and Labuza, 1989)

$$Y = kt \quad (6)$$

여기서, Y 는 430 nm에서 측정된 흡광도 값을 의미하며, k 는 반응속도상수 (h^{-1})이고, t 는 반응시간 (h)을 나타낸다. k 는 등온 조건에서 시간에 따른 흡광도 변화의 기울기로 산출된다. 또한, TTI의 온도 의존성은 Eq. (5)와 같이 산출하였다.

▶ 통계 처리

회귀분석에는 일반 MS Office의 Excel 프로그램으로 수행하였다. 온도별 예측 데이터의 일치도를 확인하기 위하여 coefficient of variation (CV)를 분석하여 데이터의 분산도를 알아보았다. 돼지고기 품질인자 값은 0-1로 코드화하여 사용하였다. 다른 크기를 갖는 품질인자에 공정성을 부여하기 위하여 최대 값은 1, 최소 값은 0으로 코드화 하였으며, TTI의 색은 0.05-0.20으로 지정하여 나타냈다.

② 결과 및 고찰

▶ 돼지고기의 품질변화

- VBN 값 변화 : 그림.2-(a)는 시간에 따른 돼지고기의 VBN값을 나타낸다. 식품공전에서는 포장 육 및 원료 육에 한해서 VBN 함량을 20 mg% 이하로 규정하고 있다(Byeon et al., 2009; Shin et al., 2006). 13℃의 경우 100 시간, 10℃의 경우 168시간에 도달하면 20 mg%에 도달하였다. 2℃에 저장된 돼지고기는 최장 측정시간 200시간이 지나도 VBN 값이 15 mg%이하를 유지하고 있어 초기 부패에 도달하지 못했음을 알 수 있다. VBN(volatible basic nitrogen)은 휘발성염기질소를 측정하는 방법으로 저장 중 육류의 휘발성염기질소는 근육 내의 단백질분해효소와 미생물의 증식 작용으로 발생하게 된다. 육류의 내인성 효소, 미생물이 생산하는 효소들의 작용으로 인해 근육 단백질은 펩타이드와 아미노산으로 분해된 후, VBN 값이 상승하게 된다(Byeon et al., 2009). 또한 VBN 값의 반응속도를 토대로 아레니우스식의 E_a 를 도출한 결과 81.93 kJ/mol로 나타났다(표.1). Han and Lee(2011) 및 Byeon et al.(2009)은 쇠고기의

VBN의 E_a 를 각각 66.70 kJ/mol, 67.97 kJ/mol로 명시하고 있다. 이를 통해 돼지고기 VBN의 E_a 는 쇠고기 VBN의 E_a 보다 높은 값을 갖는 것으로 보이므로, 돼지고기의 단백질 분해 정도가 쇠고기보다 온도에 따른 품질 값의 변화가 큼을 나타내고 있다.

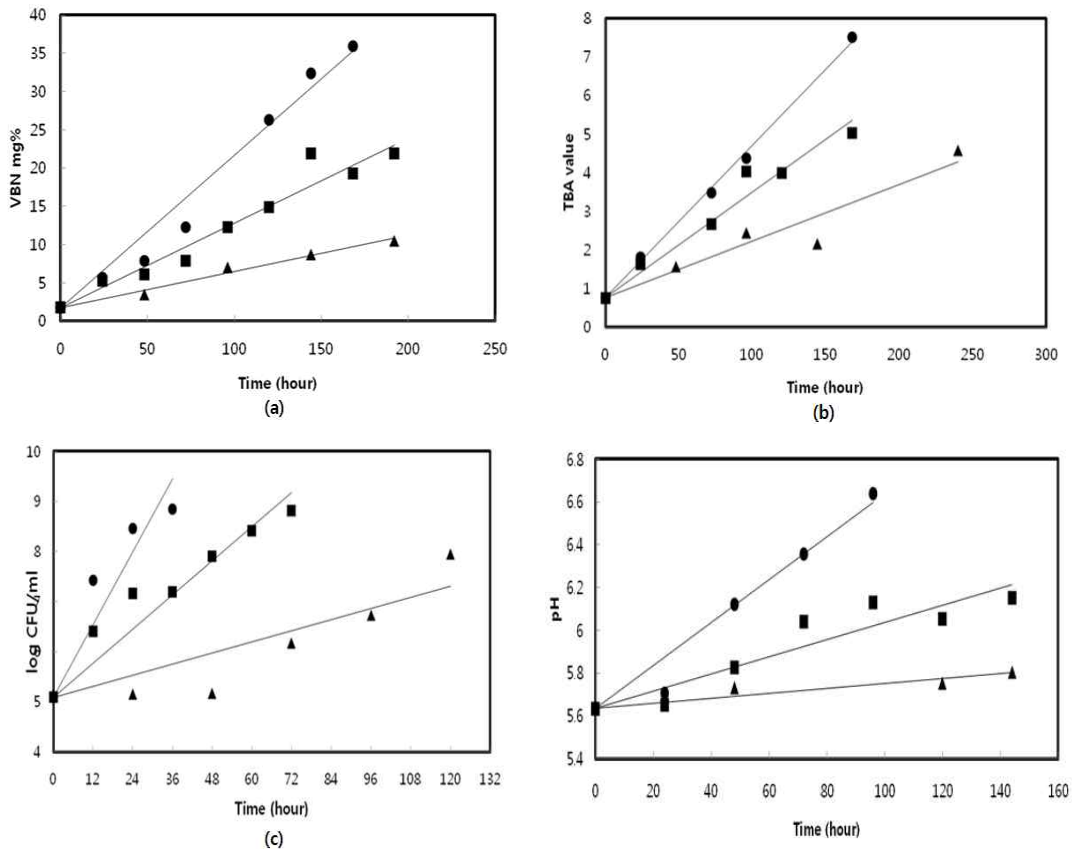


그림. 2. Change in quality values of ground pork. (a): VBN (mg%), (b): TBA, (c): total cell number, (d): pH, ▲: 2°C, ■: 10°C, ●: 13°C.

- TBARS 변화 : 그림. 2-(b)은 시간과 온도에 따른 돼지고기의 지방산패 정도인 TBARS 값을 비교하였다. 2°C에서는 부패 변화 정도가 10°C, 13°C와 비하면 완만한 기울기를 나타내 부패속도가 상대적으로 느렸다. 10°C와 13°C의 데이터 경향이 초기에는 비슷하게 나타났지만 시간이 지날수록 그 차이가 뚜렷하게 나타나기 시작하였다. TBARS는 지방산화에 의해 생성되는 지방분해산물인 malonaldehyde(MA) 함량을 측정하는 것으로, 온도가 높고 시간이 지날수록 돼지고기의 지방 산패도는 증가하는 것으로 나타났다. 또한 돼지고기의 E_a 는 56.96 kJ/mol 로 도출되었다. Labuza(1982)는 지방 산화의 E_a 를 41-104 kJ/mol의 범위로 나타내었는데 돼지고기의 지방 산패는 일반 식품의 지방 산화 중 다소 낮은 온도의존성을 보임을 알 수 있다.

- 총 균수 변화 : 각 온도 별 저장기간에 따른 총 세균수의 변화는 그림 2-(c)에 나타내었다. 2°C에 보관된 돼지고기의 경우 48시간까지는 큰 변화가 없었으나 72시간 경과 시 6.18 logCFU/g로 증가한 후, 점차 증가하기 시작하여 96시간에 6.73 logCFU/g으로 증가하였다. 10°C의 경우는 12시간에 6.41 logCFU/g, 24시간에 7.16 logCFU/g으로 증가하였고, 13°C에서는 12시간째에 7.42 logCFU/g로 증가하였다. Egan et al.(1981)은 미생물 수가 107logCFU/g일 때를 부패단계이며 이 때 이취가 발생됨을 보고하였다. 만약 107logCFU/g을 부패단계임을 가정하였을 때, 총 균수에 따른 돼지고기 저장은 2°C에서는 96시간 이내, 10°C와 13°C에서는 각각 24시간, 12시간 이내로 하는 것이 바람직한 것으로 보인다. 한편, 돼지고기의 자연 오염된 총균수는 5.08 logCFU/g이었다. Jin et al.(2002)에 의하면 돼지고기 부위별 초기 미생물 수준이 등심 2.70 logCFU/g에서 목심 4.88 logCFU/g으로 밝히고 있으므로 실험에서 사용한 ground pork 시료가 초기 미생물 오염 정도가 높음을 알 수 있다. 또한 돼지고기의 미생물 총균수의 E_a 는 107.27 kJ/mol로 도출 되었으며, 이는 Labuza(1982)가 밝힌 일반적인 미생물 성장의 E_a (84-251 kJ/mol)와도 상응하는 값으로 나타났다.

- pH 변화 : 저장시간에 따른 돼지고기의 pH는 그림.2-(d)와 같다. 2°C, 10°C, 13°C 모두 저장 중 돼지고기의 pH는 점차 증가하는 경향을 보이고 있다. Jin et al.(2002)에 의하면 저장 중 육류의 pH 증가는 단백질의 분해에 의해서 암모니아의 생성 양이 커지기 때문이라고 밝혔다. 국립축산과학원에서는 돼지고기 품질에서 pH가 5.5-6.0은 정상육, 5.5 미만 또는 6.0 이상을 갖는 돼지고기는 이상 육으로 분류하고 있다. 따라서, 13°C에서는 40시간, 10°C에서는 50시간에 이미 이상 육이 되었으며, 2°C에서는

144시간 이후에도 어느 정도 정상 육 범위의 pH를 나타내고 있다. 돼지고기 pH의 Ea를 도출한 결과 119.89 kJ/mol로 나타났다. pH의 Ea를 돼지고기의 VBN(81.77 kJ/mol), TBARS(56.96 kJ/mol), 총균수(107.27 kJ/mol)의 Ea와 비교하여 볼 때, 품질인자 중 pH의 온도의존성이 가장 높게 나타났다.

표 1. Reaction rate constants(k) of qualities of ground pork and laccase-based TTI at different temperatures and Arrhenius activation energies(Ea).

List	Temperature (°C)	k (1/h)	R ^{2a}	Ea (kJ/mol)	R ^{2b}
VBN	2	0.0474	0.9826	81.77	0.9747
	10	0.1108	0.9452		
	13	0.1992	0.9721		
TBA	2	0.0147	0.9165	56.96	0.9866
	10	0.0274	0.9544		
	13	0.0395	0.9975		
Total cell number	2	0.0185	0.8017	107.27	0.9765
	10	0.0568	0.8895		
	13	0.1213	0.842		
pH	2	0.0012	0.874	119.89	0.9665
	10	0.004	0.8637		
	13	0.01	0.9576		
1/to(1/h) ^c	2	0.00641		56.20	0.9985
	10	0.0125			
	13	0.01667			
Laccase based TTI	2	0.0018	0.9947	53.16	0.990
	10	0.0037	0.9977		
	13	0.0043	0.9990		

a Coefficient of determination for k.

b Coefficient of determination for Ea.

c 1/to(1/h)는 이취검지시간의 확률 px=0.5일 때의 역수로 이취검지시간의 반응속도를 나타낸다.

- 돼지고기의 이취 관능검사

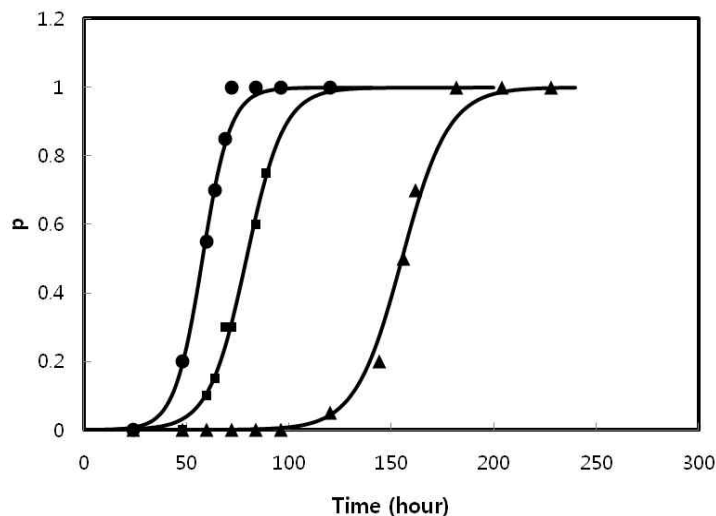


그림. 3. Logistic regression of off-flavor development time of ground pork, ▲: 2°C, ■: 10°C, ●: 13°C.

돼지고기의 이취 관능검사는 이취 여부의 0, X로서 판단하고 얻어진 확률 값을 토대로 logistic 회귀분석을 실시하여 그림. 3.와 같이 모델링하였다. 이때, 돼지고기의 이취발생은 이취 검사 시 확률이 0.5에 도달하는 때로 설정하였다(Han and Lee, 2011). 따라서, 13℃에서는 60시간, 10℃에서는 80시간, 2℃에서는 156시간에 이취 확률이 0.5 이상에 도달하여 이취발생시간(t_0)으로 확정하였다. 또한 t_0 에 역수를 취하여 반응속도 k 로 한 뒤, 각 온도 별 이취 발생 도달 속도를 구하여 E_a 를 도출하였다. 그 결과 56.20 kJ/mol로 나타났다. Han and Lee(2011)에 따르면 쇠고기의 부위별 E_a 는 73.54-95.07 kJ/mol로 나타나, 돼지고기의 이취는 쇠고기의 이취보다 E_a 가 더 낮음을 알 수 있었다.

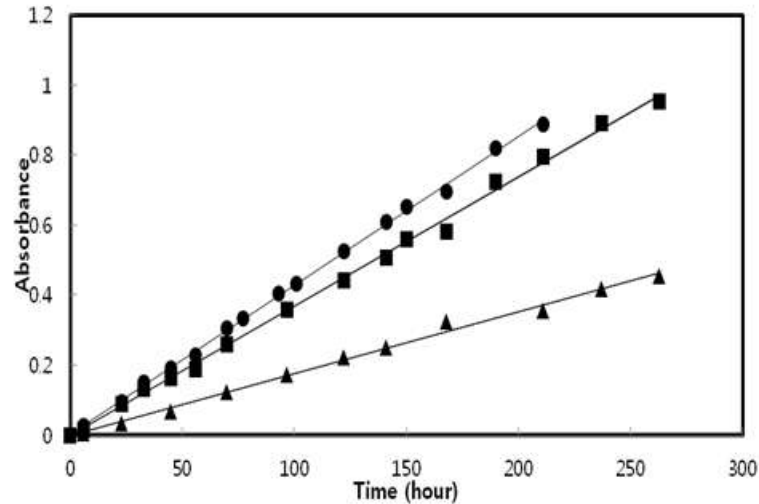


그림. 4. Color changes(absorbance at 430nm) in laccase based TTI prototype. ▲: 2℃, ■:10℃, ●:13℃.

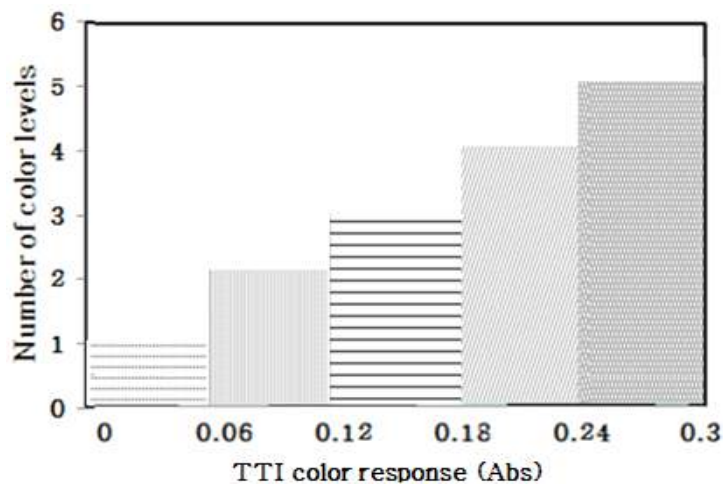


그림. 5. TTI color index (abs) of TTI and number of color levels of TTI.

표 2. The color levels (L^* , a^* , b^*) of laccase based TTI prototype (그림.1.)

Color levels	Number of color levels				
	1	2	3	4	5
L^*	90.955	83.135	79.15	74.91	71.02
a^*	0.595	-3.46	-6.79	-9.79	-12.075
b^*	-5.445	-2.83	-3.2	-4.44	-4.86

▶ TTI의 색 변화

Laccase based TTI prototype의 색 변화는 0차 반응을 나타내며, 특정 파장에서 흡광도를 이용해 측정하였으며 그 결과는 그림.4와 같다. 반응 시간에 따라 흡광도는 증가하여, TTI 색의 강도가 높아지는 것

으로 보인다. 또한 온도가 높을수록 빠르게 반응함을 알 수 있다.

또한 TTI의 흡광도를 측정하는 동시에 색변화를 육안으로 관찰하면서 제작된 색판의 color level를 확인하였다. 흡광도와 색판번호를 매칭시킨 결과는 그림. 5와 같으며, 각 색판의 L*, a*, b* 값은 표 2에 나타났다. Laccase는 ABTs와 반응이 시작되면서 투명한 색에서 점차 하늘색, 사파이어로 색의 농도가 점진적으로 높아짐을 관찰할 수 있었다.

또한 시간에 따른 흡광도의 값을 통해 arrhenius 식으로 Ea를 나타낸 결과 Laccase based TTI prototype의 Ea는 53.16 kJ/mol로 나타났다. laccase based TTI도 효소 반응에 기인한 것으로 일반적인 효소 반응의 Ea는 42-63 kJ/mol(Labuze, 1982)의 범위에 속하는 것으로 나타났다. 또한 laccase based TTI는 돼지고기의 생물학적, 이화학적 품질 변화들에 비해 다소 낮은 Ea값을 갖는 것으로 나타났다.

Selection of the beef quality factor corresponding to the TTI color

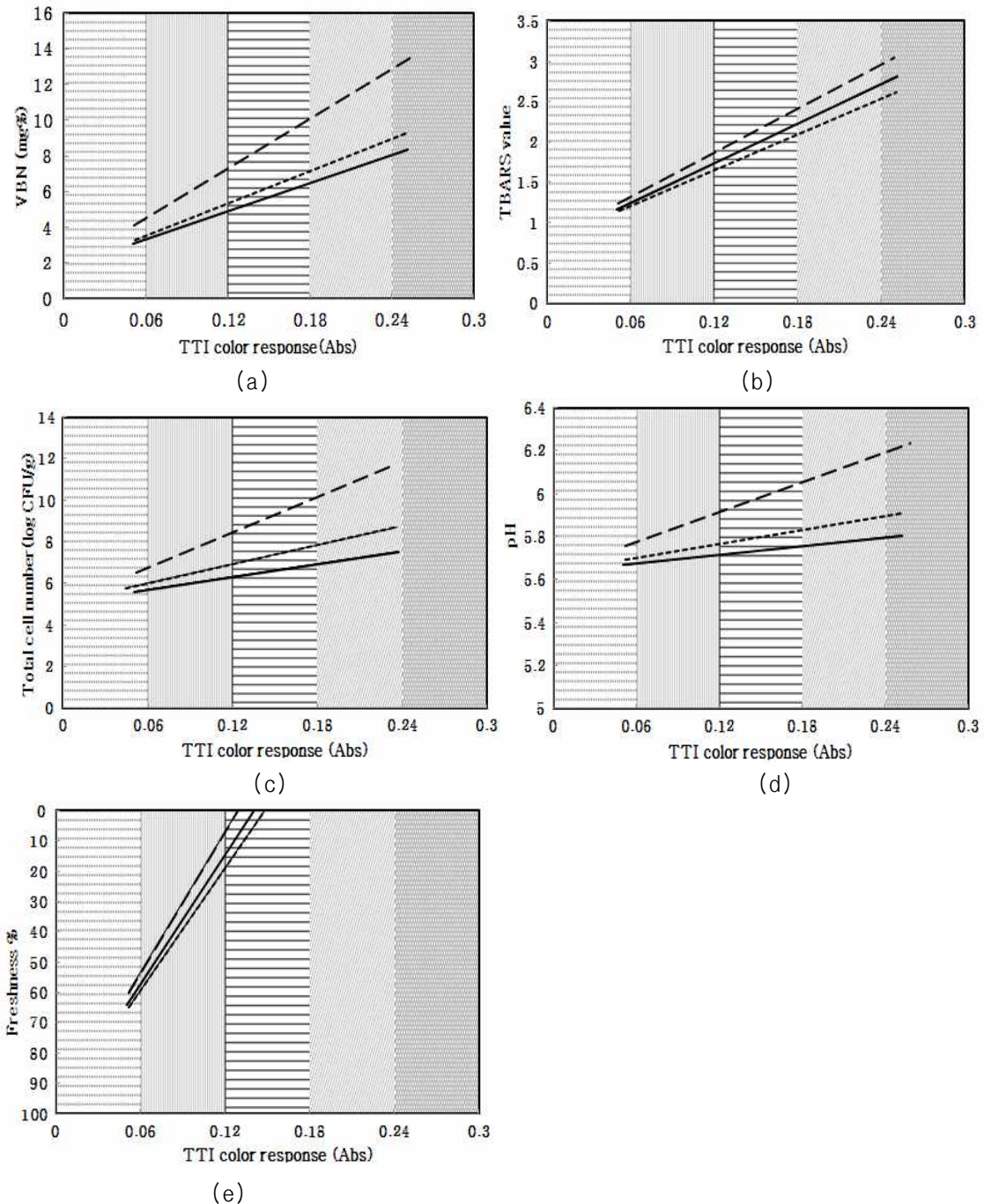


그림. 6. The relationships between the sets of TTI color index and ground pork quality levels during the storage. (a): VBN , (b): TBA value, (c): total cell number, (d): pH, (e): freshness %, — 2°C,10°C, - -13°C

표 3. Max and min for coding data and the data dispersion shown in 그림. 5

	VBN	TBARS	Total cell Number	pH
Max* (coded 1)	11.016	2.598	10.726	6.100
Min(coded 0)	3.067	1.128	5.599	5.668
CV (%)**	54.884	25.206	73.284	84.739

* Max and min values are the limits of qualities within the range of TTI color index, 0.05-0.20. Coded value = (Max-data)/(Max-Min).

** CVs (coefficients of variation) of the coded data (n=3) from three different temperatures over the TTI color index of 0.05-0.20. The CVs obtained at every 0.01 interval of TTI color index were averaged.

Laccase-based TTI의 흡광도는 돼지고기의 품질인자(VBN, TBA, 총균수, pH, 이취발생시간)와 저장 온도에 따라 서로 다른 상관성을 보였다(그림.6). 그림.6는 저장시간에 따른 돼지고기의 품질변화(그림.2)와 TTI 흡광도 변화(그림.4)로부터 산출하였다. 또한 TTI의 흡광도와 색변화의 관계(그림.5)로부터 그림.6 상에 해당 흡광도 영역에 대하여 색을 도시할 수 있었다. 상관성은 서로 다른 온도에서의 품질인자 값들이 얼마나 일치하는지에 따라 평가할 수 있었다. 즉, 온도와 무관하게 동일한 값을 보인다면 그 상관성이 매우 우수하다 볼 수 있다. 이에 대한 정량적인 분석으로 세 가지 온도에 대한 품질 인자의 CV(coefficients of variation)를 산출하였다. CV(coefficients of variation)은 통계적인 계수로서 데이터의 분산 정도를 표준화하는 값으로 사용된다. 단, CV의 산출에 사용된 품질인자 값은 그 형평성을 맞추기 위해 표 3과 같이 code화 하였다. 그 결과 CV의 평균은 TBARS에서 가장 작게 나타났다. 이에 반하여, VBN, 총균수, pH는 색 변화에 대응하는 품질인자의 변화가 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 이는 그림.6에서 데이터의 일치도를 비교해 볼 때 같은 경향을 보이고 있다.

동일한 온도 변화를 겪는 TTI와 식품에서 이러한 차이가 발생하는 이유는 온도의존성으로 설명할 수 있다. Taoukis (2001)에 의하면 TTI는 식품의 Ea와 25 kJ/mol 차이를 받아들일 수 있음을 밝히고 있다. 표 10에 의하면 laccase based TTI의 Ea는 53.16 kJ/mol로 나타나 돼지고기 품질인자 중 TBA, 이취발생시간은 각각 56.96 kJ/mol, 56.20 kJ/mol로 비슷한 온도의존성을 보였다. 만약 TTI와 식품이 갖는 온도의존성에 큰 차이를 보이게 되면 같은 시간-온도를 경험하더라도 온도에 대한 반응 정도는 다르다. 따라서, TTI는 지시하고자 하는 식품 품질인자와 동일한 온도의존성을 보여야 온도에 따른 변화를 보다 정확히 지시할 수 있다.

본 연구를 통해 TTI와 식품의 품질인자의 상관성을 분석하여 TTI의 품질인자 예측 능력을 알아볼 수 있었다. 결과적으로 laccase based TTI는 돼지고기의 지방산패와 이취를 균일하게 나타내므로, 저장 중 돼지고기의 품질 변화를 나타내는 지시계로의 가치를 충분히 나타냄을 알 수 있다.

2 딸기

■ 딸기 품질과 인쇄형 시간-온도 이력지시계 반응변수의 상관성 모델링

① 재료 및 방법

▶ 딸기 시료

본 실험에 사용된 설향 품종의 딸기(Fragaria ananassa Duchesne cv. Sulhyang)는 3월 초에 충남 논산지역에서 수확된 것으로 가락동 농수산물 도매시장에서 실험 당일 구입하여 사용하였고 시료는 수확이나 운송 중 발생한 기계적 손상과 및 병해증상과를 제외하고 건전한 과실만을 선별하여 사용하였다.

▶ 무게 감소

저장 중, 발생한 딸기의 무게 감소는 저울(Top loading balance; TXB-622L, Shimadzu Co, LTD., Japan)을 이용하여 측정하였다. 초기 무게와 각각의 저장온도에서 일정 간격으로 채취된 딸기 시료의 무게를 측정 후, 식 1을 이용하여 체중 감소 비율을 계산하였다.

$$\text{Weight loss (\%)} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad \text{----- (1)}$$

여기서 M_1 은 저장 전, 초기 딸기의 무게(g), M_2 는 각각의 저장온도에서 일정 간격 후에 측정된 무게(g)를 의미한다.

▶ **경도**

딸기 저장 중 품질변화를 평가하기 위하여 딸기의 경도를 측정하였다. 딸기의 경도는 시료를 세로 방향으로 1/2 절단 한 다음 절단면을 위로 향하게 놓고 시료의 중간 부분을 texture analyzer(TA-XT2-5, Stable Microsystems, Surrey,UK)를 이용하여 측정하였다. 이 때 탐침의 지름은 3 mm, 거리는 8 mm, 속도는 3 mm/sec의 조건을 사용하였으며, 그 결과로부터 시료의 경도(firmness)를 N으로 나타내었다.

▶ **Total soluble solid 및 적정산도**

딸기의 Total soluble solid(TSS)는 디지털 굴절계(RX-5000, Atago Co., LTD., Japan)를 사용하여 측정하였다(Hernández-Muñoz et al., 2008). TSS의 결과는 백분율로 나타냈다. AOAC(1990)에 따라 샘플은 5 g의 딸기 퓨레와 50 mL의 증류수를 혼합하여 준비하였다. 적정 산도(TA)는 0.1M NaOH로 적정 방법을 사용하여 측정하였다. 적정 중 종말점(pH 8.1)을 pH 측정기(HI 9126, Hanna Instruments Inc., Romania)로 모니터링했다. TA 테스트의 결과는 생딸기 100 g당 citric acid의 g으로 표시하였으며 식 2를 사용하여 계산하였다.

$$\% \text{Titratable Acidity (TA)} = \frac{\text{volume of NaOH(mL)} \times 0.1 \text{ M} \times 0.064}{10 \text{ g of sample}} \text{ ----- (2)}$$

▶ **Ascorbic acid 정량**

딸기의 L-Ascorbic acid의 양을 indophenol 적정법으로 정량하였다. 탄산수소나트륨 약 50 mg을 중탕한 물 약 150 mL에 용해하고 이 용액에 2,6-디클로로페놀 인도페놀나트륨염을 약 50 mg을 용해시키고 냉각 후 DW로 200 mL로 mess up 한다. 비타민C 표준품 100 mg을 정밀히 달아서 500 mL의 메스플라스크에 넣어 묽은 메타인산-초산용액(메타인산-초산용액을 같은 양의 물로 혼합)으로 500 mL로 녹여준다. 이 용액 5 mL를 취하여 인도페놀용액으로 액이 5초간 적색을 유지할 때까지 적정 한다. 이에 소비된 인도페놀용액의 소비량을 T mL로 한다. 2, 4-디니트로페닐하이드라진 2 g을 9 N-황산액 100 mL에 녹이고 유리여과기로 여과한다. 이 용액 10 mL를 정확히 취하여 삼각플라스크에 넣고 인도페놀용액으로 액이 적어도 5초간 적색이 지속될 때까지 적정 한다. 이때 소비된 인도페놀용액의 소비량을 S mL로 한다. A는 인도페놀용액 T mL에 대응하는 ascorbic acid의 양을 나타낸다. 3 식을 사용하여 L-Ascorbic acid의 양을 계산하였다.

$$\text{L-Ascorbic acid (mg/100g)} = \frac{\text{A mg} \times \text{S}}{\text{T}} \times \frac{\text{검체채취량} \times 2}{\text{W}} \times \frac{100}{\text{검체채취량(g)}} \text{ ----- (3)}$$

▶ **전체 품질 지수 측정**






종합 품질 지수의 측정 종합 품질 지수는 딸기의 저장 수명과 허용 수준을 평가하는 중요한 매개 변수이다. 1 ~ 5 등급 척도를 사용하여 평가된 샘플의 시각적 품질 점수. 딸기의 전체적인 모양은 1에서 5까지의 등급 척도에서 색상, 단단함, 중량 감소 및 수축률을 기반으로 Nguyen 등이 제시한 방법을 이용하여 1 = 매우 나쁨; 2 = 나쁨; 3 = 시장성을 위해 허용됨; 4 = 좋음; 5 = 우수로 각각 점수를 나누었다(Nguyen & Nguyen, 2020).

▶ **인쇄형 TTI의 제작**

메틸렌 블루 0.167g을 증류수 100 mL에 교반기를 이용하여 10분간 혼합하였다. 증점제인 알긴산나트륨 7g을 가하여 분산시킨 후 70°C에서 45분간 교반하여 잉크 베이스를 제조하였다. L-아스코르브산과 L-시스테인(3:1, w/w)의 분말 혼합물 3.3 g을 15 mL의 증류수로 혼합하였다. 상기 용액 15 mL를 미리 준비한 잉크 베이스 100 mL에 첨가하고 교반기(USS-1, Nissei Co., Japan)를 사용하여 30분간 교반하였다. 마지막으로 잉크의 물성을 조절하기 위해 트윈 80 5g과 폴리에틸렌글리콜 10g을 첨가하고 교반기를 이용하여 15분간 교반하여 인쇄용 잉크를 제조하였다.

스크린 프린터(MHP - 780M, Minong Micro Tech Co., Korea)에서 실크 스크린(250 mesh)를 사용하여 PVC 바닥 필름에 잉크를 인쇄하였다. TTI는 네모 형태로 인쇄되었으며, 열풍건조기(GHG 630 DCE, Bosch Co., Germany)를 이용하여 50°C에서 30초간 건조 후 코팅기(RSC-1200CLTW, Royal Sovereign Co., Korea)를 이용하여 커버 필름을 접착하였다. 절단기(Graphtec CE6000, Diosystem Co., Korea)를 사용하여 TTI를 개별적으로 절단하여 알루미늄 진공 밀봉 백에 진공 포장하여 사용 전 상온에서 보관하였다. 마지막으로 진공 백을 찢어 TTI를 활성화했습니다.

표 1. Nguyen 등이 제시한 딸기에 대한 시각적 품질 점수 및 설명

Scores and description			
	Decay percentages	Shriveling	Photographs at different stages of visual
5 Excellent	0%	Calyx is stiff and green. No sign of shriveling. Field-fresh.	
4 Good	0%	Calyx is green but slightly less stiff than at harvest. Minor signs of shriveling.	
3 Acceptable	0%	Calyx may appear dry and wilted.	
2 Poor	1- 5%	Fruit is started to dry and calyx is obviously shriveled.	
1 Very poor	over 10%	Calyx may appear very dry and yellowish or brownish-green.	

▶ 인쇄형 TTI의 색 측정

TTI의 색 변화는 휴대용 색도계(CR300, Minolta Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 CIE-L, a, b 값으로 측정하여 ΔE 값으로 환산하였다.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \text{ ----- (4)}$$

여기서 ΔL*은 밝기의 차이, Δa*는 적색-녹색, Δb*는 황색-청색 차이입니다. TTI 색상 변화의 종점 결정은 25℃에서 이루어졌으며 이는 유통 중에 경험할 수 있는 상대적으로 높은 온도에 해당한다. ΔE 대 Δt의 기울기가 '0'으로 수렴되는 색상을 TTI의 끝점으로 결정했습니다.

▶ 저장 중 딸기 품질변화와 인쇄형 TTI의 온도의존성 분석

딸기의 생물학적, 이화학적 품질 인자의 온도의존성을 분석하기 위해 반응속도 상수를 구하였다. 품질인자 변화의 kinetics는 선행연구에 근거하여 0차 혹은 1차로 간주하였으며 0차 반응일 경우 식 (5), 1차 반응일 경우 자연로그를 이용하여 exponential 함수를 선형 함수식으로 변형한 식 (6)를 이용하였다.

$$y = kt + y_0 \text{ ----- (5)}$$

$$\ln y = \ln y_0 + kt \text{ ----- (6)}$$

여기서 y는 측정값, y0는 초기값을 의미하고, k는 반응속도 상수(1/h), t는 경과 시간을 의미한다. 각 품질인자의 반응속도상수는 온도의존성을 나타내는 Arrhenius 식 (7)에 적용하여 활성화 에너지를 구하였다.

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A \text{ ----- (7)}$$

여기서 k는 반응속도 상수, A는 pre-exponential factor, Ea는 활성화 에너지(kJ/mol), T는 절대온도 (K)를 의미한다. 이취 검지시간의 온도의존성을 분석하기 위해 이취 검지 시점에서의 시간의 역수를 취하여 이취 생성 반응속도의 개념으로 간주하여 Arrhenius식(7)에 대입하여 활성화 에너지를 구하였다.

▶ 통계처리

모든 실험은 3회 반복 실험 하였으며, 각 실험은 2배수로 시행하였다. 이취 검지시간의 연산과 로지스틱 회귀 분석은 Excel(Microsoft)를 이용하여 실시하였다.

② 결과 및 고찰

▶ 무게 감소

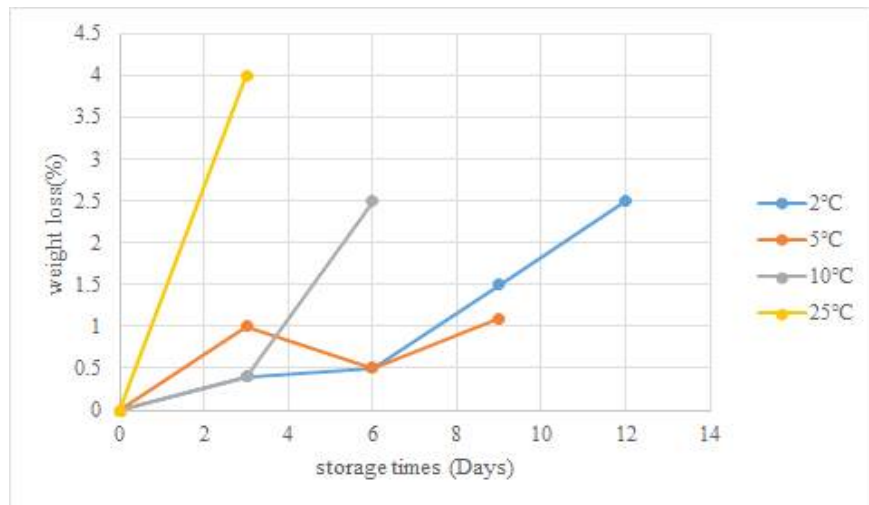


그림 1. 저장 온도에 따른 딸기의 무게 감소(%) 변화

모든 딸기는 저장 기간 동안 점차적으로 무게 감소율이 증가했다(그림 1). 과일을 25 °C에서 3일 동안 보관할 때 무게 감소는 대략 4%였다. 이 값은 낮은 온도에서 보관된 샘플보다 유의하게 (p<0.05) 높았다(그림 1). 12일째에 2 °C에서 샘플의 중량 손실은 약 2.5%로 낮았고 10 °C에서는 보관 6일 후에 동일한 값을 손실했다. 2 °C와 5 °C에서 보관한 딸기는 9일 동안 유의한 차이가 없었다 (p>0.05). 주변 온도가 호흡 속도에 큰 영향을 미치기 때문에 무게 감소는 저장 온도에 크게 좌우된다(Hernández-Muñoz et al., 2008). 온도가 높을수록 무게 감소 비율이 높아진다는 것은 분명하다(Nunes et al., 1998). 또한 보관 시간이 길어지면 무게 감소율 또한 증가한다. 시간이 지남에 따라 무게 감소율의 점진적인 증가는 모든 온도에서 보관된 샘플에서 나타났다.

▶ 경도

그림 2에서 알 수 있듯이 과실의 경도 감소는 과실을 고온에서 보관할 때 더 빨리 나타났다. 실제로 25 °C에서 보관한 딸기의 경도는 3일 후 3.0 N에서 0.73 N으로 현저하게 감소한 반면, 2 °C 및 5 °C에서는 각각 9일 및 12일 후에 경도가 미미한 변화를 보였다. 딸기는 저장 중 세포벽의 중간층을 가수분해하는 pectin methylesterase의 활성으로 인해 부드러워진다고 보고되었다(Perkins-Veazie, 2010). Hernández-Muñoz et al. (2008)에 따르면 냉장 보관은 효소 활성을 억제하거나 지연시켜 과일 연화를 효과적으로 방지하는 데 도움이 된다. 그러나 2 °C와 5 °C에서 각각 9일과 6일 동안 저장한 과일에서 경도가 약간 증가했다. 이는 저장 중 세포벽 구조의 펙틴 점도(gelling behavior) 증가와 관련이 있다(Shin et al., 2007). 과실 숙성 동안 β-갈락토시다제 및 펙틴 메틸에스테라제의 활성 하에서 펙틴의 가용화는 일부 중합체 사이의 결합을 변화시켜 과실 연화 및 과실 경도와 직접적인 관련이 있다(Brummell, 2006; Brummell & Harpster, 2001; Goulao et al., 2012).

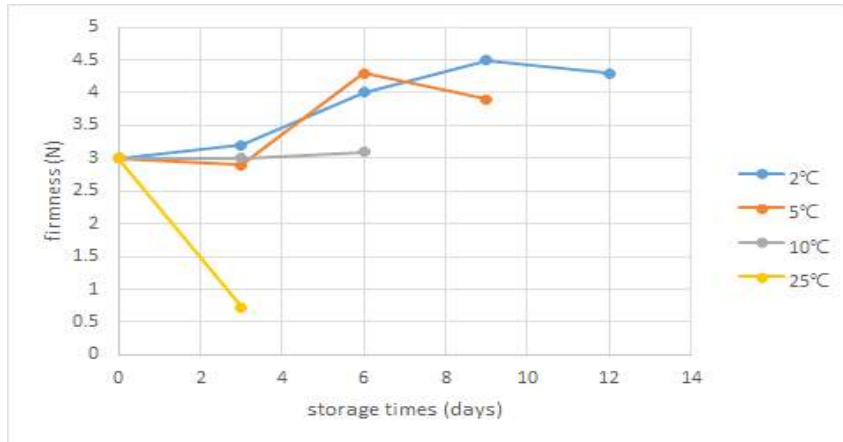


그림 2. 저장 온도에 따른 딸기의 경도 변화 추이

표 2. 저장 온도에 따른 딸기의 Total Soluble Solid, 적정산도 및 Ascorbic acid 변화

	Initial	Day 3	Day 6	Day 9	Day 12
Total soluble solid (Brix)					
2 °C	6.3±0.5	7.3±0.7	6.6±0.2	8.2±0.5	7.2±0.9
5 °C	6.3±0.5	7.2±0.3	6.2±0.1	6.8±0.4	ES
10 °C	6.3±0.5	6.7±0.6	5.5±0.6	ES	ES
25 °C	6.3±0.5	4.2±0.1	ES	ES	SE
Titrateable acidity (%)					
2 °C	0.2±0.0	0.3±0.1	0.4±0.0	0.4±0.0	0.1±0.0
5 °C	0.2±0.0	0.4±0.0	0.4±0.1	0.3±0.0	ES
10 °C	0.2±0.0	0.6±0.1	0.3±0.1	ES	ES
25 °C	0.2±0.0	0.1±0.0	ES	ES	ES
L-Ascorbic acid (mg/100 g)					
2 °C	60.85±0.8	40.4±1.4	19.9±2.5	26.2±2.1	23.7±1.3
5 °C	60.85±0.8	41.2±0.7	23.3±4.7	37.9±0.8	ES
10 °C	60.85±0.8	50.7±1.3	26.0±3.3	Es	ES
25 °C	60.85±0.8	53.1±6.8	ES	ES	ES

* ES: end of shelf-life

▶ **Total soluble solid 및 적정산도**

온도에 따라 보관된 딸기의 TSS(Total soluble solids)를 표 2에 나타내었다. 2 °C, 5 °C, 10 °C 에서 보관한 딸기의 TSS 값은 6, 9, 12일 후에도 초기값(p<0.05)을 유지하였다. 그러나 25 °C에서는 과일이 썩기 시작하는 3일째에 TSS가 4.2%로 급격히 감소했다. 일반적으로 온도는 저장 중 과일의 TSS에 영향을 미치는 중요한 인자이다. Ayala-Zavala et al(2004)는 저온에서 과일을 보관할 때 딸기의 탄수화물이 보존된다는 것을 발견했다. TSS 값의 감소는 자당 가수분해와 과일 호흡 중 환원당의 활용에 의해 설명될 수 있다(Yang et al., 2010). 온도와 호흡 속도가 높을수록 대사 활동에 사용되는 TSS의 손실이 커진다(Ayala-Zavala et al., 2004; Cordenunsi et al., 2003). 표 2에서 적정산도(TA)에 대해 얻은 것과 같이 25 °C의 다양한 온도에서 저장 기간은 과일의 TA 양에 크게 영향을 미친다. 그들은 초기 값에서 증가했다가 악화되기 전에 감소했다. 딸기를 다시 2 °C에 보관하는 것이 과일의 TA를 유지하는 데 가장 효과적인 온도인 것으로 나타났다. 실제로 9일 후에도 값은 초기 값의 두 배 이상으로 유지되었다. 저장 중 적정 산도의 변화는 딸기(Maftoonazad et al., 2008; Yang et al., 2010) 또는 망고(Islam et al., 2013)의 성숙도 및 숙성과 관련이 있다고 보고된 바 있다.

▶ 전체 품질 지수 측정

전체 등급 표(표 1)는 과일의 시각적 외관 및 신선도를 기반으로 하는 전체 품질 지수의 해당 점수 및 설명과 함께 딸기의 다양한 열화 단계를 설명하기 위해 작성되었다(Nunes & Cecilia, 2015). 딸기의 전반적인 품질 지수는 품질을 평가하는 중요한 특징 중 하나로, 특히 고객에 대한 평가로 언급되었다(Hardenburg et al., 1986). 그림 3에 따르면 보관 온도가 높을수록 전체 품질의 손실이 커진다. 실제로 25 °C에서 딸기의 전체 품질 지수는 2일 후에 허용 수준 이하로 급격히 감소했다. 한편, 5 °C와 2 °C에서 열매의 품질은 각각 9일과 12일 동안 유지되었다. Li와 Kader(1989)는 온도가 호흡수와 생물학적 반응에 직접적인 영향을 미친다고 보고했다. 온도가 높을수록 호흡률이 높아진다. 이로 인해 수분 손실이 증가하고 탄도가 감소하여 결과적으로 시들고 영양분이 더 빨리 고갈된다(Ayala-Zavala et al., 2004). 게다가 낮은 저장 온도는 과일 품질에 긍정적인 영향을 미치고 곰팡이 부패 발생률을 감소시킨다(Ayala-Zavala et al., 2004).

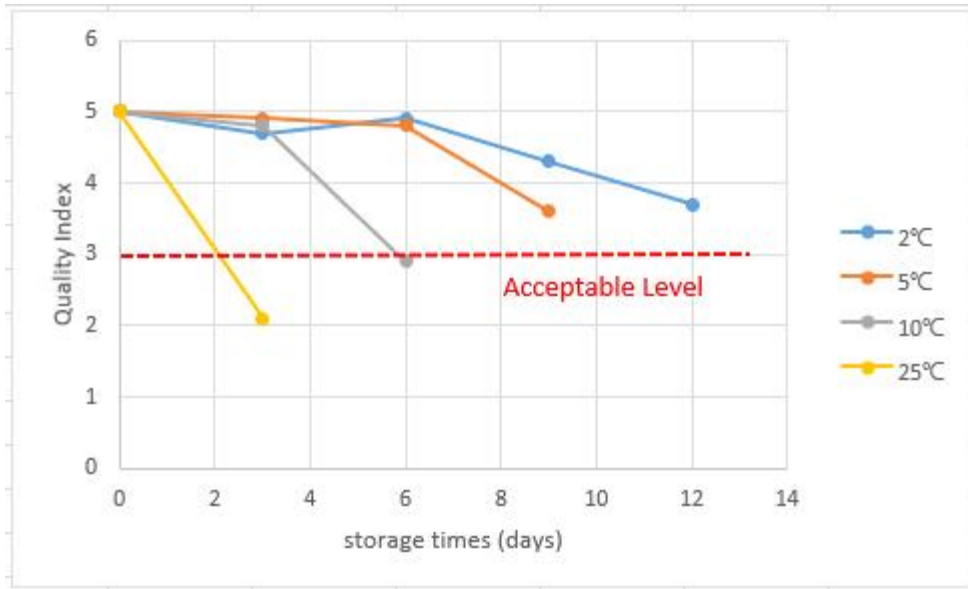


그림 3. 저장 온도에 따른 딸기의 전체 품질 지수 변화

▶ 딸기 품질인자와 TTI의 온도의존성

딸기의 품질을 TTI가 간접적으로 나타낼 수 있는지 여부를 알기 위해 지시계의 요건인 온도의존성을 분석하였다. 등온 조건에서 딸기의 저장 중 품질변화 인자와 TTI의 색 변화를 Arrhenius 식으로 회귀 분석하여 활성화 에너지를 구하였다(표 3).

딸기 품질인자의 반응차수는 식 (5)와 식 (6)을 이용하여 각각 0차, 1차 반응으로 나타내었고, 결정 계수가 높은 차수에 대한 반응으로 나타났다. 그 결과, 딸기의 품질 인자 중 적정산도는 0차 반응, TSS는 1차 반응으로 결정하였고, ascorbic acid는 반응 차수에 대한 결정 계수의 차이가 미비하여(< 0.6) 특정 차수에 의한 영향을 받지 않았으나 상대적으로 결정 계수가 높은 1차 반응으로 결정하였다. 딸기의 전체 품질 지수의 경우는 결정계수가 매우 낮아 의미 있는 활성화 에너지 값을 얻기 어려우므로 제외하였다.

표 3. Activation energy (E_a) from Arrhenius plots, and coefficient of determination (R^2) estimated by the fit of the linear regression

		0 th E _a (kJ/mol)	0 th R ²	1 st E _a (kJ/mol)	1 st R ²
	Total soluble solid	-	-	19.36	0.87
Strawberry	Titrateable acidity	31.24	0.78	-	-
	L-ascorbic acid	-	-	22.89	0.96
TTI	L-ascorbic acid :	E_a (kJ/mol)		R²	
	L-cystein = 3 : 1				

딸기의 품질인자의 온도의존성을 살펴보면 저장 중 TSS의 활성화 에너지는 19.36 kJ/mol, 적정산도의 활성화 에너지는 31.24 kJ/mol로 나타났다. Vaikousi et al.은 포장된 딸기에서 TSS와 적정산도의 활성화 에너지를 나타내었으며 각각 21.90 kJ/mol, 36.90 kJ/mol으로 밝혀져 본 실험과 비슷한 수준으로 나타났다. L-ascorbic acid의 E_a 는 22.89 kJ/mol로 나타났다. 인쇄형 TTI의 항산화제 함량을 (L-ascorbic acid : L-cysteine = 3 : 1)로 하여 TTI의 색 변화를 통한 온도의존성은 Arrhenius 식($R^2 = 0.92$)으로 환산한 E_a 값을 나타낸 것이다. 그 결과, 이 TTI의 E_a 범위는 지질 산화 및 효소 효과에 사용될 수 있는 25.38 kJ/mol이었다. (허용 가능한 E_a 차이 = ± 25 kJ/mol).

▶ 인쇄형 TTI의 예측능 평가

딸기 맞춤형 TTI의 성능은 동적 조건에서 평가되었다. 실제 저장 수명은 시간 경과에 따른 딸기의 ascorbic acid 감소량을 측정한 반면, 예측 저장 수명은 TTI 색상 변화를 관찰하여 $\Delta E = 29$ 에서 측정했습니다. 첫 번째 시나리오에서는 9일의 실제 저장 수명과 예상 저장 수명이 좋은 일치를 보였다. 두 번째 경우의 실제 보관 수명은 8일인 반면 예상 보관 수명은 9일이었다. 예측 오차는 각각 4.17% $((24-23) / 24) \times 100$ 및 5.4% $((37-35) / 37) \times 100$ 이었습니다. 결과적으로 실제 저장 수명은 TTI의 예측 저장 수명과 상당히 일치하는 것으로 나타났다.

③ 결론

그림 3의 전체 품질 지수에서 허용 수준에서 이화학적 품질 변화로 L-ascorbic acid의 변화를 살펴본 결과 TTI의 색 변화와 L-ascorbic acid 함량 변화가 2, 5, 10°C에서 일치하는 현상이 관찰되었다. 또한 TTI 색 변화와 L-ascorbic acid 함량 변화의 활성화 에너지가 각각 22.89와 25.38 kJ/mol로 거의 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 활성화 에너지의 차이가 20 kJ/mol 미만으로 TTI의 색 변화와 가장 유사한 온도의존성을 보이는 딸기의 L-ascorbic acid 함량 변화는 TTI 색 변화에 따라 비교적 일정한 수준으로 변하는 것을 확인할 수 있었고 이에 따라 인쇄형 TTI가 딸기의 품질 변화를 보다 직접적으로 대변할 수 있음을 알 수 있었다.

③ 포도

■ 포도 품질과 인쇄형 시간-온도 이력지시계 반응변수의 상관성 모델링

① 재료 및 방법

▶ 포도 시료

본 실험에 쓰인 공시재료는 2022년 8월 초부터 9월 중순까지 경기도 화성에서 재배 및 수확된 포도로 수확 당시의 품질은 다음과 같다. Muscat Bailey A' (MBA)는 8월 18일 수확된 것으로 평균 당도가 14.3° Brix, 380 ~ 410g에 해당하는 것을 선별하여 이용하였다.

▶ 무게 감소

저장 중 발생한 포도의 무게 감소는 저울(Top loading balance; TXB-622L, Shimadzu Co, LTD., Japan)을 이용하여 측정하였다. 초기 무게와 각각의 저장온도에서 일정 간격으로 채취된 포도 시료의 무게를 측정한 후, (1) 식을 이용하여 체중 감소 비율을 계산하였다.

$$\text{Weight loss (\%)} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \text{ ----- (1)}$$

여기서 M_1 은 저장 전, 초기 포도의 무게(g), M_2 는 각각의 저장온도에서 일정 간격 후에 측정한 무게(g)를 의미한다.

▶ 경도(Firmness)

포도 저장 중 품질변화를 평가하기 위하여 포도의 경도를 측정하였다. 포도의 경도는 시료를 알맹이 상태 그대로 고정한 후에 3회 반복하여 평균값을 계산했다. 경도 측정에는 texture analyzer(TA-XT2-5, Stable Microsystems, Surrey,UK)를 이용하였다. 이 때 탐침의 지름은 3 mm, 거리는 8 mm, 속도는 3 mm/sec의 조건을 사용하였으며, 그 결과로부터 시료의 경도(firmness)를 N으로 나타내었다.

▶ pH 및 적정산도

포도의 pH 측정은 포도 과육 100 g을 마쇄한 후에 여과하여 얻은 여과액을 pH meter(Orion,

model 420A, USA)를 사용하여 3회 반복 측정 후 평균 값을 구하였다. 적정산도 측정은 여액 10 mL에 증류수 10 mL를 첨가한 후 0.1N NaOH로 적정하여 pH가 8.10이 될 때까지 소비된 0.1 N NaOH의 양을 malic acid로 환산하여 백분율로 나타냈다. TA 테스트의 결과는 포도 100 g당 citric acid의 g으로 표시하였으며 (2) 식을 사용하여 계산하였다.

$$\% \text{Titratable Acidity (TA)} = \frac{\text{volume of NaOH (mL)} \times 0.1 \text{ M} \times 0.064}{100 \text{ g of sample}} \quad (2)$$

▶ **총 당 함량**

포도의 총 당 함량은 phenol-sulfuric acid법에 따라 측정하였다. 시료액 1 mL에 5% 페놀 1 mL, 황산 5 mL를 첨가하여 20분간 반응시켜 발색시킨 다음 spectrophotometer (UV 1601, Shimadzu, Japan)를 이용하여 470 nm에서 흡광도를 측정한 다음 glucose를 이용한 표준검량곡선과 비교하여 총 당 함량을 계산하였다.

▶ **총 Anthocyanin 함량**

포도의 anthocyanin 함량은 Chang의 방법에 따라 포도 과피 1 g에 추출용매 (ethanol : distilled water : HCl = 85 : 13 : 2) 50 mL를 가하여 실온 암소에서 3시간 동안 색소를 추출한 후 여과지(Whatman No. 2)로 여과하였으며, 잔사는 포도 과피의 색소가 완전히 제거될 때까지 동일한 용매를 사용하여 반복 추출하였다. 얻어진 색소 추출액은 200 mL로 정용한 후 실온 암소에서 1시간 동안 정치시킨 다음 spectrophotometer (UV 1601, Shimadzu, Japan)를 이용하여 535 nm에서 흡광도를 측정하여 총 anthocyanin 함량을 계산하였다.

$$\text{Total anthocyanin (mg\%)} = \text{O.D.} \times \frac{200}{W} \times \frac{100}{65.1} \quad (3)$$

여기서 O.D.: 흡광도, W : 시료량(g), 200 : 적용량, 65.1 : 흡광계수를 나타낸다.

▶ **관능검사**

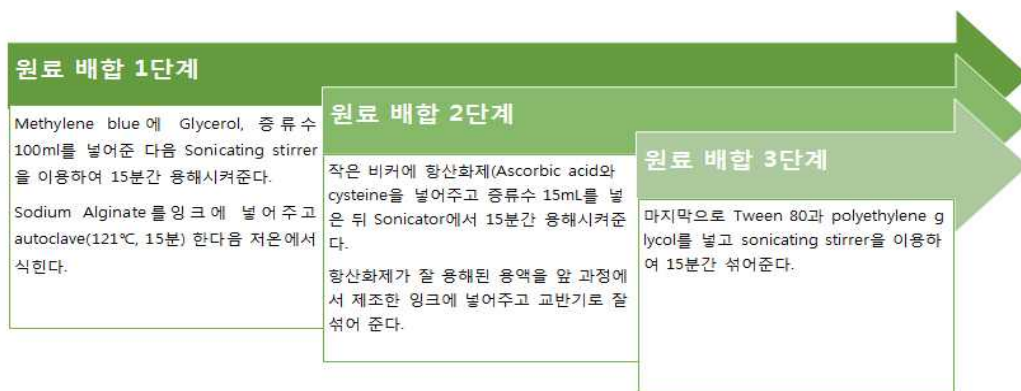
관능검사는 9점 척도법(1=dislike extremely, 5=neither like nor dislike, 9=like extremely)에 따라 실시하였으며, 10명의 검사원으로 하여 조직감(texture), 향기/냄새(odor), 감미도/단맛(sweetness), 전반적인 기호도(overall acceptability)에 대하여 평가하였다. 관능검사 결과의 통계 처리는 SPSS를 이용하여 One-way ANOVA를 실시하여 군간의 유의차를 검정하였고, 사후검정으로는 Duncan's multiple range test(p < 0.05)로서 유의차를 검정하였다

▶ **인쇄형 TTI의 제작**

현재 포도의 저온 저장에 통상적으로 사용되는 shelf-life인 4°C 6주를 기준으로 하여 인쇄형 TTI를 제작하였다.

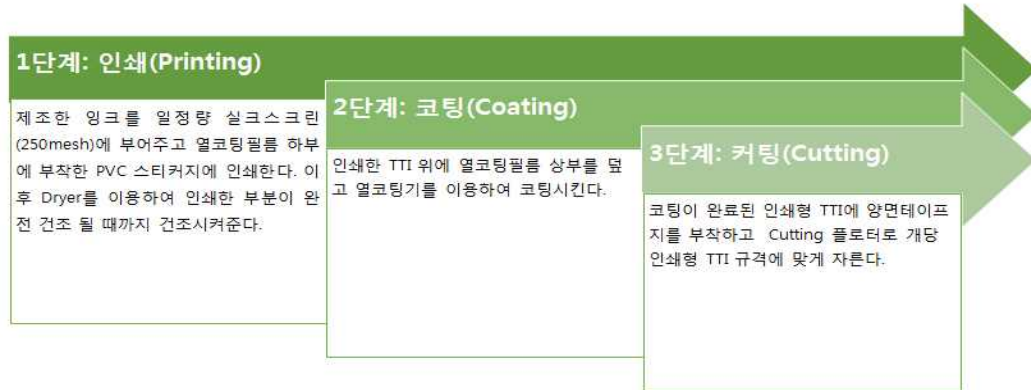
· **재료** : TTI 잉크의 제조에 필요한 원료는 Methylene blue trihydrate 98.5%, Glycerol, Sodium Alginate, Tween 80, Polyethylene glycol, Ascorbic acid 99.5%, L-Cysteine 및 증류수가 있다. 열코팅형 인쇄형 TTI의 제조에 필요한 원료는 양면테이프지, 열코팅지, uv필름지가 있다.

· **TTI 원료 제조** : TTI를 제작하기 위해 먼저 원료들을 혼합하여 잉크를 제조한다. 원료혼합 단계를 다음과 같이 크게 3단계로 정리하였다.



[인쇄형 TTI의 원료 제조]

· **TTI 제조** : TTI의 인쇄 및 코팅 단계에서는 앞의 원료 혼합단계에서 제조한 잉크를 인쇄지에 인쇄하고 코팅 및 커팅을 하는 단계로 구성되어 있다. 각 단계를 세부적으로 보면 아래와 같다.



[인쇄형 TTI의 제조]

▶ **TTI 반응속도 제어 방법**

포도의 저온 저장 시, 품질 권장 온도 및 시간인 4℃ 6주 기준인 TTI를 제작하기 위해 커버부의 필름과 물질부의 항산화제 양을 TTI 조절인자들로 설정하였다.

▶ **인쇄형 TTI의 색 측정**

TTI의 색 변화는 휴대용 색도계(CR300, Minolta Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 CIE-L, a, b 값으로 측정하여 ΔE 값으로 환산하였다.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \text{ ----- (4)}$$

여기서 ΔL*은 밝기의 차이, Δa*는 적색-녹색, Δb*는 황색-청색 차이입니다. TTI 색상 변화의 중점 결정은 25℃에서 이루어졌으며 이는 유통 중에 경험할 수 있는 상대적으로 높은 온도에 해당한다. ΔE 대 Δt의 기울기가 '0'으로 수렴되는 색상을 TTI의 끝점으로 결정하였다.

▶ **저장 중 포도 품질변화와 인쇄형 TTI의 온도의존성 분석**

포도의 생물학적, 이화학적 품질 인자의 온도의존성을 분석하기 위해 반응속도 상수를 구하였다. 품질인자 변화의 kinetics는 선행연구에 근거하여 0차 혹은 1차로 간주하였으며 0차 반응일 경우 식 (5), 1차 반응일 경우 자연로그를 이용하여 exponential 함수를 선형 함수식으로 변형한 식 (6)를 이용하였다.

$$y = kt + y_0 \text{ ----- (5)}$$

$$\ln y = \ln y_0 + kt \text{ ----- (6)}$$

여기서 y는 측정값, y0는 초기값을 의미하고, k는 반응속도 상수(1/h), t는 경과 시간을 의미한다. 각 품질인자의 반응속도상수는 온도의존성을 나타내는 Arrhenius 식 (7)에 적용하여 활성화 에너지를 구하였다.

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A \text{ ----- (7)}$$

여기서 k는 반응속도 상수, A는 pre-exponential factor, Ea는 활성화 에너지(kJ/mol), T는 절대 온도(K)를 의미한다.

▶ **통계처리**

모든 실험은 3회 반복 실험 하였으며, 각 실험은 2배수로 시행하였다. 실험에서 얻어진 결과는 평균값과 표준오차로 나타내었고, 유의성 검증은 SAS(9.2, SAS Institute Inc., Cary, USA)를 사용하여 p<0.05 수준에서 Duncan's multiple range test 방법으로 검정하였다.

② 결과 및 고찰

▶ 무게 감소

무게 변화는 과일 품질평가의 중요한 척도로 포도는 호흡 및 수분 손실에 의한 무게 감소율이 일반적으로 7% 이상일 경우 상품가치를 잃게 되는 것으로 알려져 있다. 보존 온도에 관계 없이 저장 1,2주 때에는 각각 약 1%, 3% 수준의 비슷한 무게 감소 추세를 보였다. 그러나 2주 이후에는 보존 온도에 따라 중량 감소율의 차이가 나타났으며 25 °C는 3주째에 4 °C는 4주째에 품질 한계 기준인 7%를 넘긴 것을 확인할 수 있다. 따라서 냉장 온도에서 약 1주일 정도 보존성 연장효과가 있는 것을 확인하였다.

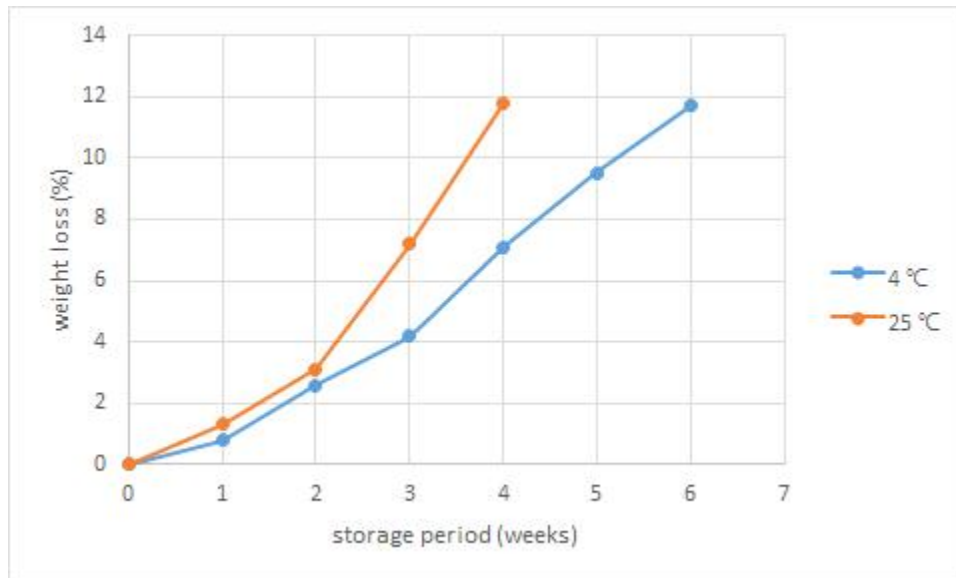


그림 1. 저장 기간 동안 포도의 weight loss (%) 추이

▶ 경도(Firmness)

포도의 경도 측정에서 포도의 경도는 저장온도에 따른 변화를 나타냈다. 일반적으로 저장 초기에 경도가 감소하다가 수분의 감소와 더불어 일시적으로 경도가 증가하는 양상을 나타냈다. 과실의 저장 기간 중 경도나 무게의 변화는 온도, 상대습도 등의 환경적 요인뿐만 아니라 과실의 효소작용, 후숙 등과 같은 생리적인 요인에도 영향을 받는다.

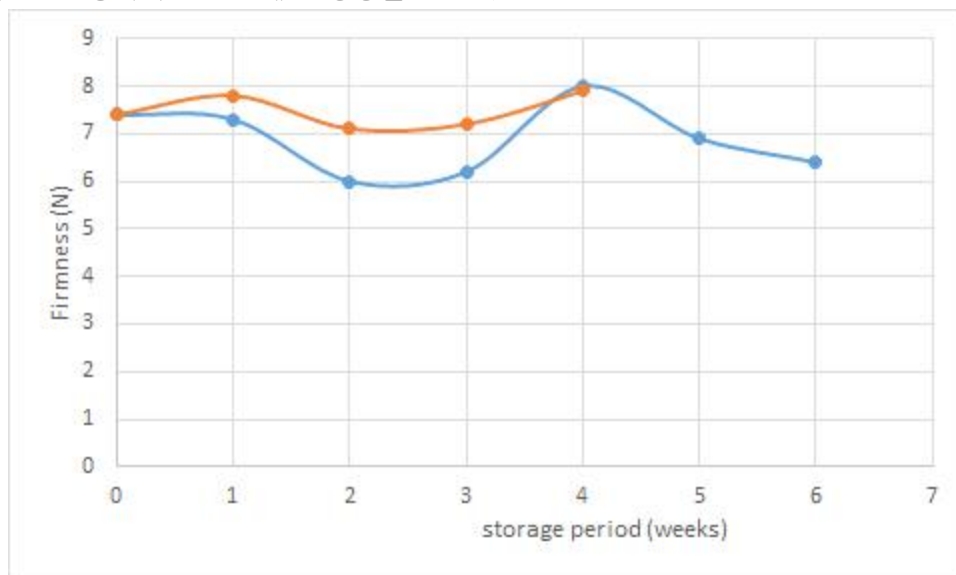


그림 2. 저장 기간 중 포도의 경도 변화 추이

▶ pH 및 적정산도

일반적으로 포도의 저장 기간 중 과육의 pH는 상승하고 적정산도는 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 포도 유기산의 주성분인 tartaric acid 함량의 감소에 기인하는 것으로 알려져 있다. 특히 과실의 적정산도 감소는 수확 후 대사의 과도한 억제에 따른 비정상적인 대사 작용과 연관성이 있어

억제 또는 촉진되기도 한다. 포도의 pH는 초기에는 3.6 수준이었다가 25 °C 저장 조건에서는 3주째에 3.8이상으로 상승하였고 4 °C 조건에서는 6주째에 3.8 수준에 도달하였다. 포도의 pH 상승률은 25 °C 저장 조건이 4 °C 저장 조건에 비하여 유의적으로 높았다. 적정 산도는 저장 기간 중 25 °C 저장 조건에서는 점차 감소하는 경향을 나타냈고 4 °C 저장 조건에서는 3주째에 다소 증가하는 경향이 나타났다.

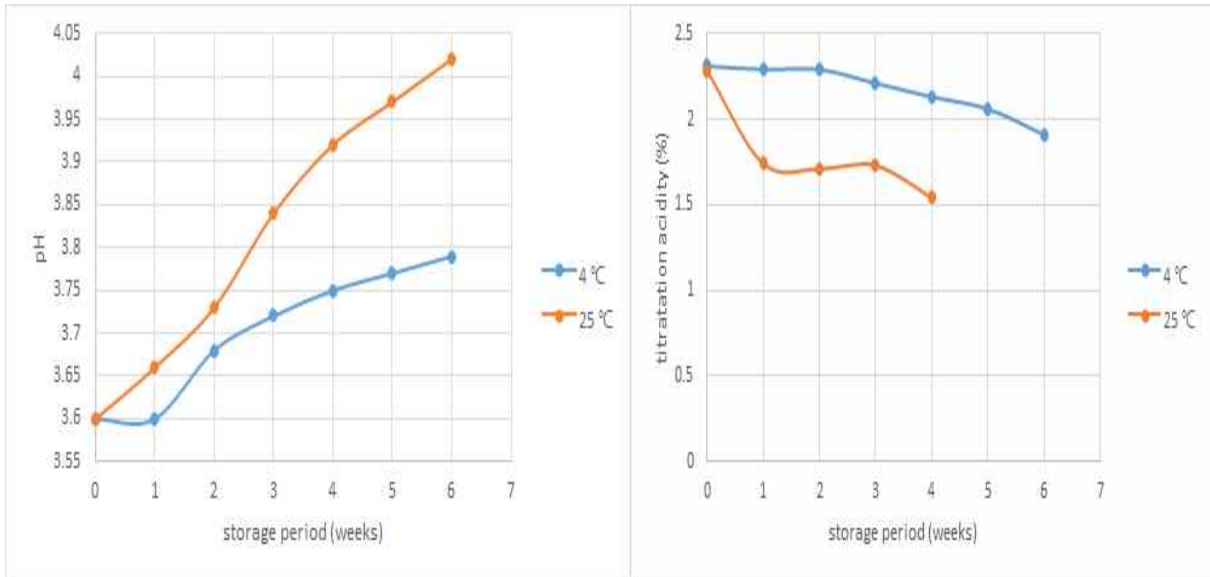


그림 3. 저장 기간 중 포도의 pH 및 적정산도의 변화

포도의 총 당 함량은 관능적인 영향 뿐만 아니라 저장수명에도 영향을 끼치는 인자이다. 일반적으로 포도의 당 함량은 성숙과정이나 저장기간 동안 가수분해에 의해 증가되기도 하고, 호흡기질의 사용으로 인해 감소하기도 한다. 25 °C의 저장 조건에서 보존 초기에 10%에서 약간 증가하였다가 다시 감소하는 경향을 나타냈으며 4 °C에서 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타냈다. 당 함량은 높을수록 저장기간이 길어지며, 당 함량과 보존 기간은 저장 온도에 따라 유의적인 차이를 나타내는데 본 실험에서도 4 °C에서 상대적으로 높은 당 함량을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

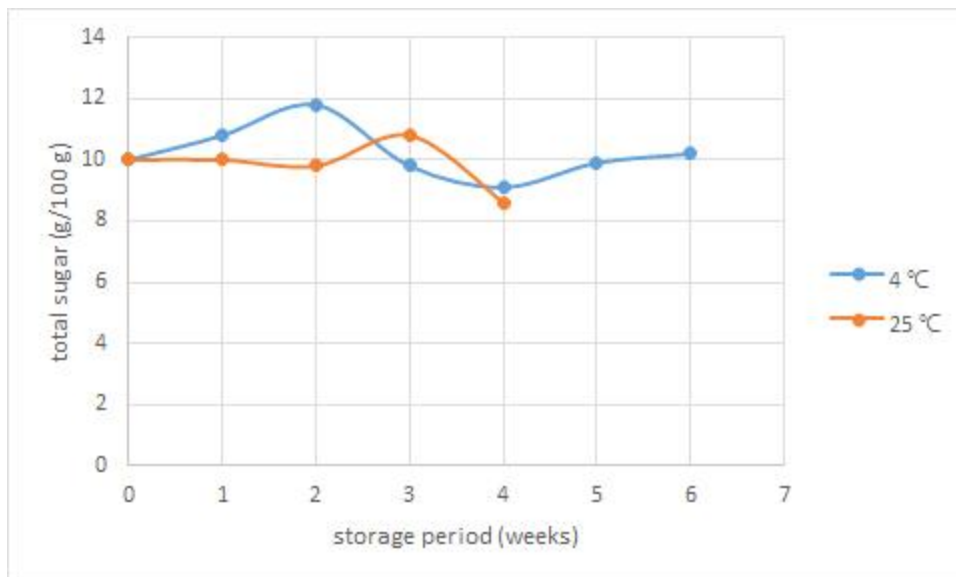


그림 4. 저장 기간 중 포도의 총 당 함량 변화 추이

▶ 총 Anthocyanin 함량

본 실험에서 포도의 과피의 안토시아닌 함량은 270 mg% 수준이었으나, 보존기간이 경과함에 따라 점차 증가하여 보존 3주째에 350 mg%까지 증가하였다가 감소하는 양상을 나타냈다. 저장 3주 이후 안토시아닌 함량 감소는 25 °C조건에서 보다 현저하여 보존 4주째에는 250 mg%이하까지 떨어졌다. 4 °C 조건에서는 보존 6주 이후에도 300 mg% 이상의 수준을 유지하였다.

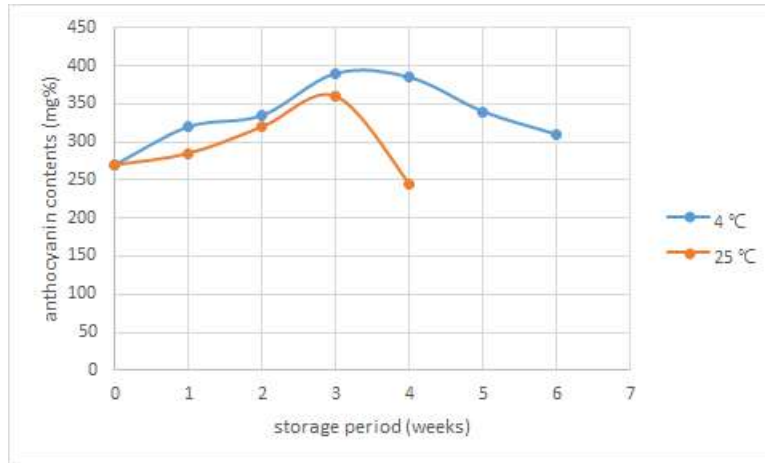


그림 5. 저장 기간 중 포도의 anthocyanin 함량 변화 추이

표 1. 저장 중, 포도의 관능 특성 변화

Storage (weeks)	Sensory Parameters	Storage Temperature (°C)			
		25	15	10	4
0	Texture	6.12±0.641	6.00±1.195	6.25±1.389	6.25±1.832
	Sweetness	5.50±1.690	5.50±1.690	5.12±0.744	5.25±1.885
	Flavor	5.87±0.991	5.75±1.581	5.38±1.126	5.50±1.309
	Overall acceptances	5.62±1.408	6.00±1.069	5.25±1.581	6.00±1.070
1	Texture	6.25±1.753	6.50±1.414	5.50±1.414	6.38±1.446
	Sweetness	6.13±1.808	6.38±0.916	6.25±1.753	6.00±1.773
	Flavor	4.63±1.061	5.13±0.354	5.00±1.512	5.00±0.926
	Overall acceptances	5.63±1.032	5.75±1.035	6.00±1.069	5.50±1.512
2	Texture	4.50±1.309	6.13±1.246	6.13±1.126	5.63±1.506
	Sweetness	5.50±1.604	4.00±1.773	6.00±0.926	6.50±1.169
	Flavor	4.63±1.506	5.00±1.414	5.63±1.061	6.13±1.246
	Overall acceptances	4.50±1.309	5.88±0.991	5.50±0.886	5.75±2.188
3	Texture	4.50±1.070	3.25±0.252	4.00±1.069	5.25±1.982
	Sweetness	2.75±0.712	4.25±1.035	4.25±1.035	6.00±1.619
	Flavor	2.25±0.832	4.25±0.045	4.75±1.035	5.00±1.852
	Overall acceptances	2.25±0.832	3.25±0.707	4.00±1.852	5.50±1.070
4	Texture		3.50±1.070	3.50±1.414	5.00±0.152
	Sweetness		2.97±0.712	3.75±1.488	5.50±1.690
	Flavor		3.25±0.832	3.75±0.707	5.25±1.282
	Overall acceptances		2.35±0.832	3.25±1.282	5.38±1.026
5	Texture			4.25±1.982	5.00±1.069
	Sweetness			3.25±1.832	5.50±1.414
	Flavor			2.50±1.414	3.00±1.512
	Overall acceptances			2.20±1.512	5.00±1.069
6	Texture				5.25±1.982
	Sweetness				4.25±1.832
	Flavor				3.50±1.414
	Overall acceptances				3.00±1.512

▶ 관능검사

온도조건과 저장기간에 따른 포도의 관능평가 결과, 25°C 저장시료의 경우 보존 3주 이후 상품으로서의 가치를 상실하는 수준으로 관능선호도가 감소하였다. 4°C 및 10°C 저장조건에서 시료는 보존 4주째까지는 대부분의 평가항목에서 유의차가 나타나지 않았으나(P<0.05), 보존 5주 이후부터는 4°C

시료의 관능적 선호도가 유의적으로 높게 평가되었다. 이러한 결과는 4℃ 저장 시, 포도의 보존기한을 연장할 수 있음을 보여주는 것이었다.

· TTI 필름 두께 및 종류 선정 : TTI 필름의 두께 및 종류는 아래 표와 같이 선정하여 각각의 shelf-life를 측정하였다. 측정결과 self-life, 필름 선명도 등을 고려하여 cover 필름 PET 125 μ m, 접착제 EVA 75 μ m의 총 두께 200 μ m 필름을 선정하였다.

표 2. 인쇄형 TTI 제조 시, 사용한 필름 종류 및 두께

film의 총 두께(μ)	Cover film 두께(μ) (1중/2중 film)	EVA 두께(μ)
24	OPP 12	12
100	PET 50	50
150	PET 100	50
200	PET 125	75
250	PET 175	75
250	PET 175/PE 38	37

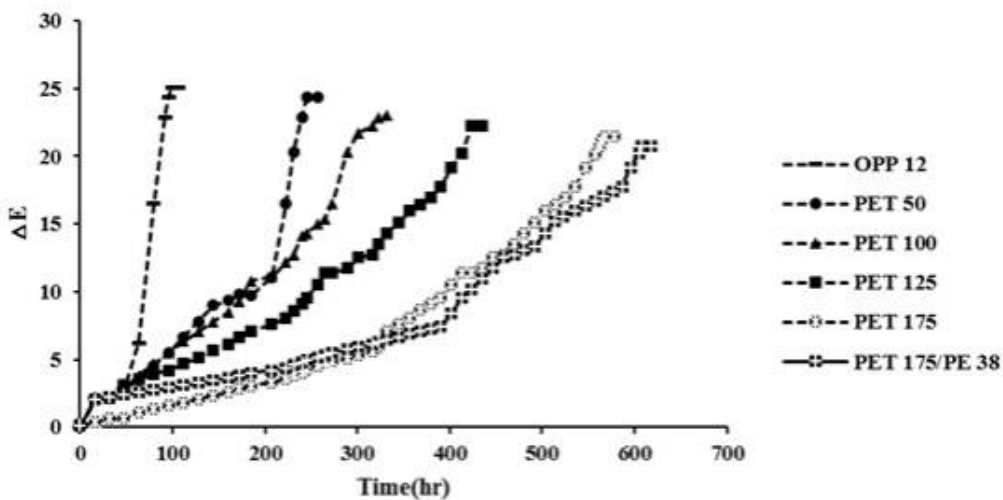


그림 6. 필름 종류 및 두께에 따른 인쇄형 TTI의 shelf-life

· TTI 원료 항산화제 양 선정 : TTI 원료 항산화제 양은 Ascorbic acid(vitamin C) : Cysteine = 5 : 1 비율을 기준으로 양을 조절하였다. 항산화제 양은 Ascorbic acid(vitamin C) : Cysteine = 5 : 1 = 2.625g : 0.525g으로 설정하였다.

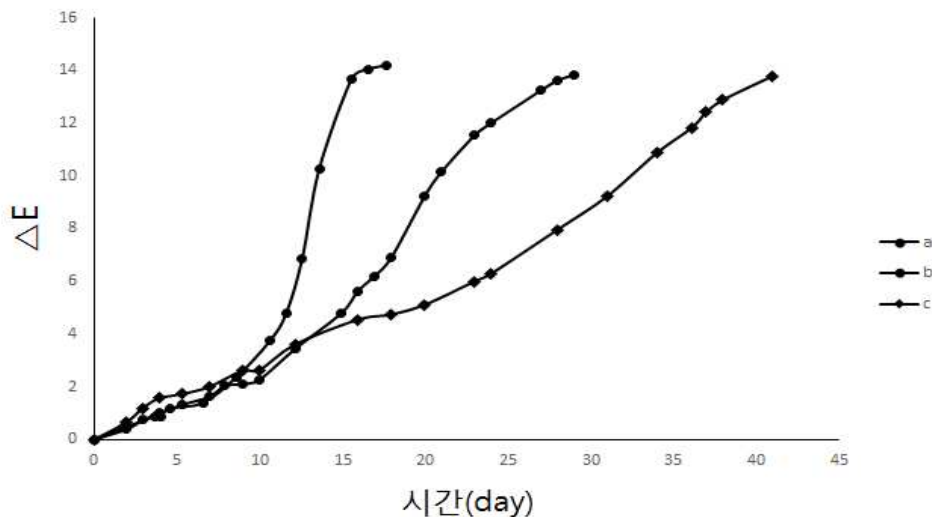


그림 7. 항산화제 양에 따른 인쇄형 TTI의 shelf-life

(a) Ascorbic acid(vitamin C) : Cysteine = 1.75g : 0.35g, (b) Ascorbic acid(vitamin C) : Cysteine = 2.625g : 0.525g, (c) Ascorbic acid(vitamin C) : Cysteine = 3.5g : 0.7g

· **TTI shelf-life** : 개발한 TTI 센서를 각 온도에 따라 최종 입증 실험 결과 4℃, 10℃, 15℃, 25℃의 온도에서 각각 41일, 34일, 26일, 18일의 shelf-life를 나타낸다.

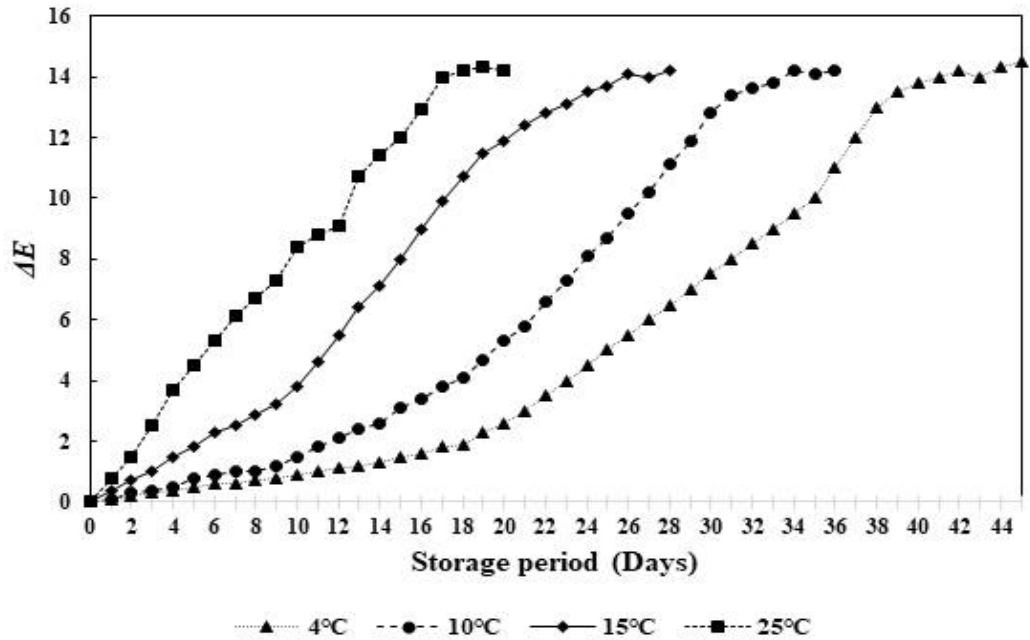


그림 8. 인쇄형 TTI의 각 온도별 시간에 따른 shelf-life

▶ 인쇄형 TTI로부터 포도의 품질 예측

TTI와 포도의 부패율에 따른 ΔE 값이 다르기 때문에, 포도의 관능평가 품질지표를 토대로 TTI의 색 변화 경향에 따른 포도 부패율을 예측할 수 있다. 품질지표 (overall acceptances)에 대해서 4℃에서는 6주가 지나고 3이 넘을 때, 10℃에서는 4.5주가 지나고 3를 넘을 때, 15℃에서는 3.4주가 지나고 3을 넘을 때, 25℃에서는 2.4주가 지나고 3를 넘을 때 TTI의 색 변화를 통해 포도의 부패를 확인할 수 있다. 따라서 인쇄형 TTI를 통해 포도의 부패율을 예측할 수 있다.

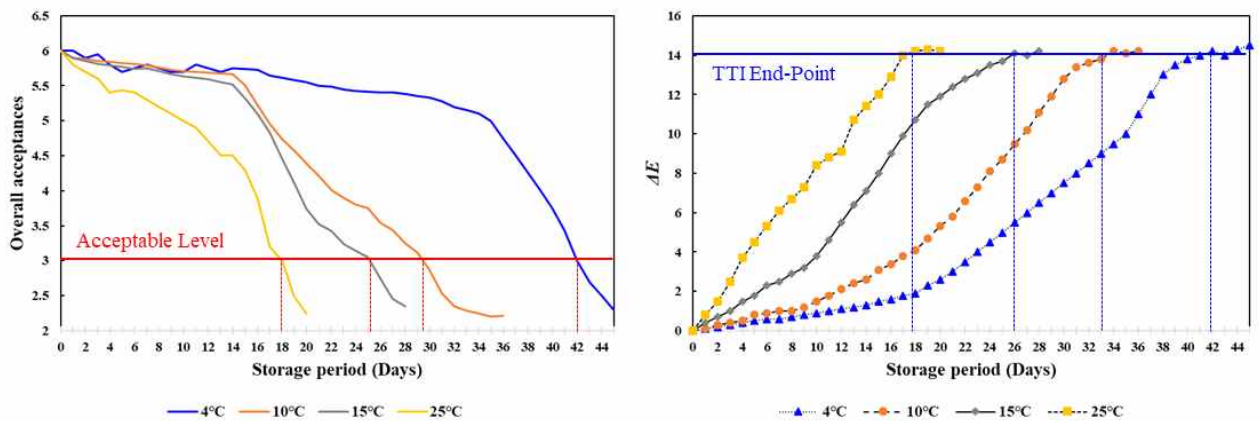


그림 9. 인쇄형 TTI의 색 변화로부터 포도의 부패율 예측

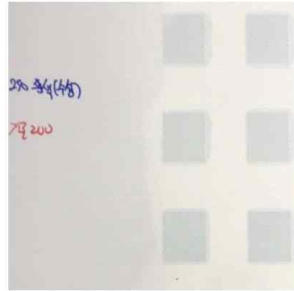
□ 가시성 · 가독성 확보를 통한 시간-온도 이력지시계 능 · 축산물 포장 상품화

연구내용 요약

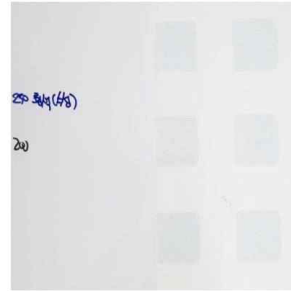
□ 시간-온도 이력지시계(TTI) 제작 기술 및 시제품 제작

: 인쇄형 시간-온도 이력지시계 인쇄용으로 사용되고 있는 alginate 기반 잉크를 대체할 수 있는 수성 실크 스크린 인쇄용 수성 잉크 개발에 대해서 연구-검토 결과 다음과 같은 결론을 얻음.
 - 잉크에 사용될 수 있는 최적 polymer는 다음과 같은 물성을 나타내어야 함. 수용성 수지로서는 음이온 계 수분산성 수지로 평균분자량이 5,000 ~ 10,000, 점도는 2,000 ~ 3,000cps(20°C), 분산상태에서 평균입경은 약 500nm, 고형분비는 15±1wt%(물 : 85±1wt%)이어야 함.
 - 가시성 및 가독성, 인쇄적성의 효율적 개선을 위하여 무광 PVC 필름에 백색 수성 base를 처리하여야함.

I. 백색 수성 base 처리 - 무광 PVC - alginate 기반 잉크

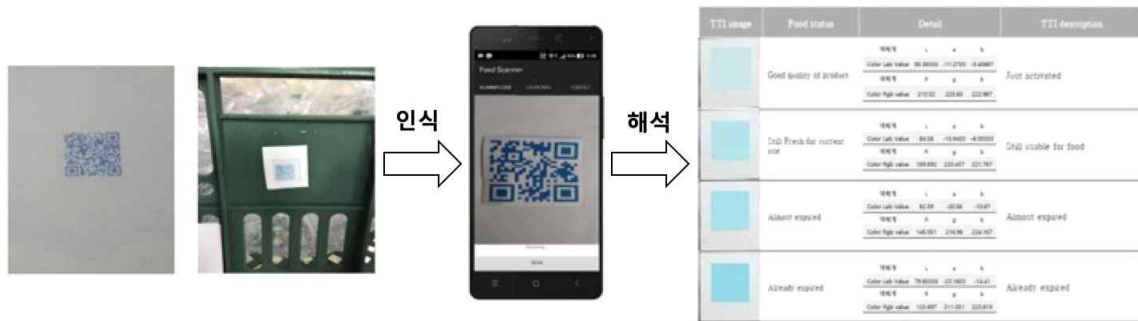


II. 백색 수성 base 처리 - 무광 PVC - poly vinyl alcohol 기반 잉크



□ 시간-온도 이력지시계(TTI) 색 변화 인식 기술 개발

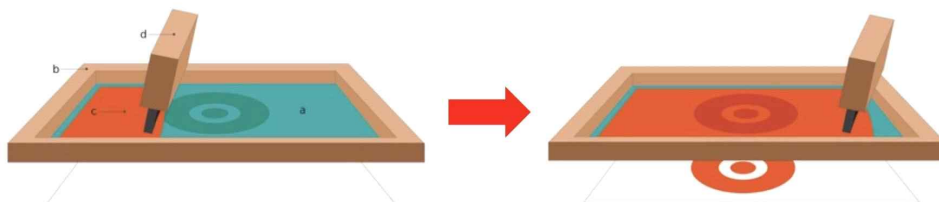
: 본 연구에서는 바코드 또는 QR 코드와 같은 형태로 제작된 TTI의 색상을 확인하기 위해 안드로이드 환경을 기반으로 바코드 및 QR 코드 스캐너 애플리케이션을 개발하였음. 안드로이드 애플리케이션은 바코드 및 QR코드의 색상을 확인할 수 있고, 상품의 품질을 대표 할 수 있는 색상을 통해서 자세한 정보를 고객에서 제공 할 수 있음.



① 시간-온도 이력지시계(TTI) 제작 기술 및 시제품 제작

■ Silk screen 인쇄용 수성 잉크의 물성 조절

실크 스크린 인쇄용 잉크는 증발 건조형으로서 건조 속도가 상당히 빠른 잉크이다. 따라서 각종 수지나 용제를 선택함에 따라서 광범위한 피인쇄체에 인쇄가 가능함과 동시에 그 용도에 따른 각종 후가공 적성이 필요하다. 실크 스크린 잉크의 기본 조성은 다른 인쇄 방식과 비슷하지만 인쇄 방식 중에서 가장 점도가 낮은 잉크를 사용한다는 것이 특징이다. 용제는 수지 용해력, 점도, 건조 속도 등의 기능을 고려하여 적절한 선택을 함과 동시에 잔류 용제에 의한 악취, 독성, 화재의 위험성 등에도 주의를 기울일 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 친환경 잉크로서 실크 스크린 인쇄용 수성 잉크 개발을 연구 목적으로 하였다.



① 재료 및 방법

▶ 수지 평가 방법

수지로서 6 종류의 서로 다른 수성 수분산성 수지를 이용하여 잉크를 제조하여 검토하였다. 다음의 표 1과 같은 포물레이션으로 실험하였다.

표 1. 고형물 함량 15%로 조절된 실크 스크린용 수성 잉크

	Carrageenan	Dextrin	Xanthan Gum	PVA	Pullulan	Alginate
D.W. (g)	85	85	85	85	85	85
Polymer (g)	15	15	15	15	15	15

본 실험에서는 잉크의 유변물성을 측정하였는데, 작은 진폭의 사인파(sine wave) strain을 가하여 얻어지는 스트레스 정보로부터 유체의 탄성(G') 및 점성(G'') 모듈러스와 같은 물질 함수를 얻을 수 있다. MCR-301 (Anton Paar, Austria) 유변물성 측정장비를 이용하여 동일한 열경화 승온 조건에서 수성 잉크들의 모듈러스 물성을 측정하였다. 지름 8 mm 크기의 parallel plates를 사용하였고 plate 사이 간격은 0.3 mm로 고정하였다. Strain은 2%, frequency는 5 Hz를 도입시켰다. 열경화가 진행되면서 나타나는 유변물성 거동을 측정하기 위해 온도를 60°C에서 210°C까지 6°C/min 속도로 25 min간 승온시킨 후 10 min 동안 210°C로 유지시켰다. 열경화 조건에서의 실시간 모듈러스 측정 외에 상온에서 도료의 기본적인 전단 점도 거동을 동일한 유변물성 측정기로 확보하였다. 전단 점도 측정 시, 전단속도는 0.5/s에서 1000/s까지 변화시켰다. 측정 geometry로는 지름 40 mm parallel plates를 사용하였고, plate 사이 간격은 0.3 mm로 고정하였다. 도료들의 표면장력은 DCAT 11 (Data Physics, Germany) 표면장력계를 이용해 측정하였다. Wilhelmy plate (PT11)를 잉크 표면에 살짝 담근 후 위로 당길 때 작용하는 표면-plate 간의 장력을 측정한다. 표면장력은 샘플별로 3회 반복 측정을 하여 평균치를 사용하였다. 색상은 기존의 alginate 잉크와 비교하여 도막의 색상 시험방법(KS M 5000)으로써 평가하였고, 접착성은 cellophane tape test(KS M 5981)방법으로 측정하였으며, 인쇄성은 250메쉬 실크 스크린으로 측정하였다. 저장안정성은 제조잉크 방치 후, 분리 및 침전정도를 관찰(KS M 3825)하였고, 기포성은 잉크제조 및 인쇄시에 판별하였다. 그리고 건조성은 도료의 건조시간 시험 방법(KS M 2511)에 의하여 평가하였다.

② 결과 및 고찰

본 연구에서 얻어진 실크 스크린 인쇄용 수성 잉크의 색상, 접착성, 인쇄성, 저장안정성, 기포성 및 건조성에 대해서는 다음과 같은 방법으로 검토하여 결과를 얻었다.

▶ 색상(농도) : 색상에 있어서는 그림 1에서와 같이, 기존의 alginate 기반 잉크와 비교하였을 때, dextrin, PVA 및 pullulan 기반의 잉크가 우세함을 알 수 있었다. 우세한 polymer 별로 비교하였을 때는 다른 수지를 사용하였을 때 안료로 MB를 사용하였을 때 PVA가 가장 좋은 결과를 나타내었다.

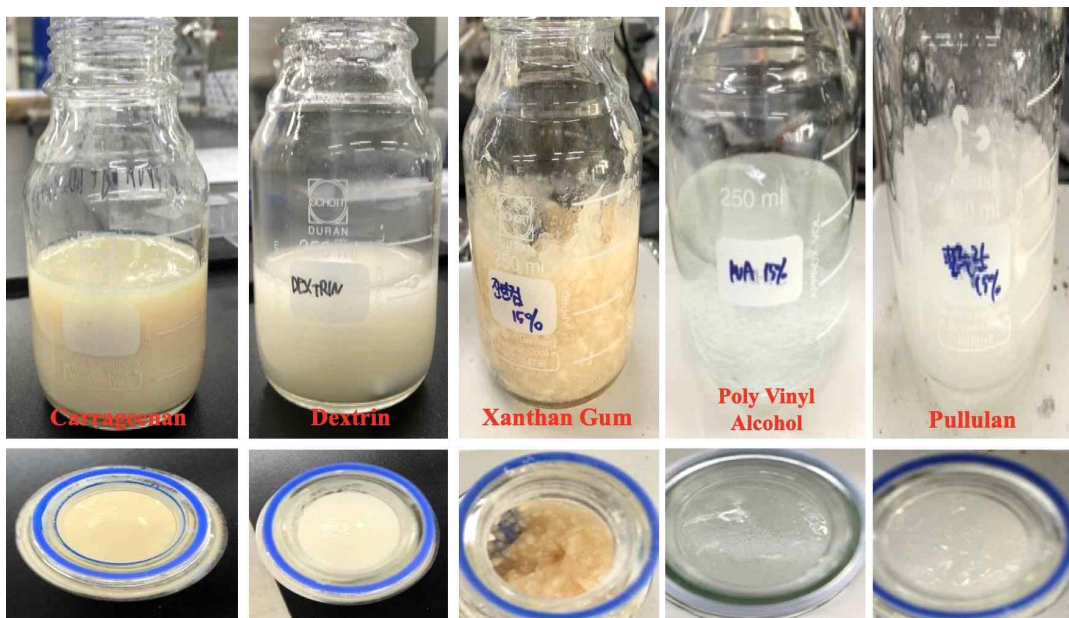


그림 1. 고형분 15%함량의 실크 스크린 인쇄용 수성 잉크

▶ **접착성** : 셀로판 테이프를 이용한 접착력을 테스트 하였을 때, carrageenan, dextrin, pullulan은 불량하였고, xanthan gum은 양호하였으며, PVA는 우수함을 알 수 있었다.

▶ **인쇄성 및 기포성** : 250 mesh 실크 스크린으로 인쇄를 하였는데, dextrin 및 pullulan은 정도가 낮아 잘 될 것으로 생각하였으나 인쇄성이 좋지 않았으며, carrageenan 및 xanthan gum은 정도가 너무 높아 스크린을 통한 잉크의 전이가 발생하지 않았다. PVA의 경우, 기존의 alginate 기반 잉크에 비하여 인쇄성이 개선되었음을 확인할 수 있었다. 또한 잉크 제조 시, 상당히 많은 기포가 발생하였으나, PVA의 경우 초음파 처리를 통하여 발생한 기포를 손쉽게 제거할 수 있었다. 그림 1에서와 같이, dextrin, PVA 및 pullulan 기반의 잉크의 경우 접착성, 인쇄성, 건조성이 기존의 alginate 기반 잉크에 비하여 우수하였다.

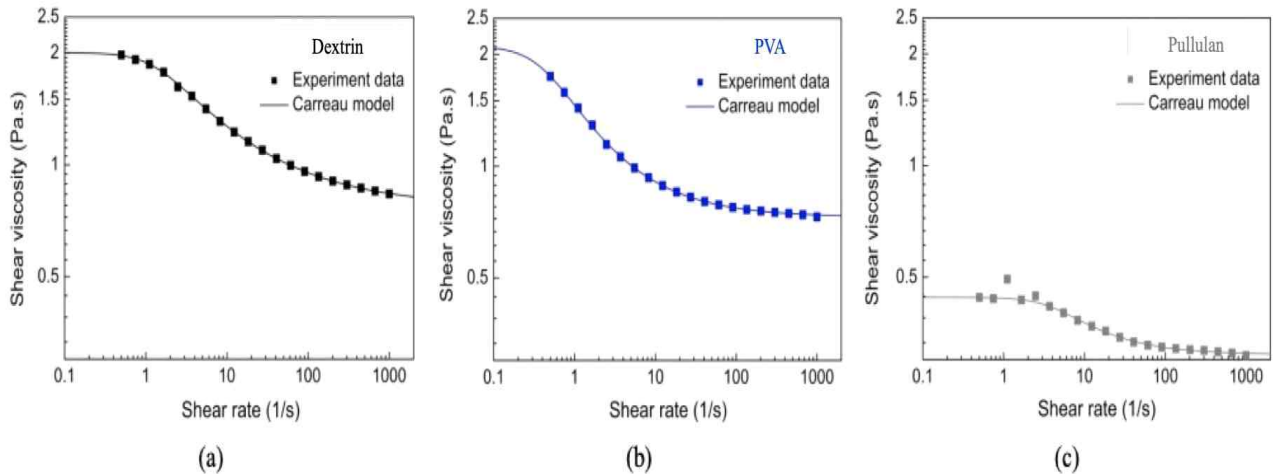


그림 2. Dextrin, PVA 및 pullulan 기반 잉크의 전단 점도

▶ **전단 점도 거동** : 상온에서 측정된 잉크들의 전단 점도를 그림 2에 제시하였다. 3종의 잉크는 정도 차이가 있으나 전단 속도가 커짐에 따라 전단 점도가 감소하는 전단 담화(shear-thinning) 특성을 보인다. 전단 담화 거동은 실험에 사용된 잉크가 고분자 resin기반으로 배합되었고, 전단 효과가 강해질수록 엉킨 고분자 사슬이 풀려지기 때문에 나타나는 것으로 사료된다. 또한 적당한 농도의 입자를 포함하는 현탁액계에서 일반적으로 전단 담화 현상이 나타나듯이 이 잉크들에서 함유하고 있는 입자 성분들이 전단 담화에 기여하고 있다. PVA 기반 잉크의 열경화는 주수지인 polyvinyl alcohol의 아기와 blocked isocyanate의 NCO기가 반응하면서 형성되는 가교결합에 의해 특성화된다. 즉, 낮은 온도에서 blocking agent에 의해 반응하지 못하던 NCO기가 120℃ 이상의 고온 조건에서 blocking agent의 해리로 활성화되고, 두 작용기의 반응으로 인해 가교결합이 형성된다. 이러한 열경화 공정에 의해 모듈러스 수치가 증가하기 시작하는 것을 확인할 수 있다. 치밀한 가교 구조 형성으로 탄성 모듈러스가 점성 모듈러스에 비해 훨씬 커졌음을 알 수 있다. 특히, 상온에서 점도 수준이 낮았던 PVA 기반 잉크가 가교 결합 이후 나머지 두 잉크보다 모듈러스 수치가 크게 증가하였다. 이 결과에 대해 두 가지 가능성을 고려해 볼 수 있다. 첫 번째는 NCO/OH 비율에 의한 것으로, isocyanate (NCO)의 비율이 높을수록 수소결합에 의한 가교가 더 많이 생기게 되었고 그에 따라 탄성률이 높아진 것으로 추측된다. 두 번째로 PVA 기반 잉크는 전단 점도가 다른 잉크에 비해 낮은 편인데, 실제 수지와 가교제 간의 상호 작용은 정도가 낮을수록 저항을 덜 받아서 더욱 효과적으로 발휘될 수 있다. 물론, 열경화 조건의 변화에 따라 경화된 도료의 최종 물성이 적절히 조절될 수 있을 것으로 사료된다.

현재 인쇄형 시간-온도 이력지시계 인쇄용으로 사용되고 있는 alginate 기반 잉크를 대체할 수 있는 수성 실크스크린 인쇄용 수성 잉크 개발에 대해서 연구, 검토해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

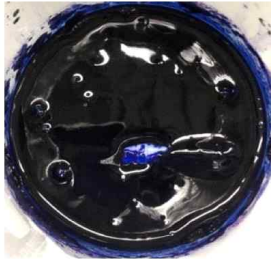
- 잉크에 사용될 수 있는 최적 polymer는 다음과 같은 물성을 나타내어야 한다. 즉 수용성 수지로서는 음이온계 수분산성 수지로서 평균분자량이 5,000 ~ 10,000, 점도는 2,000 ~ 3,000cps(20℃), 분산상태에서 평균입경은 약 500nm, 고형분비는 15±1wt%(물 : 85±1wt%)이어야 함을 알 수 있었다.

- 실크 스크린 인쇄용 수성 잉크의 최적 조성비는 다음과 같다. 즉, 음이온계 수분산성 수지는 50wt%, 안료는 13wt%, 물은 15wt%, IPA는 10wt%, 소포제는 1wt%, 수용성 왁스는 5wt%, 글라이세롤 6wt%로 구성되어야 함을 알 수 있었다.

■ Silk screen 인쇄용 잉크 제조 및 Base 처리

Alginate 기반의 기존 잉크

1. MB 0.167 g을 100 mL 증류수(이하 DW)에 녹인다
2. Alginate 7 g을 1의 용액에 넣어 저어준 후 autoclaving(121 °C, 15min)을 진행하여 alginate를 녹여 MB용액을 만든다.
3. AA 2.499 g과 LC 0.833 g을 DW 15 mL에 녹여서 항산화제 용액을 만든다.
4. MB용액과 항산화제 용액을 섞어준다.
5. 용액에 tween 80 5g을 넣고 섞고 Polyethyleneglycol(이하 PEG)을 10 g 넣어 섞어서 ink를 완성한다.



혼합 초기



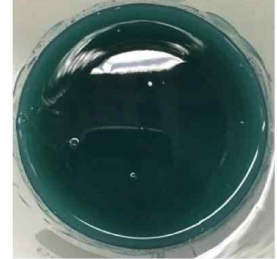
완성

Poly Vinyl Alcohol 기반의 개선 잉크

1. MB 0.167 g을 DW 25 mL에 녹인다.
2. MB용액에 AA 2.499 g과 LC 0.833 g을 녹여서 탈색을 진행한다.
3. PVA를 DW에 녹여 7% 용액을 제조한다.
4. 탈색된 MB용액과 PVA 용액 90 mL을 혼합한다.
5. 용액에 tween 80 5g을 넣고 섞고 PEG를 10 g 넣어 섞어서 ink를 완성한다.



혼합 초기



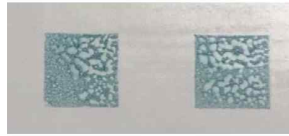
완성

1차년도에 정량화된 산화방지제 1, 2를 상기의 그림에서와 같이 alginate와 PVA를 기반으로 실크 스크린 인쇄용 잉크를 각각 제조하였을 때 혼합 초기 및 완성된 형태의 잉크에서 뚜렷한 색 차이를 나타내었다. 이는 향후, 인쇄형 시간-온도 이력지시계 제조에서 인쇄 초기의 색에 대한 정확한 기준을 마련할 수 있을 것으로 사료되며, 시간-온도에 따른 색 변화를 명확하게 해석할 수 있어 가시성 및 가독성을 크게 개선할 수 있을 것으로 평가된다.

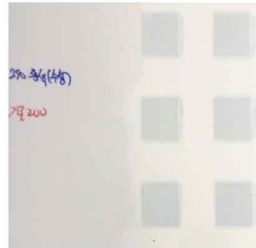
A. 유광 PVC - PVA 기반 잉크



1. 투명 유성 base 처리 - 무광 PVC



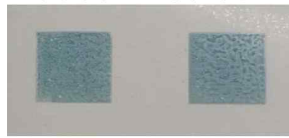
I. 백색 수성 base 처리 - 무광 PVC



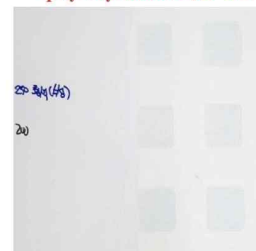
B. 무광 PVC - PVA 기반 잉크



2. 투명 수성 base 처리 - 무광 PVC



II. 백색 수성 base 처리 - 무광 PVC



3. 백색 수성 base 처리 - 무광 PVC



기존의 alginate 기반의 잉크를 이용하는 경우, 인쇄 과정에서 밀림 현상 또는 뭉침 현상이 발생하였다. 이를 개선하기 위하여 다양한 polymer를 이용하여 실험한 결과, poly vinyl alcohol을 이용하였을 때 인쇄적성이 효율적으로 개선되었다. 이에 250 mesh의 실크 스크린을 이용하여 기존의 유광 PVC 필름과 무광 PVC 필름을 이용하여 PVA 기반 잉크의 인쇄 적성을 테스트한 결과, 상기의 그림에서 보는바와 같이 무광 PVC 필름에서 인쇄 적성이 우수하였다. 그러나 인쇄형 시간-온도 이력지시계의 가독성 및 가시성을 개선하기 위하여 무광 PVC 필름에 투명 유성 base, 백색 유성 base, 투명 수성 base 및 백색 수성 base를 처리하여 인쇄적성을 평가하였을 때, 무광 PVC 필름에 백색 수성 base를 처리한 경우, 인쇄 적성이 획기적으로 개선되었다. 잉크의 밀림현상, 기포 발생 등이 확연하게 개선됨을 확인하였으며, 기존의 alginate 기반 잉크와 비교 실험을 진행한 결과, 무광 PVC 필름에 백색 수성 base를 처리하고 PVA 기반의 잉크로 시간-온도 이력지시계를 제작하였을 때, 초기 TT1의 색이 흰색에 근접하였으며 시간-온도에 따른 색 변화에서도 가장 뚜렷한 색 변화를 나타내었다.

2 시간-온도 이력지시계(TTI) 색 변화 인식 기술 개발

1 재료 및 방법

Time Temperature Indicator(TTI)는 스마트 레이블 장치로서 제품의 축적된 시간 별 온도의 내역을 보여준다. TTI 장비는 일반적으로 식품, 제약, 의약품 등에서 과도한 온도 환경의 노출에 반응하기 위한 방안으로 사용되고 있다. 몇몇 장비들은 필터 페이퍼를 이용한 염색방식에 기반을 두는 반면, 다른 장비들은 박테리아 액체가 특정 온도에 도달하게 되면 색깔 변화를 유도하는 주머니를 장착하고 있는 것이 특징이다. 이 장비에서 특정 정도의 물리적 변화는 식품의 변질과 산패 정도를 측정하는 데 도움이 된다. 결론적으로 TTI 기술 장비는 식품이 최상의 영양적, 위생적 상태를 유지하고 그렇지 않은 식품에 대해서는 적절한 조치를 취하도록 하는 데 큰 역할을 할 수 있다.

품목 식별의 예로는 QR코드와 GS1-128 바코드를 꼽을 수 있다. QR코드는 상품정보가 포함된 매트릭스(2차원) 바코드의 대표적인 한 종류이다. 다른 식별코드는 128바코드 표준 중 하나인 GS1-128 바코드이다. 128 바코드는 산업현장의 상품 및 팔레트에 사용되고 있다. GS1-128는 사용자가 필요한 날짜, 데이터 배치 번호, 수량, 무게 다른 많은 특성을 포함하는 애플리케이션 식별자들을 사용한다. 본 연구에서는 TTI, 128바코드, QR코드같은 기술들이 조합되고 사용되었다. 덧붙여, 이러한 코드를 스캔하고 컬러를 인식하는 안드로이드 애플리케이션을 개발 하였다. 이 안드로이드 애플리케이션을 사용하여 고객은 상품을 스캔하고 상품의 품질정보를 쉽게 얻을 수 있다. 그림1에서 보이는 바와 같이 특정 상품에 QR코드와 바코드 같은 TTI를 프린트하여 정보를 포함 시킬 수 있다. QR 코드와 바코드의 색상은 식품 품질 저하에 따라 변화한다.



그림 1. 포장 쇠고기에 부착된 TTI(바코드, QR코드 형태)

바코드 및 QR 코드 스캔 애플리케이션

바코드 및 QR 코드 스캔 애플리케이션은 그림 2와 같은 애플리케이션 상세 플로우차트와 안드로이드 환경 기반으로 개발 되었다.

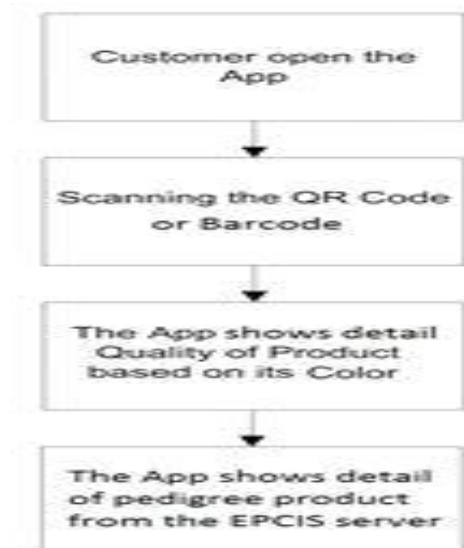






그림 2. 애플리케이션 플로우차트

먼저, 고객은 스마트폰을 통하여 상품의 바코드 및 QR코드를 자동으로 스캔할 수 있다. 스마트폰 카메라는 바코드 및 QR 코드에 알맞은 자리에 위치하면 된다. 바코드 나 QR 코드를 성공적으로 스캔하면 시스템은 색상을 알아차리고 그 색상을 기반으로한 상품의 품질에 대한 자세한 정보를 제공한다.

색 감지

바코드 나 QR 코드 형태로 제작된 TTI는 TTI 색상 변화는 물론 바코드 나 QR코드의 색상을 반영 할 것이다. 전통적인 바코드 및 QR 코드의 색상은 검정이나 하얀색이었지만, 이 연구에서는 파랑, 녹색, 노랑, 주황, 빨강색 등을 띤다. 그러므로 애플리케이션의 기능은 바코드 나 QR 코드의 숨겨진 정보의 이해 뿐 아니라 그 색상의 이해를 기반으로 개발 되었다. 바코드 나 QR 코드의 색상에 대한 각 정보는 상품의 다른 품질을 대표한다. 그리고 인쇄형 TTI의 경우, 색체계에 따라 달라지는 이는 표 1과 같다.

표 1. 색체계에 따른 QR-code 대푯값

TTI image	Food status	Detail	TTI description
	Good quality of product	색체계 L a b Color Lab Value 85.36333 -11.2733 -3.40667 색체계 R g b Color Rgb value 210.02 225.63 222.987	Just activated
	Still Fresh for current use	색체계 L a b Color Lab Value 84.58 -15.9433 -6.00333 색체계 R g b Color Rgb value 169.692 220.437 221.767	Still usable for food
	Almost expired	색체계 L a b Color Lab Value 82.39 -20.56 -10.67 색체계 R g b Color Rgb value 145.051 216.96 224.167	Almost expired
	Already expired	색체계 L a b Color Lab Value 79.83333 -23.1633 -14.41 색체계 R g b Color Rgb value 123.697 211.331 223.819	Already expired

포장 쇠고기와 같은 상품에 부착된 바코드 나 QR 코드는 스캐너 애플리케이션으로 캡처되며, 특정 색상과 상품 품질의 상세 정보를 확인한다. 바코드나 QR 코드의 색상을 확인하기 위해 RGB모델을 사용 하였다. RGB컬러 모델은 빨강, 녹색, 블루와 같은 컬러의 넓은 배열을 재현하기 위해 다양한 방법으로 첨가된 추가 컬러 모델이다. 예를 들어 RGB컬러모델의 컬러는 빨강, 녹색 블루색상이 얼마나 많이 포함 되어있는지를 설명하는 모델이다. 색상은 RGB 세 쌍의 요소가 얼마나 포함되었는지에 따라 0부터 255까지의 숫자로 표현된다. RGB색상의 예시는 그림3과 같다.

Color	Color RGB
	rgb(0,0,0)
	rgb(255,0,0)
	rgb(0,255,0)
	rgb(0,0,255)
	rgb(255,255,0)
	rgb(0,255,255)
	rgb(255,0,255)
	rgb(192,192,192)
	rgb(255,255,255)

그림 3. RGB색상 예시

바코드나 QR 코드의 색상이 확인되면 애플리케이션은 RGB 값을 분석한다. QR 코드의 RGB색상에 대한 상세 예시는 그림4와 같다.

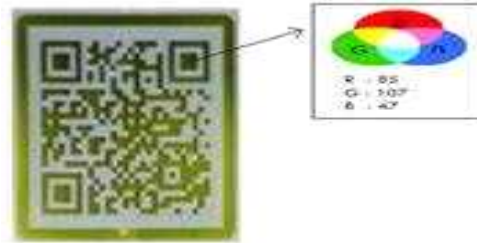


그림 4. QR코드 RGB정보 예시

이 애플리케이션은 바코드나 QR 코드의 색상을 확인하고 식품 품질의 대표값이 설명된 표 1와 같이 하나의 색상으로 분류한다. QR 코드의 그림은 픽셀과 행과 열로 대표 된다. 각 픽셀의 값 (ithrow,jthcolumn)은 분석되어 표 2와 같이 5개의 그룹으로 분류 된다. QR 코드의 각 픽셀별 분류를 위한 상세 분류표는 다음과 같다.

표 2. QR코드 컬러 분류표

Rule	Class
If R < 105 And G < 85 And B > 125	Blue
If R < 85 And G > 125 And B < 155	Green
If R > 135 And G > 135 And B < 90	Yellow
If R > 135 And G > 65 And B < 125	Orange
If R > 135 And G < 120 And B < 120	Red

식품 안전을 위한 QR 바코드 스캐너(FoodScanner)

QR 코드와 바코드를 스캔하기 위한 안드로이드용 애플리케이션을 개발하였다. 사용자가 스캐너 애플리케이션(FoodScanner)를 열고, 스마트폰의 카메라 앱을 통하여 QR코드 인식을 위해 가장 좋은 인식 각도와 빛 상태를 맞춘다면, 스캐너 애플리케이션은 자동으로 QR 코드와 색체계 상태를 인식하여 해당 정보를 자동으로 감지한다. 관련하여 그림 5에서 QR코드 애플리케이션의 스캐닝 예시 화면이다.



그림 5. QR 코드를 인식하는 QR코드 애플리케이션 앱 개발 화면 예시

예를 들면, 그림 6과 같이 QR 코드를 기개발된 FoodScanner 애플리케이션이 (01)00614145000050(21)777라는 코드 정보를 인식하거나, EPC 태그 정보인 urn:epc:id:sgtin:0614145.000005.777를 인식한다. QR 코드 스캐닝 혹은 EPC 코드 인식 프로세스가 완료되면, FoodScanner 애플리케이션은 QR 코드와 색체계, 상세 추가 정보를 보여준다.

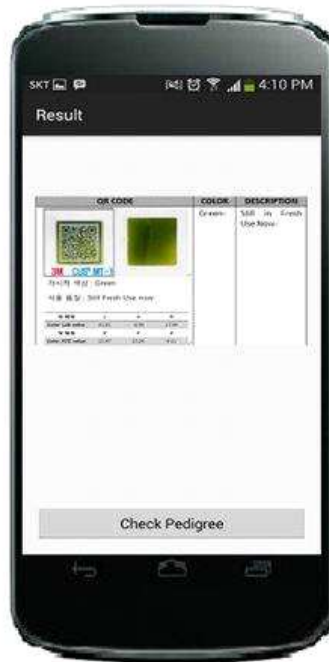


그림 6. 기개발된 FoodScanner 애플리케이션에서 QR 코드, 색체계, 상세 추가 정보 보여주는 개발화면 예시

제품의 상세 품질에 대한 개발화면 예시를 살펴보면, QR 코드의 색체계를 감지하여 FoodScanner 애플리케이션이 해당하는 제품의 품질 상태 분석을 제공한다. 표1에서 제시한 색체계를 통해 소비자가 제품의 신선도와 안전성을 직접 확인할 수 있다.

반면, 바코드 128의 색체계에 대한 캡처링 애플리케이션의 개발화면 예제는 그림 7에서 볼 수 있다. 바코드 128은 제품과 제품의 시리얼 번호 (01)00614145000050(21)777 정보를 제공한다.



그림 7. 바코드 128을 감지하는 스캐닝 애플리케이션 개발화면 예시

애플리케이션 스캐닝 프로세스가 끝나면, 바코드 128과 색체계를 감지한 상세 정보를 그림 8과 같이 확인할 수 있다. 상세 제품 품질에 대한 애플리케이션 화면을 보여주고, 제품의 색체계를 기반으로 품질에 대한 상세 정보 분석 화면을 제공한다.



그림 8. QR코드와 색체계를 감지하는 스캐닝 애플리케이션 개발화면 예시

□ 상용화를 위한 시간-온도 이력지시계 품질 및 생산·관리지침 설계

연구내용 요약

1) 시간-온도 이력지시계 제조 공정 설계



■ 효소형/인쇄형 시간-온도 이력지시계 제품, 생산 공정 설계도 제작

- 인쇄형/효소형 TTI의 specification 확립 및 이를 토대로 생산 공정 설계도 작성
- scale-up을 위한 재료의 규격, 보관방법, 기기 설비 구상 및 제작 가능 여부 확인
- : 제품구성(인쇄형; 커버부, 물질부, 접착방지필름, 접착부, 효소형: 커버부, 물질부, 접착부)에 따라 필요한 재료의 규격 및 보관 방법 설계, 생산 공정 설계도 작성, 필요한 기기 설비 구상 및 구축, 제조 시스템 확립

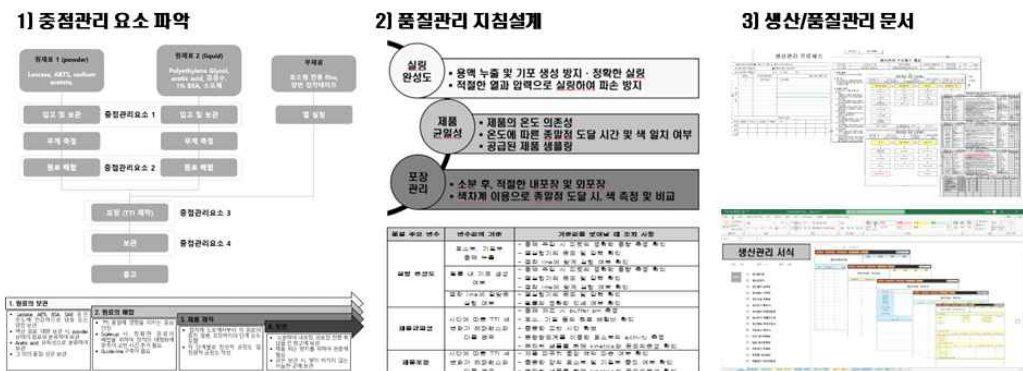
2) 시간-온도 이력지시계 사용 시스템 설계



■ 시범사업을 바탕으로 TTI 사용시스템 설계

- 현장 상황을 반영한 flow chart 작성, 이를 기반으로 한 사용시설/장치 및 관리 지침 설계
- 시간-온도 이력지시계 적용을 5단계로 분리하여 사용 매뉴얼 작성

3) 시간-온도 이력지시계 생산 및 품질관리 시스템 구축



■ 중점관리요소, 생산공정 감사, 생산관리 문서로 나누어 생산 관리 지침 설계

■ 품질관리 요소 분석 및 품질관리 지침 설계

- 효소형 TTI : 실링 완성도, 제품 균일성, 포장관리 3단계의 모니터링 기준값 및 조치사항 설계
- 인쇄형 TTI : 인쇄 적성, 제품 균일성, 포장관리 3단계의 모니터링 기준값 및 조치사항 설계

□ 시간-온도 이력지시계 제조 공정 설계

① 효소형 시간-온도 이력지시계

(1) 제품 설계

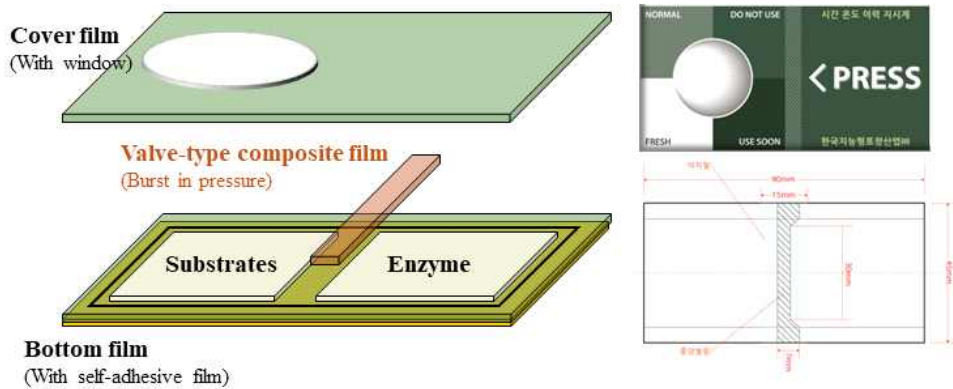


그림 1. 효소형 TTI 제품 모식도 및 설계도

- **Cover film** : TTI 색 변화에 집중할 수 있도록 투명 색 변화 창을 설치하고, 전체적인 제품의 색은 TTI 색 변화를 점진적으로 파악할 수 있도록 디자인함
 - **valve-type composite film** : 일정 압력이 주어졌을 때 효소부와 기질부가 혼합될 수 있도록 고안된 격막
 - **Bottom film** : cover film과 동일 재질의 열 접착이 가능한 film으로 접착제가 처리되어 있으며, 효소와 기질을 주입할 수 있도록 설계됨
- ▶ 커버부와 배경은 모두 얇은 필름 형태로, 커버부는 다기능을 갖도록 설계되었다. 둥근 부분에 색이 표시되어서 색변화에 집중할 수 있으며, 브랜드를 기입하여 효소형 TTI의 원조가 '지능형포장산업'이라는 것을 소비자들로 하여금 인식할 수 있게 하였다. 이지필름(valve-type composite film)는 효소부와 기질부로 나뉘지며, 기 완성된 시작품의 규격을 유지하였다. 접착부는 기 완성된 시작품의 규격을 유지하되 중앙의 접착부는 제거하였다. 아래 필름 또한 투명이라 백색의 양면스티커를 접착하여 가시성을 개선하였고, 접착성도 부여하였다.

(2) 공정 설계

효소형 TTI의 시작품의 제조 공정은 다음과 같이 크게 3단계인 1)원료 보관, 2)배합 및 충전/밀봉, 3)접착능 부가로 구축 하였다. 이 시작품 공정도 3단계를 공장생산화를 위하여 시제품 공정도로 설계하면 다음과 같다.

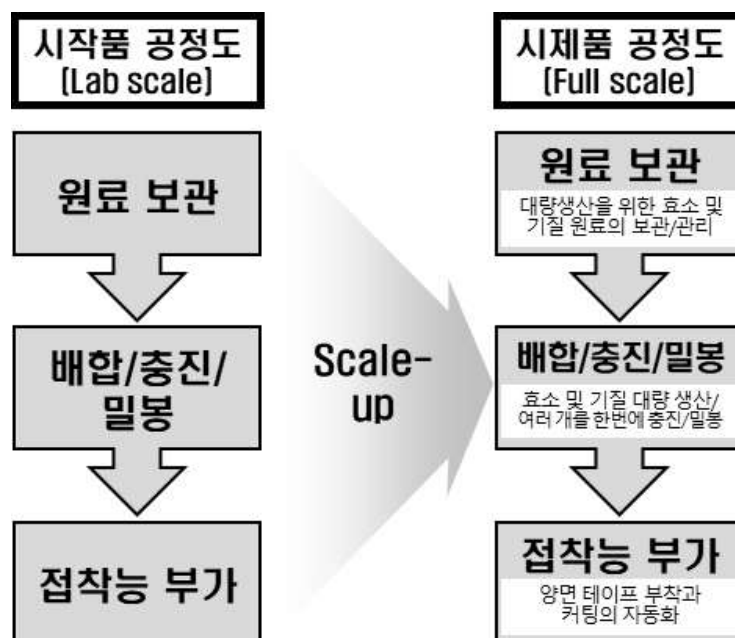


그림 2. 효소형 TTI 공정 설계

■ 원료의 보관

효소형 TTI의 실험실 차원에서의 시작품 공정도는 그림 2와 같이 원료 보관, 원료 배합 및 충전/밀봉, 접착능 부가로 이루어진다. 실험실 수준에서 원료의 보관은 시약장, 연구실용 냉장·냉동고에 다른 시약들과 함께 보관하는 것으로 이루어졌지만, 공장 차원에서는 다른 원료들과 섞이지 않도록 구체화하여 보관하여야 한다. 그 자세한 원료와 보관 온도는 아래 표에 나타내었다.

표 1. 효소형 TTI의 원료 규격 및 보관

재료	구입처	규격	가격	보관
laccase from <i>Trametes versicolor</i>	Sigma aldrich	CAS: 80498-15-3 용량: 10 g 성상: powder 효소활성도: 0.5 U/mg 이상	1,115,000	2~8℃
ABTS	Sigma aldrich	CAS: 30931-67-0 용량: 5 g MW: 548.68 g/mol 순도: 98% 이상 (HPLC)	399,000	2~8℃
glycerol	Sigma aldrich	CAS: 56-81-5 용량: 1 L MW: 92.09 g/mol 밀도: 1.25 g/mL 순도: 99.5% 이상	177,000	상온
sodium azide	Daejung	CAS: 28-03964-01 용량: 500 g MW: 65.01 g/mol extra pure reagent	41,250	상온
BSA	Sigma aldrich	CAS: 9048-46-8 A2153 용량: 10g assay: 96% 이상 성상: lyophilized powder agarose gel electrophoresis pH: 6.5-7.5	135,000	2~8 ℃
monomethoxy PEG activated with cyanuric chloride	Sigma aldrich	M3277 용량: 5 g MW: 5000 g/mol	2,744,000	-20 ℃
Sodium acetate, anhydrous	Samchun	CAS: 127-09-3 Product code: S0292 용량: 500 g 순도: 98.5% 이상 extra pure	5,900	상온
Acetic acid solution	Sigma aldrich	CAS: 64-19-7 용량: 500 mL	266,000	상온
Sodium tetraborate decahydrate	Sigma aldrich	CAS: 1303-96-4 용량: 500 g MW: 381.37 g/mol BioXtra	107,000	상온
2M sodium hydroxide solution	ThermoFisher scientific	CAS: 1310-73-2 용량: 1 L	43,000	상온
Bradford reagent	Sigma aldrich	B6916 용량: 500 mL for 0.1-1.4 mg/mL protein	130,000	2-8 ℃

■ 원료의 배합 및 충전/밀봉

효소형 TTI의 제작을 위해 원료를 배합한 뒤 충전, 밀봉되어야 한다. 원료 배합을 위해 시작품(실험실)에서의 원료 배합 단계를 다음과 같이 크게 3단계로 정리 할 수 있다.

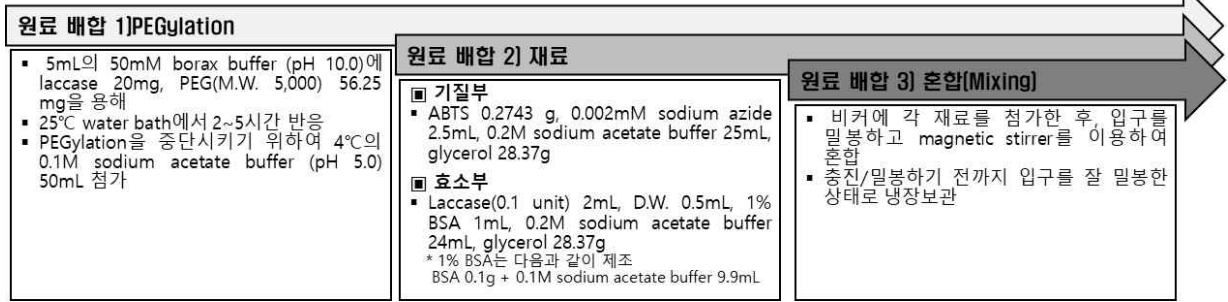


그림 3. 효소형 TTI 시작품의 원료 배합 방법

배합 및 충전/밀봉 단계에서 실험실 차원에서는 기질부와 효소부가 소량으로 제작되었다. 비커와 magnetic stirrer를 이용하여 원료를 배합하였고, 효소형 TTI 전용 제작 기계를 수작업으로 하여 한번에 2개를 만들 수 있었다. 배합된 원료를 포장하는 단계는 다음과 같이 크게 3단계로 이루어진다.

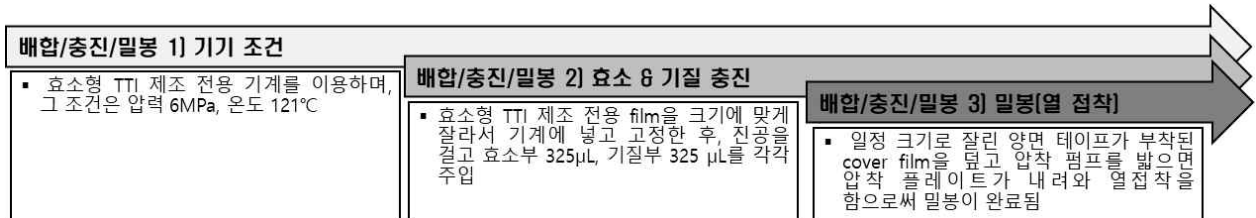


그림 4. 효소형 TTI 시작품의 충전/밀봉

공장 차원에서는 원료 제작부터 접착능 부가까지 자동화되기 때문에 기질부와 효소부가 대량으로 생산되었으며, 비커가 아닌 큰 batch에서 혼합되었다. 또한 일정 크기로 잘려진 필름과 기질부, 효소부는 효소형 TTI 기계로 수동으로 공급되었으며, 열접착은 압착 펌프를 밟으면 자동으로 이루어졌다.

■ 접착능 부가

효소형 TTI의 시작품(실험실)의 접착능 부가 단계에서는 앞서 원료 배합 및 포장 단계에서 제조한 효소형 TTI 판에 양면테이프를 부착하여 반커팅한 뒤 냉동보관하는 단계로 구성되어 있다. 각 단계를 세부적으로 보면 아래와 같다.

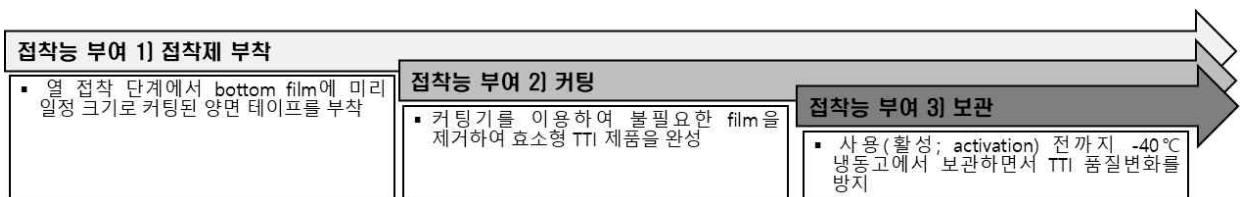


그림 5. 효소형 TTI 시작품의 접착능 부가

▶ 마지막으로 접착능 부가 단계에서 실험실 차원에서는 수작업으로 양면테이프를 붙이고 가위로 잘랐다. 공장 차원에서도 동일하게 적용되었다. 이렇게 완성된 TTI 제품을 활성화하기 전까지 -40°C 냉동고에 보관하였다. 사용 시 해동을 통해 효소형 TTI를 활성화한다. 이러한 시작품을 기반으로 시제품을 생산하는 공정은 다음과 같이 크게 3단계로 나눌 수 있다.

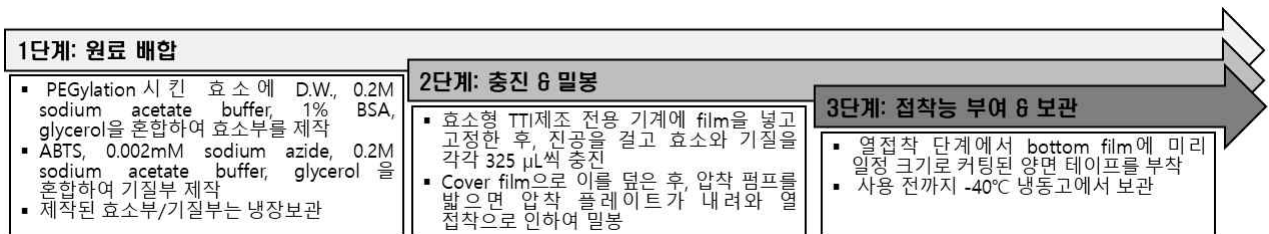


그림 6. 효소형 TTI 시제품 제조법

(3) 효소형 TTI 생산 공정 중, Critical Control Point(CCP) 결정

효소형 TTI 제작 공정 중, 공장단위에서 TTI 생산 시에 발생할 수 있는 결함 및 불량품을 최소화하고 제품의 재현성을 높이기 위하여 그림 7과 같이 효소형 TTI 생산 공정도를 제작하고 공정 중 중요관리점(Critical Control Point, CCP)를 결정하였다.

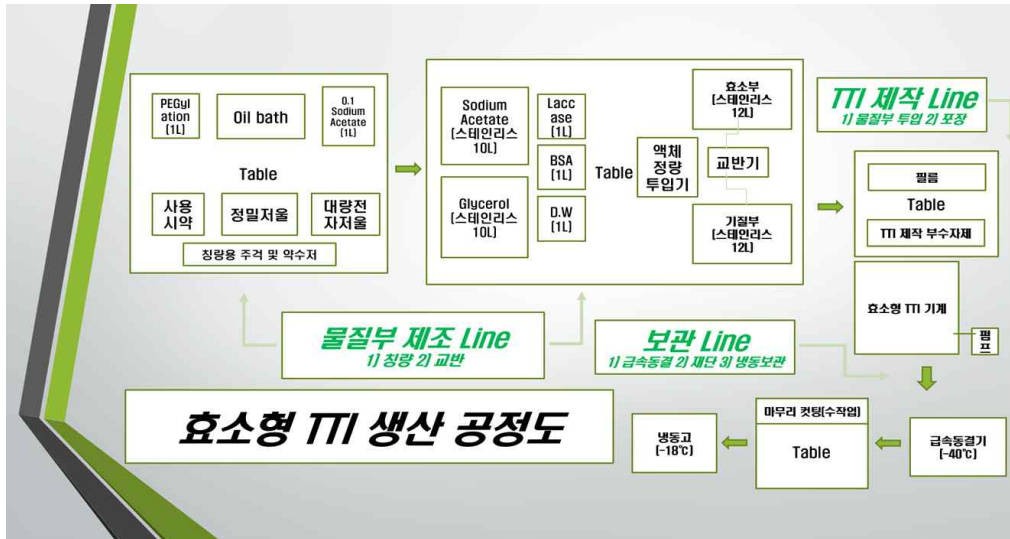


그림 7. 효소형 TTI의 생산 공정도

■ 물질부 제조 Line

물질부 제조 Line의 경우 칭량과 교반이 이루어지는 생산라인이다. 이 공정에서는 정확한 성능 및 균일한 기질부와 효소부를 제조하기 위해 사용되는 시약을 정확하게 칭량하고 첨가하여야 한다. 특히 효소와 기질은 그 양이 조금이라도 달라지면 반응 속도와 양상 및 종말점이 모두 확연히 달라진다. 즉, 첨가되는 효소와 기질의 양에 따라 반응이 매우 민감하게 진행되므로 정확한 칭량이 요구된다. 또한 교반의 경우 제조 과정에서 점도가 높은 glycerol이 첨가되기 때문에 완전히 교반되지 않을 경우 물성이 균일하지 않아 효소-기질 반응이 제대로 이루어지지 않는다. 이는 TTI의 색 변화에 중요한 영향을 끼치므로 물질부 제조 Line 중 칭량 및 교반 공정을 CCP로 결정하였다.

■ TTI 제작 Line

TTI 제작 Line은 물질부의 투입과 TTI 전용 기계의 열접착에 의한 포장이 이루어지는 생산라인이다. 물질부의 투입은 TTI 전용 기계에 고정된 TTI 전용 film의 정해진 위치에 투입되는데 정확한 효소-기질 반응을 위해 효소부와 기질부 각각 정확히 325 μ L씩 투입되어야 한다. 만약 각각 정확한 양이 투입되지 않으면 효소-기질 반응이 일정한 속도로 이루어지지 않아 시간에 따른 올바른 색변화를 관찰할 수 없다. 포장의 경우 필름을 정확한 위치에 놓이게 하고 물질부가 새어나오지 않게 압착하는 것이 중요하다. 만약 필름이 정확한 위치에 놓이지 않으면 물질부가 새어나와 제대로 압착이 이루어지지 않는다. 또한 효소형 TTI 기계의 열이 충분히 올라야 일정 시간 압착을 했을 때 실링이 제대로 이루어져 물질부가 새어나오지 않는다. 하지만 이는 TTI의 색 변화보다는 제품의 완성도에 기여하는 공정이기 때문에 작업자가 주의하여 포장하면 된다. 따라서 TTI 제작 Line 중 물질부를 film에 투입하는 공정을 CCP로 결정하였다.

■ 보관 Line

보관 Line은 생산된 TTI의 -40°C 이하에서의 급속동결하고 이를 재단한 뒤 -18°C 이하에서의 냉동보관이 이루어지는 생산라인이다. 투입된 물질부의 효소부와 기질부는 기존 중앙의 격막이 없어졌기 때문에 생산한 직후 그대로 두면 바로 효소-기질 반응이 시작된다. 따라서 생산한 TTI는 그 직후 바로 -40°C 이하에서 급속 동결되어야 한다. 빠르게 동결되지 않으면 그 사이에 반응이 일어나서 후에 일정한 속도로 반응하지 않기 때문에 급속동결은 TTI의 색 변화에 중요한 영향을 끼친다. 그 후 불필요한 필름 부분들을 재단하는데 이는 최종 시제품의 외관에 영향을 끼치므로 열접착 된 선에 맞춰 재단되어야 한다. 급속으로 동결된 TTI는 그 후에 -18°C 이하에서 냉동보관되어야 한다. 냉동 제품 부착 용도로 제작된 TTI는 일반 가정용 냉동고의 온도인 -18°C 에서 반응하지 않아야 한다. -18°C 의 냉동고에서 녹지 않고 보관되다가 사용해야 할 때 꺼내서 반응 온도에 두면 활성이 되어 반응이 시작된다. 따라서 보관 Line 중 제조 직후 -40°C 이하에서의 급속동결과 -18°C 이하에서 냉동보관 하는 공정을 CCP로 결정하였다.

TTI 제품의 안정성 확보를 위해 상기의 중요관리점들을 각 공정별로 결정하였고 이를 바탕으로 동호기계와 협업하여 TTI를 대량 생산 시 중요관리점을 관리하여 생산되는 제품의 안정성을 확보할 수 있을 것으로 기대됨.

2 인쇄형 시간-온도 이력지시계

(1) 제품 설계

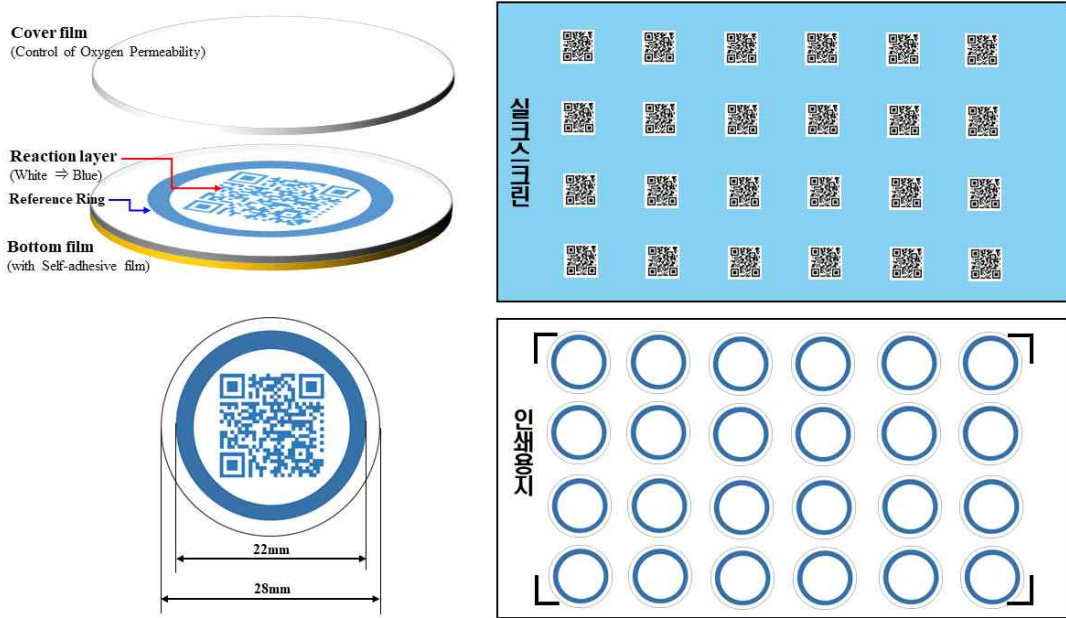


그림 8. 인쇄형 TTI 제품 모식도, 인쇄용지 및 실크스크린 조판 설계도

- **Cover film** : 산소 투과도 조절에 의한 인쇄형 TTI 색 변화 속도를 조절을 위하여 PET, PVA, OPP 등 다양한 열 접착이 가능한 필름을 이용
 - **Reaction layer** : 기 완성된 시작품의 규격에서 불필요한 물질을 제거하고 산화방지제인 ascorbic acid, L-cysteine 등을 첨가하여 잉크를 제작
 - **Bottom film** : 접착제가 도포된 PVC 제질의 백색 film 이용(Reaction layer의 종말점 색과 동일한 reference ring이 인쇄되어 있음)
- ▶ 인쇄형 TTI의 시제품은 크게 cover film, reaction layer, bottom film 3가지로 구성되어 있다. ㄱ) bottom film은 산소 투과도 조절의 편의성을 위하여 백색 PVC 제질의 film을 선택하였으며, 냉장·냉동 상태에서도 부착성이 있는 접착제가 도포되어 있다. ㄴ) cover film은 산소투과도를 조절하여 활성화에너지 및 종말점까지 도달기간 조절하며, PET, PVA, OPP 등 다양한 열 접착이 가능한 film을 이용한다. ㄷ) reaction layer는 완성된 시작품의 규격에서 환원제를 추가하여 구성하였다.

(2) 공정 설계

인쇄형 TTI의 시작품의 제조 공정은 다음과 같이 크게 3단계인 1)원료보관, 2)혼합, 3)인쇄 및 포장으로 구축하였다. 이 시작품 공정도 3단계를 공장 생산화를 위하여 시제품 공정도로 설계하면 다음과 같다.

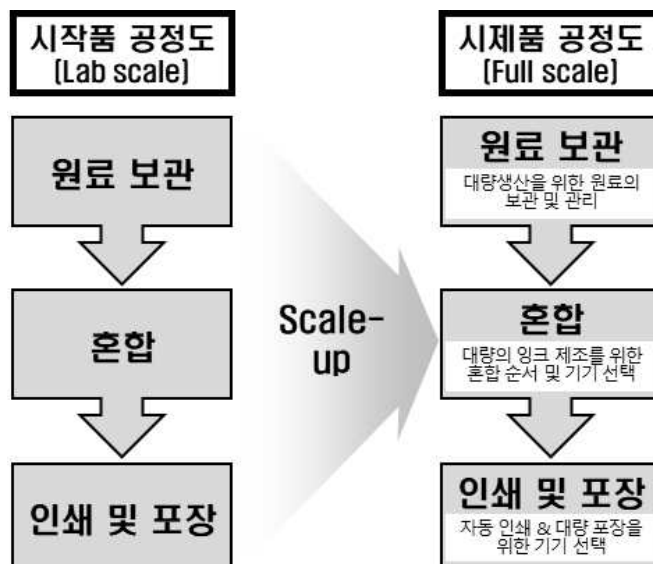


그림 9. 인쇄형 TTI 공정 설계도

■ 원료의 보관

시작품(실험실) 제작에서 필요한 원료는 Methylene blue trihydrate 98.5%, Glycerol, Sodium Alginate, Tween 80, PEG 300, Ascorbic acid 99.5%, L-Cysteine 및 증류수가 있다. 이의 규격 및 보관성은 아래의 표와 같다.

표 2. 인쇄형 TTI의 원료 규격 및 보관성

재료	구입처	규격	가격	보관
Methylene blue trihydrate , 98.5%	SAMCHUN	500g (CAS 7220-79-3)	64,000	상온
Glycerol	Sigma Aldrich	500ml (CAS 56-81-5)	112,000	상온
Sodium Alginate	DUKSAN	500g (CAS 9005-38-3)	27,000	상온
Tween 80	SAMCHUN	500g (9005-65-6)	8,800	상온
Polyethylene Glycol Mn 300	Sigma Aldrich	1Kg (CAS 25322-68-3)	94,000	상온
Ascorbic acid 99.5%	SAMCHUN	500g(CAS No.50-81-7)	43,000	상온
L-Cysteine, 99%	SAMCHUN	100g (P.NO. c2191)	16,000	상온

- ▶ 시제품(공장) 제작을 위하여 대량생산을 위해 인쇄형 TTI의 제작 공정에 따라 원료를 보관하였다. 또한 공기노출형 인쇄형 TTI의 원료는 모두 상온보관이 가능하고 신체에 영향을 줄 수 있는 분말성 시약과 액상 시약을 따로 보관하는 것이 좋다. 그리고 분말성 시약의 경우 분진이 날릴 수 있기 때문에 안전성을 위하여 원료의 상에 따라 시약을 나눠 아래의 표 3과 같이 분류하였다.

표 3. 인쇄형 TTI의 원료 규격 및 보관성

재료	Phase	시약명	Phase
Methylene blue trihydrate , 98.5%	분말	Polyethylene Glycol Mn 300	액상
Sodium Alginate	분말	Tween 80	액상
Ascorbic acid 99.5%	분말	Glycerol	액상
L-Cysteine, 99%	분말		

■ 원료의 배합

인쇄형 TTI를 제작하기 위해 원료를 혼합하고 통해 잉크를 제조하였으며 시작품(실험실 제작)에서의 원료혼합 단계를 다음과 같이 크게 3단계로 정리하였다.

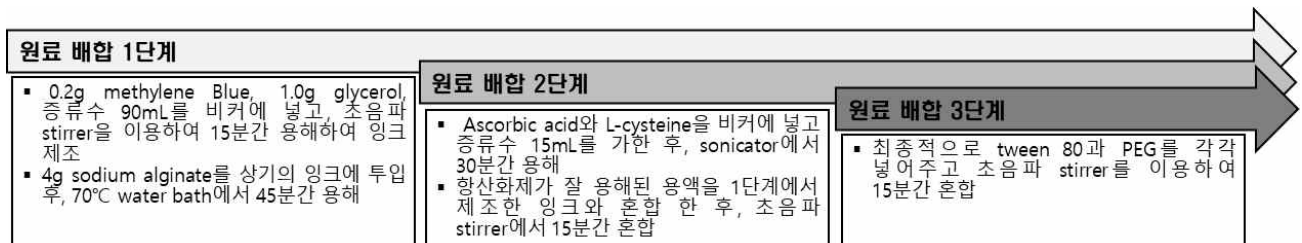


그림 10. 인쇄형 TTI 시작품의 원료 배합

- ▶ 시작품과 달리 시제품은 잉크를 대량으로 제조해야하기 때문에 기기 설비를 단순히 하는 것도 중요하지만 제조된 잉크의 상태 또는 성분이 달라서는 안 된다. 이를 고려하여 시제품의 원료 혼합 공정을 다음과 같이 나누어 설계하였다.

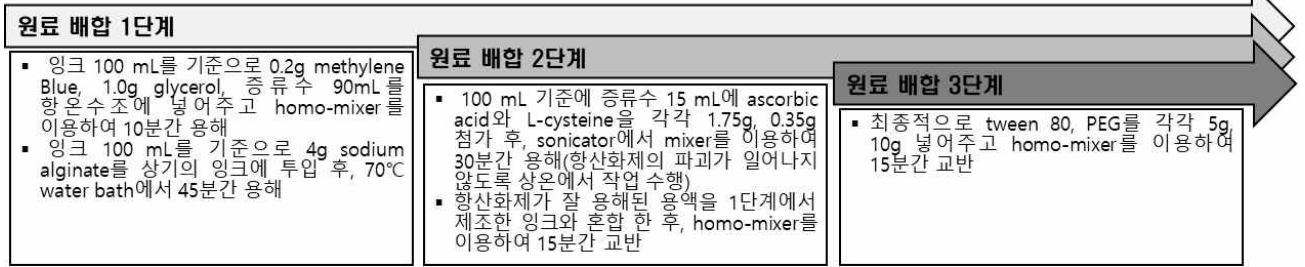


그림 11. 인쇄형 TTI 시제품의 원료 배합

■ 인쇄 및 포장

인쇄형 TTI의 시작품(실험실)의 인쇄 및 포장 단계에서는 앞의 원료 혼합단계에서 제조한 잉크를 인쇄지에 인쇄하고 코팅 및 커팅을 하여 저장을 위해 포장하는 단계로 구성되어 있다. 각 단계를 세부적으로 보면 아래와 같다.

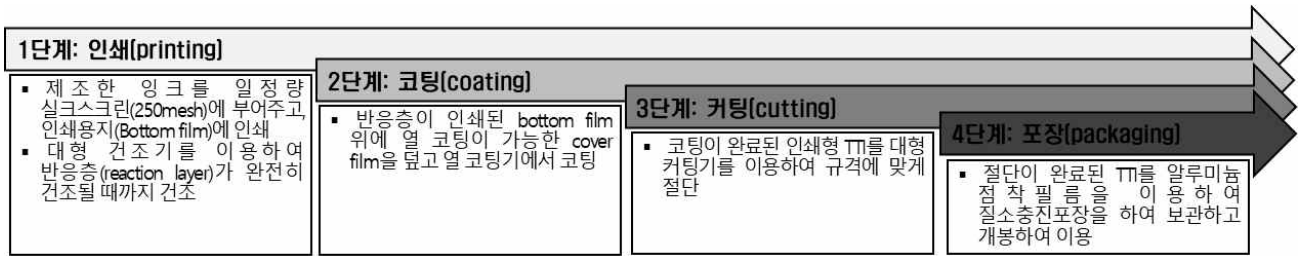


그림 12. 인쇄형 TTI 시제품의 제조

- ▶ 시작품의 단계에서 인쇄 공정과 커팅 공정 사이에 Cutting 플로터로 규격에 맞게 재단하였다. 이후 시제품 단계에서는 대량 생산을 위하여 제작 단계를 더 단순화 시켰다. 커팅을 대형 도무송 기계로 진행하여 신속하게 대량의 시제품을 생산 가능하도록 하였고 PVC지를 파우치형태의 열코팅필름과 합지시켜 코팅을 진행하고 커팅을 대형 커팅 기계로 하여 신속하게 대량의 시제품을 생산 가능하도록 하였다. 합지된 PVC지 및 커팅에 사용한 대형 커팅 기계는 다음과 같다.

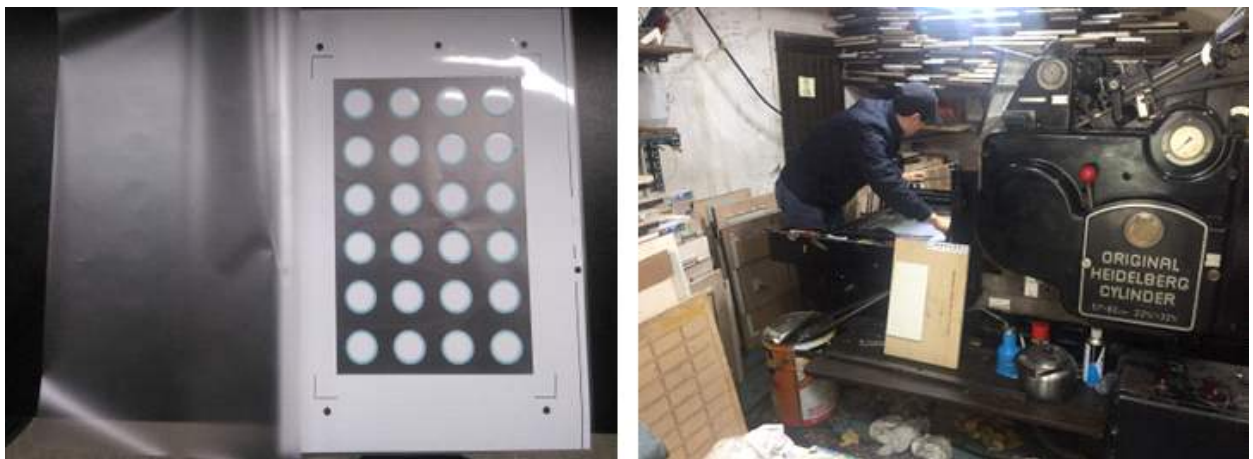


그림 13. 합지 형태의 PVC 재질의 bottom film(좌) 및 대형 커팅기(우)

(3) 인쇄형 TTI 생산 공정 중, Critical Control Point(CCP) 결정

공장에서 대량생산 시 발생한 공정상 시행착오로 시범사업 적용 시 문제가 발생하였다. 따라서 시제품 제작 공정 중 문제발생으로 실제 TTI 생산 시에 발생할 수 있는 결함 및 불량품을 최소화하고 제품의 재현성을 높이기 위해 위와 같이 인쇄형 TTI 생산 공정도를 제작하고 공정 중 중요관리점(Critical Control Point, CCP)를 결정하였다.

■ 잉크 제조 Line

잉크 제조 Line의 경우 칭량, 교반이 이루어지는 생산라인이다. 잉크 제조 Line에서는 정확한 성능 및 균일한 잉크의 제조하기 위해 사용되는 시약이 정확하게 칭량, 첨가되어 잉크를 제조하여야 균일한 잉크를 얻을 수 있으므로 각 시약의 정확한 칭량이 요구된다. 교반 공정의 경우 잉크 제조 시에 물성을 조절하는 Sodium alginate가 적절히 교반되지 않을 경우 잉크의 물성이 균일하지 않아 불균일한 색변화를

나타내는 인쇄형 TTI가 제조될 수 있으며 첨가될 항산화제가 가열되거나 제대로 분산되지 않으면 환원력이 균일하게 발휘되지 않아 TTI의 shelf life에 영향을 미칠 수 있다. 또한 잉크 원료 이외에 불순물이 첨가될 경우 산화 반응에 영향을 미쳐 색변화를 다르게 만들 수 있으므로 잉크 제조 Line 중 청량 및 교반 공정을 CCP로 결정하였다.

■ TTI 생산 Line

잉크 제조 Line의 경우 청량, 교반이 이루어지는 생산라인이다. 잉크 제조 Line에서는 정확한 성능 및 균일한 잉크의 제조하기 위해 사용되는 시약이 정확하게 청량, 첨가되어 잉크를 제조하여야 균일한 잉크를 얻을 수 있으므로 각 시약의 정확한 청량이 요구된다. 교반 공정의 경우 잉크 제조 시에 물성을 조절하는 Sodium alginate가 적절히 교반되지 않을 경우 잉크의 물성이 균일하지 않아 불균일한 색변화를 나타내는 인쇄형 TTI가 제조될 수 있으며 첨가될 항산화제가 가열되거나 제대로 분산되지 않으면 환원력이 균일하게 발휘되지 않아 TTI의 shelf life에 영향을 미칠 수 있다. 또한 잉크 원료 이외에 불순물이 첨가될 경우 산화 반응에 영향을 미쳐 색변화를 다르게 만들 수 있으므로 잉크 제조 Line 중 청량 및 교반 공정을 CCP로 결정하였다.



그림 14. 인쇄형 TTI 시제품의 생산 공정도

■ TTI 포장 Line

포장 Line의 경우 가장자리 부분의 재단 및 질소 포장에 이루어지는 생산라인이다. 포장 Line에서는 제품의 깔끔한 디자인을 위해 가장자리 부분의 균일한 재단이 이루어져야 하고 이후 인쇄형 TTI의 activation을 막기 위해 산소와 반응하지 않도록 질소를 이용하여 포장하여야 한다. 재단의 경우 TTI의 가장 큰 품질요건인 색변화는 크게 관계가 없는 공정으로 CCP로 결정되지 않았지만 포장의 경우 제대로 포장되지 않을 시 제품을 생산, 공급 후 제품의 보관 안정성이 떨어짐에 따라 산소와 반응하여 TTI 색이 변화하고 TTI를 사용할 수 없게 되므로 포장 Line 중 포장 공정을 CCP로 결정하였다.

TTI 제품의 안정성 확보를 위해 상기의 중요관리점들을 각 공정별로 결정하였고 이를 바탕으로 1협동(한국지능형포장산업동호기계)와 협업하여 TTI를 대량 생산 시 중요관리점을 관리하여 생산되는 제품의 안정성을 확보할 수 있을 것으로 기대됨.

□ 시간-온도 이력지시계 사용 시스템 설계

① 효소형 시간-온도 이력지시계

(1) 사용시설/장치 및 관리지침 설계

■ 지침 설계를 위한 현장 방문 → 현장 flow chart 작성



그림 15. 효소형 TTI 적용 현장 flow chart (Case I; 붉은색 점선 구간은 TTI 부착 및 유통 단계를 의미)



그림 16. 효소형 TTI 사용을 위한 flow chart (TTI 제작, 배송, 보관 및 유통 단계 - Case I)

▶ 직접 사료용 육제품 생산업체의 현장을 방문하여 flow chart를 작성 완료하였다.

■ 현장 flow chart를 바탕으로 사용시설/장치 및 관리지침 설계

현장 Flow chart를 바탕으로 하여 효소형 TTI 사용시설/장치 및 관리지침을 설계하였다.
: TTI를 사용하는 단계는 크게 1) 운송 후 보관, 2) 제품 활성화, 3) 부착 4) TTI 모니터링(품질평가), 5) 제품 폐기로 나뉜다.

▶ 운송 후, 보관

소비자가 제품을 구매하고자 할 때 TTI를 적용하고자 하는 식품에 대한 정보 및 원하는 조건을 요구하면 효소형 TTI 제품에 대한 advise 매뉴얼을 제공하고 요구를 반영하여 주문 및 제작 후

수요처까지 제품의 운송이 진행될 것이다.

제품 운송 시에는 TTI의 중앙 격막이 파열되지 않도록 파열 방지를 위한 보완재가 충분히 추가되어야 한다. 운송 시 중앙 격막이 파열될 경우 활성화가 진행되어 제품으로 사용하지 못하게 된다. 효소형 TTI의 경우 중앙 격막 파열 시 두 물질이 만나 활성화가 진행되므로 별도의 보관 장치 없이 실온 보관도 가능하지만 수요처에서 저온 혹은 냉동 보관되는 것이 이상적이다.

▶ **제품 활성화**

제품의 활성화는 효소형 TTI의 중앙 격막 파열 시 효소용액과 기질용액이 만나서 반응하면서 활성화가 진행되므로 인쇄형 TTI와 같은 질소 포장은 필요하지 않지만 별도의 가압 공정이 필요하다. 제품의 격막을 파열하게 되면 활성화가 시작되므로 사용자는 소포장된 제품을 개봉한 뒤 활성화를 진행하여야 한다.

▶ **식품 포장에 부착**

현재 식품 포장에 부착하는 것은 TTI 부착을 위한 라벨 자동 부착기가 필요할 정도의 대량으로 제품이 판매된 것이 아닌 백 단위로 제품이 판매되고 업체에서 작업자가 직접 TTI를 부착하는 시스템이므로 부착 시 추가적인 장치가 요구되지 않는다.

TTI를 부착시키는 작업은 현장온도가 상대적으로 고온(25도 이상)에서가 아닌 비교적 저온(15도 부근)을 유지하며 진행되어 TTI의 색변화와 제품의 예측능에 영향을 끼치는 것을 최소화 할 수 있도록 한다.

작업자가 지시계 부착 시 주의해야 할 사항으로는 접착력이 충분히 발휘될 수 있도록 지시계가 부착되는 식품 포장지 위치의 습기 및 먼지 등을 제거한 뒤 부착하여야 한다.

▶ **TTI 모니터링(품질평가)**

실제로 제작한 제품을 적용업체가 적용한 식품이 겪는 온도와 동일한 온도로 보관하며 자체적으로 품질평가를 동시에 진행하여야 한다. 평가는 현장 방문을 통한 flow chart를 기반으로 실제 온도조건을 파악 후 품질평가가 진행되어야 한다.

또한 실험실에서의 품질평가를 진행하면서 동시에 제품의 모니터링의 경우 현장에서 육안으로 대조하기 위해 Reference chart 혹은 Reference로 제공될 수 있도록 지시계의 end point 색이 함께 제공되어야 하며 적용업체를 지속적으로 방문하여 densitometer를 이용, 색 밀도 측정을 통한 구체적인 TTI의 색변화의 모니터링이 실시되어야 한다.

▶ **TTI 폐기 절차**

TTI 폐기 절차에서는 TTI 제품 사용자의 측면, 그리고 TTI가 부착된 식품을 구매한 소비자의 측면 두 가지로 나눌 수 있다. 사용자가 처리해야하는 TTI는 사용 전 변질된 TTI 제품이며 소비자는 식품 포장을 버릴 때 포장에 부착되어있는 TTI 제품이다. 효소형 TTI의 경우 유해하지 않기 때문에 두 경우 모두 일반폐기물과 동일하게 폐기 처리한다.

[2] 사용 매뉴얼 설계

효소형 TTI 사용 시 구분되는 6가지의 사용단계 개요도를 기반으로 하여 실제 제품명, 제품주의사항, 제조사, 보관방법, 유효기간, 대상식품, 사용방법, 문의번호 등을 포함한 소비자에게 직접적으로 제공될 수 있는 카탈로그 형태의 사용매뉴얼을 제작하였다.



그림 17. 효소형 TTI 사용 단계 별, 매뉴얼 설계 개요도

효소형TTI ARCzyme®
Enzymatic-based Time Temperature Indicator

How to use and Cautions

- ▶ 효소형 TTI는 사용 전 냉장보관 되어야 하지만 활성화되기 전까지는 공기에 노출되어도 변질이 진행되지 않으므로 사용에 용이합니다.
- ▶ 사용 직전 TTI의 PRESS를 눌러 가운데 격막을 떼트려준 활성화되어 반응이 진행됩니다.
- ▶ 접착력을 가진 스티커형태이므로 해당 식품에 부착이 용이합니다.
- ▶ 실온에서 뿐만 아니라 0C 이하에서도 TTI가 작동하므로 다양한 식품에 적용할 수 있습니다.
- ▶ 강한 충격에 노출되면 가운데 격막이나 필름이 타지면서 색변화에 영향을 미칠 수 있으므로 충격에 주의해야 합니다.

TTI Color Change

▶ 사용 전 효소형 TTI는 온도에 따라 색상이 변하지 않습니다. (예: 냉장보관 시 흰색)

▶ 사용 전 TTI는 온도에 따라 색상이 변하지 않습니다. (예: 냉장보관 시 흰색)

▶ 사용 전 TTI는 온도에 따라 색상이 변하지 않습니다. (예: 냉장보관 시 흰색)

▶ 사용 전 TTI는 온도에 따라 색상이 변하지 않습니다. (예: 냉장보관 시 흰색)

▶ 사용 전 TTI는 온도에 따라 색상이 변하지 않습니다. (예: 냉장보관 시 흰색)

시간온도이력지시계
제품설명서

1. 인쇄형TTICus® PT-1
2. 효소형TTI ARCzyme®

동국대학교 ARC
지능형 농식품 포장연구센터
CENTER

효소형 시간-온도 이력 지시계 (TTI ARCzyme)	
제품	효소형 TTI
End point	
Shelf life	<ul style="list-style-type: none"> - 적용 식품의 유통 과정에 맞춰 shelf life의 연장 및 단축 가능 - 특정 온도에서 특정 기간 설정 가능
적용 대상	<ul style="list-style-type: none"> - 대부분의 식품에 적용 가능 - 주로 냉동 및 냉장 신선식품류 포장에 적용
상능	<ul style="list-style-type: none"> - 유통기간 : 제조일로부터 6개월 - 사용 전 보관 가능기간 : -20C에서 6개월
사용법	<ul style="list-style-type: none"> - Activation : PRESS를 눌러 중앙격막 파열 - 유통예측 : 활성화된 TTI의 색 변화 관찰

그림 18. 효소형 TTI 사용 단계에 따른 메뉴얼

② 인쇄형 시간-온도 이력지시계

(1) 사용시설/장치 및 관리지침 설계

■ 지침 설계를 위한 현장 방문 → 현장 flow chart 작성



그림 19. 인쇄형 TTI 적용 현장 flow chart (Case I)



그림 20. 인쇄형 TTI 사용을 위한 flow chart (TTI 제작, 배송, 보관 및 유통 단계 - Case I)

- ▶ 직접 현장을 방문하여 두 업체의 flow chart를 작성 완료하였다. 이 때 냉동육을 수입한 뒤 다시 소비자에게 판매하는 Case I(지원비엔피)와는 달리 Case II(보성키위유통영농조합법인)의 경우 TTI를 일종의 저온저장고에서의 키워숙성을 지시하기 위한 품질관리용으로 사용하므로 소비자에게 TTI가 부착된 상태로 제품이 전달되지 않아 Flow chart에서 소비자에게 판매단계를 제외하고 flow chart를 작성 완료하였다.

■ 현장 flow chart를 바탕으로 사용시설/장치 및 관리지침 설계

현장 Flow chart를 바탕으로 하여 인쇄형 TTI 사용시설/장치 및 관리지침을 설계하였다. : TTI를 사용하는 단계는 두 업체 모두 크게 1)운송 후 보관, 2)제품 활성화, 3) 부착 4) TTI 모니터링(품질평가), 5) 제품 폐기로 나뉜다. 이 때 추가적인 장비가 요구될지?, 인력이 요구될지? 추가적인 장치가 요구된다면 장치에 대한 GMP, 장치의 관리지침(조작)에 대한 SSOP를 설정해야한다.



그림 21. 인쇄형 TTI 적용 현장 flow chart (Case II)

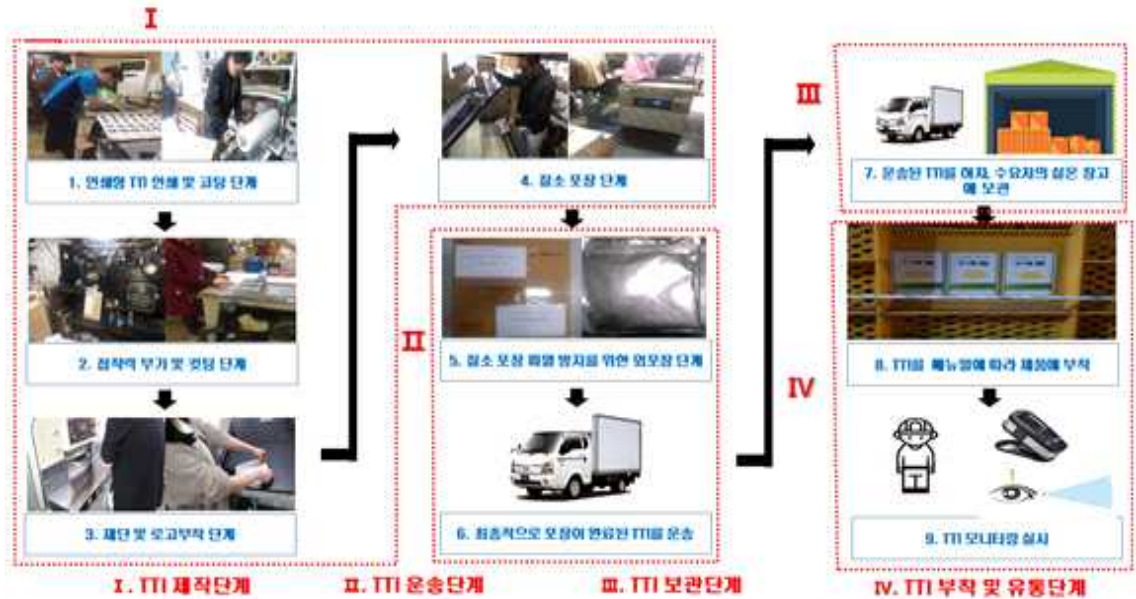


그림 22. 인쇄형 TTI 사용을 위한 flow chart (TTI 제작, 배송, 보관 및 유통 단계 - Case II)

▶ 운송 후, 보관

제품 구매 시, 소비자 입장에서 구매를 원하고자 할 때 기업에서 TTI를 적용하고자 하는 식품에 대해 인쇄형 TTI 제품 종류에 대한 advise 매뉴얼을 제공하고 이를 통해 주문 후 수요처까지의 제품의 운송이 진행될 것이다. 제품 운송 시에는 질소포장이 파열되지 않도록 외포장 시, 파열을 방지하기 위해 보완재가 충분히 추가되어야 한다. 운송 시 포장이 파열될 경우 활성화가 진행될 수 있다. 인쇄형 TTI의 경우 산소와 반응하여 활성화가 진행되므로 지시계가 질소 포장팩을 이용하여 질소 충전 포장되어 운송되므로 별도의 저온 보관 창고 없이 수요처에서 실온에서 보관할 수 있다.

▶ 제품 활성화

제품의 활성화는 질소 충전 포장된 팩을 개봉 시, 산소와 반응하여 활성화가 진행되므로 별도의 가압 혹은 온도 변화등의 활성화 방법이 별도로 필요하지 않다. 단 제품을 개봉하게 되면 활성화가 시작되므로 사용자는 소포장된 제품을 사용량을 명확히 하여 포장을 개봉, 활성화를 진행하여야 한다.

▶ 식품 포장에 부착

현재 식품 포장에 부착하는 것은 Case I, II 업체 모두 TTI 부착을 위한 라벨 자동 부착기가 필요할 정도의 대량으로 제품이 판매된 것이 아닌 몇천장 단위로 제품이 판매되고 업체에서 작업자가 직접 TTI를 부착하는 시스템이므로 부착 시에 추가적인 장치가 요구되지 않는다.

단, TTI를 부착시키는 작업은 현장온도가 상대적으로 고온(25도 이상)에서가 아닌 비교적 저온(15도 부근)을 유지하며 진행되어 TTI의 색변화를 최소화, 제품의 예측능에 영향을 끼치는 것을 최소화 할 수 있도록 한다.

작업자가 지시계를 부착 시, 주의사항으로는 접착력이 충분히 발휘될 수 있도록 Case I의 경우 지시계가 부착되는 위치의 식품포장의 습기를 제거한 뒤 부착하여야 하며 Case II의 경우 저온저장고에 장기간 부착되므로 부착되는 위치의 먼지 등을 제거 한 뒤 부착을 진행하여야 한다.

▶ TTI 모니터링(품질평가)

실제로 제작한 제품을 적용업체가 적용한 식품이 겪는 온도와 동일한 온도로 보관하며 자체적으로 품질평가를 동시에 진행하여야 한다. 평가는 현장 방문을 통한 flow chart를 기반으로 실제 온도조건을 파악 후 품질평가가 진행되어야 한다.

또한 실험실에서의 품질평가를 진행하면서 동시에 제품의 모니터링의 경우 현장에서 육안으로 대조하기 위해 Reference chart 혹은 Reference로 제공될 수 있도록 지시계의 end point 색이 함께 제공되어야 하며 적용업체를 지속적으로 방문하여 densitometer를 이용, 색 밀도 측정을 통한 구체적인 TTI의 색변화의 모니터링이 실시되어야한다.

▶ TTI 폐기 절차

TTI 폐기 절차에서는 TTI 제품 사용자의 측면, 그리고 TTI가 부착된 식품을 구매한 소비자의 측면 두 가지로 나눌 수 있다. 사용자가 처리해야하는 TTI는 사용 전, 변질된 TTI 제품일 것이고, 사용자는 식품 포장을 버릴 때 포장에 부착되어있는 TTI 제품일 것이다. 하지만 인쇄형 TTI의 경우 부피를 차지하거나 액상이 아니기 때문에 일반 폐기물과 동일하게 폐기 처리한다.

(2) 사용 매뉴얼 설계

그림 23의 인쇄형 TTI 사용 시, 구분되는 6가지의 사용 단계 개요도를 기반으로 하여 실제 제품명, 제품주의사항, 제조사, 보관방법, 유효기간, 대상식품, 사용방법, 문의번호 등을 포함한 소비자에게 직접적으로 제공될 수 있는 카탈로그 형태의 사용 매뉴얼을 제작함.



그림 23. 인쇄형 TTI 사용 단계 별, 매뉴얼 설계 개요도



그림 24. 인쇄형 TTI 사용 단계에 따른 매뉴얼

□ 시간-온도 이력지시계 생산 및 품질관리 시스템 구축

① 효소형 시간-온도 이력지시계

(1) 생산관리 지침 설계

1) 중점관리 요소 파악

제품 생산 공정의 흐름 및 각 공정별 중점관리요소 및 검사 항목을 한눈에 파악하기 위해 QC(Quality Control) 공정도를 기반으로 중점관리요소를 파악하여 그에 대한 세부적인 내용을 설정하였다. 중점관리요소에는 원료의 입고 및 보관, 원료의 배합, 제품 제작 및 포장, 보관의 총 4단계로 파악하였다.



그림 25. 효소형 TTI 생산 QC 공정도

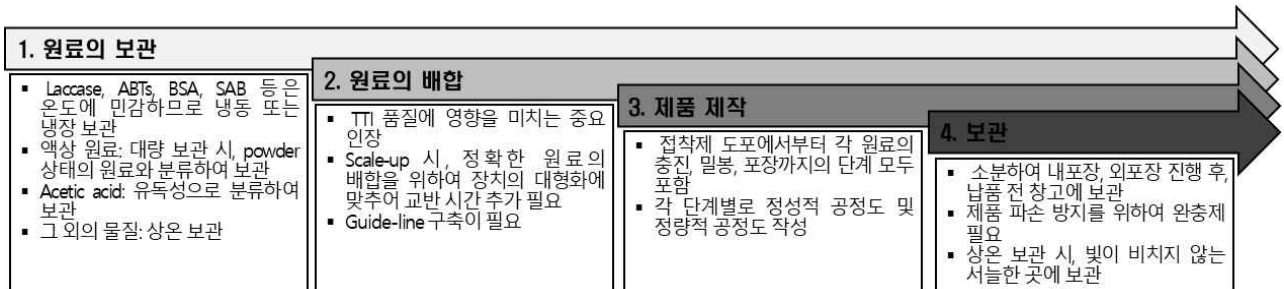


그림 26. 효소형 TTI 생산 중점관리요소

■ 중점관리 요소 1: 원료의 보관

첫 번째 중점관리 요소는 원료의 보관이다. 먼저 효소형 TTI의 용액 중 반응성을 나타내는데 가장 주요물질인 효소 laccase와 기질 ABTS의 경우 가루날림이나 화재의 위험성은 낮지만 온도에 민감하므로 이에 대하여 제대로 된 관리가 이루어지지 않는다면 TTI의 반응성에 영향을 주므로 품질에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다. 효소인 laccase의 경우 영하 18℃의 냉동보관이 요구되며, 기질 ABTS의 경우 냉장보관이 요구된다. 다른 원료 중 liquid 계열에 속하는 원료의 경우 액상 형태로 되어 있기 때문에 대량 보관 시 powder와 따로 분류해 보관할 필요가 있다. 그 중 BSA, sodium acetate buffer는 반드시 냉장 보관되어야 하며 polyethylene glycol, 증류수, 소포제는 상온에 보관가능하다. 또한 acetic acid는 유독성이 있으므로 다른 원료들과는 별도의 공간에서 보관되어야 한다.

■ 중점관리 요소 2: 원료의 배합

두 번째 중점관리 요소는 원료 배합과정이다. 대량생산 시 큰 batch를 이용하여 기질부와 효소부가 제작된다. 효소형 TTI의 반응물인 laccase와 ABTS의 경우 적은 양의 차이로도 반응이 매우 달라지기 때문에 정확한 양으로 재료가 배합되지 않는다면 효소형 TTI 품질에 영향을 미치게 된다. 따라서 원료의 배합 공정이 중점적으로 관리되어야 한다. 또한 큰 batch에서 혼합되므로 실험실

수준에서보다 양이 증가하므로 그에 따라 정확한 제품 제조를 위하여 교반시간이 증가된다. 정확한 교반을 위해 그에 비례하여 교반시간이 추가되어야 하며 이에 대한 개선사항을 고안하였다.

표 4. 효소형 TTI의 원료 및 보관성

재료	phase	보관	재료	phase	보관
laccase from <i>Trametes versicolor</i>	분말	냉동	Sodium acetate, anhydrous	분말	상온
ABTS	분말	냉장	Sodium tetraborate decahydrate	분말	상온
glycerol	액상	상온	2M sodium hydroxide solution	액상	상온
BSA	분말	냉장	Acetic acid solution	액상	상온

■ 중점관리 요소 3: 제품 제작

세 번째 중점관리요소는 제품의 제작단계이다. 제품의 제작은 필름에 양면 접착테이프 부착에서부터 효소 용액과 기질 용액의 주입, 열 실링까지의 단계를 모두 포함한다. 각 단계별로 정성적 공정도를 작성하였다.

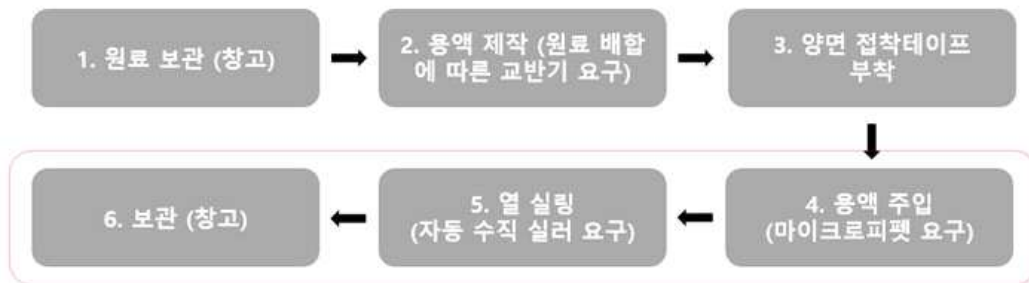


그림 27. 효소형 TTI 정성적 생산 공정도

- ▶ 정성도 공정도를 기반으로 하여 제품 제작 시 각 단계에서의 중점관리요소를 파악하였다.
 - 접착능 부가: 기존에는 양면테이프를 직접 수작업으로 부착하였으나 대량생산 시 양면테이프 판이 필름에 자동적으로 붙어 생산속도와 생산량을 확보할 수 있는 설비를 사용하여야 한다.
 - 용액 주입: 대량생산 할 경우 제작된 기질부와 효소부를 제작하여 일정한 용액의 용량을 정확하게 제품 파우치 내 적절한 각각의 위치에 신속하게 주입하여야 한다. 따라서 제품의 균일한 품질 확보와 생산속도 향상을 위해 한 번 주입 시 대량으로 주입할 수 있는 대용량 마이크로피펫을 사용하여야 한다.
 - 열 실링: 기존의 수직 형태의 열 실링기는 수동으로 실링이 진행되므로 실링 시 일정하게 실링이 진행되지 않고, 실링 압력이 순간적으로 가해지고 한 번 실링 할 때 실링 가능한 개수가 제한되어 있다. 이로 인하여 충전 용액이 새는 현상이 발생하며 실링 시간이 길기 때문에 품질의 균일성 확보에 어려움이 있다. 이를 위하여 자동 수직 실러를 사용하여야 한다. 실링 시 일정하고 설정된 만큼의 압력이 가해지므로 안정적으로 실링되어 충전 용액의 누출을 방지하고 연속적으로 실링이 가능하여 실링 시간을 단축시켜 생산량을 증가시킬 수 있다.

■ 중점관리 요소 4: 보관

네 번째 중점관리요소는 제품의 보관단계이다. 내포장 완료된 제품은 외포장을 진행한 뒤 납품 전 창고에 보관되어야 한다. 이 때 창고는 생산수량을 확보할 수 있는 충분한 크기의 창고여야 한다. 이 때 제품이 파손되지 않도록 충격을 최소화하기 위하여 제품 이동 시에 주의를 기울여야하며 품질 유지를 위하여 냉장·냉동 보관이 요구된다. 상온 보관하더라도 빛이 비치지 않는 서늘한 곳에서 보관되어야 한다.

2) 생산관리 감사

효소형 TTI 지시계의 생산관리 지침에는 생산자의 생산공정 감사 항목이 포함되어야 한다. 생산공정 감사항목은 크게 3가지로 구분된다.

1. 용액 제작 감사

- 정해진 원료 배합비율로 효소 용액 및 기질 용액이 제작되었는지 감사

2. 용액 주입 감사

- 효소 용액 및 기질 용액이 정해진 양만큼 TTI 제작용 파우치에 주입되었는지에 대한 감사

3. 열 실링 감사

- 실링 과정 중 용액의 누출 및 기포 생성 유무에 대한 감사
- 과도한 열에 의한 TTI제작용 파우치 손상 여부 감사

그림 28. 효소형 TTI 생산관리 감사

■ 용액 제작 감사

첫 번째 감사는 용액 제작 공정이다. 효소형 TTI의 색 변화는 효소 laccase와 기질 ABTS의 양에 따라 그 반응성이 달라지므로 이 두 가지 원료로 인하여 제품 품질에 큰 영향을 끼칠 수 있다. 적은 양의 차이로도 반응성이 달라지므로 이로 인하여 제품으로서의 가치가 떨어질 수 있다. 대량생산의 경우 비교적 많은 양의 시약을 사용하므로 시약을 칭량할 때 생산자의 감사가 요구된다. 또한 둘 다 가루 형태이기 때문에 용액에 균일하게 분포될 수 있도록 교반해주는 것이 매우 중요하다. 그러므로 정해진 배합으로 효소 용액과 기질 용액이 제작 되는지, 제작된 용액이 충분히 균질하게 제작되는지에 대한 생산자의 감사가 요구된다.

■ 용액 주입 감사

두 번째 감사는 용액 주입 공정이다. 제품의 균일성을 확보하기 위하여 제작된 효소 용액과 기질 용액은 정해진 양만큼 효소형 TTI 파우치에 정확하게 주입되어야 한다. 효소와 기질의 양과 같이 효소 용액과 기질 용액의 양이 달라지면 반응성에 영향을 미쳐 제품의 균일성을 잃고, 제품이 올바르게 작동하지 못하게 되므로 제품으로서의 가치를 떨어뜨린다. 그러므로 효소 용액과 기질 용액이 정해진 양만큼 효소형 TTI 파우치에 정확하게 주입되는지에 대한 생산자의 감사가 요구된다.

■ 포장에 대한 관리

세 번째 공정은 열 실링 공정이다. 열 실링의 경우 앞서 주입된 효소 용액과 기질 용액이 새지 않아야 하며, 균일한 색 반응을 초래하기 위하여 기포가 최대한 생성되지 않게 실링하는 것이 중요하다. 열 실링 공정이 제대로 이루어지지 않을 경우 제품의 반응이 진행되지 않거나 반응성이 달라질 수 있으며 제품의 완성도를 떨어뜨린다. 제품을 거래처에 납품 시 제품의 성능과 완성도가 모두 중요하기 때문에 이를 결정짓는 열 실링 공정에 대한 감사가 매우 중요하다. 용액 주입 후 열 실링하는 과정에서 압력이 일정하게 가해지는지 실링 온도는 적절한지, 실링 후 용액이 새지 않으며 기포가 형성되지 않았는지에 대한 생산자의 감사가 요구된다.

3) 생산관리 문서

The document '생산관리 프로세스' (Production Management Process) is a comprehensive manual for the production of enzyme-type TTI. It is organized as follows:

- Title Page:** Document number CP-7500, revision 0, dated 2007.05.04.
- Table of Contents:** Lists sections such as '생산관리 프로세스 개요' (Overview), '생산관리 기본 프로세스' (Basic Process), and '생산관리 세부 프로세스' (Detailed Process).
- 1. 목적 범위 (Purpose and Scope):** Defines the process for producing TTI from enzyme and substrate solutions.
- 2. 목적 (Objective):** Aims to ensure consistent product quality through standardized procedures.
- 3. 용어 및 약어 (Terms and Abbreviations):** Lists key terms like '효소' (enzyme) and '기질' (substrate).
- 4. 생산관리 프로세스 개요 (Production Management Process Overview):** A high-level flowchart showing the main stages: 용액 제조 (Solution Preparation), 용액 주입 (Solution Injection), 열 실링 (Heat Sealing), and 품질 검사 (Quality Inspection).
- 5. 생산관리 기본 프로세스 (Production Management Basic Process):** A detailed flowchart for the core production steps.
- 6. 생산관리 세부 프로세스 (Production Management Detailed Process):** A series of tables and text blocks providing step-by-step instructions for each part of the process, including material weighing, mixing, and packaging.

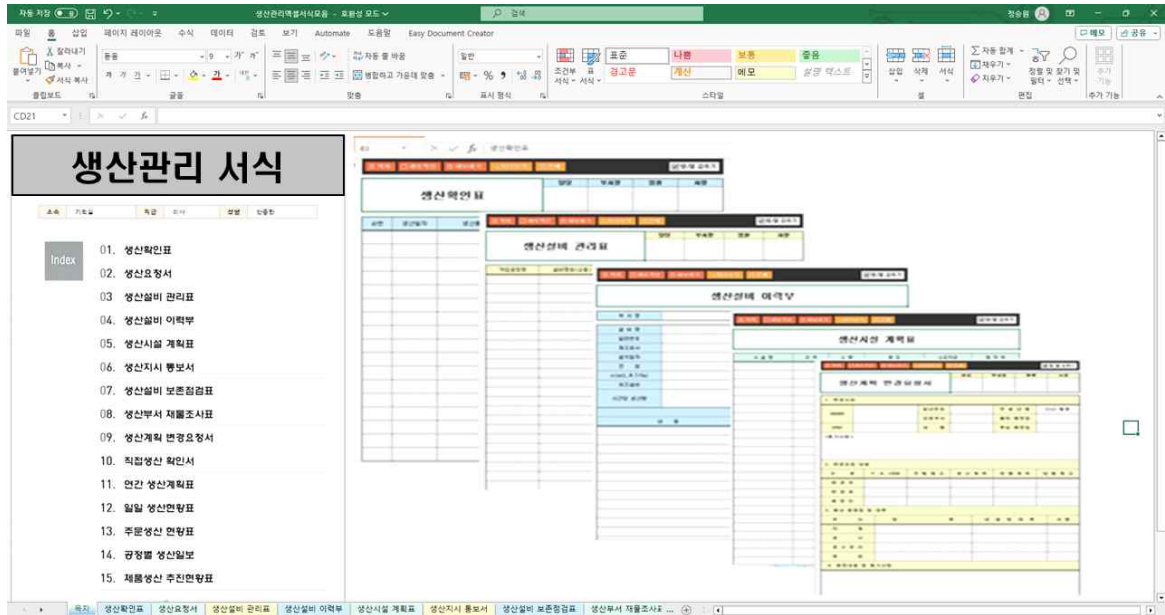


그림 29. 생산 관리 지침 문서

생산관리 지침에는 생산자의 생산관리 문서를 작성하는 항목이 포함되어야 한다. 효소형 TTI의 PSM(Product-Specific manufacturing procedure) 문서는 해당 규격에 적합한 제품을 경제적으로 생산하고 불량 요인을 사전에 예방하기 위해 지정된 제품의 생산 준비, 제품 생산, 제품 출하까지의 제반 업무 및 관리 절차를 포함한 내용을 담아야 한다. 현장 작업자는 생산 관리자의 ‘작업지시서’를 받아 ‘작업표준서’에 따라 작업을 진행한다. 작업 지시서에는 앞서 설계한 중점관리요소와 생산공정 감사 지침을 기반으로 하여 전반적인 공정에 대하여 생산관리 문서를 작성하여야 한다. 인쇄형 TTI 지시계의 경우 인쇄 공정, 코팅 공정, 포장 공정을 보다 자세하게 작성한다.

(2) 품질관리 지침 설계

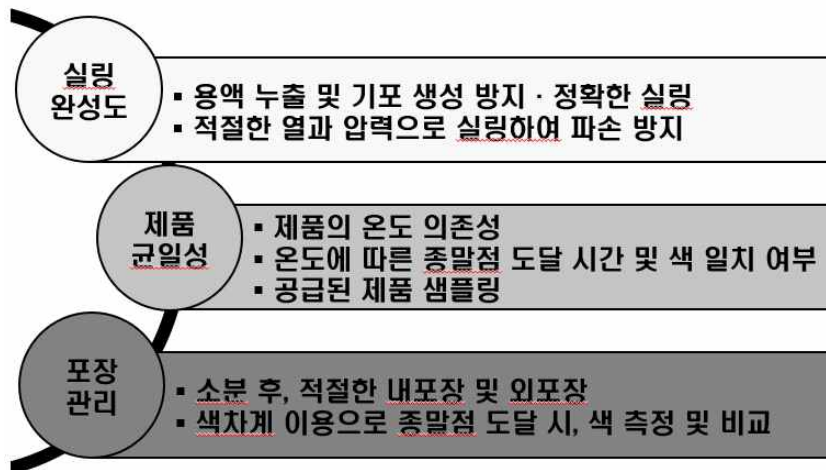


그림 30. 효소형 TTI 품질관리 지침 설계

■ 열 실링 공정에서의 완성도

첫 번째는 열 실링 공정에서 실링 완성도를 관리해야 한다. 온전한 실링의 여부에 따라 제품의 반응성에 영향을 주므로 실링 시 용액이 새지는 않는지, 기포가 과다 생성되지는 않는지, 실링 line에 맞춰 깔끔하게 실링이 되었는지, 외부 충격에 의해 실링 부분이 파손되지 않을 정도로 적당한 열과 압력이 가해졌는지에 대한 품질 관리가 이루어져야 한다.

■ 생산 후, 제품 균일성

두 번째는 효소형 TTI의 제품 균일성을 확인해야 한다. 우선 생산이 완료된 제품의 제품으로서의 가치 판별 및 반응 여부를 확인하기 위하여 온도 의존성을 주기적으로 확인해야 한다. 생산된 효소형 TTI를 일정기간 보관 후 활성화시켜 제품에 부착했을 때 온도에 따라 end-point 도달시간이 처음 제조하였을 때와 동일한지, 모든 제품의 색 변화가 동일하게 이루어지는지에 대한 품질 균일성 여부를 주기적으로 확인해야 한다. 동시에 공급된 제품을 샘플링하여 품질평가를 진행해야 한다.

■ 포장에 대한 관리

마지막으로 포장에 대한 관리가 이루어져야 한다. 보관을 위해 소분하여 내포장 후 외포장 했을 때 외부 충격을 견딜 수 있게 포장이 제대로 이루어지지 않는다면 내부에 있는 효소형 TTI가 외부 충격으로 인해 중앙 격막이 파열되면서 활성화되어 반응이 시작된다. 그러므로 이에 대한 관리가 철저히 이루어져야 한다. 또한 색차계를 이용하여 end-point 도달 시간에서의 색을 측정하여야 하며, 이를 Hunter의 L값, a값, b값을 측정을 통해 비교한다.

표 5. 효소형 TTI 품질 관리

품질 주요 변수	변수값의 기준	기준값을 벗어날 때 조치 사항
실링 완성도	효소부, 기질부 용액 누출	- 용액 주입 시 피펫의 정확한 용량 측정 확인 - 열실링기의 온도 및 압력 확인 - 접착 line에 맞게 실링 여부 확인
	필름 내 기포 생성 여부	- 용액 주입 시 피펫의 정확한 용량 측정 확인 - 열실링기의 온도 및 압력 확인 - 접착 line에 맞게 실링 여부 확인
	접착 line에 알맞은 실링 여부	- 열실링기의 온도 및 압력 확인 - 필름의 정확한 인쇄 여부 확인
제품균일성	시간에 따른 TTI 색 변화가 레퍼런스와 다를 경우	- 용액 제조 시 buffer pH 측정 - 효소, 기질 등의 원료 배합비 확인 - 충분한 교반 시간 확보 - 분광광도계를 이용한 효소부의 activity 측정 - 무작위 샘플을 취해 kinetics와 온도의존성 확인
제품포장	시간에 따른 TTI 색 변화가 레퍼런스와 다를 경우	- 제품 파우치 중앙 격막 파손 여부 확인 - 충분한 양의 효소부 및 기질부 충전 여부 확인 - 무작위 샘플을 취해 kinetics와 온도의존성 확인

2 인쇄형 시간-온도 이력지시계

(1) 생산관리 지침 설계

1) 중점관리 요소 파악

제품 생산 공정의 흐름 및 각 공정별 중점관리요소 및 검사 항목을 한눈에 파악하기 위해 QC 공정도를 기반으로 중점관리요소를 파악하여 그에 대한 세부적인 내용을 설정하였다. 중점관리요소에는 원료의 입고 및 보관, 원료의 배합, 제품 제작 및 포장, 보관의 총 4단계로 파악하였다.

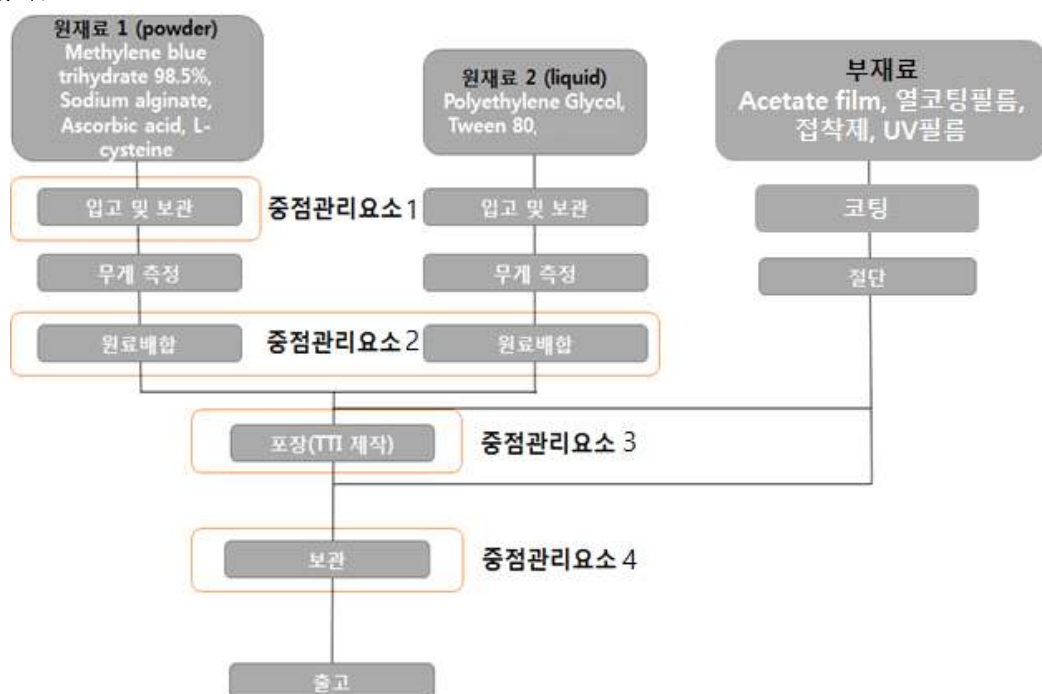


그림 31. 인쇄형 TTI 생산 QC 공정도

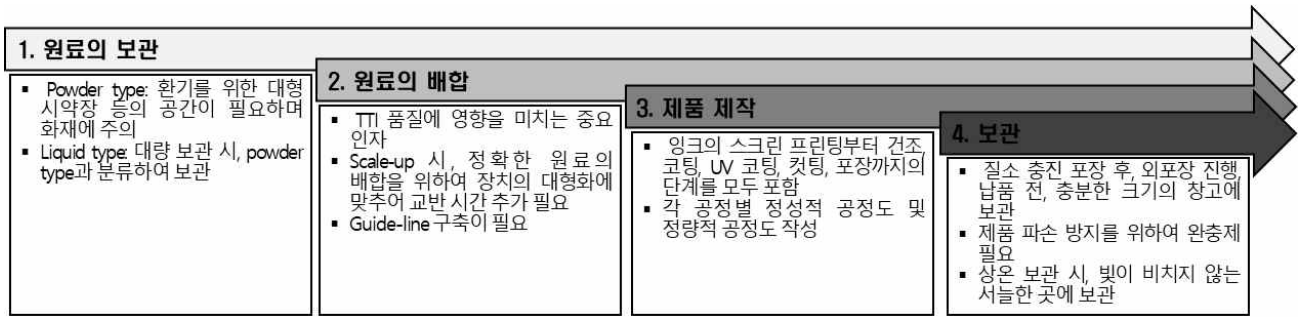


그림 32. 인쇄형 TTI 생산 중점관리요소

■ 중점관리 요소 1: 원료의 보관

인쇄형 TTI 제품을 제조할 시에 가루형태 원료와 액상 원료가 사용된다. 잉크 제조에 사용되는 methylene blue, ascorbic acid, L-cysteine, sodium alginate 등의 powder는 날림성이 있는 가루형태이기 때문에 수분에 민감하며 대량보관에 어려움이 있다. 그러므로 환기와 통풍이 잘 이루어지는 대형 시약장의 공간이 필요하며 화재에 주의해야한다. 그러나 가루 형태의 원료는 온도에 대한 영향을 비교적 적게 받으므로 상온에서 보관이 충분히 가능하므로 대형 시약장에 온도 조절 장치 등이 추가적으로 설치되지 않아도 된다. 두 번째 원재료인 liquid 계열에 속하는 tween80, polyethylene glycol, glycerol 원료의 경우 액상 형태로 되어 있기 때문에 대량 보관 시 powder과 따로 분류해 보관할 필요가 있다.

■ 중점관리 요소 2: 원료의 배합

두 번째 중점관리 요소는 원료 배합과정이다. 원료 배합은 잉크의 점도 및 색을 형성하는 1단계, 향산화 물질을 첨가하는 2단계, 마지막으로 잉크의 부착성을 조절해주는 3단계로 나누어진다. 각 단계에서 정확한 양으로 각각의 재료가 배합되지 않는다면 인쇄형 TTI 품질에 영향을 미치므로 중점적으로 관리해야한다. 원료 배합 1단계에서는 점도를 증진시키는 sodium alginate 시료가 뭉치지 않고 완전히 용해되기 위하여 정확한 양의 시료 사용과 알맞은 용해온도를 지켜야한다. 원료 배합 2단계에서는 반응에서 가장 중요한 향산화제가 첨가되므로 정확한 인쇄형 TTI 제품의 반응을 위하여 각 기간에 비례하는 정확한 양의 ascorbic acid를 칭량 및 첨가해야한다. 또한 이를 잘 용해하기 위하여 알맞은 기기를 사용해야한다. 원료 배합 3단계에서는 잉크가 정착부 인쇄용지에 알맞게 부착되어 건조되었을 때 적절한 반응을 나타내기 위하여 정확한 양의 PEG와 tween80 시료를 칭량 및 첨가하여야 한다. 정확한 교반을 위해 그에 비례하여 교반시간이 추가되어야 하며 이에 대한 개선사항을 고안하였다.

표 6. 인쇄형 TTI의 원료 및 보관성

재료	phase	보관	재료	phase	보관
Methylene blue trihydrate , 98.5%	분말	상온	Glycerol	액상	상온
Sodium Alginate	분말	상온	Tween 80	액상	상온
Ascorbic acid 99.5%	분말	상온	Polyethylene Glycol Mn 300	액상	상온
L-Cysteine, 99%	분말	상온			

■ 중점관리 요소 3: 제품 제작

세 번째 중점관리요소는 제품의 제작단계이다. 제품의 제작은 잉크의 스크린프린팅부터 건조, 코팅, UV코팅, 커팅, 포장까지의 단계를 모두 포함한다. 각 단계별로 정성적 공정도를 작성하였다.

- ▶ 정성도 공정도를 기반으로 하여 제품 제작 시 각 단계에서의 중점관리요소를 파악하였다.
 - 스크린 프린팅: 대량생산 시 스크린 프린팅 할 경우 제품의 균일성을 위하여 전자동 스크린 인쇄기를 사용한다. 전자동 스크린 인쇄기를 사용할 때 각 단계별 사용법에 알맞게 진행하여야 하며 인쇄기에서 중요한 부분인 스크래퍼와 스퀴지를 제판에 알맞게 맞추고 target을 잡기 위한 기준점을 정확하게 맞추어야 인쇄가 정확하게 되므로 제품의 균일성을 확보할 수 있다.

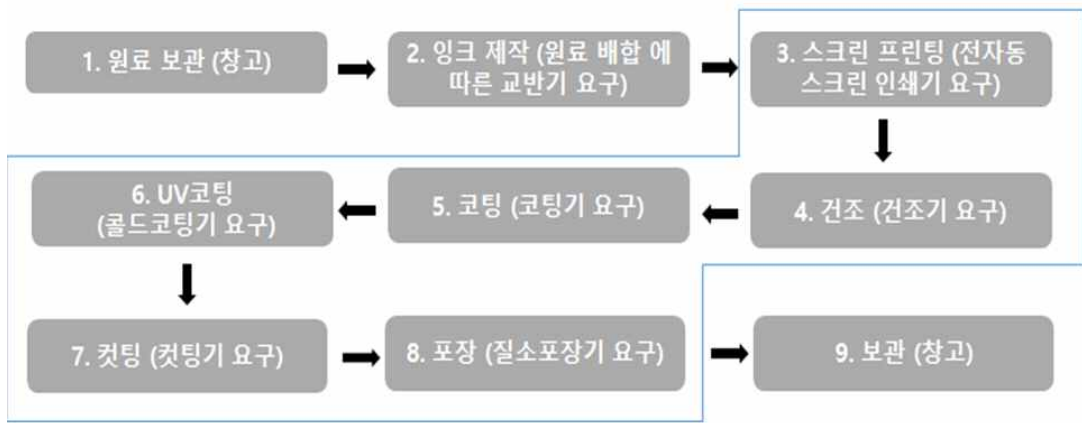


그림 33. 인쇄형 TTI 정성적 생산 공정도

- 건조: 자연송풍을 이용하여 건조할 경우 대량생산 시 공정상 제품마다 수분활성도가 달라져 균일한 건조정도를 유지하기에 어려움이 있다. 그에 따라 수분 불균일로 인하여 내부에 기포를 발생시킬 수 있고 제품의 품질에 차이를 발생시킬 수 있으므로 컨베이어가 형태의 건조기를 사용하여 인쇄형 TTI 제품마다 일정한 시간동안 일정한 풍량 및 풍속으로 건조될 수 있도록 하여야한다.
- 코팅: 인쇄형 TTI 코팅 시 커버부가 물질부와 접착부에 완전히 밀착되어야 제품의 균일성 및 정확한 반응성을 확보할 수 있다. 열코팅필름을 커버부로 하여 TTI를 생산할 때 단위면적 당 충분한 열과 시간이 요구된다. 따라서 커버부를 코팅할 때에 필름을 코팅하는데에 필요한 정확한 온도와 시간으로 열코팅을 진행하여야 한다.
- UV코팅: 자외선으로부터 제품을 보호하여 제품의 품질 보호 및 향상을 위하여 UV 필름을 이용한 콜드코팅이 진행된다. 이 때 UV코팅의 경우 열을 사용하지 않으며 잉크와 필름이 직접적으로 맞닿는 공정이 아니므로 제품에 손상을 주지 않으나 생산 속도 확보를 위해서는 마찬가지로 1대 이상의 콜드필름 코팅기를 필요로 한다.
- 커팅: 2차 코팅이 진행된 후 인쇄형 TTI 제품을 스티커 형태로 개별분리하기 위하여 커팅작업이 실시된다. 대량생산 시 커팅은 여러 가지 유형의 커팅기가 있으나 대량생산하여 공급량이 수십만장 단위로 증가할 경우 그에 맞춘 성능을 가진 설비의 구축이 필요하며, 커팅 시 개별분리된 상품의 불량품의 제조 여부를 확인하여야 한다.
- 포장: 포장 시 인쇄형 TTI 제품의 반응이 일어나지 않고 안정적으로 장기간 보관하기 위하여 질소포장을 이용하여 최종적으로 제작된 제품을 포장한다. 포장지 내부에 제작된 제품을 넣고 질소가스를 충전한 후 열실링을 이용하여 포장한다. 이 때 포장지의 열실링이 제대로 이루어지지 않을 경우 충전재인 질소 누출 및 공기 유입으로 인하여 제품이 공기 중에 노출되므로 반응이 진행될 수 있으며 품질 확보가 불확실해지는 영향이 있다. 따라서 대량생산 시 완벽한 포장 진행을 위한 질소포장설비를 사용하는 것이 중요하다. 인쇄형 TTI의 포장지로 어떤 것을 쓰느냐에 따른 포장기기의 열접착부의 온도가 관리되어야 일정하게 관리되어야 한다.

■ **중점관리 요소 4: 보관**

네 번째 중점관리요소는 제품의 보관단계이다. 질소포장까지 완료되고 외부 노출이 차단된 1차 포장 후의 제품은 외포장을 진행한 뒤 납품 전 창고에 보관되어야 한다. 이 때 창고는 생산수량을 확보할 수 있는 충분한 크기의 창고여야 한다. 이 때 제품이 파손되지 않도록 충격을 최소화하기 위하여 제품 이동 시에 주의를 기울여야하며 비교적 저온의 냉동 보관이 요구된다. 제품을 실온보관하더라도 빛이 비치지 않는 서늘한 곳에서 보관되어야 한다.

2) 생산관리 감사

인쇄형 TTI 지시계의 생산관리 지침에는 생산자의 생산공정 감사 항목이 포함되어야 한다. 생산공정 감사항목은 크게 3가지로 구분된다.

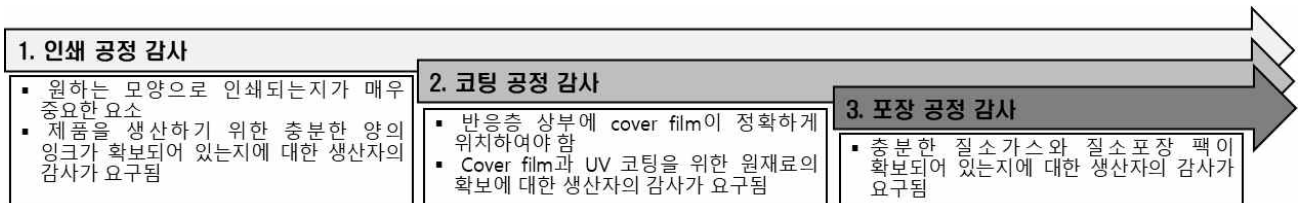


그림 34. 인쇄형 TTI 생산관리 감사

■ 인쇄 공정 감사

첫 번째 감사는 인쇄 공정이다. 인쇄형 TTI에 사용되는 잉크는 실크스크린 프린트용 잉크이기 때문에 점도를 가지고 있으며 이를 전자동 스크린 인쇄기에서 인쇄 시 스쿠지와 스크래퍼가 제판과 수평을 이루지 않는다면 원하는 모양대로 인쇄되지 않으며 일정한 양의 잉크가 인쇄되지 않는다. 따라서 일정한 양과 모양으로 인쇄가 잘 되는지에 대한 생산자의 감사가 요구된다. 또한 전자동 스크린 인쇄기 사용 시 제품을 대량생산하기 위한 충분한 양의 잉크의 확보가 중요하며 이에 대한 생산자의 감사가 요구된다.

■ 코팅 공정 감사

두 번째 감사는 코팅 공정이다. 코팅 공정은 인쇄부의 상부에 커버부를 형성하는 것으로 제품 품질 반응성에 큰 영향을 미치는 공정이므로 중요한 공정이다. 커버부가 제대로 형성되지 않을 시에 제품이 공기 중 노출 혹은 수분 유입 등이 일어날 수 있으며 산소투과도 등의 차이가 발생하여 제품의 색 변화 및 반응에 큰 영향을 줄 수 있다. 따라서 코팅 공정 진행 시 생산자의 지속적인 감사가 요구되며, 1차 커버부와 2차 UV 코팅을 위한 원재료의 확보에 대한 생산자의 감사가 요구된다.

■ 포장 공정 감사

세 번째 감사는 포장 공정이다. 포장공정의 경우 인쇄형 TTI의 특성상 공기 중에 노출되면 산소와 반응하여 색 변화반응이 진행된다. 따라서 최종적으로 생산된 제품이 제대로 포장되지 않았을 때 보관 및 운송 중 반응이 일어나 제품으로서의 가치가 떨어진다. 이를 방지하기 위하여 충분한 질소가스가 확보되어 있는지, 충분한 질소포장팩의 개수가 확보되어 있는지에 대한 생산자의 감사가 요구된다.

3) 생산관리 문서

생산관리 지침에는 생산자의 생산관리 문서를 작성하는 항목이 포함되어야 한다. 인쇄형 TTI의 PSM(Product-Specific manufacturing procedure) 문서는 해당 규격에 적합한 제품을 경제적으로 생산하고 불량 요인을 사전에 예방하기 위해 지정된 제품의 생산 준비, 제품 생산, 제품 출하까지의 제반 업무 및 관리 절차를 포함한 내용을 담아야 한다. 현장 작업자는 생산 관리자의 '작업지시서'를 받아 '작업표준서'에 따라 작업을 진행한다. 작업 지시서에는 앞서 설계한 중점관리요소와 생산공정 감사 지침을 기반으로 하여 전반적인 공정에 대하여 생산관리 문서를 작성하여야 한다. 인쇄형 TTI 지시계의 경우 인쇄 공정, 코팅 공정, 포장 공정을 보다 자세하게 작성한다.

- ▶ 문서 양식은 상기의 효소형 TTI와 동일함

(2) 품질관리 지침 설계

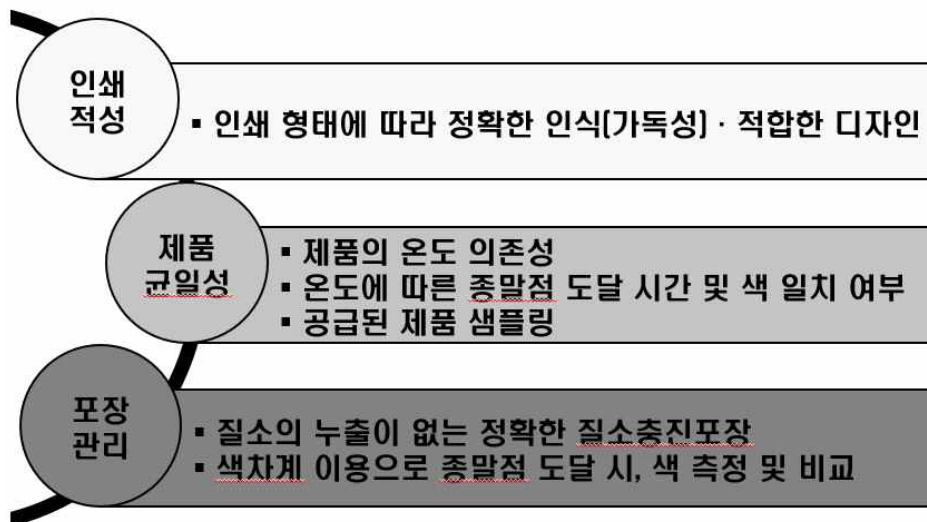


그림 30. 효소형 TTI 품질관리 지침 설계

■ 인쇄적성

첫 번째는 잉크 제조 과정에서 인쇄지에 대한 인쇄성의 품질을 관리해야 한다. 인쇄형 TTI의 경우 인쇄의 유효여부로 제품의 가치의 유무를 판단할 수 있다. 인쇄 공정에서 제품이 일정한 양과 모양으로 인쇄되었는지를 평가해야 한다. 인쇄되는 모양에 따라 평가되는 품질이 다르다. QR코드 모양으로 인쇄될 경우 모든 QR 코드가 제대로 인쇄되었는지, 제대로 인쇄되었다면 제대로 인식되는지를 평가하여야 한다. 글자의 모양으로 인쇄될 경우 글자의 모양대로 인쇄되었는지, 글자가

명확하고 가독성이 충분한지를 평가하여야 한다. 그 외에 도형을 인쇄할 경우 원하는 형태의 디자인대로 정확하게 도형이 인쇄되었는지에 대해서 품질관리가 이루어져야 한다. 또한 완제품의 기포 생성 여부와 코팅 후 필름의 접착능을 육안으로 평가하여야 한다.

■ **생산 후, 제품 균일성**

두 번째는 인쇄형 TTI의 제품 균일성을 확인하여야 한다. 우선적으로 생산이 완료된 제품의 제품으로서의 가치 판별 및 반응 여부를 확인하기 위하여 온도 의존성을 주기적으로 확인하여야 한다. 인쇄형 TTI가 생산된 뒤 일정기간 보관 후 제품의 변질 여부를 판단하기 위하여 제품을 개봉하여 부착했을 때 온도에 따라 end-point 도달시간이 처음 제조하였을 때와 동일한 지를 확인하여야 한다. 또한 색깔이 다 동일하게 변하는지에 대한 품질 균일성 여부가 주기적으로 확인되어야 하며 공급된 제품을 샘플링하여 품질평가가 진행되어야 한다.

■ **포장에 대한 관리**

마지막으로 포장에 대한 관리이다. 보관을 하기 위해 질소진공포장을 실시하였을 때 포장이 제대로 이루어지지 않는다면 내부에 있는 모든 인쇄형 TTI가 공기에 노출되어 산소와 반응하므로 제품으로서의 가치가 떨어져 사용할 수 없게 된다. 따라서 이에 대해 관리가 이루어져야 할 것이다. Portable densitometer를 이용하여 end-point 도달 시간에서의 색을 측정하여야 하며, 이를 Hunter의 L값, a값, b값을 측정을 통해 비교한다.

표 7. 인쇄형 TTI 품질 관리

품질 주요 변수	변수값의 기준	기준값을 벗어날 때 조치 사항
인쇄성	인쇄 모양의 가독성	- 향산화제 배합비 확인 - 원료의 충분한 교반 시간 확보 - 인쇄 후 충분한 시간동안 건조 - 전자동 스크린 프린터 스퀴지 및 제판 등의 설비 확인
	완제품의 기포 생성 여부	- 필름과 열코팅기의 정확한 장착 여부 확인 - 160℃ 이상의 고온에서 코팅 진행 여부 확인
	완제품의 필름 접착능	- 필름과 열코팅기의 정확한 장착 여부 확인 - 코팅기의 온도 확인
제품균일성	시간에 따른 TTI 색 변화가 레퍼런스와 다를 경우	- 향산화제 배합비 확인 - 원료의 충분한 교반 시간 확보 - 인쇄 후 충분한 시간동안 건조 - 무작위 샘플을 취해 kinetics와 온도의존성 확인
제품포장	완제품의 충분한 질소 포장 여부	- 질소 가스통의 충전량 확인 - 가스 주입 압력 확인 - 실링기 온도 확인
	시간에 따른 TTI 색 변화가 레퍼런스와 다를 경우	- 무작위 샘플을 취해 kinetics와 온도의존성 확인

▣ 1 협동 : 농·축산물 포장용 지시계의 생산시스템 구축 및 상용화

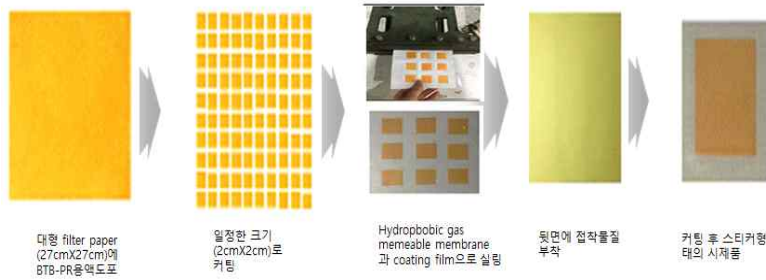
1단계 1차년도 (2021.04.04. ~ 2021.12.31.)

□ 농·축산물 포장용 지시계 시제품 제작

연구내용 요약

지시계 제품 구성부분에 따라 제작한 공정 설계도에 필요한 기기·장비를 구축하여 공정 설계도에 따른 제품의 기준 규격 및 공정 설계의 표준화 등 제조 시스템을 구축하고 시제품 생산을 위한 제품생산 하드웨어, 소프트웨어 및 매뉴얼도 구축하였다. 신선도 가스지시계 및 시간-온도 이력지시계 시제품 제조시스템으로부터 안정적인 시제품을 생산하였다.

① 신선도 가스 지시계



■ 시제품 생산을 위한 제조 시스템 구축

- 원료 보관 ⇨ 혼합 ⇨ spray ⇨ 건조 ⇨ cutting ⇨ 포장 순으로 제조 시스템 구축
- 신선도 가스 지시계 제품 생산을 위한 기기 설비 및 생산 매뉴얼 구축
- 시설 및 장치 구축: 생산방식 개요도 제작 및 대량 생산 설비 구축

② 시간-온도 이력지시계



[인쇄형 및 효소형 TTI 시제품 모식도]

■ 시제품 생산을 위한 제조 시스템 구축

- 원료 보관 ⇨ 혼합 ⇨ 인쇄 또는 주입 ⇨ 포장 순으로 TTI 제조 시스템 구축
- TTI 제품 생산을 위한 기기 설비 및 생산 매뉴얼 구축
- 시설 및 장치 구축: 생산방식 개요도 제작 및 대량 생산 설비 구축

① 신선도 가스 지시계 시제품 제작

■ 시제품 생산을 위한 제조 시스템 구축

동국대학교 측과 함께 신선도 가스지시계 시제품 생산을 공동으로 진행하였다. 크게 2가지 공정으로 나누어 시제품을 제작하였다. 첫째, 일정한 비율로 제작된 시약을 filter paper에 도포 및 건조 공정을 거쳤다. 둘째, 일정한 크기로 커팅을 진행 후 열코팅 및 접착능 부여 순으로 공정을 진행하였다. 해당 공정 사진은 아래와 같다.



그림 1. 신선도 휘발성 염기질소(VBN) 가스지시계 제품 설계도

① 신선도 가스 지시계 시약 제조, 도포 및 건조

Sonicator와 Shaker를 이용하여 신선도 가스지시계 제작에 필요한 시약을 제조하였다. 이후 Air compressor가 연결된 Siphon Feed Spray Gun Silver Nozzle을 이용하여 대형 filter paper에 도포하였다. 그 후 상온에서 30분간 건조공정을 거쳤다.



- ▶ 시약 성분: BTB-PR(Bromothymol blue-Phenol red), 분주량 : 32.00 μ l
- ▶ 가스 지시계 소재: ADVANTEC filter paper No. 2, PTFE(polytetrafluoroethylene) membrane filter, Laminating pouch film(PET)
- ▶ 규격((가로*세로/단위mm) : 지시계 20.00*20.00, 지시계(포장용지 포함) 28.00*28.00

② 신선도 가스 지시계 코팅 접착부 부착 및 커팅 공정

시약이 도포된 filter paper가 건조되면 상부에 coating film을 하부에는 gas permeable membrane을 높은 뒤 열접착기를 이용하여 열코팅하였다. 코팅이 완료된 제품에 접착력 부여를 위해 양면 접착테이프를 부착하고 cutting line에 맞춰 cutting한 뒤 스티커 형태로 제작하였다.

② 시간-온도 이력지시계 시제품 제작

■ 시제품 생산을 위한 제조 시스템 구축

동국대학교 측과 함께 인쇄형 TTI 지시계와 효소형 TTI 지시계의 시제품 생산을 공동으로 진행하였다. 우선적으로 시제품을 제조하는데 필요한 각 재료의 규격 및 보관 방법을 설립하였다. 인쇄형 TTI 지시계의 경우 접착부, 커버부, 물질부로 나누어 필요한 재료의 규격 및 보관방법 설립 및 각각의 설계도를 제작하였으며, 효소형 TTI 지시계의 경우 접착부, 커버부, 물질부, 배경으로 나누어 필요한 재료의 규격 및 보관방법을 설립하였다. 또한 TTI 시제품의 제조공정을 구축하였다. 인쇄형 TTI 지시계의 경우 원료보관, 혼합, 인쇄 및 포장의 3단계로 구축하였고, 효소형 TTI 지시계의 경우 원료 보관, 배합 및 포장, 접착능의 3단계로 구축하였다. 해당 공정의 그림은 다음과 같다.

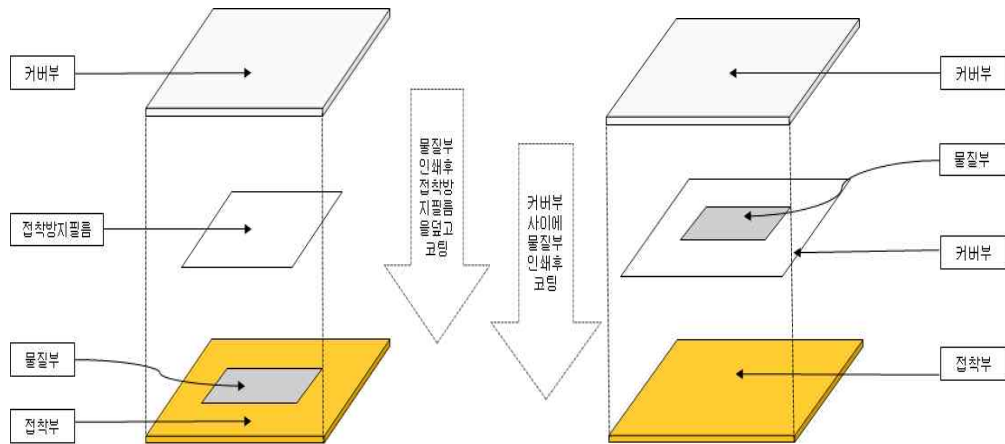


그림 1. 접착필름형 인쇄형 TTI 지시계 제품 설계도 그림 2. 열코팅형 인쇄형 TTI 제품 설계도

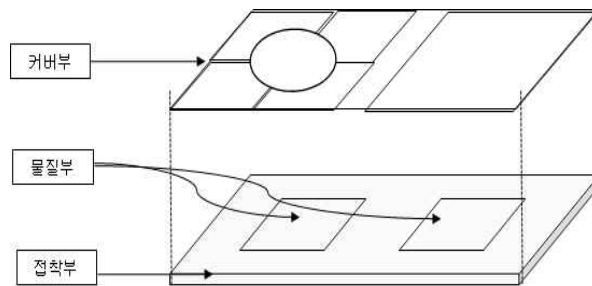
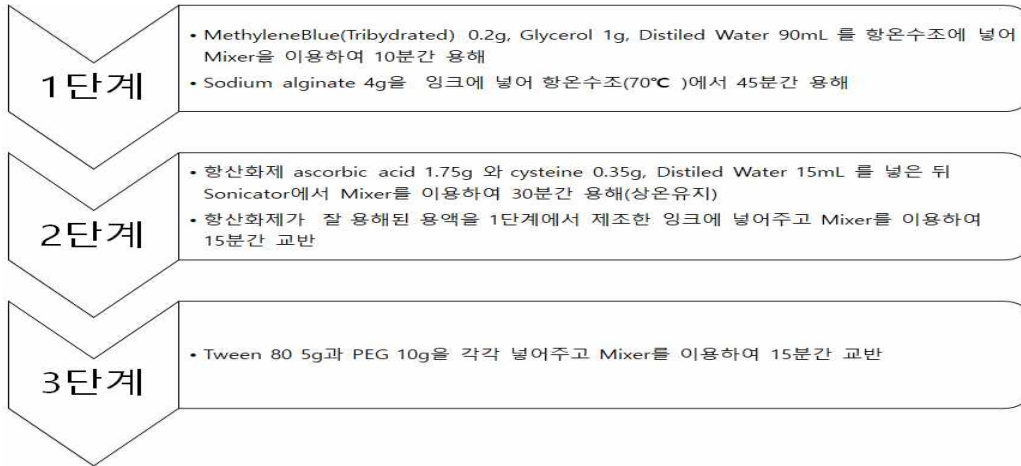


그림 3. 효소형 TTI 지시계 제품 설계도

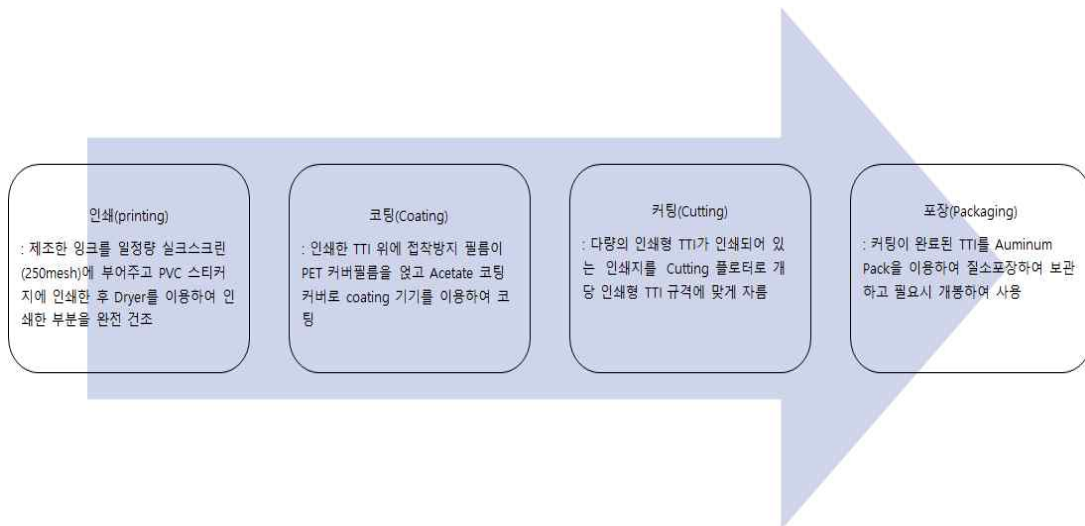
① 인쇄형 TTI 잉크 제조 및 제품 제조

- 1) 접착필름형 인쇄형 TTI는 접착부, 커버부, 접착방지필름, 물질부 4가지로 구성되어 있다.
 - ① 접착부는 완성된 인쇄형 TTI를 포장지에의 부착성을 고려하여 선택한다.
 - ② 커버부는 산소노출형 인쇄형 TTI의 산소투과도를 조절하여 활성화에너지 및 종말점까지 도달기간 조절을 한다.
 - ③ 접착방지 필름은 물질부인 인쇄형 TTI의 잉크부분이 커버부의 접착제에 노출이 될 경우 제대로 작동하지 않는 것을 방지하기 위함이다.
 - ④ 물질부는 기 완성된 시작품의 규격에서 환원제를 추가하여 구성하였다.
- 2) 열코팅형 인쇄형 TTI는 접착부, 커버부, 물질부 3가지로 구성되어 있다.
 - ① 접착부는 완성된 인쇄형 TTI를 포장지에의 부착성을 고려하여 선택하였다.
 - ② 커버부는 산소노출형 인쇄형 TTI의 산소투과도를 조절하여 활성화에너지 및 종말점까지 도달기간 조절을 한다.
 - ③ 물질부는 기 완성된 시작품의 규격에서 환원제를 추가하여 구성하였다

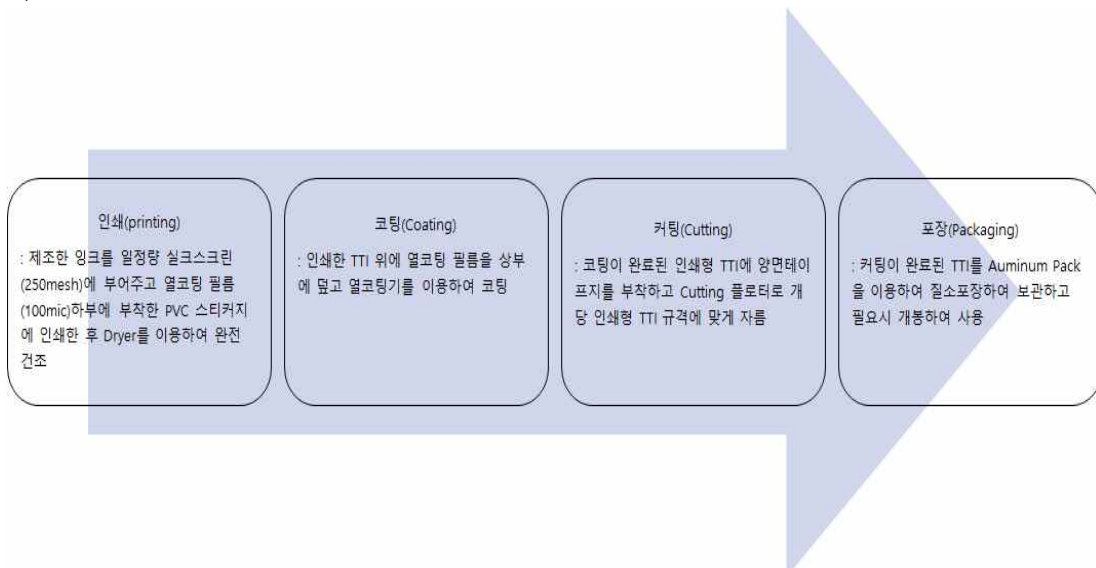
- ▶ **시약성분** : Methylene blue trihydrate , 98.5%(Polyethylene Glycol Mn 300,액상)
Sodium Alginate(Tween 80,액상), Ascorbic acid 99.5%(Glycerol,액상)
L-Cysteine, 99%
- ▶ **규격**((가로*세로/단위mm) : 접착필름형 지시계 35.00*35.00, 열코팅형 지시계 28.00*28.00
- ▶ **잉크제조** : 잉크제조 100 mL 기준



- ▶ **제품제조** :
- 1) **접착필름형 인쇄형 TTI**



2) **열코팅형 인쇄형 TTI**





▶ **시제품제조** : 인쇄형 TTI 시제품 생산은 점착필름형과 열코팅형 중 해당 시범사업에 적합하다고 판단된 열코팅형 인쇄형 TTI를 대상으로 동국대학교 측에서 전수받은 공정에 따라 잉크 제조 - 실크 스크린 인쇄 - 잉크 건조 - TTI 열코팅 - 접착부 부착 - 스티커 형태로 커팅 - 가장자리 부분 재단 - 질소 충전 포장의 단계를 거쳐 시범사업에 적용하기 위한 최종 시제품을 생산하였다.

1) 잉크 생산 및 인쇄, 건조 공정

향온수조와 교반기를 연결하여 인쇄형 TTI에 사용될 잉크를 제조하였다. 이후 Air compressure가 연결된 공압식 인쇄기를 사용하여 250 mesh의 silk scree과 19cm squeeze로 인쇄하였다.

인쇄가 완료되고 silk screen 전용 건조대에서 실온조건으로 5분간 건조하였다.

2) 코팅 및 커팅

건조되어 완전히 무색이 되면 상부에 열코팅 필름을 덮은 뒤 대형 열코팅기를 이용하여 100℃에서 최저 속도로 하여 열코팅하였다. 코팅이 완료된 제품에 접착력 부여를 위해 양면 점착테이프지를 부착하고 대형 도무송 기계와 칼판을 이용하여 cutting line에 맞춰 cutting한 뒤 스티커 형태로 제작하였다.

3) 재단 및 포장

종이 재단기를 이용하여 가장자리 부분을 재단한 뒤 최종 제품 제작을 완료하였다.

최종 제품을 aluminum 팩에 10매씩 넣고 질소 포장기를 이용하여 질소를 충전하고 밀봉하였다.



1) 잉크생산 및 인쇄, 건조 공정

2) 코팅 및 커팅 공정



3) 재단 및 포장 공정



완성된 시제품

② 효소형 TTI 물질부 제조 및 제품 제조

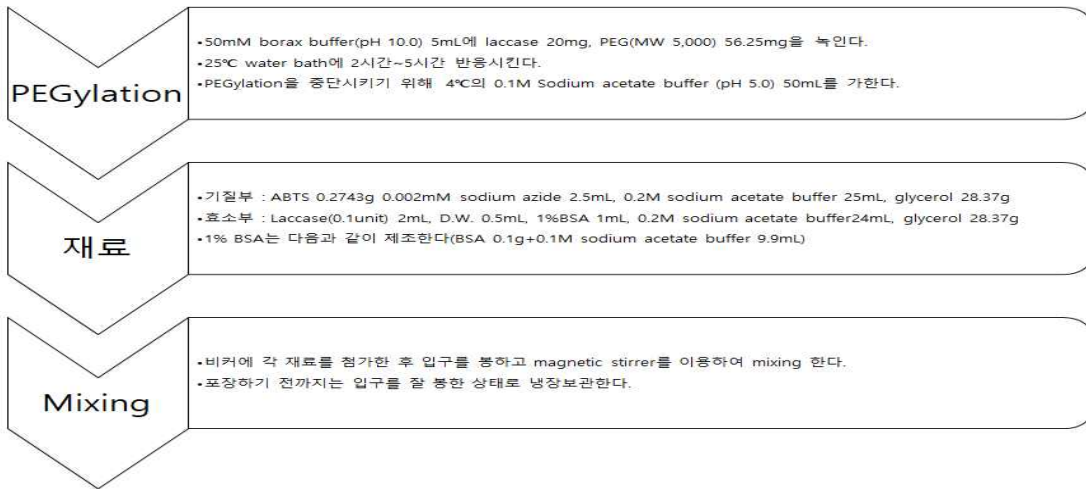
효소형 TTI는 커버부, 물질부, 접착부 3가지로 구성되어 있다.

- ① 커버부는 색변화에 집중할 수 있도록 설계되었다.
- ② 물질부는 기 완성된 제품의 규격을 유지하기 위해 되어있다.
- ③ 접착부는 기 완성된 제품의 규격에서 중앙 접착부를 제거하도록 되어있다.

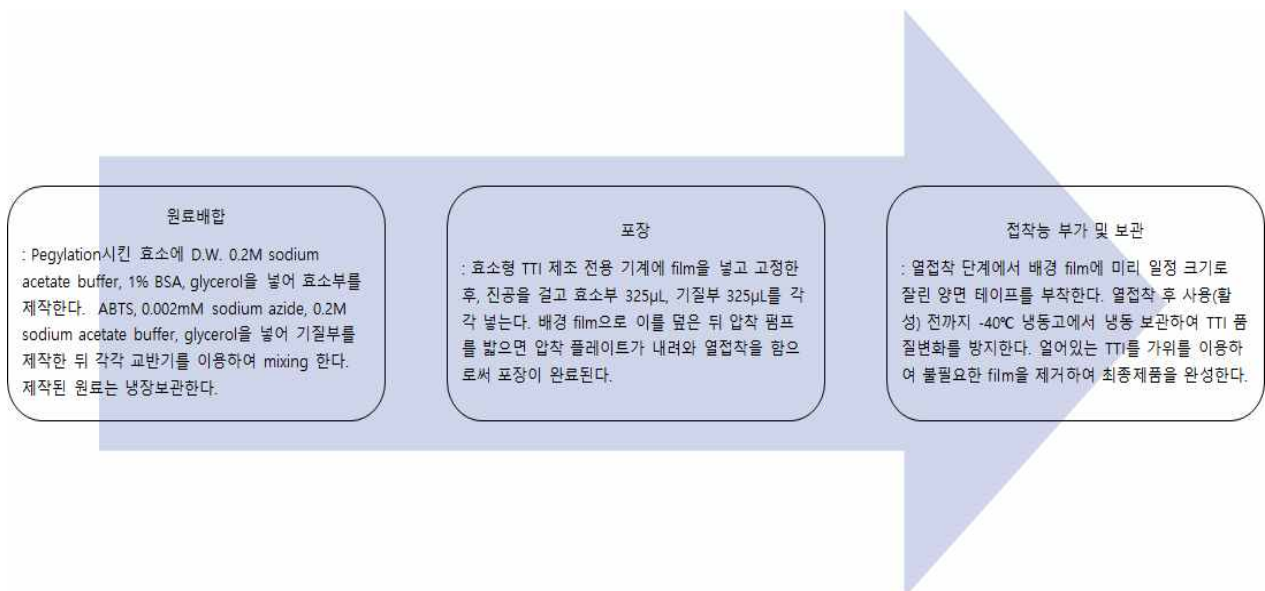
커버부와 배경은 모두 얇은 필름 형태로, 커버부는 다기능을 갖도록 설계되었다. 둥근 부분에 색이 표시되어서 색변화에 집중할 수 있으며, 브랜드를 기입하여 TTI의 원조가 ARCzyme이라는 것을 소비 자들로 하여금 인식할 수 있게 하였다. 물질부는 효소부와 기질부로 나뉘지며, 기 완성된 시작품의 규격을 유지하였다. 그 자세한 formulation은 아래 시제품 생산에 기입하였다. 접착부는 기 완성된 시작품의 규격을 유지하되 중앙의 접착부는 제거하였다. 아래 필름 또한 투명이라 백색의 양면스티 커를 접착하여 가시성을 개선하였고, 접착성도 부여하였다.

- ▶ **시약성분** : laccase from *Trametes versicolor*, ABTS, glycerol, sodium azide, BSA, monomethoxy PEG activated with cyanuric chloride, Sodium acetate, anhydrous, 2M sodium hydroxide solution, Bradford reagent

▶ 원료배합 :



▶ 제품제조 :





효소형 TTI 물질부제조단계



효소형 전용 포장기계



접착능 부가 필름



충격완화 및 포장

▶ **시제품제조** : 동국대학교에서 개발한 효소형 TTI의 공정을 전수 받아 본 사업체에서 효소형 TTI를 제작하였다. 본 사업체에서는 효소형 TTI 제작을 위해 물질부 제조 Line, TTI 제작 Line, TTI 보관 Line을 구성하였다. 세부적인 단계는 원료칭량 및 배합 - 필름(커버부) 투입 - 물질부 주입 - 접착능 부여 - 필름(배경부) 부착 - 열접착 - 급속냉동 - 재단 - 포장의 단계를 거쳐 시범사업에 적용하기 위한 시제품을 생산하였다. 각 공정별 공정 line은 아래와 같다.

1) 물질부 제조 line (원료 칭량 및 배합 공정)

원료의 칭량은 정밀저울과 대량 전자저울을 이용하여 칭량하였다. 원료 배합 공정은 PEGylation과 혼합공정 두 부분으로 나누어 진행하였다. PEGylation 공정에서는 먼저, 50 mM borax buffer (pH 10.0) 5 mL에 laccase 20 mg, PEG(MW 5,000) 56.25 mg을 녹인다. 다음으로 항온 수조에서 25°C에서 2-5시간 반응시킨 후, 4°C의 0.1M sodium acetate buffer (pH 5.0) 50 mL를 가한다. 혼합공정에서는 기질부와 효소부가 혼합된다. 기질부는 ABTS 0.2743 g, 0.002mM sodium azide 2.5 mL, 0.2M sodium acetate buffer 25 mL, glycerol 28.37 g이 재료로 사용된다. 효소부는 PEGylated laccase(0.1 unit) 2mL, D.W. 0.5mL, 1% BSA 1 mL, 0.2M sodium acetate buffer 24 mL, glycerol 28.37 g이 재료로 사용된다. 효소부와 기질부는 각 재료를 첨가한 후 교반기를 이용하여 혼합 후, 냉장보관 하였다.

2) TTI 제작 Line (필름(커버부)투입 → 물질부 주입 → 접착능 부여 → 필름(배경부)부착 → 열접착)

물질부 제조 Line에서 물질부가 완성되면, TTI 제작 Line을 거친다. TTI 제작 Line은 효소형 TTI 제작 전용 기계(반자동)를 중심으로 이루어져 있다. 전용 기계의 조건은 압력 6M·Pa, 온도 121°C이다.

포장 Line의 세부공정은 다음과 같다. 필름(커버부)의 경우, 전용 필름은 적당한 크기로 자른 후 진공으로 고정한다. 그 다음, 물질부(효소부 325uL, 기질부 325uL)를 각각 주입하고 접착능이 부여된 필름(배경부)을 덮어 열접착 한다. TTI 제작 Line 1cycle 당 1묶음의 효소형 TTI를 제작할 수 있다. 1cycle은 약 3분 정도 소요되며, 1묶음은 10개의 효소형 TTI로 이루어져 있다.

3) TTI 보관 Line (급속냉동 → 재단 → 포장 → 보관)

TTI 제작 Line에서 제작한 효소형 TTI는 급속동결, 재단, 포장 공정을 거친 후, 보관하였다. 급속동결은 -40°C 이하의 ethylene glycol을 이용하여 빠르게 냉각하였다. 급속동결된 TTI 묶음은 개개의 TTI로 재단하여 20개 단위로 포장하여 -18 °C 이하의 냉동고에서 보관하였다.



물질부 제조 line



TTI 제작 line



TTI 보관 line



□ 농·축산물 포장용 지시계 시범적용

연구내용 요약

지시계 시제품 완성 후, 최종 지시계 제품 판매를 위하여 각 지시계 종류에 맞는 시범적용업체를 선정하여 시범적용을 실시하였다. 각 현장에 식품 종류의 맞는 지시계를 적용함으로써, 대량생산 후 제품을 적용하는 단계까지의 과정에서 추가적으로 개선되어야 할 사항을 파악할 수 있었다. 현장 적용 및 시범 단계였기 때문에, 제품생산을 Scale-up하여 진행하였을 때, 불량품의 발생률이 존재하였고, 1세부(동국대학교)에서 지시계의 생산라인을 각 공정별로 trouble shooting 한 결과를 기반으로 feedback 하였다. 이를 통해 불량품의 발생률을 감소시키기 위한 개선된 생산 및 유통라인을 구축할 수 있었다.

1 신선도 가스 지시계

냉장육 유통업체 현장 조사 [지원비엔피]

기부작 및 유통단계

구분	사진	가스지시계 시작품 소재 및 규격
용기 및 필름		- 용기 추후 적용 업체와 미팅 후 결정 예정 - 필름 소재: NY(Nylon) + LLD-PE(linear low-density polyethylene)
가스지시계		- 시약 * 성분: BTB-PH(Bromothymol blue-Phenol red) * 시약 분주량 : 32,00μl - GI(Gas indicator) * 소재 : ADVANTEC filter paper no.2, PTFE (polytetrafluoroethylene) membrane filter, Laminating pouch film (PE(polyethylene terephthalate)) * 규격(가로*세로/단위mm) : 지시계 20.00*20.00 * 지시계(포장용지 포함) 28.00*28.00

■ 쇠고기 냉장창고 관리용 및 소비자용 신선도 가스지시계 시범사업

- 동국대학교에서 설계한 가스 지시계를 기반으로 신선도 가스지시계 제작
- 냉장 쇠고기 저장 및 유통현장에 적용하여 품질 모니터링
- 향후 사업화를 위한 feed-back 진행

2 시간-온도 이력지시계

키위수확

수확된 키위 저장
(후숙이 진행되지 않도록 1℃의 온도에서 저장)

키위 관동실험
(Texture analyze를 이용, 직경 8mm의 원통형 probe를 제작하여 관동실험을 진행, 경도를 측정하였음)

도출된 데이터를 이용한 키위 품질변화
kinetow 분석

키위의 품질변화의
반응속도 (시)

키위의 품질변화의
온도의존성

지시계 개발 설계에 적용
(End point 및 온도의존성 조절)
→ 예측능 향상

저온냉장고 보관중인 냉장 및 냉동육

인쇄형 TTI를 제품 외부에 부착

온도의 변화에 따른 제품의 품질변화 측정

유통과정상 제품의 온도 변화 측정

쇠고기 품질변화의
반응속도 (시)

쇠고기 품질변화의
온도의존성

지시계 개발 설계에 적용
(End point 및 온도의존성 조절)
→ 예측능 향상

■ 키위 후숙 관리용 및 쇠고기 냉장 보관·유통 관리용 TTI 시범사업

- 키위의 저온창고 보관 시, 품질 관리의 애로 사항을 해결하기 위해 '순천시 거점산지 유통센터'에 현장 적용을 진행하였다. 키위 저온보관 창고에 1개월, 2개월, 3개월의 색 변화 기간을 가지는 인쇄형 TTI를 키위 보관 박스에 부착하였고, 주기적으로 방문하여 지시계의 품질 모니터링을 진행할 예정이다. 또한 추가적인 '순천시 거점산지 유통센터'의 요구를 반영하여 색 변화 기간을 조정할 지시계를 추가 적용하여 상대적으로 단기간의 키위 보관 창고 적용을 예정하고 있다.
- 쇠고기의 냉장 및 냉동육 유통과정에서 인쇄형 TTI를 적용하여, 소비자에게 제품이 최종적으로 신선도가 유지되는 것을 확인할 수 있는 신선도 지시용으로 사용하는 것을 고려하고 있으며, 소비자가 인쇄형 TTI에 대하여 알 수 있도록 사용매뉴얼을 제작할 것을 고려하고 있다. 또한 소비자에게 직접 제공되는 형태이므로 '(주)지원비엔피의 요구를 반영하여 인쇄형 TTI의 제품 형태를 다양화하는 방안을 예정하고 있다.

1 신선도 가스 지시계 시범사업

■ 신선도 가스 지시계 시범사업 진행(육류)

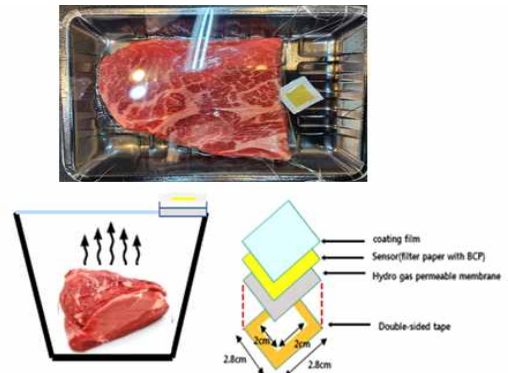
직접 현장을 방문하여 업체의 flow chart를 작성 완료하였다. 이 때 냉동육을 수입한 뒤 다시 소비자에게 판매하는 지원비엔피는 냉장저온저장고에서의 품질관리용으로 사용되고 대리점에서 소비자에게 개별 용기에 GI가 부착된 상태로 제품이 전달된다.



① 쇠고기 냉장창고 관리용 및 유통 중, 품질모니터링 신선도 가스 지시계 시범사업

동국대학교에서 설계한 가스 지시계를 기반으로 신선도 가스지시계가 적용될 용기와 필름 그리고 지시계 부분의 시약과 커버부, 접착부 등 구성 요소들이 상세히 기술하였다. 이를 바탕으로 지원비엔피의 냉장 쇠고기 유통현장에 실제 적용하여 품질 모니터링을 실시하여 추후 상용화될 냉장 및 냉동육 제품에 적용할 최종 가스 지시계의 specification을 확립할 수 있을 것이다. 또한 대량생산 및 설비공정에 앞서 지시계 디자인 및 문제점 개선을 통해 업체 측과 고려하여 디자인 측면에서도 관리 지침 방안을 설계 하도록 할 것이다.

구분	사진	가스지시계 시약품 소재 및 규격
용기 및 필름		<ul style="list-style-type: none"> - 용기: 추후 적용 업체와 미팅 후 결정 예정 - 필름 소재: NY(Nylon) + LLD-PE(linear low-density polyethylene)
가스지시계		<ul style="list-style-type: none"> - 시약 <ul style="list-style-type: none"> * 성분: BTB-PRI(Bromothymol blue-Phenol red) * 시약 분주량 : 32.00μg - GI(Gas indicator) <ul style="list-style-type: none"> * 소재 : ADVANTEC filter paper no.2, PTFE (polytetrafluoroethylene) membrane filter, Laminating pouch film (PET(polyethylene terephthalate)) * 규격(가로*세로/단위mm) : 지시계 20.00*20.00 * 지시계(포장용지 포함) 28.00*28.00



Temp. (°C)	VBN (mg%)					
	Storage period (day)					
	1	3	5	7	9	12
5	0.90±1.5	5.13±2.80	7.46±0.75	9.33±0.81	13.76±2.12	18.43±1.76
10	0.93±2.10	10.73±0.70	17.26±0.54	25.2±2.17	32.66±1.29	36.46±0.88
20	0.93±2.80	22.16±1.05	47.8±5.60	50.8±3.0	63.25±1.20	80.32±1.05

그림 1. 저장 온도에 따른 쇠고기중의 VBN(volatile basic nitrogen) 측정

적용업체	(1) 사용시설/장치 및 관리지침 설계	(2) 사용메뉴얼 설계	(3) 품질평가	비고
㈜지원비앤피	1. 현장 flow chart 작성 (6단계) 2. 각 단계별 지침 설계 (소비자에게 육류 제품이 최종적으로 유통 까지 제공되는 신선도 지시용으 로 사용하는 것 을 고려)	- 신선도 가스 지시계 사용 시 구 분되는 6가지의 사용단계 개요도 를 기반으로 하여 실제 제품명, 제품주의사항, 제조사, 보관방 법, 유효기간, 대상 식품, 사용 방법, 문의번호 등을 포함한 소 비자에게 직접적으로 제공될 수 있는 카탈로그 형태의 사용메뉴 얼을 제작함.	1. 재현 품질평가 2. 현장 품질평가 3. GI 성능보완 - 소비자에게 직접 제공되므로 제품의 형태의 다양화를 요청함.(참고용, 선물세트용)	냉장 및 냉동 포장육의 품질 지시용

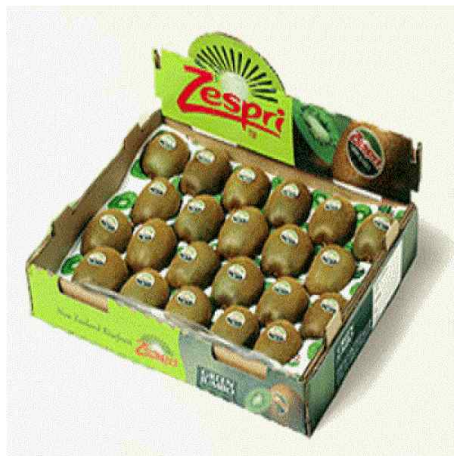
② 시간-온도 이력지시계 시범사업

■ 시간-온도 이력지시계 시범사업 진행(키위, 육류)

제품화 위한 단계는 크게 3가지로 나눌 수 있다. 첫째 원료 배합 및 보관, 둘째 제품 생산 및 보관, 셋째는 다양한 용도에 따른 식품 포장에 부착하는 것이 이에 속한다. 시간-온도 이력지시계 사용자가 구비해야 할 시설/장치로는 제품 부착 전, 보관시설 및 라벨 자동 부착기가 필요하다. 이러한 시설/장치가 구축되었다고 가정 하에 사용처의 작업자가 따라야 할 매뉴얼에 따라 TTI의 현장 적용을 실시하였다. TTI가 부착된 사용자의 제품을 주기적으로 수거하여 제품 품질을 모니터링하고 문제 발생 시, trouble shooting을 수행하였다.

① 키위 숙성 창고 관리용 인쇄형 TTI 시범사업

키위는 아열대 과일로서 적정 시기에 수확한 뒤, 일정기간 후숙하여 연화시킨 후 섭취하는 과일이다. 한국산 키위는 세계시장을 장악하고 있는 제스프리 키위의 공급시기와 빗겨가는 최대 장점을 가지고 있어 수출 유망 품종이지만 키위의 선도유지 기술 부재로 인하여 품질 저하 및 부패율의 증가 등 수출 시 애로사항이 많으며, 품종별 품질유지를 위한 저온유통기술 체계가 확립되거나 상품화 현장에 적용되고 있지 않다.



키위는 온도가 증가함에 따라 호흡량과 열량, 이산화탄소 및 에틸렌 발생이 증가한다. 또한 유통 과정에서 가장 많이 발생하는 것은 Botrytis 병해로, 수확 후 즉시 0℃로 급속 냉각시킬 때 나타나는 과육 붕괴현상이다. 키위 유통선진국의 경우 키위는 유통센터에서 소비자 판매 시, 후숙이 되어 최적 식미상태를 유지할 뿐만 아니라 키위의 저온유통기술(최적 온도 및 상대습도)이 수출 현장에 적용되어 감모율이 최소화되고 높은 상품성을 가진다. 키위의 후숙 저장온도는 0℃, 상대습도 90~95% 에틸렌 농도 21ppb, 유통 온도 4~5℃, 상대습도 90%를 설정하고 있다.

[표] 키위의 수확 후, 생리화학적 특성

온도(℃)	0.0	10.0	20.0
호흡량 (CO ₂ ml/kg/hr)	1.3	6.0	8.0~9.0
열량 (kCal/ton/day)	200	700	2,000
이산화탄소 생산량 (Litre/ton/day)	36~48	113~150	360~480
에틸렌 생산량	<0.1 μl/kg • hr at 0℃ (미숙 상태) 100 μl/kg • hr at 20℃ (숙성 상태)		

[표] 키위의수출 작업단계별 온도 변화와 결과

작업단계 유통환경	키위 컨테이너 수송환경						
	제주/부산					홍콩/말레이 시아	
	수확	예냉	저장	선별	수송	APC	매장
온도(℃)	15	4	0	15	0	15	30
상대습도(%)	50	80	90	60	90	80	60
결과 [※]	x	x	x	x	x	O	△

농산물의 수확은 성숙이 완료된 단계에서 이루어지며, 성숙 및 수확 이후 농산물의 과육연화를 비롯하여 유기산의 감소, 엽록소 분해 및 색소의 형성, 방향성 성분의 생성 등 농산물의 식미가 향상되어 이용가치가 증대되는 여러 가지 변화가 수반된다. 이러한 과정을 후숙(추숙, 숙성)이라 하며, 성숙기간을 거침으로써, 후숙 능력이 형성된다. 후숙과정은 생리적으로 볼 때 일종의 노화현상으로 볼 수 있으며, 후숙과정을 거친 후, 농산물은 조직의 붕괴와 아울러 세포의 각종 생리적 기능이 점차 상실되는 단계 즉 부패현상이 일어나 상품가치를 상실하게 된다.

따라서 본 시범사업에서는 국내 재배 농가에서 생산되어 유통되는 키위의 시간에 따른 최적 후숙 정도를 지시하기 위하여 인쇄형 TTI를 적용하였다. 우선적으로 현장적용을 위하여 키위의 품질지표를 결정하기 위한 실험을 동국대학교에서 진행하였으며, 시범사업은 성숙기(10/28 ~ 11/05)에 수

확하여 ‘순천 농산물 거점산지유통센터(전라남도 순천시 승주읍 평중리 189)’의 저온저장고에서 후숙 중인 키위(그린키위 헤이워드종)를 대상으로 실시하였다.



[시범적용을 통한 키위 숙성용 인쇄형 TTI 성능 개선 방향]

▶ 시범적용 후기

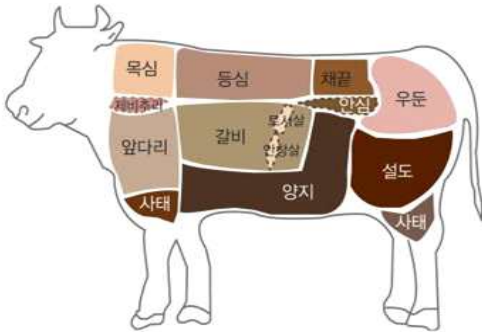
인쇄형 TTI는 산화-환원 염료의 산화형과 환원형의 색깔이 다른 점을 원리로 하는 시간-온도 이력지시계로서 산소에 의하여 반응하는 산화-환원 염료는 환원 상태로 유지된 염료가 주변 환경의 산소에 의해 산화되어 원래 가지고 있던 색이 아닌 다른 색으로 변화되는 메커니즘을 이용한다. 인쇄형 TTI의 반응 속도는 커버 필름의 종류 및 두께를 이용하여 조절된다. 또한 TTI의 단가를 낮추기 위한 대량 생산 방법으로 산화-환원 염료를 지지체에 전이하는 방법으로 인쇄 방식이 적용되었다. 시범적용에 사용된 인쇄형 TTI는 시간-온도 이력에 따라 노란색에서 초록색으로 변화함으로써 색 변화로 키위의 적숙기를 지시한다. 저장고별 1개월, 2개월, 3개월 등으로 shelf life를 다양화하여 적용할 수 있다.

키위의 저온창고 보관 시, 품질 관리의 애로 사항을 해결하기 위해 ‘순천시 거점산지 유통센터’에 현장 적용을 진행하였다. 키위 저온보관 창고에 1개월, 2개월, 3개월의 색 변화 기간을 가지는 인쇄형 TTI를 키위 보관 박스에 부착하였고, 주기적으로 방문하여 지시계의 품질 모니터링을 진행할 예정이다. 또한 추가적인 ‘순천시 거점산지 유통센터’의 요구를 반영하여 색 변화 기간을 조정할 지시계를 추가 적용하여 상대적으로 단기간의 키위 보관 창고 적용이 예정에 있다.

이러한 인쇄형 TTI의 활용을 통해 키위의 품질 변화 모니터링을 통한 선도 유지를 손쉽게 가능하게 하고, 소비자와 유통업자가 최적의 시기에 식품을 소비하고 판매할 수 있도록 도와주면서 식품 폐기물을 감소시키는데도 큰 도움이 될 것으로 기대된다.

② 쇠고기 저온저장 창고 관리용 인쇄형 TTI 시범사업

냉장 및 냉동 포장육의 대표적인 예로 쇠고기는 좋은 질의 동물성 단백질과 비타민 A, B1, B2 등을 함유하고 있어 영양가가 높다. 나이, 성별, 부위에 따라 고기의 유연성, 빛깔, 풍미가 다르며 약간 오렌지색을 띤 선명한 적색에 살결이 곱고 백색이면서 끈적거리는 느낌의 지방이 있는 것이 좋은 쇠고기이다. 쇠고기의 가장 큰 특징은 지방 함량은 낮으면서 단백질은 풍부하다는 점이다. 돼지고기나 양고기에 비해 흡수율이 높은 고품질의 단백질이 많다. 쇠고기의 마그네슘은 단백질이 체내에서 합성되는 촉매 역할도 한다. 영양소도 풍부하다. 아연과 비타민 B6도 들어 있어 면역기능 증진에도 좋다. B12는 근육에 산소를 빠른 속도로 공급한다. 회복기에 있는 환자가 쇠고기를 먹으면 힘이 난다고 하는 이유다. 몸에 유익한 지방인 리놀레산은 항산화작용을 한다. 철분도 많다. 돼지고기가 연한 붉은색인 반면 쇠고기는 진한 선홍색을 띤다. 철분은 빈혈과 만성피로를 예방하는 데 좋다.



쇠고기는 온도의 변화에 따라 육질과 맛의 변화 및 안정성이 쉽게 변화되기 때문에 유통과정상에서 상온에 노출되지 않도록 유통과정을 지켜야 한다. 특히 쇠고기가 고온에 노출될 경우 병원성 미생물의 성장 증식에 큰 영향을 미치며, 부패 변질이 용이하기 때문에 온도 민감성이 높다. 소고기의 경우 일본의 식품 부패판정의 방법과 실례에 대한 일본식품분석센터(2008)의 자료에 의하면 일반미생물은 식육 1g당 1×10^7 이상이면 초기부패, 1×10^8 이상이면 완전 부패로 보고 있으며 관능적으로도 변색이나 이취, 이미 등이 나타난다고 보고되었다.

저장 실험 결과 pH 실험과 마찬가지로 5°C에서는 5-7일 사이에 20°C에서는 3일 이내에 부패가 일어남을 확인할 수 있었다..

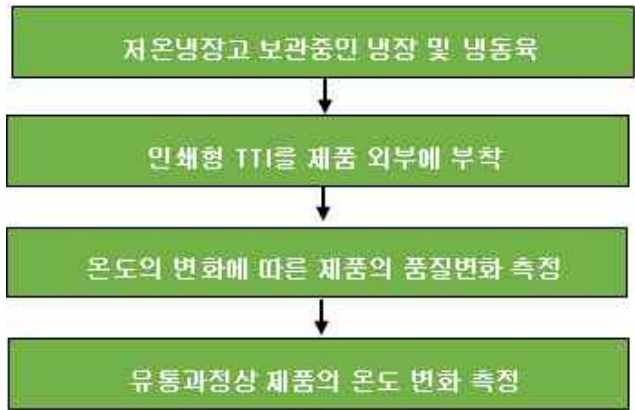
Temp.(°C)	Storage time (hr)							
	0	12	18	24	36	48	60	72
TBC (log CFU/g)	3.81±0.34	5.19±0.02	6.42±0.06	7.36±0.02	7.98±0.12	8.33±0.08	8.46±0.10	8.74±0.20
Coliform group (log CFU/g)	ND	2.52±0.08	3.73±0.09	5.58±0.12	6.71±0.11	7.10±0.39	7.86±0.44	8.12±0.18

[그림] 소고기 sample의 총균수, 대장균군수 측정(@20°C)

이에 본 시범사업에서는 냉장 및 냉동 포장육의 외부에 인쇄형 TTI를 적용하였다. 유통과정상에서 온도의 변화에 따른 쇠고기 제품의 품질지표를 결정하는 실험은 동국대학교에서 진행하였으며, 시범사업은 (주)지원비앤피(경기도 고양시 일산동구 노침길24번길 97(장항동,1층))에서 냉장 및 냉동육 제품을 대상으로 실시하였다.

열코팅형 인쇄형 TTI을 온도별 반응을 달리하여 제작하였고, 쇠고기 제품에 부착 유통과정상에서 쇠고기 제품의 온도 변화에 따른 적합한 제품의 온도 구간을 측정, 제품의 특성에 맞는 적합한 인쇄형 TTI를 생산할 수 있도록 시범 적용 하였다.

	온도	Shelf Life	해당식품
열코팅필름 TTI	5℃	247.6hr (약 10일)	온도별 적용시간을 달리하여 적합한 제품을 선정토록 함.
	10℃	187.5hr (약 7.5일)	
	15℃	157.9hr (약 6.5일)	
	25℃	90.4hr (약 4일)	
	35℃	58.8hr (약 2.5일)	



▶ 시범적용 후기

인쇄형 TTI의 산화-환원 반응을 이용하여 냉장 및 냉동육 쇠고기 제품이 유통 과정 상에서의 온도 변화에 노출될 경우 인쇄형 TTI의 색변화를 통하여 냉장 및 냉동육 쇠고기 제품의 식품 안정성을 육안으로 확인할 수 있다.

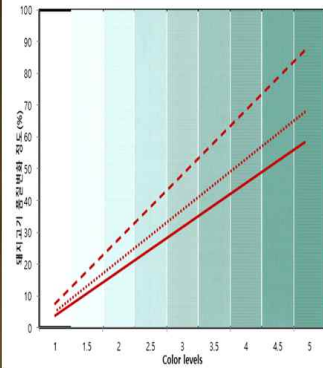
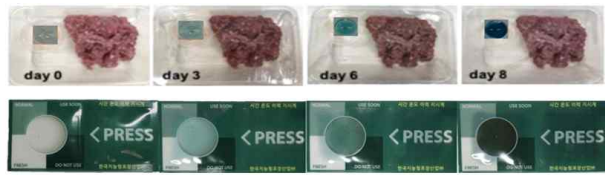
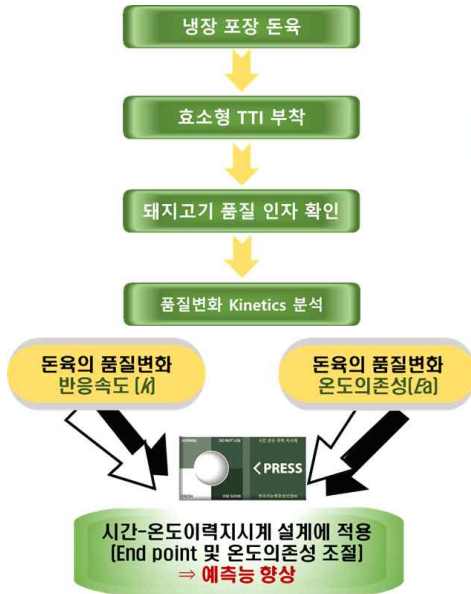
인쇄형 TTI를 ‘(주) 지원비엔피’ 에서 현장 적용을 하였다. 쇠고기의 냉장 및 냉동육 유통과정에서 인쇄형 TTI를 적용하여, 소비자에게 제품이 최종적으로 신선도가 유지되는 것을 확인할 수 있는 신선도 지시용으로 사용하는 것을 고려하고 있으며, 소비자가 인쇄형 TTI에 대하여 알 수 있도록 사용메뉴얼을 제작할 것을 고려하고 있다. 또한 소비자에게 직접 제공되는 형태이므로 ‘(주)지원비엔피의 요구를 반영하여 인쇄형 TTI의 제품 형태를 다양화하는 방안을 예정하고 있다.

1단계 2차년도 (2022.01.01. ~ 2022.12.31.)

□ 농·축산물 포장용 지시계 시제품 제작 및 시범적용

연구내용 요약

1) 효소형 시간-온도 이력지시계



■ 냉장 포장 돈육 유통용 지시계 시범사업

- 동국대학교에서 설계한 효소형 시간-온도 이력 지시계를 기반으로 지시계 제작
- 냉장 포장 돈육 저장 및 유통현장에 적용하여 품질 모니터링
- 향후 사업화를 위한 feed-back 진행

2) 인쇄형 시간-온도 이력지시계



농가생산(계통) -> 선과장 이동 -> 예냉 -> 선별, 포장 -> 검역



저장장비
딸기: 딸기는 포도 저장 등 가장 많이 발생하는 질병은 곰팡이 질환의 원인이 된다. 딸기는 물결과 딱딱한 겹치까지 다르고 많은 곰팡이 균류는 광안에서 재배된 과일, 고온기에 수확된 과일, 수확 후 냉랭이 지연된 과일 등이 포함된다. 가장 흔한 질병은 저온과 고온에 노출된 과일에서 곰팡이균이 번식하는 곰팡이병이다. 곰팡이 번식을 방지 또는 저온과 습도가 낮아 곰팡이균이 번식할 때 발생하지 않도록 한다.

포도
포도를 내부까지 잘게 잘라지는 경우도 있고 곰팡이균에 잔류물이 지체 잘라지는 경우도 있다.

같은 저장 조건 중 곰팡이 발생
저장온도가 지나치게 낮은 경우를 보면 경우도 발생할 수 있다. 따라서 저온 중 양극성에 피해를 주기 위해서는 주기적으로 포도를 꺼내 관찰해야 한다.

기타: 저장 중에는 곰팡이가 다량인 환경에 놓이게 되므로 여러 가지 병균에 의한 부패도 종종 발생한다.

■ 딸기 저온 유통용 및 포도 저온저장 관리용 TTI 시범사업

- 딸기를 예방시키고 저온 저장 및 유통 시, 품질 관리의 애로 사항을 해결하기 위해 '논산농협'에 시간-온도 이력지시계를 현장 적용하였다. 딸기 저온보관 창고에 5°C에서 2주의 색 변화 기간을 가지는 인쇄형 TTIs를 딸기 박스에 부착하였고, 주기적으로 방문하여 지시계의 품질 모니터링을 진행하였다. 또한 추가적인 '논산농협'의 요구를 반영하여 색 변화

기간을 조정한 지시계를 추가 적용하여 상대적으로 단기간의 딸기 저온 유통에 적용할 예정에 있다.

- 포도의 저온창고 보관 시, 품질 관리의 애로 사항을 해결하기 위해 '화성시 포도 수출협의회 물류센터'에 현장 적용을 진행하였다. 포도 저온보관 창고에 4°C에서 6주의 색 변화 기간을 가지는 인쇄형 TTI를 포도 박스에 부착하였고, 주기적으로 방문하여 지시계의 품질 모니터링을 진행하였다. 또한 추가적인 '화성시 포도 수출협의회 물류센터'의 요구를 반영하여 색 변화 기간을 조정한 지시계를 추가 적용하여 상대적으로 단기간의 포도 보관 창고 적용이 예정에 있다.

1 시간-온도 이력지시계 시범사업

■ 효소형 시간-온도 이력지시계 시범사업 진행(돼지고기)

냉장 돈육에 대한 국내수요 및 수출 물량이 점차 증가되고 있고, 이러한 현상은 향후 지속될 전망이다. 그러나 국내의 돈육 생산시설의 낙후와 생산과정 중 위생적인 처리가 이루어지지 않아 냉장상태에서 식용가능 기간이 짧아짐으로써 유통기한이 제한되는 문제점이 발생되고 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위한 대책으로 유통 중 지능형 포장 기술을 적용하려는 연구가 지속되고 있다.

현재 국내에서 사용되고 있는 식육의 유통방법은 육의 온도를 빙결점 이하로 하는 냉동저장방법인데, 이것은 저장기간이 경과함에 따라서 지방의 산패, 단백질의 변성과 식육의 질을 저하시킬 수 있는 단점을 가지고 있다. 또 동결육의 해동 시, 육즙의 손실 등으로 인한 육의 무게 감소로 식육의 품질은 물론 이런 해동육을 원료로 사용한 육제품이 일반 원료육을 사용한 제품보다 품질저하를 야기시킬 수 있다. 따라서 양질의 육질을 유지하기 위해서는 냉장보관이 추천되는데, 일부의 대형 매장에서만 현재 포장된 부분육이 소비자의 기호에 맞게 판매되고 있을 뿐, 아직도 냉동 유통이 많이 이루어지고 있는 실정이다. 즉 식육유통 기술의 미비로 냉장 저장 중에 나타나는 육 표면의 변색과 호기성 부패미생물의 번식, 지방의 산패에 대한 대책 마련이 시급하다.

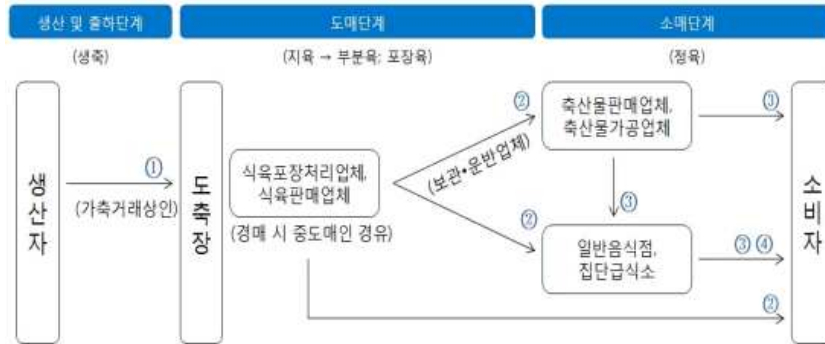
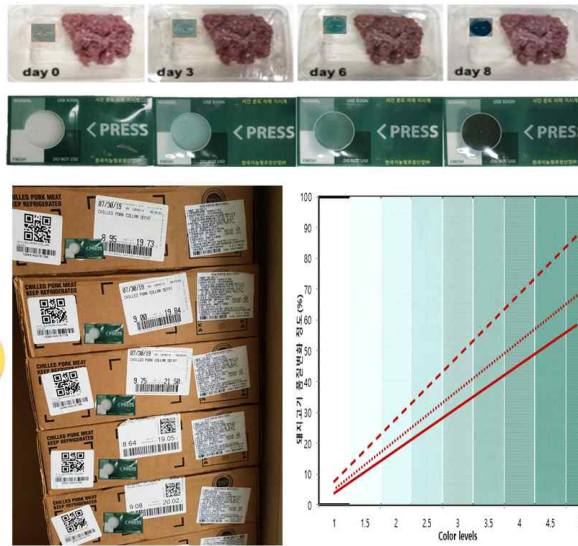
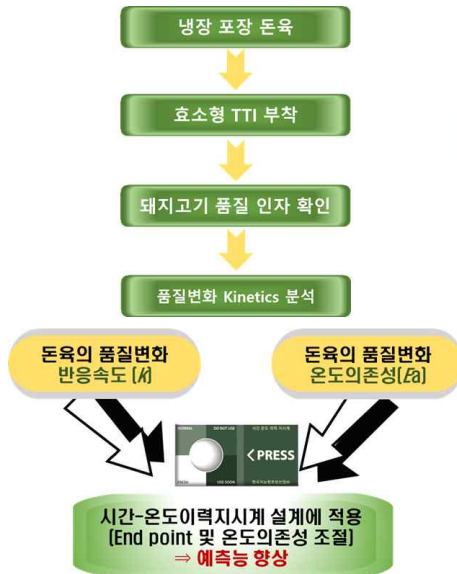


그림 1. 돼지고기 유통 흐름

이에 본 시범사업에서는 냉장 포장 돈육의 외부에 효소형 TTI를 적용하였다. 유통과정에서 온도의 변화에 따른 돼지고기 제품의 품질지표를 결정하는 실험은 동국대학교에서 진행하였으며, 시범사업은 (주)지원비엔피(경기도 고양시 일산동구 노침길24번길 97(장항동,1층))에서 냉장 포장 돈육 제품을 대상으로 실시하였다. 효소형 TTI를 온도별 반응을 달리하여 제작하였고, 냉장 포장 돈육 제품에 부착 유통과정상에서 제품의 온도 변화에 따른 적합한 제품의 온도 구간을 측정, 제품의 특성에 맞는 적합한 효소형 TTI를 생산할 수 있도록 시범 적용 하였다.



▶ 시범적용 후기

효소형 TTI의 Laccase의 반응을 이용하여 냉장 포장 돈육 제품이 유통 과정 상에서의 온도 변화에 노출될 경우 효소형 TTI의 색변화를 통하여 제품의 식품 안정성을 육안으로 확인할 수 있다. 효소형 TTI를 ‘(주) 지원비엔피’ 에서 현장 적용을 하였다. 냉장 포장 돈육 유통과정에서 효소형 TTI를 적용하여, 소비자에게 제품이 최종적으로 신선도가 유지되는 것을 확인할 수 있는 신선도 지시용으로 사용하는 것을 고려하고 있으며, 소비자가 효소형 TTI에 대하여 알 수 있도록 사용 메뉴얼을 제작할 것을 고려하고 있다. 또한 소비자에게 직접 제공되는 형태이므로 ‘(주)지원비엔피의 요구를 반영하여 효소형 TTI의 제품 형태를 다양화하는 방안을 예정하고 있다.

■ 인쇄형 시간-온도 이력지시계 시범사업 진행(딸기, 포도)

① 딸기 저온 유통용 인쇄형 TTI 시범사업

딸기(Fragaria x ananassa Duch.)는 장미과에 속하는 초본성 다년생 식물로 국내 딸기는 20세기 초에 일본으로부터 도입된 다양한 품종이 국내에 재배되기 시작한 이래 최근 '매향', '설향', '금향', '수경', '고하', '강하' 품종이 농가에 보급되어 생산되고 있다. 국내 딸기는 풍부한 수분함량과 다량의 비타민 C가 함유되어 있으며, 페놀 화합물, 안토시아닌, 아미노산, 엽산 등 영양학적으로도 우수하다. 딸기의 과육은 부드러워 신선한 생과 상태로 대부분 소비되지만, 잼, 주스, 젤리 등으로 가공하여 소비되기도 하며 소비자의 웰빙 건강 인식이 높아짐에 따라 신선과실 소비수요가 증가되고 있어 과실의 영양학적측면과 함께 우수한 품질과 외관품질특성이 요구되고 있다. 일반적으로 딸기는 과육이 연약하고 호흡률이 비교적 높은 과일로 수확 후, 품질연화와 미생물에 의한 부패가 빠르게 진행되고 수확, 선별 및 유통과정에서는 물리적인 손상이 빈번히 발생하여 유통기간이 짧은 편이다. 실제 관행적인 유통기간도 상온에서 1 ~ 2일에 불과하여, 수확 후 소비자의 구매가 이루어지기 전까지 딸기의 초기 품질을 유지시키기 위한 다양한 전처리 방법이나 포장방법이 요구되고 있다. 또한 딸기는 과육이 연약하여 저장기간이 7일 정도로 짧기 때문에 간단하면서 신속하고 경제적으로 처리할 수 있는 다양한 예냉 방법에 대한 연구가 진행되고 있다. 예냉(precooling)이란 저장 전 과실의 품온을 인위적으로 낮추어 호흡 등의 대사 작용을 지연시키고 저장 양분의 소모와 수분 증산을 억제하여 저장기간을 증가시키는 방법이다.

표 1. 딸기 품종별 과실 속도 기준(한국딸기생산자협의회)





















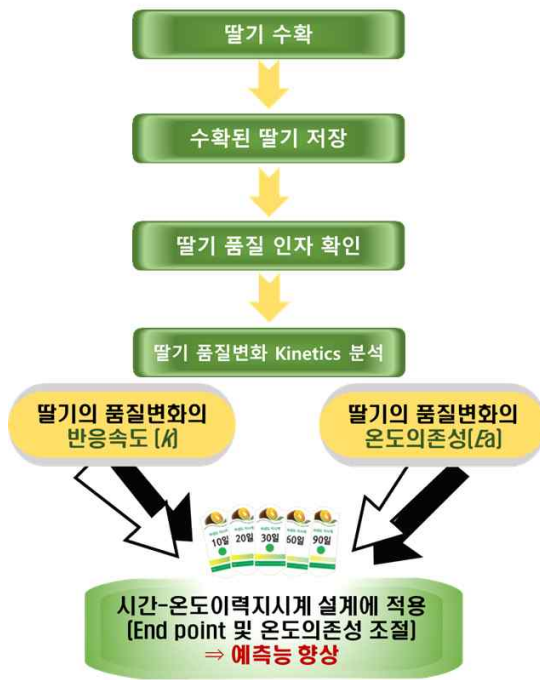
상 태	70% 성숙과	80% 성숙과	90% 성숙과	100% 성숙과
목 적	수출용	수출용	내수용	내수용
유통	저온 5일 이내	저온 4일 이내	저온 3일 이내	저온 2일 이내
매 향				
설 향				
육 보				
장 희				
금 향				

표 1은 농협·(사)한국딸기생산자협회의 논산 딸기시험장에서 사용하는 딸기의 품종별 과실 속도의 기준이다. 품종별로 형상과 크기는 다르지만 속도에서는 같은 기준을 두고 있다. 70%이하 성숙과는 미숙과로 선정하였고 70%와 80% 성숙과는 수출용으로, 90%와 100% 성숙과는 내수용으로 기준을 두었다. 유통 기한도 속도에 따라 다르며 70%이상 성숙과는 저온 5일 이내에 유통해야하며 80% 성숙과는 저온 4일 이내에, 90% 성숙과는 저온 3일 이내에, 100% 성숙과는 저온 2일 이내에 유통해야한다.

국내 채소류의 품종, 재배기술 등의 발달로 품질 수준이 높아 수요가 증가 되고 있으나 선도유지 기술 및 저온 유통 인프라가 부족한 실정으로 저장단계 뿐만 아니라 유통단계 기술 개발 추진이 필요하다. 과피가 없는 딸기는 물성이 연하고 손으로 접촉 시에 접촉 부위의 조직이 변성되어 상품성이 저하되므로 선도 및 품질 유지 시스템이 요구되고 있다. 지능형 포장 기술을 적용하여 고부가가치 작물인 딸기의 저온 유통을 위해 환경제어 요인을 추가하거나 수정할 수 있는 딸기 유통에 최적화된 지시계 개발이 필요하다. 본 연구는 시간-온도 이력지시계의 실용화를 위한 방안을 마련하여 딸기의 저온 유통 시스템을 증진시킴으로 딸기산업의 발전에 기여하고자 실시하였다. 따라서 본 시범사업에서는 국내 재배 농가에서 생산되어 유통되는 딸기의 최적 저온 유통을 지시하기 위하여 인쇄형 TTI를 적용하였다. 우선적으로 현장적용을 위하여 딸기의 품질지표를 결정하기 위한 실험을 동국대학교에서 진행하였으며, 시범사업은 성숙기에 수확하여 ‘논산농협(충남 논산시 계백로 963)’의 저온저장고에서 보관되면서 판매되는 딸기를 대상으로 실시하였다.

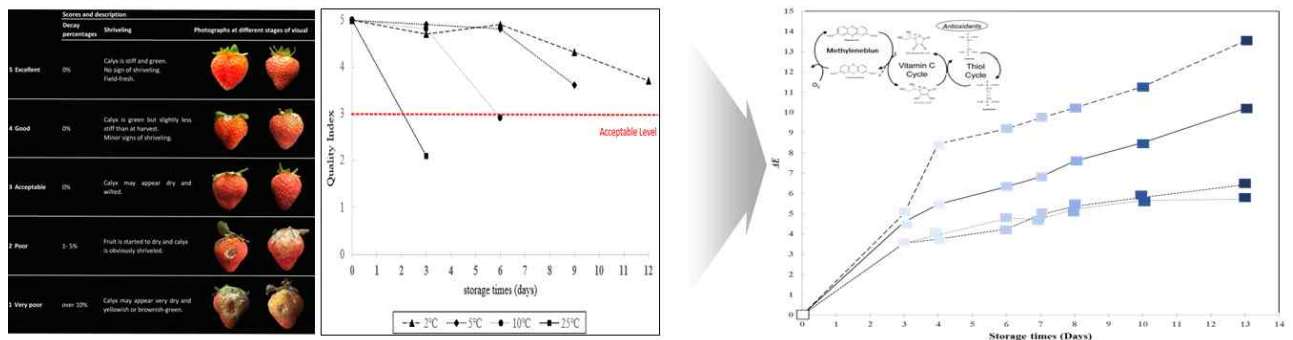


▶ 시범적용 후기

- 예냉: 딸기에 있어서 예냉이란 수송 또는 저온저장하기 전에 딸기의 품온을 가능한 빨리 소정의 온도까지 냉각하는 것이다. 이 냉각이 늦어지면 수확 후, 품질 유지는 극히 어렵고 일단 신선도, 품질이 저하되면 수송, 저장중에 회복되는 것은 어렵기 때문에 예냉은 가능한 빨리 행하여 보다 신속하게 품온을 떨어뜨려야 한다. 일단 예냉이 완전히 이루어진 딸기는 수송차나 저장고의 품온이 올라가지 않도록 유지하면 되므로 적은 냉각력 또는 방열만으로 충분하게 된다.

예냉 저장고의 공동 사용은 농장에서의 거리가 멀어 수송차량 등을 이용하므로 수확 즉시 예냉처리가 불가능하고 먼저 수확된 딸기는 수확 후, 상온에서 방치되는 시간이 길어지게 된다. 그러므로 품질저하 현상이 진행된 상태여서 고품질의 딸기를 유통할 수 없는 요인이 되며(현재 물류센터등에 설치되는 차압예냉, 진공예냉 등은 어느 정도의 효과는 있으나 최고의 품질을 기대할 수 없는 현실임) 또한 많은 물량이 동시에 예냉저장고 내에 유입되므로 이로 인한 온도를 냉각시키기가 어렵다.

인쇄형 TTI의 딸기 품질 예측능



딸기를 예냉시키고 저온 저장 및 유통 시, 품질 관리의 애로 사항을 해결하기 위해 ‘논산농협’에 시간-온도 이력지시계를 현장 적용하였다. 딸기 저온보관 참고에 5°C에서 2주의 색 변화 기간을 가지는 인쇄형 TTI를 딸기 박스에 부착하였고, 주기적으로 방문하여 지시계의 품질 모니터링을 진행하였다. 또한 추가적인 ‘논산농협’의 요구를 반영하여 색 변화 기간을 조정한 지시계를 추가 적용하여 상대적으로 단기간의 딸기 저온 유통에 적용할 예정에 있다.

② 포도 저장 창고 관리용 인쇄형 TTI 시범사업

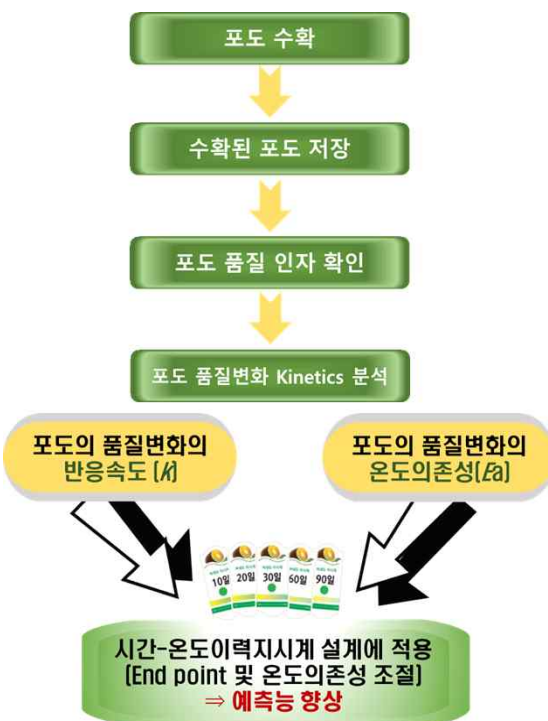
우리나라에서 재배되는 포도는 주로 생식용으로 다른 과실에 비해 저장성이 낮아 수확 후 곧바로 출하되어 단기간의 유통과정을 거쳐 소비되는 것이 일반적이므로 국내산 포도에 대한 수확 후 관리 기술 개발도 미흡하였다. 수확성기에는 출하량 조절이 어려워 홍수출하로 인한 판매가격이 급락하는 경우가 종종 발생하고 있다. 수확한 포도의 손실을 일으키는 주된 원인은 과도한 증산에 의한 과립

연화 및 표피 주름 발생, 부패, 탈립 등이 포함된다. 수확 후 품질 저하를 완화시키기 위한 방안으로 신속한 SO₂ 훈증, 냉각, controlled atmosphere(CA) 저장, plastic film 포장, 코팅처리 등이 제시되었다. 또한 과실자루가 건조하여 갈변할 때 흔히 탈립이 발생하므로 이를 억제하기 위한 수단으로 plastic film을 이용한 modified atmosphere packaging(MAP) 기술을 널리 이용하고 있다. 이는 경제적이며 수분 손실에 따른 품질저하를 억제하는 효과가 우수하지만 포장용기 내부가 과습한 환경이 되기 쉬워 저온에서도 과실 부패를 효과적으로 제어하지 못할 우려가 있다. 또한 에틸렌과 같은 유해가스 축적에 의한 장해발생 가능성도 배제할 수 없다.

수확한 포도에서 발생하는 중요한 수확 후 손실 유발 요인은 부패로 포도에서 관찰되는 중요한 부패 원인균으로는 *Botrytis cinerea*, *Penicillium expansum* 등이 지적된 바 있다. 이들 균의 생장은 0°C에서도 군사생장이 가능하므로 냉각만으로 충분히 제어할 수 없다. 저장 중 부패를 억제하기 위해 널리 이용되고 있는 수단은 SO₂ 가스 훈증인데 SO₂ 가스는 미생물의 세포막 기능을 저해하고 단백질과 mRNA를 불활성화시킴으로써 미생물에 대해 직접적인 위해 작용을 나타낸다. 그러나 SO₂ 가스는 병원성 미생물뿐만 아니라 포도에도 장해를 일으킬 수 있어 적절한 사용량을 결정하여야 하며 또한 인체에도 유해하기 때문에 미국에서는 SO₂ 가스의 식품 잔류 허용치를 10mg/kg으로 규정하고 있다.

아황산가스 처리는 수확한 과실을 냉각과 병행하여 가스상으로 훈증하거나 밀폐된 저장고에서 유향을 연소시켜 발생시키거나 또는 수확한 과실과 SO₂ 가스 발생 패드를 함께 포장하여 처리하는 방법이 이용되는데 포도의 경우 장거리 수송의 경우 플라스틱 포장과 병행하여 SO₂ 가스 발생 패드를 널리 이용하고 있다.

국내에서는 아직 상업적으로 활용되지 않고 있었지만 시간-온도 이력지시계를 이용한 저장 창고 관리가 가능하게 되었다. 그러나 국내 생산 포도에 대한 시간-온도 이력지시계의 적절한 사용 방법에 대한 연구 자료가 부족한데 시간-온도 이력지시계의 품질 예측 정확성이 떨어질 경우, 저장 창고의 온도 불균형 등에 의하여 과피 변색, 곰팡이 발생 등의 품질변화가 우려되므로 시간-온도 이력지시계의 적정 적용 방안을 검토할 필요가 있다. 본 연구는 시간-온도 이력지시계의 실용화를 위한 방안을 마련하여 포도의 유통기회를 증진시킴으로써 포도산업의 발전에 기여하고자 실시하였다. 따라서 본 시범사업에서는 국내 재배 농가에서 생산되어 유통되는 포도의 최적 저온저장을 지시하기 위하여 인쇄형 TTI를 적용하였다. 우선적으로 현장적용을 위하여 포도의 품질지표를 결정하기 위한 실험을 동국대학교에서 진행하였으며, 시범사업은 성숙기에 수확하여 '화성시 포도수출협의회 물류센터(경기도 화성시 송산면 석정동길 26)'의 저온저장고에서 보관 중인 포도를 대상으로 실시하였다.



농가생산(제품) --> 선과장 이동--> 예냉--> 선별, 포장--> 검역



저장장애
탈립: 탈립은 포도 저장 중 가장 많이 발생하는 장애로 품질 저하의 원인이 된다. 탈립은 품종에 따라 현저하게 다르고 같은 품종도 건조한 환경에서 재배한 과실, 고온기에 수확한 과실, 수확 후 예냉이 지연된 과실에서 탈립이 많다. 저장 중에는 저장고 안에 에틸렌가스가 높을 경우, 과실자루가 곰팡이에 감염되었을 때, 동해를 받았을 경우, 또는 저장고 습도가 낮아 과실자루가 건조할 때 탈립이 많이 발생한다.

열과: 포도알 내부까지 깊게 갈라지는 경우도 있고 과실 표피에 잔주름이 지며 갈라지는 경우도 있다.

갈변: 저장 작업 중 충격을 받을 때, 저장온도가 지나치게 낮아 동해를 받은 경우에도 발생한다. 따라서 저장 중 생리장애 피해를 줄이기 위해서는 주기적으로 포도를 꺼내 관찰해 보아야 한다.

기타: 저장 중에는 과실이 습한 환경에 놓이게 되므로 여러 가지 병원균에 의한 부패도 종종 발생한다.

[시범적용을 통한 포도 저온저장용 인쇄형 TTI 성능 개선 방향]

▶ 시범적용 후기

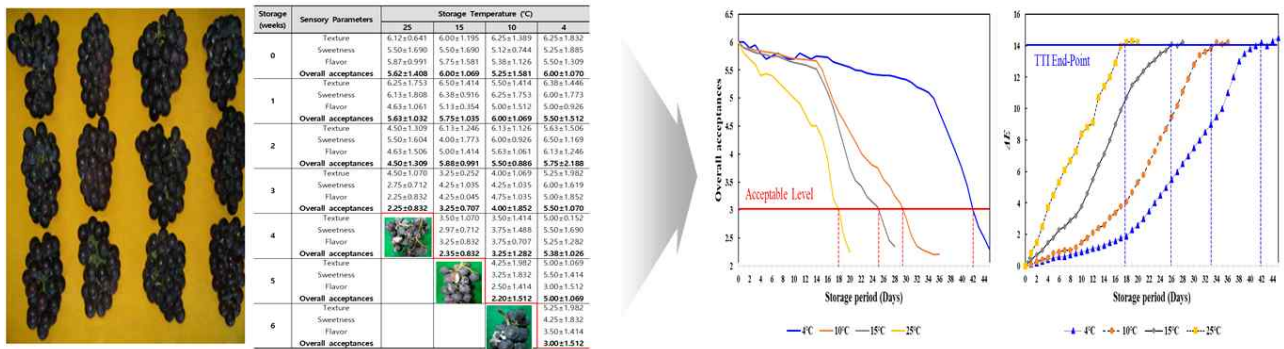
- 예냉: 포도의 예냉은 찬공기를 강제로 순환시켜 과실과 직접 접촉시켜 온도를 낮추어 주는 차압식 통풍냉각 방법으로 하는 것이 좋는데, 수확 후 6시간 이내에 과실의 품온을 7/8수준 이하로 낮추어 준다. 일반적으로 과실의 온도를 4°C 이하로 낮추어 주면 미생물 번식과 호흡열 발생이 억제된다. 그러나 지나치게 품온을 낮추면 저온 유통시설이 되어 있지 않는 곳에서는 땀을 림 현상이 일어나 오히려 품질이 나빠질 수 있으므로 주의한다.

- 저장: 저장온도와 습도를 정확히 유지 할 경우 0℃, 85~90%의 상대습도에서 4주간 저장하고, 새단은 약 2개월간 저장이 가능하다. 포도알은 대 체적으로 저온에 대한 내성이 강하여 당도가 높은 유럽종 포도는 -3℃, 구미잡종 품종은 -2℃에서 조적이 얼지 않으나 포도알과 달리 과실자루는 이보다 높은 온도에서 피해를 받아 저장온도가 지나치게 낮아지지 않도록 하여야 한다.

포도는 생체중이 1.2%만 감소하여도 포도알은 탄력을 잃고, 과실자루는 건조해지기 때문에 상품가치가 크게 떨어진다. 따라서 미국종 또는 구미잡종 포도는 장기간 저장하지 않는 것이 바람직하며 유럽종 포도 일지라도 저장 중 품질 변화를 잘 살펴 출하시기를 결정하여야 한다.

인쇄형 TTI의 반응 속도는 커버 필름의 종류 및 두께를 이용하여 조절된다. 또한 TTI의 단가를 낮추기 위한 대량 생산 방법으로 산화-환원 염료를 지지체에 전이하는 방법으로 인쇄 방식이 적용되었다. 시범적용에 사용된 인쇄형 TTI는 시간-온도 이력에 따라 노란색에서 초록색으로 변화함으로써 색 변화로 포도의 품질을 지시한다. 저장고별 4주 ~ 6주 등으로 shelf life를 다양화하여 적용할 수 있다.

인쇄형 TTI의 포도 품질 예측능



포도의 저온창고 보관 시, 품질 관리의 애로 사항을 해결하기 위해 ‘화성시 포도 수출협의회 물류센터’에 현장 적용을 진행하였다. 포도 저온보관 창고에 4℃에서 6주의 색 변화 기간을 가지는 인쇄형 TTI를 포도 박스에 부착하였고, 주기적으로 방문하여 지시계의 품질 모니터링을 진행하였다. 또한 추가적인 ‘화성시 포도 수출협의회 물류센터’의 요구를 반영하여 색 변화 기간을 조정할 지시계를 추가 적용하여 상대적으로 단기간의 포도 보관 창고 적용이 예정에 있다.

□ 농·축산물 포장용 지시계 시범적용 평가

연구내용 요약

지원비앤피가 육가공제품을 유통시키는 식육업체 기업주와 시범적 제품을 공급한 업체 20곳을

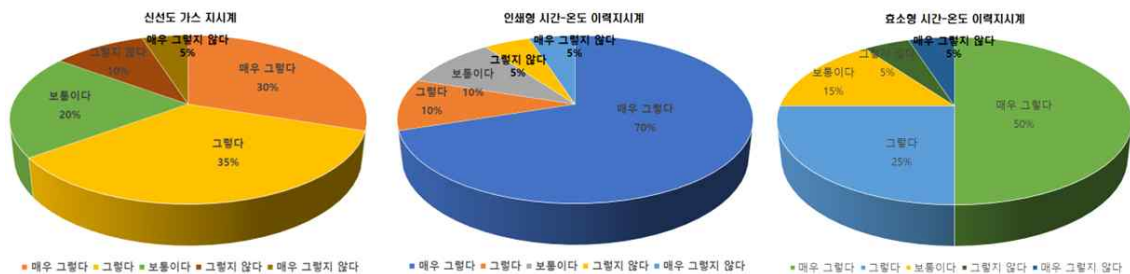
대상으로 설문조사를 실시하여 다음과 같은 결과를 도출함

신선도 가스 지시계 설문 조사					인쇄형 시간-온도 이력지시계 설문 조사					효소형 시간-온도 이력지시계 설문 조사										
본 설문지는 신선도 가스지시계 제품의 적용의사 및 제품의 개선점을 위하여 조사합니다. (평가범위) 매우 그렇다(5점), 그렇다(4점), 보통이다(3점), 그렇지 않다(2점), 매우 그렇지 않다(1점)					본 설문지는 인쇄형 시간-온도 이력지시계 제품의 적용의사 및 제품의 개선점을 위하여 조사합니다. (평가범위) 매우 그렇다(5점), 그렇다(4점), 보통이다(3점), 그렇지 않다(2점), 매우 그렇지 않다(1점)					본 설문지는 효소형 시간-온도 이력지시계 제품의 적용의사 및 제품의 개선점을 위하여 조사합니다. (평가범위) 매우 그렇다(5점), 그렇다(4점), 보통이다(3점), 그렇지 않다(2점), 매우 그렇지 않다(1점)										
연번	설문 항목	5	4	3	2	1	연번	설문 항목	5	4	3	2	1	연번	설문 항목	5	4	3	2	1
1	제품에 대하여 전반적으로 이해하는가?	15	3	2			1	제품에 대하여 전반적으로 이해하는가?	16	3	1			1	제품에 대하여 전반적으로 이해하는가?	16	3	1		
2	제품의 가격은 합리적인가?	4	6	5	3	2	2	제품의 가격은 합리적인가?	10	6	4			2	제품의 가격은 합리적인가?	8	5	3	2	2
3	제품의 품질에 대하여 신뢰가 가는가?	10	5	4	1		3	제품의 품질에 대하여 신뢰가 가는가?	11	5	2	1	1	3	제품의 품질에 대하여 신뢰가 가는가?	10	5	4	1	
4	제품의 기능에 대한 정확성은 어떠한가?	6	7	4	2	1	4	제품의 기능에 대한 정확성은 어떠한가?	11	6	1	1	1	4	제품의 기능에 대한 정확성은 어떠한가?	6	7	4	2	1
5	제품을 당사 제품에 적용할 의사가 있는가?	5	6	4	4	1	5	제품을 당사 제품에 적용할 의사가 있는가?	14	2	2	1	1	5	제품을 당사 제품에 적용할 의사가 있는가?	10	5	3	1	1
* 제품 적용의사 3점 이상만 다음 항목 적용 5-1. 제품을 사용함으로써 소비자에게 신뢰감을 줄 수 있다고 생각하는가? 5 7 3 3 5-2. 다른 회사에 제품을 추천하겠는가? 6 6 3 5-3. 제품을 사용하면 제품의 관리가 더 용이해질 수 있다고 생각하는가? 7 5 3 5-4. 제품을 사용하면 만족하는가? 6 5 5 3 1					* 제품 적용의사 3점 이상만 다음 항목 적용 5-1. 제품을 사용함으로써 소비자에게 신뢰감을 줄 수 있다고 생각하는가? 12 3 3 5-2. 다른 회사에 제품을 추천하겠는가? 14 1 3 5-3. 제품을 사용하면 제품의 관리가 더 용이해질 수 있다고 생각하는가? 13 2 3 5-4. 제품을 사용하면 만족하는가? 9 5 3 2 1					* 제품 적용의사 3점 이상만 다음 항목 적용 5-1. 제품을 사용함으로써 소비자에게 신뢰감을 줄 수 있다고 생각하는가? 10 5 3 5-2. 다른 회사에 제품을 추천하겠는가? 8 6 4 5-3. 제품을 사용하면 제품의 관리가 더 용이해질 수 있다고 생각하는가? 11 3 4 5-4. 제품을 사용하면 만족하는가? 8 6 4 2										
기타 사항					기타 사항					기타 사항										
KSPI					KSPI					KSPI										

조사대상자들은 대부분의 경우, 지시계 제품을 적용하였을 때 육가공 제품의 관리에 용이하고, 판매하는 육가공 제품의 소비자 인식향상에는 도움이 된다고 답하였으나, 지시계 제품의 생산과정에서의 지시계 제품의 품질 불량 및 제품의 유통과정 및 보관에 따른 온도변화에 따른 반응과정의 정밀함을 요구하고 있으며, 또한 아직까지 소비자들의 지시계에 대한 인식이 낮은 점을 지적하였다. 또한 지시계 제품의 단가가 대량생산을 통하여 더욱 낮아지기를 요구하였으며, 제품 적용에 긍정적 반응을 보임.

이에 지시계 제품의 대량 생산과정을 통한 지시계 제품의 가격 인하와 대량 생산시 정확하한 생산공정을 확립하고, 지시계 제품의 품질향상을 도모하도록 해야 함. 또한 아직까지 소비자들의 지시계에 대한 인식이 낮은 점을 고려하여 소비자들에 지시계의 필요성에 대한 홍보 및 인식향상에 대한 방안을 마련해야 함.

■ 제품을 당사 제품에 적용할 의사가 있는가?



① 설문조사 방법

▶ 업체 선정 및 설문 항목

본 설문조사에 응한 조사대상자는 신선도 지시계 및 시간-온도 이력지시계 시범적용 대상 업체인 지원비엔피가 육가공제품을 유통시키는 식육업체 기업주와 시범적 제품을 공급한 업체 20곳을 대상으로 2022년 08월 01일부터 2022년 08월 31일까지 실시하였으며 설문지는 현장에서 직접 기입하는 방법으로 실시하였고 대상자에게 조사목적 및 방법, 자발적인 참여 동의 및 거부 권리를 설명하여 조사 참여에 동의한다는 서면 동의서를 작성한 후 설문을 진행하였다. 본 조사에서 제품에 대한 이해도(1문항), 가격, 품질, 기능(3문항), 제품 적용 의사(4문항) 및 디자인 만족(1문항) 5점 척도로 작성하여 총 9문항의 설문지를 구성하였다.

▶ 자료 분석 방법

본 연구의 자료 통계 처리는 data coding과 data cleaning 과정을 거쳐, SPSS(Statistical Package for Social Science) WIN 20.0 통계 패키지 프로그램을 활용하여 분석하였다. 각 설문 항목은 교차 분석, t-test, One way Anova를 실시하였다.

② 설문조사 결과 해석

본 연구의 지시계 사용 실태 조사는 표 1 ~ 3에 나타내었다. 조사 결과, 제품에 대한 전반적인 이해도는 신선도 가스 지시계 및 시간-온도 이력지시계에서 높게 나타났으나, 제품의 실제 적용에 대

하여는 지시계의 종류에 따라 차이를 보였다.

표 1. 신선도 가스 지시계 설문 조사 결과

연번	설문 항목	평가 척도				
		5	4	3	2	1
1	제품에 대하여 전반적으로 이해하는가?	15	3	2		
2	제품의 가격은 합리적인가?	4	6	5	3	2
3.	제품의 품질에 대하여 신뢰가 가는가?	10	5	4	1	
4.	제품의 기능에 대한 정확성은 어떠한가?	6	7	4	2	1
5.	제품을 당사 제품에 적용할 의사가 있는가?	5	6	4	4	1
※ 제품 적용의사 3점 이상만 다음 항목 작성						
	5-1. 제품을 사용함으로써 소비자에게 신뢰감을 줄 수 있다고 생각하는가?	5	7	3		
	5-2. 다른 회사에 제품을 추천하겠는가?	6	6	3		
	5-3. 제품의 사용으로 제품의 관리가 더 용이해질 수 있다고 생각하는가?	7	5	3		
6.	제품의 디자인에 만족하는가?	6	5	5	3	1

표 2. 인쇄형 시간-온도 이력지시계 설문 조사 결과

연번	설문 항목	평가 척도				
		5	4	3	2	1
1	제품에 대하여 전반적으로 이해하는가?	16	3	1		
2	제품의 가격은 합리적인가?	10	6	4		
3.	제품의 품질에 대하여 신뢰가 가는가?	11	5	2	1	1
4.	제품의 기능에 대한 정확성은 어떠한가?	11	6	1	1	1
5.	제품을 당사 제품에 적용할 의사가 있는가?	14	2	2	1	1
※ 제품 적용의사 3점 이상만 다음 항목 작성						
	5-1. 제품을 사용함으로써 소비자에게 신뢰감을 줄 수 있다고 생각하는가?	12	3	3		
	5-2. 다른 회사에 제품을 추천하겠는가?	14	1	3		
	5-3. 제품의 사용으로 제품의 관리가 더 용이해질 수 있다고 생각하는가?	13	2	3		
6.	제품의 디자인에 만족하는가?	9	5	3	2	1

표 3. 효소형 시간-온도 이력지시계 설문 조사 결과

연번	설문항목	평가 척도				
		5	4	3	2	1
1	제품에 대하여 전반적으로 이해하는가?	16	3	1		
2	제품의 가격은 합리적인가?	8	5	3	2	2
3.	제품의 품질에 대하여 신뢰가 가는가?	10	5	4	1	
4.	제품의 기능에 대한 정확성은 어떠한가?	6	7	4	2	1
5.	제품을 당사 제품에 적용할 의사가 있는가?	10	5	3	1	1
* 제품 적용의사 3점 이상만 다음 항목 작성						
	5-1. 제품을 사용함으로써 소비자에게 신뢰감을 줄 수 있다고 생각하는가?	10	5	3		
	5-2. 다른 회사에 제품을 추천하겠는가?	8	6	4		
	5-3. 제품의 사용으로 제품의 관리가 더 용이해질 수 있다고 생각하는가?	11	3	4		
6.	제품의 디자인에 만족하는가?	8	6	4	2	

▶ 제품에 대한 전반적 이해도

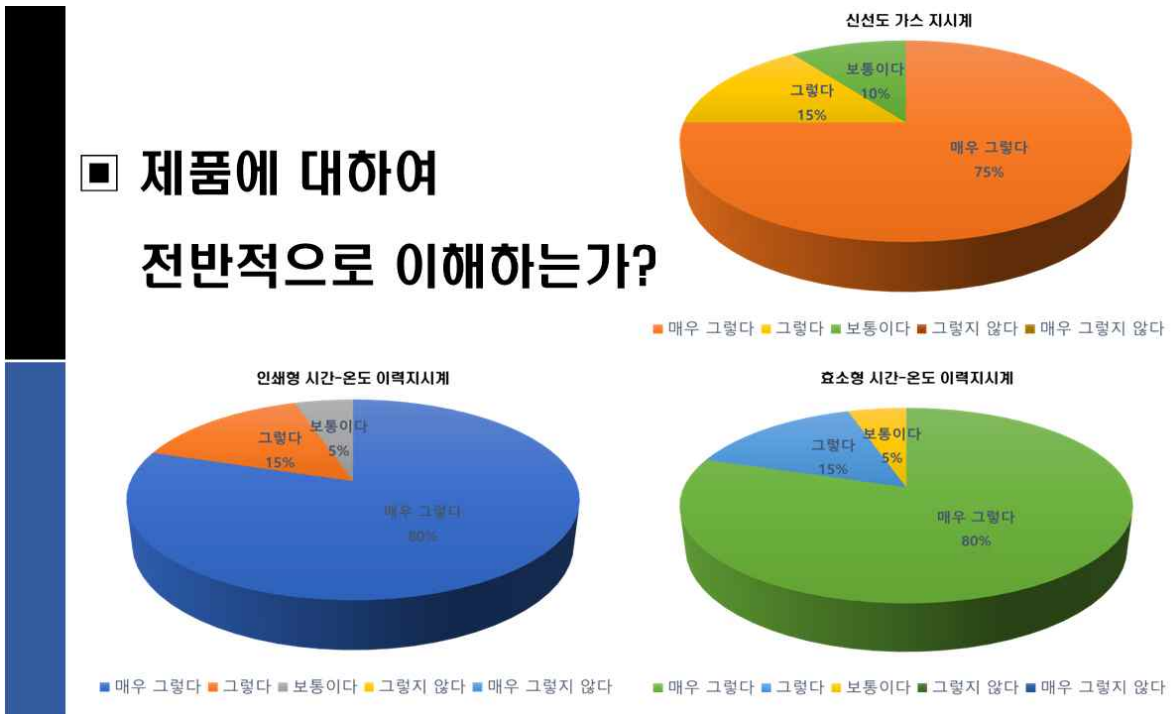


그림 1. 제품에 대한 이해도 설문조사 결과

본 설문조사에 응한 업체들에 대한 제품의 이해도에 관해 조사한 결과 대부분의 조사대상자들은 제품의 브로셔 및 제품의 작동 기능에 대한 설명을 통하여 신선도 가스지시계의 경우 75%(15명), 인쇄형 TTI의 경우 80%(16명), 효소형 TTI의 경우는 80%(16명)가 제품에 대한 이해를 정확하게 하고 있었으며 나머지의 경우도 제품에 대한 이해를 충분히 하고 있음을 보여짐으로서 제품에 대한 이해는 거의 다 이루어졌다고 보인다.

▶ 제품 가격의 합리성

조사대상자들에 제품의 가격에 관하여 설문조사 결과는 신선도 가스지시계의 경우 20%, 인쇄형 TTI의 경우 50%, 효소형 TTI의 경우는 40%의 대상자가 가격에 대한 만족도가 매우 높았고 인쇄형 TTI의 경우에는 가격에 대한 불만 사항이 조사되지 않았다. 그러나 신선도 가스 지시계는 35%, 효소형 TTI는 20%가 가격에 불만족하는 것으로 나타났다. 가격 만족도의 경우는 지시계제품 자체에 대한 가격

부담감은 적은편이어서 불만족을 나타내는 조사대상자는 안나타나고 있으나, 지시계제품을 사용함으로써 추가로 들어가는 비용에 대한 약간의 부담감이 있는 조사 대상자와 지시계 제품의 사용을 통한 자사제품의 판매에 어떠한 이득으로 돌아올지 확실한 평가가 없는 상황에서 비용이 발생되는것에 대한 것으로 보여진다.

■ 제품의 가격은 합리적인가?

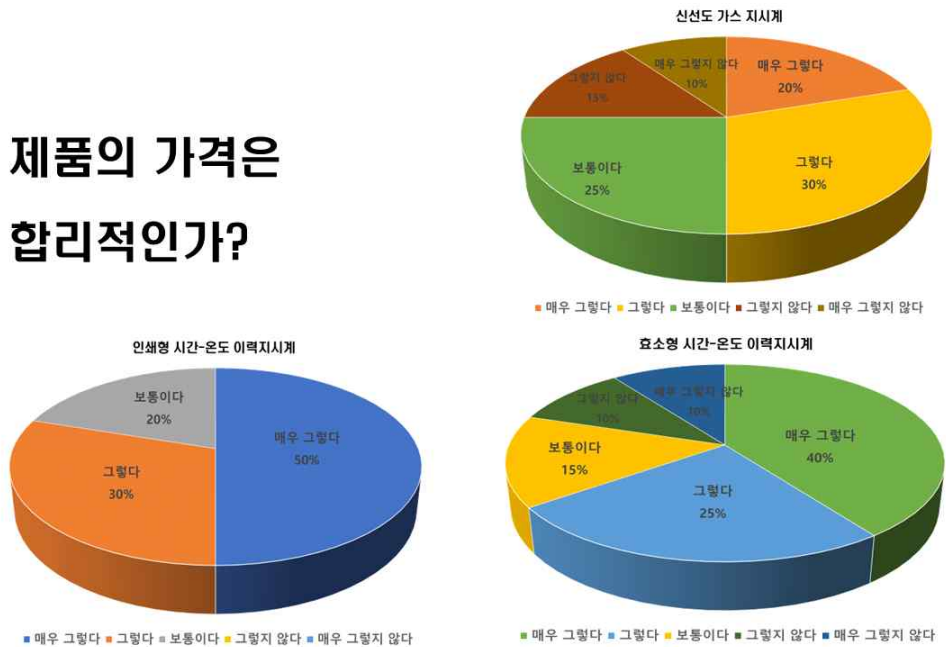


그림 2. 제품 가격의 합리성에 대한 설문 조사 결과

▶ 품질에 대한 신뢰도

조사대상자들 중 90% 이상은 제품의 품질에 대하여 긍정적인 반응을 나타냈으며, 나머지 10%의 경우는 제품의 품질에 대하여 부정적인 반응을 보였다. 시제품 제작과정에서 수작업으로 이루어지는 생산과정에서 지시계 제품의 불량률이 발생되었다고 보여진다. 제품의 특성상 신선도 지시계의 경우 인쇄면의 고른 분포가 아닌 약간의 뭉침현상, 인쇄형 시간-온도이력지시계의 경우 인쇄과정에서의 약간의 번짐현상, 효소형 시간-온도 이력지시계의 경우 충격으로 인한 제품접합부의 터짐현상으로 인하여 효소액의 누출등 등이 나타난 것이 제품의 품질에 대한 신뢰성을 저하시킨 것으로 보인다.

■ 제품의 품질에 대하여 신뢰가 가는가?

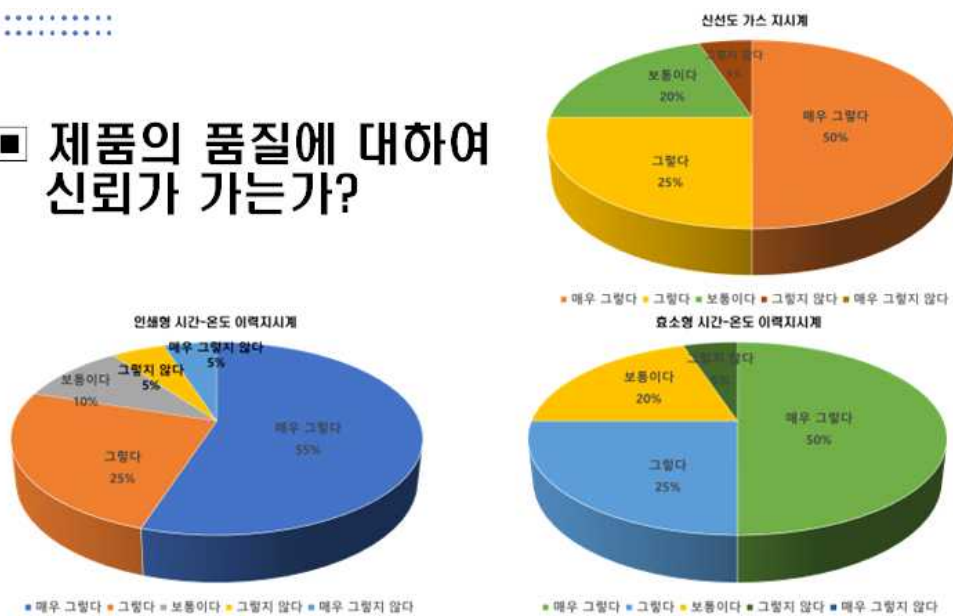


그림 3. 지시계 품질에 대한 신뢰도 설문 조사 결과

▶ 제품의 정확성

지시계 제품의 정확성에 대한 설문조사 결과 85% 이상의 조사 대상자가 제품의 정확성에 대한 신뢰

를 가진 반면 약 10%의 조사대상자는 제품에 대한 신뢰를 가지지 못하였다. 이는 지시계 제품의 특성상 온도변화에 대한 반응이 민감하지 않아서 이루어진 결과로 보여진다. 조사대상자들은 육가공제품의 특성상 보관창고에서의 일관적이지 않은 보관환경과 제품의 유통과정에서 일어나는 온도의 변화가 동일한 환경에서 이루어지지 않는 것을 고려하지 않고 제품의 색변화가 동일하게 이루어지지 않는 점을 지적하였다.

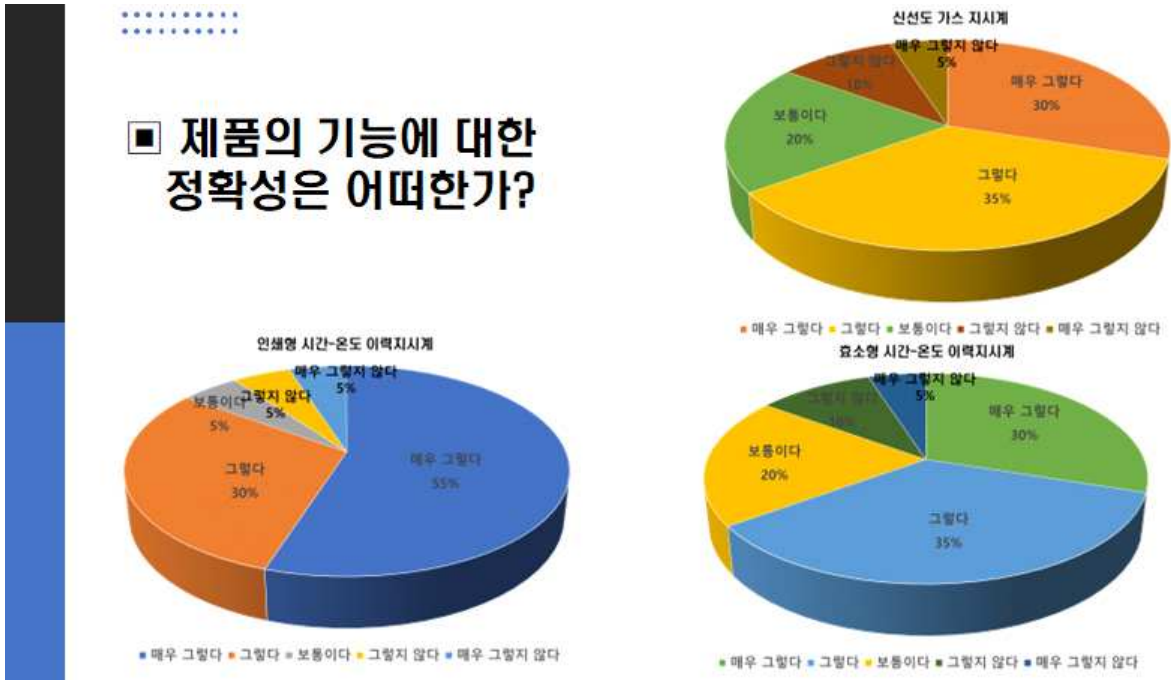


그림 4. 지시계의 정확성에 대한 설문 조사 결과

▶ 제품 적용 의사

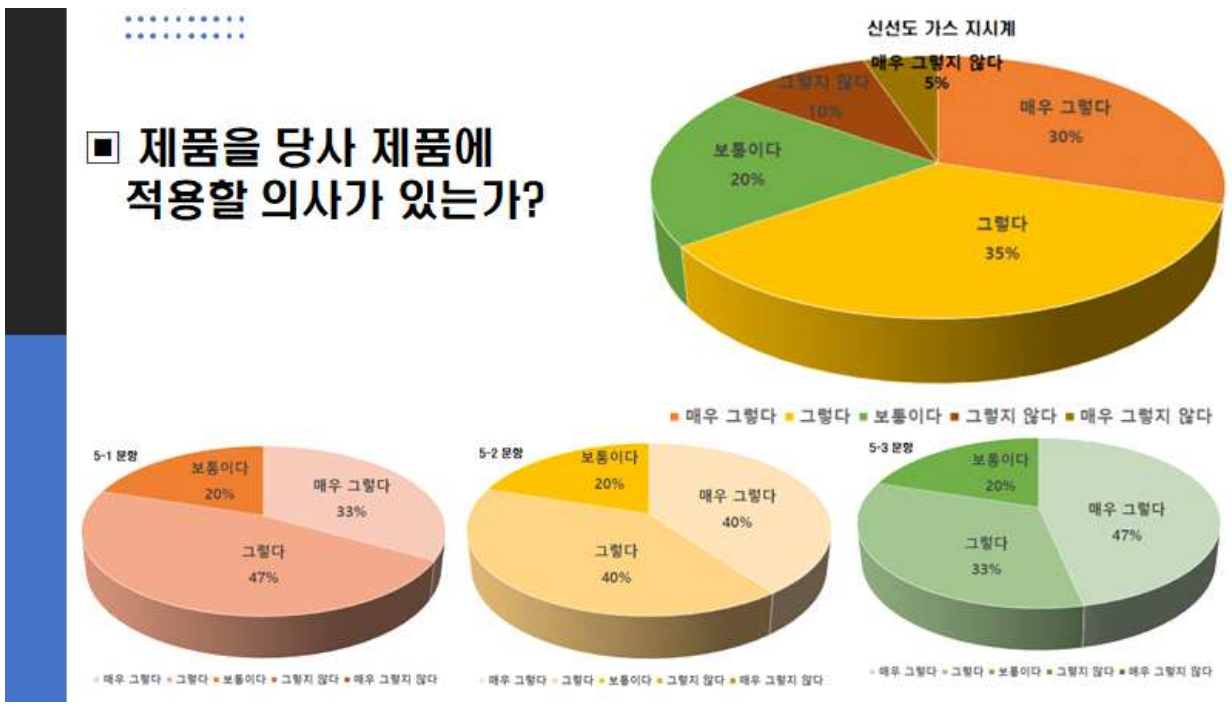


그림 5. 신선도 가스 지시계 적용 의사에 대한 설문 조사 결과

지시계 제품을 적용한 조사대상자 중 신선도 가스지시계의 경우 85%(15명), 인쇄형TTI의 경우 90%(18명), 효소형TTI의 경우는 90%(18명)가 시범적용 후, 실제 유통과정에서 지시계를 부착하는데 긍정적인 반응을 보였다. 또한 지시계 제품의 적용을 통하여 유통과정 및 보관상에서의 온도변화에 따른 제품의 품질변화를 나타내어 소비자에게 신뢰성을 줄 수 있다고 응답하였으며, 응답자의 대부분이 지시계의 색 변화를 육안으로 쉽게 확인이 가능하여 취급하는 제품의 품질관리에 용이하다고

답하였다. 또한 육가공품 이외의 제품에 지시계를 적용하는 것에 대하여 긍정적인 반응을 보였으며, 적용 확대를 위한 홍보에 적극 협력하고자 하는 의견을 피력하였다.

■ 제품을 당사 제품에 적용할 의사가 있는가?

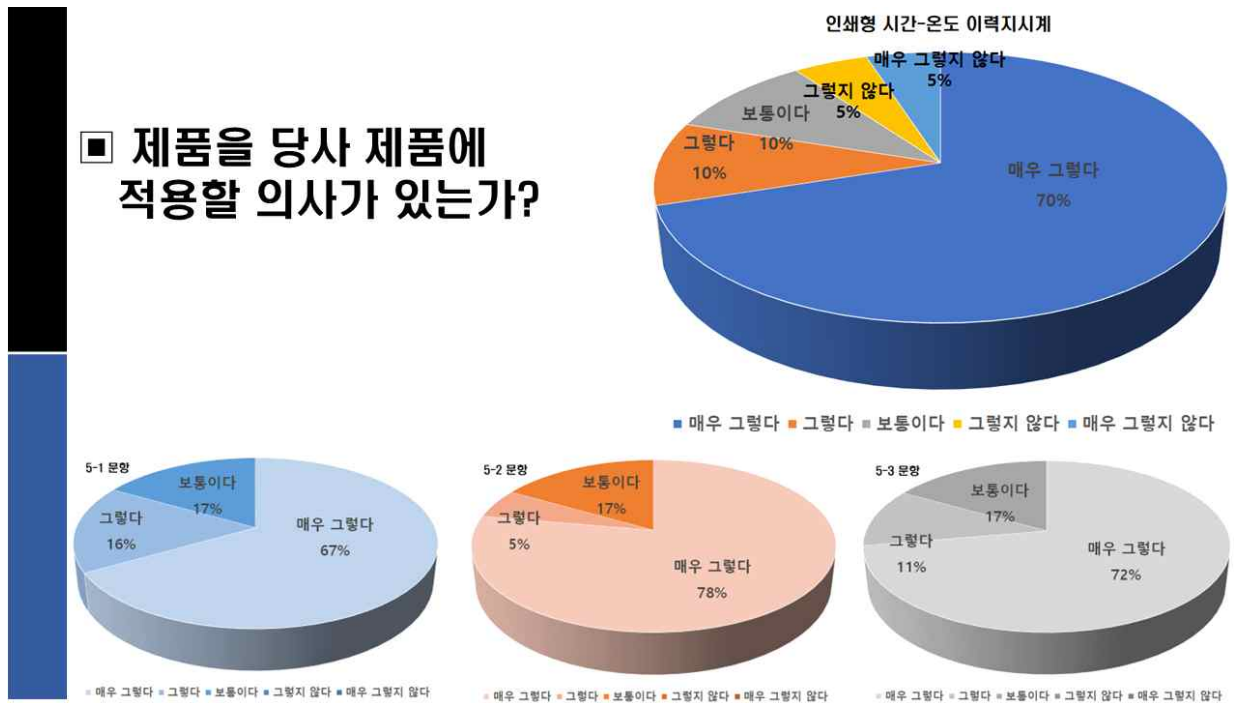


그림 6. 인쇄형 시간-온도 이력지시계 적용 의사에 대한 설문 조사 결과

그러나 지시계 제품의 적용에 대한 추가적인 비용의 문제와 지시계 제품이 시범적용되고 있어 아직 먼저 도입하여 사용되어야 한다는 필요가 없다는 점, 또한 소비자의 지시계 제품에 대한 인식이 낮기 때문에 소비자의 반응에 일일이 반응하여야 하는 피로도가 발생하는 점 등이 지시계 제품의 적용에 대한 부정적인 반응을 나타낸 것으로 보인다.

■ 제품을 당사 제품에 적용할 의사가 있는가?

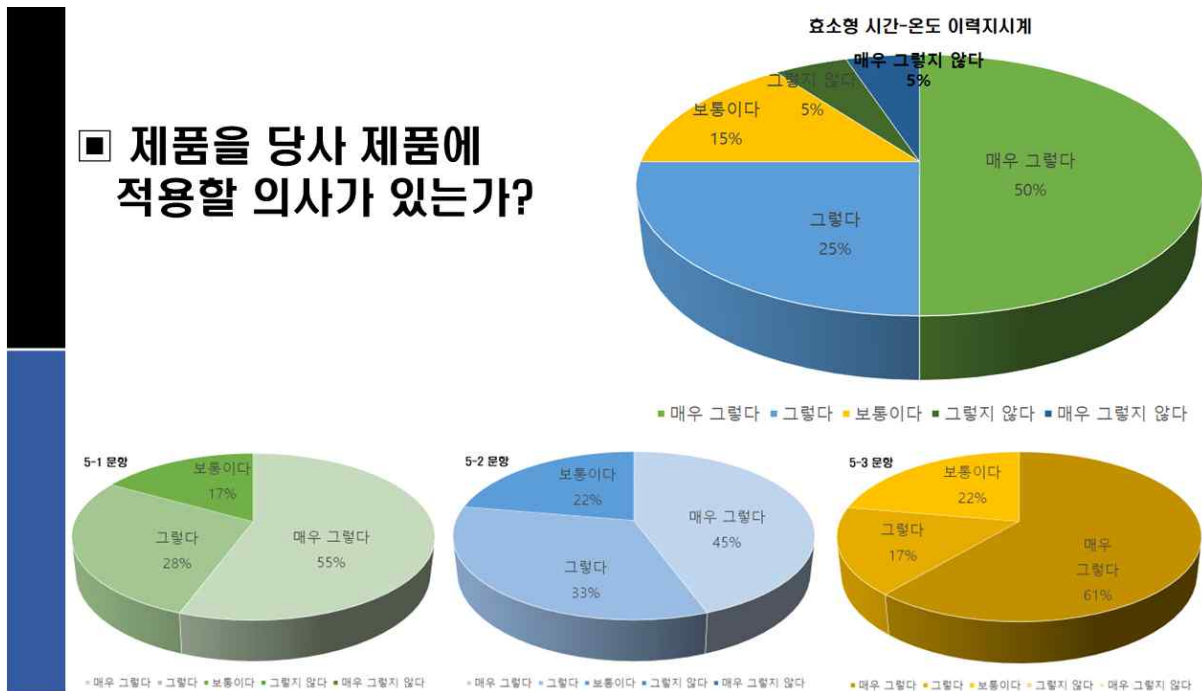


그림 7. 효소형 시간-온도 이력지시계 적용 의사에 대한 설문 조사 결과

▶ 디자인 만족도

지시계 제품의 디자인에 대해서는 조사대상자 중 신선도 가스지시계의 경우 55%, 인쇄형TTI의 경우

70%, 효소형TTI의 경우는 70%가 만족을 나타내었으나, 이와 더불어 기타 사항에서 가장 많은 의견을 내었다. 조사대상자들은 지시계 제품의 디자인에 대하여 제품의 디자인 다양성 및 차별화가 있으면 좋겠다는 의견을 제시하였으며, 또한 제품의 크기가 조사대상자들이 제품에 적용하기가 큰 관계로 지시계 제품의 소형화 된 디자인을 요구하였다.

▣ 제품의 디자인에 만족하는가?

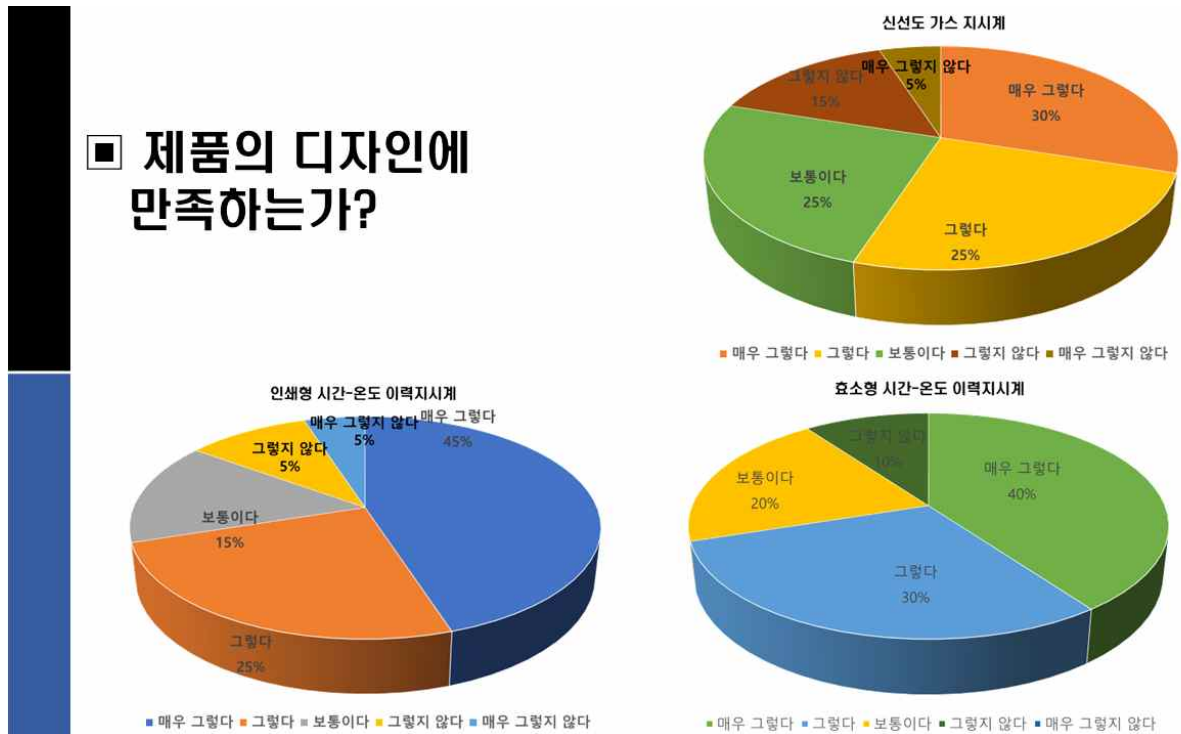


그림 8. 제품 디자인 만족도에 대한 설문 조사 결과

③ 결론

지시계 제품의 시범적용을 통한 조사대상자들의 설문조사 결과 조사대상자들은 대부분의 경우 지시계 제품이 관리하는 육가공 제품의 관리에 용이하고, 판매하는 육가공 제품의 소비자 인식향상에는 도움이 된다고 답하였으나, 지시계 제품의 생산과정에서의 지시계 제품의 품질 불량 및 제품의 유통과정 및 보관에 따른 온도변화에 따른 반응과정의 정밀함을 요구하고 있으며, 또한 아직까지 소비자들의 지시계에 대한 인식이 낮은 점을 지적하였다. 또한 지시계 제품의 단가가 대량생산을 통하여 더욱 낮아지기를 요구하였다.

이에 지시계 제품의 대량 생산과정을 통한 지시계 제품의 가격 인하와 대량 생산 시, 정확한 생산공정을 확립하고, 지시계 제품의 품질향상을 도모하도록 해야 한다. 또한 아직까지 소비자들의 지시계에 대한 인식이 낮은 점을 고려하여 소비자들에 지시계의 필요성에 대한 홍보 및 인식향상에 대한 방안을 마련해야 한다.

- 농·축산물 포장용 지시계 생산 및 관리 시스템 설계
 - 제품 구성에 따른 공정 설계도 제작
 - 대량 생산제조시스템 구축

연구내용 요약

1 신선도 가스 지시계

신선도 가스 지시계 공정 설계도

시작품 공정도 (Lab scale) 원료 배합 및 보관 원료 분주 및 포장 케이스 제작 및 포장용기 부착	Scale-up	시제품 공정도 (Full scale) 원료 배합/보관 원료 분주/포장 케이스 제작/부착
--	----------	--

생산 및 품질관리 지침서

생산 공정 설비 및 공정

신선도 유통 (lab scale) 다양한 온도에서 지시계 검증시험	지시계 유통 (산업 적용) 실제 현장에서의 지시계 검증시험
신선도 유통 (대량생산, 포장, 판매) 다양한 온도에서 신선택의 검증평가	생산 선별 및 성능 관리 공정의 대량화 및 자동화 실시
신선도 지시계 유통관리 시제품의 사용검사와 원안 유통기간 관리	사용설명서 제작 유통단계의 도출과 사후조사, 주체소, 주안에서 제품 검증

신선도 유통용 용기용소 (VNB) 가스지시계 사용법

■ 공정설계도 작성, 대량 생산제조시스템 구축, feed-back을 통한 제품 개량 및 사업화 계획 작성

- 공정 설계도 제작: 제품구성에 따라 필요한 재료의 규격 및 보관 방법 설계
- 대량 생산제조시스템 구축: 기기의 자동화, 지시계 구성/생산구조 단순화를 이룩하여 생산 공정 개선, 사용시스템 구축 및 생산 및 품질관리 지침서 작성
- 피드백 및 사업화 계획 수립 : 시범적용에 따른 설문조사 내용 및 대량 생산 시, 애로사항등에 대한 피드백을 진행하여 사업화 계획 수립

2 시간-온도 이력지시계

보통형 통용용기 표준형 TTI 생산 공인 및 대량생산 시스템

인쇄형 TTI 생산 공인 및 대량생산 시스템

TTI 공정 설계도 제작 및 대량 생산제조 시스템 구축

TTI 생산 관리, 품질 관리 및 사용 시스템 구축

Feed-Back 및 사업화 계획 수립

제품 판매 요소		
마케팅	제품 유통	제품 유통
1. 호소팅 TTI의 인쇄형 TTI의 특성상 다양한 적용성을 가지고 있는 경우 위하여 TTI의 효과적인 마케팅을 통하여 대량 생산, 판매가 이루어지도록 한다.	1. 호소팅 TTI: 제품 특성 상, 물리적 충격과 온도에 민감하게 반응하여 TTI의 유효기간이 짧아질 수 있으므로, 유통기간을 길게 연장할 수 있도록, 물리적 충격에 강하게 견디는 온도에 민감하므로 밀스 충전 포장 후, 유통	1. 12차년도에 구축된 TTI 사용 설명서(사용지) 및 관리 지침을 구체적(사용지)가 실행할 수 있도록 지원하고, 이후 구축된 사용 매뉴얼을 통해 제품사용자 기술 지원을 한다.

■ 공정설계도 작성, 대량 생산제조시스템 구축, feed-back을 통한 제품 개량 및 사업화 계획 작성

- 시간-온도 이력지시계 공정 설계도 제작 및 대량생산제조 시스템 구축
 - : 생산라인의 개요도 제작 및 대량생산 설비 구축(자동 인쇄기, 자동 sealing machine 등)
 - : 대량생산제조 시스템에서 생산관리, 품질관리, 사용시스템 구축 (생산 및 품질관리 지침서 작성 등)
- Feed-back 및 사업화 계획
 - : 품질평가와 설문조사를 실시하여 수요처의 의견을 반영하여 제품의 다양화 추진 및 대량생산 문제점 발생에 따른 trouble shooting
 - : 판매 확대를 위한 마케팅 전략 수립

1 신선도 가스 지시계

(1) 제품 구성에 따른 공정 설계도 제작

■ 소재 및 규격

시범사업에 적용하기 위해 제작한 시작품의 구체적인 specification은 아래의 표와 같다. 아래에는 신선도 가스지시계가 적용될 용기와 필름 그리고 지시계 부분의 시약과 구성 요소들이 상세히 기술되어 있다. 이를 바탕으로 추후 제작될 시제품의 specification을 확립할 수 있을 것이다. 또한 앞서 제작한 제조방법설명서와 생산설비 및 성능관리 지침서를 바탕으로 시제품 제작시 제품의 품질 보증과 관리가 잘 이루어질 수 있게 도울 것이다.

그림 2. 신선도 가스지시계 시작품 specification

구분	사진	가스지시계 시작품 소재 및 규격
용기 및 필름		<ul style="list-style-type: none"> - 용기 추후 적용 업체와 미팅 후 결정 예정 - 필름 소재: NY(Nylon)+LLD-PE(linear low-density polyethylene)
지시계		<ul style="list-style-type: none"> - 시약 성분: BTB-PR(Bromothymol blue-Phenol red) 시약 분주량 : 32.00μl - GI(Gas indicator) 소재 : ADVANTEC filter paper no.2, PTFE(polytetrafluoroethylene) membrane filter, Laminating pouch film(PET(polyethylene terephthalate)) 규격(가로*세로/단위mm) : 지시계 20.00*20.00 <p>지시계(포장용지 포함) 28.00*28.00</p>

■ 공정 설계

Lab 수준의 시작품 공정도는 3단계인 1) 원료 배합 및 보관, 2) 원료 분주 및 포장, 3) 케이스 제작 및 포장용기 부착으로 진행된다. 이 시작품 공정도 3단계를 공장생산화를 위하여 시제품 공정도로 설계한다.

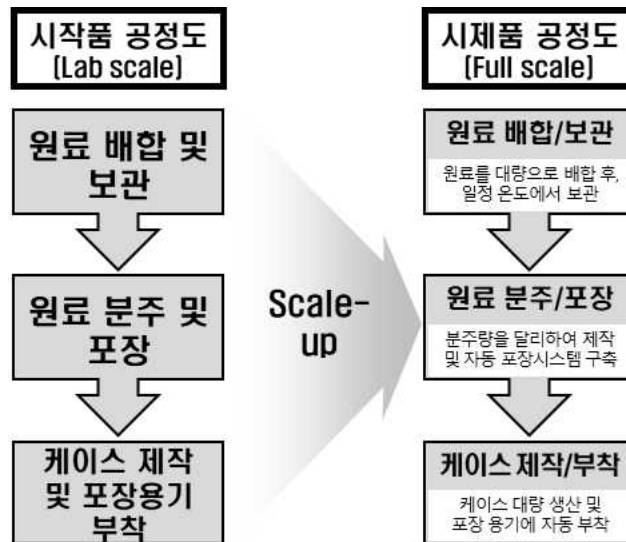


그림 1. 신선도 가스 지시계 공정 설계도

▶ 원료의 보관

원료를 lab 수준에서는 한번에 20ml 정도로 제작하였다. 하지만 공장에서 시제품을 만들 시에는 이보다 더 대용량으로 제작이 가능해 짐으로써 배합 후 원료가 오염되지 않게 밀폐 용기에 넣어 일정한 온도에서 보관하는 것이 중요. 자세한 원료와 보관온도는 아래의 표에 나타내었다.

시제품(공장) 제작을 위하여 대량생산을 위해 신선도 가스 지시계의 제작 공정에 따라 원료를 보관하였다. 또한 상온 보관이 가능하고, 신체의 영향을 줄 수 있는 시약은 따로 보관하는 것이 좋다.

표 1. 신선도 가스 지시계의 원료 규격 및 보관성

재료	구입처	규격	가격	보관
cellulose acetate	Junsei Chemical Co.,Ltd	CAS: 9004-35-7 용량: 500 g 성상: powder	140,000	상온
acetone	SupraSolv®	CAS: 67-64-1 용량: 1L MW: 58.08 g/mol 순도: 98% 이상	126,000	상온
2-butanone	Junsei Chemical Co.,Ltd	CAS: 78-93-3 용량: 1 L MW: 72.11 g/mol 순도: 99.8% 이상	71,000	상온
Dibutyl phthalate	SIGMA - ALDRICH, Co., Ltd	CAS: 84-74-2 용량: 1L MW: 278.34 g/mol 순도 : 99% 성상 : liquid	87,000	25℃
Bromothymol blue Sodium salt	TCI (sanghai) Development Co., Ltd	CAS: 34722-90-2 용량: 25g MW: 646.37 g/mol 성상: powder pH range 6.0-7.6 yellow to blue	152,000	상온
phenol red	SIGMA-ALDRICH, Co.,	CAS: 143-74-8 용량: 125 g MW: 354.38 g/mol 성상: powder	153,000	상온

▶ 원료의 혼합 및 분주

신선도 가스 지시계를 제작하기 위해서는 먼저 원료를 filter paper에 일정량 분주해야한다. 이 때 분주량은 부착할 포장용기의 용량에 따라 달라져야 한다. lab 수준에서는 수작업으로 이를 진행했지만 공장에서는 자동화 시스템을 통해 이를 제어할 것이다. 또한 PET film을 비롯한 membrane 부착을 통해 이를 포장하는 것 역시 수작업이 아닌 고장 수준으로의 자동화 기계시스템이 필요할 것이다.

▶ 인쇄 및 포장

신선도 가스지시계의 인쇄 및 포장 단계에서는 앞의 원료 혼합단계에서 제조한 원료를 분주하여 커팅 후, 커버부 부분의 필름을 열을 가하고, 물질부와 접착부의 membrane을 부착한 뒤, 양면으로 붙일 수 있는 접착부 부분을 지시계 몸체에 부착한다.

구분	내역	단위	수량	단가	합계
1	철리 웨이퍼스 2000-01호	10구 봉	-2-단	1,800,000-	3,600,000-
2	상부 봉양 및 구동부	10구 봉	-1-단	2,500,000-	2,500,000-
3	철리 봉양	1	-1-단	3,500,000-	3,500,000-
4	간판 제작	간판 원본 및 제작	-1-단	1,300,000-	1,300,000-
5	메이 시판인 및 제작	구 봉양, 압착장치	-1-단	800,000-	800,000-
6	상부 봉양	PLD 제작	-1-단	1,800,000-	1,800,000-
7	기체 용기	1단구	-1-단	1,400,000-	1,400,000-
8	조립 봉양	1000공	-1-단	2,000,000-	2,000,000-
9	압수 봉양	귀사 신형도	-1-단	100,000-	100,000-
10	제조공대 및 공대 제작	15%	-1-단	2,720,000-	2,720,000-
TOTAL PRICE					₩20,820,000-

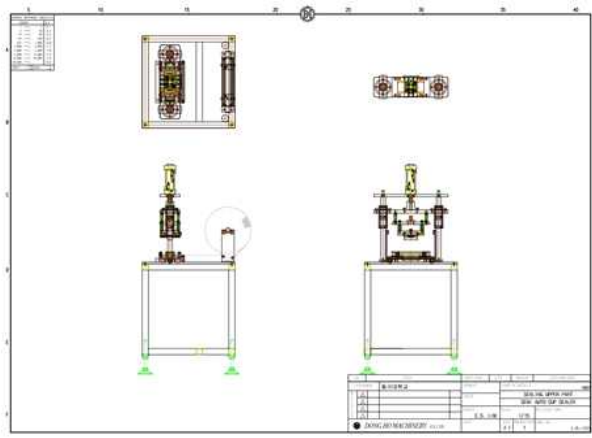


그림 2. 신선도 가스 지시계 시제품 생산 공정 설비

(2) 대량 생산제조시스템 구축

■ 제조시스템 구축

앞서 진행한 기초실험(이화학적, 미생물학적 실험)과 색차계를 이용한 지시계의 색변화 측정을 통해 현재 제작한 신선도 가스지시계의 유효성을 확립하였다. 이 연구 결과를 토대로 가스지시계의 제품 생산 공정을 설계하고 기존에 제작한 prototype에서부터 더 나아가 향후 대량생산 공정에 좀 더 적합한 형태의 시작품을 제작하기 위한 공정 설계도를 작성하였고 이에 따른 제조 시스템을 구축하였다.

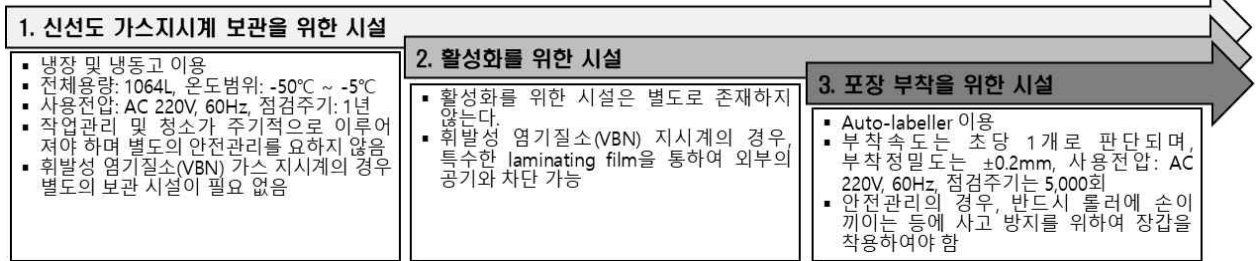


그림 3. 신선도 가스 지시계 구비 시설 및 장치 구축

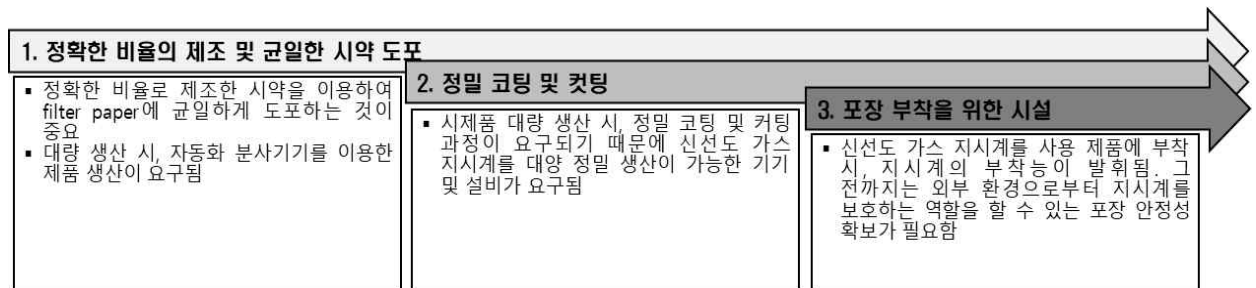


그림 4. 신선도 가스 지시계 생산요소

기존의 실험실에서 제작하던 소량의 지시계 공정이 아닌 신선도 가스지시계를 제작하였을 때, 제품을 보관하는 시설, 포장 부착을 위한 시설을 수립하였다. 또한 신선도 가스지시계를 선정업체에 유통하기 까지 지시계의 품질 및 생산관리를 구축하여 실제로 업체에 적용하여 유통이 원활 할 수 있게 진행하였다.

표 1. 신선도 휘발성 염기질소(VBN)가스지시계 기기 성능 및 관리

단계	기기 관리	작업 관리	Cleaning	안전 관리
원료 보관	1) incubator <ul style="list-style-type: none"> 전체용량 : 1176 L 온도범위 : -18°C ~ 25°C 사용전압 : AC 220V 60Hz 점검주기 : 1년 	1) incubator <ul style="list-style-type: none"> 작업온도 : 25°C 	1) incubator <ul style="list-style-type: none"> 3개월 마다 세척 	
원료 배합	1) Portable Ultrasonic Cleaner <ul style="list-style-type: none"> 용량 : 2L 온도범위 : -20°C ~ 50°C 사용전압 : 100W 점검주기 : 1년 2) separatory funnel shaker <ul style="list-style-type: none"> 속도범위 : 60 ~ 350rpm 사용전압 : AC 230V 50/60Hz 1Ø 점검주기 : 1년 	1) Portable Ultrasonic Cleaner <ul style="list-style-type: none"> 조건 : 25°C, 30분 2) separatory funnel shaker <ul style="list-style-type: none"> 속도범위 : 60 ~ 350 rpm 1회 혼합량 : cellulose acetate 0.6g, acetone 20ml, butanol 20ml, Dibutyl phthalate 0.62g, Bromothymol blue 18mg, phenol red 12mg 	1) Portable Ultrasonic Cleaner <ul style="list-style-type: none"> 10회 사용 마다 증류수 완전 배수 후 알코올로 세척 2) separatory funnel shaker <ul style="list-style-type: none"> 1년마다 정기점검 	
포장 (GI 제작)	1) 실링포장기계 <ul style="list-style-type: none"> 사용전압 : AC 220V 60Hz 800W 사용용기 : 230x190mm 이내 점검주기 : 1년 2) 시료 주입기 <ul style="list-style-type: none"> 최대용량 : 1ml 작업용량 : 190µl 사용전압 : AC 220V 60Hz 	1) 실링포장기계 <ul style="list-style-type: none"> 조건 : 165~180°C에서 10초간 필름 부착 2) 시료 주입기 <ul style="list-style-type: none"> 1회 주입량 : 포장용기별 사이즈에 따라 다름 	1) 실링포장기계 <ul style="list-style-type: none"> 1년마다 정기점검 2) 시료 주입기 <ul style="list-style-type: none"> 100회 주입 후 주입부분 부품 교체 	-안전장갑 (특히, 고온 고압부인 열 접촉부에 손이 닿지 않도록 주의)

	<ul style="list-style-type: none"> • 점검주기 : 5000회 			
접착능 부여	1) 양면테이프 자동 커팅기 <ul style="list-style-type: none"> • 표지 사양 : 최대 550mm/ 최소 60mm • 부착속도 : 31m/min • 사용전압 : AC 220V 60Hz • 점검주기 : 3개월 	1) 양면테이프 자동 커팅기 <ul style="list-style-type: none"> • 조건 : 가로 80mm, 세로 25mm 	-	-작업 중 기계 근처 접근 자제
완제품 보관	1) incubator <ul style="list-style-type: none"> • 전체용량 : 1176 L • 온도범위 : -18℃ ~ 25℃ • 사용전압 : AC 220V 60Hz • 점검주기 : 1년 	1) incubator <ul style="list-style-type: none"> • 작업온도 : 25℃ 	1) incubator <ul style="list-style-type: none"> • 3개월 마다 세척 	-

■ 제품 생산

신선도 가스지시계의 생산 공정은 1, 2차년도 연구 및 시범사업을 토대로 진행하며, 사업화 시범사업을 수행한 결과 부족한 점을 수정, 보완하였다. 제품의 생산에 있어 공장에서 생산 능력 결정에는 얼마나 많은 제품이 팔릴 수 있는가가 중요한 요인이다. 이는 시장 조사 결과에 근거하여 판매 부서에서 예측을 하여야 한다. 사용처, 사용용도, 경쟁 회사의 계획, 경쟁 제품, 시장의 잠재력 등을 포함하여 예측하여야 하고 생산 능력은 기술적인 현황과 경제적인 형편에 따라 달라지게 된다. 축산물 가공업체가 본 지시계의 대상이 되므로 해당 사업체에 맞춰서 수정 보완을 진행 할 것이다.

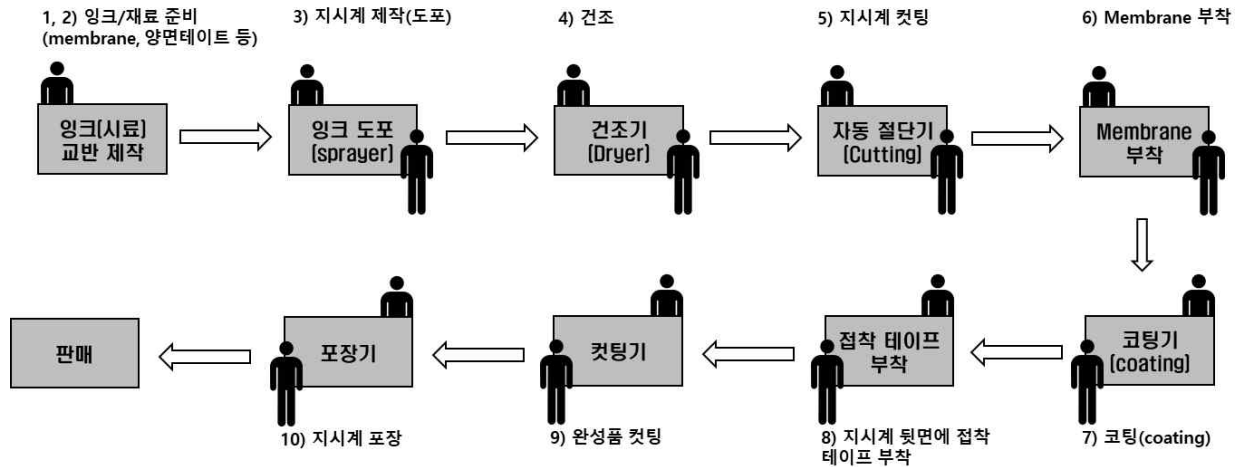


그림 5. 신선도 가스지시계 생산 단계별 공정

■ 물질부 원료의 저장 설비

지시계에 도포하기 전 지시계 용액은 상온에 오래 노출되면 쉽게 휘발하는 특징을 가지고 있다. 저장 설비나 생산 설비가 제대로 갖추어지지 않아 공장이 가동 되지 않으면 큰 문제이기 때문이다. 또한 용액이 쉽게 휘발되면 원료가 공급될 수 있는 기간과 공장에서 저장할 수 있는 기간을 생각하여 저장 시설의 크기와 시간적 간격을 생각하여 원료의 주문을 결정한다. 원료의 저장뿐만 아니라 제품의 저장도 생산을 방해하지 않는 수준에서 충분하여야 한다.

■ 생산 관리

단계별로 가스지시계를 생산할 때 예기치 못한 여러 변수들이 작용 할 수 있다. 따라서 중점관리 요소를 설정, 그에 따른 행동 요령과 대응책을 미리 준비하는 동시에 훈련이 필요하다. 그리고 진행사항 및 결과는 모두 문서로 기록하여야 하며 1-2세부와 회의를 통해 관리 지침을 설계하였다.

▶ 중점관리요소

제품 생산 공정의 흐름 및 각 공정별 중점관리요소 및 검사 항목을 한눈에 파악하기 위해 QC 공정도를 활용하였다. 공정도에서 중점관리요소로 작용하는 것은 총 5가지로 나타내진다.

□ 중점관리요소

- ▶ Dibutyl phthalate 25℃ 보관
- ▶ 원재료 1 상온보관
- ▶ 원료 배합 후, 필터페이퍼에 물질을 주입할 경우 25℃ 온도 유지
- ▶ 1차 포장 후 온도 가열 금지
- ▶ 포장지에 구멍을 뚫어 지시계를 부착하기 때문에 파손 및 제품이 벗겨지지 않도록 주의



그림 6. 신선도 가스지시계 중점관리요소

■ 생산 공정 감사 및 관리 문서 지침 설계

신선도 가스 지시계 생산과정이 정확하고 적합하게 이루어지는지 확인하기 위해서 GI 제품의 생산공정에 대한 평가를 실시 및 이에 대한 요소를 문서화 및 규격화 하였다. GI 생산공정의 평가는 하루에 한번씩 전반적인 요인을 체크하는 것 뿐 아니라 정기적으로 좀 더 정밀한 검사가 이루어져야한다. 이때 수정사항으로 체크된 요인들은 생산 공정에 영향을 줄 수 있으므로(불량품 생산) 최대한 빠른 시일내에 수정될 수 있도록 1-2세부와 논의하여 생산관리 지침 설계를 하였다.

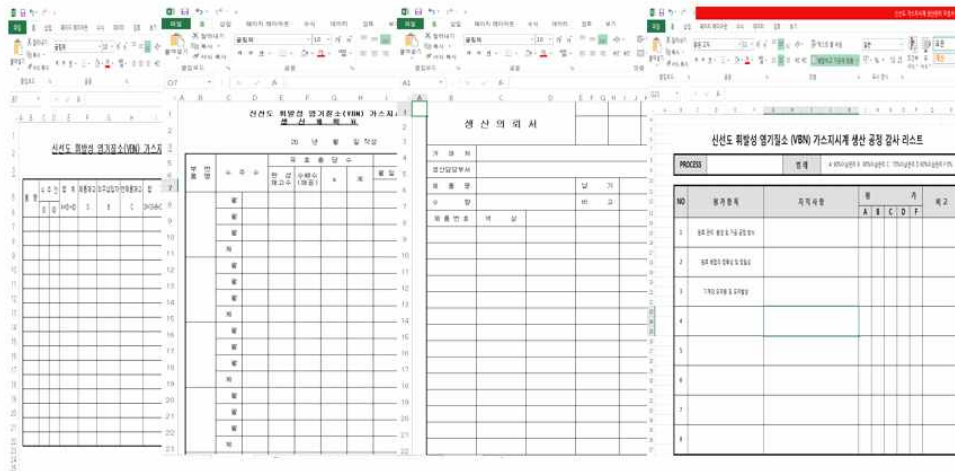


그림 7. 신선도 가스지시계 생산관리 지침서

■ 품질 관리

- ▶ 설계품질에 부합한 제품 공정, 반제품, 재료품의 품질관리 기준 설정
- ▶ 품질 향상 및 개선, 원가절감을 위한 지속적인 혁신활동
- ▶ 종합 품질시스템 관리, 재료품/제품 품질분석 및 개선을 통한 품질보증, 고객 불만 관리

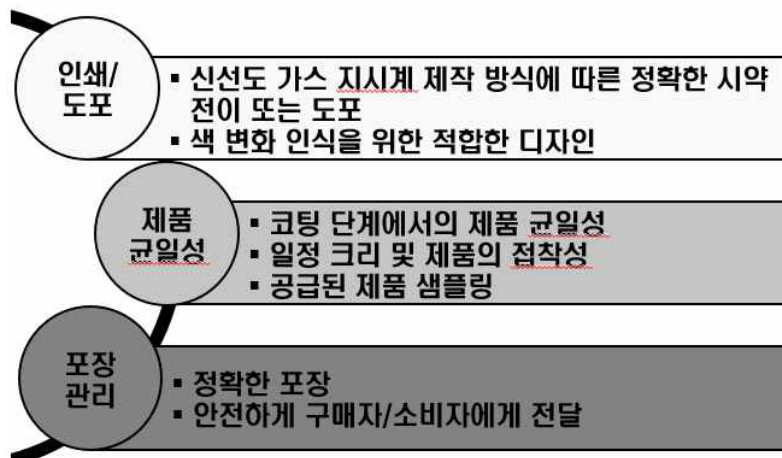


그림 8. 신선도 가스 지시계 품질관리 항목

그림 9. 신선도 가스 지시계 품질관리 지침서

(3) 사업화 계획

1) 신선도 가스 지시계 사업화 계획

■ 제품 판매

▶ 마케팅

신선도 가스 지시계는 육류, 어류 등 다양한 신선식품에 적용이 가능하기 때문에 판매자 입장에서 매우 매력적인 제품이 될 수 있다. 이런 신선도 가스지시계의 장점을 부각시켜 효과적인 마케팅을 통하여 판매를 하여 대량 생산이 가능하도록 한다.

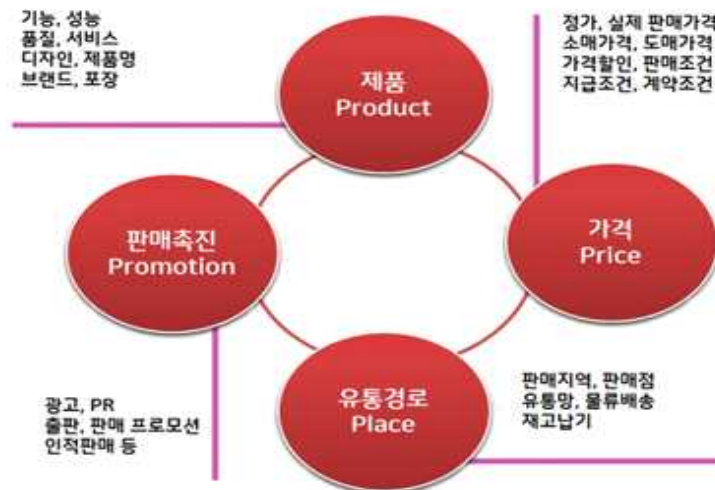


그림 10. 마케팅 전략 4P_제품, 가격, 유통경로, 판매촉진

▶ 제품 유통

신선도 가스 지시계는 제품 특성 상 물리적 충격, 특히 커버부, 접착부 부분이 분리 될 수 있다. 두 부분 모두 접착과 열에 의해 완성된 지시계 및 식품의 포장용기에 구멍을 뚫어 직접 부착하기 때문에, 유통과정 중 충격에 의해 제품의 손실이 일어날 경우 식품의 안전과도 밀접한 관련이 있으므로 주의를 하며 carton box를 이용한다.

▶ 현장 지도

신선도 가스 지시계 사용자가 실행 할 수 있도록 지원하며, 1-1세부와 협업하여 사용 매뉴얼을 함께 제공하여 기술 지원을 할 예정이다.

How to use and Cautions

- > 상온 보관이 가능합니다.
- > 공기에 장시간 노출될 경우 Sensor부분 색이 변색 될 수 있습니다.
- > 정확도를 가진 스티치 형태이므로 해당 식품 포장에 들어맞습니다.
- > 소고기,우유,가금류등 다양한 신선육에 적용할 수 있습니다.
- > 강한 충격과 노출되면 커버부, 접착부분이 분리되되어 식품에 유입 될 수 있으니 충격에 주의해야 합니다.



신선도 가스지시계	
제품	신선도 휘발성 염기질소(VBN) 가스지시계
End point	  <p><소고기 부착 신선도 가스지시계></p>
유통기한	- pH 범위 지시약을 사용하여 신선육 적용가능 - 유통과정 중 부착하여 색 변화후 쉽게 제거 가능 - 신선육 제품 적용가능
적용대상	- 주로 유통되는 냉장 신선육 식품에 적용
성능	- 소비자 및 유통업자가 현 눈에 쉽게 확인 할수 있음 - 사용전 상온 보관 및 장기간 공기 노출 시 색이 변할수 있음
사용법	- 포장용 포장지에 구멍을 뚫어 정확히 부분을 제거하고 부착 - 품질예측 : 색 변화를 쉽게 볼 수있어 부패 확인 가능

지시계 품질 (lab scale)	지시계 품질 (현장 적용)
다양한 온도에서 지시계 품질시험	실제 현장에서의 지시계 품질시험
신선육 품질 (미생물, VBN, pH)	생산 설비 및 성능 관리
다양한 온도에서 신선육의 품질평가	공정의 대량화 및 자동화 실시
신선도 지시계 모니터링	사용설명서 제작
지시계의 저장시험을 통한 유통기한 확립	품질평가를 토대로 사용자, 소비자 측면에서 매뉴얼 작성

신선도 휘발성 염기질소 (VBN) 가스지시계 사업화

그림 11. 신선도 가스지시계 사용매뉴얼 및 지시계 사업화 단계

② 시간-온도 이력지시계

(1) 효소형 시간-온도 이력지시계

1) 효소형 TTI 공정 설계도 제작 및 대량생산제조시스템 구축

자재 및 용액 준비 [효소용액 100 mL, 기질부용액 100 mL 기준, 50개 제품생산 가능]	
1. 접착능 부여 생산효율 4ea/60sec	2. 용액 주입 생산효율 6ea/60sec
3. 열접착 생산효율 4ea/60sec	4. 포장 생산효율 50ea/60sec
예상 생산효율: 150~250 ea/hr	

그림 12. 효소형 TTI 생산라인 개요도

a) 효소형 TTI 생산라인 개요도 제작

1-2 세부와 협업하여 대량생산을 위해 생산방식을 개선하여 생산라인 개요도를 작성하였다. 접착지를 안정적으로 부여하기 위해 용액 주입 전으로 생산 순서를 조정했다. 또한 기존에는 용액을 주입하는 공정과 열접착하는 공정이 동시에 한 명의 작업자가 진행했었다. 하지만 이는 시간 당 생산능력이 떨어지기 때문에 대량생산에는 적합하지 않다. 이를 개선하기 위해 용액을 주입하는 공정과 이를 열접착하는 공정을 분리하였다. 각각의 공정에 작업자를 두어서 용액 주입 후 바로 열접착이 될 수 있게 하였다. 그 결과 시간 당 생산능력이 향상되었다. 개선된 방식으로 제품을 대량생산하였을 경우 예상생산효율은 150-250ea/hr로 나타났다. 보다 높은 생산효율을 얻기 위해서는 용액을 주입하고 열접착하는 공정에 자동화가 도입되어 반자동화 공정으로 개선된다면 생산효율을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 생산 비용 및 인건비도 절감할 수 있다.

b) 제품의 가시성 향상

기존의 효소형 TTI에서 가로 세로 약 2배로 크기가 증가된 필름을 제작하였다. 이는 기존 필름보다 색 변화를 관찰할 수 있는 창이 크기가 커짐으로써 색 변화 관찰이 용이해졌다. 또한 기존과는 달리 reference 색이 필름에 반영됨으로써 소비자가 식품의 품질 변화를 쉽게 파악할 수 있다.

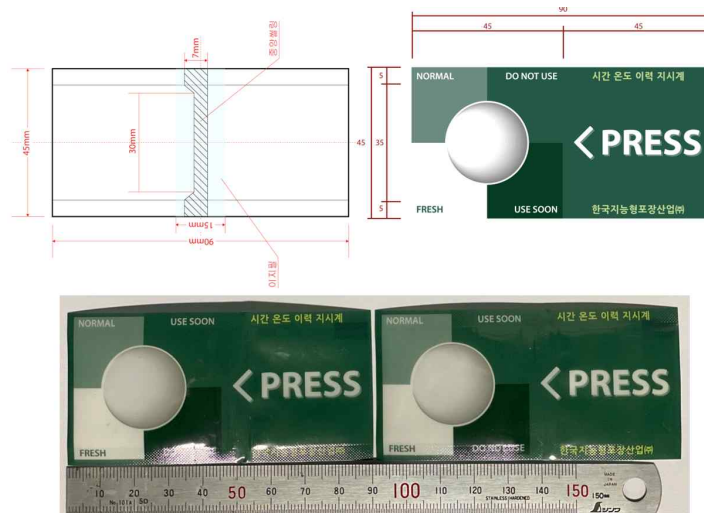


그림 14. 가시성이 향상된 효소형 TTI 필름

기존의 효소형 TTI에서 가로 세로 약 2배로 크기가 증가된 필름을 제작하였다. 이는 기존 필름보다 색 변화를 관찰할 수 있는 창이 크기가 커짐으로써 색 변화 관찰이 용이해졌다. 또한 기존과는 달리 reference 색이 필름에 반영됨으로써 소비자가 식품의 품질 변화를 쉽게 파악할 수 있다.

(1) 제품 생산

a) 압력 파열식 효소형 TTI 제품 생산

기존의 효소형 TTI는 in-activation/activation 방식을 도입할 때, 효소와 기질을 각각의 다른 section에

저장하는 개념을 도입하였고, TTI가 제품에 부착되었을 때 효소와 기질을 혼합하는 방식을 채택하였다. 그러나 효소형 TTI 자체의 저장 수명 연장을 위하여 동결방지제 등이 첨가되어 점도가 증가하였다. 이러한 현상은 효소형 TTI를 activation 할 때, 효소와 기질의 혼합 방식에 많은 문제점을 야기하였다. 본 연구에서는 이러한 혼합 방식의 문제점을 개선하기 위하여 static mixer를 개념을 도입하였다. 각종 산업기구나 장치에 장착되어 고정도의 액을 혼합하여 주는 static mixer는 다른 용어로는 mixing nozzle라 한다.

ㄱ) Static mixer를 이용한 TTI 제품 설계

그림 2과 같이 본 연구에서는 다양한 static mixer 형태를 효소형 TTI에 적용하여 혼합 방식을 개선하여 최적의 효소형 TTI의 최적의 activation 방법을 고안하였다. 기존 two-pouch 형태에서 pouch간 static mixer를 통해 균일한 혼합이 되도록 design하였다. 라벨에 직접 혼합된 효소(저장소 1)와 효소의 기질(저장소 2)을 포함하는 시간에 따른 온도 변화를 나타내는 효소형 시간-온도 이력지시계(TTI) 개발을 위하여 효소형 TTI용 film을 제작 기계의 주형에 맞게 도안하였으며, static mixer의 개념을 포함하는 압력-파열식 실(seal)을 이용한 제 1저장소와 제 2 저장소로 격리된 주형을 제작하였다. 또한 단시간에 다량을 제품을 생산하기 위하여 열 점착방식을 이용한 효소형 TTI 자동 제조용 기계를 설계, 제작하였다.

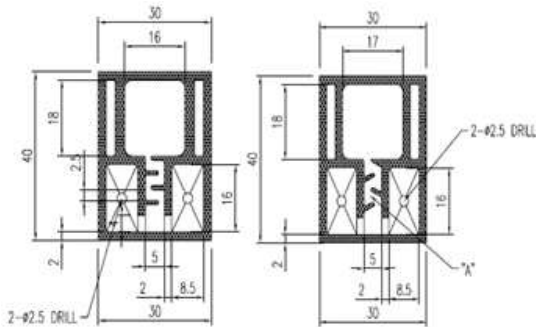
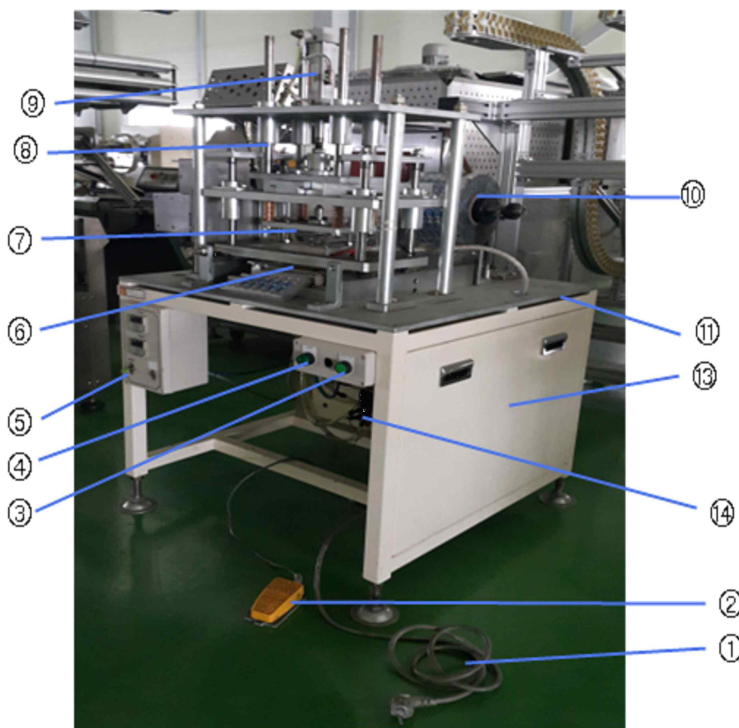


그림 15. Static mixer를 이용한 TTI 라벨 design

ㄴ) 효소형 TTI base의 라벨 제작 설비 구축

In-activation 방법을 고려한 효소(제 1 저장소)와 기질 (제 2 저장소)을 저장할 수 있는 오목부가 격리된 주형 제작 및 압력에 의하여 작동되는 압력-파열식 실(seal) 방법 확립 (버팀강도 측정) 하였다. 또한 물품 또는 패키지에 부착하기 위한 배면을 가지는 polymer 기초층과의 sealing 방법 개발하고 효소형 TTI 제작용 포장기계 설계 및 제작하여 prototype 효소형 TTI를 제작 하였다. 진공을 이용하여 chamber capacity를 미세 조정할 수 있도록 설계를 재조정하여 숙련된 제작인원 2인 1개조로 투입할 경우 시간당 60 ~ 90 label set의 생산이 가능하였다.

- 설비 구성개소 설명



번호	명 칭
①	220W 단상코드
②	Foot Switch
③	필름고정 보턴
④	하부 필름 선행보턴
⑤	온도계 및 스위치
⑥	씰러 베이스
⑦	상부 씰러
⑧	씰러 구동부
	상하, 전, 후진구동
⑨	씰러 구동 시린더
⑩	롤 필름 걸이대
⑪	전기 제어함
⑫	메어 유닛
⑬	설비 후레이크
⑭	진공 장치



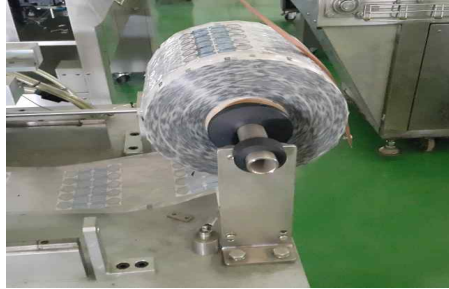
부품⑫ 에어유닛



부품⑨ 썰러구동 시린더



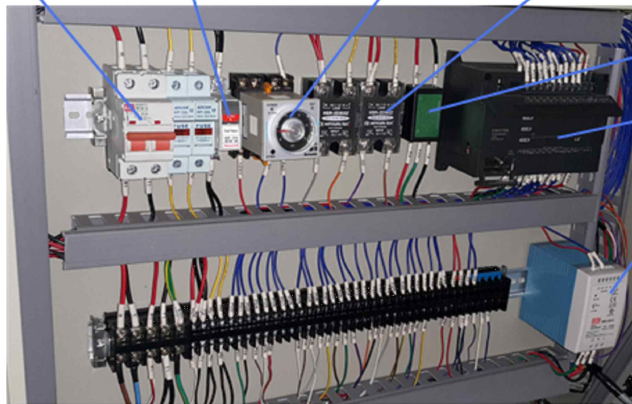
부품⑪ 전기제어반



부품⑨ 롤 필름 걸이대

* 전기제어반 설명

- ① 전원차단기 ② 회로보호용차단기 ③ 썰러타이머 ④ 2-상, 하 온도계 스위치 (SSR)



⑤ 노이즈 필터

⑥ PLC

⑦ DC24V Power Supply

* 썰링 시간 조정 : 타이머 핸들을 오른쪽으로 돌리면 썰링 시간이 길어진다.

* 썰링 온도 조정 : 온도계의 셋팅 온도를 가감하여 조정한다.

- 설비 사용 설명

* 필요 유틸리티

- (1) 전기 전원 : 단상 220V 60Hz 3.5 Kw/H
- (2) 압력 공기 : 5-7 kg/cm² 100 Nl/min

* 설비 사용 방법

- (1) 유틸리티 (전기 및 에어)을 연결 하고 필름을 걸어서 위치를 맞춘다.
- (2) 온도계 스위치를 ON 하여 적정 온도 (약 120-150℃: 필름 재질에 따라서 변함) 상승을 기다려 (약 20분 소요) 확인한다.
- (3) 필름 고정 버튼을 누르면 썰러 베이스에 필름이 고정 되며 운전 스위치를 누르면 진공 작동 되어 하부 필름이 성형된다.
- (4) 성형된 베이스 필름에 일정량의 시약을 각 성형된 필름에 공급한다.



⑬ ⑭ 필름고정 및 진공 버튼

(5) 상부에 미리 준비된 필름을 공급하고 Foot Switch를 밟으면 상부 쉐러가 전진 후 하강하여 설정된 시간만큼 쉐링 후 상 승 복귀 후진하면 1행정의 작업이 종료된다.



그림 16. TTI 라벨 포장용 제작기계 작동모습

b) 밸브 형태의 복합필름 적용 효소형 TTI 제품 생산

효소형 시간-온도 이력 지시계의 사업화를 위한 대량생산 시스템 적용을 위하여 밸브 형태의 복합필름을 개발하였다. 기존 2액 분리형 열점착 복합필름에서 기존 상부필름과 하부필름을 밀봉하는 ‘열점착 방식’을 “자기점착 필름”을 사용하는 방식으로 대체하여 밸브형 복합필름을 구성하는 기술로 효소형 TTI 전용 필름을 개발하였다. 효소형 TTI의 활성화 공정 이전에 두 액상 시료의 누수 발생을 방지해주며 가압 후 두 액상 시료간의 원활한 혼합이 개선되었다. 대량생산 시스템 적용을 위하여 초기 small sealer를 이용하였으나, small liquid auto-sealer를 이용하여 대량생산 시스템을 확립하였다. 단, 중간제품으로 밸브 형태 복합필름은 주문 생산하였고 원료 주입 및 실링은 자체 실시하였다.



그림 17. 밸브형태 복합필름 적용 효소형 TTI 필름 제작을 위한 도안, 디자인 시안 및 실물

1-2 세부와 협업하여 생산방식을 개선하여 대량 생산라인을 구축하였다. 기존에는 용액을 주입하는 공정과 열 점착하는 공정이 수작업을 통하여 진행되어 시간 당 생산능력이 떨어지기 때문에 대량생산에는 적합하지 않다. 이를 개선하기 위해 자동 액체 주입 파우치 포장기(Auto Filling and Sealing Machine SPEC 19C, Standard Pack Engineering CO., Chennai)를 이용하여 효소액을 주입하는 공정과 이를 열점착하는 공정을 자동화하였다. 개선된 방식으로 제품을 대량생산하였을 경우 예상생산효율은 20 ~ 45 ea/min으로 나타났다.

벨브형 필름적용 효소형 TTI 생산 공정 및 대량생산 시스템

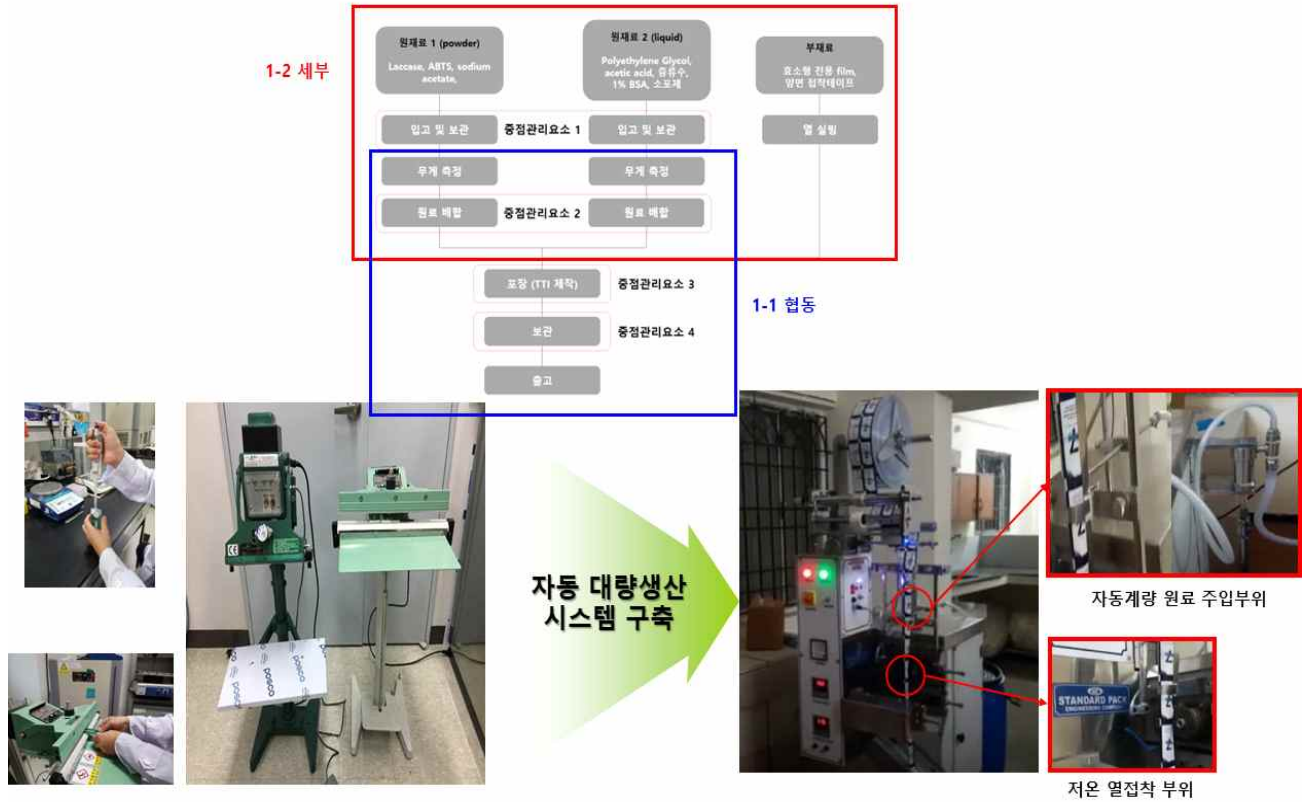


그림 18. 생산공정을 고려한 효소형 TTI 자동 대량생산 시스템

(2) 생산 관리

효소형 TTI의 생산공정개선을 통하여 원가 절감, 생산성 및 품질향상, 공정 관리 등의 업무를 수행하기 위하여 1-12부의 「TTI 생산관리 지침 설계」를 기반으로 원활한 라인 가동과 적절한 인원배치를 통하여 불량률을 최소화하며 원가절감을 이루며 제품생산이 원활하게 이루어 질 수 있도록 하였다. (생산관리 프로세스 및 생산관리 문서 양식은 인쇄형 TTI와 동일함)

* 생산 관리를 위한 주요 사항

- 생산계획 :
 - 판매 및 납품계획에 의한 연간, 연동, 일별 생산계획 작성
 - 다양한 factor에 의한 생산계획 수립
 - 생산계획을 작업지시 module과 연계하여 실적분석
 - 영업의 판매계획 및 실제실적에 대한 비교분석 자료 산출
- 작업공정/순위 :
 - 자동으로 품목에 대한 결품예상 내역 분석
 - 작업지시별 자재변경 및 할당변경 요청
 - 미처리 작업에 대한 공정별 일정 자동 계산
- 작업보고/실적 :
 - POP 또는 PDA system간 연계하여 현장의 작업실적을 실시간으로 수집
 - 공정 품질검사에 대한 check를 중간 또는 최종공정에 삽입할 수 있는 기능 제공
 - 작업실적 수집 시, 부적합, 불량, 폐기에 대한 자료를 수집하여 분석 자료 제공
 - 공정에 대한 생산성 분석 (효율, 가동율, 능률)
- 외주관리 :
 - 작업지시에 의한 자동외주 의뢰 가능
 - 외주의뢰와 관련한 사급자재 출고예정자료 자동 생성
 - 외주처별 재고관리
 - 외주 입고를 기준으로 자동으로 공정실적 생성 (공정재고 관리기능)

작업지도서				문서번호	PL-QP-10-A2-05	협 조	개발		QA		생기		결 재	작성		검토		승인	
□ 관리본 □ 비관리본 / 개정차수 (0)				제정일자	2020. 06. 01		주요설비(장비)명				작업지도서								
MODEL 명	ARCzyme [®]	공정 명	효소형 시간-온도 이력지시계 생산 관리 작업지도서	개정일자	-														
관 리		<ul style="list-style-type: none"> ■ 효소액, 기질부 및 부재료 관리 번호를 부여하고 LABEL을 원료보관동에 부착한다. ■ 효소액, 기질부 및 부재료 관리 대장 기록과 보관함 번호를 일치시켜 보관한다. ■ 효소액, 기질부 및 부재료를 오염방지랩으로 덮어 보관한다. 																	
중점 관리 항목		<ul style="list-style-type: none"> ■ 효소액 및 기질부 원료의 입고 및 보관 ■ 효소액 및 기질부의 배합 ■ Auto filling and sealer에 의한 효소형 TTI 생산(액체 주입 및 열 접착) ■ 효소형 TTI의 저온 저장 																	
표준작업	부적합 발생사례	자주검사 항목	검사 설비 및 치공구	이상 발생시 조치절차															
1. 효소형 TTI 생산관리방법	1. 원료보관 관리 미흡으로 효소-기질 반응 불량 발생. 2. 세척 관리 미흡으로 원료 주입구 막힘 불량 발생. 3. 열접착 불량으로 누수 발생.	1. 열접착 강도 확인 (1일/1회) 2. 원료 주입구 세척 확인 3. 효소액 및 기질부의 보관 확인	1. 초음파 세척기 2. 원료 주입구 검사용 확대경 3. 적외선 온도계	1. 이상 발생시 즉시 관리자에게 보고한다.															

그림 19. 효소형 TTI 작업지도서

(3) 품질 관리

품질관리란, 수요자의 요구에 맞는 품질의 제품을 경제적으로 만들어 내기 위한 모든 수단의 체계라고 정의하고 있다(한국공업규격 KSA3001). 본 연구에서는 효소형 TTI의 품질은 제품의 유용성을 결정하는 성질 또는 그 제품이 사용목적에 달성하는데 있어 갖추어야 할 성질로 규정하였다.

이에 본 연구에서는 1-2 세부과제와 협업하여 효소형 TTI의 품질특성을 파악하여 품질에 가장 크게 영향을 미치는 3가지 인자를 선정하여 효소형 TTI 품질관리 지침을 설계하였다.

a) 열 실링 공정에서의 실링 완성도

첫 번째는 열 실링 공정에서 실링 완성도를 관리해야 한다. 온전한 실링의 여부에 따라 제품의 반응성에 영향을 주므로 실링 시 용액이 새지는 않는지, 기포가 과다 생성되지는 않는지, 실링 line에 맞춰 깔끔하게 실링이 되었는지, 외부 충격에 의해 실링 부분이 파손되지 않을 정도로 적당한 열과 압력이 가해졌는지에 대한 품질 관리가 이루어져야 한다.

b) 효소형 TTI 생산 후 제품 균일성

두 번째는 효소형 TTI의 제품 균일성을 확인해야 한다. 우선 생산이 완료된 제품의 제품으로서의 가치 판별 및 반응 여부를 확인하기 위하여 온도 의존성을 주기적으로 확인해야 한다. 생산된 효소형 TTI를 일정기간 보관 후 활성화시켜 제품에 부착했을 때 온도에 따라 end-point 도달시간이 처음 제조하였을 때와 동일한지, 모든 제품의 색 변화가 동일하게 이루어지는지에 대한 품질 균일성 여부를 주기적으로 확인해야 한다. 동시에 공급된 제품을 샘플링하여 품질평가를 진행해야 한다.

c) 포장에 대한 관리

마지막으로 포장에 대한 관리가 이루어져야 한다. 보관을 위해 소분하여 내포장 후 외포장 했을 때 외부 충격을 견딜 수 있게 포장이 제대로 이루어지지 않는다면 내부에 있는 효소형 TTI가 외부 충격으로 인해 중앙 격막이 파열되면서 활성화되어 반응이 시작된다. 그러므로 이에 대한 관리가 철저히 이루어져야 한다. 또한 색차계를 이용하여 end-point 도달 시간에서의 색을 측정하여야 하며, 이를 Hunter의 L값, a값, b값을 측정을 통해 비교한다.

(품질관리 문서 및 규정 서식 양식은 인쇄형 TTI와 동일함)



그림 20. 효소형 TTI 품질지도서 - 효소-기질액 혼합 및 주입

(4) 사용시스템 구축

사용자 입장에서 사용시스템을 구축하였다. 사용시스템으로서 1-2세부와 협업하여 사용매뉴얼을 설계하고 가장 중요하다고 할 수 있는 운송 후 보관방법을 확립하였다. 효소형 TTI의 경우 종이 상자에 소포장되고 이를 다시 종이상자에 외포장하여 배송된다. 효소형 TTI가 외부 압력에 의해 중앙 격막 파열 시 활성화된다는 특성 때문에 포장 상자가 파손되지 않도록 충격이 가해지지 않는 것이 매우 중요하다. 또한 제품을 사용하기 전까지 콜드챔버에서의 냉장 또는 냉동보관 뿐만 아니라 실온조건의 보관 창고에서 보관해야 한다.

2) Feed-Back 및 사업화 계획

(1) 설문조사 및 품질평가에 따른 효소형 TTI의 Feed-Back

제품에 대한 설문조사 및 품질평가는 단순히 조사와 평가에서 끝나는 것이 아닌 이를 반영한 지시계의 성능 및 품질개선이 동반되어야 한다. 지시계를 적용하고 품질평가를 진행한 뒤 수요처의 의견을 반영하여 제품의 다양화를 추진하였다.

납품받은 효소형 TTI를 제품의 실제 유통과정에 적용하였으며 그 결과에 대해 feedback 하였다.

a) 효소형 TTI는 사료용 육제품에 부착된 뒤 실제 유통 조건에서 약 39시간 동안 유통되었다. 유통이 끝난 제품을 개봉하여 TTI의 색 변화를 관찰한 결과, 색 변화는 정상적으로 진행되었지만 예상된 시간보다 더 빠른 색 변화가 이루어졌다. 납품받은 TTI는 5도씨에서 5일 동안 색 변화가 완료되는 조건으로 제작된 것이지만 실제 유통 과정에 적용하니 약 3일 내에 색 변화가 완료되었다. 이는 TTI가 제작된 조건과 실제 유통 조건이 완전히 일치하지 않음으로써 발생한 현상으로 추측된다. 이를 보완하여 다음 납품에서는 납품받기 전 실제 유통 조건에 대한 정밀한 조사가 이루어져야 한다. 또한 1-1세부에서는 정밀하게 조사된 실제 유통 조건을 더 반영한 제품 설계가 이루어져야 한다.

b) 기존 디자인에서 가시성을 향상시키기 위해 개선된 디자인으로 제작된 TTI를 납품받아 실제 제품에 적용해보았다. 그 결과 크기가 큰 제품은 원활하게 제품을 부착할 수 있었지만 크기가 작은 제품에는 부착하기 애매하였다. 또한 냉동 보관되던 제품에 TTI를 부착하려다보니 제품면에 부착이 잘 안 되는 경우도 발생하였다. 이를 개선하기 위해서는 크기가 작은 제품에 부착할 수 있는 보다 작은 크기의 효소형 TTI 생산이 이루어져야 한다. 이는 효소형 TTI의 적용 제품 다양화를 위해 필요한 부분이다. 또한 제품의 부착면을 깨끗하게 한 뒤 부착시키거나 TTI 부착에 사용되는 접착테이프를 개선하여 부착이 잘 안 되는 점을 개선시킬 수 있다.

c) ㈜Pet Club에서는 제품의 유통 과정 점검을 위해 효소형 TTI를 유통 과정에 적용시켰다. 그렇기 때문에 적용된 TTI가 ‘신선’보다는 ‘신속, 안전’ 등의 단어로 대체된다면 보다 유통 과정을 나타내기에도 적합할 것이다. 또한 기존 TTI는 4단계로 신선도를 지시해주었는데 실제 유통 과정에 적용해보니 4단계보다는 3단계가 적합할 것으로 사료되었다.

a) 색변화 실제 현장 방문 품질평가(육안 및 densitometer 이용)

- 제품의 품질평가의 경우 현장에서 육안으로 대조하기 위해 Reference chart 혹은 Reference로 제공될 수 있도록 지시계의 end point 색이 함께 제공되어야 하며 적용업체를 지속적으로 방문하여 densitometer를 이용, 색 밀도측정을 통한 구체적인 TTI의 색변화 모니터링이 실시하였다.

TTI Color Change



- 제품명 : 효소형 시간 온도-이력 지시계
- 제조사 : ㈜한국지능형포장산업
- 내용량 : 100ea
- 보관방법 : 직사광선이 없는 온·습도가 낮은 곳에 보관
- 유효기한 : 제조일로부터 3개월
- 대상식품 : 김치 및 냉장육과 같은 신선식품
- 사용방법 : PRESS를 눌러 중앙 격막을 터트리면 반응이 진행됩니다. 반응 전 연한 녹색에서 시간과 온도의 변화에 따라 점차 진한 녹색으로 변화합니다.
- 주의사항
TTI 부착 전 강한 충격이 가해지면 파손의 위험이 있습니다. PRESS를 눌러 중앙 격막을 터트린 뒤 용액을 모두 반대쪽으로 보내지 않으면 반응이 제대로 진행되지 않을 수 있습니다. 제품에 이상이 있을 경우 반품 및 교환문의 (상담번호 : 031-961-5661) 제조일 : 2018.10.10 17:30 정진서

그림 21. 육안대조를 위해 제공된 Reference chart

- 실제 사용자에게 제품 색변화에 따른 육안대조를 위해 Reference chart를 제공하였으며 또한 후에 적용된 디자인에는 즉각적으로 제품의 색변화를 인지할 수 있도록 지시계 자체에 Reference 색을 포함시켜 지시계를 제공하였다. 현장방문을 통해 densitometer를 이용한 제품의 품질평가도 동시에 진행하였다.

(2) 사업화 계획

■ 제품 판매

제품 판매 요소

마케팅	제품 유통	제품 유통
효소형 TTI와 인쇄형 TTI의 특성상 다양한 적용성을 가지고 있는 점을 부각하여 TTI의 효과적인 마케팅을 통하여 대량 생산, 판매가 이루어지도록 한다.	1. 효소형 TTI: 제품 특성 상, 물리적 충격과 온도에 민감하기 때문에 이를 고려, 유통조건을 결정 2. 인쇄형 TTI: 제품 특성 상, 물리적 충격에 강하지만 온도에 민감하므로 질소 충전 포장 후, 유통	1,2차년도에 구축한 TTI 사용 시설/장치 및 관리 지침을 구매자(사용자)가 실행할 수 있도록 지원하고, 이미 구축된 사용 매뉴얼을 함께 제공하여 기술 지원을 한다.

■ 판매 확대를 위한 향후 마케팅 전략

a) 마케팅

효소형 TTI는 한 가지 식품군이 아닌 다양한 신선식품에 적용이 가능하기 때문에 활용 범위가 매우 넓다. TTI 필름의 디자인은 적용기업의 수요에 따라 디자인 할 수 있으며 크기를 조절하여 적용 식품에 부착시킬 수 있다. 이러한 장점을 부각하여 제품 설명서를 각 적용기업에 제품 공급 시 같이 배부하며 진행해야 한다. 또한 SNS (인스타그램, 페이스북 등)를 활용하여 소비자들이 좀 더 쉽게 제품에 접근할 수 있도록 접근성을 높인다. 또한 시범적용을 진행했던 업체를 기준으로 실제 제품을 판매하는 적용업체로서 제품 판매를 진행할 수 있다. 추가적으로 현재 적용중인 업체 이외에도 추가적으로 수요처를 발굴할 수 있도록 마케팅 전략을 수립한다.

b) 제품 유통

효소형 TTI는 제품 특성상 물리적 충격에 약하다. 운송 시 강한 물리적 충격을 받게 되면 효소형 TTI의 중앙 격막이 파열되어 제품의 반응이 진행될 수 있으므로 충분한 보완재를 보충하여 운송이 진행되어야 한다. 또한 일반 실온 조건에서도 운송될 수는 있지만 냉장·냉동 보관이 최적 유통 조건이므로 이를 충족시킬 수 있는 운송 시설이 구축되어야 한다.

c) 현장 지도

실제로 사용자가 제품을 사용할 때 2차년도에 구축한 효소형 TTI 사용 시설/장치 및 관리 지침을 사용자가 실행할 수 있도록 지원한다. 또한 이미 구축된 사용 매뉴얼을 함께 제공하여 기술 지원하여 제품의 사용성을 높이도록 한다. 또한 실사용자의 만족도 조사를 병행하여 실시한다.

[2] 인쇄형 시간-온도 이력지시계

1) 인쇄형 TTI 공정 설계도 제작 및 대량생산제조시스템 구축

a) 인쇄형 TTI 생산라인 개요도 제작



그림 22. 인쇄형 TTI 생산라인 개요도

1-2세부와 협업하여 대량생산을 위해 개선된 생산방식과 기존의 방식을 비교한 생산라인 개요도를 작성하였다. 새로운 방식으로 제작한 TTI와 기존의 방식으로 TTI를 생산했을 때 시간당 생산효율을 각 공정별 소요시간을 분석한 뒤 비교하였다. 위의 그림과 같이 기존의 콜드코팅필름으로 필름층을 형성하는 방식의 경우 다른 공정에서는 본 발명에 따른 TTI의 공정별 소요시간과 거의 동일하지만 필름층을 형성하는 공정에서 접착제를 도포하고 필름을 부착한 뒤에 다시 콜드코팅기로 압착해주는 과정이 들어가면서 열코팅필름으로 필름층을 형성하는 방식에 비해 거의 12배 이상 시간이 소요됨에 따라 예상생산효율이 감소하였다. 열코팅필름을 형성하는 방식 중에서도 양면을 코팅하는 방식의 경우 필름층 형성하는 시간은 단면과 동일하나 피인쇄지의 준비까지의 시간이 2주 이상으로 길고 필름층 형성 후 별도의 접착부를 부착해주어야 하므로 마찬가지로 예상생산효율이 감소하였으며 열코팅필름으로 제작함과 동시에 단면으로 필름층을 형성해주는 생산방식의 경우 예상생산효율이 20000-30000Ea/hr로 가장 높게 나타났다. 또한 열코팅필름을 단면으로 코팅하는 방식으로 TTI를 제작할 경우 피인쇄지 생산하는데에 발생하는 인건비를 다른 방식에 비해 절감할 수 있으며 커팅에 소요되는 커팅 칼날의 소모 또한 막을 수 있어 재료비 또한 절감할 수 있다.

b) 대량생산을 대비한 생산설비의 구축



그림 23. 전자동 스크린 인쇄기

인쇄형 TTI 제품의 대량생산을 대비한 생산설비라인 구축을 위해 비전장치가 부착된 전자동 스크린 인쇄기를 도입하였다. 인쇄형 TTI의 시간당 생산능력 향상 및 피인쇄지의 자동인식을 통한 자동스크린 인쇄가 가능해짐으로써 핏트가 약간 어긋나면서 발생하는 제품의 품질 감소 되는 부분을 개선할 뿐만 아니라 동시에 인건비 절감 효과를 가진다. 또한 대량생산을 대비 200장 이상의 피인쇄물을 수용 가능한 전용건조기를 구입하여 대량생산 설비를 구축하였다.

(1) 제품 생산

a) 기존의 인쇄형 TTI는 열코팅 방식으로 제작되며 이때 여러 종류의 필름을 순차적으로 열을 가하여 코팅한다. 이러한 방식을 적용할 때 필름별로 적정 코팅 온도가 다르기 때문에 코팅 시 항산화제가 포함된 잉크에 열적으로 영향을 줄 수 있으므로 이를 단순화시켜 코팅에 이용하는 필름을 합치시켜 사용하는 방법을 채택하였으며, 이로 인하여 열코팅 공정 시간을 단축시켜 열에 의한 영향을 최소화하고 제품의 완성도 증가 및 시간적 효율을 증가시켰다. 또한 2차년도에 구축한 대량생산 설비를 적용하여 전자동 스크린 인쇄기를 사용함으로써 균일하고 완성도가 높은 인쇄형 TTI를 제작할 수 있는 생산라인을 구축하였다.



그림 24. 인쇄형 TTI 디자인 도안

b) 1-2 세부와 협업하여 생산방식을 개선하여 대량 생산라인을 구축하였다. 기존에는 인쇄지에 잉크를 인쇄하는 공정과 열을 가하여 코팅하는 공정이 수작업을 통하여 진행되어 시간 당 생산능력이 떨어지기 때문에 대량생산에는 적합하지 않다. 뿐만 아니라 여러 필름을 순차적으로 코팅할 경우 코팅에 필요한 적정 온도가 필름마다 다르기 때문에 항산화제의 적정 온도를 벗어났을 경우 인쇄형 TTI의 기능에 영향을 미칠 수 있다. 이를 개선하기 위해 전자동 스크린 인쇄기(Daeshin I tech, Korea)를 이용하여 자동으로 인쇄지에 잉크를 동일한 양과 모양으로 인쇄되게 함으로써 생산 시간을 단축하고 대량 생산에 적합한 생산 라인을 구축하였다. 또한 PET (25μm), EVOH (50μm), OPP (12μm), PVC (80μm)를 합치하여 제작한 복합 필름으로 코팅 필름을 개선하였다. 개선된 방식으로 제품을 대량생산하였을 경우 예상생산효율은 333 ~ 500 ea/min으로 나타났다.

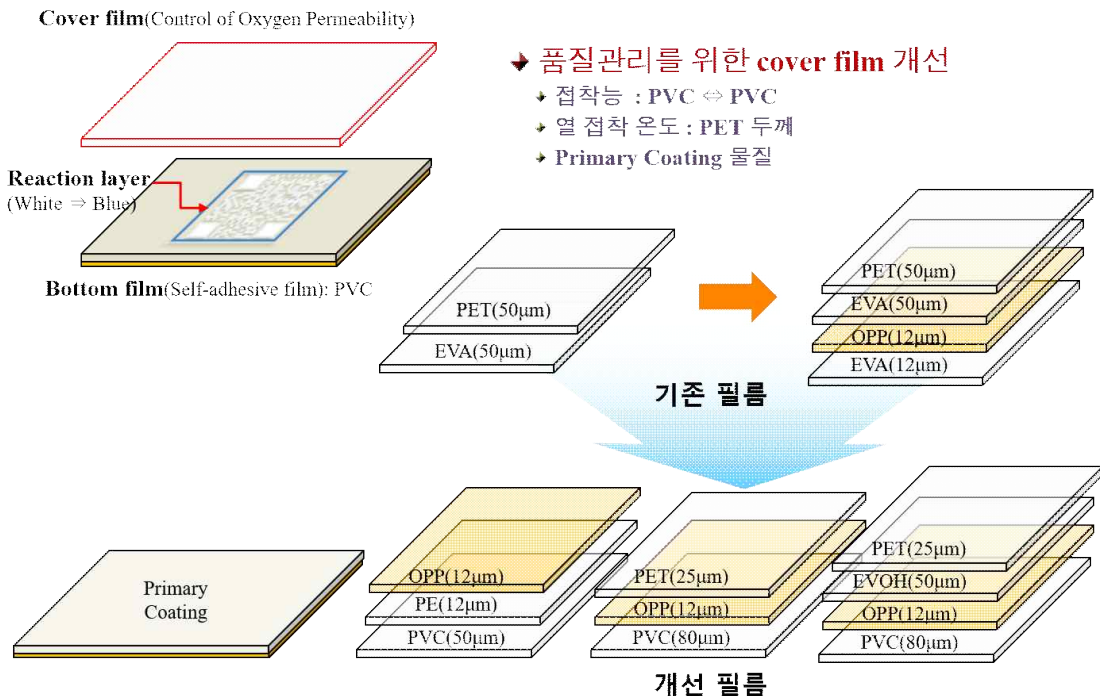
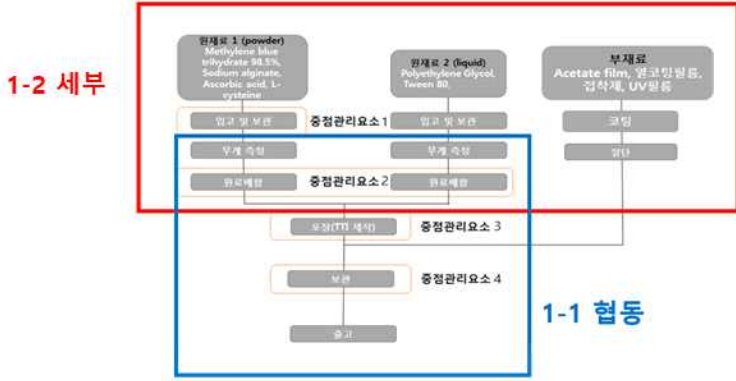


그림 25. 인쇄형 TTI 복합필름 구성

인쇄형 TTI 생산 공정 및 대량생산 시스템



자동 대량생산 시스템 구축

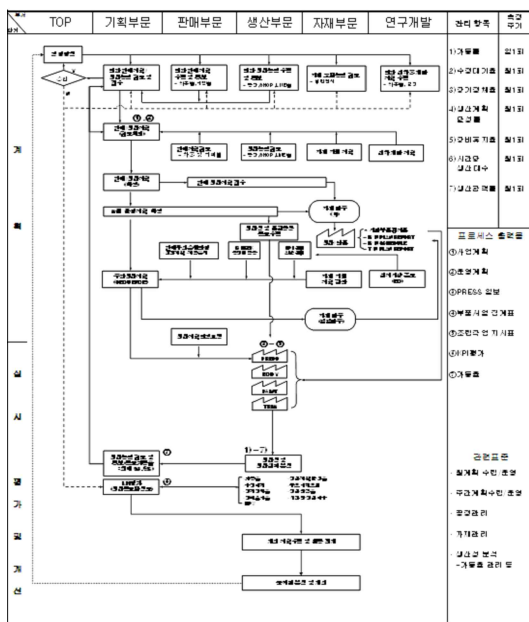
그림 26. 생산공정을 고려한 인쇄형 TTI 자동 대량생산 시스템

(2) 생산 관리

인쇄형 TTI의 생산공정개선을 통하여 원가 절감, 생산성 및 품질향상, 공정 관리 등의 업무를 수행하기 위하여 1-2세부의 「TTI 생산관리 지침 설계」를 기반으로 원활한 라인 가동과 적절한 인원배치를 통하여 불량률을 최소화하며 원가절감을 이루며 제품생산이 원활하게 이루어 질 수 있도록 하였다.

VI. 프로세스 관리

생산관리 체계도



VI. 프로세스 관리

공정관리 체계도

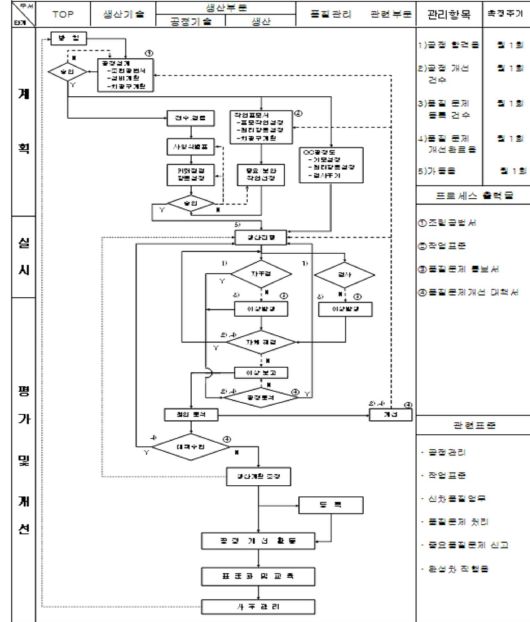


그림 27. 인쇄형 TTI 생산 관리 프로세스

* 생산 관리를 위한 주요 사항

- 생산계획 : - 판매 및 납품계획에 의한 연간, 연동, 일별 생산계획 작성
- 다양한 factor에 의한 생산계획 수립
- 생산계획을 작업지시 module과 연계하여 실적분석
- 영업의 판매계획 및 실제실적에 대한 비교분석 자료 산출

- 작업공정/순위 : - 자동으로 품목에 대한 결품예상 내역 분석
 - 작업지시별 자재변경 및 할당변경 요청
 - 미처리 작업에 대한 공정별 일정 자동 계산
- 작업보고/실적 : - POP 또는 PDA system간 연계하여 현장의 작업실적을 실시간으로 수집
 - 공정 품질검사에 대한 check를 중간 또는 최종공정에 삽입할 수 있는 기능 제공
 - 작업실적 수집 시, 부적합, 불량, 폐기에 대한 자료를 수집하여 분석 자료 제공
 - 공정에 대한 생산성 분석 (효율, 가동율, 능력)
- 외주관리 : - 작업지시에 의한 자동외주 의뢰 가능
 - 외주의뢰와 관련한 사급자재 출고예정자료 자동 생성
 - 외주처별 재고관리
 - 외주 입고를 기준으로 자동으로 공정실적 생성 (공정재고 관리기능)

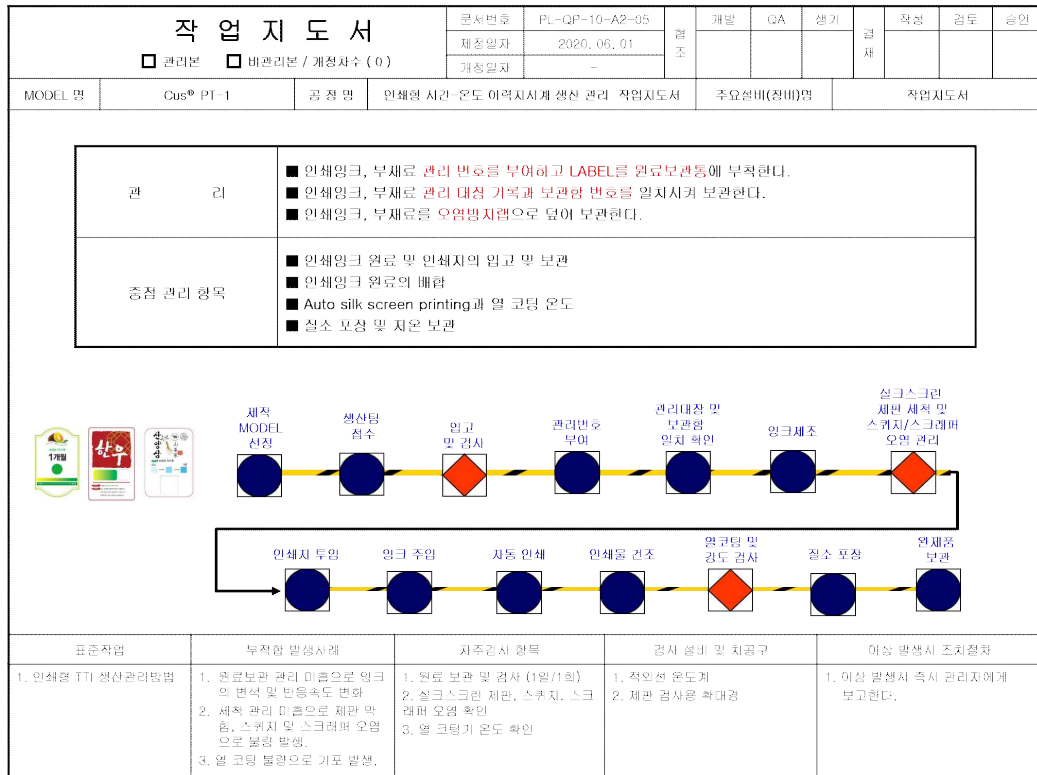


그림 28. 인쇄형 TTI 작업지도서

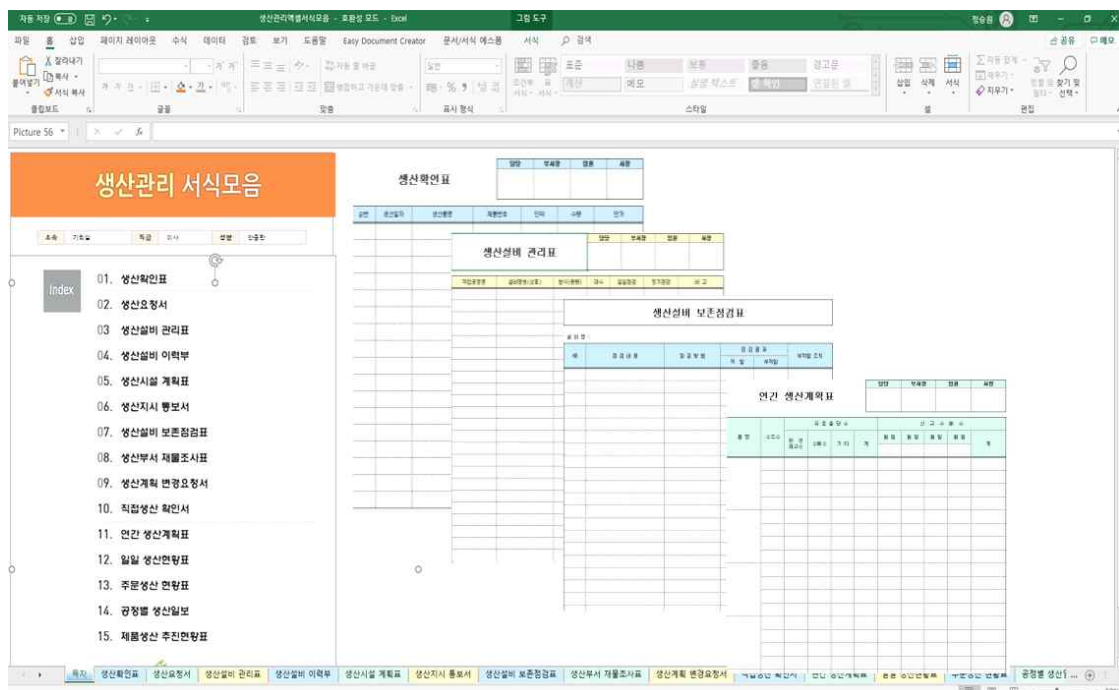
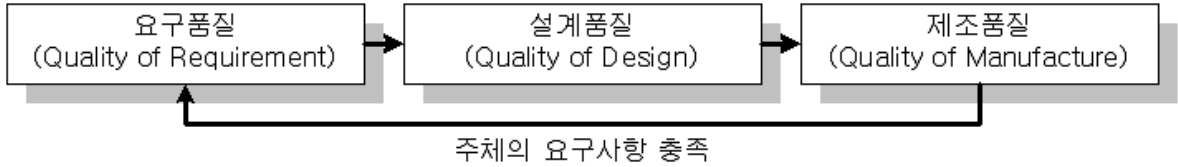


그림 29. 인쇄형 TTI 생산 관리를 위한 Excel 문서

(3) 품질 관리

품질관리란, 수요자의 요구에 맞는 품질의 제품을 경제적으로 만들어 내기 위한 모든 수단의 체계라고 정의하고 있다(한국공업규격 KSA3001). 본 연구에서는 인쇄형 TTI의 품질은 제품의 유용성을 결정한 성질 또는 그 제품이 사용목적에 달성하는데 있어 갖추어야 할 성질로 규정하였다.



이에 본 연구에서는 1-2 세부과제와 협업하여 인쇄형 TTI의 품질특성을 파악하여 품질에 가장 크게 영향을 미치는 3가지 인자를 선정하여 인쇄형 TTI 품질관리 지침을 설계하였다.

a) 전자동 프린팅 스크린에서의 인쇄지에 대한 인쇄성

첫 번째는 전자동 프린팅 스크린을 이용한 인쇄지에 대한 인쇄성의 품질을 관리해야 한다. 전자동으로 자동 인쇄할 경우 실크스크린 제판과 스쿠지 및 스크래퍼의 수평이 맞아야 균일한 잉크의 도포를 단할 수 있다. 또한 인쇄 공정에서 제품이 일정한 양과 모양으로 인쇄되었는지를 평가해야 한다. 인쇄되는 모양에 따라 평가되는 요소가 다르다. QR코드 모양으로 인쇄될 경우 모든 QR 코드가 제대로 인쇄되었는지, 제대로 인쇄되었다면 제대로 인식 되는지를 확인용 기기를 이용하여 평가하여야 한다. 도형 모양으로 인쇄할 경우 정확하게 도형이 인쇄되었는지에 대한 품질관리가 이루어져야 한다. 또한 잘못된 조건의 열코팅으로 인한 완제품의 기포 생성 여부와 코팅 후 필름의 접착능을 육안으로 평가하여야 한다.

b) 인쇄형 TTI의 생산 후 제품균일성

두 번째는 인쇄형 TTI의 균일한 활성화를 확인하여야 한다. 우선적으로 완성도가 높은 제품으로서의 가치 판별 및 반응 여부를 확인하기 위하여 잉크 제조 과정 중 항산화제의 배합비율을 계속적으로 점검해야 한다. 또한 인쇄형 TTI 생산 후, 완성된 제품의 변질 여부를 판단하기 위하여 기준 온도에서 시간에 따른 색변화를 매뉴얼의 reference와 비교하여 점검하여야 한다. 또한 공급된 제품을 샘플링하여 품질평가가 진행되어야 한다.

c) 포장에 대한 관리

마지막으로 포장에 대한 관리이다. 인쇄형 TTI 생산 후, 제품에 부착되기 전에 보관을 하기 위해 질소포장을 실시한다. 이때, 질소가 포장지 안에 충분히 충전되지 않고, 열접착이 잘 되지 않는다면 내부에 있는 모든 인쇄형 TTI가 공기에 노출되어 산소와 반응하므로 제품으로서의 가치가 떨어져 사용할 수 없게 된다. 따라서 이에 대해 관리가 이루어져야 할 것이며, 질소포장기기를 정기적으로 점검하여야 한다.

품질지도서		TYPE	작성일	결	작성	검토	승인
		품명	발행처				
공정명 : 인쇄형 TTI 대량 생산		품번	접수처				
자여바버 원료 배합 1단계 • 잉크 100 mL 기준으로 0.2g methylene blue, 1.0g glycerol, 0.1g 수산화 칼륨, 0.1g homomixer를 이용하여 10분간 용해 • 잉크 100 mL 기준으로 4g sodium alginate를 상기의 잉크에 투입 후, 70°C water bath에서 4시간 용해 원료 배합 2단계 • 100 mL 기준에 용류수 15 mL에 ascorbic acid와 L-system을 각각 1.75g, 0.35g 첨가 후 sonicator에서 15분간 용해 • 30분간 용해정신분쇄의 과정이 일어나지 않도록 상온에서 1시간 수평 • 정신분쇄가 잘 용해된 용액을 1단계에서 제조된 잉크와 혼합 후 0.1g homomixer를 이용하여 15분간 교반 원료 배합 3단계 • 최종적으로 tween 80, PEG를 각각 5g, 10g 첨가 후 homomixer를 이용하여 15분간 교반		약도 					
합격률	세척 미흡으로 인한 제판 인쇄구 막힘, 열코팅기의 온도 이상						
특이점	End-point 도달 시간 불일치						
중요성	정확한 잉크 배합, 인쇄 관리성, 코팅 온도, 질소포장						
관리항목	모든 제품의 색 변화가 동일하게 이루어지는지에 대한 품질 관리성 여부 주기적 확인	관리방안 					
관리기준	샘플에 대한 주기적 색 변화 확인(색차계 이용)						

그림 30. 인쇄형 TTI 품질지도서

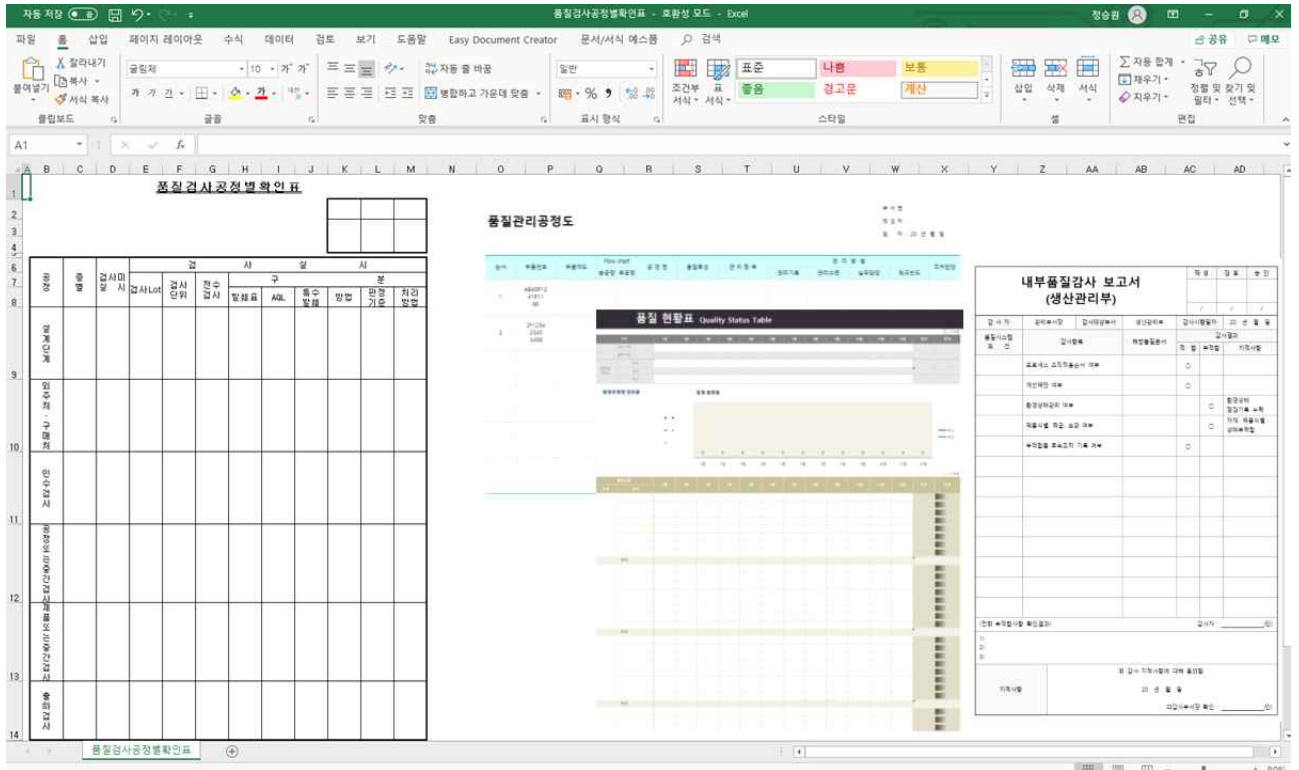


그림 31. 인쇄형 TTI 품질 관리를 위한 Excel 문서

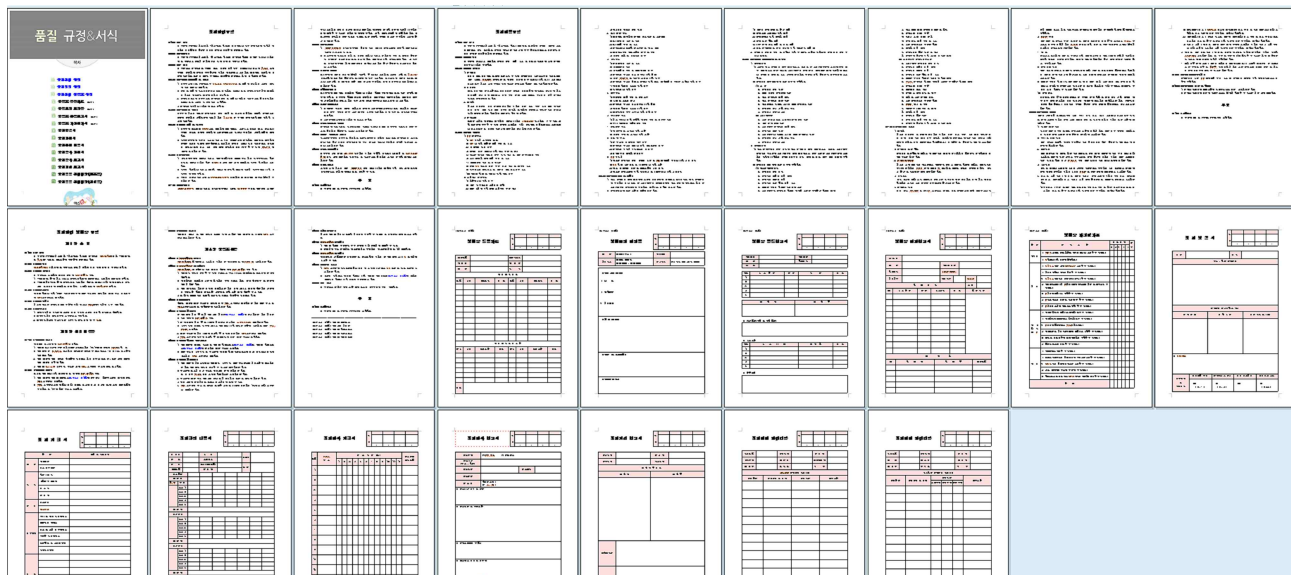


그림 32. 인쇄형 TTI 품질 관리를 위한 품질 규정 및 서식

2) Feed-Back 및 사업화 계획

(1) 설문조사 및 품질평가에 따른 인쇄형 TTI의 Feed-Back

제품에 대한 설문조사 및 품질평가는 단순히 조사와 평가에서 끝나는 것이 아닌 이를 반영한 지시계의 성능 및 품질개선이 동반되어야 한다. 지시계를 적용하고 품질평가를 진행한 뒤 수요처의 의견을 반영하여 제품의 다양화를 추진하였다.

ㄱ) 제품의 색변화의 다양화

- 기존의 무색에서 푸른색으로 한정되어 있던 제품의 색변화를 다양화하여 무색에서 푸른색이외에도 노란색에서 초록색, 붉은색에서 보라색으로 색변화를 다양화하였으며 색변화에 맞게 TTI의 end point도 조절하여 적용대상에 맞게 세분화하였음.




제품군	Short PTTI	Medium PTTI	Long PTTI
End point			
Shelf life	5도에서 2-3일	5도에서 9-10일	5도에서 15-16일
적용 대상	신선식품 (샌드위치, 주먹밥, 육류업체)	신선식품 중에서 유통기한 이 상대적으로 긴 식품 (우유와 같은 유제품)	유통기한이 긴 식품 (김치, 탕, 베이컨류)

그림 33. 인쇄형 TTI 제품군 분류표

ㄴ) 제품의 디자인의 다양화

- 동일한 업체이더라도 다른 제품군의 적용할 경우 제품이 변경될 수 있으며 그에 따라 디자인 및 제품의 형태가 변할 수 있다. 적용업체의 요청에 맞게 제품군을 다양화하여 제품을 제공하였다.
- 단순히 제품의 디자인만 변화시킨 것이 아닌 제품에 사용방법을 포함시키길 원하는 경우, 지시 등급을 변화시키길 원하는 경우 등 적용업체의 다양한 요구사항을 반영한 실질적인 제품의 품질평가 및 성능개선을 진행하였다. 지원비엔피의 경우 기본적으로 식육업체에 제공되는 냉동육에 부착되는 원형의 TTI가 아닌 실제 선물세트용의 고급형 지시계를 요청하여 제품을 고안하였고 보성키위유통영농조합법인의 경우 키위의 숙성도를 지시하고자 end point를 장기간으로 한 지시계를 요청하였다. 이 때 효율적으로 지시하기 위하여 단순히 업체에서 요청한 장기간 지시계를 제작하여 공급하는 것이 아닌 사용자입장에서 고려했을 때 충분히 온도변동을 반영할 수 있는 단기간 지시계를 함께 공급, 부착하여 실질적으로 제품의 품질을 지시할 수 있도록 하였다.

ㄷ) 대량생산 문제점 발생에 따른 trouble shooting

- 기존에 1000-2000장 단위로 제품을 생산하여 (주)지원비엔피에 공급, 품질변화 모니터링 결과 문제가 발생하지 않았지만 (주)보성키위유통영농조합법인에 키위숙성도지시계를 10000장 요청받고 공급하기 위해 제품생산을 Scale-up하여 실시하였고 공급된 제품들 가운데 일부 제품군들에서 기포가 발생하고 색변화가 이상하게 발생한 현상이 나타났으므로 이를 trouble shooting 하였다.

㉠) 원료 생산에 대한 feed back

원료 생산의 경우 기존과 같은 조성일 경우 해당되지 않으나 End point를 연장하기 위해 specification이 변경되는 경우 충분한 혼합을 위해 그에 상응하는 양만큼 교반 시간을 충분히 연장하여 잉크의 균일성을 보장하여야 한다. 키위의 경우 (주)지원비엔피에 공급된 지시계에 비해 상대적으로 장시간으로 설계되었기 때문에 원료를 생산할 때 그에 비례하여 교반시간을 더욱 연장하는 것이 요구된다.

--> 원료 생산 시 조성이 변경될 경우 그에 상응하는 만큼 시간을 추가적으로 비례하여 교반, 잉크의 균일성을 보장하도록 한다. 즉, 교반기 시간을 specification 증가에 비례하게 셋팅하여 교반시간을 각 교반공정별로 도 증가시켜 잉크의 균일성을 보장한다.

㉡) 스크린 인쇄

스크린 인쇄의 경우 scale up을 하더라도 별도의 변동요인이 발생하지 않는다.

㉢) 건조

건조의 경우 현재 제품의 건조는 스크린 프린팅 전용 건조대를 사용하여 자연상태로 5분 건조 후 제품을 코팅작업을 진행한다. 이 때 scale-up함에 따라 상대적으로 제품 생산 시 제품의 건조상태가 불균일할 수 있고 그 상태로 건조될 경우 잉크가 건조되었을 때 수분활성도가 달라져 수분불균형에 의해 내부에서 기포를 발생시킬 수 있으므로 정확하고 일정한 시간 간격 및 온도로 건조를 하는 것이 요구된다.

--> 건조의 경우 제품의 건조상태가 균일하게 이루어지는 것이 중요하므로 컨베이어 스크린 인쇄 건조기를 설비로 구축하여 자연송풍이 아닌 항상 일정한 형태의 건조가 이루어지도록 하고 수분활성도를 동일하게 하여 제품의 수분불균형이 발생하지 않도록 한다.

㉣) 코팅

코팅의 경우 이번 시범적용에 제품을 생산하기 위해 생산방식을 단면코팅으로 진행하였다. 이 때 단면코팅의 경우 양면코팅에 비해 코팅롤이 상부에 하나만 존재하기 때문에 충분한 코팅을 하기 위해서 충분한 열과 시간이 요구되어야 한다. 이 때 scale-up 함에 따라 각 공정별 속도를 공정 상 코팅기 1대만을 이용하여 따라잡기 위해 상대적으로 코팅속도를 늘린 것이 일부 제품들에 열코팅을 불균일하게 하여 내부로 수분 및 기체가 흡수되어 기포가 발생하고 색변화를 다르게 발생시킬 수 있으므로 균일한 열코팅을 위해 단위시간당 일정 속도 및 온도가 보장되어야 한다.

--> 코팅의 경우 scale-up 함에 따라 각 공정별 속도를 공정상 코팅기 1대만을 이용하여 따라잡을 수 없기 때문에 추가적인 코팅기 설비를 구축함으로써 대량생산 시 공정속도를 보장할 수 있도록 한다.

⊙ UV코팅

UV 코팅의 경우 실질적으로 잉크에 닿는 작업이 아닌 추가적인 작업이므로 scale-up을 하더라도 별도의 변동요인이 발생하지 않는다.

⊕ 커팅

커팅의 경우 실질적으로 잉크에 닿는 작업이 아닌 추가적인 작업이므로 scale-up을 하더라도 별도의 변동요인이 발생하지 않는다.

위와 같이 1-2세부와 협업하여 Trouble shooting한 결과 및 feed back을 바탕으로 scale-up시 발생할 수 있는 문제점을 최소화하여 대량생산하였다.

(2) 사업화 계획

■ 제품 판매

제품 판매 요소		
마케팅	제품 유통	제품 유통
효소형 TTI와 인쇄형 TTI의 특성상 다양한 적용성을 가지고 있는 점을 부각하여 TTI의 효과적인 마케팅을 통하여 대량 생산, 판매가 이루어지도록 한다.	1. 효소형 TTI: 제품 특성 상, 물리적 충격과 온도에 민감하기 때문에 이를 고려, 유통조건을 결정 2. 인쇄형 TTI: 제품 특성 상, 물리적 충격에 강하지만 온도에 민감하므로 질소 충전 포장 후, 유통	1,2차년도에 구축한 TTI 사용 시설/장치 및 관리 지침을 구매자(사용자)가 실행할 수 있도록 지원하고, 이미 구축된 사용 매뉴얼을 함께 제공하여 기술 지원을 한다.

■ 판매 확대를 위한 향후 마케팅 전략

a) 마케팅

인쇄형 TTI는 한 가지 식품군이 아닌 다양한 신선식품에 적용이 가능하기 때문에 활용 범위가 매우 넓다. TTI 필름의 디자인은 식품 종류에 맞춰 적절하게 디자인 할 수 있으며, 식품 용기의 크기에 맞는 크기로 설계한 TTI를 제품에 부착할 수 있다. 또한 인쇄형 TTI의 사용매뉴얼을 기업에 제공하여 인쇄형 TTI를 적절하게 사용가능하도록 한다. 또한 SNS (인스타그램, 페이스북 등), 동영상 플랫폼을 활용하여 소비자들께서 제품에 쉽게 노출되게 하여 접근성을 증가시킨다. 기존 시범사업을 적용했던 업체제품에 인쇄형 TTI를 적용함으로써 다른 업체 제품과의 차이를 부각시켜 현재 적용중인 업체 이외에도 추가적으로 수요처를 발굴할 수 있도록 마케팅 전략을 수립한다.

b) 제품 유통

인쇄형 TTI는 제품 특성상 산소 누출에 큰 영향을 받는다. 운송 시 질소포장된 제품이 강한 물리적 충격을 받게 되면 포장팩에 손상이 가해질 수 있어 포장팩이 파손될 가능성이 있다. 이로 인해 인쇄형TTI가 산소에 누출되면 제품의 반응이 진행될 수 있어 상품성의 가치가 저하된다. 따라서 충분한 질소를 충전하고 포장된 제품을 운송할 때 박스 등의 보관용기를 활용하여 운송을 진행한다. 또한 일반 실온 조건에서도 운송될 수는 있지만 냉장·냉동 보관이 최적 유통 조건이므로 이를 충족시킬 수 있는 운송 시설이 구축되어야 한다.

c) 현장 지도

실제로 사용자가 제품을 사용할 때 2차년도에 구축한 인쇄형 TTI 사용 시설/장치 및 관리 지침을 사용자가 실행할 수 있도록 지원한다. 또한 이미 구축된 사용 매뉴얼을 함께 제공하여 기술 지원하여 제품의 사용성을 높이도록 한다. 또한 실사용자의 만족도 조사를 병행하여 실시한다.

3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도

1) 연구수행 결과

(1) 정성적 연구개발성과

■ 1-1세부 : 축산물 신선도 가스 지시계 상용화 기술 개발

- 신선도 가스 지시계 제작 방법을 확립하였음
 - 신선도 가스 지시계에 적용되는 cellulose acetate를 원활히 녹이는 용매(acetone)를 선정하였음
 - 신선도 가스 지시계에 적용가능성이 있는 pH 지시약 중 뚜렷한 색 변화를 보이는 Bromocresol green, Bromocresol purple을 선정하였음
 - 기질 및 용매 사용이 적은 dip coating 방법 적용하여 경제적으로 신선도 가스 지시계 제작하였음
 - 신선도 가스 지시계의 센서부 보호를 위해 gas permeable membrane filter PTFE-D 부착하였음
- 신선도 가스 지시계를 실제 축산물 판매 현황에 맞춰 적용하였음
 - 신선식품유통업체의 소고기 판매 현황에 대해 조사하여 소고기가 판매되는 형태(소고기 함량 및 식품포장용기 부피, 쇼케이스 온도)를 조사하였음
 - 소고기 판매 현황에 맞춰 4℃ 저장실험 진행하였고 제작한 신선도 지시계의 뚜렷한 색 변화 확인하였음
- 신선도 가스 지시계의 가시성 가독성을 향상하였음
 - 신선도 가스 지시계의 고분자 용액에 적용가능한 가소제를 조사하였음
 - 신선도 가스 지시계 시작점 색을 유지한 채 종말점 색변화를 크게 발생한 glycerol을 적용하여 축산물 부패시점에서 신선도 가스 지시계의 색변화를 뚜렷하게 하였음
- 상용화를 위한 신선도 가스 지시계 품질 및 생산·관리지침 설계
 - 신선도 가스 지시계 solution 침지 후 건조 시 제조 환경 및 계절의 변화에 따라 초기 색상이 변화하는 것을 개선하기 위하여 1N 농도의 HCl을 소량 첨가하여 산성 형태를 유지하도록 하였음.
 - 신선도 가스 지시계 객관적 평가를 위하여 축산물 저장 기간에 따른 색상 측정값과 부패지표 사이의 Pearson 상관계수를 통하여 상관관계를 확인하였음.
 - 1 협동과의 협업을 통해 신선도 가스 지시계 제품 생산을 위한 시스템을 구축하였음.
- 신선도 가스 지시계의 식품으로의 이행(migration) 및 포장 안전성을 평가하였음.
 - ‘식품용 기구 및 용기 · 포장 공전’의 규격에 따라 신선도 가스 지시계에 사용된 소재의 식품으로의 이행을 평가하여 안전성을 평가하였음.
 - 적용 소재인 PET, filter paper, PTFE-D에 대한 용출 기준 규격 시험분석을 의뢰하여 확인하였음.

연구목표	연구개발내용	평가목표 및 착안점	달성도(%)
■ 축산물 신선도 가스 지시계 (Freshness Indicator) 포장 실용화	- 축산물 품질지표 반영 신선도 가스 지시계 개발	축산물의 부패시점 도달시 발생한 신선도 가스 지시계의 뚜렷한 색 변화	100
	- 신선도 가스 지시계의 가시성·가독성 확보	가소제 적용을 통해 기존 대비 뚜렷한 색 변화	100
	- 상용화를 위한 신선도 가스 지시계 품질 및 생산·관리지침 설계	신선도 가스 지시계 제조법 개선 및 객관적 평가	100
	- 신선도 가스 지시계의 식품으로의 이행 및 포장 안전성 평가	‘식품용 기구 및 용기·포장 공전’ 규격에 따른 시험분석	100

▣ 1-2세부 : 농·축산물 포장용 시간-온도 이력 지시계 상용화 기술 개발

- ‘시간-온도 이력지시계 농·축산물 포장 품질예측 기술 및 제품 개발’을 위하여 인쇄형 및 효소형 TTI의 formulation 및 반응 kinetics를 완성하였음
 - 인쇄형 TTI - 새로운 formulation을 통하여 생산성 향상 및 shelf-life를 연장시킴
 - 효소형 TTI - laccase를 기반의 다양한 기질 적용을 통한 색 변화의 다양성 확보
- ‘시간-온도 이력지시계 색 변화와 농·축산물 품질 변화 상관성 kinetics DB 완성’을 위하여 농·축산물을 대상으로 TTI의 품질 예측능을 평가하였음
 - 키위 - 키위 후숙을 위한 저온창고 관리용으로 효소형 TTI를 적용, 품질변화 인자로 경도를 선택, TTI의 예측능을 평가하여 1협동과제의 시범적용에 활용
 - 쇠고기 - 냉장유통 쇠고기 포장에 인쇄형 TTI를 적용, 쇠고기 품질변화 인자로 호기성 중온균 수를 선택, 품질 예측능을 평가하여 1협동과제의 시범적용에 활용
 - 돼지고기 - 냉장 포장 돈육에 효소형 TTI를 적용, 품질변화 인자로 TBARS를 선택, 품질 예측능을 평가하여 1협동과제의 시범적용에 활용
 - 딸기 - 저온 저장·유통되는 딸기 포장에 인쇄형 TTI를 적용, 품질변화 인자로 L-ascorbic acid 함량 변화를 선택, 품질 예측능을 평가하여 1협동과제의 시범적용에 활용
 - 포도 - 저온 저장고 보관 시, 품질관리 애로 사항 해결을 위하여 인쇄형 TTI를 적용, 품질변화 인자로 관능평가를 선택, 품질 예측능을 평가하여 1협동과제의 시범적용에 활용
- ‘시간-온도 이력지시계 제작 기술 및 시제품 제작’을 위하여 인쇄형 TTI 인쇄용 수성 잉크를 개발 하였음
 - 가시성 및 가독성 개선 - 인쇄적성의 효율적 개선을 위하여 무광 PVC 필름에 백색 수성 base를 처리하여 인쇄형 TTI의 가시성 및 가독성을 개선하였음
 - 시간-온도 이력지시계 색 변화 인식 기술 개발 - 안드로이드 환경을 기반으로 바코드 및 QR 코드 형태의 TTI 색 변화 스캐너 애플리케이션을 개발하였음
- ‘시간-온도 이력지시계 상용화’를 위하여 효소형 및 인쇄형 TTI의 생산 및 품질관리지침을 설계하고 사용 매뉴얼을 제작하였음
 - 제품 개선 및 생산 공정 설계 - 효소형/인쇄형 TTI의 specification 확립 및 이를 토대로 개선된 생산 공정을 설계하여 scale-up 수행
 - 시간-온도 이력지시계 사용 매뉴얼 작성 - 시범적용을 바탕으로 보편적 적용이 가능한 사용 매뉴얼 작성
 - 생산 및 품질관리 시스템 구축 - TTI의 대량 생산에 적합한 생산 관리 시스템 및 균일한 품질의 고정확성을 가지는 품질 관리 시스템을 구축하여 문서화 수행

연구목표	연구개발내용	평가목표 및 착안점	달성도(%)
시간-온도 이력지시계 농·축산물 포장 실용화	TTI formulation 및 반응 kinetics 완성	- 인쇄형 TTI formulation 완성, 생산성 개선 및 E _a 산출 - 다양한 기질 적용, 효소형 TTI 색 변화 다양성 확보 및 E _a 산출	100
	TTI 색 변화와 농·축산물 품질변화 상관성 kinetics DB 완성	- 키위, 딸기 및 포도 품질변화 인자의 E _a 조사 및 TTI의 품질 예측능 평가 - 쇠고기 및 돼지고기 품질인자의 E _a 조사 및 TTI의 품질 예측능 평가 - 시범적용에 활용	100
	가시성·가독성 확보를 통한 시간-온도 이력지시계 농·축산물 포장 상품화	- 무광 PVC 필름에 백색 수성 base 처리을 통한 인쇄적성 개선 - 안드로이드 기반 색 변화 스캐너 애플리케이션 개발	100
	시간-온도 이력지시계 상용화	- 제품 개선 및 생산 공정 설계 - 사용 매뉴얼 작성 - 생산 및 품질관리 시스템 구축	100

▣ 1 협동 : 농·축산물 포장용 지시계의 생산시스템 구축 및 상용화

- ‘농·축산물 포장 지시계 제작’을 위하여 모니터링 대상 농·축산물의 포장형태에 맞추어 시제품 제조시스템으로부터 안정적인 시제품을 생산함

▫ 신선도 가스 지시계

- 원료 보관 ⇨ 혼합 ⇨ spray ⇨ 건조 ⇨ cutting ⇨ 포장 순으로 제조 시스템 구축
- 신선도 가스 지시계 제품 생산을 위한 기기 설비 및 생산 매뉴얼 구축
- 시설 및 장치 구축: 생산방식 개요도 제작 및 대량 생산 설비 구축

▫ 시간-온도 이력지시계

- 원료 보관 ⇨ 혼합 ⇨ 인쇄 또는 주입 ⇨ 포장 순으로 TTI 제조 시스템 구축
- TTI 제품 생산을 위한 기기 설비 및 생산 매뉴얼 구축
- 시설 및 장치 구축: 생산방식 개요도 제작 및 대량 생산 설비 구축

- ‘농·축산물 포장용 지시계 시범적용’을 위하여 지시계 시제품 완성 후, 최종 지시계 제품 판매를 위하여 각 지시계 종류에 맞는 시범적용업체를 선정하여 시범적용을 실시하였다. 각 현장에 식품 종류의 맞는 지시계를 적용함으로써, 대량생산 후 제품을 적용하는 단계까지의 과정에서 추가적으로 개선되어야 할 사항을 파악할 수 있었다. 현장적용 및 시범 단계였기 때문에, 제품생산을 scale-up하여 진행하였을 때, 불량품의 발생률이 존재하였고, 1세부(동국대학교)에서 지시계의 생산라인을 각 공정별로 trouble shooting 한 결과를 기반으로 feedback 하여 불량품 발생률 감소를 위한 개선된 생산 및 유통라인을 구축하였음

▫ 쇠고기 냉장창고 관리용 및 소비자용 신선도 가스지시계 시범적용

- 동국대학교에서 설계한 가스 지시계를 기반으로 신선도 가스지시계 제작
- 냉장 쇠고기 저장 및 유통현장에 적용하여 품질 모니터링
- 향후 사업화를 위한 feed-back 진행

▫ 냉장 포장 돈육 유통용 TTI 시범사업

- 동국대학교에서 설계한 효소형 TTI를 기반으로 지시계 제작
- 냉장 포장 돈육 저장 및 유통현장에 적용하여 품질 모니터링
- 향후 사업화를 위한 feed-back 진행

▫ 키위 후숙 관리용 및 쇠고기 냉장 보관·유통 관리용 TTI 시범사업

- 키위의 저온창고 보관 시, 품질 관리의 애로 사항을 해결하기 위해 ‘순천시 거점산지 유통센터’에 현장 적용을 진행하였음. 키위 저온보관 창고에 1개월, 2개월, 3개월의 색 변화 기간을 가지는 인쇄형 TTI를 키위 보관 박스에 부착하였고, 주기적으로 방문하여 지시계의 품질 모니터링을 진행할 예정. 또한 추가적인 ‘순천시 거점산지 유통센터’의 요구를 반영하여 색 변화 기간을 조정한 지시계를 추가 적용하여 상대적으로 단기간의 키위 보관 창고 적용이 예정됨
- 쇠고기의 냉장 및 냉동육 유통과정에서 인쇄형 TTI를 적용하여, 소비자에게 제품이 최종적으로 신선도가 유지되는 것을 확인할 수 있는 신선도 지시용으로 사용하는 것을 고려하고 있으며, 소비자가 인쇄형 TTI에 대하여 알 수 있도록 사용 매뉴얼을 제작할 것을 고려하고 있음. 또한 소비자에게 직접 제공되는 형태이므로 ‘(주)지원비앤피의 요구를 반영하여 인쇄형 TTI의 제품 형태를 다양화하는 방안을 예정하고 있음.

▫ 딸기 저온 유통용 및 포도 저온저장 관리용 TTI 시범사업

- 키위 딸기를 예냉시키고 저온 저장 및 유통 시, 품질 관리의 애로 사항을 해결하기 위해 ‘논산농협’에 시간-온도 이력지시계를 현장 적용하였다. 딸기 저온보관 창고에 5℃에서 2주의 색 변화 기간을 가지는 인쇄형 TTI를 딸기 박스에 부착하였고, 주기적으로 방문하여 지시계의 품질 모니터링을 진행하였다. 또한 추가적인 ‘논산농협’의 요구를 반영하여 색 변화 기간을 조정한 지시계를 추가 적용하여 상대적으로 단기간의 딸기 저온 유통에 적용할 예정에 있다.
- 포도의 저온창고 보관 시, 품질 관리의 애로 사항을 해결하기 위해 ‘화성시 포도 수출협의회 물류센터’에 현장 적용을 진행하였다. 포도 저온보관 창고에 4℃에서 6주의 색 변화 기간을 가지는 인쇄형 TTI를 포도 박스에 부착하였고, 주기적으로 방문하여 지시계의 품질 모니터링을 진행하였다. 또한 추가적인 ‘화성시 포도 수출협의회 물류센터’의 요구를 반영하여 색 변화 기간을 조정한 지시계를 추가 적용하여 상대적으로 단기간의 포도

보관 창고 적용이 예정에 있다.

▣ 시범적용에 대한 설문 조사 및 피드백 진행

- 지원비엔피가 육가공제품을 유통시키는 식육업체 기업주와 시범적 제품을 공급한 업체 20곳을 대상으로 설문조사를 실시하여 피드백을 진행함

- ‘지시계 대량 생산을 위한 생산 및 품질관리 시스템 구축’을 위하여 제품 구성에 따른 공정설계도를 작성하고 기기 자동화 및 제품 단순화를 통하여 대량 생산 제조시스템을 구축하였다.

▣ 제품 구성에 따른 공정설계도 작성

- 시범적용 feed-back에 따라 제품을 새롭게 디자인하였으며, 제품구성에 따라 필요한 재료의 규격 및 보관 방법을 확립

▣ 대량 생산제조시스템 구축

- 생산라인 설계, 기기의 자동화, 지시계 구성 및 생산구조 단순화를 통하여 대량 생산 및 품질관리 시스템 구축

연구목표	연구개발내용	평가목표 및 착안점	달성도(%)
농·축산물 포장용 지시계의 생산시스템 구축 및 상용화	농·축산물 포장용 지시계 시제품 제작	- 신선도 가스지시계 시제품 생산 시스템 구축 및 시제품 생산 - 시간-온도 이력지시계 시제품 생산 시스템 구축 및 시제품 생산	100
	농·축산물 포장용 지시계 시범적용	- 쇠고기 냉장창고 관리용 및 소비자용 신선도 가스지시계 시범사업 실시 - 키위 후숙 관리용 TTI 시범사업 실시 - 쇠고기 냉장 보관·유통관리용 TTI 시범사업 실시 - 냉장 포장 돈육 보관·유통 관리용 TTI 시범사업 실시 - 딸기 저온 유통용 TTI 시범사업 실시 - 포도 저온저장 관리용 TTI 시범사업 실시 - 설문조사 및 피드백 진행	100
	농·축산물 포장용 지시계 대량 생산을 위한 생산 및 품질 관리 시스템 구축	- 제품 구성에 따라 필요한 재료의 규격 및 보관 방법 구축 - 대량 생산제조 시스템 구축 (기기 자동화, 지시계 구성 및 생산구조 단순화를 통하여 생산 공정 개선 및 품질관리 시스템 구축)	100

(2) 정량적 연구개발성과(해당 시 작성하며, 연구개발과제의 특성에 따라 수정이 가능합니다)

(단위 : 건, 천원)

성과지표명	연도		1단계 (2021~2022)	2단계 (2023~2023)	계	가중치 (%)
	전담기관 등록·기탁 지표 ¹⁾	논문	목표(단계별)	1	2	3
실적(누적)			3	1	4	
인력양성		목표(단계별)	3	3	6	
		실적(누적)	9	4	13	
학술발표		목표(단계별)	1	1	2	25
		실적(누적)	3	2	5	
특허	목표(단계별)	2	2	4	20	
	실적(누적)	3	1	4		
연구개발과제 특성 반영 지표 ²⁾	기술실시	목표(단계별)	1		1	20
		실적(누적)	1		1	
	기술료	목표(단계별)	7,000		7,000	15
		실적(누적)	7,000		7,000	

평가 항목 (주요성능 ¹⁾)	단위	전체 항목에서 차지하는 비중 ²⁾ (%)	세계 최고		연구개발 전 국내 성능수준	연구개발 목표치		목표설정 근거
			보유국/보유기관	성능수준	성능수준	1단계 (21~22)	2단계 (23~23)	
1 지시계 정확도	%	35	미국/3M	90%	70%	80	90	Packaging World
2 인디케이터 정확도	%	35	미국/3M	90%	70%	80	90	Packaging World
3 지시계, 인디케이터의 이행 안전성	mg/Kg	30	스웨덴/Vitsa Corp	Not Detectable	30%	20	Not Detectable	식품의약품안전처

(3) 세부 정량적 연구개발성과(해당되는 항목만 선택하여 작성하되, 증빙자료를 별도 첨부해야 합니다)

[과학적 성과]

논문(국내외 전문 학술지) 게재

번호	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCIE 여부 (SCIE/비SCIE)	게재일	등록번호 (ISSN)	기여율
1	Grape Pomace Extracted Tannin for Green Synthesis of Silver Nanoparticles: Assessment of Their Antidiabetic, Antioxidant Potential and Antimicrobial Activity	Polymers	Rjuta Ganesh Saratale	13	스위스	MDPI	SCIE	2021. 12. 13	2073-4360	100%
2	Application of chitosan-ZnO nanoparticle edible coating to wildsimulated Korean ginseng root	Food science and biotechnology	Soo Hyun Kang	31 (3)	대한민국	한국식품과학회	SCIE	2022. 04. 29	1226-7708	50%
3	Development of freshness indicator for monitoring chicken breast quality and freshness during stroage	Food science and biotechnology	Jun Seo Kim	31 (5)	대한민국	한국식품과학회	SCIE	2022. 02. 08	1226-7708	100%
4	Development of a secondary model for the growth of Salmonella enterica in food by applying artificial neural networks and databases (ComBase and FoodData Central)	Korean Society for Food Engineering	Yong Keun Koo	28 (1)	대한민국	산업식품공학회	비SCIE	2024.02	1226-4768	50%

국내 및 국제 학술회의 발표

번호	회의 명칭	발표자	발표 일시	장소	국명
1	2021 한국식품과학회		2021-07-09	대전컨벤션센터	대한민국
2	2022 한국식품과학회 국제학술대회		2022-05-24	부산 벅스코	대한민국
3	2022 한국식품과학회 국제학술대회		2022-07-06	부산 벅스코	대한민국
4	2023 한국식품과학회 국제학술대회		2023-06-29	제주국제컨벤션센터	대한민국
5	2023 한국식품영양과학회 국제심포지엄 및 정기학술대회		2023-10-19	부산 벅스코	대한민국

기술 요약 정보

연도	기술명	요약 내용	기술 완성도	등록 번호	활용 여부	미활용사유	연구개발기관 외 활용여부	허용방식

보고서 원문

연도	보고서 구분	발간일	등록 번호

생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물

번호	생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물 명	등록/기탁 번호	등록/기탁 기관	발생 연도

[기술적 성과]

지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신제품, 프로그램)

번호	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국명	출원				등록			기여 율	활용 여부
			출원인	출원일	출원 번호	등록 번호	등록인	등록일	등록 번호		
1	온도 감응성 고분자를 이용한 일정 온도 초과한 시간을 시각적으로 알려주는 지시계	대한 민국	한국지능형포 장산업(주)/ 정진서	2021-10-22	10-2021- 0141909	-	-	-	-	100	
2	온도 감응성 고분자를 이용한 일정 온도를 초과한 시간을 시각적으로 알려주는 지시계	대한 민국	-	-	-	-	한국지능형 포장산업(주) /정진서	2022-03-30	10-2382505	100	
3	신선도 지시계	대한 민국	동국대학교 산학협력단 신한승/김준서	2022-06-10	10-2022- 0070818	-	-	-	-	100	
4	수중유적형 에멀션을 이용한 식품의 냉동 상태 지속 여부를 시각적으로 알려주는 지시계	대한 민국	한국지능형포 장산업(주)/ 최선주/안종 한/정승원	2023-06-23	10-2023- 0080869	-	-	-	-	100	

○ 지식재산권 활용 유형

※ 활용의 경우 현재 활용 유형에 √ 표시, 미활용의 경우 향후 활용 예정 유형에 √ 표시합니다(최대 3개 중복선택 가능).

번호	제품화	방어	전용실시	통상실시	무상실시	매매/양도	상호실시	담보대출	투자	기타
1	√	√	√							
2	√	√	√							
3				√						
4										

저작권(소프트웨어, 서적 등)

번호	저작권명	창작일	저작자명	등록일	등록 번호	저작권자명	기여율

신기술 지정

번호	명칭	출원일	고시일	보호 기간	지정 번호

기술 및 제품 인증

번호	인증 분야	인증 기관	인증 내용		인증 획득일	국가명
			인증명	인증 번호		

□ 표준화

○ 국내표준

번호	인증구분 ¹⁾	인증여부 ²⁾	표준명	표준인증기구명	제안주체	표준종류 ³⁾	제안/인증일자

- * 1) 한국산업규격(KS) 표준, 단체규격 등에서 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 2) 제안 또는 인증 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 3) 신규 또는 개정 중 해당하는 사항을 기재합니다.

○ 국제표준

번호	표준화단계구분 ¹⁾	표준명	표준기구명 ²⁾	표준분과명	의장단 활동여부	표준특허 추진여부	표준개발 방식 ³⁾	제안자	표준화 번호	제안일자

- * 1) 국제표준 단계 중 신규 작업항목 제안(NP), 국제표준초안(WD), 위원회안(CD), 국제표준안(DIS), 최종국제표준안(FDIS), 국제표준(IS) 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 2) 국제표준화기구(ISO), 국제전기기술위원회(IEC), 공동기술위원회1(JTC1) 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 3) 국제표준(IS), 기술시방서(TS), 기술보고서(TR), 공개활용규격(PAS), 기타 중 해당하는 사항을 기재합니다.

[경제적 성과]

□ 시제품 제작

번호	시제품명	출시/제작일	제작 업체명	설치 장소	이용 분야	사업화 소요 기간	인증기관 (해당 시)	인증일 (해당 시)
1	신선도 가스 지시계	2021.11.	한국지능형 포장산업(주)	-	축산물 신선도 판정	2년	-	-
2	효소형 시간-온도 이력지시계	2021.08.	한국지능형 포장산업(주)	-	키위 및 쇠고기 품질 모니터링	1년	-	-
3	인쇄형 시간-온도 이력지시계	2021.10.	한국지능형 포장산업(주)	-	키위 및 쇠고기 품질 모니터링	1년	-	-
4	냉동식품 상태지시계	2023.06.	한국지능형 포장산업(주)	-	냉동식품 상태 모니터링	2년	-	-

□ 기술 실시(이전)

번호	기술 이전 유형	기술 실시 계약명	기술 실시 대상 기관	기술 실시 발생일	기술료 (해당 연도 발생액)	누적 징수 현황
1	기술실시	신선도 지시계	한국지능형포장 산업주식회사	2022-11-14	7,000,000	

- * 내부 자금, 신용 대출, 담보 대출, 투자 유치, 기타 등

□ 사업화 투자실적

번호	추가 연구개발 투자	설비 투자	기타 투자	합계	투자 자금 성격*

□ 사업화 현황

번호	사업화 방식 ¹⁾	사업화 형태 ²⁾	지역 ³⁾	사업화명	내용	업체명	매출액		매출 발생 연도	기술 수명
							국내 (천원)	국외 (달러)		
1	자기실시	기존 제품 개선	국내	시간-온도 이력지시계	제품판매	한국지능형포 장산업(주)	2,200		2021	-
2	자기실시	기존 제품 개선	국내	시간-온도 이력지시계	제품판매	한국지능형포 장산업(주)	2,100		2021	
3	자기실시	기존 제품 개선	국내	시간-온도 이력지시계	제품판매	한국지능형포 장산업(주)	2,200		2021	

4	자기실시	기존 제품 개선	국내	시간-온도 이력지시계	제품판매	한국지능형포장산업(주)	4,495.040		2021	
5	자기실시	기존 제품 개선	국내	시간-온도 이력지시계	제품판매	한국지능형포장산업(주)	2,000		2022	
6	자기실시	기존 제품 개선	국내	시간-온도 이력지시계	제품판매	한국지능형포장산업(주)	2,970		2022	
7	자기실시	기존 제품 개선	국내	시간-온도 이력지시계	제품판매	한국지능형포장산업(주)	2,200		2022	
8	자기실시	기존 제품 개선	국내	산소지시필름 외	제품판매	한국지능형포장산업(주)	2,310		2022	
9	자기실시	기존 제품 개선	국내	산소지시필름 외	제품판매	한국지능형포장산업(주)	2,200		2022	
10	자기실시	기존 제품 개선	국내	시간-온도 이력지시계	제품판매	한국지능형포장산업(주)	2,200		2023	
11	자기실시	기존 제품 개선	국내	시간-온도 이력지시계	제품판매	한국지능형포장산업(주)	2,200		2023	
12	자기실시	기존 제품 개선	국내	시간-온도 이력지시계	제품판매	한국지능형포장산업(주)	5,002.800		2023	
13	자기실시	기존 제품 개선	국내	시간-온도 이력지시계	제품판매	한국지능형포장산업(주)	3,300		2023	

- * 1) 기술이전 또는 자기실시
- * 2) 신제품 개발, 기존 제품 개선, 신공정 개발, 기존 공정 개선 등
- * 3) 국내 또는 국외

□ 매출 실적(누적)

사업화명	발생 연도	매출액		합계	산정 방법
		국내(천원)	국외(달러)		
시간-온도 이력지시계	2021	10,895.040		10,895.040	전자세금계산서
시간-온도 이력지시계	2022	11,680.000		11,680.000	전자세금계산서
시간-온도 이력지시계	2023	12,702.800		12,702.800	전자세금계산서
합계		35,277.84		35,277.84	

□ 사업화 계획 및 무역 수치 개선 효과

성과					
사업화 계획	사업화 소요기간(년)				
	소요예산(천원)				
	예상 매출규모(천원)	현재까지	3년 후	5년 후	
	시장 점유율	단위(%)	현재까지	3년 후	5년 후
		국내 국외			
향후 관련기술, 제품을 응용한 타 모델, 제품 개발계획					
무역 수치 개선 효과(천원)	수입대체(내수)	현재	3년 후	5년 후	
	수출				

□ 고용 창출

순번	사업화명	사업화 업체	고용창출 인원(명)		합계
			yyyy년	yyyy년	
합계					

고용 효과

구분			고용 효과(명)
고용 효과	개발 전	연구인력	
		생산인력	
	개발 후	연구인력	
		생산인력	

비용 절감(누적)

순번	사업화명	발생연도	산정 방법	비용 절감액(천원)
합계				

경제적 파급 효과

(단위: 천원/년)

구분	사업화명	수입 대체	수출 증대	매출 증대	생산성 향상	고용 창출 (인력 양성 수)	기타
해당 연도							
기대 목표							

산업 지원(기술지도)

순번	내용	기간	참석 대상	장소	인원

기술 무역

(단위: 천원)

번호	계약 연월	계약 기술명	계약 업체명	계약업체 국가	기 징수액	총 계약액	해당 연도 징수액	향후 예정액	수출/ 수입

[사회적 성과]

법령 반영

번호	구분 (법률/시행령)	활용 구분 (제정/개정)	명 칭	해당 조항	시행일	관리 부처	제정/개정 내용

정책활용 내용

번호	구분 (제안/채택)	정책명	관련 기관 (담당 부서)	활용 연도	채택 내용

설계 기준/설명서(시방서)/지침/안내서에 반영

번호	구분 (설계 기준/설명서/지침/안내서)	활용 구분 (신규/개선)	설계 기준/설명서/ 지침/안내서 명칭	반영일	반영 내용

전문 연구 인력 양성

번호	분류	기준 연도	현황											
			학위별				성별		지역별					
			박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	충청권	영남권	호남권	기타	
1	인력 양성	2021		4	1		3	2	5					
2	인력 양성	2022		3	1		4		4					
3	인력 양성	2023		3	1		2	2	4					

산업 기술 인력 양성

번호	프로그램명	프로그램 내용	교육 기관	교육 개최 횟수	총 교육 시간	총 교육 인원

다른 국가연구개발사업에의 활용

번호	중앙행정기관명	사업명	연구개발과제명	연구책임자	연구개발비

국제화 협력성과

번호	구분 (유치/파견)	기간	국가	학위	전공	내용

홍보 실적

번호	홍보 유형	매체명	제목	홍보일
1	중앙TV방송	2021 농식품 과학기술대전	시간 온도 이력 지시계	2021-09-08

포상 및 수상 실적

번호	종류	포상명	포상 내용	포상 대상	포상일	포상 기관

[인프라 성과]

연구시설·장비

구축기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	개발여부 (○/×)	연구시설·장비 종합정보시스템* 등록여부	연구시설·장비 종합정보시스템* 등록번호	구축일자 (YY.MM.DD)	구축비용 (천원)	비고 (설치 장소)

* 「과학기술기초법 시행령」 제42조제4항제2호에 따른 연구시설·장비 종합정보시스템을 의미합니다.

[그 밖의 성과](해당 시 작성합니다)

(4) 계획하지 않은 성과 및 관련 분야 기여사항(해당 시 작성합니다)

2) 목표 달성 수준

추진 목표	달성 내용	달성도 (%)
○ 축산물 신선도 가스 지시계 포장 실용화	• 축산물 품질지표 반영 신선도 가스 지시계 개발	100
	• 신선도 가스 지시계의 가시성·가독성 확보	100
	• 상용화를 위한 신선도 가스 지시계 품질 및 생산·관리지침 설계	100
	• 신선도 가스 지시계의 식품으로의 이행 및 포장 안전성 평가	100
○ 시간-온도 이력지시계 농·축산물 포장 실용화	• 농·축산물 품질 예측 맞춤형 시간-온도 이력지시계 개발 (온도의존성 및 유효기간 맞춤 기술 개발)	100
	• 가시성·가독성 확보를 통한 시간-온도 이력지시계 농·축산물 포장 상품화	100
	• 상용화를 위한 시간-온도 이력지시계 품질 및 생산·관리 지침 설계	100
○ 농·축산물 포장용 지시계의 생산시스템 구축 및 상용화	• 농·축산물 포장용 지시계 시제품 제작 및 시범적용	100
	• 농·축산물 포장용 지시계 상용화	100
	• 농·축산물 포장용 지시계 생산 및 품질관리 시스템 설계	100

4. 목표 미달 시 원인분석(해당 시 작성합니다)

1) 목표 미달 원인(사유) 자체분석 내용

2) 자체 보완활동

3) 연구개발 과정의 성실성

5. 연구개발성과의 관련 분야에 대한 기여 정도

▶ 산업적 측면

① 국내 포장산업 재도약 - 고부가가치화 및 기술자립화

- 포스트 COVID-19 시대, 지능형 포장 기술을 활용하여 국내 포장산업의 고부가가치화 가능
 - 우리나라 포장산업의 부가가치율은 자동차(33%), 섬유(35%)보다 높은 46%에 달하고 포장 서비스산업은 연평균 16.5%의 높은 성장률을 나타낼 만큼 매우 유망한 분야임
 - 지능형 포장 기능, 즉 제품의 보호성, 편리성, 판촉성, 경제성 및 환경친화성을 충분히 활용할 경우 포장산업의 경쟁력 제고 및 부가가치 향상이 기대됨
 - 최근 5년 동안 사업체수, 종사자수, 생산액 및 부가가치 등 모든 항목이 증가하고 있으므로, 지능형 포장 기술 도입으로 인하여 고용 안정 및 포장이 적용되는 타 산업으로의 파급효과를 기대할 수 있음
- 지능형 포장 기술의 개발 및 상용화를 통한 기술자립화 가능
 - 지능형 식품 포장은 향후 5년 내에 소비자에게 가장 중요하고 혁신적인 기술로 인식될 것이며 국내에서도 세계적 트렌드를 반영하여 이러한 유통기한 표시 라벨 기술 개발 및 제품화가 시급히 이루어져야 할 것으로 사료됨
 - 시간-온도 이력지시계는 국산화되어 있으나, 식품의 신선도를 나타내는 가스 지시계는 외국 기업들이 독점하고 있어 전량 수입을 하여야함
 - 국내에서도 세계 최고 수준의 지능형 식품 포장 개발을 위한 연구가 진행되고 있으나, 상업적으로 이용되기 위해서는 기술적 측면과 비용적인 측면을 해결해야 하는 숙제가 현재로서는 남아있지만 시간-온도 이력지시계와 가스 지시계 기술은 상호 배타적 방식이 아닌 상호보완적 방식으로 사용하는 것이 옳바르다고 판단됨

▶ 경제적 측면

① 4차 산업형 유통·저장·보관 - 식품 폐기물 감소

- 포장 식품의 신선도·안전성 지시를 통하여 방지되어 버려지는 식품 폐기물을 대량 줄일 수 있음
 - 전 세계에서 생산되는 식량 40억 톤 중 $\frac{1}{3}$ 은 손실되거나 낭비되고 있으며, 이를 경제적 손실로 따지면 연가 1조 달러(한화 약 1118조원)에 달하고, 우리나라 역시 하루 평균 약 1만 5,900톤의 음식물 쓰레기가 배출되어 경제적 손실이 연간 20조원 이상에 이르고 처리 비용으로만 해마다 8,600억원이 사용되고 있음
 - 식품의 원재료의 생산, 저장, 가공, 유통 전반에 걸쳐서 식품의 이력(원산지, 처리후 경과시간 및 온도이력), 식품의 위치, 식품의 재고량, 식품의 소비량의 정보를 바탕으로 최적의 유통 경로 및 시기를 결정하여 지능화된 유통 시스템을 구현이 가능하고, 이를 통하여 식품의 구매량 증대, 식품 폐기물의 절감 효과를 크게 볼 수 있음

▶ 사회적 측면

① 위험 대응 관련 - 식품안전위험

- 식품의 신선도 유지 및 보관이 가능하여 식중독 등의 발생을 사전 차단할 수 있음
 - 식품이 실제 노출된 유통환경을 파악하고 이에 따른 식품의 변질 가능성을 계산하여 유통기한을 예측하고 시간-온도 이력지시계 및 가스 지시계를 이용하여 개별식품에 따라 유통기한의 조절이 가능함
- 지능형 식품 포장은 포장된 식품의 신선도와 안전성에 관련된 정보를 실시간으로 소비자에게 제공함
 - 현대의 소비자, 생산자 및 유통업자 모두의 수요를 충족할 수 있으며, 제품과 소비자 사이의 의사소통은 제품이 아니라 포장 기술에 의존할 수 밖에 없으며 이것이 지능형 식품 포장(시간-온도 이력지시계, 가스 지시계 등)에 의한 새로운 마케팅 수단으로 사용할 수 있음

6. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획

▶ 기술이전 및 지도

- 본 연구팀의 연구내용들은 현장 산업체에 직접 적용할 수 있는 기술개발을 목표로 하고 있으며 참여하는 기업도 연구결과의 사업화를 기본적인 전략으로 삼고 있음
 - 연구결과의 기술이전 및 연구팀들이 주도하는 기술지도과정이 본 연구팀의 성공적인 사업추진을 위하여 필수적이라고 사료됨
 - 다양한 산학강좌 및 산업체 기술인력 교육프로그램을 통하여 기술이전 및 기술지도가 이루어질 계획이며 연구완료 이후에도 지속적인 유대관계를 유지하여 개발된 기술의 장기적인 유지 관리에 연구팀이 지속적으로 관여할 예정임



- 본 연구에 참여하는 기업이 요구하고 있는 주요 기술이전 내용

명칭	관련기업명	기술 이전 및 지도 내용
<ul style="list-style-type: none"> ■ 농·축산물 포장의 신선도/안전성을 나타내 주는 지시계 <ul style="list-style-type: none"> - 시간-온도 이력지시계 - 가스 지시계 	(주)한국지능형 포장산업	<ul style="list-style-type: none"> - 지시계의 사업화에 필요한 생산 기술(농·축산물 속성에 대한 모니터링의 차별적인 정확성 및 가독성, 가시성 확보 필수) - 시장개척에 필요한 기술 홍보 협조

- 본 연구팀의 1차적인 목표는 연구개발보다는 사업화를 위한 기술지원에 있으므로 기술지원 분야를 다음 표와 같이 세분화하여 실시

NO.	지원기술 종류	세 부 내 용	지원가능성
1	상담 및 기술지도	기업의 상품화 문제점을 상담하고 필요 시, 해결방안에 대한 현장방문 기술지도	상담 : 무료지원 지도 : 일부부담
2	설계 및 연구개발	기존 제품을 전면적으로 개선해야 하거나 신상품 개발 시, 연구개발 설계안 제시	개발비용 업체 부담
3	분석시험 및 평가	기존제품에 대한 물성시험 및 유통환경시험을 실시하고 결과를 평가	시험수수료 일부 업체 부담
4	디자인	소비자의 포장에 대한 디자인 방향설정, 전문업체 제작안에 대한 평가 및 적용지도	방향 설정 및 전문업체 소개
5	교육 및 정보제공	지능형 포장에 대한 교육과 국내·외 기술 정보 수집 및 필요 정보 제공, 데이터베이스 구축	기본 교육 및 기초 자료 무료 제공
6	국제교류	세계적인 지능형 포장 기술 발전추이를 상시 모니터링하고 국제수준의 연구기관과의 교류 유지	참여기업의 해외 진출시 협조

- 기업의 지원요청 내용이 연구팀 전문인력으로 해결할 수 없는 경우, 외부 자문그룹을 활용하거나 포장학회, 포장기술사회 등의 기술단체에 기술지도를 의뢰

▶ **상품화 및 사업화**



- 본 연구팀에서 추구하는 연구는 최종적으로 기업체로의 기술이전을 통해 상품화, 사업화를 달성하는데 그 목표가 있으므로 참여기업은 연구결과의 사업화 방안을 모색하고 있으며 연구팀의 지원 내용은 다음과 같음
 - R&BD 기획 지원: 기술완성도 및 시장수요에 기반한 상품개발과 기술사업화 모델 수립·개발 등을 지원
 - 기술 컨설팅 지원: 연구개발성과에 대한 경제성, 시장성, 권리성 등 기술 가치의 평가를 전문적으로 지원
 - 기술정보 DB 구축·관리·제공 지원: 사업화 대상이 될 수 있는 기술들의 정보를 종합적으로 구축하고, 이를 활발하게 제공
 - 기술인증·표준화 지원: 사업화 대상 기술을 적용한 제품·공정·서비스의 시장 진출을 위하여 성능·시스템을 인증하고 국내·외에 기술 표준을 지원

< 연구개발성과 활용계획 >

성과지표명		종료 후 1년차	종료 후 2년차	종료 후 3년차	종료 후 4년차	종료 후 5년차	계
지식재산권	특허출원		1				1
	특허등록	1		1			2
기술실시(이전)	건수		1		1		2
	기술료		700만원		700만원		1,400만원
사업화	제품화	1	1	1			3
	매출액		1,000만원	1,500만원	2,000만원	3,000만원	7,500만원
	수출액						
	고용창출			1명		1명	2명
	투자유치						

< 별첨 자료 >

중앙행정기관 요구사항	별첨 자료
1. 공통 요구자료	1) 자체평가의견서
	2) 연구성과 활용계획서
2.	1)
	2)

자체평가의견서

1. 과제현황

		과제번호		121017-03	
사업구분	고부가가치 식품기술개발				
연구분야	농식품 위생·안전		과제구분	단위	
사업명	식품 품질·안전 기술개발			주관	
총괄과제	기재하지 않음		총괄책임자	기재하지 않음	
과제명	식품포장용 센서 및 인디케이터 상용화 기술 개발		과제유형	(기초,응용,개발)	
연구개발기관	동국대학교 산학협력단		연구책임자	신한승	
연구기간 연구개발비 (천원)	연차	기간	정부	민간	계
	1차년도	2021-04-01 ~2021-12-31	220,000	16,660	236,660
	2차년도	2022-01-01 ~2022-12-31	293,500	31,167	324,667
	3차년도	2023-01-01 ~2023-12-31	293,500	40,072	333,572
	계	2021-04-01 ~2023-12-31	807,000	87,899	894,899
참여기업	한국지능형포장산업주식회사				
상대국			상대국연구개발기관		

※ 총 연구기간이 5차년도 이상인 경우 셀을 추가하여 작성 요망

2. 평가일 : 2024.02.29

3. 평가자(연구책임자) :

소속	직위	성명
동국대학교 산학협력단	교수	신한승

4. 평가자(연구책임자) 확인 :

본인은 평가대상 과제에 대한 연구결과에 대하여 객관적으로 기술하였으며, 공정하게 평가하였음을 확약하며, 본 자료가 전문가 및 전문기관 평가 시에 기초자료로 활용되기를 바랍니다.

확약	신한승
----	-----

I. 연구개발실적

※ 다음 각 평가항목에 따라 자체평가한 등급 및 실적을 간략하게 기술(200자 이내)

1. 연구개발결과의 우수성/창의성

■ 등급 : 우수, 보통, 미흡, 극히 불량)

농·축산물 포장의 신선도와 안전성을 나타내는 시간-온도 이력지시계 및 가스 지시계를 개발하고 제품의 모니터링 정확성과 가독성을 높이는 방식으로 최적화하였으며, 이행 평가를 통해 안전성을 확인하였음. 최종적으로 기업체로의 기술이전을 통해 생산시스템을 구축하고 상품화, 사업화를 달성하여 현장 산업체에 직접 적용할 수 있도록 하였음.

2. 연구개발결과의 파급효과

■ 등급 : 우수, 보통, 미흡, 극히 불량)

농·축산물 유통 분야 지능형 포장 기술 연구를 통해 국내 포장산업의 경쟁력 향상과 고부가가치화에 기여하고 식품 생산 및 도, 소매업체, 물류 및 유통시스템에 관련된 기술 등에 산업적, 경제적, 산업적 측면에서 전반적으로 파급효과를 기대할 수 있을 것임.

3. 연구개발결과에 대한 활용가능성

■ 등급 : 우수, 보통, 미흡, 극히 불량)

제품의 품질과 유통 정보를 시각적으로 보여주는 시간-온도 이력지시계와 가스 지시계 기술의 개발로 농·축산물의 품질과 안전성의 모니터링 및 관리 첨단화에 기여함. 본 연구개발결과는 세계적 트렌드인 지능형 포장 기술의 기술 자립화에 활용할 수 있을 것이며 식품 시장에서 마케팅 수단으로 활용하거나 소비자 신뢰, 저장 기간 확대 및 유통 관리의 효율화를 기대할 수 있음.

4. 연구개발 수행노력의 성실도

■ 등급 : 우수, 보통, 미흡, 극히 불량)

연구개발 수행은 연구개발계획서에 따라 연차별로 충실하게 진행되었고, 연구개발 진행 중 협업과 아이디어 교환을 통해 새로운 기술 및 해결방법을 제시하며 기존 연구에 대한 문제를 해결하고 연구 결과물의 품질 향상에 기여하였음. 연구개발 과정을 거쳐 얻은 결과를 통해 논문 등재 및 특허 출원 등을 이루며 성실한 수행과정을 거쳤음.

5. 공개발표된 연구개발성과(논문, 지적소유권, 발표회 개최 등)

■ 등급 : 우수, 보통, 미흡, 극히 불량)

본 연구개발과제를 통해 식품포장용 센서 및 지시계 기술에 관한 SCIE 논문 3편/비SCI 논문 1편을 게재하였으며 국제학술대회 발표 5건, 특허 출원 및 등록 4건이 이루어짐. 또한 기업체로의 기술이전 1건을 통하여 사업화를 달성하였으며 당초 연구과제 협약 시 계획한 성과 목표에 대해 100% 이상을 달성하였음.

II. 연구목표 달성도

세부연구목표 (연구계획서상의 목표)	비중 (%)	달성도 (%)	자체평가
축산물 신선유통을 위한 신선도 가스 지시계(Gas Indicator; GI)의 개발 및 제품화	35	100	<input type="checkbox"/> 축산물 품질지표 반영 신선도 가스 지시계 개발 <input type="checkbox"/> 가시성·가독성 확보를 통한 GI 축산물 포장 상용화 <input type="checkbox"/> 상용화를 위한 GI 품질 및 생산·관리 지침 설계 <input type="checkbox"/> GI의 식품으로의 이행 및 포장 안전성 평가
농·축산물 신선유통을 위한 시간-온도 이력지시계 (Time-Temperature Indicator; TTI)의 개발 및 제품화	35	100	<input type="checkbox"/> 농·축산물 품질 예측 맞춤형 TTI 개발(온도의존성 및 유효기간 맞춤 기술 개발) <input type="checkbox"/> 가시성·가독성 확보를 통한 TTI 농·축산물 포장 상용화 <input type="checkbox"/> 상용화를 위한 TTI 품질 및 생산·관리 지침 설계
농·축산물 포장용 지시계의 생산시스템 구축 및 상용화	30	100	<input type="checkbox"/> 농·축산물 포장용 지시계 시제품 제작 및 시범적용 <input type="checkbox"/> 농·축산물 포장용 지시계 상용화 <input type="checkbox"/> 농·축산물 포장용 지시계 생산 및 품질관리 시스템 설계
합계	100점	100	

III. 종합의견

1. 연구개발결과에 대한 종합의견

본 연구개발과제에서는 농·축산물 안전과 품질의 실시간 측정을 위한 스마트 포장 상용화 기술을 개발하는 것을 목표로 신선도 가스 지시계와 시간-온도 이력 지시계의 활용을 통해 신선식품 및 가공식품의 유통 중 온도, 시간 및 품질을 실시간으로 모니터링하고자 하였음. 연구개발결과를 통해 각각의 포장 기술이 유효하게 적용될 수 있는 환경과 방법에 대한 기초를 마련하였고 각 기술의 성능은 가시성, 가독성의 향상과 안전성을 고려하였으며 농·축산물에 실제 적용함으로써 정확성을 확인하였음.

본 연구는 국내 포장 산업의 경쟁력 향상과 고부가가치화에 기여할 것으로 예상되며, 식품 생산부터 소매업체, 물류 및 유통 시스템에 이르는 산업 전반에 걸쳐 산업적, 경제적, 환경적 효과를 기대할 수 있음. 연구 결과를 통해 다양한 식품군에 적용 가능한 지능형 포장 기술의 발전 가능성을 확인할 수 있었으며 국내외 식품 산업에 새로운 기술적 표준을 제시하는데 기여할 수 있을 것으로 기대됨.

2. 평가시 고려할 사항 또는 요구사항

식품 포장용 지시계 기술의 가시성과 정확도를 향상시키고 이행 안전성을 평가하였으며 기존 대비 우수한 성능을 보여 활용 가능성을 높였음.

본 연구개발과제 수행기간 내 SCIE 논문 3건을 게재하였으며 국제학술대회 발표 5건, 특허 출원 4건, 기술이전 1건이 이루어졌으며 당초 계획한 성과목표치를 모두 달성하였음.

3. 연구결과의 활용방안 및 향후조치에 대한 의견

본 연구과제의 결과물을 기반으로 학술논문 게재와 후속 연구를 계획하고 있으며 이는 학술적인 측면 뿐만 아니라 지능형 포장 지시계 기술을 실제 제품화하고 상용화하는데 활용될 수 있음. 다양한 식품군에 대한 응용 가능성을 고려하여 이용 범위를 확대하기 위한 추가적인 연구가 필요함. 신선도 지시계 및 시간-온도 이력지시계에 대한 지속적인 연구를 통해 다방면의 식품 분야에 적용할 수 있도록 할 것임.

IV. 보안성 검토

o 연구책임자의 보안성 검토의견, 연구개발기관 자체의 보안성 검토결과를 기재함

※ 보안성이 필요하다고 판단되는 경우 작성함.

1. 연구책임자의 의견

2. 연구개발기관 자체의 검토결과

연구성과 활용계획서

1. 연구과제 개요

사업추진형태	<input checked="" type="checkbox"/> 자유응모과제 <input type="checkbox"/> 지정공모과제		분 야	식품포장 분야
연구과제명	식품 포장용 센서 및 인디케이터 상용화 기술 개발			
주관연구개발기관	동국대학교 산학협력단		주관연구책임자	신한승
연구개발비	정부지원 연구개발비	기관부담연구개발비	기타	총연구개발비
	807,000,000	87,899,000		894,899,000
연구개발기간	2021.04.01. - 2023.12.31.			
주요활용유형	<input checked="" type="checkbox"/> 산업체이전 <input type="checkbox"/> 교육 및 지도 <input type="checkbox"/> 정책자료 <input type="checkbox"/> 기타() <input type="checkbox"/> 미활용 (사유:)			

2. 연구목표 대비 결과

당초목표	당초연구목표 대비 연구결과
① 축산물 신선유통을 위한 신선도 가스 지시계 (Gas Indicator; GI)의 개발 및 제품화	<input type="checkbox"/> 축산물 품질지표 반영 신선도 가스 지시계 개발 <input type="checkbox"/> 가시성·가독성 확보를 통한 GI 축산물 포장 상용화 <input type="checkbox"/> 상용화를 위한 GI 품질 및 생산·관리 지침 설계 <input type="checkbox"/> GI의 식품으로의 이행 및 포장 안전성 평가
② 농·축산물 신선유통을 위한 시간-온도 이력 지시계 (Time-Temperature Indicator; TTI)의 개발 및 제품화	<input type="checkbox"/> 농·축산물 품질 예측 맞춤형 TTI 개발(온도의존성 및 유효기간 맞춤 기술 개발) <input type="checkbox"/> 가시성·가독성 확보를 통한 TTI 농·축산물 포장 상용화 <input type="checkbox"/> 상용화를 위한 TTI 품질 및 생산·관리 지침 설계
③ 농·축산물 포장용 지시계의 생산시스템 구축 및 상용화	<input type="checkbox"/> 농·축산물 포장용 지시계 시제품 제작 및 시범적용 <input type="checkbox"/> 농·축산물 포장용 지시계 상용화 <input type="checkbox"/> 농·축산물 포장용 지시계 생산 및 품질관리 시스템 설계

3. 연구목표 대비 성과

(단위 : 건수, 백만원, 명)

성과 목표	사업화지표										연구기반지표									
	지식 재산권				기술 실시 (이전)		사업화				기술 인증	학술성과			교육 지도	인력 양성	정책 활용· 홍보		기타 (타연구 활용영역)	
	특허 출원	특허 등록	품종 등록	S M A R T	건 수	기 술 료	제 품 화	매 출 액	수 출 액	고 용 창 출		투 자 유 치	논문				학 술 발 표	정 책 활 용		홍 보 전 시
													S C I	비 S C I						
단위	건	건	건	건	건	백 만 원	건	백 만 원	백 만 원	명	백 만 원	건	건	건	명	건	건			
가중치	20				20	15								20	25					

최종 목표	4			1	7						2	1	1.5	3		6		
당해 년도	목표	4		1	7						2	1	1.5	3		6		
	실적	4		1	7		35				3	1	3.6	5		13		
달성률 (%)	100			100	100						100	100	100	100		100		

4. 핵심기술

구분	핵심기술명
①	지시계 정확도·가시성 및 가독성 확보기술
②	신선도 지시계
③	시간-온도 이력 지시계

5. 연구결과별 기술적 수준

구분	핵심기술 수준					기술의 활용유형(복수표기 가능)				
	세계 최초	국내 최초	외국기술 복제	외국기술 소화·흡수	외국기술 개선·개량	특허 출원	산업체이전 (상품화)	현장애로 해결	정책 자료	기타
①의 기술		√				√		√		
②의 기술		√				√	√			
③의 기술		√				√		√		

6. 각 연구결과별 구체적 활용계획

핵심기술명	핵심기술별 연구결과활용계획 및 기대효과
①의 기술	지시계의 산업화에 필요한 생산 기술의 차별적인 정확성 및 가독성, 가시성을 개선하는데 활용하고 상업적 이용을 위한 경쟁력을 강화할 수 있을 것임.
②의 기술	축산물 신선 유통을 위한 신선도 가스 지시계로서 축산물 포장에 적용하여 신선도와 관련된 정보를 실시간으로 소비자에게 제공, 식중독 발생 사전 차단 및 기존에 외국기술에 의존하던 가스 지시계의 국내 기술에 기여
③의 기술	농·축산물의 포장에 적용하여 식품 유통 전과정중 온도 이력을 가시적으로 나타내어 간단하고 저렴하게 감시할 수 있는 기술을 통해 식품 폐기물 절감, 안전성 확보에 기여할 수 있음.

7. 연구종료 후 성과창출 계획

(단위 : 건수, 백만원, 명)

성과 목표	사업화지표										연구기반지표								
	지식 재산권				기술 실시 (이전)		사업화				기술인증	학술성과			교육지도	인력양성	정책 활용·홍보		기타 (타연구활용예)
	특허출원	특허등록	품종등록	S M A R T	건수	기술료	제품화	매출액	수출액	고용창출		투자유치	논문	학술발표			정책활용	홍보전시	
단위	건	건	건	평균	건	백만	건	백만	백만	명	백만	건	건	건	명	건	건		

			비 예 외		원	원	원	원									
가중치	20			20	15							20	25				
최종목표	4			1	7					2	1	1.5	3		6		
연구기간내 달성실적	4			1	7		35			3	1	3.6	5		13		
연구종료후 성과장출 계획	1	2		2	14	3	75		2								

8. 연구결과의 기술이전조건(산업체이전 및 상품화연구결과에 한함)

핵심기술명 ¹⁾	신선도 가스 지시계		
이전형태	<input type="checkbox"/> 무상 <input checked="" type="checkbox"/> 유상	기술료 예정액	7,000천원
이전방식 ²⁾	<input type="checkbox"/> 소유권이전 <input type="checkbox"/> 전용실시권 <input checked="" type="checkbox"/> 통상실시권 <input type="checkbox"/> 협의결정 <input type="checkbox"/> 기타()		
이전소요기간	2년	실용화예상시기 ³⁾	2027년
기술이전시 선행조건 ⁴⁾	- 기술지도 및 사후 관리 연구원 파견 - 제작 설비 라인 구축		

핵심기술명 ¹⁾	인쇄형 시간-온도 이력지시계		
이전형태	<input type="checkbox"/> 무상 <input checked="" type="checkbox"/> 유상	기술료 예정액	7,000천원
이전방식 ²⁾	<input type="checkbox"/> 소유권이전 <input type="checkbox"/> 전용실시권 <input checked="" type="checkbox"/> 통상실시권 <input type="checkbox"/> 협의결정 <input type="checkbox"/> 기타()		
이전소요기간	2년	실용화예상시기 ³⁾	2025년
기술이전시 선행조건 ⁴⁾	- 기술지도 및 사후 관리 연구원 파견 - 제작 설비 라인 구축		

- 1) 핵심기술이 2개 이상일 경우에는 각 핵심기술별로 위의 표를 별도로 작성
- 2) 전용실시 : 특허권자가 그 발명에 대해 기간·장소 및 내용을 제한하여 다른 1인에게 독점적으로 허락한 권리
통상실시 : 특허권자가 그 발명에 대해 기간·장소 및 내용을 제한하여 제3자에게 중복적으로 허락한 권리
- 3) 실용화예상시기 : 상품화인 경우 상품의 최초 출시 시기, 공정개선인 경우 공정개선 완료시기 등
- 4) 기술 이전 시 선행요건 : 기술실시계약을 체결하기 위한 제반 사전협의사항(기술지도, 설비 및 장비 등 기술이전 전에 실시기업에서 갖추어야 할 조건을 기재)

주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치 식품기술개발사업 식품포장용 센서 및 인디케이터 상용화 기술 개발 최종보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 농림축산식품부(농림식품기술기획평가원)에서 시행한 고부가가치 식품기술개발사업의 결과임을 밝혀야 한다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 된다.