

발간등록번호

11-1541000-000495-01

최 종 보 고 서

일반과제 108007-2

고급 브랜드 한우육의 실시간 안전관리 유통시스템을  
위한 TTI(time-temperature integrator) 센서 및 현장적용  
모델개발에 관한 연구

(Development of application model for real-time safety  
management system of high-value Korean beef distribution  
with TTI(time-temperature integrator))

동 국 대 학 교

농 립 수 산 식 품 부

# 제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “고급 브랜드 한우육의 실시간 안전관리 유통시스템을 위한 TTI(time-temperature integrator) 센서 및 현장적용 모델개발에 관한 연구” 과제의 보고서로 제출합니다.

2010년 6월 24일

주관연구기관명 : 동 국 대 학 교

주관연구책임자 : 이 승 주

연 구 원 : 홍 광 원

연 구 원 : 원 기 훈

연 구 원 : 이 만 희

연 구 원 : 심 수 동

연 구 원 : 한 진 영

연 구 원 : 이 중 용

협동연구기관명 : 상 지 대 학 교

협동연구책임자 : 정 구 용

연 구 원 : 장 경 환

연 구 원 : 김 유 진

위탁연구기관명 : 건 국 대 학 교

위탁연구책임자 : 민 상 기

연 구 원 : 김 지 숙

참 여 기 업 명 : 횡 성 축 협

참여기업책임자 : 한 준 희

참 여 기 업 명 : (주)식품위해관리연구소

참여기업책임자 : 권 자 령



# 요 약 문

## I. 제 목

고급 브랜드 한우육의 실시간 안전관리 유통시스템을 위한 TTI(time-temperature integrator) 센서 및 현장적용 모델개발에 관한 연구

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

FTA를 대비하여 고급 한우육 유통의 과학화 및 유통 질서를 확립하기 위한 일환으로, 유통 관련 신기술인 TTI(time-temperature integrator)의 적용을 한우육 유통현장에 실용화하고자 한다. TTI는 시간-온도에 따라 반응하는(예, 색 변화) 저렴하고 실용적인 센서이다. 시판중인 센서를 한우육 유통과정에 사용하여 TTI 유통관리시스템을 실용화하고자 한다. 핵심 기술로서 TTI의 반응 변화로부터 유통중인 한우육의 변질 정도를 예측할 수 있는 정량적인 함수를 개발한다. 궁극적으로 기존 및 새로운 TTI를 실제 한우육 저온유통에 어떻게 적용할 것인지를 설계한다. 현장 테스트를 통하여 TTI의 성능 및 관리시스템의 효율성을 평가하고 수정보완하여 한우육의 TTI 유통관리시스템을 실용화한다.

## III. 연구개발 내용 및 범위

1. 시간-온도 이력에 대한 kinetic 모델링
  - 1) 한우육의 품질 변수 결정
  - 2) 한우육의 품질지표 분석
  - 3) 한우육의 품질변화 steady/dynamic 시간-온도 kinetic 모델링
  - 4) TTI의 반응 변화 steady/dynamic 시간-온도 kinetic 모델링
2. 한우육 유통경로의 현장분석 및 TTI 시스템의 현장 적용
  - 1) 한우육의 골발·정형 조건 확립



- 2) 한 우육의 숙성 조건 확립
- 3) 판매·유통·관리조건 확립
  
- 3. 시간-온도 이력에 따른 TTI와 한우육 품질의 kinetics 개발
  - 1) 시간-온도 이력에 대한 품질과 TTI 반응 변수의 상관성 모델링
  - 2) TTI의 최적화 및 성능평가
  
- 4. 저장조건에 따른 TTI의 반응 변화에 관한 연구
  - 1) TTI의 수정 보완
  
- 5. TTI 시스템의 현장 적용 및 유용성 평가 및 실용화
  - 1) 현장 테스트의 보완을 위한 simulated 현장 시나리오 분석
  - 2) TTI 시스템의 시범 운영 및 TTI 시스템의 문제점 보완

#### IV. 연구개발결과

##### [1차년도]

##### 1. 시간-온도 이력에 대한 kinetic 모델링

##### 1) 한우육의 품질 변수 결정

한우육의 품질 변수 분석의 전단계로서 관능적 분석법을 확립하고 분석하였다. 단, 비교실험으로 미생물의 변화와 함께 분석하였다. 즉, 쇠고기의 저장 중 발생하는 부패취를 특수 관능 기법인 R-index를 적용하여 부패취 검지분석을 하고, *Pseudomonas*의 증식과 비교분석 하였다. 패널에게 사전훈련을 통하여 signal reference(37°C, 48 hours 동안 저장한 쇠고기)과 noise reference(-2°C, 저장 시간이 없는 신선한 쇠고기)를 구별이 가능하도록 하였다. Stimuli samples(저장 온도 및 시간 별 쇠고기)와 noise reference를 같이 제공하여 부패취 발생 여부의 확신도에 따라 4가지 구간(signal sure(S), signal unsure(S?), noise unsure(N?), noise sure(N))으로 평가하게 하도록 하였다. 상온인 25°C와 냉장 온도인 5°C의 두 가지 시료 모두 저장 시간이 증가함에 따라 R-index 값이 증가하였다. 25°C의 경우 저장 36시간 까지 급격한 변화를 보이다가 36시간 이후 완만한 변화를 보였으며, 5°C는 전구간 매우 완만하게 점차적으로 변화하였다. 패널 개인별 R-index가 유의수준  $\alpha=0.05$  및  $\alpha=0.01$ 에서의 경계점을 넘는 시점인 부패취 발생 검지시간을 구하였다. 부패취 발생 검지시간은  $\alpha=0.05$ 의 경우 25°C에서  $30.92 \pm 3.47$ 시간,

5°C에서  $169.80 \pm 11.27$ 시간,  $\alpha=0.01$ 의 경우는 25°C에서  $34.80 \pm 4.01$ 시간, 5°C에서  $176.41 \pm 9.89$ 시간으로 산출되었다. 부패취가 발생되었다고 검지된 저장 시간의 *Pseudomonas*의 수는 저장 온도 별 차이가 있었고, 부패하였다고 판단되는 6-7 log CFU/g에 근접한 수치였다. 이는 미생물이 쇠고기의 부패취 발생의 기여도는 있지만, 그 밖에 유통환경의 오염, 지방의 산패, 내인성 효소 등의 요인도 부패취 발생에 기여한다는 것을 시사한다.

## 2) 한우육의 품질지표 분석

전 단계에서 확립된 쇠고기의 관능적 성질과 여러 품질지표들을 비교분석하였다. 즉, 쇠고기의 저장 중 이취발생을 대변할 수 있는 품질인자를 탐색하고자 온도 의존성의 관점에서 상호관계를 분석하였다. 특수관능기법인 R-index에 의한 이취검지시간을 탐지하였고, 이화학적, 생물학적 품질인자를 측정하였다. 먼저, 이취검지시간의 온도의존성의 관계식을 개발하여, 이에 따른 이취발생 indicator의 선발 요건을 유도하였다. 이화학적 분석은 VBN, pH, 육색(CIE L\*, a\*, b\*), Warner-Bratzler shear force(WBSF), 그리고 생물학적 분석은 *Pseudomonas*, Lactic acid bacteria(LAB)를 대상으로 하였다. 품질인자의 온도의존성은 Arrhenius 상수인 활성화에너지를 사용하여 분석하였다. 그 결과 VBN, pH, a\*값, LAB, *Pseudomonas*, WBSF, L\* 값, b\*값의 순으로 온도의존성이 유사하게 나타나, 저장 중 쇠고기의 이취발생 indicator는 VBN인 것으로 탐색되었다.

쇠고기의 신선함 여부를 판단할 수 있는 방법으로 이화학적, 물리적 방법 등이 존재하지만, 쇠고기의 구매 시점에서 소비자들이 육색이나 이취 측정 등의 관능적 방법에 의해서도 쇠고기의 신선함 여부는 판단될 수 있다. 궁극적으로 소비자들은 쇠고기의 냄새를 맡아 이취가 나면 구매하지 않게 되므로, 쇠고기의 관능적 측정에 대한 간편한 모델링이 필요하다. 본 연구에서는 쇠고기의 저장 중 이취검지시간을 예측할 수 있는 kinetic 모델을 개발하였고, non-isothermal condition에서의 측정값과 모델의 예측치를 비교함으로써 이취검지시간 모델을 평가하였다. 이취검지시간은 관능검사 결과의 로지스틱 회귀분석을 통해 분석되었으며, 이취검지시간의 온도 의존성은 Arrhenius relationship으로 표현되었다. 예측 모델은 쇠고기의 다양한 부위에서 이취검지시간을 예측함으로써, 모델의 효율성을 증명하였다. 따라서 이 새로운 모델에 의해, 쇠고기의 이취검지시간은 저장 중 시간-온도 이력만으로도 예측 가능하게 되었다.

## 3) 한우육의 품질변화 steady/dynamic 시간-온도 kinetic 모델링

전 단계에서 품질 indicator로 선발된 쇠고기의 저장 중 VBN에 대하여 steady/dynamic 시간-온도 kinetic 모델링을 완성하였다. 즉, 여러 항온에서인 steady 조건에서 시간에 따른 VBN의 변화에 대한 kinetic 함수식을 완성하고, 이렇게 얻은 여러 온도에 대한 반응속도상수 데이

터값들로부터 Arrhenius 함수식으로 완성하였다. 또한 항온이 아닌 시간에 따라 온도가 변화하는 dynamic 조건에서 VBN을 예측할 수 있는 수치해석 기법에 의한 모델과 컴퓨터 프로그램을 완성하였다. 실제 dynamic 조건에서 측정된 VBN과 예측값을 비교분석하였다. 또한 저장 중 육류의 지방산화에 대한 대표치인 TBA에 관하여도 상기와 동일하게 모델을 개발하였고, 실제 dynamic 조건에서 측정된 TBA와 예측값을 비교분석하였다. TBA가 전단계의 indicator 선발과정에서 보기에 처음부터 포함이 되지 않았던 이유는 본 과제에서의 포장 조건이 산소와 차단되는 경우라 가정하였기 때문이다. 그러나 일반적인 육류의 품질요인으로 알려져 있기 때문에 선발된 indicator와 함께 분석에 추가적으로 고려하였다.

#### 4) TTI의 반응 변화 steady/dynamic 시간-온도 kinetic 모델링

육류의 품질예측에 가장 적합한 TTI의 조건을 분석하기 위하여, 온도-시간 이력에 따른 TTI의 색 변화와 *Pseudomonas* spp.의 증식도를 수학적으로 simulation 하였다. 일련의 kinetics 및 온도의존성 관련 함수식의 연산에는 수치해석 기법인 Euler's method를 적용하였으며, MS Excel VBA 기반 컴퓨터 프로그램을 작성하여 계산하였다. 쇠고기의 저장 유통에 대한 몇 가지 온도-시간 경로에 대하여, 저장 시간에 따른 TTI 색 함수 및  $T_{eff}$ (해당 온도-시간 이력에 대한 일종의 대표적 온도 값)의 변화를 simulation 하였다. 온도의존성(활성화에너지)이 서로 다른 TTI에 대하여 simulation 한 결과, 먼저 *Pseudomonas* 증식의 활성화에너지와 같은 TTI의 경우 같은 색에 대하여 온도-시간 이력에 상관없이 항상 같은 증식도를 나타냈다. 반면에 활성화에너지가 서로 다른 경우 TTI가 같은 색에 대하여 온도-시간 이력에 따라 서로 다른 증식도를 나타냈다. 결론적으로 육류의 특정 품질에 대한 적합한 TTI는 서로 온도의존성이 일치할 때 가장 정확한 예측값을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

## 2. 한우육 유통경로의 현장분석 및 TTI 시스템의 현장 적용

### 1) 한우육의 골발·정형 조건 확립

먼저 일반적 한우육 유통경로 현장을 분석한 결과, 배송 중 온도 변화의 경우 하절기의 경우 평균 9.4℃, 동절기의 경우 평균 -1℃를 나타내었다. 도축장에서 1차가공장 운송에 따른 축산물운반 현장조사 결과, 도축장의 냉장실과 운송중의 온도는 2.9~3.08℃, 가공장의 지육 냉장실과 골발작업 준비 냉장실은 5.68~6.92℃로 나타났고, 습도의 경우 50~80%의 수준을 나타내었다. 1차가공장에서 골발·정형·포장 후 온도의 변화 조사 결과 pH의 결과는 1++등급이 5.13으로 가장 낮은 값을 나타냈으며, 1+등급과 1등급은 큰 차이를 보이지 않았다. 보수력의 경우 1++등급이 35.89%로 가장 낮은 값을 나타내었다. 육색, 조직감은 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 육가공장의 위생관리는 양호한 것으로 나타났다.

## 2) 한우육의 숙성 조건 확립

한우육 숙성기간 중의 물리·이화학적 변화조사 결과 pH의 경우 뚜렷한 변화가 관찰되지 않았다. 육색의 명도는 우둔과 채끝 모두 증가하는 경향을 보였으나, 적색도는 우둔의 경우 저장 10일에서 19.98로 가장 높은 값을 나타내었으며, 채끝의 경우는 저장 15일에서 17.98로 가장 높은 값을 나타냈다. VBN은 저장 10일에서 상대적으로 급격한 증가를 보였다. 보수력은 저장 7일을 기점으로 증가하다가 감소하는 경향을 가열 감량은 우둔, 채끝 모두 저장기간에 따라 감소하는 경향을 보였다. 조직감은 경도, 씹힘성에서 증감이 관찰되었고 미생물은 TVC, LAB, *Pseudomonas* 모두 4.89 이상을 넘지 않았다. 한우육 유통경로 중 TTI 적용 타당성 조사 결과 TTI의 색은 녹색에서 황색으로 변화하는 것을 확인할 수 있었으며, 이에 소요되는 시간은 90시간 이었다.

## 3) 판매·유통·관리조건 확립

SSOP 및 HACCP 절차서의 관리요령과의 상호보완 및 개선사항 검토 결과 CCP로서 가공실, 검품장, 전실로 정의되었고 전반적인 SSOP와 개인위생은 일반 작업장과 같다. 한우육의 소비자 포장 재료에 따른 현장조사 결과, 약 60시간이 경과한 후에는 모든 포장 재료가 외부 온도와 유사해지는 것을 확인하였다. 한우육의 소단위 포장 시 TTI 적용은 현장구매와 선물세트를 그 예로 설정하였다.

## [2차년도]

### 3. 시간-온도 이력에 따른 TTI와 한우육 품질의 kinetics 개발

#### 1) 시간-온도 이력에 대한 품질과 TTI 반응 변수의 상관성 모델링

TTI (time temperature integrator)는 시간과 온도 이력에 따른 색깔 변화를 보여줌으로써 동반 식품의 품질 상태를 간접적으로 판단할 수 있는 센서로, 동반식품의 품질예측에 가장 적합한 TTI는 동반식품의 활성화 에너지 ( $E_a$ )가 비슷한 경우, 즉 온도의존성이 비슷한 경우라고 연구된 바 있다. 본 연구에서는 쇠고기의 부위 중 구매력이 높은 채끝을 대상으로, 쇠고기의 품질 인자를 VBN으로 정하여, TTI 색과의 상관관계를 연구하였다. 또한, isothermal condition에서 TTI (C-type)의 색 값 (F value)로부터 기존에 일종의 대표온도인  $T_{eff}$ 를 구하여 퍼지 추론을 이용하여  $T_{eff}$ 에서 특정 F' 값에 대한 쇠고기의 품질변수인 V' 값 (VBN)을 산출하였으며, nonisothermal condition에서는 한국에서의 실제 한우 택배 유통 조건을 반영하여 쇠고기와 TTI와의 상관성을 분석하였고, F 값과 V값의 상관성 분석으로부터 실제 한우의 유통 과정에 TTI의 도입 가능성을 확인하였다.

## 2) TTI의 최적화 및 성능평가

TTI는 지능형 포장의 성공적인 지시계로서 포장 내 식품의 품질을 TTI의 색변화를 통하여 알려줄 수 있는 매우 유용한 센서이다. 그런데 크기에 따라 TTI가 경험하는 온도와 식품이 경험하는 온도에는 차이가 있을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 효소형 TTI가 부착된 쇠고기 포장을 대상으로 주위 온도 변화에 따른 식품 온도와 TTI 온도를 FEM을 적용하여 수학적으로 simulation하였다. 그 결과 TTI의 위치에 따른 온도변화는 중앙에 부착된 TTI의 온도가 약간 더 디긴 하지만  $0.1^{\circ}\text{C}$  정도의 차이로 큰 차이가 나지 않았다. 쇠고기의 두께에 따른 TTI와 쇠고기의 위치 별 (corner, middle, bottom) 응답시간은 1.5cm 일 때 5.05, 13.3, 19.36 19.68 분, 3cm일 때 9.3, 20.4, 32, 32.5 분, 5cm일 때 13.56, 26.66, 42.7, 43.8 분으로 실제 식품의 온도와 TTI가 인식하는 온도의 차이는 최대 30분 까지 차이가 날 수 있음을 보였다. 결과적으로 TTI를 사용할 때는 위치에 따른 큰 차이는 없는 것으로 사료되고 식품의 저장 및 유통 조건에 따라 식품의 열적 특성 및 크기가 고려되어야 하며 큰 식품에 TTI를 사용할 경우는 다양한 위치에 많은 TTI를 부착하여야 한다.

쇠고기의 대표적 품질인자로 알려진 VBN을 통해 온도별 부패 시점을 확인하였으며, 이를 토대로 3-windows 효소형 TTI가 다양한 온도 범위에서도 품질변화를 예측 할 수 있는지 확인 하였다. 하지만 일정 온도에서만 적용이 가능하며 다른 온도에 적용 가능한 TTI는 다른 조건으로 TTI가 구성되어야 함을 알 수 있었다. 따라서 TTI의 주 구성 성분인 효소와 기질을 추출하여 온도별 부패 시점을 대표할 수 있는 TTI를 구성하고, 이를 쇠고기의 품질 대표 인자인 VBN과 비교하여 구현된 TTI가 쇠고기의 품질 지표로 사용 가능한지 비교 분석 하였다.  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ 에서는 C1-type의 효소 $65\mu\text{l}$ 와 기질  $140\mu\text{l}$ 를 사용하였을 때 구현된 TTI 색 변화의 종말점이 부패시점인 24시간, 48시간과 일치 하였고,  $15^{\circ}\text{C}$ 의 경우 효소  $60\mu\text{l}$ , 기질  $140\mu\text{l}$ 를 사용하였을 때 부패 시점인 60시간과 색변화의 종말점이 일치 하였다. 하지만  $10^{\circ}\text{C}$ 의 경우 C1-type의 효소량 조절 만으로 부패 시점에 맞는 TTI를 구현 할 수 없었다. 하지만 상업적 TTI의 한계점의 파악과 그 대안으로 TTI의 구성성분 조절에 의해 다른 온도에 맞는 TTI를 구현 할 수 있다는데 이 연구의 의의가 있다고 볼 수 있다.

## 4. 저장조건에 따른 TTI의 반응 변화에 관한 연구

### 1) TTI의 수정 보완

식품의 저장유통 중 품질을 나타내기 위해 사용되는 TTI로부터 예측한 미생물 오염도와 실제 미생물 오염도를 나타내는 여러 미생물의 생장 모델식으로 산출된 오염도와 비교하여 가장 차이가 작은 경우를 분석하였다. 상용 효소형 TTI 는 VITSAB AB 사의 Type M2-3510,

M4-10, M, S 를 사용하였고, 미생물은 *Pseudomonas* spp., *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* 의 성장을 고려하였다. 식품의 dynamic 온도 조건 simulation 실험 결과 TTI 의 색 변수를 표현하는 식의  $T_{eff}$  값을 구하여 미생물의 온도의존성을 나타내는 식인 Arrhenius model, Belehradex (square root) model 에 대입하여 미생물 성장 곡선에 필요한  $\mu_{max}$  를 구하였다. 미생물 성장 곡선은 Monod model, Baranyi and Roberts model, new logistic model (NLM) 을 kinetic 함수식으로 설정하였다. Validation, PCA 결과, 최적 TTI 는 Monod model, Baranyi and Roberts model 의 경우 둘 다 S type, New logistic model (NLM) 의 경우 M4-10 type 인 것으로 선정되었다. 따라서 본 연구는 TTI 로부터 예측한 미생물 오염도가 실제 식품의 미생물 오염수준을 측정할 수 있는 지표가 될 수 있다는데 그 가치가 있다.

실제 한우육 유통현장에 적용시킬 때 참고할 만한 TTI의 색깔 등급표를 제시하였다.

## 5. TTI 시스템의 현장 적용 및 유용성 평가 및 실용화

### 1) 현장 테스트의 보안을 위한 simulated 현장 시나리오 분석

강원도 횡성축협이 실제 유통에 적용시키기 위해 현장 테스트를 먼저 실시하였고 이를 바탕으로 simulated 현장 시나리오를 분석한 결과 24시간 이내에 택배는 완료되었다. 품질지표로 VBN의 초기값은 0~1.12 mg/% 로 나왔고, 최종 24시간 이내 VBN 값도 크게 증가하지 않았다.

### 2) TTI 시스템의 시범 운영 및 TTI 시스템의 문제점 보완

TTI를 현장적용하는 데에 있어서 문제가 될 수 있는 'TTI의 규격 확인' 문제를 해결할 수 있는 시스템을 고안하였다. 즉, 바코드 시스템을 이용하여 같은 온도-시간 이력을 가진 TTI에게 동일한 바코드를 부여하는 것이다.

## V. 연구성과 및 성과활용 계획

현재 국내 고등급의 제품인 한우육을 안전하게 유통시킬 수 있는 매우 현실적이며 실용적인 관리의 실현이 가능하다. 일단 시범적으로 한우육에 적용하지만 본 기술을 타 농수축산물의 유통에 확대 적용할 수 있는 기회가 될 수 있다. 고급 브랜드 한우육을 안전하게 유통시킬 수 있는 매우 현실적이며 실용적인 관리 시스템을 참여기업인 횡성축협 사업에 적용하고, 본 시스템의 산업재산권을 확보한다.

## SUMMARY

### I. Project name

Development of application model for real-time safety management system of high-value Korean beef distribution with TTI(time-temperature integrator)

### II. Purpose and necessity of research and development

For scientific method of high-value Korean beef distribution and establishment of distribution order as a preparation about FTA, application of TTI(time-temperature integrator) as a innovative technology puts the distribution to practical use. The TTI is respond (ex. color change) to a time-temperature, cheap and practical. Korean beef distribution path using commercial TTI puts the distribution management system to practical use. As a core technology, quantitative function was developed by predicting the spoilage of Korean beef from response change of TTI. Eventually, we designed to how the existing or new TTI applied on Korean beef distribution. For evaluation the TTI ability and efficiency of management system through the field test, TTI for distribution management system of Korean beef was modified and put to practical use.

### IV. Results

#### 1.1)

As a previous step of beef quality analysis, sensory analysis was established and analyzed. For comparative experimental study was also performed microbial analysis. Detection of spoilage odors from beef during storage was investigated using sensory evaluation with R-index, and microbial assay for *Pseudomonas*. Beef samples were tested to measure the flavor changes, which were converted to R-index, and the *Pseudomonas* levels during storage.

There was a steep rise in R-index until 36 hr after storage at 25°C, and then a gentle rise from 48 hr, whereas, there was a steady rise in R-index in the whole range of storage at 5°C. Detection time of spoilage odors according to R-index was statistically analyzed at  $\alpha=5\%$  to be at  $30.92\pm 3.47$  hr and  $169.80\pm 11.27$  hr for 25°C and 5°C storage, respectively, and analyzed at  $\alpha=1\%$  to be  $34.80\pm 4.01$  hr and  $176.41\pm 9.89$  hr for 25°C and 5°C storage, respectively. At the detection times of spoilage odors, the *Pseudomonas* levels were found to be almost the same, but less than 6–7 log CFU/g generally known as a standard level at occurrence of spoilage odors in beef. This indicated that some other factors than the *Pseudomonas* reactions could be associated with generation of spoilage odors.

1.2)

The sensory properties of beef in previous step and several qualities were compared and analyzed. Indicator beef qualities of off-flavor development during storage were investigated in terms of the temperature dependence. The off-flavor development time (ODT) was detected using R-index sensory test. The beef qualities were measured during storage at 25°C, 15°C, and 5°C, such as VBN, pH, color (CIE L\*, a\*, b\*), Warner-Bratzler shear force (WBSF), *Pseudomonas* CFU, lactic acid bacteria (LAB) CFU. Model with temperature dependence of ODT during storage was developed with Arrhenius-like equation, and a requirement of the indicator qualities was mathematically derived, resulting in similarity of the temperature dependence. The temperature dependence of indicator beef qualities was represented by Arrhenius activation energy ( $E_a$ ). Comparing  $E_a$  of indicator beef qualities and ODT, the temperature dependence similarity was found to be higher in the order of three groups of VBN, pH, a\* value; LAB, *Pseudomonas*; WBSF, L\* value, b\* value. Therefore, VBN were investigated as the best indicator beef quality of off-flavor development.

Beef qualities can be measured by several physicochemical methods available, but they are usually directly evaluated in their color or off-flavor by consumers on-site. So, detection of the off-flavor could be an ultimate quality factor which decides the consumers' purchase. In this study, the kinetic model to predict the off-flavor development (OFD) time during beef storage was created and evaluated by comparing between the sensory and predicted data under dynamic time-temperature conditions. The OFD time was statistically determined by logistic regression on the sensorial data with uncertainty. The model was based on the OFD time corresponds to the reciprocal of the reaction constant ( $1/k$ ). And the temperature



dependence of OFD time could be expressed in Arrhenius relationship. The model of OFD time was proved to be effective in predicting OFD time for several parts of beef. By this new model, consequently, the OFD time of beef could directly be predicted from time-temperature history during storage.

### 1.3)

VBN were investigated as the best indicator beef quality of off-flavor development in previous step. The kinetic studies were conducted to build a steady/dynamic time-temperature kinetic modeling to predict the quality of beef during storage. The VBN of beef was considered as the variables as function of time and temperature, whose reactions were regarded as zeroth order reactions with Arrhenius equations for temperature dependence. In addition to the VBN was predicted under dynamic condition by numerical analysis and developed a computer program. In practice, between measured VBN under dynamic condition and predicted value was compared and analyzed. The thiobarbituric acid (TBA) value of beef was considered as the variables as function of time and temperature in the same process. In practice, between measured TBA under dynamic condition and predicted value was compared and analyzed. In addition to the TBA values were predicted and compared with experimental data through storage tests because it representing the general beef qualities.

### 1.4)

Temperature dependence of time temperature integrator (TTI) was investigated in terms of Arrhenius activation energy ( $E_a$ ) to find some requirements of TTI to accurately predict meat qualities during storage. Mathematical simulation was conducted using a numerical analysis. First, the TTI color change was kinetically modeled and numerically calculated under several storage conditions. Euler's method and MS Excel VBA were employed in the simulation. From TTI color variable profiles calculated from the storage time-temperature profiles,  $T_{eff}$ , which is a constant temperature representing the whole temperature profiles, were calculated. Predicting *Pseudomonas* spp. concentrations (one of the meat qualities) from  $T_{eff}$ , it was found that if  $E_{a_{microbial\ spoilage}} = E_{a_{TTI}}$ , then *Pseudomonas* concentrations were calculated to be constant at the same TTI color values, regardless of time-temperature profiles, whereas if  $E_{a_{microbial\ spoilage}} \neq E_{a_{TTI}}$ , then *Pseudomonas* concentrations varied even at the same TTI color values. This indicated that each of TTI color values represent its own

fixed degree of meat qualities only if  $Ea_{\text{meat qualities}} = Ea_{\text{TTI}}$ .

2.1)

First, as a analysis of beef distribution path, the average temperature change of both in the summer and in the winter during shipping is 9.4 and  $-1^{\circ}\text{C}$ . In distribution path of livestock products at slaughterhouse, the temperature of both chilled room at slaughterhouse and distribution is  $2.9\sim 3.08^{\circ}\text{C}$ , the temperature of both deboning room and chilled carcass room is  $5.68\sim 6.92^{\circ}\text{C}$ . The humidity level is also  $50\sim 80\%$ . The temperature change of after deboning·orthopedics·packaging, pH of 1++ grade is 5.13 in the processing room, between 1+ and 1 is very similar. The water holding capacity of 1++ grade is the lowest level. Meat color and TPA is not a significant difference. Sanitary management of meat processing room is good.

2.2)

In the physicochemical change during maturing the beef, pH change is not clear. Lightness of meat color, between round and sirloin is all increase. Redness of round is 19.88 in 10 days and yellowness of sirloin is 17.98 in 15 days. VBN is sharply increase in 10 days. Water holding capacity is increase and decrease in the point of 7 days. Cooking loss of between round and sirloin is decrease during storage period. Both hardness and gumminess is increase and decrease in the texture profile analysis. TVC, LAB, and *Pseudomonas* is limit to  $4.89 \text{ Log CFU/cm}^2$  in the microbial test. In the TTI application validity during distribution, TTI color change is green to yellow in 90 hours.

2.3)

The management of SSOP and HACCP procedure was surveyed by complementary and improvement, the CCP is processing room, inspection room, and prechilling room. All-round SSOP and personal sanitation is similar to general workings. Along the packaging material of beef, Temperature of all packaging materials is similar to external temperature after 60 hours. Application TTI of small packaging of beef is direct buying in the market and gift set.

3.1)

TTI (time temperature integrator) is an indicator to show food qualities according to the

color change. But it should meet a prerequisite to represent the food qualities accurately, which is that the activation energy ( $E_a$ ) of both should be almost the same. Also the kinetics of TTI and the packaged food should follow  $n$ -th order reactions with high goodness of fit. In this study, a new method to overcome such limits was developed by applying fuzzy reasoning. VBN of Korean beef sirloin packaged and the TTI color index ( $F$ ) were measured during storage. The data were used to build some predicting models based on the original and new methods. In the original method, the  $n$ -th order reaction and Arrhenius relation were used in modeling, whereas in the new method, fuzzy reasoning was employed. In the new method, some polynomials and fuzzy reasoning were applied for the relationships under isothermal conditions and their temperature dependency. Then under nonisothermal condition similar to actual distribution condition in Korea, both methods were evaluated by comparing the experimental data with their estimates. It was found that the new method gave the high accuracy in the prediction.

### 3.2)

The successful indicator was known to be time-temperature integrator (TTI) which shows certain color representing the accompanied food qualities under the time-temperature experience during storage. If there is significant difference between the temperatures that TTI and food experience due to factors for such location of TTI and geometric condition of package, it would make mistakes in the prediction of food quality from TTI. So we simulated to analyze a possible difference in temperatures between fictitious beef and enzymatic TTI by using FEM. From locations viewpoint, there's just a little difference between the four locations by around  $0.1^\circ\text{C}$ . When the thickness of beef increases 1.5, 3, and 5cm step by step (by degrees), the response time of TTI and part of beef also increase; as 1.5cm, 5.05, 13.3, 19.36 and 19.68 min for TTI, corner, middle and bottom respectively; as 3cm, 9.3, 20.4, 32 and 32.5 min for TTI, corner, middle and bottom respectively; as 5cm, 13.56, 26.66, 42.7, 43.8 min for TTI, corner, middle and bottom respectively. Therefore when we are deciding TTI positions on food packages, any place would be selected without any measurement errors. And when we use TTI, the size of food should be considered because it should correspond with TTI. So if the size is relatively too big, TTI should be applied at many places of one big package

Beef's spoilage points were confirmed through the VBN contents known as a

representative beef's quality indicator at various storage conditions, especially temperature. Furthermore, based on the previous experiments, it was confirmed that if commercial 3-windows enzymatic TTI was able to measure and predict the quality changes under the various temperature conditions. However, it was possible to utilize the TTI for specific temperature and TTI required different formations if it was required to use it under other temperatures. Therefore, TTI was composed, which was able to be representative for the spoilage points under the various temperature conditions, by enzyme and substrate ingredients extracted. Moreover, the TTI was analysed if there were possibilities to utilize the TTI composed. The TTI was compared with VBN contents as a beef quality indicator. When the proto type TTI contained 65µl of C-1 type enzyme and 140 µl of substrate under the storage condition at 20 and 25°C, the end point of the proto type TTI of color changes was equalled with 24hr and 48hr. At 15°C, when using 60µl of enzyme and 140µl of substrate, the end point of the color change was equalled with spoilage point of 60hr. However, at 10°C, it was impossible to realize the TTI through the controlling of C1-type enzyme amounts. In conclusion, the purpose of the study is the understanding of limitation of commercial TTI and as an alternative solutions, the proto type TTI was applicable in other temperature system by controlling the ingredients of commercial TTI.

#### 4.1)

For representing the food quality in storage and distribution, this study analyzed in the least differences of two microbial levels in comparison between predicted microbial level from TTI and observed microbial level from growth model. Commercial enzymatic TTI was using for type M2-3510, M4-10, M, and S of VITSAB A. B. company. The growth of *Pseudomonas* spp., *Listeria monocytogens*, and *Escherichia coli*. were studied in dynamic temperature simulation using the value for  $T_{\text{eff}}$  was expressed in  $F$  function as a color variable of TTI. The maximum growth rates ( $\mu_{\text{max}}$ ) obtained from primary model were then model as a equation for dependency of temperature using Arrhenius model and Belehradex (square root) model. Primary model was dynamically modelled as a kinetic equation using Monod model, Baranyi and Roberts model, and new logistic model (NLM). After validation and principal component analysis (PCA) of simulation results, optimal TTI was selected from both of type S according to Monod model, Baranyi and Roberts model, type M4-10 according to New logistic model (NLM). Therefore, this study may be a useful evaluation for measuring the microbial

level from food in relation to predicted microbial level from TTI.

We suggested that TTI color grade is applicable to Korean beef distribution.

5.1)

In field test, simulated field scenario analysed by applicate for distribution in Hoengseong Livestock Cooperatives of Gangwon-do. Korean beef sended by home-delivery service in 24 hours. As a quality variable, starting point of VBN is 0~1.12 mg/%, final point of VBN is not likely to increase in 24 hours.

5.2)

We suggested to the standard of TTI. TTI is implemented by same bar code under same time-temperature profile Using a bar code system.

# CONTENTS

I . Introduction	31
1. Economical–industrial significance	31
1) Problem and present condition of beef distribution cahin	31
2) Social and economical background	31
2. Need of research	32
1) Value of TTI and probability of commercialization	32
2) Objectives	33
II. The recent developments in related fields	34
1. Current products and market trends (TTI sensor)	34
2. Current research trends	35
III. Accomplished research contents and results	37
1. Kinetic modeling of the parameters of beef and TTI	38
1) Analysis of sensory off–flavour beef	38
2) Analysis of quality variables of beef	47
3) Dynamic modeling of quality changes	67
4) Kinetic modeling of reaction changes of TTI	78
2. Models for predicting beef quality parameters from TTI parameters	94
1) Models for predicting TTI from risky microorganism	94
2) Models for predicting quality using fuzzy reasoning	106
3) Effect of Configuration of TTI and package size	115
3. Classification of TTI color changes	126
1) Modification and supplementation of TTI	126

2) Classification of TTI color changes	132
4. Field analysis of Korean beef distribution path and field application of TTI system	137
1) Establishment of deboning-orthopedics conditions for Korean beef	137
2) Establishment of maturing conditions for Korean beef	146
3. Establishment of sales-distribution-management conditions	154
5. Field application of TTI system and utilization evaluation and practicality	159
1) Simulated field scenario analysis for supplement of field test	159
2. Operation and defect supplement of TTI system	161
3. Beef distribution chain with TTI (general case)	167
4. Beef distribution chain with TTI (with Information Technology)	168
IV. Achievements and Contributions	173
V. The application plan of the current research accomplishments	176
VI. International research information and sources	179
VII. References	179
VIII. Appendix	194

# 목 차

제 1 장	연구개발과제의 개요	31
제 1 절	경제적·산업적 중요성	31
1.	한우육 유통의 현황 및 문제점	31
2.	사회적, 경제적 배경	31
제 2 절	연구개발의 필요성	32
1.	TTI 기술 적용 가치 입증 및 실용화 가능성	32
2.	연구개발 목표의 중점 항목	33
제 2 장	국내·외 기술개발 현황	34
제 1 절	국내·외 제품생산 및 시장 현황 (TTI 센서)	34
제 2 절	국내·외의 연구현황	35
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과	37
제 1 절	한우육 품질변수, TTI 색변수 kinetic 모델링	38
1.	한우육의 관능적 이취 분석	38
2.	한우육의 품질 지표 분석	47
3.	한우육의 품질변화 dynamic 모델링	67
4.	TTI의 반응 변화 kinetic 모델링	78
제 2 절	TTI 색변수로부터 한우육 품질변수 예측 모델	94
1.	TTI (4종)로부터 위해미생물 (3종) 예측 모델링	94
2.	퍼지추론을 이용한 품질예측 모델링	106
3.	TTI 부착위치 및 포장크기의 효과	115
제 3 절	TTI의 등급화 및 보완	126



1. TTI의 수정 보완	126
2. TTI의 색변화의 등급화	132
제 4 절  한우육 유통경로의 사전 현장분석	137
1. 골발 정형 단계의 한우육 품질	137
2. 숙성단계의 한우육 품질	146
3. 판매·유통·관리조건 확립	154
제 5 절  한우육 유통경로에 TTI 시스템의 현장적용	159
1. 한우육 유통 현장 시나리오 분석	159
2. TTI 한우육 유통시스템 시범 운영	161
3. TTI 한우육 유통시스템 (일반 유통)	167
4. TTI 한우육 유통시스템 (IT 접목)	168
제 4 장  목표달성도 및 관련분야에의 기여도	173
제 1 절  목표달성도	173
제 2 절  관련분야에의 기여도	174
제 5 장  연구개발 성과 및 성과활용 계획	176
제 1 절  연구개발 결과의 활용	176
제 2 절  연구개발 결과의 활용계획	178
제 6 장  연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	179
제 7 장  참고문헌	179
제 8 장  부  록	194

## < 표 차례 >

Table 1. Starting quality value of the beef sample	39
Table 2. Time-temperature profiles in dynamic temperature storage experiment	39
Table 3. Off-flavor development time (ODT) of the beef by logistic regression ( $p_x=0.5$ ) under isothermal conditions	44
Table 4. Parameters of Arrhenius relationship under non-isothermal conditions	46
Table 5. Off-flavor development time (ODT) of the beef by logistic regression ( $p_x=0.5$ ) under non-isothermal conditions	47
Table 6. Growth of <i>Pseudomonas spp.</i> in 25°C and 5°C during storage (log CFU/g)	50
Table 7. Means of R-index for the Storage times 25°C and 5°C	51
Table 8. Means of spoilage odor development time at R-index values of threshold at $\alpha=0.05$ and 0.01	53
Table 9. R-index vs. storage time for beef stored in an airtight container at 2 5°C, 15°C and 5°C	60
Table 10. Off-flavor development time for beef stored in an airtight container at R-index values of threshold at $\alpha=0.05$ and 0.01	61
Table 11. Kinetic constant (k) in Eq. (6) and (7), and goodness of fit for beef quality variables from regression analysis with 0 <sup>th</sup> and 1 <sup>st</sup> order reactions	65
Table 12. Comparison of activation energy and reaction rate TBA of chilled beef in the range of 0°C to 30°C.	74
Table 13 . Reaction rate response of TTI Type L5-8 ( $F(X_c)$ in Eq. 29) in the range of 0°C to 30°C.	83
Table 14. Reaction rate response of TTI Type M2-10 ( $F(X_c)$ in Eq. 29) in the range of 0°C to 30°C.	85

Table 15. Kinetic parameters for different types of TTI and <i>Pseudomonas</i> spp.growth	88
Table 16. Calculation of $T_{eff}$ and the growth ( $\ln(N/N_0)$ ) of <i>Pseudomonas</i> spp. for different types of TTI(typesB, L, M)	92
Table 17. Kinetic parameters of commercial enzymatic type TTI (M2-3510; M4-10; M; S): $E_a, k_{ref}, T_{ref}$ .	98
Table 18. Microbial growth equations and parameters for dynamic modeling.	98
Table 19. Evaluation of primary models predicting growth of <i>Pseudomonas</i> spp., <i>Listeria monocytogenes</i> , <i>Escherichia coli</i> according to various statistical characteristics and TTI at least SS.	104
Table 20. Loadings of 15 experimental values on the PCs on Monod model, Baranyi and Roberts model, New logistic model (NLM) for optimal TTI.	106
Table 21. Coefficient of determination ( $R^2$ ) of F & V value and end point time (hr) of each temperature.	112
Table 22. Composition of TTI and Beef.	117
Table 23. Thermal properties of components of Beef and TTI as functions of temperature.	118
Table 24. Steps of ANSYS program for simulation.	119
Table 25. 시간에 따른 온도 및 F(Xc)값	153

## <그림 차례>

Fig. 1. TTI 연구 개요도	37
Fig. 2. Time-temperature profiles in dynamic temperature storage experiment. (a) dynamic 1, (b) dynamic 2, (c) dynamic 3, (d) dynamic 4)	40
Fig. 3. The algorithm calculating the final off-flavor development	42
Fig. 4. Logistic regression of off-flavor development time (ODT) of the beef under isothermal conditions ((a) sirloin, (b) round, (c) shank)	44
Fig. 5. Logistic regression of off-flavor development time (OFD time) of the beef under non-isothermal conditions ((a) sirloin, (b) round, (c) shank)	45
Fig. 6. Arrhenius plots for the temperature dependence of $\ln(1/tR)$ for off-flavor development time (ODT) under isothermal conditions	46
Fig. 7. Comparison between beef ODT model value of and nonisothermal ODT value	46
Fig. 8. One panelist's R-index measure for storage times at 25°C (top), 5°C (bottom) and R-index values of threshold at $\alpha=0.05$ (.....) and 0.01 (.....)	52
Fig. 9. Time course of the quality variables of meat during storage at different temperatures. ◆ 5°C, ■ 15°C, ▲ 25°C. (a): <i>Pseudomans.</i> spp, (b):LAB, (c):VBN, (d):pH, (e):WBSF, (f):L*value, (g):a*value, (h):b*value	63
Fig. 10. Sample data fitting for one quality variable (VBN value) of beef stored in an airtight container by regression analysis with kinetic Eq. (6) and (8) of 0 <sup>th</sup> (a) and 1 <sup>st</sup> (b) order reactions, respectively. ◆ 5°C, ■ 15°C, ▲ 25°C	64

Fig. 11. Data fitting for reciprocals of off-flavor development time ( $1/t_R$ in Eq.(4)) based on R-index of beef stored in an airtight container by regression with Arrhenius equation Eq.(5)	66
Fig. 12. Flow chart for numerical solution	71
Fig. 13. Time course of the VBN of meat during storage at different temperatures. ◆: 5°C, ■: 15°C, ▲: 25°C	72
Fig. 14. Sample data fitting for one quality variable (VBN value) of beef stored in an airtight container by regression analysis with kinetic Eq. (19) and (21) of 0 <sup>th</sup> (a) and 1 <sup>st</sup> (b) order reactions, respectively.	73
Fig. 15. Sample data fitting for one quality variable (VBN reaction content) of beef stored in an airtight container by regression analysis with Arrhenius equation Eq. (23).	73
Fig. 16. TBA values of chilled beef at four storage temperatures compared with time. ●, 0°C; ◆, 10°C; ■, 20°C; ▲, 30°C.	74
Fig. 17. Arrhenius plot of the reaction rate of TBA value change for chilled beef.	75
Fig. 18. Storage temperature variation profile for fluctuating temperature exposure. The inner temperatures in the storage chamber reached the set temperatures for each within 2 min at most.	75
Fig. 19. Predicted (solid lines) and measured (points) VBN values of chilled beef compared with time under dynamic storage conditions shown in Fig. 18. Error bars mean standard deviation (n=5).	76
Fig. 20. Storage temperature variation profile for fluctuating temperature exposure. The inner temperatures in the storage chamber reached the set temperatures for each within 2 min at most.	77
Fig. 21. Predicted (solid lines) and measured (points) TBA values of chilled beef compared with time under dynamic storage conditions shown in Fig. 20. Error bars mean standard deviation (n=5).	77

- Fig. 22. Responses of TTI(Type L-5) color change ( $F(X_c)$  in Eq. 29) at four storage temperatures compared with time. ◆, 0°C; ■, 10°C; ▲, 20°C; ●, 30°C. 83
- Fig. 23. Arrhenius plot of the reaction rate of TTI(Type L-5) color change ( $F(X_c)$  in Eq. 29). 84
- Fig. 24. Responses of TTI(Type M2-10) color change ( $F(X_c)$  in Eq. 29) at four storage temperatures compared with time. ◆, 5°C; ■, 10°C; ▲, 15°C; ●, 25°C. 85
- Fig. 25. Arrhenius plot of the reaction rate of TTI(Type M2-10) color change ( $F(X_c)$  in Eq. 29). 86
- Fig. 26. Storage temperature variation profile for fluctuating temperature exposure. The inner chamber temperatures reached the set temperatures for each within 2min at most. 86
- Fig. 27. Predicted (solid lines) and measured (points) responses of TTI color change ( $F(X_c)$  in Eq. 29) compared with time under dynamic storage conditions shown in Fig. 26. Error bars mean standard deviation ( $n=5$ ). 87
- Fig. 28. Time-temperature profiles in three beef distribution cases. (a): case I (distribution to market), (b): case II (storage condition at market), (c): case III (distribution after purchase). 88
- Fig. 29. Time course of  $F(X_c)$  of different types of TTI in three beef distribution cases. (a): TTI type L, (b): TTI type B, (c): TTI type M. 90
- Fig. 30. Time course of  $T_{eff}$  of different types of TTI in three beef distribution cases. (a): TTI type L, (b): TTI type B, (c): TTI type M. 91
- Fig. 31. Time-temperature profiles in dynamic condition from 10°C to 25°C. 93

Fig. 32. Predicted (solid lines) and measured (points) $F(X_c)$ values of TTI (Type M2-10) compared with time under dynamic storage conditions shown in Fig. 31. Error bars mean standard deviation ( $n=5$ ).	94
Fig. 33. Flow chart of optimal TTI simulation	95
Fig. 34. Time-temperature profiles for simulation. (a): profile I, (b): profile II, (c): profile III.	101
Fig. 35. Storage time course of $T_{eff}$ of three profiles. (a): profile I, (b): profile II, (c): profile III, ..... : TTI M2-3510, ----- : TTI M4-10, - - - - : TTI M, ——— : TTI S.	101
Fig. 36. Dynamic modeling for microbial growth in between observed value and predicted value. ——— : observed, ..... : TTI M2-3510, ----- : TTI M4-10, - - - - : TTI M, ——— : TTI S, (a)-1, 2, 3: Monod model, (b)-1, 2, 3: Baranyi and Roberts model, (c)-1, 2, 3: New logistic model (NLM).	103
Fig. 37. Scree plot of eigenvalues in the microbial growth model. (a): Monod model, (b): Baranyi and Roberts model, (c): New logistic model (NLM).	105
Fig. 38. Fuzzy reasoning for calculating $T_{eff}$ for an example case.	110
Fig. 39. F value (TTI color) with storage time under isothermal conditions.	111
Fig. 40. V value (VBN of sirloin part of beef) with storage time under isothermal conditions.	112
Fig. 41. Relation between F value (TTI color) and V value (VBN).	112
Fig. 42. Arrhenius plots for the temperature dependence of $\ln k$ for F value (TTI color) under isothermal conditions.	113
Fig. 43. Arrhenius plots for the temperature dependence of $\ln k$ for V value (VBN of sirloin part of beef) under isothermal conditions.	113
Fig. 44. A distribution pathway of beef in Korea.	114
Fig. 45. Temperature profile of nonisothermal conditions.	114

- Fig. 46. Relation between F value (TTI color) and V value (VBN) under nonisothermal condition. 115
- Fig. 47. Measured locations of beef package. M=Middle, B=Bottom, C=Corner. 116
- Fig. 48. Location of TTIs on beef packaging. 1–corner. 2–center side. 3–center. 4–middle. (a) Top view. (b) Side view. 117
- Fig. 49. Time–temperature profile in dynamic case (a) Case I, (b) Case II, (c) Case III, (d) Case IV. 120
- Fig. 50. Simulated temperature profile of variable size of beef. (a) 1.5cm, (b) 3cm, and (c) 5cm. 121
- Fig. 51. Temperature of mounted TTI. --- : location 1, ◆ : location2, — : location 3, and X : location 4. 122
- Fig. 52. Response time of variable location of beef with TTI attached at the corner surface and TTI (a) L=1.5cm, (b) L=3cm and (c) L=5cm. --- : TTI, ◆ : corner, — : middle, and X : bottom. 123
- Fig. 53. Temperatures of beef locations and TTI during dynamic simulation (a) L=1.5cm, case II (b) L=5cm, case II (c) L=1.5cm, case III (d) L=5cm, case III. --- : TTI, — : corner surface, — : middle, and •••• : bottom. 125
- Fig. 54. Time to end point of TTI C–type response for 3–windows by variable temperature, (◆ : C1–type; ■ : C4–type; ▲ : C7–type). 128
- Fig. 55. Changes of the VBN contents of meat during storage at variable temperature, (◆: 25°C; ■ : 20°C; ▲ : 15°C; ● : 10°C; Ж : 4°C). 129
- Fig. 56. Grade of color from safe to spoilage by TTI response. 130
- Fig. 57. Sample data fitting for VBN value & TTI color(I,II,III,IV,V) of beef stored at 25°C by enzyme 65μl, substrate 140μl in C1 type TTI. 131
- Fig. 58. Sample data fitting for VBN value & TTI color(I,II,III,IV,V) of beef stored at 25°C by enzyme 65μl, Substrate 140μl in C1 type TTI. 131
- Fig. 59. Sample data fitting for VBN value & TTI color(I,II,III,IV,V) of beef stored at 15°C by enzyme 60μl, Substrate 140μl in C1 type TTI. 132



Fig. 60. 효소형 TTI 색깔 변화표	134
Fig. 61. 효소형 TTI 색깔 등급표	136
Fig. 62. 실제 효소형 TTI를 적용한 횡성한우 라벨 모식도	136
Fig. 63. 한우육 지역별 배송 판매량	137
Fig. 64. 각 단계별 지육 보관 온도	139
Fig. 65. 각 단계별 지육 보관실의 온도	139
Fig. 66. 각 단계별 지육 보관실의 습도	139
Fig. 67. 지육 운반 차량 이동	140
Fig. 68. 냉장실 온·습도 조사	140
Fig. 69. 지육 심부온도 조사	140
Fig. 70. 지육 표면온도 조사	140
Fig. 71. 골발 · 정형 · 포장 후의 한우육의 온도변화	141
Fig. 72. 한우육의 등급별 pH의 값	143
Fig. 73. 한우육의 등급별 보수력 값	143
Fig. 74. 한우육의 등급별 명도 값	144
Fig. 75. 한우육의 등급별 적색도 값	144
Fig. 76. 한우육의 등급별 황색도 값	144
Fig. 77. 한우육의 등급별 Hardness 값	145
Fig. 78. 한우육의 등급별 Springiness 값	145
Fig. 79. 한우육의 등급별 Cohesiveness 값	145
Fig. 80. 한우육의 등급별 Gumminess 값	145
Fig. 81. 한우육 등급별 Chewiness의 값	145
Fig. 82. 한우육 숙성기간 동안의 pH 변화	148
Fig. 83. 한우육 숙성기간 동안의 명도의 변화	148
Fig. 84. 한우육 숙성기간 동안의 적색도 변화	149
Fig. 85. 한우육 숙성기간 동안의 황색도 변화	149
Fig. 86. 한우육 숙성기간 동안의 VBN의 변화	149

Fig. 87. 한우육 숙성기간 동안의 보수력의 변화	150
Fig. 88. 한우육의 숙성기간 동안의 가열감량의 변화	150
Fig. 89. 한우육 숙성기간 동안의 Hardness 변화	151
Fig. 90. 한우육 숙성기간 동안의 Springiness 변화	151
Fig. 91. 한우육 숙성기간 동안의 Cohesiveness 변화	151
Fig. 92. 한우육 숙성기간 동안의 Gumminess 변화	151
Fig. 93. 한우육 숙성기간 동안의 Chewiness 변화	151
Fig. 94. 한우육 숙성기간 동안의 총균수	152
Fig. 95. 한우육의 숙성기간 동안의 젖산균 수	152
Fig. 96. 한우육의 숙성기간 동안의 Pseudomonas 수	152
Fig. 97. Swab법에 의한 표면미생물 채취-채끝	152
Fig. 98. Swab법에 의한 표면미생물 채취-우둔	152
Fig. 99. 시료채취-채끝	153
Fig. 100. 시료채취-우둔	153
Fig. 101. 유통 경로 중의 한우육 온도 변화	154
Fig. 102. 유통 경로 중 온도에 따른 F(Xc)값의 변화	154
Fig. 103. A distribution pathway of beef in Korea.	159
Fig. 104. Temperature profile of nonisothermal conditions.	160
Fig. 105. Relation between F value (TTI color) and V value (VBN) under nonisothermal condition.	160
Fig. 106. 포장재료에 따른 온도 변화(추석시즌) - 트렁크	161
Fig. 107. 포장재료에 따른 온도 변화(추석시즌) - 뒷좌석	162
Fig. 108. 포장재료에 따른 온도 변화(동절기①) - 트렁크	162
Fig. 109. 포장재료에 따른 온도 변화(동절기①) - 뒷좌석	163
Fig. 110. 포장재료에 따른 온도 변화(동절기②) - 트렁크	163
Fig. 111. 포장재료에 따른 온도 변화(동절기②) - 뒷좌석	164
Fig. 112. 자동차 트렁크 적재	164

Fig. 113. 자동차 뒷좌석 적재	164
Fig. 114. 육가공공장에서 제품 흐름도	165
Fig. 115. 황성 한우 배송 시나리오	167
Fig. 116. 황성 한우 배송 실제 온도 profile	167
Fig. 117. TTI 시스템 시범 운영도	168
Fig. 118. TTI 적용 시스템 개요도	171
Fig. 119. TTI 적용의 세부적 네트워크 시스템	172

# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 제 1 절 경제적·산업적 중요성

### 1. 한우육 유통의 현황 및 문제점

변질되기 쉬운 식품은 어떠한 저장·유통조건에서 관리되었느냐에 따라 그 품질과 안전성이 좌우되는데 실제로 온도, 상대습도, 공기조성 등 여러 요인들이 제품의 품질에 영향을 주게 된다. 이러한 여러 요인들 중 온도는 식품의 물질적, 화학적, 효소적, 미생학적 변화를 나타내어 식품이 변질되는데 직접적인 영향을 준다. 이 때 온도의 개념은 측정시의 순간 온도보다도 시간이 함께 고려된 연속적이며 누적된 온도개념이다.

현재 많은 기업체들이 잘 설계된 cold chain system을 구축하고 있으나 그 과정이 연속적이지 못하고 온도를 측정·관리를 하는 시점도 제한적이며 또한 그 관리가 제대로 이루어지지 않는 경우가 현실에서 자주 발생될 수 있어 이에 대한 대응책이 필요한 상태이다.

현재 한우육은 도축에서부터 가공·포장, 보관·운반, 진열·판매 등의 단계에서 온도의 측정·관리가 비연속적인 방식으로 운영되고 있는데 반해 실제 한우육은 주변 환경의 변화하는 온도에 노출되어 있어 연속적인 온도관리 방안이 필요한 상태이다.

또한 품질 및 안전관리를 위해 표시된 유통기한은 적정한 보관온도 조건하에서 설정된 것이어서 실제로 다양한 온도변화에 노출될 가능성이 있는 현재의 cold chain 상황에선 만약에 그 관리가 미흡할 경우 유통기한만으론 변질되기 쉬운 식품의 품질을 보장하기가 어려운 실정이다.

따라서 본 연구계획서에서 제안한 TTI는 이러한 문제점을 개선·보완할 수 있는 대안이 될 수 있으며 특히 분명하고, 연속적이며, 비가역적인 TTI의 색변화는 식품의 품질을 작업자 또는 소비자가 직접 육안으로 확인할 수 있는 단순하면서도 비용이 저렴한 좋은 도구가 될 수 있다. 또한 정부에서 추진하고 있는 축산물의 HACCP system 구축에 있어서도 TTI는 실시간으로 corrective action을 취할 수 있는 이상적인 도구가 될 수 있다.

### 2. 사회적, 경제적 배경

우리나라 한우의 경우 시중가가 kg당 약 4~10만원 정도의 고가이므로 소비자들은 한우의

품질에 대해 그 어떤 나라보다도 민감할 수 밖에 없는 상황이다. 또한 쇠고기의 수입이 이미 이루어졌고 전면 개방이 기정사실화 되고 있는 상황에서 한우 농가는 더욱 더 높은 신선도와 고품질로 승부할 것으로 예상된다. 우리나라의 경우 웰빙에 대한 매우 높은 욕구로 인해 실제 한우 사육 농가 및 축산업자들의 이러한 고급화 전략이 상당히 어필할 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 쇠고기의 품질을 단순히 눈으로 판별하는 것은 매우 어려우며 따라서 낮은 신선도의 쇠고기가 눈속임 등을 통해 값비싸게 거래되어 소비자의 신뢰를 상실하게 할 가능성 또한 다분히 높다. 따라서 TTI 등을 통하여 소비자에게 신선도에 대한 확신을 심어주는 등의 고급화 전략이 절실한 상황이라 할 수 있다.

쇠고기 수입, 웰빙에 대한 욕구 증대, 매우 높은 소비자 가격 등으로 인하여 우리나라에서 한우의 품질에 대한 명확한 보증과 소비자의 신뢰는 축산업을 지키는 강력한 방패가 될 수 있는 상황이다. 그럼에도 불구하고 우리나라 한우의 유통 과정과 이에 대한 쇠고기 신선도의 변화를 소비자에게 확인시켜 줄 수 있는 방법이 국내에 상용화되어 있지 않은 상황이다.

향후 미국산 쇠고기가 대량 수입될 가능성이 높은 상황에서 수입 쇠고기의 품질을 다양한 형태로 검사할 수 있어야 하며, 이는 국민의 건강과 안전한 먹거리를 위하여 반드시 수행되어야 할 부분이다. 그러나 수입 후 쇠고기의 품질을 여러 분석법을 이용하여 검사하는 것은 비용과 신속성 측면에서 많은 난관이 예상된다.

## 제 2 절 연구개발의 필요성

### 1. TTI 기술 적용 가치 입증 및 실용화 가능성

TTI는 제품의 경과시간 및 온도를 간편하게 나타내 주는 저가의 소형장치이며, 이 장치는 주로 색 변화를 통해 대상 식품의 품질과 직접적으로 연관되는 시간 및 온도의 노출정도를 반영하는 특징이 있다. 선진국에서서는 TTI를 냉동어류 (Tinker et al., 1985 and Taoukis et al., 1999), 낙농제품 (Chen and Zall, 1987, Grisius et al., 1987 and Shellhammer and Singh, 1991), 육류 (Labuza and Fu, 1995), 냉동과일 및 채소 (Singh and Wells, 1987 and Giannakourou and Taoukis, 2002), 그리고 냉동육류 (Rodriguez and Zaritzki, 1983, Singh and Wells, 1985 and Yoon et al., 1994) 등 다양한 식품에 응용하고 있다.

TTI의 작동은 화학적, 물리적, 전기화학적, 효소적 또는 미생물적 변화에 기인한 색의 변화에 기초를 두고 있다(Taoukis & Labuza, 2003). TTI의 기본 요건은 온도변화에 대해 분명하고 연속적이면서 비가역적인 변화를 효과적으로 표현해 주어야 한다. 또한 독성이 없어야 하며

온도변화에 민감해야 한다. 또한 가격적으로 식품의 가격에 큰 영향을 주지 않을 정도로 경제적으로 제조될 수 있어야 한다. 현재 TTI의 가격은 2-20 센트 정도 수준으로 가치-효용 분석에서 충분한 경쟁력을 갖추고 있다.

최근 영국항공에서 기내식으로 제공된 식품의 신선도를 직접 승객들에게 체크하기 위해 효소적 반응을 이용한 TTI를 개발하기도 했다. 육류나 생선류, 채소류 등에 적용가능한 다양한 형태의 TTI의 상용화가 시도되고 있다. 1991년 영국의 여론조사에 따르면 95%의 응답자가 TTI를 유용한 도구로 여기고 있으며 부수적인 공공교육 등이 함께 병행된다면 일반사용에 더 큰 도움이 될 것으로 조사된 바 있다.

상기하였듯이 사회경제적인 측면에서 TTI의 사용이 긴급히 요구되고 있으나, 국산 TTI의 부재, TTI 개발과 관련된 기술적 한계 등으로 인하여 사회적 요구를 반영하지 못하고 있는 실정이다. 따라서 자체 기술로 한우의 품질변화를 정확히 모사하는 국산 TTI를 개발함으로써 한우육의 고급화, 소비자의 신뢰 구축, 쇠고기 수입에 대한 대처, 안전한 먹거리에 대한 국민적 요구에 대한 부응 등이 이루어질 수 있을 것으로 사료되며, 이를 위해 아래와 같은 연구개발 목표 설정시의 중점 고려 항목을 개발하였다.

## 2. 연구개발 목표의 중점 항목

상기와 같은 사회, 경제적 환경과 기술적 한계 하에서 본 연구 개발의 궁극적 목표를 성공적으로 달성하기 위하여 아래와 같은 중점 고려 항목을 선정하고 이를 기반으로 하여 상세한 연구 개발 상황을 작성하였다.

가. TTI와 품질과의 상관성을 정량적으로 나타내 줄 수 있는 함수가 개발되어야 한다.

(1) 제품의 유효기간의 온도의존성의 kinetic 모델링 연구가 선행되어야 한다.

(2) TTI의 시간-온도 이력에 대한 kinetic 모델링 연구가 수반되어야 한다.

나. 상기 개발되는 TTI 시스템을 현장에 적용하여 성능과 유용성을 평가하고 실용화된 한우육 저온유통관리시스템을 구축하여야 한다.

(1) TTI를 적용한 현장 테스트를 수행하고 성능을 평가하여야 한다.

(2) 현장 테스트의 보완을 위한 simulated 현장 시나리오(scenario)를 분석하여야 한다.

(3) 시스템의 실제 현장 시운전을 실시하고 문제점을 보완하여 최종 완성하여야 한다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1 절 국내·외 제품생산 및 시장 현황 (TTI 센서)

- 국내에서는 제품 차원이 아닌, 서울대 박관화 교수팀, 식품개발연구원의 홍석인 박사팀에 의한 연구 및 산업재산권 출원의 수준에서 선행되었음
- 본 팀이 선행연구에 사용했던 TTI 수입 제품의 제조사인 VITSAB 는 스웨덴의 대표적인 세계적 기업으로 아래 표와 같은 제품을 전 세계에 판매하고 있음 (<http://www.vitsab.com>)

Characteristic/ Type	CheckPoint® I	CheckPoint® III
<b>Kinetic Properties</b>	Adjustable to various different types	Limited to main kinetic type for food and pharmaceutical applications
<b>Label Technology</b>	Enzyme reaction leading to pH change in contained fluids in label	Diffusive reaction leading to pH change in printed dot on label face
<b>Application and Activation</b>	Single label requires bursting of fluid pouches and mixing...adhesive label	Dual labels are merged into single active label at the activation step
<b>Color change</b>	white → green → yellow → orange → red	amber → orange → pink → magenta
<b>Applications</b>	Special situations; custom formulations; food industry "behind the counter" and freezer applications	High speed activation and attachment to packages; high volume, low cost; consumer; MAP seafood
<b>Storage</b>	Must be frozen when not in use; slower response at high, abusive temperatures	Can be stored at room temperature; rapid response at high, abusive temperatures
<b>Most significant characteristics</b>	Custom formulation; rapid change in color at endpoint	High reliability and low cost

※ TTI 시장의 규모에 대한 수치는 아직 공개적으로 불가능한 것으로 알고 있음

- 2006년 상기 제품의 가격은 \$0.10 per label 로서 가격적으로 성공을 거둔 경우라 볼 수 있는데, 범용성에 국한된 제품의 성능이 지적됨. 따라서 식품 개개에 대한 맞춤형 TTI의 개발은 세계 기업의 범주가 아닌 해당 지역사회의 기업이 개발할 몫이라고 판단됨
- 그 밖의 제품은 온도-이력은 감지할지라도 센서의 기질계가 식품과 전혀 달라서, 식품의 품질을 직접 나타내기에는 성능에 한계가 있음

## 제 2 절 국내·외의 연구현황

학계에서의 주요 연구 성과를 낸 대학 및 연구자의 현황은 다음과 같다.

연구수행 기관	연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
미국 미네소타 대학	● Labuza 교수의 주도로 TTI의 여러 식품에의 응용 및 kinetics 연구 수행	-
그리스 아테네 국립기술대학	● Taoukis 교수 주도로 그리스 정부기관, 유럽연합 식품안전위원회 등과 함께 주로 냉장저장식품(주로 어류, 육류)에 대해 TTI를 적용한 운송시스템 개발을 주도	실제 수산물 유통에 적용되었음
서울대학교	● 1990년대 초반 박관화 교수 주도하에 냉동돈육제품에 대해 TTI적용성 여부만 연구됨	-

선진국에서는 현재 다양한 TTI가 개발되고 있으며, 이는 확산형, 효소형 그리고 고분자형으로 구분될 수 있는데 세 영역 모두 한우에 적용이 가능한 형태이다. 확산형은 3M Monitor Mark (3M Company, St. Paul, MN, USA)가 대표적인데 색을 띠는 지방산 에스터의 특수종이로 만들어진 심지로의 확산정도에 기초를 두고 있다. 즉 확산길이에 비례하여 측정치가 결정된다. TTI의 유효 온도범위와 반응은 사용된 지방산의 농도와 종류에 따라 결정된다. 그러나 센서의 성분이 식품의 성분과 이질적이라서 온도-이력에 의한 변화는 확실히 나타내지만, 식품의 변질정도를 변환하여 직접 표시하기에는 효소계 TTI보다 큰 어려움이 있다.

효소형 TTI는 VITSAB® TTI (VITSAB A.B., Malmö, Sweden)가 대표적인데, 기질로 사용된 지질의 가수분해에 의해 수소이온농도(pH)의 강하가 생기고 이 변화에 의해 색이 변화된다. 이 TTI는 두개의 구성성분으로 되어 있는데 하나에는 지질분해 효소수용액이 들어 있고 다른 한편에는 pH 지시계와 함께 지질수용액이 함유되어있다. 사용목적에 따라 다양한 효소-기질이 사용될 수 있으며, TTI의 활성화는 두 공간을 나누고 있는 막의 파괴에 의해 시작된다. 기질의



가수분해는 pH 저하를 일으키고 지시계의 색깔을 변화시킨다. 주로 암녹색에서 밝은 황색으로 변화되는데 5점 척도의 색변화 정도를 측정하게 된다.

고분자형 TTI로 Lifelines Freshness Monitor® 와 Fresh-Check TTIs (Lifelines Technology Inc., Morris Plains, NJ, USA)이 대표적인데 색을 띠는 고분자형을 만들기 위한 polymerization 반응에 온도가 의존적이라는 원리를 이용한다. 색 변화는 광학레이저 장치에 의해 감지된다. 그러나 센서의 성분이 식품의 성분과 이질적이어서 온도-이력에 의한 변화는 확실히 나타내지 만, 식품의 변질도를 변환하여 직접 표시하기에는 효소계 TTI보다 큰 어려움이 있다.

국내에서는 서울대학교 박관화 교수팀이 냉동돈육의 산화안전성과 TTI 색 변화의 상관성을 인지질/인지질분해효소 TTI에 의해 측정할 수 있으나 후속 연구가 진행되고 있지 않다. 여타 연구자들에 의한 연구는 보고된 바 없다.

이러한 유용성에도 불구하고 TTI가 광범위한 응용처를 찾지 못하는 데에는 TTI 자체의 신뢰성과 매우 밀접한 연관이 있다. 즉 가격을 낮추기 위한 저가 TTI는 충분히 신뢰할 만한 신선도 정보를 제공하지 못하며, 신뢰성 있는 TTI는 높은 가격으로 인해 경제성이 부족한 상황이다.

### 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

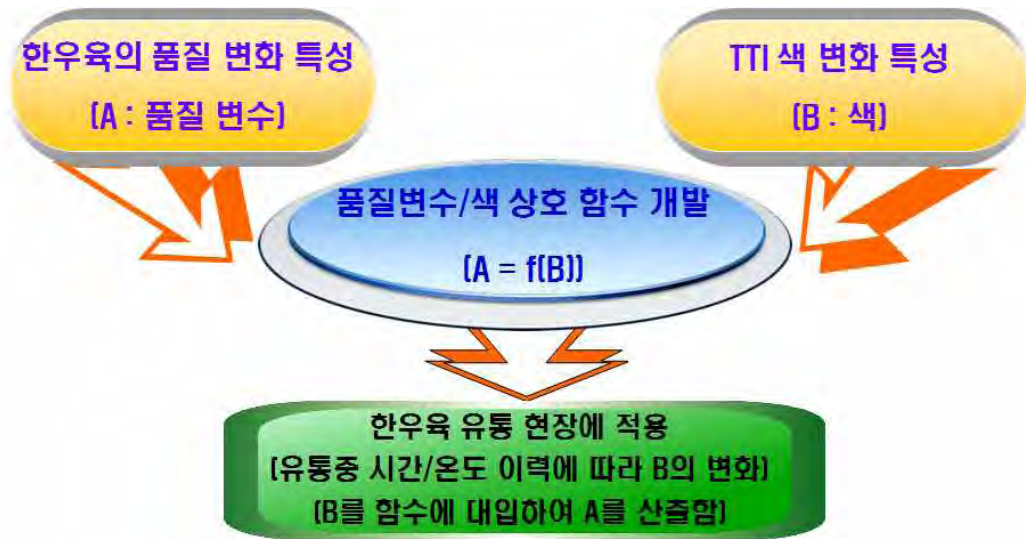
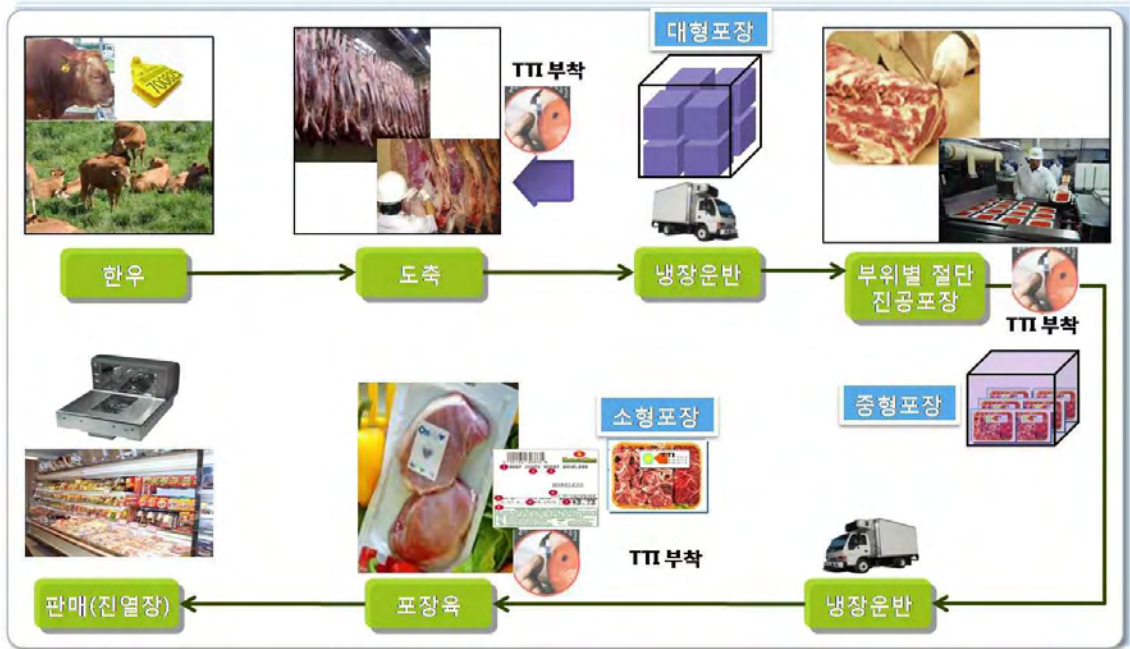


Fig. 1. TTI 연구 개요도

총 2차년에 걸쳐 최종 TTI의 색으로부터 한우육의 품질을 알 수 있는 기술을 개발하고자 하였다. 1차년도에서는 1단계 연구로서 먼저 한우육의 저장 중 변화를 대표적으로 나타낼 수 있는 품질 변수를 결정하고 그 변수의 kinetics와 TTI의 색 변화에 대한 kinetics를 완성하였다. 또한 2차년도에 완성할 TTI 현장 적용 시스템을 위하여 1 단계 연구로서 한우육 유통경로의 현장분석 및 TTI의 적용가능성을 탐색하였다.

# 제 1 절 한우육 품질변수, TTI 색변수 kinetic 모델링

## 1. 한우육의 관능적 이취 분석

### 가. 요약

쇠고기의 신선함 여부를 판단할 수 있는 방법으로 이화학적, 물리적 방법 등이 존재하지만, 쇠고기의 구매 시점에서 소비자들이 육색이나 이취 측정 등의 관능적 방법에 의해서도 쇠고기의 신선함 여부는 판단될 수 있다. 궁극적으로 소비자들은 쇠고기의 냄새를 맡아 이취가 나면 구매하지 않게 되므로, 쇠고기의 관능적 측정에 대한 간편한 모델링이 필요하다. 본 연구에서는 쇠고기의 저장 중 이취검지시간을 예측할 수 있는 kinetic 모델을 개발하였고, non-isothermal condition에서의 측정값과 모델의 예측치를 비교함으로써 이취검지시간 모델을 평가하였다. 이취검지시간은 관능검사 결과의 로지스틱 회귀분석을 통해 분석되었으며, 이취검지시간의 온도 의존성은 Arrhenius relationship으로 표현되었다. 예측 모델은 쇠고기의 다양한 부위에서 이취검지시간을 예측함으로써, 모델의 효율성을 증명하였다. 따라서 이 새로운 모델에 의해, 쇠고기의 이취검지시간은 저장 중 시간-온도 이력만으로도 예측 가능하게 되었다.

### 나. 재료 및 방법

#### 재료

본 연구에서는 다양한 부위에서의 이취검지시간에 대한 예측 모델을 제시하고자, 쇠고기의 부위 중 가장 구매력이 높은 채끝(sirloin), 우둔(round), 사태(shank)를 선정하여 시료로 사용하였다. 실험에 사용한 쇠고기의 유통과정은 다음과 같았다. 한국 강원도 횡성군 횡성읍의 축사에서 2년간 사육된 한우는 강원도 원주시 소재 (주)강원엘피씨에서 도축과정을 거친 후 강원도 원주시 소재 횡성축협육가공장(제2공장)에서 골발 및 정형작업을 거쳤다. 그 후 진공포장(1차 포장)되어 금속탐지기를 통과하여 이물여부를 확인한 후, 부위별로 계량하여 플라스틱 용기 및 박스 포장(2차 포장)된 완제품을  $-2\sim 10^{\circ}\text{C}$ 의 저온저장고에 보관 및 숙성과정을 거쳐  $0\sim 4^{\circ}\text{C}$ 의 냉장차로 운송되었다. 세 가지 부위 모두 1등급 쇠고기를 사용하였다. 숙성된 쇠고기 10g씩 잘라 50mL falcon tube에 각각 넣은 후,  $-25^{\circ}\text{C}$  freezer에서 얼려서 보관하였다. 관능검사 시료로 사용하기 전  $8\pm 1^{\circ}\text{C}$ 의 water bath에서 약 1시간 동안 해동하여 사용하였다. 냉동

된 쇠고기는 품질의 변화가 없으므로 매 관능검사마다 동일한 품질을 지닌 시료를 사용하기 위해 냉동 및 해동 처리를 하였다. 또한, 관능검사에 사용하는 시료가 항상 동일한 품질인지 확인하기 위해, 해동 직후 모든 시료의 *Pseudomonas* spp. Lactic acid bacteria (LAB)의 균수, 염기태휘발성질소 (volatile basic nitrogen, VBN), K-value를 측정하였다 (Byeon et al., 2009; Saito et al., 2009). Table 1은 관능검사 시료의 해동 직후 품질 측정값으로서, 쇠고기 시료의 초기 품질은 항상 일정하다고 할 수 있다.

**Table 1. Starting quality value of the beef sample**

Beef part	<i>Pseudomonas</i> spp.	LAB	VBN (mg%)	K-value (%)
Sirloin	$4.1 \times 10^3$	$4.1 \times 10^3$	$8.808 \pm 1.42$	$49.76 \pm 2.56$
Round	$8.33 \times 10^2$	$8.33 \times 10^2$	$9.275 \pm 1.75$	$47.37 \pm 1.94$
Shank	$2.5 \times 10^2$	$2.5 \times 10^2$	$9.392 \pm 2.22$	$51.45 \pm 1.92$

#### 저장 실험

Isothermal condition에서는 해동된 시료를 각각 4, 11, 18, 25℃로 설정된 항온배양기 (incubator)에 보관하여 관능검사를 실시하였다. Dynamic temperature 실험은 Table 2과 Fig. 2에 나타난 다양한 경로로 나누어 저장하였다. Dynamic 1은 쇠고기를 냉장고 (4℃)에 방치했을 경우를 반영한 것이고, dynamic 2는 냉장고 (4℃)에 2일간 보관 후 요리하기 위해 실온 (30℃)에 방치하였을 때 상한 경우를 반영하였다. Dynamic 3는 2일간 냉장고 (4℃)에 보관 후 요리하기 위해 실온 (30℃)에 방치하였다가 다시 냉장고 (4℃)에 저장하였을 경우를 반영한 것이며, dynamic 4는 냉장고 (4℃)에 5일간 보관하였다가 요리하기 위해 실온 (30℃)에 방치하였을 때 상한 경우를 반영한 것이다.

**Table 2. Time-temperature profiles in dynamic temperature storage experiment**

Case	Detention time (hr)		
	4℃	30℃	4℃
Dynamic 1	Infinite		
Dynamic 2	48	Infinite	
Dynamic 3	48	2	Infinite
Dynamic 4	120	Infinite	

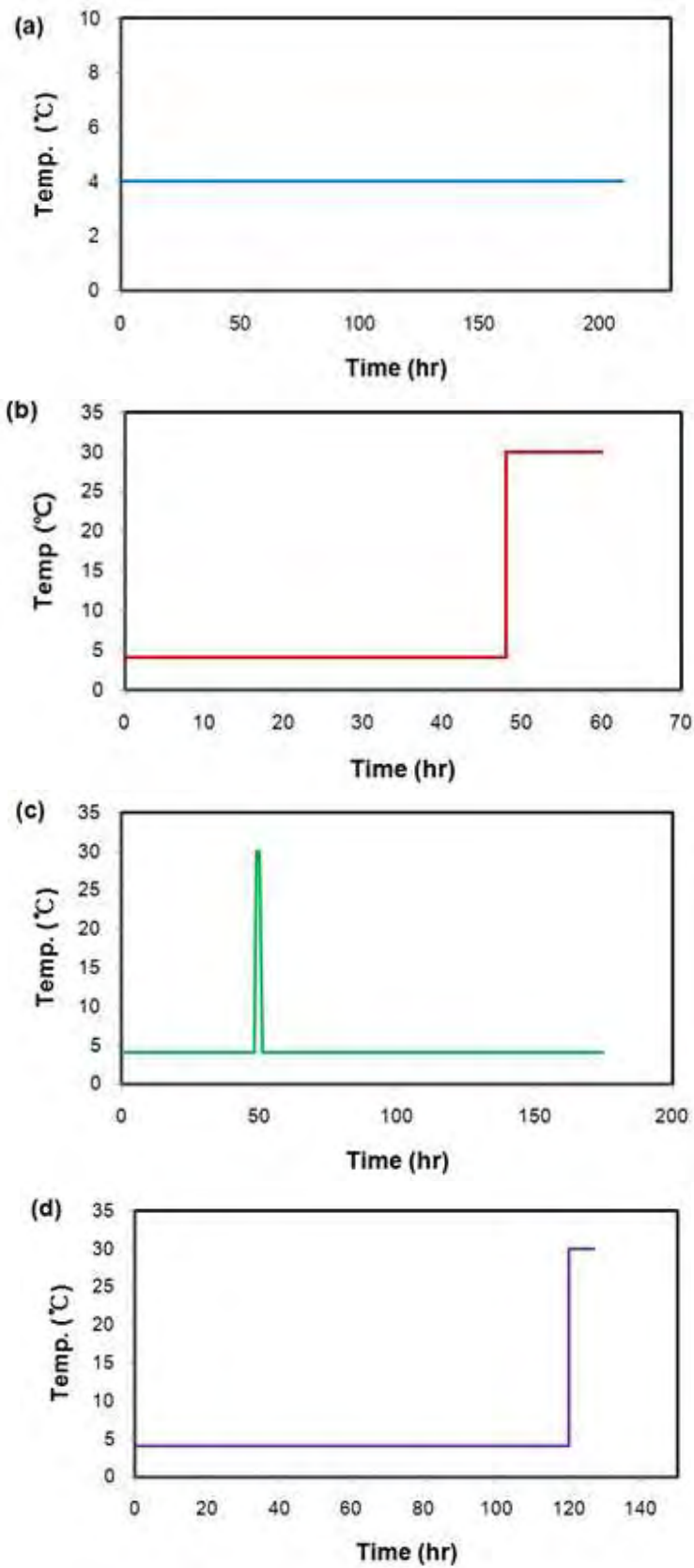


Fig. 2. Time-temperature profiles in dynamic temperature storage experiment. ((a) dynamic 1, (b) dynamic 2, (c) dynamic 3, (d) dynamic 4)

## 관능 검사

쇠고기의 저장 중 적절한 interval을 두고 관능검사를 실시하였다. 저장 시간에 따른 이취 발생 여부는 가부(binomial)로 평가하였다. 관능 평가 데이터는 불확실도 (uncertainty)를 지니고 있어, 데이터로부터 정확한 이취검지시간을 평가하기가 어려웠다. 따라서 저장 시간과 이취 발생 불확실도에 대하여 로지스틱 회귀분석을 하였다. 관능검사는 목적과 방법, 시료 등에 경험이 있는 동국대학교 식품공학과 대학원생 25명을 패널 (24-35 ages, 14 females and 11 males)로 선정하였다. 관능검사는 밝은 조명등이 설치된 개인 부스(private booth)에서 진행되었다. 시료의 이취 발생 여부는 다소 패널의 경험에 의해 결정되어 주관적이기 때문에, 패널당 2반복하여, 한 시료당 50번의 관능평가를 행하였다. 이취검지시간은 이취 발생 확률( $P_x$ )과 저장 시간에 대하여  $P_x=0.5$ 인 시점으로 하였다.

## Kinetics of off-flavor development

저장 조건에 따라 쇠고기의 이취 발생 시간을 예측할 수 있는 kinetic model을 개발하였다. 일정한 온도의 isothermal 조건에서는 0과 1의 점수를 매기되, 이취가 나지 않는 경우는 0, 이취가 나는 경우는 1로 점수를 매겼다. 반응상수의 상호변수 ( $1/k$ )는 이취검지시간과 일치한다. 그리고 이취검지시간은 식 (1)과 같이 Arrhenius 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{t_R} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_{aA}}{R \cdot T}\right) \quad (1)$$

여기서  $t_R$ 은 off-flavor development time (ODT) (h),  $A$ 는 pre-exponential factor ( $1/h$ ),  $E_{aA}$ 는 activation energy (kJ/mol),  $R$ 은 이상기체상수 ( $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/K} \cdot \text{mol}$ ),  $T$ 는 절대온도 (K)를 의미한다. 식 (1)의 양변에 로그를 취하여 식 (2)를 유도하였으며, Steady 저장 조건의 실험으로부터 이취발생시간( $t_R$ )이 측정되면, Arrhenius 상수값과 활성화에너지를 회귀분석하여 산출하는 데 사용하였다.

$$\ln\left(\frac{1}{t_R}\right) = \ln A + \left(\frac{-E_{aA}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

Dynamic condition에서의 이취검지시간 검출은 numerical solution을 적용하였다. Momentary  $1/t_{R1}$ ,  $1/t_{R2}$ , ... 은 식 (3)에 의하여 연산되었다. 그 합이 1이 되면, 이취검지시간의 trigger

point에 도달했음을 의미한다. 그러므로  $t_{Ri}$ 의 합은 식 (4)과 식 (5)에 의하여 계산되었다.

$$1 = \frac{\Delta t_1}{t_{R1}} + \frac{\Delta t_2}{t_{R2}} + \dots + \frac{\Delta t_n}{t_{Rn}} \quad (3)$$

$$t_R = \sum_{i=0}^n \Delta t_i \quad (4)$$

$$t_{Ri} = \frac{1}{A \cdot \exp\left(\frac{E_{a_i}}{RT_i}\right)} \quad (5)$$

여기서  $\Delta t$ 는 순간적인 시간 interval을 의미하며,  $T_i$ 은 순간적인 온도를 말한다.  $\Delta t_i/t_{Ri}$ 는 변화하는 온도 경로 중 순간 온도 구간에서  $\Delta t_i$  동안에 일어난 potential development of the off-flavor to a trigger point로서, 그 총합이 1이 되면 비로서 이취가 검지됨을 의미한다. MS Excel을 이용하여 Fig. 3과 같이 각 온도 단계에 대한 potential development of the off-flavor to a trigger point를 계산하고 iteration하여 1에 도달했을 때의 시간을 최종 ODT로 산출하였다. 최종적으로 제안된 모델은 ODT의 예측치와 실험값을 비교하여 validate하였다.

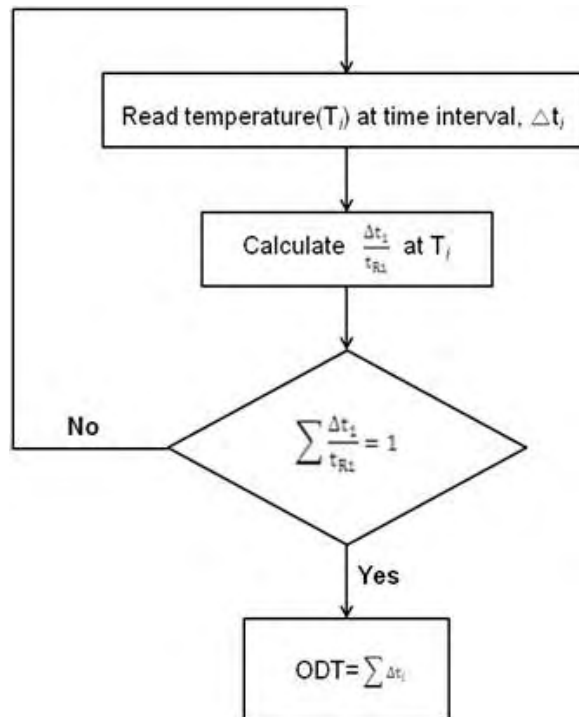


Fig. 3. The algorithm calculating the final off-flavor development

## 통계 처리

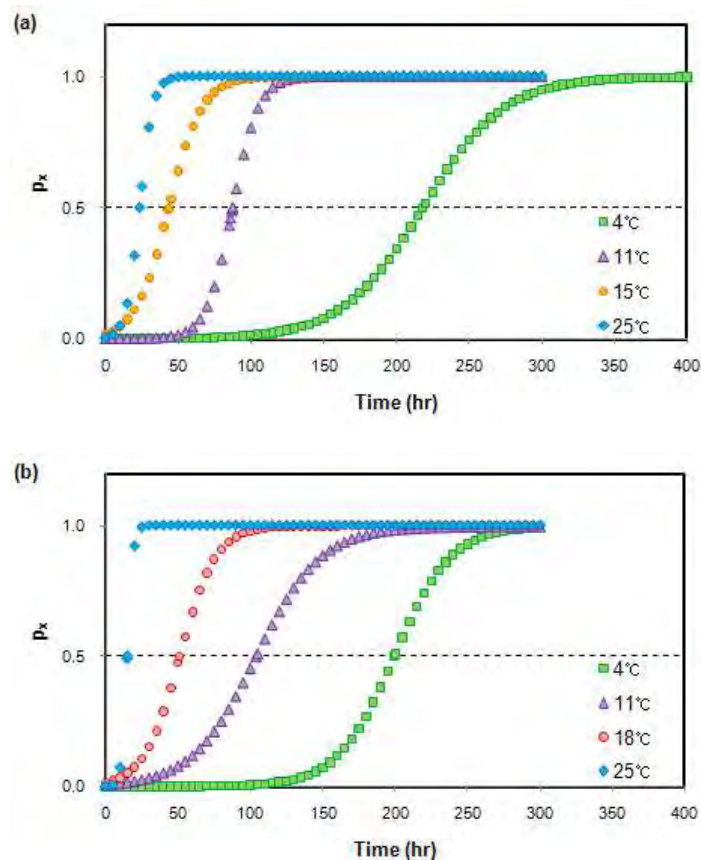
Kinetics의 회귀분석 및 최종 이취검지시간 (ODT) 연산은 MS Excel을 사용하였으며, 이취검지시간 (ODT)의 로지스틱 회귀분석은 SAS 9.1을 사용하였다.

## 다. 결과 및 고찰

쇠고기의 유통 또는 저장 조건에 따른 이취발생시간을 예측할 수 있는 온도의존성 모델을 다음과 같은 단계로 완성하였다. 먼저 등온상태에서 반응속도식 식 (1)과 온도의존성식 식 (2)를 회귀분석으로부터 구하였으며, 한우의 저장과 관련하여 일어날 수 있는 사례를 반영한 dynamic 온도 상태에서 이취검지시간의 예측치와 실험치를 비교하였다.

### 관능적 이취검지시간의 측정

쇠고기의 이취검지시간은 isothermal 조건과 non-isothermal 조건에서 측정되었다. Isothermal 조건에서의 이취검지시간은 온도에 따른 이취검지시간 모델 식 (1)을 이용하였으며, non-isothermal 조건에서의 이취검지시간은 식 (2)로부터 산출해낸 수학적 연산에서의 예측값과 실험값을 비교함으로써 식 (2)를 평가하였다 (Fig. 3).





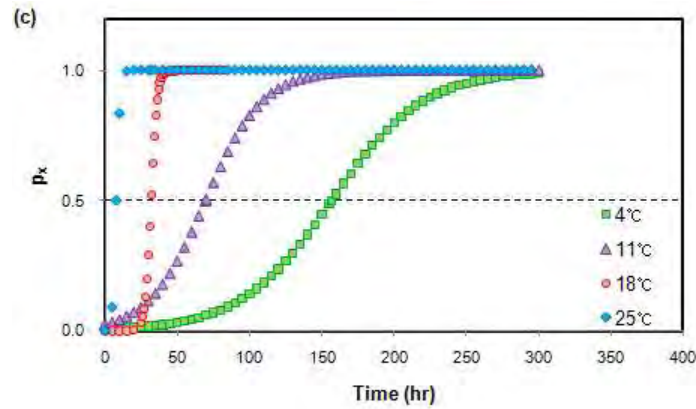


Fig. 4. Logistic regression of off-flavor development time (ODT) of the beef under isothermal conditions ((a) sirloin, (b) round, (c) shank)

Isothermal 조건에서 Fig. 4은 다양한 저장 온도에 대한 회귀분석 결과를 보여준다.  $P_x=0.5$ 인 지점을 이취검지시간으로 하였으며, 저장 시간이 증가함에 따라 이취검지시간은 감소함을 보였다 (Table 3). 부위별로 비교해 보았을 때, 채끝과 우둔에 비해 사태의 이취검지시간이 짧음을 나타내었다. Barmpalia-Davis et al. (2009)은 낮은 지방함량을 지닌 beef frankfurters는 높은 지방함량을 지닌 것보다 *L. monocytogenes*의 균수가  $8.0 \log \text{CFU/g}$ 에 도달하는 데 더 짧은 시간이 걸림을 보고하였다. 사태는 채끝과 우둔에 비해 적은 양의 지방을 함유하고 있기 때문에, 이는 사태의 이취검지시간이 더 짧게 나타나는 것에 대한 이유에 해당된다고 할 수 있다.

Table 3. Off-flavor development time (ODT) of the beef by logistic regression ( $p_x=0.5$ ) under isothermal conditions

Beef part	Off-flavor development time (OFD Time) (hr)			
	4°C	11°C	18°C	25°C
Sirloin	218.42	87.49	43.38	23.53
Round	199.56	103.99	51.19	15.10
Shank	156.72	69.51	31.84	7.94

Non-isothermal 조건에 대하여, Table 3은 채끝과 우둔이 저장 조건에 관계없이 사태에 비해 이취검지시간이 늦음을 보여준다. 이것은 isothermal 조건에서도 찾을 수 있는 경향이다.

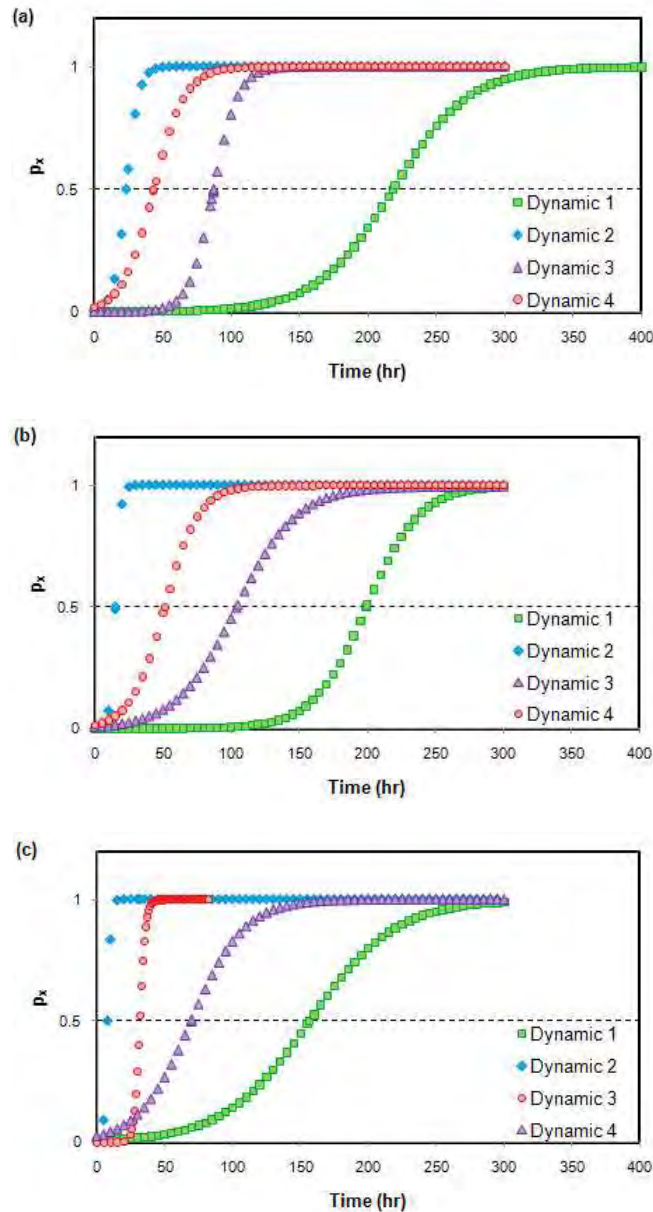


Fig. 5. Logistic regression of off-flavor development time (OFD time) of the beef under non-isothermal conditions ((a) sirloin, (b) round, (c) shank)

#### Isothermal 조건에서의 이취검지시간 모델링

Isothermal 조건과 non-isothermal 조건에서 이취검지시간을 구한 바 있다 [식 (2), Fig. 6]. 쇠고기의 세 부위 모두 온도의존성을 나타내는 Arrhenius relationship 식 (6)에 잘 부합하는 것을 알 수 있다.  $R^2$  값은 채끝의 경우 0.9596, 우둔과 사태의 경우 각각 0.9683, 0.9726을 나타내었다 (Table 4). 반면 Arrhenius relationship은 일반적인 용매와 용질의 화학 반응에 기초한다. 사태는 물을 많이 함유하고 있으며, 육류의 이취는 저장 중 오직 수용성 부분에서 미생물이 성장함으로써 발생한다 (Barmpalia-Davis et al., 2009). 두 사실을 고려할

때, 사태는 Arrhenius relationship에 매우 잘 부합한다고 할 수 있다. 온도 의존성을 나타내는 활성화에너지는 채끝은 73.54 kJ/mol, 우둔은 82.57kJ/mol, 그리고 사태는 95.07 kJ/mol을 나타냈다. 이 또한 수분이 적은 채끝, 우둔보다 수분이 많은 사태가 온도 증가에 의해 더 활성화된다고 할 수 있다.

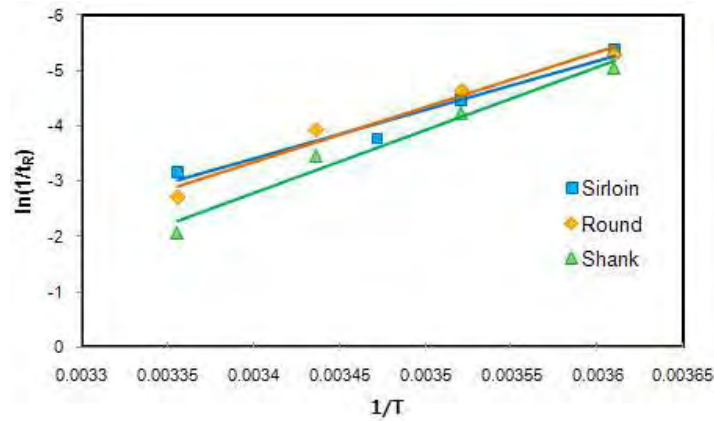


Fig. 6. Arrhenius plots for the temperature dependence of  $\ln(1/tR)$  for off-flavor development time (ODT) under isothermal conditions

Table 4. Parameters of Arrhenius relationship under non-isothermal conditions

Beef part	$k_0(h^{-1})$	Ea (kJ/mol)	$R^2$
Sirloin	$3.83 \times 10^{11}$	73.54	0.9596
Round	$1.63 \times 10^{13}$	82.57	0.9683
Shank	$4.75 \times 10^{15}$	95.07	0.9726

Non-isothermal 조건에서의 이취검지시간 예측

Non-isothermal 조건에서는, 새로운 모델을 평가하기 위해서 제안된 solution (Fig. 7)에서의 예상 이취검지시간과 실험에서 구한 이취검지시간을 비교하였다.

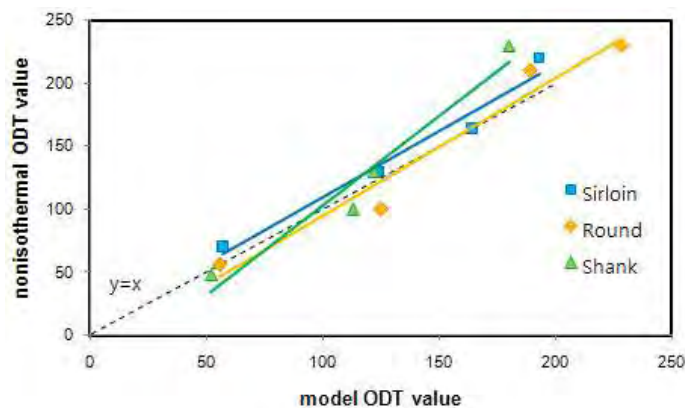


Fig. 7. Comparison between beef ODT model value of and nonisothermal ODT value

Table 5. Off-flavor development time (ODT) of the beef by logistic regression ( $px=0.5$ ) under non-isothermal conditions

Beef part	Off-flavor development time (ODT) (hr)							
	Dynamic 1		Dynamic 2		Dynamic 3		Dynamic 4	
	Model value	Non-isothermal value	Model value	Non-isothermal value	Model value	Non-isothermal value	Model value	Non-isothermal value
Sirloin	193	220	57	70	164	164	124	130
Rounded	228	230	56	56	189	210	125	100
Shank	180	230	52	48	113	100	122	130

전반적으로 예상 이취검지시간과 실험값 간에 약간의 차이가 존재하였다. 이는 식 (1)으로부터 수학적 연산으로 산출해낸 새로운 모델이 저장 조건에 따른 실제 이취검지시간을 설명할 수 있다는 것을 뜻하며, 따라서 이취검지시간을 예측하는 데 사용될 수 있다. 그러므로 이 새로운 모델은 단지 이취검지시간을 예상함으로써 쇠고기의 부패정도를 예상할 수 있는 효과적인 도구라고 할 수 있겠다.

## 2. 한우육의 품질 지표 분석

### 가. 요약

한우육의 품질 변수 분석의 전단계로서 관능적 분석법을 확립하고 분석하였다. 단, 비교실험으로 미생물의 변화와 함께 분석하였다. 즉, 쇠고기의 저장 중 발생하는 부패취를 특수 관능기법인 R-index를 적용하여 부패취 검지분석을 하고, *Pseudomonas*의 증식과 비교분석 하였다. 패널에게 사전훈련을 통하여 signal reference(37°C, 48 hours 동안 저장한 쇠고기)과 noise reference(-2°C, 저장 시간이 없는 신선한 쇠고기)를 구별이 가능하도록 하였다. Stimuli samples(저장 온도 및 시간 별 쇠고기)와 noise reference를 같이 제공하여 부패취 발생 여부의 확신도에 따라 4가지 구간(signal sure(S), signal unsure(S?), noise unsure(N?), noise sure(N))으로 평가하게 하도록 하였다. 상온인 25°C와 냉장 온도인 5°C의 두 가지 시료 모두 저장 시간이 증가함에 따라 R-index 값이 증가하였다. 25°C의 경우 저장 36시간 까지 급격한 변화를 보이다가 36시간 이후 완만한 변화를 보였으며, 5°C는 전구간 매우 완만하게 점차적으로 변화하였다. 패널 개인별 R-index가 유의수준  $\alpha=0.05$  및  $\alpha=0.01$ 에서의 경계점을

넘는 시점인 부패취 발생 검지시간을 구하였다. 부패취 발생 검지시간은  $\alpha=0.05$ 의 경우 25°C에서  $30.92\pm 3.47$ 시간, 5°C에서  $169.80\pm 11.27$ 시간,  $\alpha=0.01$ 의 경우는 25°C에서  $34.80\pm 4.01$ 시간, 5°C에서  $176.41\pm 9.89$ 시간으로 산출되었다. 부패취가 발생되었다고 검지된 저장 시간의 *Pseudomonas*의 수는 저장 온도 별 차이가 있었고, 부패하였다고 판단되는 6-7 log CFU/g에 근접한 수치였다. 이는 미생물이 쇠고기의 부패취 발생의 기여도는 있지만, 그 밖에 유통환경의 오염, 지방의 산패, 내인성 효소 등의 요인도 부패취 발생에 기여한다는 것을 시사한다.

## 나. 재료 및 방법

### 재료

본 연구에서는 경제적이며 비교적 지방함량이 풍부하여 소비자들이 선호하는 채끝을 재료로 사용하였다. 실험에 사용한 쇠고기의 이력 사항은 다음과 같았다. 강원도 횡성군에 있는 축사에서 2년간 사육된 한우를 도살장에서 도축하고 위생적으로 소포장한 뒤 -2°C ~ 5°C로 냉장보관된 1등급육을 사용하였다. 습득한 시료를 후드믹서(MCH6001SI, DongYang Magic Co., Korea)로 잘게 마쇄하여 각각 10 g씩 정량하고, 50 mL 팔콘튜브에 넣어 준비하였다. 각 시료들은 냉장온도인 5°C와 상온인 25°C에 보관하였다.

### *Pseudomonas* 측정

AOAC(1998)에 기재되어 있는 방법을 응용하여 실험 하였다. 각각의 시료 5 g을 멸균된 희석액 bufferfield's phosphate buffer(IDF phosphate buffer 0.0425 g/L of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  adjusted to pH 7.2)를 20 mL에 넣어 1분간 균일하게 마쇄한 뒤 다시 buffer 25 mL을 첨가하였다. 0.9% NaCl을 사용하여 검액을 알맞은 희석배수로 만들었다. 멸균해 놓은 배지에 20 mL CFC supplement를 첨가한 후 균했다. 적정량의 검액을 배지에 도말하고, 30°C에서 48시간 배양한 뒤 균락수를 계수하였다. 미생물 실험은 3회 반복 실험을 하고, 미생물의 수는 시료 g당 colony forming unit(CFU)로 나타내었다.

### 패널선정

동국대학교 식품공학과 대학원생 16명(남성 8명, 여성 8명)을 패널로 선정하였다. 패널들에게 쇠고기 본연의 냄새와 부패취를 익숙하게 하기 위하여 signal reference와 noise reference로 삼점검사법을 통하여 사전 훈련을 하였다(Larmond, 1982). signal reference는 37°C에서 3일간 보관되어 부패취가 발생한 부패육이고, noise reference는 최저 냉장 온도인 -2°C에서 보관된 신선육을 의미한다(Robinson et al., 2004).

### R-index 관능검사

각 시료는 지름 15 cm의 접시에 10 g씩 준비하여, 무작위 세자리 숫자로 표기하였다. 각 패널들은 쇠고기의 부패취를 5초간 맡고, 3분간 신선한 공기를 들이마셔 전 시료의 영향을 최소화하였다. 평가된 결과는 준비된 평가표에 기재하였다. 평가표에는 시료의 확신도에 따라 signal sure(S): "실험시료가 signal과 동일하며 확신한다.", signal unsure(S?): "실험시료가 signal과 동일하지만 확신하지는 못한다.", noise unsure(N?): "실험시료가 noise와 동일하지만 확신하지는 못한다.", noise sure(N): "실험시료가 noise와 동일하며 확신한다." 4가지의 단계로 평가하였다. 실험 중 패널들이 noise reference를 정확히 인지하기 위하여 원하면 수시로 제공하였으며, 실험은 시료별 총 5회 반복하였다(Robinson et al., 2004; Park & Lee, 2008).

### R-index 산출

관능검사를 통하여 측정된 R-index값은 O'mahony(1992)에 의하여 보고된 식(11)에 의하여 수치로 환산하였다. Bi & O'mahony(1995)에 의해 보고된 통계표를 이용하여 부패취 발생의 검지를 구분해 주는 R-index 값의 경계점을 산출하였다. 그 유의적 수준은 양측검점(2 tails)의  $\alpha=0.05$  또는  $0.01$ 을 적용하였다. 통계표의 critical value는 R-index가 검지되지 않은 값인 50%로부터 얼마나 많이 벗어나는 지를 나타내는 값이기 때문에 부패취 발생 경계점의 R-index 값은 통계표를 읽은 값에 50%를 더한 값으로 평가하였다 (Bi & O'mahony, 1995; Park & Lee, 2008).

	Signal sure(S)	Signal unsure(S?)	Noise unsure(N?)	Noise sure(N)	
Signal	a	b	c	d	Total =a+b+c+d
Noise	e	f	g	h	Total =e+f+g+h

$$R = \frac{a(f+g+h)+b(g+h)+c(h)+\frac{1}{2}(ae+bf+cg+dh)}{(a+b+c+d)(e+f+g+h)} \quad (6)$$

### 부패취 발생 검지시간(threshold) 산출

부패취 발생 검지시간은 개인별 산출된 검사값을 평균하여 사용하였다(Robinson et al., 2004). 실험은 5회 반복하였으므로 n=5를 통계표에 대입하여 경계점을 구하였다. 경계점을

넘는 R-index를 해당 온도 저장 시 부패취 발생시간으로 정하였다. 개인별 구해진 부패취 발생시간을 구하여, 15명의 평균값을 구하였다.

#### 통계분석

R-index 의 평균, 표준편차 및 회기 분석은 MS Office의 Excel을 이용하였으며, R-index 값의 다중비교(multiple comparison)는 SPSS 통계 프로그램을 사용하였다.

#### 다. 결과 및 고찰

##### 저장 온도에 따른 *Pseudomonas*의 증식

저장 중 쇠고기의 *Pseudomonas* 증식의 변화를 측정한 결과는 Table 6과 같다. 두 시료 모두 저장 기간이 증가하고 온도가 높을수록 균수가 빠르게 증가하는 양상을 보였다. 일반적으로 식육은 미생물의 수가 6-7 log CFU/g에 도달하면 부패가 되고, 9 log CFU/g일 때 성장이 멈춘다고 보고하였다(Shin et al., 2006). 25°C에서는 저장 60시간 일 때, 5°C에서는 저장 168시간 일 때 7 log CFU/g을 넘어 부패가 됨을 나타내었다. 또한 25°C 경우에는 저장 84시간 일 때 9 log CFU/g에 도달하여 기존의 연구 결과와 유사함을 보였다.

Table 6. Growth of *Pseudomonas spp.* in 25°C and 5°C during storage (log CFU/g)

Time(h)	<i>Pseudomonas spp.</i>	
	5°C	25°C
0	2.72	2.18
12	NM	4.26±2.05
18	NM	5.21±2.19
24	2.97±1.06	5.86±2.46
36	NM	5.94±1.06
48	3.44±2.04	6.92±4.26
60	NM	7.14±1.56
72	3.88	8.23±3.23
84	NM	9.04±1.33
96	5.43±2.83	
120	6.07	
144	6.8±1.77	
168	7.7±1.48	

##### 쇠고기 부패취에 관한 패널의 R-index

패널 16명을 signal reference와 noise reference를 일주일 동안 매일 30분 동안 10회씩 맡게 하여 친숙하게 하는 사전 훈련을 하고, 삼점검사를 실시하였다. 삼점검사의 시료는

A(signal reference), B(noise reference)에 대하여 세 개의 시료를 제시하였으며, 두 시료는 같고 한 시료는 다르게 하여 6가지 배치로 5회 반복 하였다(Kim & Koo, 2003). 그 결과 15명은 정답률 60%이상을 통과하였으나, 1명은 정답률 60%를 통과하지 못하였다. 통과하지 못한 식별능력이 부족한 1명은 다시 일주일간의 사전 훈련을 반복하여 삼점검사를 실시한 결과 87%로 통과하였다. 사전검사에 통과된 16명중 15명은 관능검사를 실시하였고, 1명은 예비 패널로 하였다. 시료별 R-index 값은 O'mahony(1992)에 의해 보고된 공식에 의해서 수치로 환산하여 평가하였고, 저장 시간에 따른 R-index의 평균값과 분산분석의 결과는 Table 7와 같다. 저장 온도별 R-index 값을 보면 25°C 일 때 월등히 높은 수치를 나타내었다. 예를 들어 저장 36시간이 되었을 때 25°C에서는 R-index값이 90을 넘어 부패취를 발생했음을 나타내었고, 5°C에서는 R-index값이 50정도를 기록하여 아직은 noise reference에 가까움을 알아 낼 수 있었다. 이는 높은 온도에서 부패취 발생이 더 빨리 일어남을 보여준다. 그리고 저장 온도에 대하여 시간이 지날수록 R-index 증가는 signal reference로 근접하였음을 의미함을 알 수 있다(Argaiz et al., 2005).

Table 7. Means of R-index for the Storage times 25°C and 5°C

Temperature	Time (h) vs. R-index (%)							
	Time	12	18	24	36	48	60	
25°C	R-index	54.33	67.30	78.23	90.67	94.66	98.28	
		± 3.16	± 4.82 <sup>a</sup>	± 2.62 <sup>b</sup>	± 2.18 <sup>c</sup>	± 1.89 <sup>d</sup>	± 1.50 <sup>e</sup>	
5°C	Time	36	72	108	144	168	180	192
	R-index	50.60	58.09	71.20	76.67	82.90	93.32	97.62
		± 2.19	± 3.28	± 2.28 <sup>a</sup>	± 4.14 <sup>b</sup>	± 1.41	± 1.67 <sup>cd</sup>	± 2.00 <sup>e</sup>

<sup>a-e</sup> Means±SE with different superscripts in the same rows are significantly different (p<0.05, n=15).

#### R-index에 의한 부패취 발생 검지 시간

부패취 발생 검지 시간 측정은 부패취 발생의 검지를 구분해 주는 R-index 값의 경계점은 Bi & O'mahony(1995)에 의해 보고된 통계표를 사용하였다. 부패취 발생의 그 유의적 수준은 양측검점(2 tails)의 α=0.05에서 35%, 양측검점(2 tails)의 α=0.01에서 39.49%였으며, 각각 50%(chance value)를 더하여 85%와 89.49%를 부패취 발생 경계점의 R-index로 삼았다. 패



널 개인의 온도별 부패취 발생 시간을 구한 R-index는 Fig. 8와 같고, 이를 전체 평균하여 통계 처리한 결과는 Table 8와 같다. 시간별 R-index 평균값과 같이 모든 온도에서 저장시간이 증가함에 따라 그 값은 증가하였다. 25°C에서의 시간에 따른 R-index값의 기울기는 12-36시간일 때 급격하게 증가하다가 약 36시간 이후부터 완만해 지는 경향을 보였다. 약 30.92시간에서  $\alpha=0.05$  유의수준의 경계점을 넘었고, 약 34.80시간에서  $\alpha=0.01$  유의수준의 경계점을 넘었다. 부패취 발생의 경계시간을 넘은 이후에 R-index값은 매우 서서히 증가 하였다. 5°C에서의 시간에 따른 R-index값의 기울기는 대체적으로 완만이 증가하는 경향을 보였다. 약 169.80시간에서  $\alpha=0.05$  유의수준의 경계점을 넘었고, 약 176.41시간  $\alpha=0.01$  유의수준의 경계점을 넘었다. 두 가지의 저장 온도 모두 부패취 발생의 경계점을 넘은 이후에 R-index값은 매우 서서히 증가 하였다. 저장 온도별  $\alpha=0.05$ 와  $\alpha=0.01$  유의수준의 경계점을 넘기 시간을 비교해보면, 25°C에서는 3.88시간의 차이를 보였고, 5°C에서는 약 7.61시간의 차이를 나타내었다. 이는 5°C 일 때 R-index값의 기울기가 완만하였기 때문이다. 본 연구에서는 부패취 인식의 개인 간 차이를 고려하여 완전 부패하였다고 판단되는 37°C에서 3일간 보관된 쇠고기를 사용하였다. 부패취 발생 검지 시점은 signal reference 선정에 의하여 유동성을 보일 수 있다. 즉, 보다 짧은 시간이나 낮은 온도에서 보관된 시료를 signal reference로 택한다면 부패취 검지시간은 더 앞당겨 질 수 있다.

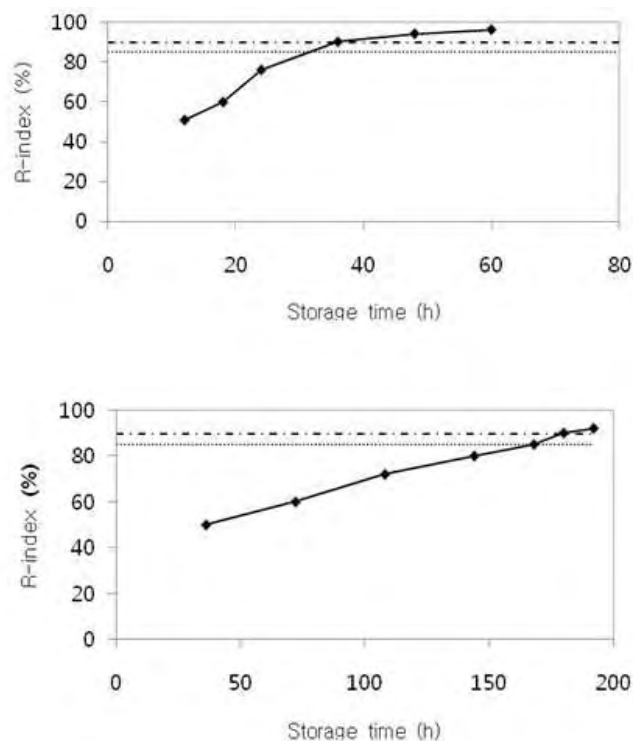


Fig. 8. One panelist's R-index measure for storage times at 25°C (top), 5°C (bottom) and R-index values of threshold at  $\alpha=0.05$  (.....) and 0.01 (-----)

Table 8. Means of spoilage odor development time at R-index values of threshold at  $\alpha = 0.05$  and  $0.01$

Significance level	Spoilage odor development time (h)	
	25°C	5°C
$\alpha=0.05$	30.92±3.47 <sup>a</sup>	169.80±11.27 <sup>b</sup>
$\alpha=0.01$	34.80±4.01 <sup>a</sup>	176.41.08±9.89 <sup>b</sup>

<sup>a-b</sup> Means±SE with different superscripts in the same rows are significantly different ( $p < 0.05$ ,  $n = 15$ ).

#### 쇠고기 부패취 발생과 *Pseudomonas*의 증식의 비교

Table 6의 미생물 측정값을 회귀분석하여 저장 온도별  $\alpha = 0.05$ 와  $\alpha = 0.01$  유의수준의 부패취 발생 경계 시간을 대입하여 보았다. 저장 온도 25°C에서 유의적 수준이  $\alpha = 0.05$ 일 때 약 30.92시간이 부패취 발생 경계시점이므로 그때의 *Pseudomonas*의 수치는 약 5 log CFU/g 이고, 유의적 수준이  $\alpha = 0.01$ 일 때 약 34.80시간 부패취 발생 경계시점이므로 그때의 *Pseudomonas*의 수치는 역시 약 5 log CFU/g을 나타내었다. 저장 온도 5°C에서 유의적 수준이  $\alpha = 0.05$ 일 때 약 168.80시간 부패취 발생 경계시점이므로 그때의 *Pseudomonas*의 수치는 약 7 log CFU/g 이고, 유의적 수준이  $\alpha = 0.01$ 일 때 약 176.41시간이 부패취 발생 경계시점이므로 그때의 *Pseudomonas*의 수치는 7 log CFU/g을 넘는 것으로 예상되어 부패가 되었음을 알 수 있었다. 따라서 저장온도에 따른 부패취 발생과 *Pseudomonas*의 수치는 약간의 차이를 보였다. 또한 일반적으로 부패가 발생되었다고 나타내는 미생물의 수는 6-7 log CFU/g 인데 반하여 25°C의 경우 부패취 발생의 시점은 그보다 이전이었고, 5°C의 경우 부패발생의 유사 시점에서 부패취를 감지 할 수 있었다. 이는 *Pseudomonas*가 저온균이므로 온도 별 활성이 다름을 보여주며, 쇠고기의 부패취 발생에 원인이 될 수는 있지만 그 밖에 Enterobacteriaceae, Brochothrix thermosphacta, lactic acid bacteria 등의 다른 미생물의 증식, 유통환경의 오염, 지방의 산패, 내인성 효소 등의 원인도 기인함을 나타낸다. 단, signal reference 선정에 의하여 부패취 검지시간은 유동성을 보이므로 추후에 합리적인 signal reference 선택 방법을 적용하여 보다 미세한 변화에도 부패취를 검지할 수 있는 연구가 이루어져야 한다.

## 라. 요약

전 단계에서 확립된 쇠고기의 관능적 성질과 여러 품질지표들을 비교분석하였다. 즉, 쇠고기의 저장 중 이취발생을 대변할 수 있는 품질인자를 탐색하고자 온도 의존성의 관점에서 상호관계를 분석하였다. 특수관능기법인 R-index에 의한 이취검지시간을 탐지하였고, 이화학적, 생물학적 품질인자를 측정하였다. 먼저, 이취검지시간의 온도의존성의 관계식을 개발하여, 이에 따른 이취발생 indicator의 선발 요건을 유도하였다. 이화학적 분석은 VBN, pH, 육색(CIE L\*, a\*, b\*), Warner-Bratzler shear force(WBSF), 그리고 생물학적 분석은 *Pseudomonas*, Lactic acid bacteria(LAB)를 대상으로 하였다. 품질인자의 온도의존성은 Arrhenius 상수인 활성화에너지를 사용하여 분석하였다. 그 결과 VBN, pH, a\*값, LAB, *Pseudomonas*, WBSF, L\*값, b\*값의 순으로 온도의존성이 유사하게 나타나, 저장 중 쇠고기의 이취발생 indicator는 VBN인 것으로 탐색되었다.

## 마. 재료 및 방법

### 재료

본 연구에서는 저렴하면서도 등심과 비슷한 식감을 주어 소비자들이 선호하는 채끝을 시료로 사용하였다. 시료로 사용된 쇠고기의 이력은 강원도 횡성군의 축사에서 2년간 사육되고 도축되어  $-2^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 에서 20일 정도 보관된 1등급육을 사용하였다.

### 저장 실험

습득한 시료는 분석 용도에 맞게 정량하여, 50 mL 팔콘튜브에 넣어 일반 랩포장과 유사한 조건으로 준비하였다. 각 시료들은 5, 15,  $25^{\circ}\text{C}$ 로 설정된 incubator(SH-75B, Biofree Co., Korea)에 보관하여 관능검사, 생물학적 분석, 이화학적 분석에 이용하였다.

### 관능 검사

#### 패널 선정

패널은 동국대학교 식품공학과 대학원생 15명을 선정하였다. 패널들에게  $30^{\circ}\text{C}$ 에서 48시간 보관되어 이취가 발생한 쇠고기인 signal reference와 냉장 온도인  $-2^{\circ}\text{C}$ 에서 보관되어 신선한 쇠고기인 noise reference를 일주일간 매일 30분씩 제공하여, 쇠고기 풍미에 적응하는 사전훈련을 실시하였다. 사전훈련 후 삼전검사를 실시하여 패널의 구별 능력을 시험하였다(Robinson et al., 2004; Park and Lee, 2008).

## R-index 관능검사

지름 15 cm의 하얀 접시에 시료를 10 g씩 준비하고, 무작위 세자리 숫자로 표기하였다. 패널은 쇠고기의 이취를 5초간 맡고 다음 시료에 미치는 영향을 줄이기 위하여 3분간 신선한 공기를 들이마셨다. 평가 결과는 제공된 평가표에 기재하였다. 제공된 평가표에는 시료의 확신 정도에 따라 "실험시료가 signal과 동일하며 확신한다." signal sure(S), "실험시료가 signal과 동일하지만 확신할 수 없다." signal unsure(S?), "실험시료가 noise와 동일하지만 확신할 수 없다." noise unsure(N?), "실험시료가 noise와 동일하며 확신한다." noise sure(N)의 4가지 카테고리로 평가하였다. 관능검사 중에도 패널들이 noise reference의 확신도가 떨어져 다시 인지하기를 원하면 제공하였다. 실험은 시료 별 총 5회 반복하여 측정하였다(Robinson et al., 2004; Park and Lee, 2008).

## R-index 및 저장 중 이취 발생 검지시간(threshold) 산출

측정된 R-index값은 O'mahony(1992)에서 보고된 식(7)로 계산하여 수치로 변환하였다. 이취검지를 구분하는 경계점의 R-index 값은 Bi와 O'mahony(1995)에 의해 정리된 통계표를 이용하여 산출하였다. 유의 수준은  $\alpha=0.05$  또는  $\alpha=0.01$ 의 양측검점(2 tails)을 적용하였다. 이취검지를 구분하는 경계점인 R-index 값 통계표의 값의 50%를 더하여 평가된다. 그 이유는 통계표의 critical value는 이취가 검지되지 않은 값인 50%로 부터 얼마나 떨어 졌는지를 표현한 값이기 때문이다(Bi and O'mahony, 1995; Park and Lee, 2008).

	Signal sure(S)	Signal unsure(S?)	Noise unsure(N?)	Noise sure(N)	
Signal	a	b	c	d	Total =a+b+c+d
Noise	e	f	g	h	Total =e+f+g+h

$$R = \frac{a(f+g+h)+b(g+h)+c(h)+\frac{1}{2}(ae+bf+cg+dh)}{(a+b+c+d)(e+f+g+h)} \quad (7)$$

이취검지시간은 패널 각각의 산출된 값을 평균하였다(Robinson et al., 2004). 실험 반복 횟수는 5회이므로 통계표에 n=5를 대입하여 경계점을 정하였다. 경계점 일 때의 R-index를 해당

저장 온도의 이취 발생시간으로 정하였다(Park and Lee, 2008).

#### 생물학적 분석

##### *Pseudomonas* 측정

각각의 시료 5 g을 멸균된 희석액 bufferfield's phosphate buffer(IDF phosphate buffer 0.0425 g/L of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  adjusted to pH 7.2)를 20 mL에 넣어 1분간 균일하게 마쇄한 뒤 다시 buffer 25 mL을 첨가하였다. 0.9% NaCl을 사용하여 검액을 알맞은 희석배수로 만들었다. 멸균해 놓은 배지에 20 mL CFC supplement를 첨가한 후 균했다. 적정량의 검액을 배지에 도말하고, 30°C에서 48시간 배양한 뒤 균락수를 계수하였다.

##### Lactic acid bacteria(LAB) 측정

LAB의 측정도 마찬가지로 각각의 시료 5 g을 멸균된 희석액 bufferfield's phosphate buffer(IDF phosphate buffer 0.0425 g/L of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  adjusted to pH 7.2)를 20 mL에 넣어 1분간 균일하게 마쇄한 뒤 다시 buffer 25 mL을 첨가하였다. 0.9% NaCl을 사용하여 검액을 알맞은 희석배수로 만들었다. 미리 멸균한 MRS 배지와 적정량의 검액을 petri dish에 부어 균한 다음 37°C에서 혐기적 조건으로 48시간 배양하였다. 미생물 실험은 3회 반복 실험을 하고, 시료 g당 colony forming unit(CFU)로 나타내었다.

#### 이화학적 분석

##### Volatile basic nitrogen(VBN) 측정

휘발성 염기태 질소를 Conway법을 이용하여 시료 5g에 증류수 25mL을 넣고 잘 섞어 30분간 침출 후 여과하여, 확산기 덮개의 갈아 맞추는 부분에는 기밀제를 고루 발라주었다. 여과액에 5% 황산을 사용하여 약산성으로 중화시킨 후 확산기 외실 아래쪽에 1 mL을 넣었다. 확산기 내실에 0.01N 황산을 1 mL가한 뒤, 확산기 외실 윗쪽에 탄산칼륨 포화용액 1 mL을 넣고 덮개를 덮어 외실의 용액을 섞어 주었다. 이때 외실과 내실의 용액이 섞이지 않게 주의하여야 한다. 25°C에서 60분 정치 후 황산용액에 Brunswik 시약을 한 방울 떨어뜨린 후, 0.01N 수산화나트륨 용액으로 적정하여, 아래의 식(8)으로 환산하였다.

$$\text{VBN(mg/\%)} = 0.14 \times \frac{(b-a) \times f}{w} \times 100 \times d \quad (8)$$

여기서 a는 본 실험에서의 적정치(mL), b는 공 실험의 적정치(mL), d는 희석배수, W는 시료

의 양(g), f 는 0.01N NaOH의 역가를 의미한다(KFDA, 2002).

#### pH 측정

pH meter(Seven Multi, Mettler Toledo. Co., Ltd., USA)를 사용하여 시료 내부의 pH를 측정하였다.

#### 육색 측정

Chroma meter (Model CR-300, Minolta Co., Japan)를 사용하여 CIE system의 L\*, a\*, b\*값을 산출하였다.

#### Warner-Bratzler shear force (WBSF) 측정

WBSF 측정은 Combes 등(2003)의 방법에 의하여 시료를 근섬유 방향으로 1×1×2 cm(가로×세로×길이) 잘라서 측정하였다. Texture Analyzer(TA-XT2, Stable Micro Systems, UK)에 Warner-Bratzler blade를 장착하여 측정하였다. 기기 조건은 pre-test speed 2.0 mm/s, test speed 2.0 mm/s, post-test speed 5.0 mm/s로 실시하였다.

#### 저장 중 품질변화 kinetic 및 온도의존성 분석

##### 관능적 R-index에 의한 이취검지시점

관능적 이취검지시점의 온도 의존성으로 비교 분석하기 위하여 이취검지시점인  $t_R$ 의 역수를 취하여 이취생성 반응속도의 개념으로 간주하여 Arrhenius-like 식을 가정하여 적용하였다.

$$\frac{1}{t_R} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,A}}{R \cdot T}\right) \quad (9)$$

여기서  $t_R$ 은 이취검지시간(h), A는 pre-exponential factor (1/h),  $E_{a,A}$  는 활성화에너지 (kJ/mol), R은 이상기체상수( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ/K, mol), T는 절대온도(K)를 의미한다. 식(9)의 양변에 로그를 취하여 식(10)를 유도하였으며 Arrhenius 상수값을 회귀분석하여 산출하는데 사용하였다.

$$\ln\left(\frac{1}{t_R}\right) = \ln A + \left(\frac{-E_{a,A}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (10)$$

생물학적, 이화학적 품질인자

저장 온도 별 실험 결과인 생물학적, 이화학적 품질인자의 반응속도상수를 구하는 식은 아래와 같다. 품질인자의 변화 kinetics는 0차 혹은 1차로 간주하였으며, 0차 반응일 경우 식(11), 1차 반응일 경우 식(12)을 이용하였다.

$$y = k \cdot t + y_0 \quad (11)$$

$$y = y_0 \cdot \exp(k \cdot t) \quad (12)$$

여기서 k는 반응속도상수(1/h), t는 경과 시간(h), y는 측정값, y<sub>0</sub>는 초기값을 의미한다. 1차 반응일 경우의 식(12)은 exponential 함수이므로 양변에 자연로그를 취하면 식(11) 형태의 1차 함수식이 된다. 다시 말하여 선형 함수식으로 변형되며 식(13)과 같다.

$$\ln y = \ln y_0 + k \cdot t \quad (13)$$

품질인자가 0차 반응인지 1차 반응인지 여부에 따라 식(11) 또는 식(13)을 사용하였다. 각 품질인자의 반응속도상수는 온도의존성을 나타내는 Arrhenius 식 (14)로 표현된다.

$$k = B \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,B}}{R \cdot T}\right) \quad (14)$$

여기서 k는 반응속도상수(1/h)이고 B는 식(9)의 A와 같이 pre-exponential factor를 의미한다. 식(14)의 양변에 로그를 취하여 식(15)을 유도하였으며 Arrhenius 상수값을 회귀분석하여 산출하는데 사용하였다.

$$\ln k = \ln B + \left(\frac{-E_{a,B}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (15)$$

이취발생 indicator의 선발요건 알고리즘

저장 중 온도 조건과 무관하게 이취가 발생하는 시점에서는 항상 일정한 값을 보이는 품질 인자를 탐색하기 위하여 다음과 같은 알고리즘을 개발하였다. 이취검지시점  $t_R$ 까지의 품질인자의 변화는 0차 반응의 식(11) 또는 1차 반응의 식(13)에 식(9)를 대입하여 다음과 같이 계산된다.

$$y - y_0 = k \cdot t_R - \frac{B \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,B}}{R \cdot T}\right)}{A \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,A}}{R \cdot T}\right)} \quad (16)$$

$$\ln y - \ln y_0 = k \cdot t_R - \frac{B \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,B}}{R \cdot T}\right)}{A \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,A}}{R \cdot T}\right)} \quad (17)$$

식(16)과 식(17)로 부터 이취검지시간의 활성화에너지  $E_{a,A}$ 와 생물학적 또는 이화학적 품질인자의 활성화에너지  $E_{a,B}$ 가 서로 같으면 품질변화는  $B/A$  (일정한 상수값)로 계산되어 이취검지시점에서는 온도와 상관없이 항상 일정한 값을 보임을 알 수 있다. 결과적으로 이취발생을 대변할 수 있는 최적의 품질인자는 이취검지시간의 온도의존성과 동일해야 한다는 법칙을 개발하였으며, 이에 따라 가장 적합한 품질인자를 선별하였다.

통계분석

패널 각각의 R-index 값의 15인에 대한 평균 및 표준편차를 산출하였고,  $\alpha=0.01$ 과 0.05 수준에서의 R-index 값들의 비교는 t-test을 통하여 그 유의성을 검정하였다. Kinetic model 상수와 Arrhenius 상수는 회귀분석하여 산출하였다. 통계 프로그램으로 MS Excel과 SPSS를 사용하였다.

바. 결과 및 고찰

쇠고기 이취에 관한 패널의 R-index

패널의 시료에 대한 친숙도를 향상을 위하여 실시된 사전 훈련과 삼점검사는 A(signal reference), B(noise reference)로 세 개의 시료로 진행하였다. 총 6가지 배치 방법으로 5회



실시 하였다(Kim and Koo, 2003). 그 결과 패널 모두 정답률 60%이상을 통과하여 추가 사전 훈련 없이 바로 관능검사를 실시하였다. R-index값은 O'mahony(1992)에 의해 정리된 식(7)를 이용하여 수치로 환산하였고, 쇠고기 저장 온도 별 시간에 대한 R-index 의 평균값은 Table 9로 나타내었다. 저장 온도가 높은 25°C에서 가장 빨리 R-index 최고치에 도달하였다. 25°C에서는 24시간, 15°C에서는 72시간, 5°C에서는 168시간에서 가장 높은 R-index 값을 기록하여, 저장 시간이 길어질수록 signal reference 로 변화함을 알 수 있었다(Argaiz et al., 2005).

Table 9. R-index vs. storage time for beef stored in an airtight container at 25°C, 15°C and 5°C

Temperature	Time (h) vs. R-index (%)									
	Time	12	18	24	36					
25°C	R-inde	63.33	99.85	100.0	100.0					
	x	± 5.81 <sup>1)</sup>	± 0.25	± 0.31	± 0.12					
15°C	R-inde	51.00	52.22	56.67	61.48	95.85	99.04	100.0		
	x	± 0.56	± 3.85	± 3.58	± 6.35	± 2.68	± 1.00	± 0.12		
5°C	R-inde	51.00	53.33	56.67	60.37	63.33	67.77	71.84	95.56	100.5
	x	± 0.97	± 4.7	± 3.85	± 4.64	± 4.05	± 5.60	± 5.09	± 3.08	± 2.01

<sup>1)</sup> Mean±standard deviation (n=15).

#### R-index에 의한 이취검지시간

이취검지시간은 Bi 와 O'mahony(1995)에 의해 보고된 통계표를 사용하여 경계점의 R-index를 정하였다. 통계표에 의한 유의적 수준은  $\alpha=0.05$ 에서 35%,  $\alpha=0.01$ 에서 39.49%였으며, 각 50%(chance value)를 더하여 85%와 89.49%를 이취 발생 R-index 경계점으로 정하였다. 패널 개인의 온도 별 이취검지시간을 구하고, 전체 평균한 결과는 Table 10와 같다. 25°C에서는  $\alpha=0.05$  유의수준의 경계점을 약 15.44시간에  $\alpha=0.01$  유의수준의 경계점을 약 16.21시간에 넘어 이취가 검지되었고, 15°C에서는  $\alpha=0.05$  유의수준의 경계점을 약 56.11시간에  $\alpha=0.01$  유의수준의 경계점을 약 57.67시간에 넘어 이취가 검지되었으며, 5°C에서는  $\alpha=0.05$  유의수준의 경계점을 약 151.43시간에  $\alpha=0.01$  유의수준의 경계점을 약 153.50시간에 넘어 이취가 검지되었다. 이취검지시간을 넘은 후에는 R-index 값이 서서히 증가 하였다. 저

장 온도 별  $\alpha=0.05$ 와  $\alpha=0.01$  유의수준의 경계점 시간을 비교하면 5°C에서 보관된 것이 약 2.07시간으로 가장 큰 차이를 나타내었다. 이는 5°C 일 때 이취의 변화 양상이 비교적 서서히 일어났음을 의미한다. 온도의존성 비교 분석은 보다 더 명확하다고 판단되는  $\alpha=0.01$  유의수준의 이취검지시간을 이용하였다.

Table 10. Off-flavor development time for beef stored in an airtight container at R-index values of threshold at  $\alpha=0.05$  and 0.01

Significance level	Off-flavor development time (h)		
	25°C	15°C	5°C
$\alpha=0.05$	15.44±0.72 <sup>1)</sup> a	56.11±1.41 <sup>b</sup>	151.43±0.28 <sup>c</sup>
$\alpha=0.01$	16.21±0.51 <sup>a</sup>	57.67±1.20 <sup>b</sup>	153.50±0.76 <sup>c</sup>

<sup>1)</sup>Mean±standard deviation (n=15).

<sup>a-c</sup> Means with different superscripts in the same rows are significantly different ( $p<0.05$ , n=15).

#### 저장 중 생물학적 품질변화

온도 별 저장 중 쇠고기의 *Pseudomonas*, LAB 증식을 측정하는 것은 Fig. 9. (a), (b)와 같다. 저장온도가 다른 세가지 시료를 살펴볼 때 저장 기간이 증가와 저장온도가 높으면 균이 빠른 속도로 증가하였다. 쇠고기 미생물의 수가 6~7 log CFU/g에 도달하면 부패가 되고, 9 log CFU/g일 때 성장이 멈춘다고 보고하였다(Shin et al., 2006). *Pseudomonas*의 경우 25°C에서는 저장 24시간, 15°C에서는 저장 48시간, 5°C에서는 132시간 일 때 6 log CFU/g에 도달하여 부패가 시작되었음을 알 수 있었다. 그 후에도 저장 온도 별 *Pseudomonas*의 수는 9~10 log CFU/g까지 증가하는 양상을 보였다. LAB는 Nattress와 Jeremiah(2003)의 연구 결과 균락수가 5 log CFU/g에 도달하였을 때 이취의 허용도가 급격히 감소한다고 보고된 바 있다. 측정된 LAB의 균락수는 초기값인 2 log CFU/g에서 서서히 증가하여, 이취검지시점에서 15, 25°C에서는 동일하게 5 log CFU/g로 증가하였지만, 5°C에서는 4 log CFU/g이어서 온도의존성이 조금 높게 나타날 것으로 보여진다. 이로 미루어 보아 저온을 제외하면 LAB의 증식이 이취 발생에 깊은 연관성이 있다고 예상된다.

#### 저장 중 이화학적 품질변화

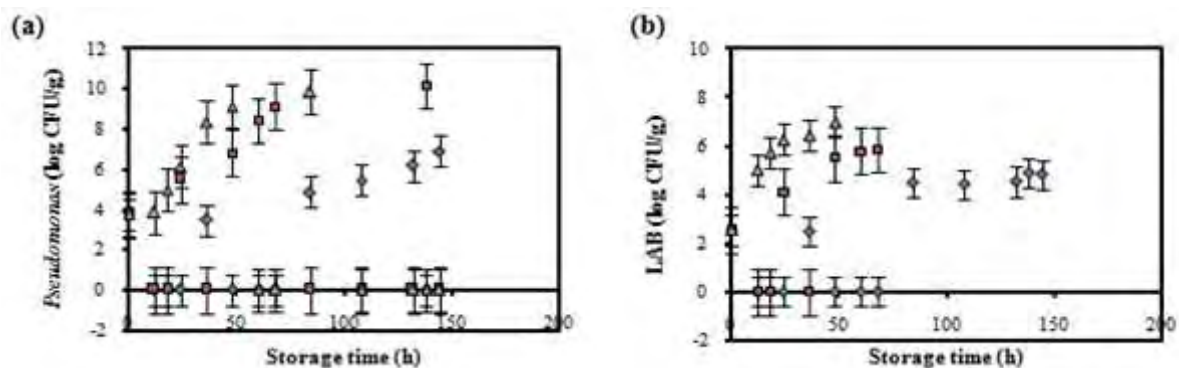
저장 중 쇠고기는 내인성 효소와 미생물의 작용으로 인하여 육단백질이 저분자 무기질소

화합물인 펩타이드와 아미노산으로 분해되어 VBN 함량은 상승하게 된다(Al-Masri and Al-Bachir, 2007). 저장시간에 따른 VBN의 함량의 변화는 Fig. 9. (c)에 나타내었다. VBN 또한 초기값은 5.76 mg% 이었으나 저장시간의 경과, 저장온도가 높을수록 급속하게 증가하였다. Park 등(1988)의 VBN의 함량이 15 mg% 이상이 되면 이취가 발생한다고 보고하였고, 식품공전에 서는 포장육의 경우 VBN의 함량이 20 mg% 이하로 규정되어 있다. 저장 온도가 25°C일 경우 36~48시간, 15°C일 경우 48~60시간, 5°C일 경우 144~156시간에서 VBN 값이 18 mg% 이상으로 증가하여 부패되었음을 알 수 있었다. 또한 15°C에서 138시간일 때 최고치인 29.05 mg%를 기록하였다.

Nattress 등(2000)의 연구에서 쇠고기 저장 중 pH의 변화는 점차 증가한다고 보고한바 있다. 저장 중 pH가 증가 원인은 유리아미노산의 생성, 숙성 중 단백질의 완충물질의 변화, 전해질 해리의 감소 및 암모니아의 생성과 아미노산의 분해로 인한 것이다(Shin et al., 2006). 저장 시간에 따른 pH의 변화 양상은 Fig. 9. (d)와 같으며, 본 연구도 초기 pH  $5.54 \pm 0.015$ 에서 pH  $5.65 \pm 0.113$ 까지 상승하여, 기존 연구와 유사한 결과를 나타내었다.

Warner-Bratzler blade로 측정된 전단력의 결과는 Fig. 9. (e)와 같다. 저장기간이 길어질수록 WBSF은 증가하였으나, 이취검지시점의 온도 별 유의성은 나타내지 않았다.

L\*, a\*, b\*값의 산출 결과는 Fig. 9. (f), (g), (h)에 나타내었다. 저장 온도 별 L\*, a\*, b\*값 점차적으로 감소하였다. 하지만 저장 온도에 따라 변화 속도의 차이를 보였다. 25°C에서 저장된 쇠고기의 경우 이취검지구간에서 L\*, a\*, b\*값이 급격히 감소하는 것에 반하여 5°C에서 저장된 쇠고기의 경우 매우 서서히 증가하였다. 또한 a\*값의 경우 이취가 검지되었을 때 다른 온도와 비교적 일정한 값에 도달하여 저장 온도에 따른 변화속도의 큰 차이를 보이거나 이취발생과 유사하게 변화하는 양상을 보였다.



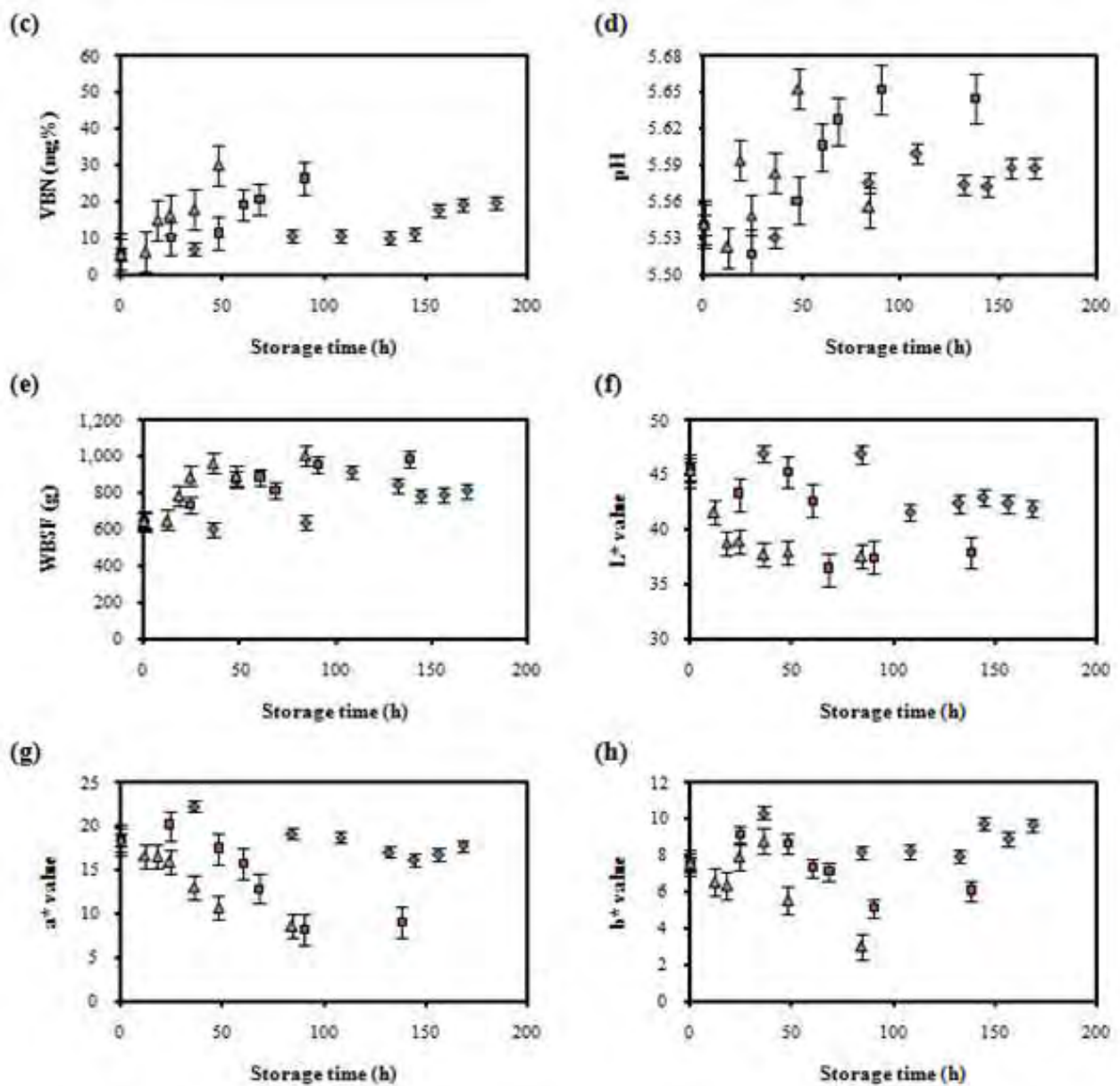


Fig. 9. Time course of the quality variables of meat during storage at different temperatures. ◆ 5°C, ■ 15°C, ▲ 25°C. (a): *Pseudomans. spp*, (b):LAB, (c):VBN, (d):pH, (e):WBSF, (f):L\*value, (g):a\*value, (h):b\*value

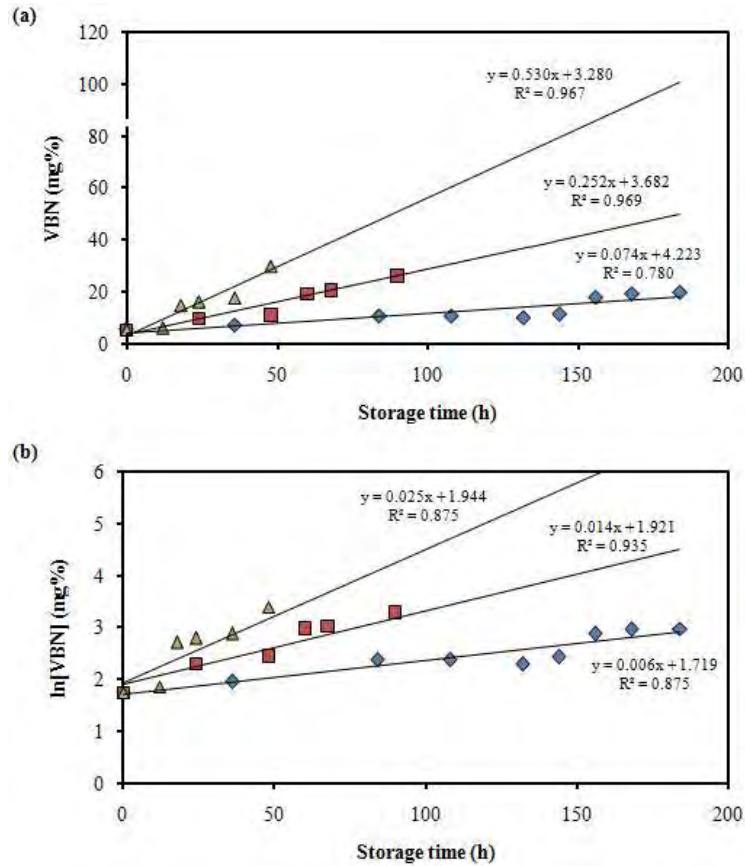


Fig. 10. Sample data fitting for one quality variable (VBN value) of beef stored in an airtight container by regression analysis with kinetic Eq. (6) and (8) of 0<sup>th</sup>(a) and 1<sup>st</sup>(b) order reactions, respectively. ◆ 5°C, ■ 15°C, ▲ 25°C

#### 저장 중 쇠고기 이취발생 indicator의 선별

이취발생을 간접적으로 나타낼 수 있는 품질인자를 탐색하기 위하여 이취발생 indicator의 요건인 온도의존성을 분석하였다. 먼저 각 품질인자의 kinetic 상수를 산출하기 위하여 가능한 0차 반응인 식(11)과 1차 반응인 식(13)을 적용하여 저장 중 각 품질인자의 측정 데이터를 Fig. 10와 같이 회귀분석 결과는 Table 11과 같았다. 먼저 반응차수를 결정하기 위하여 결정 계수( $R^2$ )를 비교해보면 기존에 알려진바 와 같이 *Pseudomonas*와 LAB는 1차 반응이 였으며, VBN의 함량 변화는 0차 반응에 더 가까웠으며,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , pH, WBSF은 특정 반응차수에 치우침이 없이 모호하게 나타났다.

Table 11. Kinetic constant (k) in Eq. (6) and (7), and goodness of fit for beef quality variables from regression analysis with 0<sup>th</sup> and 1<sup>st</sup> order reactions

	Temperature (°C)	0 <sup>th</sup> order reaction		1 <sup>st</sup> order reaction	
		k(1/h)	R <sup>2,1)</sup>	k(1/h)	R <sup>2,1)</sup>
<i>Pseudomonas</i> (log CFU/g)	5	–	–	5.3x10 <sup>-2</sup>	0.899
	15	–	–	1.08x10 <sup>-1</sup>	0.849
	25	–	–	1.93x10 <sup>-1</sup>	0.845
LAB (log CFU/g)	5	–	–	4.1x10 <sup>-2</sup>	0.887
	15	–	–	1.16x10 <sup>-1</sup>	0.964
	25	–	–	1.93x10 <sup>-1</sup>	0.082
VBN (mg%)	5	7.4x10 <sup>-2</sup>	0.780	6x10 <sup>-3</sup>	0.875
	15	2.52x10 <sup>-1</sup>	0.969	1.4x10 <sup>-2</sup>	0.935
	25	5.3x10 <sup>-1</sup>	0.967	2.5x10 <sup>-2</sup>	0.875
L* value	5	-2.8x10 <sup>-2</sup>	0.584	-1.0x10 <sup>-3</sup>	0.587
	15	-6.4x10 <sup>-2</sup>	0.563	-2.0x10 <sup>-3</sup>	0.554
	25	-7.4x10 <sup>-2</sup>	0.526	-2.0x10 <sup>-3</sup>	0.540
a* value	5	-2.1x10 <sup>-2</sup>	0.455	-1.0x10 <sup>-3</sup>	0.468
	15	-9.1x10 <sup>-2</sup>	0.783	-7.0x10 <sup>-3</sup>	0.763
	25	-1.25x10 <sup>-1</sup>	0.941	-1.0x10 <sup>-2</sup>	0.960
b* value	5	4.0x10 <sup>-3</sup>	0.067	5.5x10 <sup>-4</sup>	0.085
	15	-2.1x10 <sup>-2</sup>	0.496	-3.0x10 <sup>-3</sup>	0.493
	25	-5.0x10 <sup>-2</sup>	0.538	-1.0x10 <sup>-2</sup>	0.645
pH	5	3.2x10 <sup>-4</sup>	0.651	6.0x10 <sup>-5</sup>	0.651
	15	1.02x10 <sup>-3</sup>	0.741	2.0x10 <sup>-4</sup>	0.740
	25	5.0x10 <sup>-4</sup>	0.102	4.0x10 <sup>-4</sup>	0.103
WBSF (g)	5	1.349	0.520	1.0x10 <sup>-3</sup>	0.554
	15	2.438	0.830	3.0x10 <sup>-3</sup>	0.808
	25	4.396	0.716	5.0x10 <sup>-3</sup>	0.685

다음 단계로 쇠고기 품질인자의 반응속도 상수에 대한 온도의존성 및 활성화에너지를 포함한 Arrhenius 상수값을 구하기 위하여 식(16) 또는 식(17)을 사용하여 회귀분석 하였다. pH와 VBN의 활성화에너지가 매우 유사하였으며, 특히 육색의 b\*값이 매우 큰 것으로 나타났다. 하지만 육색의 b\*값의 경우 결정계수(R<sup>2</sup>)가 0.566으로 매우 낮아 구해진 활성화에너지의 정확

도는 매우 낮다고 판단된다.

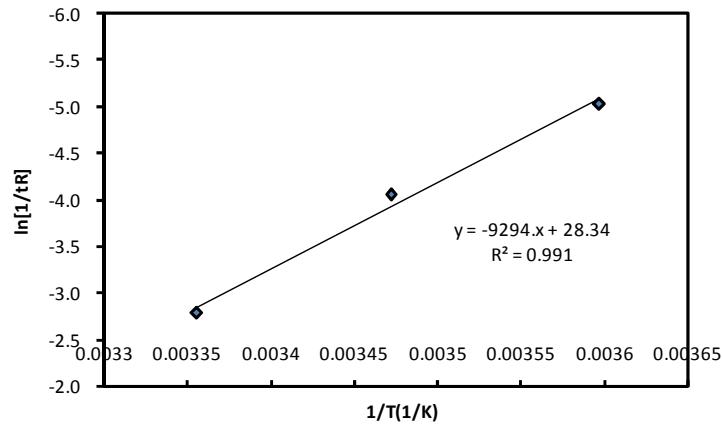


Fig. 11. Data fitting for reciprocals of off-flavor development time ( $1/t_R$  in Eq.(4)) based on R-index of beef stored in an airtight container by regression with Arrhenius equation Eq.(5)

최종적으로 이취검지시간의 온도의존성은 본 연구에서 제안된 식(10)를 사용하여,  $\alpha=0.01$  유의수준의 이취검지시간을 회귀분석하였다. 회귀분석 결과는 Fig. 11와 같았으며 Arrhenius 상수값은  $2.03 \times 10^{12}$  이다. 이취발생 indicator의 요건인 온도의존성은 결과적으로 VBN, pH, a\*값, LAB, *Pseudomonas*, WBSF, L\*값, b\*값 순의 활성화에너지가 이취검지시간의 활성화에너지와 유사하게 나타났다. 이취검지시간의 활성화에너지와 유사하다고 판단되는 상위 그룹인 VBN, pH, a\*값 등의 실험 결과를 살펴보면 이취가 검지되는 시점의 전, 후로 값들이 급격히 상승하는 양상을 보이며, 온도와 상관없이 이취검지시간에 대부분 일정한 값들을 나타내었다. 이는 회귀분석의 결과와 동일하게 온도의존성이 유사함을 의미한다. 또한 LAB와 *Pseudomonas*는 이취검지시간의 활성화에너지와 유사성이 중간 정도로 평가되었는데, 이는 미생물의 특성상 온도 조건에 따른 활성이 다르기 때문에 그러한 결과를 얻었다고 보여진다. 하지만 LAB는 5°C를 제외한 나머지인 15, 25°C에서 유의성을 보였다. 이에 반하여 WBSF, L\*값, b\*값은 온도의존성이 유사하지 않고, 변화 추세를 보이더라도 이취검지시점에서의 값들이 일관성이 없어, 저장 중 변화하지만 이취발생에는 직접적으로 작용하지 않는 사실을 유추할 수 있다.

Stivarius 등(2002)에 의하면 육색은 저장 시 표면에 접촉되는 산소에 따라 변화의 양상이 달라진다고 보고한 바 있다. 이는 식육 색소인 myoglobin의 산화에 의한 것으로 보여진다. 또한 pH의 경우 변화의 폭이 비교적 크지 않고, 시료 별 큰 오차를 나타낸다. 이로 미루어볼 때

육색의  $a^*$ 값과 pH는 본 연구에서는 이취검지시간과 유사한 온도의존성을 보였으나 환경적 변수가 발생할 경우 동일하다고 판단하기 어렵다. 이에 반하여 VBN의 경우 외부의 영향 보다는 쇠고기의 내인하는 효소와 미생물의 작용에 의해 이루어지고, 식이한계에 대한 기준치가 제시되어 있어 보다 정확한 품질인자라고 판단된다. 따라서 쇠고기의 이취발생 indicator는 여러 품질인자 중 변화의 양상이 뚜렷하고 가장 온도의존성이 유사한 VBN인 것으로 사료된다.

### 3. 한우육의 품질변화 dynamic 모델링

#### 가. 요약

전 단계에서 품질 indicator로 선발된 쇠고기의 저장 중 VBN에 대하여 steady/dynamic 시간-온도 kinetic 모델링을 완성하였다. 즉, 여러 항온에서인 steady 조건에서 시간에 따른 VBN의 변화에 대한 kinetic 함수식을 완성하고, 이렇게 얻은 여러 온도에 대한 반응속도상수 데이터값들로부터 Arrhenius 함수식으로 완성하였다. 또한 항온이 아닌 시간에 따라 온도가 변화하는 dynamic 조건에서 VBN을 예측할 수 있는 수치해석 기법에 의한 모델과 컴퓨터 프로그램을 완성하였다. 실제 dynamic 조건에서 측정된 VBN과 예측값을 비교분석하였다. 또한 저장 중 육류의 지방산화에 대한 대표치인 TBA에 관하여도 상기와 동일하게 모델을 개발하였고, 실제 dynamic 조건에서 측정된 TBA와 예측값을 비교분석하였다. TBA가 전단계의 indicator 선발과정에서 보기에 처음부터 포함이 되지 않았던 이유는 본 과제에서의 포장 조건이 산소와 차단되는 경우라 가정하였기 때문이다. 그러나 일반적인 육류의 품질요인으로 알려져 있기 때문에 선발된 indicator와 함께 분석에 추가적으로 고려하였다.

#### 나. 재료 및 방법

##### 재료

본 연구에서는 저렴하면서도 등심과 비슷한 식감을 주어 소비자들이 선호하는 채끝을 시료로 사용하였다. 시료로 사용된 쇠고기의 이력은 강원도 횡성군의 축사에서 2년간 사육되고 도축되어  $-2^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 에서 20일 정도 보관된 1등급육을 사용하였다.

##### 저장 실험

습득한 시료는 분석 용도에 맞게 정량하여, 50 mL 팔콘튜브에 넣어 일반 랩포장과 유사한 조건으로 준비하였다. 각 시료들은 여러 온도로 설정된 incubator(SH-75B, Biofree Co.,



Korea)에 보관하여 VBN과 TBA 분석에 이용하였다.

#### Volatile basic nitrogen(VBN) 측정

휘발성 염기태 질소를 Conway법을 이용하여 시료 5g에 증류수 25mL을 넣고 잘 섞어 30분 간 침출 후 여과하여, 확산기 덮개의 갈아 맞추는 부분에는 기밀제를 고무 발라주었다. 여과액에 5% 황산을 사용하여 약산성으로 중화시킨 후 확산기 외실 아래쪽에 1 mL을 넣었다. 확산기 내실에 0.01N 황산을 1 mL가한 뒤, 확산기 외실 윗쪽에 탄산칼륨 포화용액 1 mL을 넣고 덮개를 덮어 외실의 용액을 섞어 주었다. 이때 외실과 내실의 용액이 섞이지 않게 주의하여야 한다. 25°C에서 60분 정치 후 황산용액에 Brunswik 시약을 한 방울 떨어뜨린 후, 0.01N 수산화나트륨 용액으로 적정하여, 아래의 식(18)로 환산하였다.

$$VBN(mg/\%) = 0.14 \times \frac{(b-a) \times f}{W} \times 100 \times d \quad (18)$$

여기서 a 는 본 실험에서의 적정치(mL), b 는 공 실험의 적정치(mL), d 는 희석배수, W 는 시료의 양(g), f 는 0.01N NaOH의 역가를 의미한다(KFDA, 2002).

#### TBA 값 측정

쇠고기의 저장 중 지방 산패 정도를 조사하기 위해서 TBA 값은 Witte 등(Witte et al., 1970)의 방법을 이용하여 측정하였다. 먼저 10 g의 시료를 50 ml 팔콘 튜브에 넣는다. 0°C, 10°C, 20°C, 30°C에서 각각 저장하면서 3시간 마다 시료가 담긴 팔콘 튜브를 꺼내어 50 µl의 BHA 시약과, 2 M phosphoric acid(20% TCA 포함) 용액 15 ml를 첨가한다. 그리고 균질화한 후 10 ml를 더 넣어 주면서 다시 균질화 한다. 균질화가 끝나면 증류수로 채워 총 부피를 50 ml로 맞추고 뚜껑을 닫고 강하게 흔든 다음 Watman No.1 여과지로 걸러 낸다. 여과액 중 5 ml을 취하여 시험관에 넣고 5 mM의 TBA 용액을 5 ml 첨가하여 암실에서 15시간 동안 25°C에서 반응시킨다. UV-Spectrometer(Optizen 2120 UV, Mecasys, Korea)를 사용하여 530 nm에서 측정한 흡광도를 TBA 값으로 나타내었다.

#### 저장 중 품질변화 kinetic 및 온도의존성 분석

저장 온도 별 실험 결과인 반응속도상수를 구하는 식은 아래와 같다. 품질인자 VBN의 변화 kinetics는 0차 혹은 1차로 간주하였으며, 0차 반응일 경우 식(19), 1차 반응일 경우 식(20)을 이용하였다. 그리고 TBA의 변화 kinetics는 0차 반응으로 간주하였고, 식(19)를 이용

하였다.

$$y = k \cdot t + y_0 \quad (19)$$

$$y = y_0 \cdot \exp(k \cdot t) \quad (20)$$

여기서  $k$ 는 반응속도상수(1/h),  $t$ 는 경과 시간(h),  $y$ 는 측정값,  $y_0$ 는 초기값을 의미한다. 1차 반응일 경우의 식(20)은 exponential 함수이므로 양변에 자연로그를 취하면 식(19) 형태의 1차 함수식이 된다. 다시 말하여 선형 함수식으로 변형되며 식(21)과 같다.

$$\ln y = \ln y_0 + k \cdot t \quad (21)$$

품질인자가 0차 반응인지 1차 반응인지 여부에 따라 식(19) 또는 식(21)을 사용하였다. 각 품질인자의 반응속도상수는 온도의존성을 나타내는 Arrhenius 식(22)로 표현된다.

$$k = k' \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (22)$$

여기서  $k$ 는 반응속도상수(1/h),  $k'$ 는 pre-exponential factor (1/h),  $E_a$ 는 활성화에너지 (kJ/mol),  $R$ 는 이상기체상수( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ/K·mol),  $T$ 는 절대온도(K)를 의미한다. 식(22)의 양변에 로그를 취하여 식(23)을 유도하였으며 Arrhenius 상수값을 회귀분석하여 산출하는데 사용하였다.

$$\ln k = \ln k' + \left(\frac{-E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (23)$$

#### 수치해석

수치해석 방법으로 Euler's method를 적용하였다(Macdonald et al, 2008).

$$y_{i+1} = y_i + \left(\frac{dy}{dt}\right)_i \cdot \Delta t \quad (24)$$

$$\frac{dy}{dt} = k \quad (25)$$

여기서  $i$ 는 임의의 저장 시점을 나타낸다( $t = \Delta t \cdot i$ ). 식(25)에  $y$ 의 변화율을 식(22)와 식(24)로부터 적용하면 다음과 같이 표현된다.

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_i = k \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_i}\right) \quad (26)$$

그런데 Arrhenius 식을 회귀분석할 때 그 정확성을 높이기 위하여 식(22)를 식(27)로 변형하여 사용된 바 있다(Taoukis et al, 1999).

$$k = k_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (27)$$

여기서  $k_{ref}$ 는  $T_{ref}$ 일 때 반응속도상수( $h^{-1}$ ),  $T_{ref}$ 는 TTI의 가장 낮은 저장 온도(reference temperature, K)를 의미한다. 따라서 식(26)을 사용하여 식(27)을 다음과 같이 변형할 수 있다.

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_i = k_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (28)$$

결과적으로 식(24)와 식(28)을 연동하여  $t$ 에 따른  $y$ 를 계산하였다.

#### 컴퓨터 프로그래밍

수치해석의 연산을 위해 알고리즘을 Fig. 12와 같이 구성하였다. MS Excel 2007의 visual basic application(VBA)을 개발도구로 사용하여 수치해석 연산을 하였다.  $t$ 에 따른  $y$ 값을 연산하여 Excel의 spreadsheet 및 graph로 직접 나타내도록 하였다.

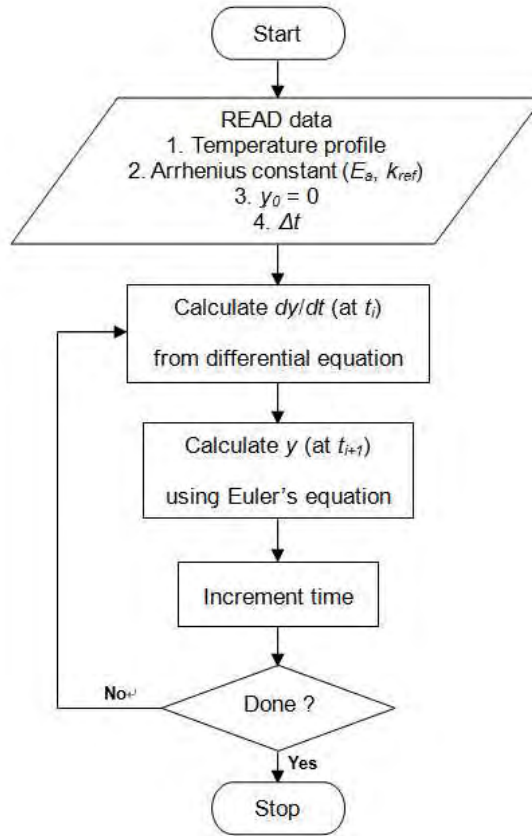


Fig. 12. Flow chart for numerical solution

#### 다. 결과 및 고찰

##### 저장 중 VBN 값 변화 kinetics

저장 중 쇠고기는 내인성 효소와 미생물의 작용으로 인하여 육단백질이 저분자 무기질소 화합물인 펩타이드와 아미노산으로 분해되어 VBN 함량은 상승하게 된다(Al-Masri and Al-Bachir, 2007). 저장시간에 따른 VBN의 함량의 변화는 Fig. 13에 나타내었다. VBN 또한 초기값은 5.76 mg% 이었으나 저장시간의 경과, 저장온도가 높을수록 급속하게 증가하였다. Park 등(1988)의 VBN의 함량이 15 mg% 이상이 되면 이취가 발생한다고 보고하였고, 식품공전에서는 포장육의 경우 VBN의 함량이 20 mg% 이하로 규정되어 있다. 저장 온도가 25℃일 경우 36~48시간, 15℃일 경우 48~60시간, 5℃일 경우 144~156시간에서 VBN 값이 18 mg% 이상으로 증가하여 부패되었음을 알 수 있었다. 또한 15℃에서 138시간일 때 최고치인 29.05 mg%를 기록하였다.

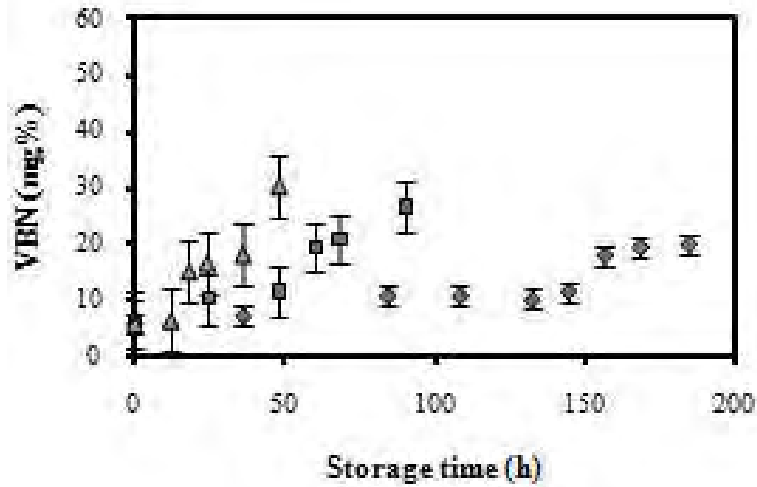
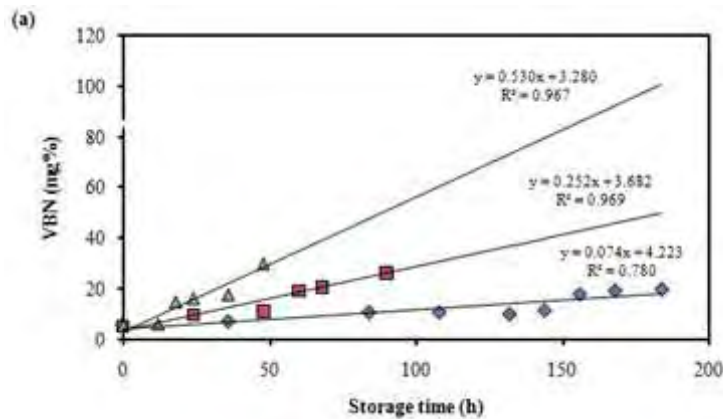


Fig. 13. Time course of the VBN of meat during storage at different temperatures. ◆: 5°C, ■: 15°C, ▲: 25°C

Fig. 14는 쇠고기를 5°C, 15°C, 25°C에서 각각 보관 중에 시간에 따라 변화하는 VBN 값과 실험값을 회귀분석한 결과인  $k_{VBN}$ (Table 12)을 식(19), (21)에 대입하여 산출한 예측값을 직선으로 표시하였다. 회귀분석의  $R^2$ 값이 실험 온도구간에서 (a)는 식(19)에 대입하여 산출한 결과 0차 반응으로서 0.780~0.969로 나타났고, (b)는 식(21)에 대입하여 산출한 결과 1차 반응으로서 0.875~0.935로 나타났다. (a)에서 상대적으로 저온인 5°C를 제외하고 15, 25°C에서 식(19)와 같이 0차 반응에 잘 부합되었고, (b)에서는 15°C에서만 식(21)과 같이 1차 반응에 잘 부합됨을 알 수가 있었다. 그리하여 VBN의 kinetics를 회귀분석한 결과, 1차 보다는 0차 반응에 좀 더 잘 부합함을 알 수가 있었다.



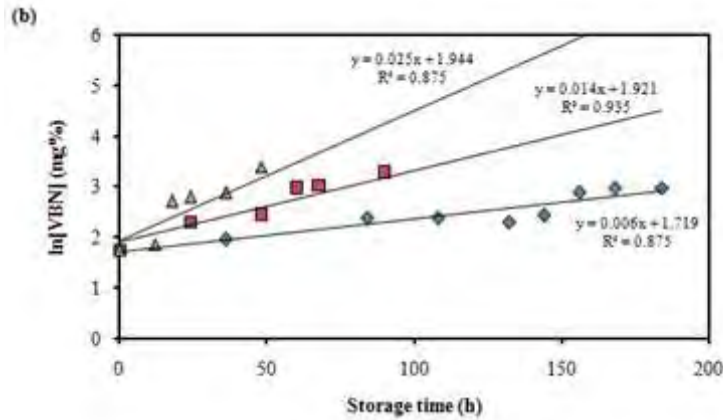


Fig. 14. Sample data fitting for one quality variable (VBN value) of beef stored in an airtight container by regression analysis with kinetic Eq. (19) and (21) of 0<sup>th</sup> (a) and 1<sup>st</sup> (b) order reactions, respectively.

Fig. 15는 Fig. 14에서 VBN의 kinetics를 회귀분석한 결과, 1차 보다는 0차 반응에 좀 더 잘 부합되어 각 온도에 대한  $k_{VBN}$ 의 실험값과 식(23)의 회귀분석으로부터 산출된 직선의 예측값을 나타낸다( $R^2=0.985$ ). 그 결과 활성화에너지인  $E_{a,VBN}$ 값은 67.967 kJ/mol로 나타났다.

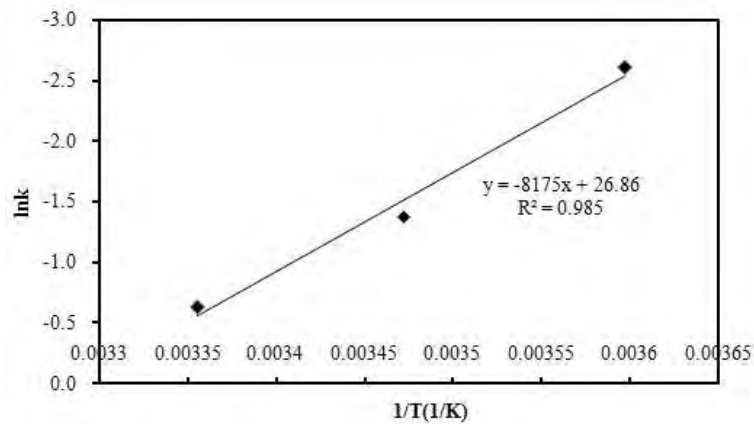


Fig. 15. Sample data fitting for one quality variable (VBN reaction content) of beef stored in an airtight container by regression analysis with Arrhenius equation Eq. (23).

쇠고기의 TBA 값 변화 kinetics

Fig. 16은 쇠고기를 0°C, 10°C, 20°C, 30°C에서 각각 보관 중에 시간에 따라 변화하는 TBA 값과 실험값을 회귀분석한 결과인  $k_{TBA}$ (Table 12)를 식(19)에 대입하여 산출한 예측값

은 각각 원점을 지나는 직선으로 표시하였다. 회귀분석의  $R^2$ 값이 실험 온도구간에서 0.943~0.980으로 나타나 식(19)와 같이 0차 반응에 잘 부합됨을 알 수가 있었다.

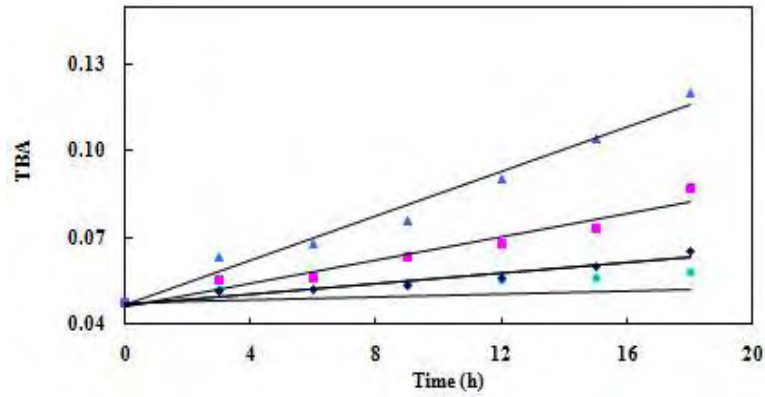


Fig. 16. TBA values of chilled beef at four storage temperatures compared with time. ●, 0°C; ◆, 10°C; ■, 20°C; ▲, 30°C.

Table 12. Comparison of activation energy and reaction rate TBA of chilled beef in the range of 0°C to 30°C.

Temperature (°C)	Reaction rate (1/h)
	TBA
0	0.0003
10	0.0009
20	0.0020
30	0.0038
Activation energy* (kJ/mol)	58.1±16.1

\*Activation energy and 95% confidence range from regression analysis.

시간이 지날수록 TBA 값이 점점 커지는 것을 볼 수가 있다. Lee & Byoun(2003)은 돼지고기와 쇠고기의 지방산패가 진행됨에 따라 TBA 값이 증가함을 보고하였다.  $k_{TBA}$  값은 0°C, 10°C, 20°C, 30°C 별로 각각 0.0003, 0.0009, 0.0020, 0.0038  $h^{-1}$ 와 같이 온도에 따라 증가하였으며 특히 높은 온도의 범위에서는 증가 폭이 급격히 크게 나타나 Arrhenius 온도의존성의 특징을 잘 반영하였다.

Fig. 17은 각 온도에 대한  $k_{TBA}$ 의 실험값과 식(21)의 회귀분석으로부터 산출된 직선의 예측값을 나타낸다( $R^2=0.992$ ). 그 결과 활성화에너지인  $E_{a,TBA}$  값과 95% 신뢰범위는 58.1±16.1

kJ/mol로서, 타 연구 보고(Yoon et al., 1994)의 결과인 돼지고기의  $35.5 \pm 6.1$  kJ/mol 보다 크게 나타났다. 본 연구에서는 사용된 쇠고기는 지방함량이 많은 등심부위이며, 돼지고기의 경우에는 냉장 돼지고기를 사용하였다. 실험에 사용한 쇠고기의 등심 부분이 냉장 돼지고기보다 지방 함량이 더 높기 때문에 이러한 차이가 나타나는 것으로 분석된다(Kim et al., 1999; Lee & Byoun, 2005).

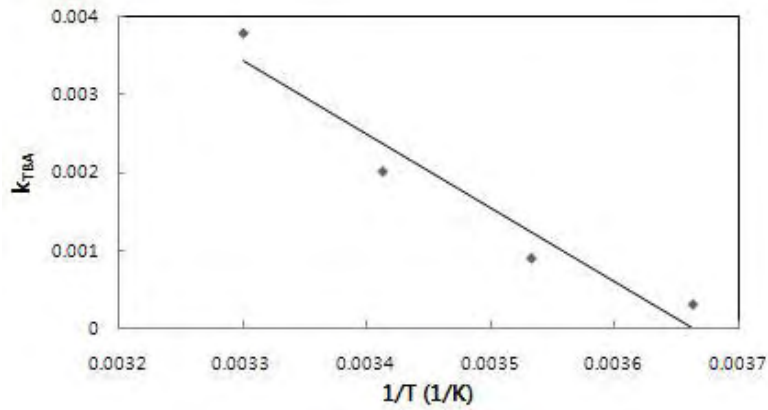


Fig. 17. Arrhenius plot of the reaction rate of TBA value change for chilled beef.

저장 중 VBN과 TBA 변화의 dynamic modeling

VBN dynamic modeling

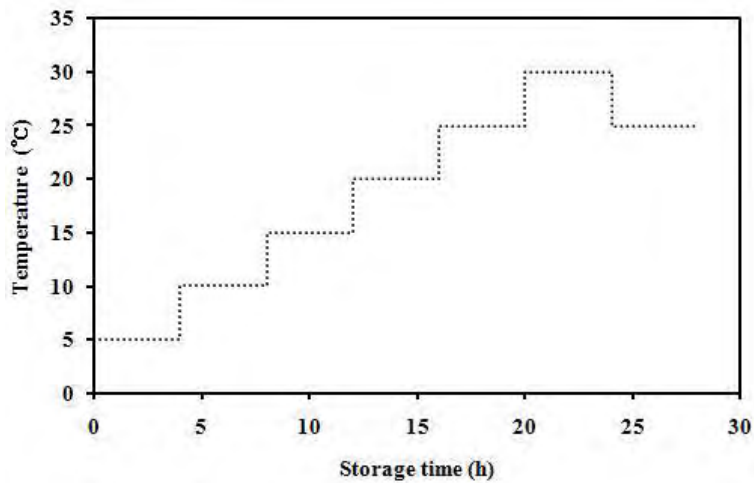


Fig. 18. Storage temperature variation profile for fluctuating temperature exposure. The inner temperatures in the storage chamber reached the set temperatures for each within 2 min at most.



저장 중 다양한 온도를 경험하게 하여 쇠고기 품질변화를 나타내는 VBN 값을 비교하였다. 실제 저장고의 실내 온도는 최대 2분 내에 설정온도에 도달하였고, 시료의 크기가 내부 열전달의 저항을 무시할 정도로 작아 쇠고기의 경험하는 시간-온도는 Fig. 18에 나타난 온도 경로로 간주하였다. 4시간마다 5°C의 변온을 설정하여 VBN의 dynamic modeling에 적용시켰다.

Fig. 19는 쇠고기의 VBN 값의 실험값과 식(20)에 의하여 계산된 예측값을 도시한 결과이다. 일정한 온도상태에서의 결과 값과 다양한 온도를 경험하게 한 결과 값을 비교해 본 결과 역시 시간이 지남에 따라 온도가 낮을 때에는 VBN 값이 크게 커지지 않았지만 온도가 높을 때에는 값이 크게 커지고 시간이 지나면서 TBA 값이 급격히 변화하는 결과를 볼 수가 있었다. 또한 실험값과 예측값의 표준편차 구간을 비교분석 해 본 결과 차이가 크게 나지 않으므로 실험값과 예측값이 잘 부합함을 알 수 있었다.

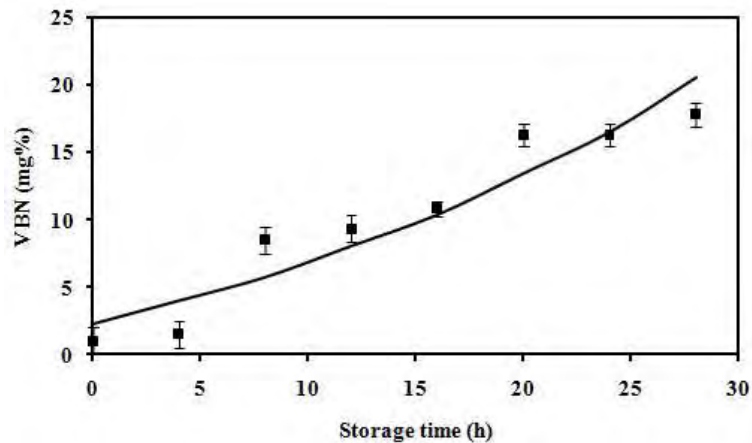


Fig. 19. Predicted (solid lines) and measured (points) VBN values of chilled beef compared with time under dynamic storage conditions shown in Fig. 18. Error bars mean standard deviation (n=5).

#### TBA dynamic modeling

저장 중 다양한 온도를 경험하게 하여 쇠고기 품질변화를 나타내는 TBA 값을 비교하였다. 실제 저장고의 실내 온도는 최대 2분 내에 설정온도에 도달하였고, 시료의 크기가 내부 열전달의 저항을 무시할 정도로 작아 쇠고기의 경험하는 시간-온도는 Fig. 20에 나타난 온도 경로로 간주하였다.

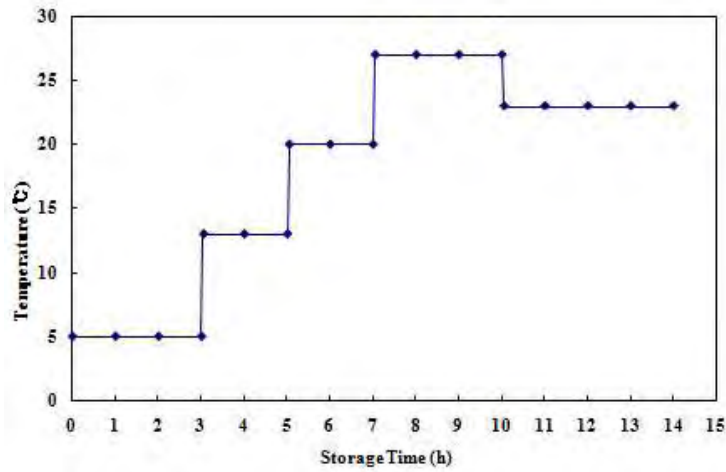


Fig. 20. Storage temperature variation profile for fluctuating temperature exposure. The inner temperatures in the storage chamber reached the set temperatures for each within 2 min at most.

Fig. 21은 쇠고기의 TBA 값의 실험값과 식(20)에 의하여 계산된 예측값을 도시한 결과이다. 일정한 온도상태에서의 결과 값과 다양한 온도를 경험하게 한 결과 값을 비교해 본 결과 역시 시간이 지남에 따라 온도가 낮을 때에는 TBA 값이 크게 커지지 않았지만 온도가 높을 때에는 값이 크게 커지고 시간이 지나면서 TBA 값이 급격히 변화하는 결과를 볼 수가 있었다. 또한 실험값과 예측값의 표준편차 구간을 비교분석 해 본 결과 차이가 크게 나지 않으므로 실험값과 예측값이 잘 부합함을 알 수 있었다.

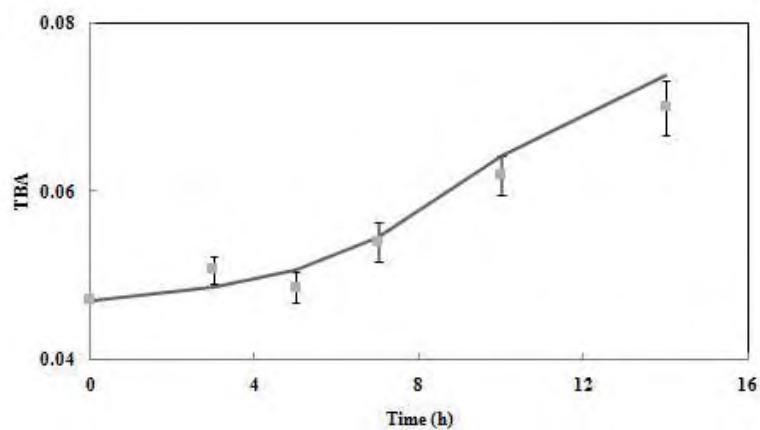


Fig. 21. Predicted (solid lines) and measured (points) TBA values of chilled beef compared with time under dynamic storage conditions shown in Fig. 20. Error bars mean standard deviation (n=5).

#### 4. TTI의 반응 변화 kinetic 모델링

##### 가. 요약

본 연구는 쇠고기의 안전유통에 필요한 근본 기술의 일환으로 time-temperature integrator (TTI)의 색의 변화를 예측할 수 있는 kinetic model을 개발하였다. 먼저 steady 실험에서는 항온의 조건으로 0°C, 10°C, 20°C, 30°C 각각의 온도에서는 시판 효소형TTI (Type L-5)를 넣고 TTI의 색 변화를 측정하였다. 온도의존식인 Arrhenius 식과 0차 반응식에 실험 데이터를 사용하여 회귀분석 하였다. 반응속도상수는 TTI(Type L-5)색의 경우 0.0336, 0.0750, 0.1044, 0.1329 h<sup>-1</sup>로 나타났다. 활성화에너지와 그 값의 95%신뢰범위는 30.9±24.7 kJ/mol로 산출되었다. 또한 항온 조건이 아닌 시간에 따라 온도가 변화하는 조건에서 TTI의 변화를 실험하여 함수식의 예측값과 비교 분석한 결과 매우 일치되게 나타났다. 결과적으로 상기 kinetic 함수식은TTI 색의 상관관계를 분석하는데 유용하게 활용될 수 있을 것이다. 항온 조건의 두 번째 실험은 0°C, 10°C, 15°C, 25°C조건에서 수행하였다. 각각의 온도에서는 시판 효소형TTI (Type M2-10)을 넣고 색 변화를 측정 하였다. 온도의존식인 Arrhenius 식과 0차 반응식에 실험 데이터를 사용하여 회귀분석 하였다. 반응속도상수는 TTI(Type M2-10)색의 경우 0.0091, 0.0265, 0.0434, 0.0881 h<sup>-1</sup>로 나타났다. 활성화에너지와 그 값의 95%신뢰범위는 74.8±10.6 kJ/mol로 산출되었다. 또한 육류의 품질예측에 가장 적합한 TTI의 조건을 분석하기 위한 dynamic실험에서는 온도-시간 이력에 따른 TTI의 색 변화와 *Pseudomonas spp.*의 증식도를 수학적으로 simulation 하였다. 일련의 kinetics 및 온도의존성 관련 함수식의 연산에는 수치해석 기법인 Euler's method를 적용하였으며, MS Excel VBA 기반 컴퓨터 프로그램을 작성하여 계산하였다. 쇠고기의 저장 유통에 대한 몇 가지 온도-시간 경로에 대하여, 저장 시간에 따른 TTI 색 함수 및  $T_{eff}$ (해당 온도-시간 이력에 대한 일종의 대표적 온도 값)의 변화를 simulation 하였다. 온도의존성(활성화에너지)가 서로 다른 TTI에 대하여 simulation 한 결과, 먼저 *Pseudomonas* 증식의 활성화에너지와 같은 TTI의 경우 같은 색에 대하여 온도-시간 이력에 상관없이 항상 같은 증식도를 나타냈다. 반면에 활성화에너지가 서로 다른 경우 TTI가 같은 색에 대하여 온도-시간 이력에 따라 서로 다른 증식도를 나타냈다. 결론적으로 육류의 특정 품질에 대한 적합한 TTI는 서로 온도의존성이 일치할 때 가장 정확한 예측값을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 시뮬레이션의 정확성을 확인하기 위하여 dynamic 조건에서 5시간 간격으로 측정한 효소형TTI (Type M2-10)의 색 변화와 시뮬레이션에 의하여 예측되는 색의 값을 비교하여 보았다. 시간이 지남에 따라 온도가 낮을 때에는 TTI의 색 변화값이 크게 커지지 않았지만 온도가 높을 때에는 TTI의 색이 급격히 변화하

는 결과를 볼 수가 있었다. 또한 실험값과 예측값의 표준편차 구간을 비교분석 해 본 결과 차이가 크게 나지 않으므로 실험값과 예측값이 잘 부합함을 알 수 있었다.

## 나. 재료 및 방법

### 재료

TTI는 효소형 TTI(VITSAB AB, Malmo, Sweden)중에서 쇠고기에 가장 적합한 Type B-series, Type-M 그리고 Type L-series 중 Type L5-8을 사용하였다(VITSAB, 2008). TTI란 저장 및 유통 중 제품이 경험한 시간-온도 이력을 정량적으로 나타내는 센서이다. 일반적인 TTI는 시간-온도 이력에 의하여 색이 변화하여 간접적으로 동반된 식품의 품질을 예측하는데 사용된다(Bobelyn et al., 2006). TTI의 색 변화는 센서 구성물의 화학적, 물리적, 효소적 또는 미생물적 반응에 기초를 두고 있다(Claeys et al., 2002). TTI 성능의 기본 요건은 온도의 민감성, 식품 접촉시 독성여부, 경제성으로서 현재 확산형, 효소형, 고분자형 이렇게 3종의 상용제품이 개발된 바 있다. 확산형은 3M monitor Mark(3M Company, St. Paul, MN, USA)가 대표적인데 색을 띠는 지방산 에스테르의 특수종이로 만들어진 심지로의 확산 정도에 기초를 두고 있다. 즉 확산길이에 비례하여 측정치가 결정된다. TTI의 유효 온도범위와 반응은 사용된 지방산의 농도와 종류에 따라 결정된다. 효소형 TTI는 VITSAB TTI(VITSAB A.B. Malmo, Sweden)가 대표적이다. 이 TTI는 기질로 사용된 지질의 가수분해에 의해 수소이온농도(pH)의 강하가 생기고 이 변화에 의해 색이 변화된다. 이 TTI는 두 개의 구성성분으로 되어 있는데 하나에는 지질분해 효소수용액이 들어있고 다른 한 편에는 pH 지시계와 함께 지질수용액이 함유되어있다. 사용목적에 따라 다양한 효소 기질이 사용될 수 있으며 TTI의 활성화는 두 공간을 나누고 있는 막의 파괴에 의해 시작된다. 기질의 가수분해는 pH 저하를 일으키고 지시계의 색깔을 변화시킨다. 주로 암녹색에서 밝은 황색으로 변화되는데 5점 척도의 색변화 정도를 측정하게 된다. 고분자형 TTI는 Lifelines Freshness Monitor와 Fresh-Check TTIs(Lifelines Technology Inc. MorrisPlains, NJ,USA)가 대표적이다. 이 TTI는 색을 띠는 고분자형을 만들기 위한 중합 반응에 온도가 의존적이라는 원리를 이용한다. 색 변화는 광학레이저 장치에 의해 감지된다(Kerry et al., 2006).

### TTI의 색 측정

사용한 TTI는 지질의 효소적 가수분해에 따라 pH가 떨어지면 색이 변하는 제품으로서 (VITSAB, 2008), 센서 내 특수하게 격리되어 보관되는 효소와 기질이 사용 시 물리적인 조작에 의하여 합쳐지면서 색이 암 녹색으로부터 밝은 황색으로 점차 변화한다. TTI(Type L-5)

를 0°C, 10°C, 20°C, 30°C에서 TTI(Type M2-10)를 5°C, 10°C, 15°C, 25°C에서 각각 보관하면서 2~3시간 간격으로 꺼내어 색도계(CR-200, Minolta Co., Japan)를 사용하여 CIE-L\*, a\*, b\* 값을 측정하였다(Giannakourou & Taoukis, 2002).

#### TTI 색의 kinetic 모델링

TTI 색변화의 모델링에는 직접 색도값을 사용하지 않고, Taoukis가 본 연구에서 사용된 같은 종류의 TTI에 대하여 성공적으로 적용한 바 있는 식(29)에 의한 변수를 사용하였다(Giannakourou & Taoukis, 2002).

$$F(X_c) = \sqrt{\ln\left(\frac{1}{1-X_c}\right)} = K_{TTI} \cdot t \quad (29)$$

$$X_c = \frac{C - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}} \quad (30)$$

$$C = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (31)$$

여기서  $F(X_c)$ 는 색에 대한 변수값,  $X_c$ 와  $C$ 는 중간매개변수, 그리고  $a$ ,  $b$ 는 CIE-a\*, b\*값을 의미한다. 또한 온도 의존성은 Arrhenius 식으로 나타내었다.

$$K_{TTI} = K_{TTI_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{TTI}}{RT}\right) \quad (32)$$

여기서,  $K_{TTI}$ 는 반응속도상수(h-1),  $K_{TTI_0}$ 는 기준값,  $E_{TTI}$ 는 활성화에너지(kJ/mol)를 의미한다.

#### 저장 실험

개발된 kinetic 모델식을 평가하기 위하여 시간-온도 스케줄을 5°C에서 3시간, 13°C 2시간, 20°C 2시간, 27°C 3시간, 23°C 4시간과 같이 총14시간을 임의로 설정하여 TTI (Type L5-8)를 보관하면서 TTI의 색을 주기적으로 측정하여, 예측값과 실험값을 비교분석하였다.

#### 통계 처리

0차 반응식의 회귀분석에는 식(29)와 식(30)을 직접 사용하였으나, Arrhenius 식의 회귀 분석에는 식(32)의 양변에 자연로그를 취하여 선형 함수식으로 변형하여 사용하였다. 식(32)를 변형한 예는 식(33)과 같았다. 상기의 회귀분석은 일반 MS Office의 Excel 프로그램으로 수행하였다.

$$\ln K_{TTI} = \ln K_{TTI_0} - \left(\frac{E_{TTI}}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (33)$$

TTI 색의 dynamic 조건에서의 kinetic 모델

식(29)에서 F를 t에 대해 변화율로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{dF}{dt} = k \quad (34)$$

여기서 t는 TTI의 색 변화 시간(h), k는 t 변화량에 따른 F의 변화량을 의미하는 반응속도상수(h-1)이다. 그리고 k를 온도의존성을 나타내는 Arrhenius 식은 (35)와 같다.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (35)$$

여기서  $k_0$ 는 k의 기준값(h-1),  $E_a$ 는 활성화에너지(kJ/mol), R은 기체상수( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ/mol·K), T는 절대온도(K)를 의미한다. 식(34)의 F를 시간에 따라 계산하기 위해서는 적분을 해야 하는데 k값이 시간-온도에 따라 일정치 않기 때문에 analytical 해법이 불가능하다. 따라서 다음과 같이 수치해석을 적용하였다.

수치해석

수치해석 방법으로 Euler's method를 적용하였다(Macdonald et al, 2008).

$$F_{i+1} = F_i + \left(\frac{dF}{dt}\right)_i \cdot \Delta t \quad (36)$$

여기서 i는 임의의 저장 시점을 나타낸다( $t = \Delta t \cdot i$ ). 식(36)에 F의 변화율을 식(34)와 식(35)으로부터 적용하면 다음과 같이 표현된다.

$$\left(\frac{dF}{dt}\right)_i = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_i}\right) \quad (37)$$

그런데 Arrhenius 식을 회귀분석할 때 그 정확성을 높이기 위하여 식(35)를 식(38)로 변형하여 사용된 바 있다(Taoukis et al, 1999).

$$k = k_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (38)$$

여기서  $k_{ref}$ 는  $T_{ref}$ 일 때 반응속도상수(h-1),  $T_{ref}$ 는 TTI의 가장 낮은 저장 온도(reference temperature, K)를 의미한다. 따라서 식(38)을 사용하여 식(37)을 다음과 같이 변형할 수 있다.

$$\left(\frac{dF}{dt}\right)_i = k_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (39)$$

결과적으로 식(36)과 식(39)를 연동하여 t에 따른 F를 계산하였다.

#### 컴퓨터 프로그래밍

수치해석의 연산을 위해 알고리즘을 구성하였다. MS Excel 2007의 visual basic application(VBA)을 개발도구로 사용하여 수치해석 연산을 하였다. t에 따른 F값을 연산하여 Excel의 spreadsheet 및 graph로 직접 나타내도록 하였다.

#### $T_{eff}$ 의 연산

$T_{eff}$ 는 일종의 유통경로의 온도-시간 이력을 대표하는 온도 값으로 실제 육류의 품질 계산에 사용되는 값이다(Giannakourou et al., 2005).

$$F_{0 \rightarrow t} = k_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{eff}} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \cdot t \quad (40)$$

여기서  $F_{0 \rightarrow t}$ 는 상기 수치해석을 통하여 계산된 임의의 시간 t에서 나온 F값을 의미한다. 따라서 식(40)을  $T_{eff}$ 에 대해 정리하면 다음과 같이 표현된다.

$$T_{eff} = \frac{E_a \cdot T_{ref}}{E_a - R \cdot T_{ref} \cdot \ln\left(\frac{F_{0 \rightarrow t}}{k_{ref} \cdot t}\right)} \quad (41)$$

#### 육류 품질변화의 kinetic 모델

육류 품질변화의 대표적 인자인 *Pseudomonas spp.* 증식을 예로 하여 TTI의 온도의존성에 따른 품질 예측값의 일관성을 분석하였다. TTI로부터 계산된  $T_{eff}$ 로부터 미생물의 증식은 식(42)와 같이 계산할 수 있다(Taoukis et al., 1999).

$$\ln(N/N_0) = k_{ref} \cdot \exp \left[ \frac{-E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{eff}} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \cdot t \quad (42)$$

여기서  $t$ 는 저장시간(h),  $N_0$  및  $N$ 는 균의 초기 및  $t$ 에서의 농도,  $k_{ref}$ 는  $T_{ref}$ 에서의 균성장 속도상수(h<sup>-1</sup>),  $E_a$ 는 활성화에너지(kJ/mol),  $R$ 은 기체상수 ( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ/mol · K) 그리고  $T_{eff}$ 는 해당 이력에 대한 TTI로부터 계산된 대표적 온도 값을 의미한다.

#### 다. 결과 및 고찰

TTI의 색 변화 kinetics

Type L5-8

Table 13 . Reaction rate response of TTI Type L5-8 ( $F(X_c)$  in Eq. 29) in the range of 0°C to 30°C.

Temperature (°C)	Reaction rate (1/h)	
	$F(X_c)$	$R^2$
0	0.0336	0.9732
10	0.0750	0.9777
20	0.1044	0.9458
30	0.1329	0.9654

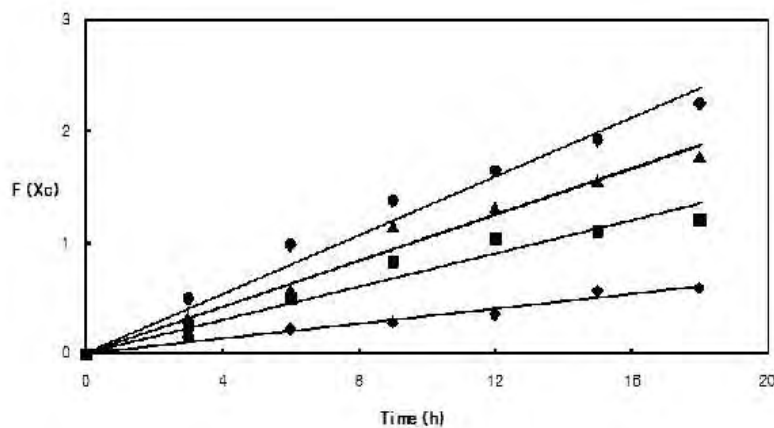


Fig. 22. Responses of TTI (Type L-5) color change ( $F(X_c)$  in Eq. 29) at four storage temperatures compared with time. ◆, 0°C; ■, 10°C; ▲, 20°C; ●, 30°C.



Fig. 22는 효소형 TTI(Type L-5)를 0°C, 10°C, 20°C, 30°C에서 각각 보관 중에 시간에 따라 변화하는 색을 식(29)에 대입하여 계산한  $F(X_c)$  값을 보여준다. 동시에 실험값을 회귀분석한 결과인  $K_{TTI}$ (Table 13)를 식(29)에 대입하여 산출한 예측값은 각각 원점을 지나는 직선으로 표시하였다. 회귀분석의  $R^2$ 값이 실험 온도구간에서 0.952~0.984로 나타나 식(29)와 같이 0차 반응에 잘 부합됨을 알 수가 있었다. 시간이 지날수록 TTI의 색 변화는 육안으로 관찰할 때 암 녹색에서 점점 밝은 황색으로 변하는 것을 볼 수 있었는데, 색도계로 측정된  $a$  값이 증가하는 결과와 일치하였다. 여기서  $a$  값은 (-)에서 (+)로 변할 때 greenness가 작아지고 redness가 증가하는 것을 의미한다(Bruce & Ball, 1990).  $K_{TTI}$ 값은 0°C, 10°C, 20°C, 30°C 별로 각각 0.0336, 0.0750, 0.1044, 0.1329 h<sup>-1</sup>와 같이 온도에 따라 증가하였으며 특히 높은 온도의 범위에서는 증가 폭이 급격히 크게 나타나 Arrhenius 온도의존성의 특징을 잘 반영하였다.

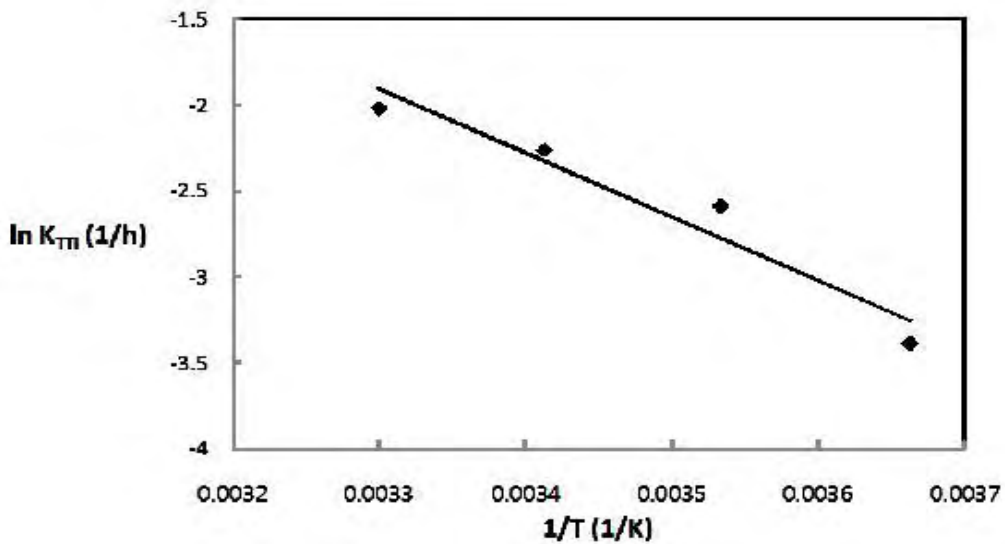


Fig. 23. Arrhenius plot of the reaction rate of TTI(Type L-5)color change ( $F(X_c)$  in Eq. 29).

또한, Fig. 23 은 각 온도에 대한  $K_{TTI}$ (Type L-5)의 실험값과 식(32)의 회귀분석으로부터 산출된 직선의 예측값을 나타낸다( $R^2 = 0.996$ ). 그 결과 활성화에너지인  $E_{TTI}$ 값과 95% 신뢰구간은  $30.9 \pm 24.7$  kJ/mol 였다.

Type M2-10

Table 14. Reaction rate response of TTI Type M2-10 ( $F(X_c)$  in Eq. 29) in the range of 0°C to 30°C.

Temperature (°C)	Reaction rate (1/h)	
	$F(X_c)$	$R^2$
5	0.0091	0.94
10	0.0265	0.99
15	0.0434	0.983
25	0.0881	0.977

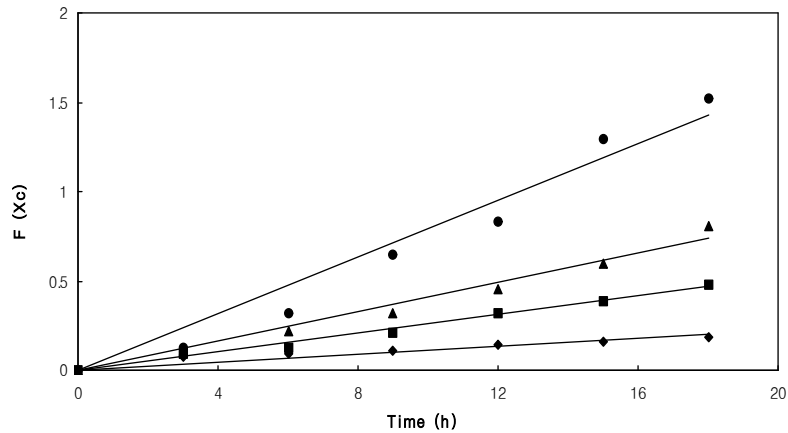


Fig. 24. Responses of TTI(Type M2-10) color change ( $F(X_c)$  in Eq. 29) at four storage temperatures compared with time. ◆, 5°C; ■, 10°C; ▲, 15°C; ●, 25°C.

Fig. 24는 효소형 TTI(Type M2-10)를 5°C, 10°C, 15°C, 25°C에서 각각 보관 중에 시간에 따라 변화하는 색을 식(29)에 대입하여 계산한  $F(X_c)$  값을 보여준다. 동시에 실험값을 회귀분석한 결과인  $K_{TTI}$ (Table 14)를 식(32)에 대입하여 산출한 예측값은 각각 원점을 지나는 직선으로 표시하였다. 회귀분석의  $R^2$ 값이 실험 온도구간에서 0.94~0.99로 나타나 식(29)와 같이 0차 반응에 잘 부합됨을 알 수가 있었다. 시간이 지날수록 TTI의 색 변화는 육안으로 관찰할 때 암 녹색에서 점점 밝은 황색으로 변하는 것을 볼 수 있었는데, 색도계로 측정된  $a$  값이 증가하는 결과와 일치하였다. 여기서  $a$  값은 (-)에서 (+)로 변할 때 greenness가 작아지고 redness가 증가하는 것을 의미한다(Bruce & Ball, 1990).  $K_{TTI}$ 값은 5°C, 10°C, 15°C, 25°C 별로 각각 0.0091, 0.0265, 0.0434, 0.0881 h<sup>-1</sup>와 같이 온도에 따라 증가하였으며 특히 높은 온도의 범위에서는 증가 폭이 급격히 크게 나타나 Arrhenius 온도의존성의 특징을 잘 반영하였다.

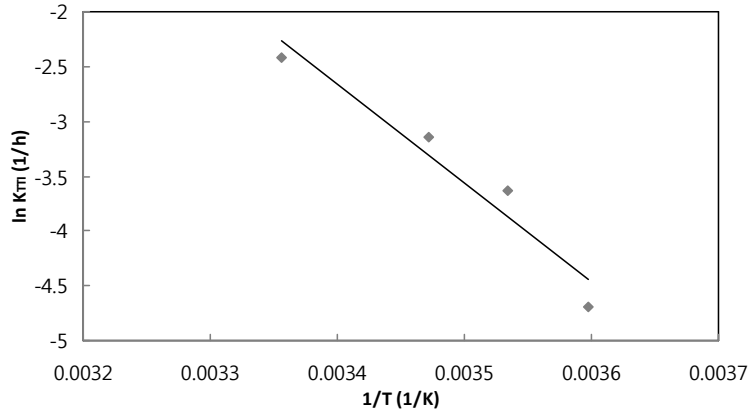


Fig. 25. Arrhenius plot of the reaction rate of TTI(Type M2-10)color change (F(Xc) in Eq. 29).

또한 Fig. 25는 각 온도에 대한  $K_{TTI}$ (Type M2-10)의 실험값과 식(32)의 회귀분석으로부터 산출된 직선의 예측값을 나타낸다( $R^2 = 0.935$ ). 그 결과 활성화에너지인  $E_{TTI}$ 값과 95% 신뢰구간은  $74.8 \pm 10.6$  kJ/mol 이었다. 이러한 차이는 본 연구에서 사용된 TTI중 TTI(Type L-5)는 쇠고기용인 효소형 type인 반면에, TTI(Type M2-10)의 경우에는 채소류용인 효소형 type으로서(VITSAB, 2008), 채소류는 쇠고기보다는 온도의존성이 높기 때문에 사료된다. 여기서 TTI와 쇠고기의 활성화에너지는 서로 같은 값을 갖는 것이 이상적이지만 (Giannakourou et al., 2005), 본 연구의 결과나 Taoukis et al.(1999)의 결과에서 보면 그 값이 같지 않지만 유사하게 산출되었다. 그 차이에 따라 특정 식품에 대한 특정 TTI의 적합성이 결정된다.

#### 저장 중 TTI와 쇠고기 품질의 비교분석

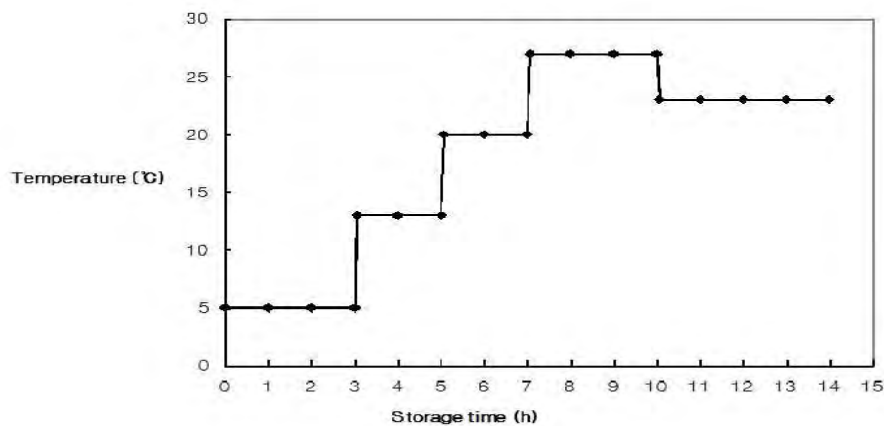


Fig. 26. Storage temperature variation profile for fluctuating temperature exposure. The inner chamber temperatures reached the set temperatures for each within 2min at most.

Fig. 26은 TTI를 보관한 시간에 따른 온도의 경로를 보여준다. 실제 저장고의 실내 온도는 최대 2분 내에 설정온도에 도달하였고, 시료의 크기가 내부 열전달의 저항을 무시할 정도로 작아 TTI가 경험하는 시간-온도는 Fig. 27에 나타난 온도 경로로 간주하였다.

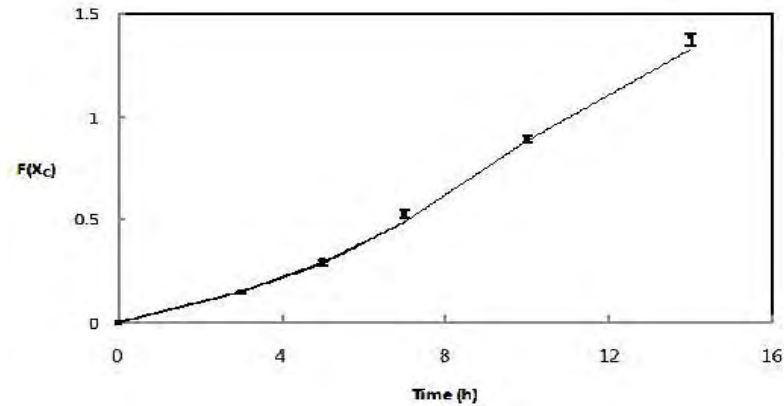


Fig. 27. Predicted (solid lines) and measured (points) responses of TTI color change ( $F(X_c)$  in Eq. 29) compared with time under dynamic storage conditions shown in Fig. 26. Error bars mean standard deviation ( $n=5$ ).

Fig. 27은 그에 따라 TTI의 색 변화의 실험값과 식(29)에 의하여 계산된 예측값을 도시한 결과이다. 일정한 온도상태에서의 결과 값과 다양한 온도를 경험하게 한 결과 값을 비교해 본 결과 역시 시간이 지남에 따라 온도가 낮을 때에는 TTI의 색 변화가 크게 커지지 않았지만 온도가 높을 때에는 커지고 시간이 지나면서 TTI의 색이 급격히 변화하는 결과를 볼 수가 있었다. 또한 실험값과 예측값의 표준편차 구간을 비교분석 해 본 결과 차이가 크게 나지 않으므로 실험값과 예측값이 잘 부합함을 알 수 있었다.

#### TTI의 매개변수 조건

Simulation에는 상용제품인 3가지 효소형 TTI의 매개변수값을 일부 수정하여 사용하였다 (Table 15). TTI type L (Lee and Lee, 2008), TTI type B (Taoukis et al., 2001) TTI type M(Giannakourou and Taoukis, 2002)의 Arrhenius 매개변수 값을 사용하였으며,  $E_a$ 는 활성화에너지,  $k_{ref}$ 는 반응속도상수( $h^{-1}$ )의 기준값,  $T_{ref}$ 는 TTI 저장의 가장 낮은 온도 (reference temperature, K)를 의미한다. 여기서, 활성화에너지란 반응을 일으키는 데 필요한 최소한의 에너지를 나타내며 Taoukis 등(2001)에 의하면 식품과 TTI의 정밀한 품질 예측을 위하여 활성화에너지의 차이가 적어야 한다고 보고된 바 있다.

Table 15. Kinetic parameters for different types of TTI and *Pseudomonas* spp.growth

	TTI Type L	TTI Type B	TTI Type M	<i>Pseudomonas</i> spp.
$E_a$ (kJ/mol)	30.9	81.6	99.5	81.6
$k_{ref}$ (h <sup>-1</sup> )	0.223	$1.291 \times 10^{-2}$	$4.760 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-2}$
$T_{ref}$ (K)	273	273	253	273

온도-시간 조건

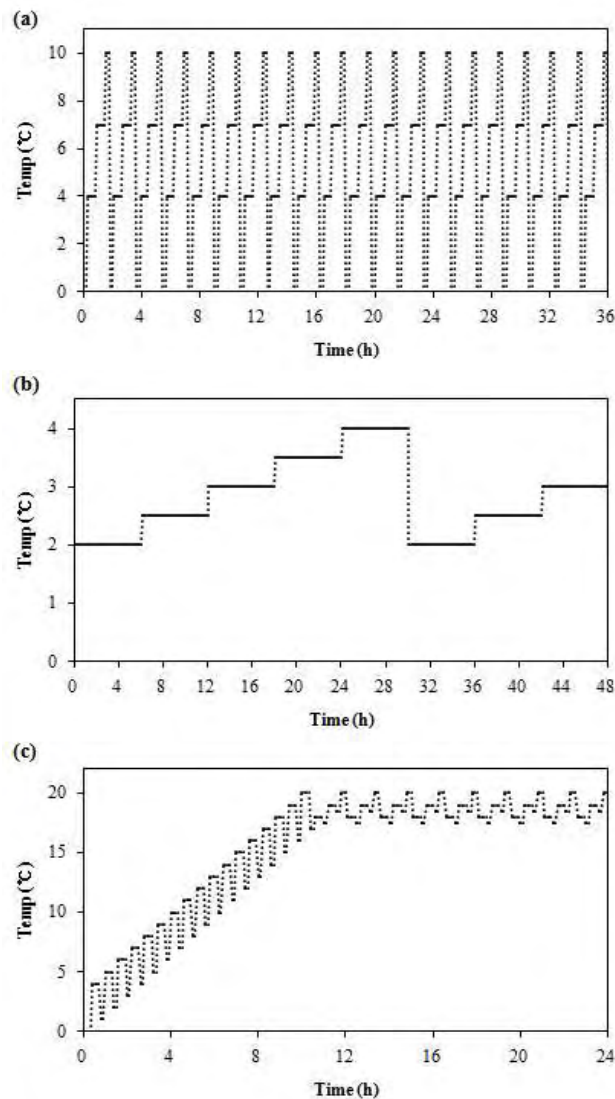
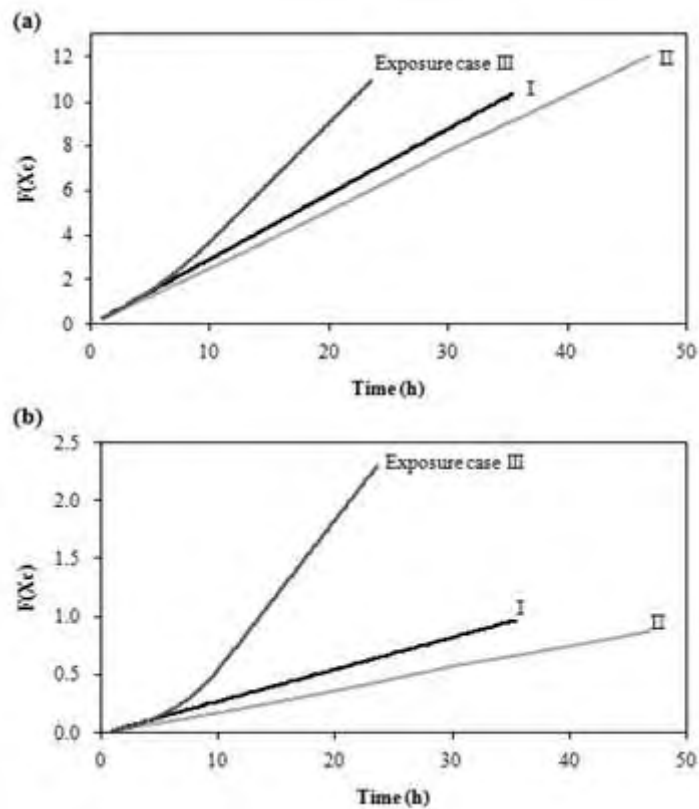


Fig. 28. Time-temperature profiles in three beef distribution cases. (a): case I (distribution to market), (b): case II (storage condition at market), (c): case III (distribution after purchase).

Simulation에 사용한 육류의 온도-시간 조건은 쇠고기의 유통 경로를 예로 하여 Fig. 28과 같이 설정하였다. 국내산 쇠고기의 유통경로는 Lee 등(1996)에 의하면 산지도축장, 축협직매장, 정육점(혹은 슈퍼마켓)등을 거쳐 소비자에게 이루게 된다. 유통경로의 시간에 따른 온도 값은 세가지 경로로 구분하여 설정하였다. Case I 은 도축장에서 직판장까지 cold-chain 형태로 차량 운반할 경우로서, 냉장식품을 0~10°C에서 관리하는 조건으로 약 36시간을 설정하였다(Lee et al., 2008). Case II 은 판매장에서 냉장보관 하는 경우로서, 2~4°C에서 약 2일을 설정하였다(Park et al., 2000). Case III 은 직판장에서 집까지 쇼핑백으로 포장육을 구매한 경우로서, 5°C에서부터 실온에 근접한 온도인 20°C까지 서서히 증가하는 조건을 최대 24시간까지 설정하였다.

F(Xc)의 simulation



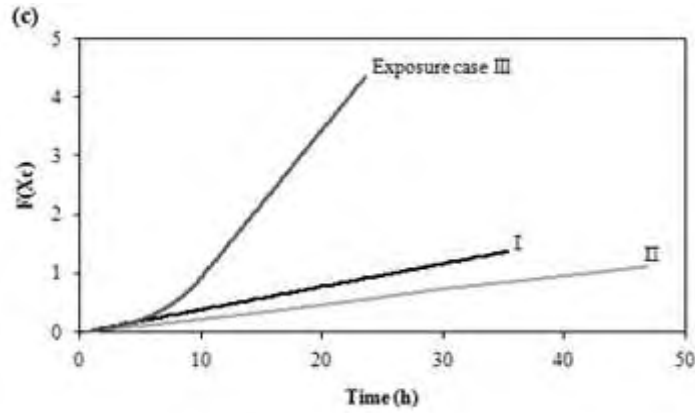


Fig. 29. Time course of  $F(X_c)$  of different types of TTI in three beef distribution cases. (a): TTI type L, (b): TTI type B, (c): TTI type M.

TTI의 색 함수인  $F(X_c)$ 를 simulation 한 결과는 Fig. 29에 나타내었다. 여기서  $F(X_c)$ 는 식 (29)를 사용하여 구하여진 색에 대한 함수값이다. 활성화에너지가 가장 작은 TTI L형은 가장 높은  $F(X_c)$ 을 보여 활성화에너지가 낮을수록 같은 시간대에 반응이 빠르게 일어남을 확인하였다. 또한 세가지 온도-시간 이력 조건에서 모두 비슷한  $F(X_c)$ 값을 보였으며 온도가 낮은 caseIII의 조건에서도 높은 결과를 보여 활성화에너지가 낮은 경우에는 낮은 온도에서도 반응이 빠르게 일어남을 확인하였다. TTI B형은 그 활성화에너지가 *Pseudomonas*와 제일 유사하여, 세가지 경우 중 균 성장과 온도의존성이 같은 경우로 정하기 위하여 그 값을 균 성장의 값과 같게 수정하여 사용하였다. 온도가 가장 높은 caseIII의 유통조건에서 월등히 높은  $F(X_c)$  값을 보인 반면 낮은 온도유통 조건에서는 비슷한 크기의 및 형태의 증가경향을 보였다. 활성화 에너지가 가장 높은 TTI M형은 전반적으로 B형과 비슷한 경향의 증가 추세를 보였다. TTI L형과 B형의 활성화에너지 크기의 차이는 50.7 kJ/mol인 반면, B형과 M형의 활성화에너지 크기의 차이는 17.9 kJ/mol임으로 활성화에너지의 크기 차이가 작을수록 비슷한 경향의 변화를 일으킴을 확인 하였다.

#### $T_{eff}$ 의 simulation

세 가지 온도-시간 조건에 대한 TTI의  $T_{eff}$ 의 simulation 결과는 Fig. 30에 나타난 바와 같다. 같은 유통조건에서의  $T_{eff}$ 는 활성화에너지가 다른 세가지 TTI 에서 모두 비슷한 형태의 증가 경향을 보였다. 여기서  $T_{eff}$ 는 해당이력에 대한 일종의 대표적 온도 값을 의미하는데, Giannakourou 등(2005)에 의하면 다양한 온도의 분포에 대하여 결과적으로 같은 품질변화를 일으키는 불변의 온도로 정의되었다.

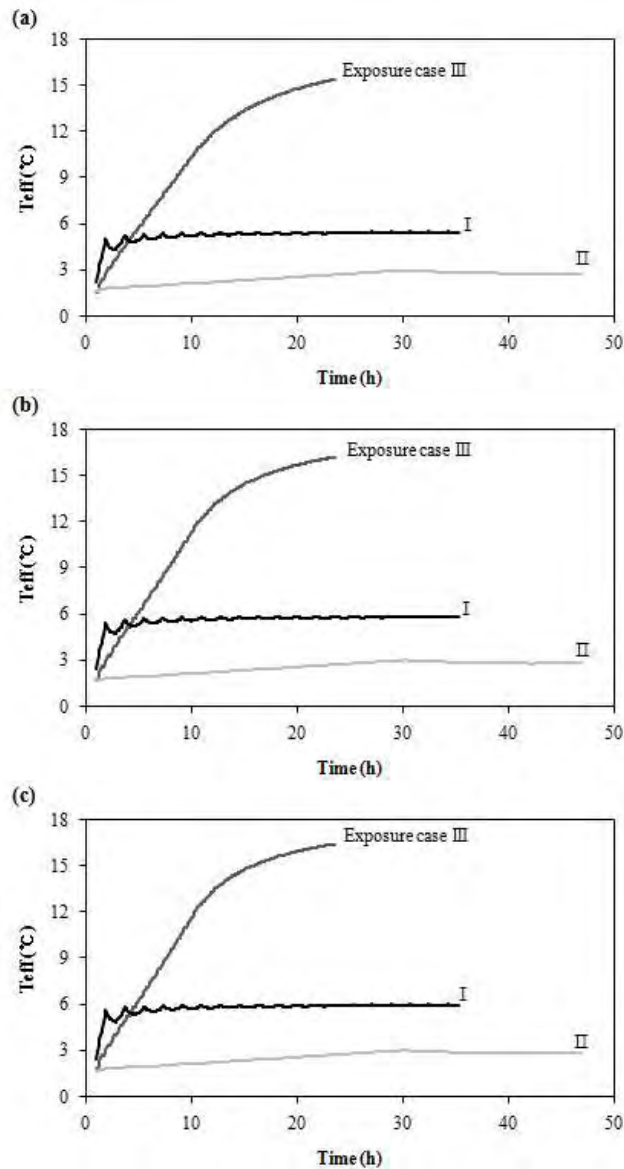


Fig. 30. Time course of  $T_{eff}$  of different types of TTI in three beef distribution cases.  
 (a): TTI type L, (b): TTI type B, (c): TTI type M.

Taoukis 등(1999)에 의하면 다양한 다른 온도의 분포에서 구하여진 TTI의  $T_{eff}$ 는 생선의 유통기한을 예측하는 함수식에 대입하여 품질을 예측한 보고가 있다. Taoukis(2001)에 의하면  $T_{eff}$ 가 1°C의 오차를 보일 때 품질의 평가는 10-15% 범위의 오차를 보이며 이정도 범위는 다수의 경우에 수용할 만한 수준이라고 하였다.

#### 육류 품질변화(미생물 증식)의 simulation

TTI의 품질변화를 나타내는 값을 의미하는  $F(X_c)$ 가 일정한 수준을 나타낼 경우, TTI의



$T_{eff}$ 로부터 *Pseudomonas*의 증식수준을 예측 하였다. TTI가 일정 수준의  $F(X_c)$ 에 도달하는데 까지 걸린 시간  $t$ 를 구하였다. 미생물 증식을 예측하는데 사용되는 매개변수들은 Table 15와 같았다(Taoukis et al., 1999). Table 16에서  $t_I$ 은 세가지 의 유통 경로 중 Case I에 대한  $t$ 값을,  $t_{II}$ 는 Case II에 대한  $t$ 값을,  $t_{III}$ 는 case III에 대한  $t$ 값을 나타낸다. 활성화에너지의 크기가 다른 각 TTI에 대한  $t_I$ ,  $t_{II}$ ,  $t_{III}$ 는 전부 다른 값을 보였다. 이는 TTI의 활성화에너지 크기에 따라 특정 수준까지 변하는 속도가 다르기 때문으로 이해된다. TTI가 일정한 값에 도달하는 동안의 대표적 온도 값을 나타내는  $T_{eff}$ 는 각 TTI의  $t_I$ ,  $t_{II}$ ,  $t_{III}$ 을 식(41)에 대입하여 구하였다. 활성화에너지의 크기가 다를수록  $T_{eff}$ 는 서로 다른 결과를 나타냈는데 이는 활성화에너지가 다른 TTI는 dynamic한 온도-시간 조건에서 특정한 수준까지 도달하기 위한 시간이 다르기 때문이며 결국  $T_{eff}$ 도 다르게 된다. Taoukis(2001)에 의하면 TTI와 식품의 활성화에너지의 크기 차이가 40(kJ/mol)이하일 때, 일반적으로 두  $T_{eff}$ 의 차이는 0.4에서 1.8 °C의 차이를 보인다고 보고 된바 있다. 결국 활성화에너지 크기의 차이가 클수록 특정 수준까지 변화하는데 걸린 시간의 차이가 커지며 이는  $T_{eff}$ 의 차이도 크게 만드는 것을 알 수 있다.

Table 16. Calculation of  $T_{eff}$  and the growth ( $\ln(N/N_0)$ ) of *Pseudomonas* spp. for different types of TTI(types B, L, M)

$F(X_c)$	Type B				Type L				Type M			
	$E_{a,TTI} = E_{aPseudomonas}$				$E_{a,TTI} > E_{aPseudomonas}$				$E_{a,TTI} < E_{aPseudomonas}$			
	$t$ (h)*	$T_{eff}$ (K)	$\ln(N/N_0)$		$t$ (h)	$T_{eff}$ (K)	$\ln(N/N_0)$		$t$ (h)	$T_{eff}$ (K)	$\ln(N/N_0)$	
0.5	$t_{III}$	10	283.68	1.7041	$t_{III}$	1.84	277.02	0.1365	$t_{III}$	7.5	282.52	1.1077
	$t_I$	17	279.40	1.7041	$t_I$	1.92	276.15	0.1272	$t_I$	13	278.89	1.2229
	$t_{II}$	26	276.06	1.7041	$t_{II}$	1.95	275.83	0.1241	$t_{II}$	22	275.52	1.3443
0.7	$t_{III}$	11	285.68	2.3857	$t_{III}$	2.41	278.40	0.1272	$t_{III}$	9	283.55	1.5084
	$t_I$	26	278.70	2.3857	$t_I$	2.51	277.56	0.1993	$t_I$	17.5	279.15	1.7001
	$t_{II}$	38	275.73	2.3857	$t_{II}$	2.75	275.68	0.1716	$t_{II}$	29	275.90	1.8618
0.9	$t_{III}$	12	287.05	3.0674	$t_{III}$	3.11	278.33	0.1241	$t_{III}$	10	284.53	1.8891
	$t_I$	31	279.30	3.0674	$t_I$	3.19	277.80	0.2612	$t_I$	23.5	278.87	2.2029
	$t_{II}$	46	276.19	3.0674	$t_{II}$	3.56	275.54	0.2182	$t_{II}$	38	275.78	2.4019

\* $t_I-t_{III}$  are the times taken to reach 0.5, 0.7, and 0.9.

각 시점에서의 *Pseudomonas* 증식도인  $\ln(N/N_0)$  값을 계산한 결과,  $E_{a,TTI} = E_{aPseudomonas}$  인 경우인 TTI B형의  $F(X_c)$ 가 0.5 수준으로 동일한 수준의 색 변화를 보일 때 예측되는 증식도 수준은 같은 항상 같은 값을 보이는 결과를 알 수 있다. 반면  $E_{a,TTI} \neq E_{aPseudomonas}$

*Pseudomonas*인 경우인 TTI L형과 M형의  $F(X_c)$ 가 0.5 수준으로 같은 수준의 색 변화를 나타냈음에도 불구하고 모든 유통경로에서의 예측되는 증식도 수준은 서로 다른 결과를 보였다. TTI의 색 변화가 더욱 진행되어  $F(X_c)$ 가 0.7 수준으로 증가하였을 때  $E_a$  TTI =  $E_a$  *Pseudomonas*인 TTI B형의 경우에는 TTI의  $T_{eff}$ 로부터 예측되는 증식도의 수준은 2.3857로 증가하였으며 모든 유통경로에서 같은 수준의 결과를 보였다. 반면 TTI L형과 M형의  $T_{eff}$ 로부터 예측되는 *Pseudomonas* 증식도의 수준은 모든 유통 경로에서 다른 값을 보여 활성화에너지의 크기가 다를 경우 TTI가 같은 색을 나타냄에도 불구하고 예측되는 미생물 증식도는 유통경로에 따라 다른 수준을 보이는 경향을 다시 한 번 확인 하였다. TTI의 색변화가 더욱 진행되어  $F(X_c)$ 가 0.9 수준으로 증가하였을 때 TTI B형의  $T_{eff}$ 로부터 예측되는 미생물 증식도는 모든 유통경로에서 3.0674의 값으로 같은 수준의 변질이 일어남을 확인하였다. 반면 TTI L형과 M형의  $T_{eff}$ 로부터 예측되는 쇠고기의 변질수준은 모든 유통 경로에서 서로 다른 값을 보였다.

결과적으로 TTI와 육류 품질변수의 활성화에너지가 같다면 모든 유통 저장 구간에서 TTI의 색 변화가 일정할 때 변질의 정도 역시 일정한 수준을 보임을 simulation을 통하여 확인할 수 있었다. 따라서 특정 육류 제품에 대한 적합한 TTI는 그 온도의존성이 일치할 때 가장 정확한 예측 값을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

실제 측정된 색변화 값과 simulation에 의해 예측된  $F(X_c)$  값의 비교

시뮬레이션의 정확성을 확인하기 위하여 dynamic한 조건에서 5시간 간격으로 측정된 효소형 TTI (Type M2-10)의 색 변화와 시뮬레이션에 의하여 예측되는 색의 값을 비교하여 보았다. dynamic한 온도 조건은 냉장 온도와 실온 사이의 구간과 예상되는 유통 시간을 고려하여 설정 하였으며 Fig. 31과 같다.

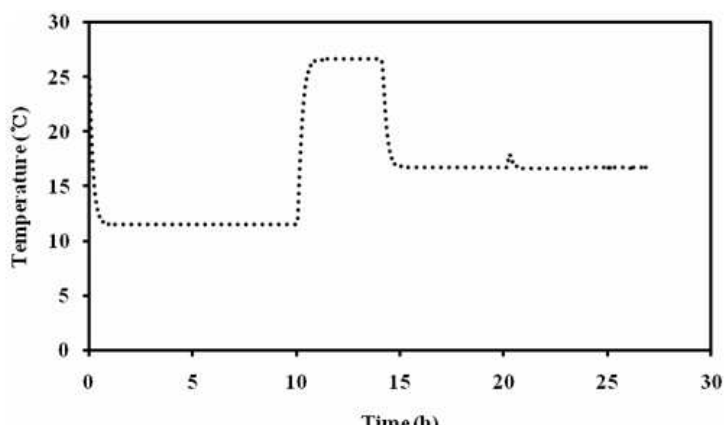


Fig. 31. Time-temperature profiles in dynamic condition from 10°C to 25°C.

Simulation을 위한 매개변수 값은 항온 조건에서 실험 한 실제 TTI(Type M2-10)의 결과를 사용하였으며 TTI의 색 함수인  $F(X_c)$ 의 예측값과 실제 측정값은 Fig. 32에 나타난 바와 같다. 시간이 지남에 따라 온도가 낮을 때에는 TTI의 색 변화 값이 크게 커지지 않았지만 온도가 높을 때에는 TTI의 색이 급격히 변화하는 결과를 볼 수가 있었다. 또한 실험값과 예측값의 표준편차 구간을 비교분석 해 본 결과 차이가 크게 나지 않으므로 실험값과 예측값이 잘 부합함을 알 수 있었다.

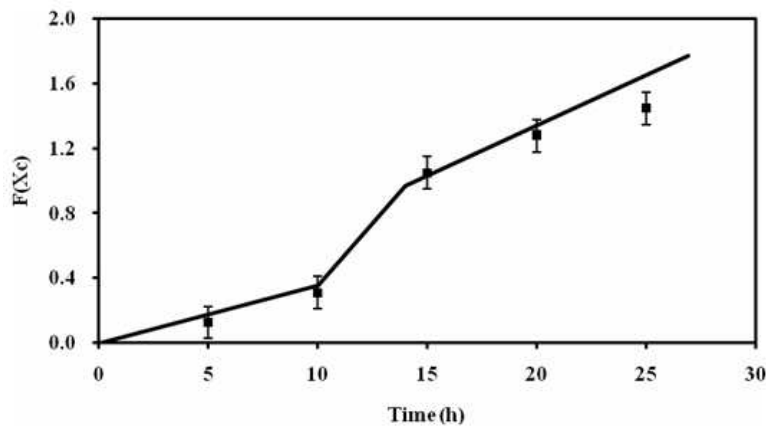


Fig. 32. Predicted (solid lines) and measured (points)  $F(X_c)$  values of TTI(Type M2-10) compared with time under dynamic storage conditions shown in Fig. 31. Error bars mean standard deviation ( $n=5$ ).

## 제 2 절 TTI 색변수로부터 한우육 품질변수 예측 모델

### 1. TTI (4종)로부터 위해미생물 (3종) 예측 모델링

#### 가. 요약

식품의 저장유통 중 품질을 나타내기 위해 사용되는 TTI로부터 예측한 미생물 오염도와 실제 미생물 오염도를 나타내는 여러 미생물의 생장 모델식으로 산출된 오염도와 비교하여 가장 차이가 작은 경우를 분석하였다. 상용 효소형 TTI는 VITSAB AB사의 Type M2-3510, M4-10, M, S를 사용하였고, 미생물은 *Pseudomonas* spp., *Listeria monocytogens*,

*Escherichia coli* 의 성장을 고려하였다. 식품의 dynamic 온도 조건 simulation 실험 결과 TTI 의 색 변수를 표현하는 식의  $T_{eff}$  값을 구하여 미생물의 온도의존성을 나타내는 식인 Arrhenius model, Belehradex (square root) model 에 대입하여 미생물 성장 곡선에 필요한  $\mu_{max}$  를 구하였다. 미생물 성장 곡선은 Monod model, Baranyi and Roberts model, new logistic model (NLM) 을 kinetic 함수식으로 설정하였다. Validation, PCA 결과, 최적 TTI 는 Monod model, Baranyi and Roberts model 의 경우 둘 다 S type, New logistic model (NLM) 의 경우 M4-10 type 인 것으로 선정되었다. 따라서 본 연구는 TTI 로부터 예측한 미생물 오염도가 실제 식품의 미생물 오염수준을 측정할 수 있는 지표가 될 수 있다는데 그 가치가 있다.

#### 나. 재료 및 방법

본 연구에서는 4가지 상용 TTI (Table 17)와 3가지 미생물예측모델 (Table 18)을 서로 사용하였을 때 가능한  $4 \times 3 = 12$  combination 에 대하여 dynamic 시간-온도 조건하에서의 예측능을 수학적으로 simulation 하였다. Fig. 33 에서 보면 1단계로 특정한 dynamic 시간-온도 이력에 대하여 TTI 변수와 미생물 오염도를 계산하고, 2단계로 TTI 변수로부터  $T_{eff}$  를 계산한다. 3단계로  $T_{eff}$  로부터 미생물 오염도 예측치를 계산하여 1단계에 구한 미생물 오염도와 그 차이를 비교하여 특정 TTI 에 대한 특정 미생물 오염 예측 모델의 적합성을 평가하였다 (Fig. 33).

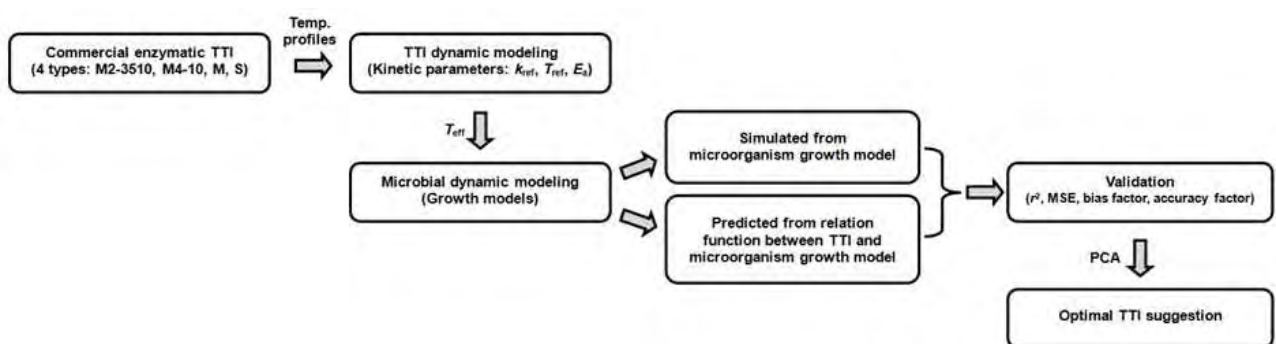


Fig. 33. Flow chart of optimal TTI simulation

Dynamic modeling of commercial enzymatic TTI and its parameters.

1단계에서 dynamic 시간-온도 이력에서 TTI 변수를 계산하기 위함이다. 상용 enzymatic TTI 의 온도-시간 이력에 따른 변화는 색 함수 ( $F$ )는 Eq. (61) 을 사용하였다

(Giannakourou and Taoukis, 2002).  $F$  값의 변화 kinetics 는 0차 반응으로 알려져 있고 Eq. (61) 과 같이  $F$  를  $t$  에 대한 변화율로 나타냈다.

$$\frac{dF}{dt} = k \quad (43)$$

여기서  $t$  는 TTI 의 색 변화 시간 (h),  $F$  는 색변화 값,  $k$  는  $t$  변화량에 따른  $F$  의 변화량을 의미하는 반응속도상수 ( $h^{-1}$ ) 이다. 그리고 이  $k$  를 온도의존성을 나타내는 Arrhenius 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (44)$$

여기서  $k_0$  는  $k$  의 Arrhenius 상수 ( $h^{-1}$ ),  $E_a$  는 활성화에너지 (kJ/mol),  $R$  은 기체상수 ( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ/mol·K),  $T$  는 절대온도 (K) 를 의미한다. 그런데 Arrhenius 식인 Eq. (44) 는 그 정확성을 높이기 위하여 다음과 같이 표현된 바 있다 (Taoukis et al., 1999).

$$k = k_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (45)$$

여기서  $k_{ref}$  는  $T_{ref}$  일 때 반응속도상수 ( $h^{-1}$ ),  $T_{ref}$  는 TTI 색 변화 시 가장 낮은 온도 (reference temperature, K) 를 의미한다. TTI의 색측정,  $T_{eff}$  를 구하기 위해서는 먼저 온도 profile 설정을 해야 한다. 그리고 시간-온도에 일정치 않은 이 parameters 는 analytical solution 이 아닌 numerical analysis 를 적용시켰다. 수치해석법으로는 Euler's method 를 적용하였다 (Macdonald et al., 2008). Eq. (61) 의  $F$  를 시간에 따라 수치해석을 적용하면 Eq. 6(4) 이 된다.

$$F_{i+1} = F_i + \left(\frac{dF}{dt}\right)_i \cdot \Delta t \quad (46)$$

여기서  $i$  는 임의의 저장 시간의 시점을 나타낸다 ( $t = \Delta t \cdot i$ ). Eq. (64) 에  $F$  의 변화율을 Eq. (61) 과 Eq. (63) 으로부터 적용하면 Eq. (65) 와 같이 표현된다.

$$\left(\frac{dF}{dt}\right)_i = k_{\text{ref}} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right] \quad (47)$$

결과적으로 Eq. (64) 와 Eq. (65) 를 연동하여  $t$  에 따른  $F$  를 계산하였다. 계산된  $F$  값으로부터  $T_{\text{eff}}$  를 구하기 위해 역시 수치해석을 적용하였다.

$$F_{0 \rightarrow t} = k_{\text{ref}} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{eff}}} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right] \cdot t \quad (48)$$

$T_{\text{eff}}$  는 일종의 유통경로의 온도-시간 이력을 대표하는 온도 값으로 실제 식품의 미생물 성장 계산에 사용되는 값이다 (Giannakourou et al., 2005; Park et al., 2009). 여기서  $F_{0 \rightarrow t}$  는 상기 수치해석을 통하여 계산된 임의시간  $t$  에서 나온  $F$  값을 의미한다. 따라서 Eq. (66) 을  $T_{\text{eff}}$  에 대해 정리하면 Eq. (67) 과 같이 표현된다.

$$T_{\text{eff}} = \frac{E_a \cdot T_{\text{ref}}}{E_a - R \cdot T_{\text{ref}} \cdot \ln\left(\frac{F_{0 \rightarrow t}}{k_{\text{ref}} \cdot t}\right)} \quad (49)$$

수치해석을 통해 산출된  $T_{\text{eff}}$  를 온도의존성 model 에 대입하여 미생물 성장을 예측한다. 상기의 모든 수치해석은 MS Excel 2007 의 visual basic application (VBA) 을 개발도구로 하여 연산하였다 (Park et al., 2009).

본 연구에서 사용된 enzymatic TTI 는 Sweden (Malmö)의 VITSAB A. B.사에서 제조한 M-type, S-type 만을 대상으로 선정하였으며, 각 type 의 상세한 규격은 다음과 같다. M2-3510 은 주로 저온 혹은 동결온도 이하 범위에서 사용된 바 있다 (Giannakourou and Taoukis, 2002). 이 모델의 kinetic parameters 는 Giannakourou et al (2005) 가 연구한  $E_a$ ,  $k_{\text{ref}}$ ,  $T_{\text{ref}}$  를 참조하였다. Checkpoint® M4-10 은 냉장 참치의 유통기한 최적화에 TTI 를 적용시킨 바 있고, kinetic parameters 는 Tsironi et al (2008) 이 연구한 것을 참조하였다. M 과 S 는 dynamic 저장 조건에서 냉장 생선의 예측모델링에 사용한 모델이며, kinetic parameters 는 Taoukis et al (1999) 이 연구한 것을 참조하였다. 미생물 성장 시뮬레이션에 사용된 상용 enzymatic TTI 모델명과 kinetic parameters 를 Table 17 에 나타냈다.

Table 17. Kinetic parameters of commercial enzymatic type TTI (M2-3510; M4-10; M; S):  $E_a, k_{ref}, T_{ref}$ .

TTI type	M2-3510	M4-10	M	S
$E_a$ (kJ/mol)	99.5±10.7	94.8±9.9	68.7±9.03	102.1±6.2
$k_{ref}$ (h <sup>-1</sup> )	4.760x10 <sup>-4</sup>	1.140x10 <sup>-2</sup>	1.315x10 <sup>-2</sup>	9.671x10 <sup>-3</sup>
$T_{ref}$ (K)	253	277	273	273

Dynamic modeling of microbial growth

1단계에서 dynamic 시간-온도 이력에 대하여 미생물 오염도를 기존에 발표된 특정 미생물에 대한 오염 모델을 사용하여 계산하였다. Dynamic modeling 에 사용된 미생물들은, *Pseudomonas* spp., *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* 3종이다. Growth model 은 primary model 로서 Monod model [Eq (8)], Baranyi and Roberts model [Eq. (10)-(11)], New logistic model (NLM) [Eq. (13)] 을 사용하였다. Monod model, Baranyi and Roberts model, New logistic model (NLM) 은 비등온조건 dynamic modeling 에 적용된 경우 (Taoukis et al., 1999; Xanthiakos et al., 2006; Fujikawa and Morozumi, 2005) 가 많다. 1 단계에서 산출된 시간에 따른 상용 효소형 TTI 의  $T_{eff}$  를 3가지 미생물 오염 모델에 적용시키기 위해, secondary model 로서 온도의존성 식인 Arrhenius model [Eq (51)], Belehradex (square root) model [Eq. (12), (14)] 을 사용하였다. 각각의 microbial growth parameters 는 기존 연구에서 인용하였으며 Table 18 에 growth model 식과 인용된 parameters 를 나타냈다.

Table 18. Microbial growth equations and parameters for dynamic modeling.

Growth model <sup>a)</sup>	Equations <sup>b)</sup>	Published parameters <sup>c)</sup>	Microorganism <sup>d)</sup>	References <sup>e)</sup>
I. Monod model <sup>a)</sup>	Eq. (8) <sup>b)</sup> $\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = \mu_{max} t$ Eq. (9) <sup>b)</sup> $\mu_{max} = \mu_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right]$	$N_0$ (CFU/g): 10 <sup>5</sup> <sup>c)</sup> $\mu_{ref}$ (h <sup>-1</sup> ): 0.044 <sup>c)</sup> $E_a$ (kJ/mol): 81.6 <sup>c)</sup> $T_{ref}$ (°C): -11.36 <sup>c)</sup> $R$ (kJ/mol·°C): 8.314 x 10 <sup>-3</sup> <sup>c)</sup>	<i>Pseudomonas</i> spp. <sup>d)</sup> (boque fish) <sup>e)</sup>	Taoukis et al., <sup>e)</sup> 1999 <sup>e)</sup>
II. Baranyi and Roberts model <sup>a)</sup>	Eq. (10) <sup>b)</sup> $\frac{d}{dt}x = \mu_{max} \cdot \left(\frac{q}{q+1}\right) \cdot \left(1 - \frac{x}{x_{max}}\right) \cdot x$ Eq. (11) <sup>b)</sup> $\frac{d}{dt}q = \mu_{max} \cdot q$ Eq. (12) <sup>b)</sup> $\sqrt{\mu_{max}} = b(T - T_{min})$	$b$ (h <sup>1/2</sup> °C): 0.024 <sup>c)</sup> $T_{min}$ (°C): -2.32 <sup>c)</sup> $q$ : 13.5 <sup>c)</sup> $x_{max}$ (CFU/ml): 10 <sup>5.5</sup> <sup>c)</sup>	<i>Listeria monocytogenes</i> <sup>d)</sup> (pasteurized milk) <sup>e)</sup>	Xanthiakos et al., <sup>e)</sup> 2006 <sup>e)</sup>
III. New logistic model (NLM) <sup>a)</sup>	Eq. (13) <sup>b)</sup> $\frac{dN}{dt} = \mu_{max} \cdot N \cdot \left\{1 - \left(\frac{N}{N_{max}}\right)^m\right\} \cdot \left\{1 - \left(\frac{N_{min}}{N}\right)^n\right\}$ Eq. (14) <sup>b)</sup> $\sqrt{\mu_{max}} = b(T - T_0)$	$b$ (h <sup>1/2</sup> °C): 0.0426 <sup>c)</sup> $T_0$ (°C): 0.819 <sup>c)</sup> $N_{max}$ (CFU/ml): 10 <sup>10.1</sup> <sup>c)</sup> $m$ : 0.58 <sup>c)</sup> $N_{min}$ (CFU/ml): 10 <sup>5.5</sup> <sup>c)</sup> $n$ : 3.0 <sup>c)</sup>	<i>Escherichia coli</i> <sup>d)</sup> (agar plate) <sup>e)</sup>	Fujikawa and Morozumi, 2005 <sup>e)</sup>

## Simulation and selection of optimal TTI type to each of microorganism models

4종의 상용 enzymatic TTI dynamic modeling 과 3종의 미생물 성장 모델 parameters 를 Fig. 33 과 같은 순서에 의해  $T_{\text{eff}}$  로부터 미생물 오염도 예측치를 simulation 하고, 1단계에서 구한 미생물 오염도와 그 차이를 비교하여 특정 TTI 에 대한 특정 미생물 오염 예측 모델의 적합성을 평가하고자 validation 하였다. 미생물 성장 예측곡선 fitting 은 SPSS 17.0 (SPSS Inc., Chicago, IL) 을 이용하였고, validation 에서 쓰이는  $r^2$ , MSE, bias factor, accuracy factor 를 적용하여 최적 TTI 로 선정하는 데 그 지표로 삼았다.

$$MSE = \frac{RSS}{n} = \frac{\sum(N_{\text{observed}} - N_{\text{predicted}})^2}{n} \quad (50)$$

$$Bias\ factor = 10 \left( \frac{\sum \log \left[ \frac{N_{\text{observed}}}{N_{\text{predicted}}} \right]}{n} \right) \quad (51)$$

$$Accuracy\ factor = 10 \left( \frac{\sum \log \left[ \frac{N_{\text{predicted}}}{N_{\text{observed}}} \right]}{n} \right) \quad (52)$$

$r^2$  는 예측값이 전체 측정값에 얼마나 잘 부합하는지 종종 사용되었다.  $r^2$  가 클수록 model 에 의해 예측된 data 가 더 좋다. MSE (mean square error) 는 RSS (residual sum of squares) 를 degrees of freedom 으로 나눈 값으로 temperature, pH,  $A_w$  와 같은 요인들의 의도적인 변화는 고려하지 않는 variability remaining 을 측정한다. Degree of freedom 의 개수는 data points 개수와 같다. 이 remaining variability 는 우연한 variability와 계통적 오차 (systematic errors) 를 포함하는 몇몇의 요인들로부터 기인한다. MSE 가 낮을수록 data 를 기술하기 위한 모델의 타당성이 더 좋다 (Sutherland and Bayliss, 1994). Bias factor 는 observed values 가 equivalence line 보다 위에 놓여 있는지 아래에 놓여 있는지에 대한 차이의 평균값이다. Model 의 structural deviations 를 주는 것으로서, 1 보다 작으면 “fail-safe” model 이다.  $n$  은 관측된 개수,  $N_{\text{predicted}}$  는 TTI변수로부터 예측된 미생물 오염 농도,  $N_{\text{observed}}$  는 미생물 성장 모델에 직접 시간-온도이력을 대입하여 계산한 미생물 오염도인데 여기서는 마치 실험으로부터 측정된 값으로 비유하였다. Accuracy factor 는 equivalence line 과 각 point 간의 거리에 대한 평균으로서, 예측값이 관측값에 얼마나 근접한지를 측정한다. 값이 클수록 accuracy 는 적다. 2개의 accuracy factor 들은 평균 prediction 을 나타내는 데, observed values 로 부터 다르다 (Ross, 1996).

또한, simulation 한 data 를 PCA (principal component analysis)를 통해 서로 다른 data



sets 간의 상관관계를 결정하였다. Data 는 simulation 된 observed, predicted value 를 사용하여 분석하였다. PCA 는 bilinear modeling 방법으로서 multidimensional data 간의 주요 정보를 해석할 수 있는 개요를 보여준다. Original variables 에 의해 실행된 정보는 주성분들 (principal components)이라 부르는 underlying variables 의 더 적은 수에 의해 예상된다. Factor extraction 조건은 correlation matrix 로 분석하고, scree plot 으로 결과를 보여주었다. Factor scores 조건은 regression 방법으로 변수를 저장하였고, missing values (결측값)이 있는 case는 모든 분석에서 제외시켰다 (Mellinger, 1987). PCA 분석은 SPSS 17.0 (SPSS Inc., Chicago, IL) 을 이용하였다.

최종 Validation, PCA 분석을 통해 적합성을 비교하여, 미생물 종류와 성장모델에 따른 최적 TTI 를 선정하였다.

#### 다. 결과 및 고찰

Fig. 33 에서 제시한 대로 simulation 한 특정 TTI 에 대한 특정 미생물 성장 농도의 예측도를 다음과 같이 단계별로 결과를 나타냈다.

#### $T_{eff}$ of commercial enzymatic TTI according to time-temperature profiles

Dynamic modeling 을 위해 time-temperature profiles 를 Fig. 34 와 같이 3 가지 (a), (b), (c) 로 설정하였다. 전체 storage time 은 200 시간을 기준으로 하였으며, 증가와 감소하는 구간의 폭을 조절하여 profile I (2~15°C), profile II (0~10°C), profile III (5~18°C) 으로 나타냈다. Profile I 과 profile II 는 Taoukis et al (1999) 이 냉장 생선의 dynamic 저장 실험에 적용한 바 있는 profiles 를 참조하였다. Profile III 은 실제 유통 중 노출되는 온도대로 가정하였다. 0.05 시간 당  $F$  값의 변화율 ( $dF/dt$ )을 정하여 simulation 한 후,  $T_{eff}$  를 계산하였다. Eq. (67) 에 의해 산출된 상용 enzymatic TTI 의  $T_{eff}$  는 Fig. 35 과 같은 경향을 보였다. M2-3510, M4-10, M, S 그래프 형태가 각 profiles 에 따라 비슷한 형태의 곡선을 보이며, 특히 M4-10 과 M2-3510, M, S 가 떨어져 있는데,  $T_{ref}$  가 상대적으로 조금 높아 simulation 결과 편차가 컸다. 실제 simulation된  $T_{eff}$  온도 범위는 profile I 에서 M2-3510: 1.398~9.860°C, M4-10: 5.408~13.664°C, M: 1.378~9.192°C, S: 1.404~10.038°C, profile II 에서 M2-3510: 7.977~6.691°C, M4-10: 11.919~10.538°C, M: 7.625~6.194°C, S: 8.065~6.820°C, profile III 에서 M2-3510: 3.710~12.113°C, M4-10: 7.707~16.126°C, M: 3.597~11.794°C, S: 3.741~12.202°C 로 산출되었다.

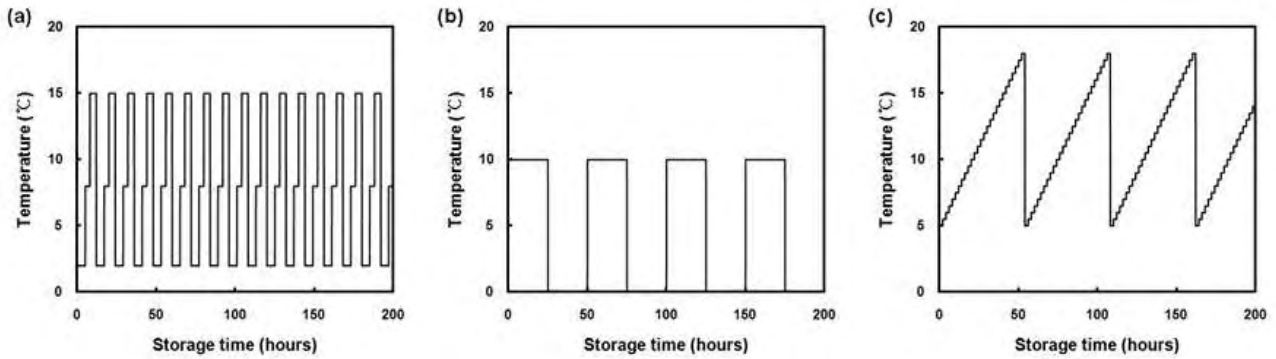


Fig. 34. Time-temperature profiles for simulation. (a): profile I, (b): profile II, (c): profile III.

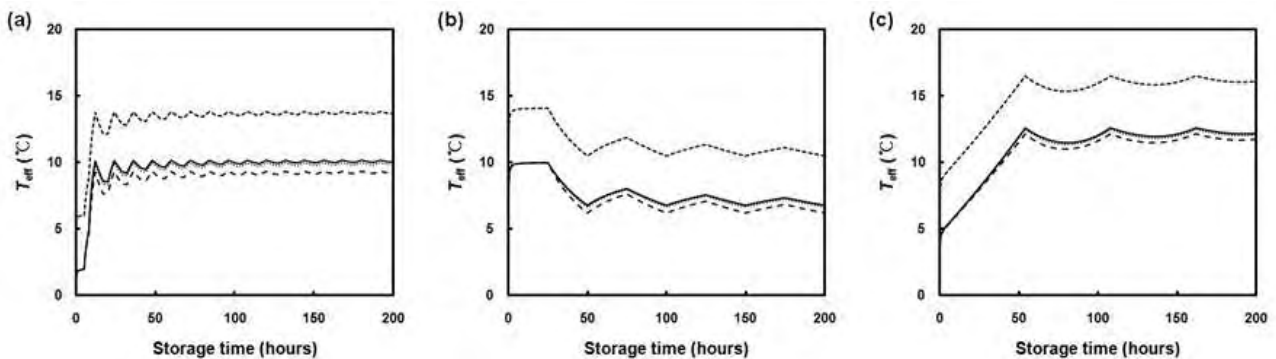


Fig. 35. Storage time course of  $T_{eff}$  of three profiles. (a): profile I, (b): profile II, (c): profile III, ..... : TTI M2-3510, - - - - : TTI M4-10, - - - - : TTI M, ——— : TTI S.

#### Microbial growth simulation according to time-temperature profiles

산출된 profile 에 따른  $T_{eff}$  를 미생물 성장 예측에 적용하기 위해 온도 parameter 를 대입해야 한다. Primary model 에서 성장계수에 해당되는  $\mu_{max}$  를 secondary model 로 구하였다. Table 18 에 나타낸 Eq. (9), (12), (14) 로 구한 후, Eq. (8), (10), (11), (13) 에 대입하여 200 hours 동안의 성장을 simulation 하였다. 저장 시간에 따른 *Pseudomonas* spp. 성장을 Monod model [Eq. (68)] 로 예측하였다. Fig. 36 (a)-1, (a)-2, (a)-3 에 나타난 바와 같이 observed line 과 predicted line 간의 형태는 거의 겹쳐질 정도로 simulation 되었다. Taoukis et al (1999) 가 연구했던 *Pseudomonas* spp. 성장곡선으로 simulation 된 결과 profile I, II, III 에서 3.000~5.450, 3.000~5.252, 3.000~5.589 log CFU/g 으로 산출되었다. 상용 효소형 TTI 를 경험한 온도에 의한 predicted simulation 결과, profile I, II, III 에서 M2-3510 type 은 3.000~5.468, 3.000~5.326, 3.000~5.577 log CFU/g 으로, M4-10

type 은 3.000~5.667, 3.000~5.534, 3.000~5.784 log CFU/g 으로, M type 은 3.000~5.432, 3.000~5.303, 3.000~5.560 log CFU/g 으로, S type 은 3.000~5.477, 3.000~5.332, 3.000~5.582 log CFU/g 으로 산출되었다. 초기 농도는 모두 같고,  $T_{eff}$  를 경험한 후 최종 농도도 비슷하게 나온 것을 알 수 있다. Taoukis et al (1999) 은 *Pseudomonas* spp. 가 profile I, II 에서 60~70 hours 정도에 M type TTI  $T_{eff}$  는 8.23, 8.99 °C, S type TTI  $T_{eff}$  는 8.99, 8.06 °C 로 보고된 바 있다.

저장 시간에 따른 *Listeria monocytogenes* 성장을 Baranyi and Roberts model [Eq. (10-11)] 로 예측하였다. Fig. 36 (b)-1, (b)-2, (b)-3 에 나타난 바와 같이 observed line 과 predicted line 간의 형태는 profile 에 따라 다양하게 simulation 되었다. Xanthiakos et al (2006) 가 연구했던 *Listeria monocytogenes* 성장곡선으로 simulation 된 결과 profile I, II, III 에서 5.412~31.133, 3.618~13.350, 4.502~43.854 log CFU/ml 로 산출되었다. 상용 효소형 TTI 를 경험한 온도에 의한 predicted simulation 결과, profile I, II, III 에서 M2-3510 type 은 5.672~22.864, 3.920~12.836, 4.836~34.228 log CFU/ml 로, M4-10 type 은 4.409~54.000, 3.378~35.132, 3.965~81.256 log CFU/ml 로, M type 은 5.681~19.413, 3.979~11.845, 4.869~31.816 log CFU/ml 로, S type 은 5.669~23.886, 3.906~13.115, 4.827~34.929 log CFU/ml 로 산출되었다. Monod model 로 예측한 *Pseudomonas* spp. 와는 다른 결과를 보이는 데 초기 농도도 profile 에 따라 다르고, 최종 농도도 편차가 아주 크다. Xanthiakos et al (2006) 은 최종 8.5 log CFU/ml 까지 성장한 것으로 보고한 바 있다. Profile III 에서 observed line, predicted line 모두 lag phase 가 관찰되었고 그 이후 급격히 농도가 증가하였는데, 그 중에서도 M4-10 type TTI 의 최종농도가 특이하게 높게 나왔다. TTI 를 경험한 Baranyi and Roberts model 의 예측 결과 일반적인 성장곡선 형태를 보이지 않는 점으로 보아 이 model 의 한계점이라 생각된다.

저장 시간에 따른 *Escherichia coli* 성장을 New logistic model [Eq. (13)] 로 예측하였다. Fig. 36 (c)-1, (c)-2, (c)-3 에 나타난 바와 같이 observed line 과 predicted line 간의 형태는 profile 에 따라 다양하게 simulation 되었다. Fujikawa and Morozumi (2005) 가 연구했던 *Escherichia coli* 성장곡선으로 simulation 된 결과 profile I, II, III 에서 3.604~13.097, 3.601~25.660, 3.602~8.945 log CFU/ml 로 산출되었다. 상용 효소형 TTI 를 경험한 온도에 의한 predicted simulation 결과, profile I, II, III 에서 M2-3510 type 은 3.605~9.411, 3.602~10.200, 3.603~8.710 log CFU/ml 로, M4-10 type 은 3.602~7.973, 3.601~8.421, 3.602~7.564 log CFU/ml 로, M type 은 3.605~9.708, 3.602~10.477, 3.603~8.798 log CFU/ml 로, S type 은 3.605~9.337, 3.602~10.133, 3.603~8.686 log CFU/ml 로 산출되었다. Fujikawa and Morozumi (2005) 는 최종 10.1 log CFU/ml 까지 성장한 것으로 보고한 바

있고, observed line 에 비해 predicted line 이 기존 연구와 비슷한 성장농도를 보였다. Profile III 은 observed line 과 predicted line 간의 형태가 거의 겹쳐지도록 simulation 되었다.

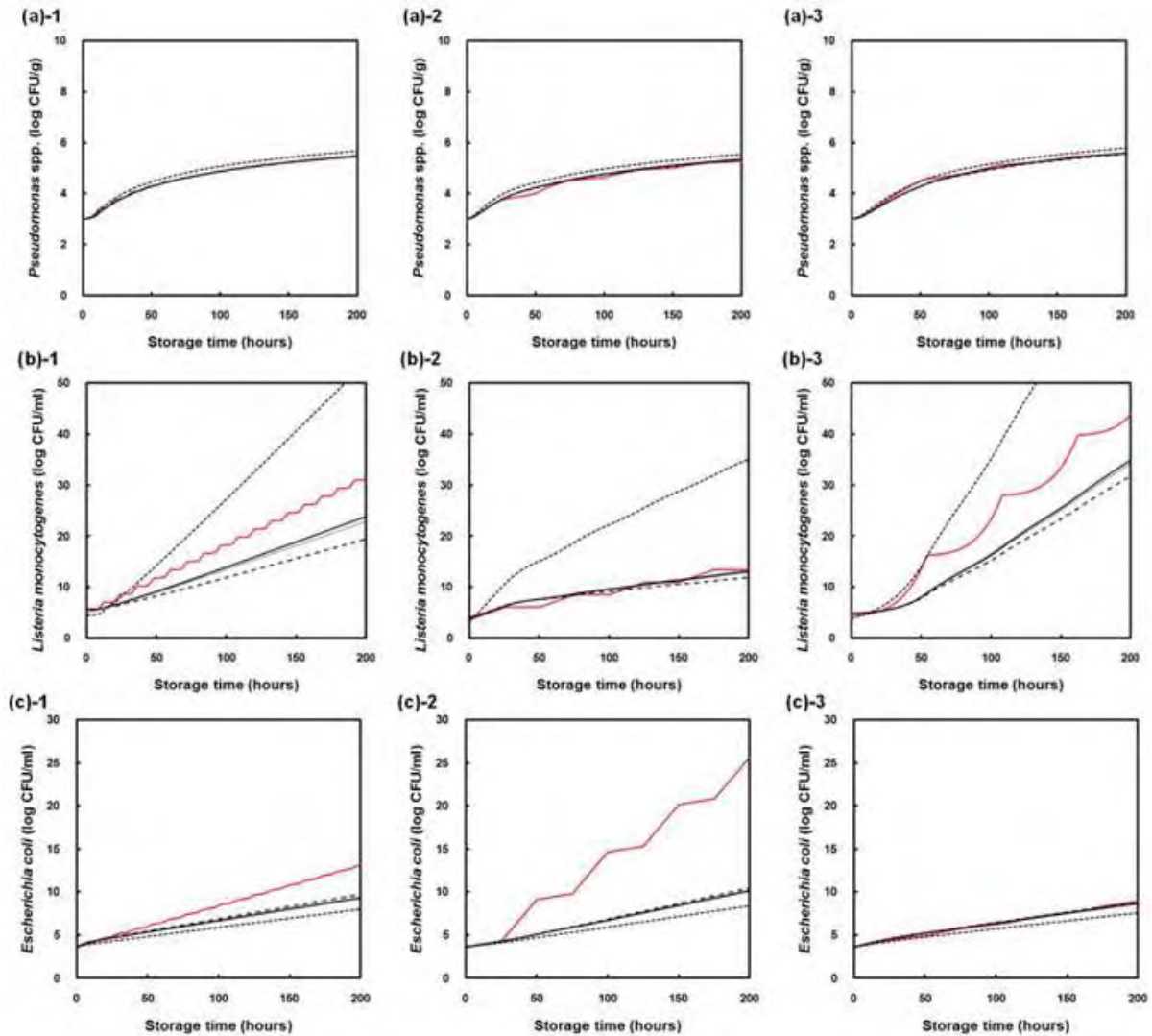


Fig. 36. Dynamic modeling for microbial growth in between observed value and predicted value. — : observed, ..... : TTI M2-3510, - - - - : TTI M4-10, - - - - : TTI M, — : TTI S, (a)-1, 2, 3: Monod model, (b)-1, 2, 3: Baranyi and Roberts model, (c)-1, 2, 3: New logistic model (NLM).

#### Validation and selection of optimal TTI

Profile I, II, III 에서 *Pseudomonas* spp., *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* 3종의 성장 모델에 따른 observed line 과 M2-3510, M4-10, M, S 4종의 TTI 를 경험한 미생물 성장 예측값인 predicted line 과의 관계가 얼마나 잘 부합하는 지 통계적 비교를 한 결과를 Table 19 에 나타냈다. 그리고 validation 은 observed data 와 TTI 로부터 예측한

predicted data 간의 비교를 Eq. (68), (69), (70) 을 이용하여 validated 했다.

Table 19. Evaluation of primary models predicting growth of *Pseudomonas* spp., *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* according to various statistical characteristics and TTI at least SS.

TTI type	Temp. profile	Monod model				Baranyi and Roberts model				New logistic model (NLM)			
		$r^2$	MSE	Bias factor	Accuracy factor	$r^2$	MSE	Bias factor	Accuracy factor	$r^2$	MSE	Bias factor	Accuracy factor
M2-3510	I	0.999	0.000	1.002	0.998	0.997	0.158	1.308	0.764	0.999	0.007	1.214	0.823
	II	0.992	0.003	0.985	1.015	0.965	0.283	0.965	1.036	0.991	0.372	1.816	0.551
	III	0.995	0.003	1.014	0.986	0.979	3.223	1.339	0.747	0.996	0.009	0.991	1.009
M4-10	I	0.998	0.001	0.965	1.036	0.998	0.130	0.729	1.371	1.000	0.004	1.379	0.725
	II	0.987	0.005	0.946	1.057	0.290	5.701	0.444	2.253	0.991	0.365	2.043	0.489
	III	0.997	0.001	0.974	1.026	0.983	2.641	0.702	1.425	0.998	0.005	1.101	0.908
M	I	0.999	0.000	1.009	0.991	0.997	0.171	1.459	0.685	0.999	0.007	1.190	0.840
	II	0.992	0.003	0.989	1.011	0.953	0.382	1.002	0.998	0.991	0.379	1.791	0.558
	III	0.995	0.003	1.016	0.984	0.980	3.116	1.397	0.716	0.996	0.008	0.986	1.014
S	I	0.999	0.000	1.001	0.999	0.997	0.155	1.269	0.788	0.999	0.007	1.221	0.819
	II	0.992	0.003	0.985	1.016	0.967	0.263	0.955	1.047	0.991	0.371	1.822	0.549
	III	0.995	0.003	1.013	0.987	0.979	3.251	1.323	0.756	0.912	0.201	0.993	1.007
TTI at least SS*		S				S				M4-10			

\* SS: sum of squares

$r^2$  는 fit 가 다다른 정도를 측정하는 데 종종 사용되며, 평균값으로부터 변이된 부분을 대표하는 통계치이다. Monod model 에서는 상용 enzymatic TTI 4종 모두 0.992~0.999 범위 내에서, Baranyi and Roberts model 은 0.290~0.998 범위, New logistic model 은 0.912~0.999 범위 내에서 예측되었다. MSE 는 observed line 과 predicted line 간의 근접한 정도를 나타내는 값으로, Monod model 에서는 상용 enzymatic TTI 4종 모두 0.000~0.005 범위, Baranyi and Roberts model 은 0.130~5.701 범위, New logistic model 은 0.004~0.379 범위 내에서 예측되었다.  $r^2$ , MSE 모두 Monod model 이 아주 좋은 예측능을 보였고, Baranyi and Roberts model 의 M4-10 type 에서 profile II 조건이 유일하게 낮게 예측되었다. Bias factor 는 Monod model 에서는 상용 enzymatic TTI 4종 모두 0.946~1.016 범위, Baranyi and Roberts model 은 0.444~1.459 범위, New logistic model 은 0.986~2.043 범위 내에서 예측되었다. Accuracy factor 는 Monod model 에서는 상용

enzymatic TTI 4종 모두 0.984~1.057 범위, Baranyi and Roberts model 은 0.685~2.253 범위, New logistic model 은 0.489~1.014 범위 내에서 예측되었다. Bias factor 와 accuracy factor 는 true mean 을 예측하거나 다른 model 보다 더 나은지를 대표하는 evaluation 방법이다 (Ross, 1996). the performance of predictive models 의 evaluation 을 위한 유용한 도구로 사용된 바 있다 (Dalgaard and Jorgensen, 1998).

전체 profile 간의 비교 결과 profile II 조건이 profile I, III 조건에 비해 예측능이 떨어지는데, 25 시간 마다 급변하는 온도 범위가 10°C 정도 차이가 나도록 설정하여 3종의 미생물 성장에 민감하게 영향을 준 것이라 생각된다. 상용 enzymatic TTI 끼리 비교했을 때, sum of squares (SS) 가 최소인 type 은 Monod model 은 S type, Baranyi and Roberts model 은 S type, New logistic model (NLM) 은 M4-10 type 으로 산출되었다.

Simulation 된 observed line 과 predicted line 간의 validation 을 통해 SS 가 작은 TTI가 선택되었고, PCA 를 통해 optimal TTI 를 설정하였다. Profile I, II, III 에 따른 observed line 과 M2-3510, M4-10, M, S 4종의 TTI 를 경험한 predicted line 의 PCA 결과를 Table 25 에 나타냈다. Factor matrix 는 Monod model 에서 0.996~1.000, Baranyi and Roberts model 에서 0.609~0.996, New logistic model (NLM) 에서 0.964~1.000 의 범위가 추출되었다. Nearest neighbor 는 각 model 에서 비슷한 factor matrix 끼리 분류해 놓은 것이다. 최대 eigenvalue 는 Fig. 37 의 scree plot 에서 보이는 대로 Monod model 은 profile I 의 S type TTI 가 14.975, Baranyi and Roberts model 은 profile I 의 observed line 이 13.691, New logistic model (NLM) 은 profile I 의 M4-10 type TTI 가 14.904 로 나왔다. 다른 profile 에서의 M2-3510, M4-10, M, S 4종의 TTI 는 eigenvalue 가 거의 0에 가깝게 나온 것으로 보아 변수들의 분산을 잘 설명하는 요인은 model 당 1개로 추출되었음을 알 수 있었다.

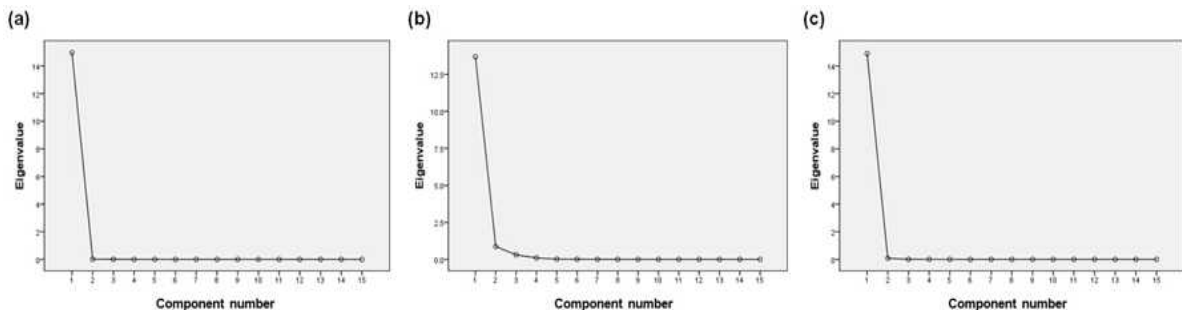


Fig. 37. Scree plot of eigenvalues in the microbial growth model. (a): Monod model, (b): Baranyi and Roberts model, (c): New logistic model (NLM).



Table 20. Loadings of 15 experimental values on the PCs on Monod model, Baranyi and Roberts model, New logistic model (NLM) for optimal TTI.

PCs*	Monod model <sup>a</sup>			Baranyi and Roberts model <sup>a</sup>			New logistic model (NLM) <sup>a</sup>		
	I <sup>a</sup>	II <sup>a</sup>	III <sup>a</sup>	I <sup>a</sup>	II <sup>a</sup>	III <sup>a</sup>	I <sup>a</sup>	II <sup>a</sup>	III <sup>a</sup>
observed <sup>a</sup>	1.000 <sup>a</sup>	0.996 <sup>a</sup>	0.998 <sup>a</sup>	0.996 <sup>a</sup>	0.991 <sup>a</sup>	0.992 <sup>a</sup>	1.000 <sup>a</sup>	0.996 <sup>a</sup>	0.999 <sup>a</sup>
M2-3510 <sup>a</sup>	1.000 <sup>a</sup>	1.000 <sup>a</sup>	0.999 <sup>a</sup>	0.993 <sup>a</sup>	0.992 <sup>a</sup>	0.983 <sup>a</sup>	1.000 <sup>a</sup>	0.999 <sup>a</sup>	0.999 <sup>a</sup>
M4-10 <sup>a</sup>	0.999 <sup>a</sup>	0.998 <sup>a</sup>	1.000 <sup>a</sup>	0.994 <sup>a</sup>	0.609 <sup>a</sup>	0.987 <sup>a</sup>	1.000 <sup>a</sup>	0.999 <sup>a</sup>	1.000 <sup>a</sup>
M <sup>a</sup>	1.000 <sup>a</sup>	1.000 <sup>a</sup>	0.999 <sup>a</sup>	0.993 <sup>a</sup>	0.987 <sup>a</sup>	0.771 <sup>a</sup>	1.000 <sup>a</sup>	0.999 <sup>a</sup>	0.999 <sup>a</sup>
S <sup>a</sup>	1.000 <sup>a</sup>	1.000 <sup>a</sup>	0.999 <sup>a</sup>	0.993 <sup>a</sup>	0.993 <sup>a</sup>	0.967 <sup>a</sup>	1.000 <sup>a</sup>	0.999 <sup>a</sup>	0.964 <sup>a</sup>
TTI of nearest neighbor <sup>a</sup>	M2-3510, M, S <sup>a</sup>	M4-10 <sup>a</sup>	M2-3510, M, S <sup>a</sup>	M4-10 <sup>a</sup>	M2-3510 <sup>a</sup>	M4-10 <sup>a</sup>	M2-3510, M4-10, <sup>a</sup> M, S <sup>a</sup>	M2-3510, M4-10, <sup>a</sup> M, S <sup>a</sup>	M2-3510, M <sup>a</sup>

\*PCs: Principal components.

Validation 과 PCA 결과, 최적 TTI 는 Monod model, Baranyi and Roberts model 의 경우 둘 다 S type, New logistic model (NLM) 의 경우 M4-10 type 인 것으로 선정되었다.

## 2. 퍼지추론을 이용한 품질예측 모델링

### 가. 요약

TTI (time temperature integrator)는 시간과 온도 이력에 따른 색깔 변화를 보여줌으로써 동반 식품의 품질 상태를 간접적으로 판단할 수 있는 센서로, 동반식품의 품질예측에 가장 적합한 TTI는 동반식품의 활성화 에너지 (Ea)가 비슷한 경우, 즉 온도의존성이 비슷한 경우라고 연구된 바 있다. 본 연구에서는 쇠고기의 부위 중 구매력이 높은 채끝을 대상으로, 쇠고기의 품질 인자를 VBN으로 정하여, TTI 색과의 상관관계를 연구하였다. 또한, isothermal condition에서 TTI (C-type)의 색 값 (F value)로부터 기존에 일종의 대표온도인 T<sub>eff</sub>를 구하여 퍼지 추론을 이용하여 T<sub>eff</sub>에서 특정 F' 값에 대한 쇠고기의 품질변수인 V' 값 (VBN)을 산출하였으며, nonisothermal condition에서는 한국에서의 실제 한우 택배 유통 조건을 반영하여 쇠고기와 TTI와의 상관성을 분석하였고, F 값과 V값의 상관성 분석으로부터 실제 한우의 유통 과정에 TTI의 도입 가능성을 확인하였다.

## 나. 재료 및 방법

### 재료

시료로는 한국에서 가장 많이 소비되고 있는 부위 중 하나인 채끝 (1등급 한우, 횡성축협, 한국)을 사용하였다. 채끝은 다음과 같은 방법으로 준비되었다. 강원도 횡성군의 축사에서 2년간 사육되고 도축되어 골발, 정형의 작업을 거치고, 진공 포장되어 작은 용기에 넣어 숙성을 위해 약 7일간 chilled temperature에서 보관되었다. 숙성된 고기는 5g씩 잘라 50mL falcon tube에 넣어  $-25^{\circ}\text{C}$ 에 보관하여 저장 중 변화가 일어나지 않게 하였고, 사용 한 시간 전에  $8\pm 1^{\circ}\text{C}$ 의 물에 해동하였다. 이는 매 실험 때마다 일정한 품질을 유지하기 위해서이다. 상용화 효소형 TTI(C-type, VITSAB AB, Malmo, Sweden)는 구입된 후 instruction manual에 따라  $-10^{\circ}\text{C}$ 에서 보관되었다. 그리고 TTI의 기질 부분과 효소 부분 사이의 막을 직접 손으로 터뜨림으로써 활성화시키기 전까지는 활성화되지 않는다고 가정하였다. TTI의 유통 기한은  $4^{\circ}\text{C}$ 에서 7일이었다.

### 저장 실험

Isothermal 조건에서는 해동된 고기와 TTI를 4, 11, 18,  $25^{\circ}\text{C}$ 의 온도에 저장하였고, non-isothermal 조건에서는 한국에서의 한우 택배 시간-온도 이력을 고려하여 계획된 시간-온도 이력이 입력된 programmable incubator에 넣어 저장하였다. 비록 이 실험은 실험실 수준에서 진행되었지만, 실제 한우 유통 조건에서 휴대용 data logger를 넣어 실제 택배 운송 시간-온도 이력을 알아봄으로써, 그 온도-시간 이력을 반영하였다. 매 실험시 3개의 쇠고기 시료와 3개의 TTI를 사용하였으며, TTI는 저장 시작 시점에서 활성화하여 저장하였다. 전체 실험은 총 3회 반복하였다.

### VBN 측정

쇠고기의 Volatile basic nitrogen (VBN) 측정은 Michio Muguruma et al. (2009)의 변형된(modified) 방법으로 측정하였다. 잘게 갈은 시료 5g에 증류수 25mL을 넣고 잘 섞어 30분간 침출 후 원심분리기에서 14000rpm, 2500sec,  $2^{\circ}\text{C}$ 의 조건으로 분리시키고 여과시켰다. Conway 확산기 덮개에는 기밀제로서 바셀린을 고루 발라주었다. 여과액에 5% 황산 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 용액을 사용하여 약산성 (pH 3~5)으로 중화시킨 후 확산기 외실 아래쪽에 1mL을 넣었다. 확산기 내실에는 0.01N-  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액을 1mL 가한 뒤, 확산기 외실 위 쪽에 탄산칼륨( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 포화용액 1mL을 넣고 재빨리 덮개를 덮어 클립으로 고정하고 외실의 용액을 충분히 섞어 주었다. Conway 확산기를  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 정치 후 내실의 황산용액에 Brunswik 시약을 한 방



을 떨어뜨렸다. 그 후 마이크로 피펫을 사용하여 0.01N-NaOH 용액으로 적정하였다. 따로 시험용액 대신 증류수를 사용하여 같은 방법으로 공시험을 하여, 아래의 식 (53)을 이용하여 VBN 함량(mg/%)으로 환산하였다.

$$\text{VBN (mg\%)} = 0.14 \times \frac{(b-a) \times f}{W} \times 100 \times d \quad (53)$$

여기서 a는 본 실험에서의 적정치 (mL), b는 공시험의 적정치 (mL), d는 희석배수 (본 실험에서는 25mL 중 1mL를 사용했으므로 25이다), W는 시료의 양(g), f는 0.01N- NaOH의 역가를 의미한다.

#### TTI 색 측정

TTI의 CIE-a\*와 b\*는 색차계(Model CR-300, Minolta Co., Japan)를 이용하여 측정하였다. TTI의 구경은 9mm로, TTI의 window (7mm)보다 컸기 때문에, 지름 7mm의 구멍을 가진 검은 종이로 구경을 감싸 측정하였다. 하나의 TTI 당 10번 측정하였다.

#### TTI 색으로부터 품질을 예측하는 original method

기존 TTI 색 변화의 모델링은 직접 색도값을 사용하지 않고, Taoukis P. S. et al. (1999) 이 효소형 TTI의 색 변화에 대하여 적용한 바 있는 식 (54), (55), (56)에 의한 변수를 사용한 바 있다.

$$F(X_c) = \sqrt{\ln\left(\frac{1}{1-X_c}\right)} = K_{TTI} \cdot t \quad (54)$$

$$X_c = \frac{C - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}} \quad (55)$$

$$C = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (56)$$

여기서, F(Xc)는 색에 대한 변수값, Xc와 C는 중간매개변수, 그리고 a, b는 CIE-a\*, b\* 값을 의미한다. 또한, 기존 TTI와 동반식품의 온도 의존성은 다음의 Arrhenius equation으로 나타내었다.

$$F = kt = k_0 t \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (57)$$

$$V = Kt = K_0 t \cdot \exp\left(-\frac{Ea'}{RT}\right) \quad (58)$$

식 (57)에서  $t$ 는 TTI가 경험한 시간,  $F$ 는  $t$  변화량에 따른  $F(X_c)$ 의 변화량을 의미하는 반응 속도상수 ( $h^{-1}$ ),  $k$  및  $k_0$ 는  $F$ 의 기준값 ( $h^{-1}$ ),  $Ea$ 는 활성화 에너지 ( $kJ/mol$ ),  $R$ 은 이상기체상수 ( $8.314 \times 10^{-3} kJ/mol$ ),  $T$ 는 절대온도 ( $K$ )를 의미하며, 식 (58)에서  $t$ 는 한우가 경험한 시간,  $V$ 는  $t$  변화량에 따른 VBN값의 변화량을 의미하는 반응속도상수 ( $h^{-1}$ ),  $K$  및  $K_0$ 는  $V$ 의 기준값 ( $h^{-1}$ )을 의미한다.

$T_{eff}$ 는 일종의 유통경로의 온도-시간 이력을 대표하는 온도 값으로 실제 육류의 품질 계산에 사용되는 값으로 (Giannakourou et al., 2005),  $F$ 값과  $V$ 값 모두  $T_{eff}$ 로 표현할 수 있다.

$$F(X(t)) = k_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-Ea}{R} \left(\frac{1}{T_{eff}} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \cdot t \quad (59)$$

$$\therefore T_{eff} = \frac{Ea \cdot T_{ref}}{Ea - R \cdot T_{ref} \cdot \ln\left(\frac{F(X(t))}{k_{ref} \cdot t}\right)} \quad (60)$$

$$V(t) = K_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-Ea'}{R} \left(\frac{1}{T_{eff}} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \cdot t \quad (61)$$

여기서  $F(X(t))$ 는 시간  $t$ 에서의  $F(X)$ 의 변화를 의미하며,  $V(t)$ 는 시간  $t$ 에서의  $V$ 의 변화를 의미한다. 즉, 식 (60)로부터 산출한  $T_{eff}$  값을 한우의 품질 지표 식 (61)에 대입하여 해당온도에 대한 한우의 품질을 구하는 것이다.

Fuzzy 추론을 이용한 새로운 kinetic 모델링

기존의 TTI kinetic modeling에서는 TTI의 색 변화 식(57)과 동반식품의 품질지표 식 (58)로부터  $T_{eff}$ 를 구하여 동반식품의 품질을 예측하였다. 식 (57)과 (58)로부터  $T$ 를 소거하여 다음 식 (62)과 같이 변형할 수 있다.

$$\ln V = \left(\frac{Ea'}{Ea}\right) \ln F + \left(1 - \frac{Ea'}{Ea}\right) \ln t + \ln K_0 - \frac{Ea'}{Ea} \ln k_0 \quad (62)$$

여기서  $E_a$ 와  $E_a'$ 가 같다고 가정하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln V = \ln F + \ln K_0 - \ln k_0 \quad (63)$$

$$\therefore V = \frac{FK_0}{k_0} \quad (64)$$

따라서 식(64)에 근거하여 TTI의 한 색에 대한 품질은 항상 일정하므로 TTI로 쓸 수 있다. 그러나 실제로는  $E_a$ 와  $E_a'$ 가 같지 않은 경우가 존재하기 때문에 TTI와 동반식품의  $E_a$ 가 동일하지 않을 때에는 동일한 TTI 변수값으로부터 시간-온도 이력에 따라 예측값이 서로 다르게 되는 문제를 야기하게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 다음과 같은 새로운 모델을 개발하였다. 예를 들어 4가지 온도에서의 시간에 따른 F와 V의 관계를 식 (62)으로 도시하면 Fig. 43과 같이 나타낼 수 있다. 즉, 주 알고리즘은 F로부터 기존에 일종의 대표온도인  $T_{eff}$ 를 구하여 Fig. 43에 내삽하여  $T_{eff}$ 에서 특정 F에 대한 V를 계산하는 것이다. 이 때 내삽을 위해서 fuzzy 추론을 사용한다.

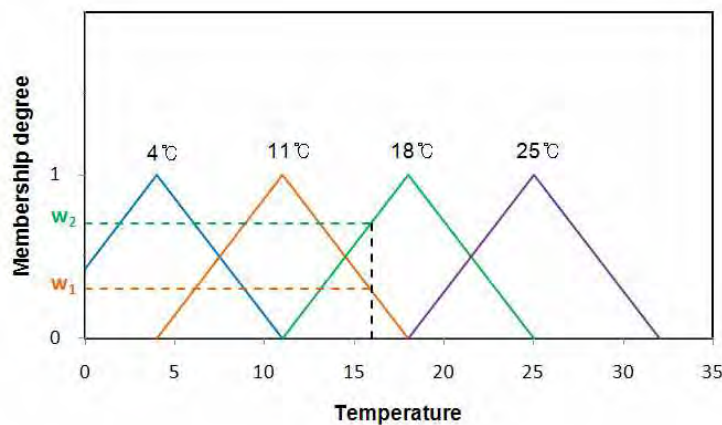


Fig. 38. Fuzzy reasoning for calculating  $T_{eff}$  for an example case.

Fig. 38는 온도를 퍼지값으로 나타낸 것으로 예를 들어  $T_{eff}=16^{\circ}\text{C}$ 인 경우  $T=11^{\circ}\text{C}$ 과  $T=18^{\circ}\text{C}$ 의 퍼지값에 해당되며 각각의 가중치 (소속도, membership degree)는 0.3 ( $T=11^{\circ}\text{C}$ )과 0.7 ( $T=18^{\circ}\text{C}$ )로 나타나 Sugeno-type equation 식 (65)를 이용하여 계산한다 (Sugeno&Nishida, 1985).

$$V = \frac{v_i + v_{i+1}}{w_i + w_{i+1}} \quad (65)$$

여기서  $v_i$ 는 4가지 온도에 해당하며 식(65)의 계산값이다. 또한  $w_i$ 는 해당 소속도로, 상기 예시에서  $v_i = v_T = 11^\circ\text{C}$ ,  $v_{i+1} = v_{T+1} = 18^\circ\text{C}$ ,  $w_i = 0.3$ ,  $w_{i+1} = 0.7$ 에 해당한다.

#### 다. 결과 및 고찰

TTI와 동반되는 식품의  $E_a$ 가 다를 때 발생하는 TTI변수로부터의 품질 예측값과 실제값의 오차를 줄일 수 있는 새로운 방법을 개발하였다. 그 과정으로 등온상태에서 TTI와 쇠고기의 반응속도식과 온도의존성식을 결정한 후, 기존 방법에 의한 예측값과 퍼지추론을 적용한 새로운 방법에 의한 예측값과 비교분석하였다.

#### Isothermal 조건에서의 kinetic 식

Isothermal condition에서의 TTI의 색 측정 및 채끝육 품질 (VBN) 측정은 4가지 온도 (4, 11, 18, 25 $^\circ\text{C}$ )에서 진행되었다. 각 온도에서의 측정은 적절한 interval을 두고 측정하였으며, 정확한 결과를 위하여 채끝육의 품질 (VBN) 측정과 TTI의 색 측정을 동일한 시점에 진행하였다. 채끝육의 품질 (VBN)은 식 (53)을 이용하여 V value로 환산하였으며, TTI의 색 측정은 식 (54), (55), (56)을 이용하여 F value로 환산하였다 (Fig. 39 & 40). TTI 색의 end point는 P. S. Taoukis 등 (2005)에 따라  $F(X_c) = 1.5$ 인 지점으로 하였으며, VBN의 end point는 20%으로 지정하였다. 그 결과 Table 13과 같은 결과를 얻었으며, 네 가지 온도 모두  $R_2$  값이 0.95 이상으로 나타났다. 한편, TTI의 색과 VBN의 end point 시점이 다소 다름을 알 수 있었다.

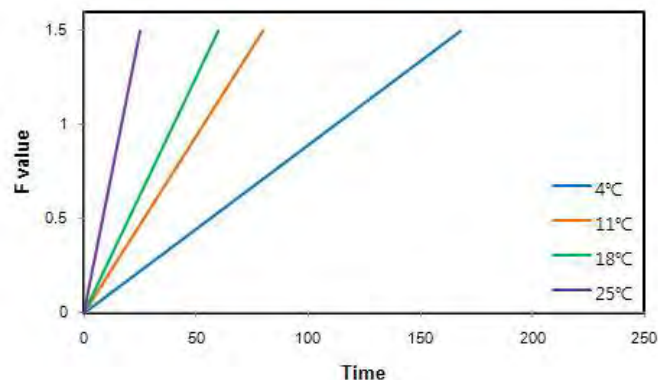


Fig. 39. F value (TTI color) with storage time under isothermal conditions.

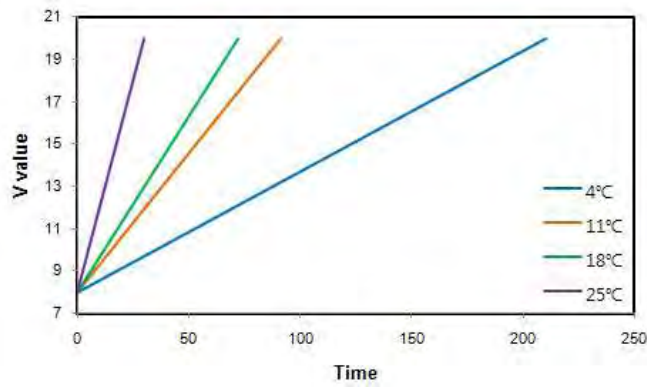


Fig. 40. V value (VBN of sirloin part of beef) with storage time under isothermal conditions.

Table 21. Coefficient of determination ( $R^2$ ) of F & V value and end point time (hr) of each temperature.

Value	$R^2$	Reaction rate constant ( $h^{-1}$ )			
		4°C	11°C	18°C	25°C
F value	0.970	168	80	60	25
V value	0.965	210	91	72	30

Fig. 39과 Fig. 40에서의 F와 V의 관계를 나타내었다 (Fig. 41). F값과 V값의 속도상수는 Table 21에 나타내었다. 흥미롭게도 F와 V의 관계는 네 개의 온도에서 다양하게 나타났다 (Fig. 41). 실제로, TTI와 동반 식품에서의  $E_a$ 는 같아야 한다. 만약  $E_a$ 가 다르다면, 하나의 TTI 색에 대한 동반식품의 품질은 일정하지 않을 것이며, TTI이 동반식품의 품질을 대변할 수 없을 것이다.

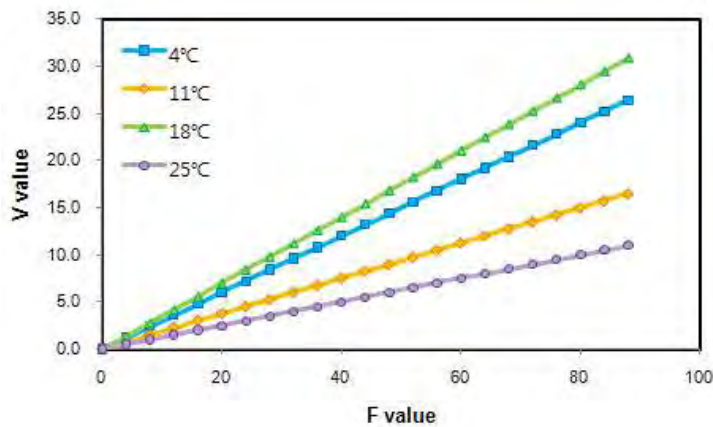


Fig. 41. Relation between F value (TTI color) and V value (VBN).

### Arrhenius 식에서의 온도 의존성

Isothermal condition에서의 TTI 색 및 한우의 품질 (VBN) 측정 결과를 Arrhenius equation에 plotting 함으로써, TTI 색과 한우 품질 인자의 온도의존성을 알아보았다. 즉, Arrhenius 식의 양변에 로그를 취하여 식을 유도하였으며, 그 식에 isothermal condition에서의 F값 및 V값을 plotting하여 linear graph를 얻었다 (Fig 86 & 87). 그래프에서 추세선의  $R^2$  값을 분석해 보면, F값의 경우 0.9657, V값의 경우 0.9587로 나타났는데, 이를 통해 F값, V값 각각 Arrhenius equation에 잘 맞음을 알 수 있다.

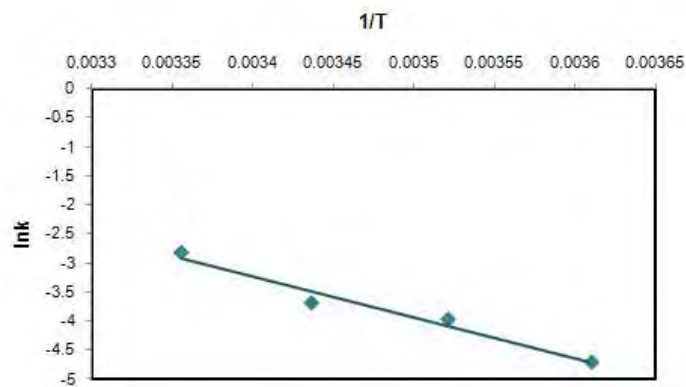


Fig. 42. Arrhenius plots for the temperature dependence of lnk for F value (TTI color) under isothermal conditions.

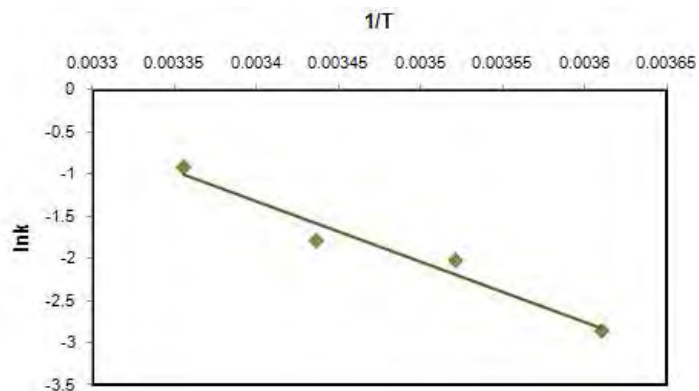


Fig. 43. Arrhenius plots for the temperature dependence of lnk for V value (VBN of sirloin part of beef) under isothermal conditions.

### Non-isotheraml 조건에서의 TTI 색반응에 따른 한우육 품질 평가

Non-isothermal condition에서는 한우의 실제 유통 중 택배 유통 조건을 반영하였다. 한국에서의 횡성 한우 택배 유통 과정은 다음과 같다. 먼저 횡성축협 (강원도 횡성군 읍하리 횡성

축산업협동조합)에서 쇠고기가 생산되어 포장되고, 횡성우체국으로 운송된다. 그 후 원주집중국으로 운송되고, 목적지에 가까운 타지역집중국으로 운송되어 배달된다. 본 연구에서 사용된 쇠고기는 원주집중국에서 동서울집중국으로 운송되어 배달되었다 (Fig. 44).

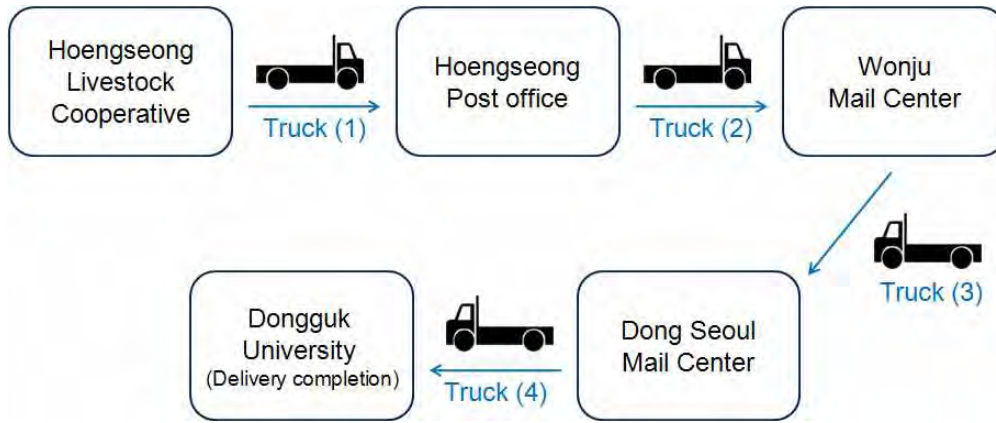


Fig. 44. A distribution pathway of beef in Korea.

Fig. 44의 유통경로의 온도 변화를 알아보기 위해 택배가 발송되기 전 택배 상자에 data logger를 넣어 조사한 결과, 운송 트럭에서는 온도가 균일하게 유지되는 반면, 횡성우체국, 원주집중국, 동서울집중국에서 우편물을 분류하는 등의 지체시간으로 인해 temperature fluctuation이 일어났으며, 이 때 최대온도와 최소온도의 차는 6°C였다. 최종적으로 택배가 발송된 직후부터 도착지까지 배송하는 데 걸린 시간은 약 21시간이었다. 이를 토대로 쇠고기의 택배 유통에서 일어날 수 있는 worst case로서, Fig. 45와 같이 작성하여 nonisothermal condition의 temperature profile로 하였다.

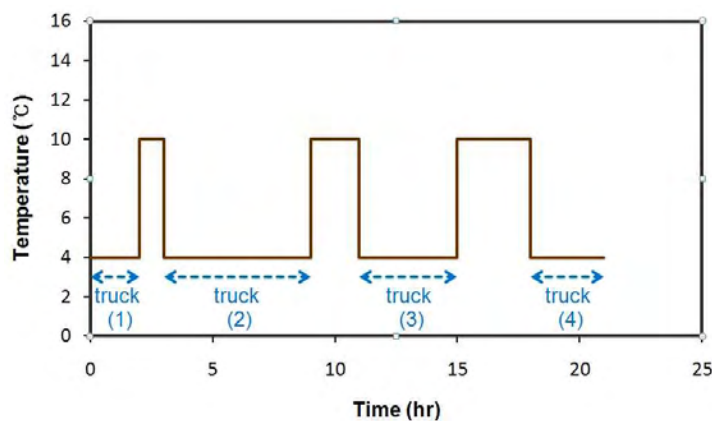


Fig. 45. Temperature profile of nonisothermal conditions.

즉, 운송 트럭의 내부 온도를 실제와 동일하게 4°C로 하였고, 각 트럭의 소요시간은 실제 운송시간과 대기시간을 반영하여 정하였다. 횡성우체국, 원주집중국, 동서울집중국에서의 대기 시간 또한 실제 대기시간을 반영하였다. Isothermal condition에서와 마찬가지로, 측정은 적절한 interval을 두고 측정하였으며, 정확한 결과를 위하여 채끝육의 품질 (VBN) 측정과 TTI의 색 측정을 동일한 시점에 진행하였다. 실험 데이터를 V value와 F value로 환산하였으며, end point는 isothermal condition에서와 같게 설정하였다 (Fig. 46).

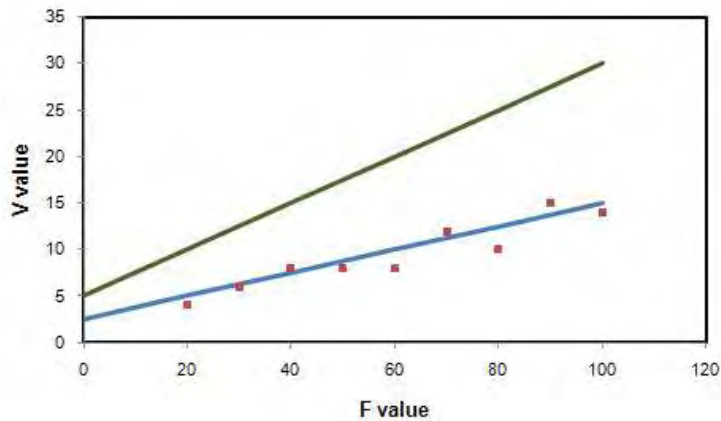


Fig. 46. Relation between F value (TTI color) and V value (VBN) under nonisothermal condition.

Dynamic condition에서의 F value와 V value 결과는,  $T_{eff}$ 로부터 퍼지 추론하여 산출한 F value와 V value의 관계와 비슷하였다. 퍼지추론을 이용한 새로운 모델은 기존의 Arrhenius relation을 이용하지 않고도 그보다 정확하게 TTI 색으로부터 동반식품의 품질을 예측할 수 있다. 즉,  $T_{eff}$ 를 연산하는 과정에서  $E_a$  (TTI) >  $E_a'$  (VBN) 때에는 TTI의  $E_a$ 를 대입하고,  $E_a$  (TTI) <  $E_a'$  (VBN) 때에는 VBN의  $E_a$ 를 대입함으로써, 다양한 상황에서 TTI와 VBN의  $E_a$ 를 모두 고려하여 쇠고기의 품질을 예측하는 것이다.

### 3. TTI 부착위치 및 포장크기의 효과

#### 가. 요약

TTI는 지능형 포장의 성공적인 지시계로서 포장 내 식품의 품질을 TTI의 색변화를 통하여 알려줄 수 있는 매우 유용한 센서이다. 그런데 크기에 따라 TTI가 경험하는 온도와 식품이



경험하는 온도에는 차이가 있을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 효소형 TTI가 부착된 쇠고기 포장에 대해서 주위 온도 변화에 따른 식품 온도와 TTI 온도를 FEM을 적용하여 수학적으로 simulation하였다. 그 결과 TTI의 위치에 따른 온도변화는 중앙에 부착된 TTI의 온도가 약간 더디긴 하지만 0.1℃ 정도의 차이로 큰 차이가 나지 않았다. 쇠고기의 두께에 따른 TTI와 쇠고기의 위치 별 (corner, middle, bottom) 응답시간은 1.5cm 일 때 5.05, 13.3, 19.36 19.68 분, 3cm일 때 9.3, 20.4, 32, 32.5 분, 5cm일 때 13.56, 26.66, 42.7, 43.8 분으로 실제 식품의 온도와 TTI가 인식하는 온도의 차이는 최대 30분 까지 차이가 날 수 있음을 보였다. 결과적으로 TTI를 사용할 때는 위치에 따른 큰 차이는 없는 것으로 사료되고 식품의 저장 및 유통 조건에 따라 식품의 열 적 특성 및 크기가 고려되어야 하며 큰 식품에 TTI를 사용할 경우는 다양한 위치에 많은 TTI를 부착하여야 한다.

#### 나. 재료 및 방법

주위 온도 변화에 따른 식품 온도와 TTI 온도를 비교하기 위하여 FEM을 적용하여 수학적으로 simulation하였다. 대상 계는 Fig. 47과 같은 바닥에 놓인 장방형의 쇠고기와 Fig. 48와 같이 부착된 TTIs 였으며, 경계조건으로 바닥 면은 단열이 되며, 위 면과 측면은 공기에 노출된 것으로 정하였다. 비정상상태의 열 전달에 대하여 쇠고기, TTI 및 주위공기의 열 적 물성치와 초기온도를 사용하여 FEM을 적용하여 시간에 따른 쇠고기와 TTI 내부의 위치 별 온도 변화를 산출하였다.

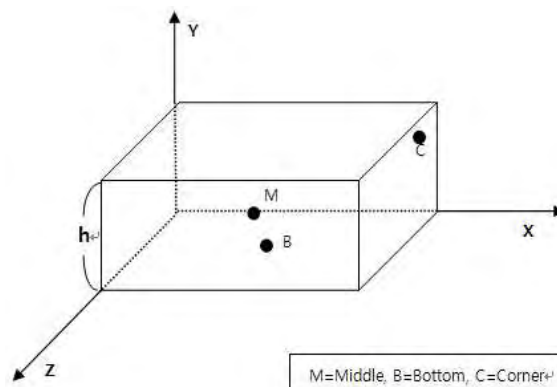


Fig. 47. Measured locations of beef package. M=Middle, B=Bottom, C=Corner.

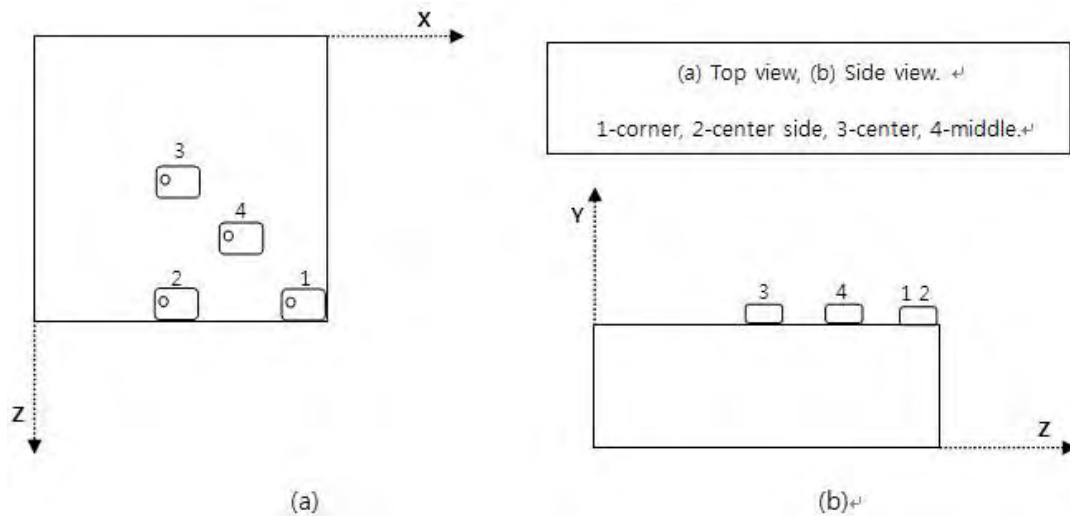


Fig. 48. Location of TTIs on beef packaging. 1–corner. 2–center side. 3–center. 4–middle. (a) Top view. (b) Side view.

#### Determination of thermal properties of the materials

쇠고기와 TTI의 열 적 물성치인 비열, 밀도, 열전도도는 구성성분에 따른 함수식을 사용하여 계산하였다. TTI는 Yoon et al(1994) 이 사용한 효소 형 lipase–triglycerides system을 적용하였다(Table 22). 여기서 Buffer와 pH–indicator mixture는 water, Substrate 와 emulsifier는 fat, Antifreeze agent는 fat(18.9g)과 carbohydrate(45.8g)로 가정하였다. 열 적 물성 치는 온도의존성을 포함하는 실험식으로 계산하였다 (Table 23). 단, 열전도도는 혼합물의 배열방식인 수평 형과 수직 형이 알려진바 있는데 쇠고기의 경우 각 성분이 균질 하게 분 포되어 있으므로 수평 형보다는 수직 형식을 적용하였다.

Table 22. Composition of TTI and Beef.

TTI,	Amount*,	Beef,	Amount**,
Buffer,	15g,	Water,	70.2g,
Substrate,	18.3g,	Protein,	20.7g,
Antifreeze agent,	64.7g,	Fat,	7.26g,
pH-indicator mixture,	12.1g,	Ash,	1.04g,
Emulsifier,	0.5g,		

\* referenced from Yoon et al (1996)↵

\*\* referenced from nutritional website <http://www.calorie-counter.net/beef-calories/beef-sirloin.htm>

Table 23. Thermal properties of components of Beef and TTI as functions of temperature.

Density <sup>o)</sup>		
$\rho = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{\rho_i}}$	Carbohydrate <sup>o)</sup>	$\rho = 1.5991 \cdot 10^3 - 0.31046 \cdot T^{\circ}$
	Ash <sup>o)</sup>	$\rho = 2.4238 \cdot 10^3 - 0.28063 \cdot T^{\circ}$
	Fat <sup>o)</sup>	$\rho = 9.2559 \cdot 10^3 - 0.41757 \cdot T^{\circ}$
	Protein <sup>o)</sup>	$\rho = 1.3299 \cdot 10^3 - 0.51840 \cdot T^{\circ}$
	Water <sup>o)</sup>	$\rho = 997.18 + 3.1439 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.7574 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$
Specific heat <sup>o)</sup>		
$C_p = \sum C_{p_i} w_i$	Carbohydrate <sup>o)</sup>	$C_p = 1.5488 + 1.9625 \cdot 10^{-2} \cdot T - 5.9399 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Ash <sup>o)</sup>	$C_p = 1.0926 + 1.8896 \cdot 10^{-2} \cdot T - 3.6817 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Fat <sup>o)</sup>	$C_p = 1.9842 + 1.4733 \cdot 10^{-2} \cdot T - 4.8008 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Protein <sup>o)</sup>	$C_p = 2.0082 + 1.2089 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1.3129 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Water <sup>o)</sup>	$C_p = 4.1762 - 9.0864 \cdot 10^{-5} \cdot T - 5.4731 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
Thermal conductivity <sup>o)</sup>		
$k = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{\phi_i}{k_i}}$	Carbohydrate <sup>o)</sup>	$k = 0.20141 + 1.3874 \cdot 10^{-2} \cdot T - 4.3312 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Ash <sup>o)</sup>	$k = 0.32962 + 1.4011 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2.9069 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Fat <sup>o)</sup>	$k = 0.18071 + 2.7604 \cdot 10^{-2} \cdot T - 4.3312 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
	Protein <sup>o)</sup>	$k = 0.17881 + 1.1958 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2.7178 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Water <sup>o)</sup>	$k = 0.57109 + 1.7625 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.7036 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
Volume fraction <sup>o)</sup>		
$\phi_i = \frac{w_i}{\sum \frac{w_i}{\rho_i}}$		

### Numerical analysis

FEM은 상용 패키지인 ANSYS (10.0, ANSYS Inc, US)를 사용하였으며, 먼저 모델을 설립하고, 경계조건인 load를 부가하였을 때 그 결과를 산출하여 분석하였다 (Table 24).

Beef 와 TTI의 초기 온도 조건은 동일하게 0°C 하였으며, 바닥은 단열조건, 공기는 자연대류로 취급하여 대류 열 전달 계수로 17W/m<sup>2</sup>·K 을 사용하였다. 열 전달 방식은 공기와 고체는 대류, 고체내부에서는 전도 을 적용하였다. 시뮬레이션 cases는 TTI의 위치, 쇠고기의 두께, 외부 공기 온도 dynamic 이력을 고려하였다. TTI의 위치는 Fig. 48에 보여진 것처럼 쇠고기 윗표면의 4부분에 부착되었다.

Table 24. Steps of ANSYS program for simulation.

Analysis phases.		Given conditions.
Building model.	Element type.	SOLID70 representing a brick type was chosen for beef and TTI; contact manager was used to analyze surface-to-surface.
	Real constants.	Same real constants on the interface were shared by TTI and beef.
	Material properties.	The thermal properties such as density, specific heat, and thermal conductivity in Table. 2 for TTI and beef were used.
	Modeling.	Finite slab model was adopted for beef and TTI, and TTI was mounted on beef as shown in Fig. 2.
	Meshing.	Mapped meshing was used for individual volumes.
	Solution.	Analysis type.
	Define loads.	The boundary conditions such as initial temperatures of beef and TTI, time step size according to steady and dynamic profile, ambient air temperature and convective heat transfer coefficient.
	Solve.	
Postprocessor.		Temperature distributions throughout the nodes according to storage times.

\* Isotropic.

\*\* This means unsteady heat transfer mode.

\*\*\*time step size =  $\beta \frac{\rho c \Delta x}{h}$ ,  $0.1 \leq \beta \leq 0.5$  ( $N_{Bi} > 1$ )  $\rho$  = average density.  $h$  = heat transfer coefficient.  $c$  = specific heat.  $\Delta x$  = average size of element.

\*\*\*\* Air temperatures are set for static condition or dynamic conditions (Fig. 3) respectively.

TTI의 크기는 시중에 유통되는 TTI 크기 (CheckPoint TTI by the VITSAB Company, Sweden) 를 고려하여 가로 2cm, 세로 2cm, 높이 0.2cm 고정하였다. 쇠고기는 두께를 제외한 가로 세로는 각각 12cm로 고정하였고, 두께는 1.5cm, 3cm, 5cm로 가정하였다. 쇠고기의 크기 또한 시중에서 판매되는 크기로 적용하였다. 시뮬레이션에 사용한 공기의 온도-시간 조건은 steady의 경우 평균 온도 조건인 25°C를 사용하였고 dynamic 조건은 Fig. 49과 같이 설정하였다. 온도 조건은 크게 식품이 운송 수단에 의해 이동되거나, 소비자가 구매하여 이동된 경우

(온도 변화 time interval이 짧다)인 Case I과 Case II와 각 시중의 진열장에서 보관하는 경우 (온도 변화 time interval이 길다)인 Case III과 Case IV 로 구분 하였다 (Park et al 2009). 그리고 Case 2와 Case 4처럼 각 구분 별 급격하게 온도가 바뀌는 경우도 고려하여, beef 와 TTI가 온도가 이러한 조건에 어떻게 반응하는지를 보았다.

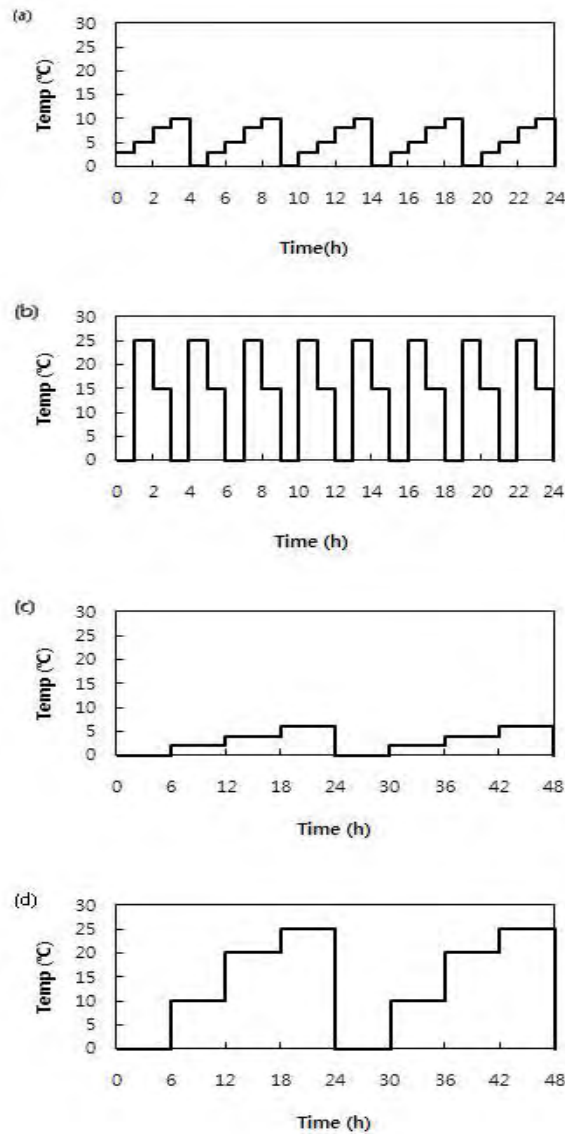


Fig. 49. Time-temperature profile in dynamic case (a) Case I, (b) Case II, (c) Case III, (d) Case IV.

#### Determination of response time

센서의 성능지표로는 민감도, 범위, 분해능, 응답시간 등 이 있는데, 이중 응답시간은 실제 온도와 센서 온도의 편차를 의미한다. 응답시간은 은 센서의 크기 및 모양 과 부착된 식품의

열 적 특성에 따라 영향을 받는데, TTI 및 response time을 분석하기 위하여 특정 초기온도에 있던 TTI가 중앙부위에 부착된 쇠고기 포장에 공기온도의 온도가 주어졌을 때 초기온도 0°C로부터 평형온도 25°C까지 70% 변환 지점으로 정의하였다 (Sergey et al 2004; Wilson et al 2005).

다. 결과 및 고찰

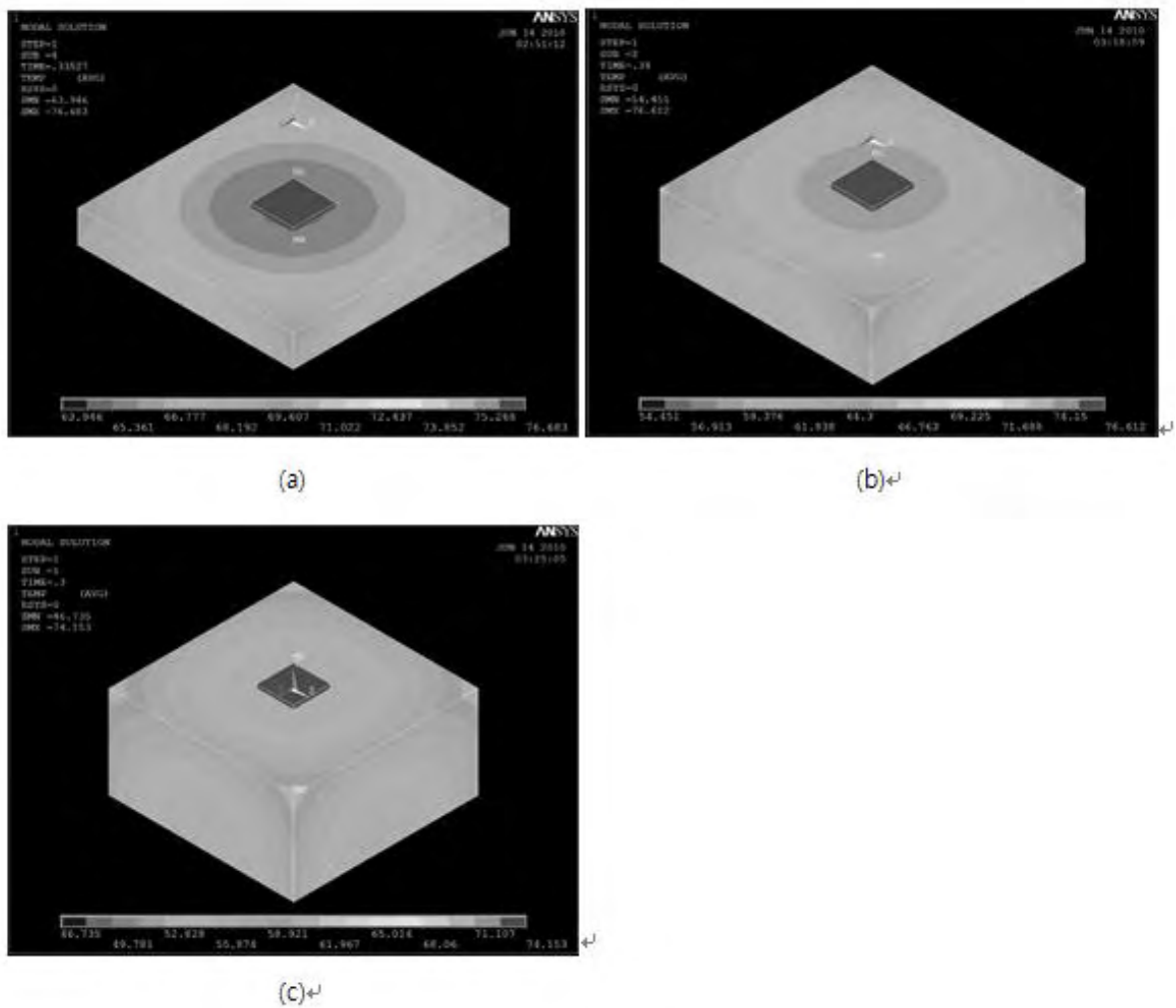


Fig. 50. Simulated temperature profile of variable size of beef. (a) 1.5cm, (b) 3cm, and (c) 5cm.

TTI가 부착된 다양한 크기의 쇠고기 에 대하여 FEM으로부터 연산된 TTI와 쇠고기 포장 내 위치 별 온도 분포의 한 예는 Fig. 50과 같다. 같은 공기 온도 하에서도 쇠고기의 두께에 따라 TTI와 쇠고기, 외부 온도 간에는 차이가 있음을 알 수 있었다. 더 정량화된 분석결과는 다음과 같다.

Effect of TTI locations mounted on the package

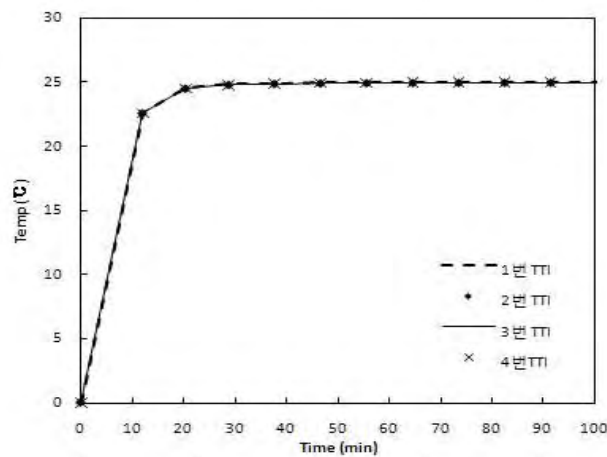


Fig. 51. Temperature of mounted TTI. --- : location 1, ◆ : location2, — : location 3, and X : location 4.

Fig. 48에서 나타낸 것처럼 쇠고기 표면 네 부위에 부착한 TTI를 25도 steady 조건에서 시뮬레이션한 결과는 Fig. 51와 같다. 쇠고기의 크기는 가로 10cm 세로 10cm 높이 3cm 이며 TTI와 쇠고기의 초기 온도는 0°C, 공기의 대류 열 전달 계수는 17W/m<sup>2</sup>?K 로 하였다. TTI는 좌표상 0.05, 0.03, 0.05 를 기점으로 하여 가로 및 세로는 2cm, 높이는 0.2cm 로 하였으면 X축 및 Z축 방향으로 1번은 (0.03, 0.03) 2번은 (-0.01, 0.03) 3번은 (-0.01, -0.01) 4번은 (0.02,0.01) 로 이동 시켰다. 각 위치 별 TTI의 평균 온도 차이는 0.1°C 로 위치에 따른 온도의 큰 차이는 보이지 않았다. 이는 위에서도 언급했듯이 TTI의 크기가 작고 외부에 직접적으로 노출이 되어 있기 때문에 온도의 변화가 빨랐으리라고 사료된다. 이처럼 TTI의 위치에 따른 온도 차이는 거의 없어, 실제 TTI를 부착할 때는 식품 포장의 어느 위치에 있어서도 큰 영향이 없다. 일반적인 열전달 이론상 외부 온도의 변화에 대해 모서리 보다 중앙의 표면 온도가 느리게 변화 한다. 따라서 가장 오류를 범할 수 있는 중앙 위치에 TTI를 부착하여 다양한 온도 조건 및 다양한 크기 에 대해 시뮬레이션 하였다.



Effect of the package size under isothermal conditions

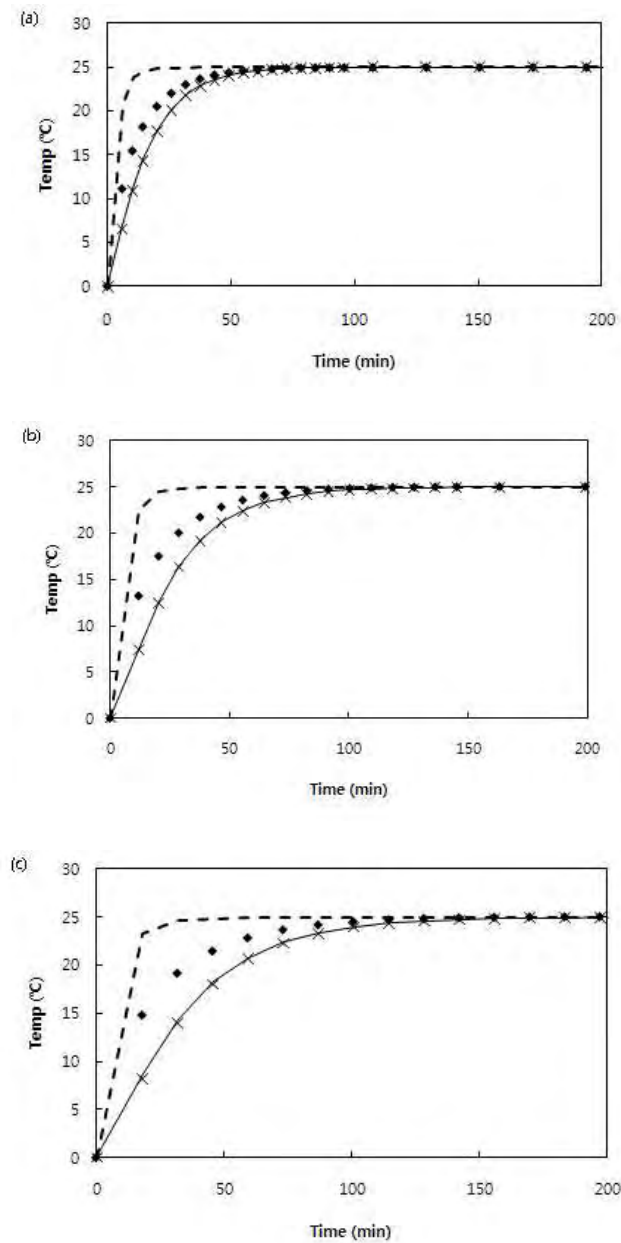


Fig. 52. Response time of variable location of beef with TTI attached at the corner surface and TTI (a) L=1.5cm, (b) L=3cm and (c) L=5cm. --- : TTI, ◆ : corner, — : middle, and X : bottom.

쇠고기의 크기에 따른 위치별 및 TTI의 온도변화는 Fig. 52에 나타나 있다. 응답시간은 25°C의 70%가 되는 시점인 17.5°C 에서측정을 하였다. 같은 두께의 쇠고기 에서 corner surface 의 온도변화가 가장 빨랐으며, 이어서 middle, bottom 순으로 증가 하였다. TTI의 응답시간은 5.05, 9.3, and 13.56 분으로 쇠고기의 corner surface, 1.5cm 의 두께일 때 13.3분, 보다 훨씬 짧았다. 이는 TTI의 크기가 쇠고기에 비해 작고 비열이 낮아 온도가 빨리 전달되었



기 때문에 사료된다. 쇠고기의 위치별 응답시간은 두께에 영향을 크게 받았는데, 1.5cm 일 때 corner surface, middle, bottom의 응답시간은 13.3, 19.3, 19.7분, 3cm일 때는 20.4, 32, 32.5분, 5cm일 때는 26.66, 42.7, 43.8 분 이었다. 쇠고기의 두께가 커질수록 응답시간 이 증가 하였으며 외부 온도 변화(corner surface) 의 차이에 비해 내부 온도 변화(middle 및 bottom) 의 정도가 더 컸다. 이는 쇠고기 두께의 증가에 따른 내부 열저항에 의한 결과로 사료된다.

#### Effect of the package size under dynamic temperature conditions.

두께가 다른 3가지 쇠고기 (1.5, 3, 5cm)의 표면 중앙에 TTI 부착 시킨 후 Fig. 49에서 언급한 4가지 온도 조건에 대하여 simulation하였다. 12가지의 결과 (3가지 두께 x 4가지 dynamic 조건) 그래프 중 큰 변화가 가시적으로 보이는 정도를 비교해 보기 위해 다음과 같은 조건을 설정하였다. 쇠고기의 품질에 가장 많은 영향을 주는 즉, 온도 변화가 크고 시간 간격이 짧은 (온도 범위 0도~25도, 시간 간격 1시간) Case II 와 그와 반대의 경우 (온도범위 0도~5도, 시간 간격 6시간) 인 Case III의 조건에 각각 두께가 1.5cm 5cm인 쇠고기를 적용시켜 산출된 4개의 그래프를 Fig. 53에 나타내었다. Case II의 1.5cm 쇠고기를 1시간 0℃ 유지 후 25℃로 증가 시켜 20분 정도 유지 되었을 때 TTI는 24.8℃에 도달하였지만 쇠고기의 corner surface, middle, bottom의 온도는 각각 20.5℃, 17.8℃, 17.4℃ 이었다. 5cm 의 쇠고기의 경우 또한 1.5cm 의 쇠고기와 같은 순서(corner surface, middle, bottom)로 온도 변화가 일어났지만 그 차이는 더 컸다. 25℃ 에서 20분 유지시켰을 때 온도는 각각 15.3℃, 9.3℃, 8.9℃ 전체적으로 두께가 증가할수록 온도 변화가 낮아졌다. 15℃ 온도를 강하 하여 20분간 유지 하였을 때 1.5cm 두께에 부착된 TTI는 15.1℃에 도달하였고 쇠고기는 각각 16.7℃, 17.7℃, 17.8℃ 이었지만 1시간이 지나자 이들 부위 역시 15℃ 부근 에 도달하였다. 5cm 두께에 부착된 TTI 역시 15℃ 조건을 1시간 가했을 때 15.0℃까지 강하 되었지만 쇠고기의 온도는 0.5℃-1.1℃ 정도 높았다. 5cm 의 쇠고기가 전 time step의 영향으로 더 낮은 온도에서 시작 하였음에도 크기에 따른 내부 저항에 의해 온도의 변화는 1.5cm의 쇠고기보다 덜 함을 알 수 있다. 마지막으로 0℃ 강화하였을 때 1.5cm 의 TTI 및 쇠고기는 꾸준히 하강하여 1시간이 지나자 0℃ 부근 값으로 산출되었지만 5cm의 경우 TTI는 0℃ 쇠고기의 경우 1.3℃, 2.6℃, 2.7℃ 로 어느 정도 time step이 반복되는 시점 2번째 cycle 0℃에서 25℃ 올라가는 때 5cm는 0℃가 아닌 약간 위쪽에서 시작하여 처음 cycle 에 25℃로 온도를 상승 해주었을 때 보다 1℃정도 더 높은 품온을 보였다.

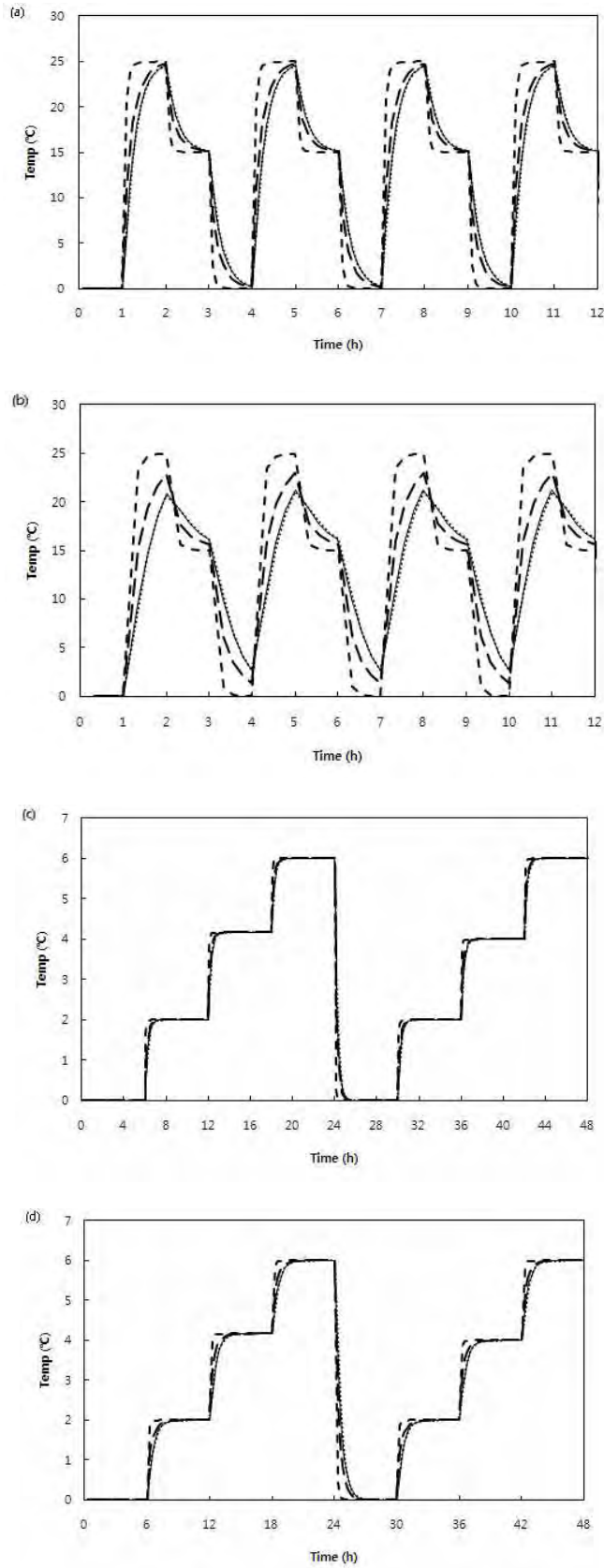


Fig. 53. Temperatures of beef locations and TTI during dynamic simulation (a) L=1.5cm, case II (b) L=5cm, case II (c) L=1.5cm, case III (d) L=5cm, case III. --- : TTI, — : corner surface, — : middle, and •••• : bottom.

그리고 온도가 급격히 하강할 때, 25°C → 15°C 보다 15°C → 0°C 일 때 각 부위별 온도 편차가 더 심하게 일어났다. Case III 두께 1.5cm 의 쇠고기의 경우 2°C, 4°C, 6°C, 0°C, 각각 6시간의 긴 step size를 주었기 때문에 TTI, corner, middle, bottom의 순으로 주어진 온도에 도달 하였으며 새로운 cycle이 반복 될 때에도 5cm 의 case II의 경우처럼 전 온도에 도달하지 못하고 다음 cycle로 넘어가는 상황이 발생하지 않고 처음 cycle의 온도 정도로 반복 되었다. 5cm 의 쇠고기 또한 1.5cm 보다 주어진 온도에 도달하는 시간은 조금 더디었지만, 긴 step size로 인해 주어진 온도에 도달하였다.

이처럼 외부온도 조건이 같더라도, 쇠고기의 크기가 증가함에 따라 주어진 온도에 도달하는 시간이 지연 되었다. 같은 크기의 쇠고기라도 외부 온도조건이 달라지면, 즉 온도범위 및 time interval의 변화, 그에 따라 쇠고기도 다양한 온도 분포를 보여주었다. 쇠고기에 부착된 TTI는 쇠고기의 크기가 증가함에 따라 온도변화도 조금 지연 되는 것을 보였지만, 외부온도 변화를 잘 반영하였다. 그러나 소고기의 온도는 완벽하게 반영하지는 못하였고 크기가 커질수록 그 온도 차이는 더 심해짐을 보였다. 이는 위에서도 설명했듯이 TTI가 크기 및 열 적 특성에 따라 발생한 현상으로 사료된다.

### 제 3 절 TTI의 등급화 및 보완

#### 1. TTI의 수정 보완

##### 가. 요약

쇠고기의 대표적 품질인자로 알려진 VBN을 통해 온도별 부패 시점을 확인하였으며, 이를 토대로 3-windows 효소형 TTI가 다양한 온도 범위에서도 품질변화를 예측 할 수 있는지 확인 하였다. 하지만 일정 온도에서만 적용이 가능하며 다른 온도에 적용 가능한 TTI는 다른 조건으로 TTI가 구성되어야 함을 알 수 있었다. 따라서 TTI의 주 구성 성분인 효소와 기질을 추출하여 온도별 부패 시점을 대표할 수 있는 TTI를 구성하고, 이를 쇠고기의 품질 대표 인자인 VBN과 비교 하여 구현된 TTI가 쇠고기의 품질 지표로 사용 가능한지 비교 분석 하였다. 25°C, 20°C에서는 C1-type의 효소65µl와 기질 140µl를 사용하였을 때 구현된 TTI 색 변화의 종말점이 부패시점인 24시간, 48시간과 일치 하였고, 15°C의 경우 효소 60µl, 기질 140µl를 사용하였을 때 부패

시점인 60시간과 색변화의 종말점이 일치 하였다. 하지만 10℃의 경우 C1-type의 효소량 조절 만으로 부패 시점에 맞는 TTI를 구현 할 수 없었다. 하지만 상업적 TTI의 한계점의 파악과 그 대안으로 TTI의 구성성분 조절에 의해 다른 온도에 맞는 TTI를 구현 할 수 있다는데 이 연구의 의의가 있다고 볼 수 있다.

## 나. 재료 및 방법

### 재료

본 연구에서는 저렴하면서도 등심과 비슷한 식감을 주어 소비자들이 선호하는 채끝을 시료로 사용하였다. 시료로 사용된 쇠고기의 이력은 강원도 횡성군의 축사에서 2년간 사육되고 도축되어 -2℃~5℃에서 20일 정도 보관된 1등급육을 사용하였다. TTI는 VITSAB(VITSAB AB, Malmo, Sweden) 사의 C-type를 사용하였다.

### 방법

VBN 함량을 측정하기 위한 쇠고기 샘플과 온도별로 VITSAB TTI의 반응을 확인 하기 위하여 25℃, 20℃, 15℃, 10℃, 4℃ 로 설정된 항온 배양기(SJ-125B, Sejong scientific Co., Korea)에 보관하였다. TTI를 구현하기 위하여 구성 물질들을 멸균된 Syringe을 이용하여 추출 하였으며, 구성 물질의 용량은 효소가 들어가 있는 부분이 120μl, 기질과 지시약의 혼합액이 부분이 140μl가 들어 있음을 확인 하였다. 이를 일정 비율로 TTI의 효소 반응이 일어나도록 Eppendorf tube에 효소와 기질-지시약을 분주하고 Vortex mixer를 이용하여 충분히 혼합한 후, 25℃, 20℃, 15℃, 10℃의 항온 배양기에 보관하여 실험 하였다. 또한 Giannakourou 등 (2005)의 제시된 방법을 이용하여 TTI의 색 변화를 I (Green), II (Yellowish-green), III (Yellowish-brown), IV (Brown), V (Red) 총 5단계로 등급화 하였다.

### Volatile Basic Nitrogen(VBN) 측정

휘발성 염기태 질소를 Conway법을 이용하여 시료 5g에 증류수 25mL을 넣고 잘 섞어 30분 간 침출 후 여과하여, 확산기 덮개의 갈아 맞추는 부분에는 기밀제를 고루 발라 주었다. 여과액에 5%황산을 사용하여 pH 4로 중화시킨후 확산기 외실 아래쪽에 1mL을 넣었다. 확산기 내실에 0.01N 황산을 1mL가한 뒤, 확산기 외실 윗쪽에 탄산칼륨 포화 용액 1mL을 넣고 덮개를 덮어 외실의 용액을 섞어 주었다. 이때 외실과 내실의 용액이 섞이지 않게 주의하여야 한다. 25℃에서 60분 정치 후 황산 용액에 Brunswik 시약을 한 방울 떨어뜨린 후, 0.01N 수산화나트륨 용액으로 적정하여, 아래의 식(66)으로 환산 하였다.

$$VBN(mg/\%) = 0.14 \times \frac{(b-a) \times f}{w} \times 100 \times d \quad (66)$$

여기서 a 는 본 실험에서의 적정치(mL), b는 공 실험의 적정치(mL), d는 희석배수, W 는 시료의 양(g), f 는 0.01N NaOH의 역가를 의미한다.(식품공전, 2002)

#### 다. 결과 및 고찰

##### 온도별 TTI의 적용

효소형 TTI C-type(VITSAB AB, Malmo, Sweden)은 3 Windows(C-1, C-4, C-7)로 이루어져 있으며, 서로 다른 시간에 종말점에 도달 하도록 설계가 되어 있다. C-1은 1일, C-4은 4일, C-7은 7일에 종말점에 도달하는 TTI이다. 이 TTI를 25°C, 20°C, 15°C, 10°C, 4°C 5개의 Steady state 온도에 보관을 하였을 때, 정해진 시간에 종말점에 도달 하는지 확인 하였다. Fig. 54와 같이 4°C에서 보관시에는 3 window가 정해진 시간에 종말점에 도달함을 확인할 수 있었다. 하지만 다른 온도에 보관한 경우 종말점에 도달 하는 시점이 일치 하지 않음을 확인 하였다.

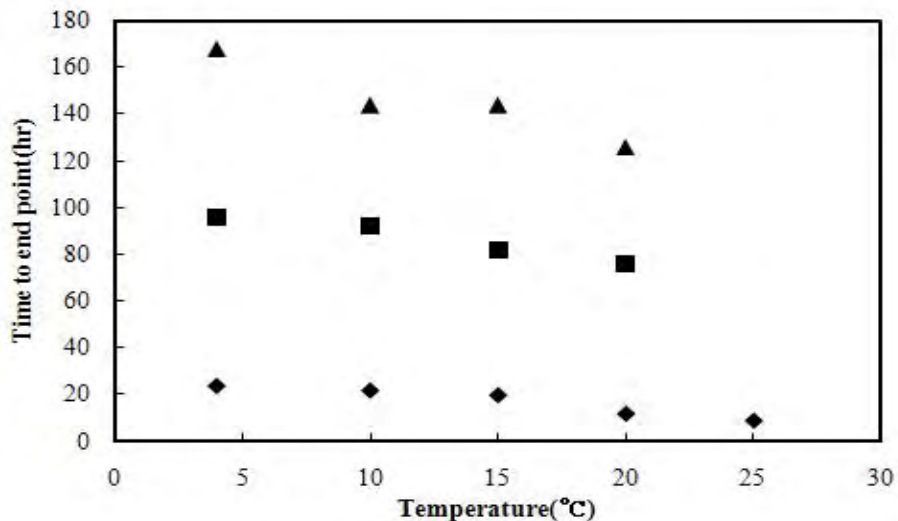


Fig. 54. Time to end point of TTI C-type response for 3-windows by variable temperature, (◆ : C1-type; ■ : C4-type; ▲ : C7-type).

10°C에 보관한 경우 1일 만에 종말점에 도달해야 하는 C-1은 약 22시간에 종말점에 도달하였고, C-4는 92시간, C-7는 150시간에 도달 함을 확인하였다. 15°C에 보관한 경우 C-1은 약 20시간에 종말점에 도달하였고, C-4는 82시간, C-7는 144시간에 도달하였다. 20°C에서 보관하였

을 때는 C-1은 7시간 정도부터 색이 변하기 시작하여 10시간 전후로 종말점에 도달 하였으며, C-4는 74시간, C-7은 126시간에 도달 하였다. 25°C의 경우는 조금 다른 양상을 보였는데, C-1은 6.5시간에 색이 변하기 시작하여 9시간에 종말점에 도달 하였다. 하지만 나머지 windows 는 색이 변하지 않았다. 이러한 결과로 온도가 증가 함에 따라 효소의 활성이 증가하여 종말점 도달 시점이 빨라지는 것을 확인 하였으며, 상용 TTI는 일정 온도에서만 적용이 가능하였고, 다른 온도에서는 종말점에 도달 하는 시점이 일치하지 않았다. 따라서 각 온도 별로 적용 가능한 TTI는 다른 조건으로 설계가 되어야 한다.

#### 저장 중 VBN 함량을 이용한 쇠고기의 품질 변화

4°C를 제외한 다른 온도에서도 적용 가능한 TTI 구현에 앞서 쇠고기의 대표적인 품질 인자로 알려진 VBN을 이용하여 온도별 부패 시점을 확인 하였다. Al-Masri 등(2007)에 따르면 저장 중 쇠고기는 내인성 효소와 미생물의 작용으로 인하여 육단백질이 저분자 무기질소 화합물인 펩타이드와 아미노산으로 분해되어 VBN함량은 상승한다고 보고 하였다. Kim 등(1972)의 보고에 따르면 VBN 함량이 18mg% 이상에서 관능적으로 쇠고기의 부패를 인정하였으며, 식품공전(2002)에서는 포장육의 경우 VBN 함량을 20mg% 이하로 규정되어 있다. 쇠고기 5g을 Blender 약 30초 간 분쇄 다음 이것을 5개의 온도에 보관하면서 VBN 함량을 측정 하는 Conway법으로 실험을 하였다. 저장 온도가 25°C에서 24시간, 20°C 일 경우 48시간, 15°C의 경우 60시간, 10°C의 경우 114시간, 5°C의 경우 168시간에서 VBN이 18mg% 정도로 증가하여 부패되었음을 알 수 있었다. Fig. 55에서 보는 것과 같이 5개의 온도 구간에서 시간이 지날수록 VBN 함량은 증가함을 보였다.

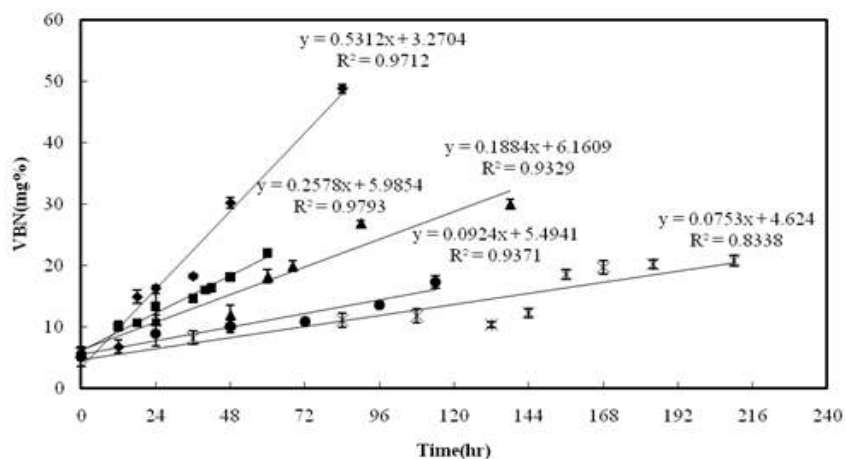


Fig. 55. Changes of the VBN contents of meat during storage at variable temperature, (◆ : 25°C; ■ : 20°C; ▲ : 15°C; ● : 10°C; ⋈ : 4°C).

### 온도별 맞춤형 TTI 구현

Giannakourou 등(2005)은 시간-온도 이력에 따른 TTI의 색변화는 색차계를 이용한 측정이 나 가시적인 색변화를 6등급으로 나누어 측정한다고 보고하였다. 본 연구에서는 TTI의 색 변화 I (Green), II (Yellowish-green), III (Yellowish-brown), IV (Brown), V (Red)로 총 5등급으로 구분하였다. Fig. 56에서 보는 바와 같이 구현된 TTI의 색변화는 식품이 안전함을 나타내는 I 등급 에서 식품이 부패되었음을 알리는 V 등급 까지 5 단계로 나타내었고, 온도별로 보관된 쇠 고기의 VBN함량과 비교해 보았다.

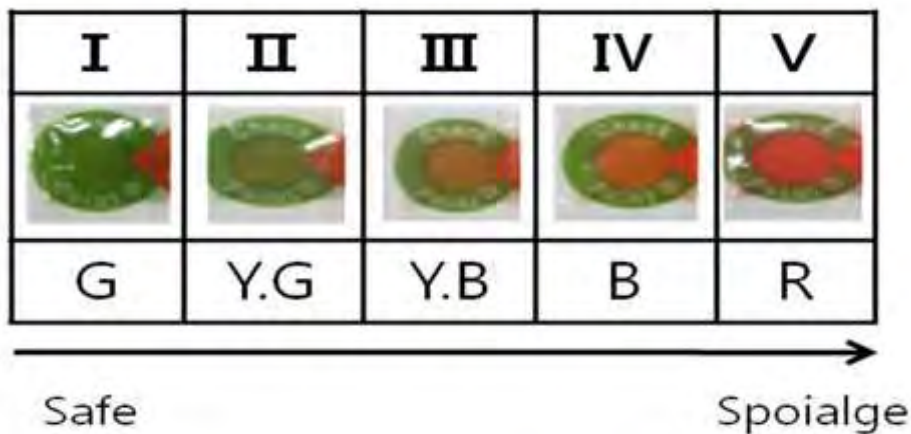


Fig. 56. Grade of color from safe to spoilage by TTI response.

온도별로 쇠고기의 부패 시점에 맞는 TTI를 구성하기 위해서는 4°C에서도 1일 만에 종말점에 도달하는 C-1 type에 들어 있는 효소와 기질 해체하여 사용하였다. C-1 type을 사용한 것은 다른 widndows(C-4, C-7 type)의 TTI 보다 반응속도가 빠르며, 4°C 보다 높은 온도 조건에서 반응 시킬 때 효소의 양을 줄여가며 사용 가능 할 것으로 예상하였기 때문이다. 따라서 10°C, 15°C, 20°C, 25°C에서 부패 시점에 TTI의 색이 종말점에 도달 될 수 있도록 효소의 양에 변화를 주었다. Fig. 57과 Fig. 58 같이 25°C, 20°C의 경우 C1-type의 효소를 65μl 사용하고 기질은 140μl을 사용하였을 때, TTI의 색은 초기 I 에서 단계적으로 II, III, IV 로 순차적으로 변화였다. 25°C, 20°C에 보관된 쇠고기의 VBN 함량이 쇠고기의 부패 시점인 24시간, 48시간에 도달 하였을 때, TTI의 색변화는 V 등급으로 변하여 TTI 색변화와 쇠고기의 부패 시점이 일치하는 것을 확인 하였다.

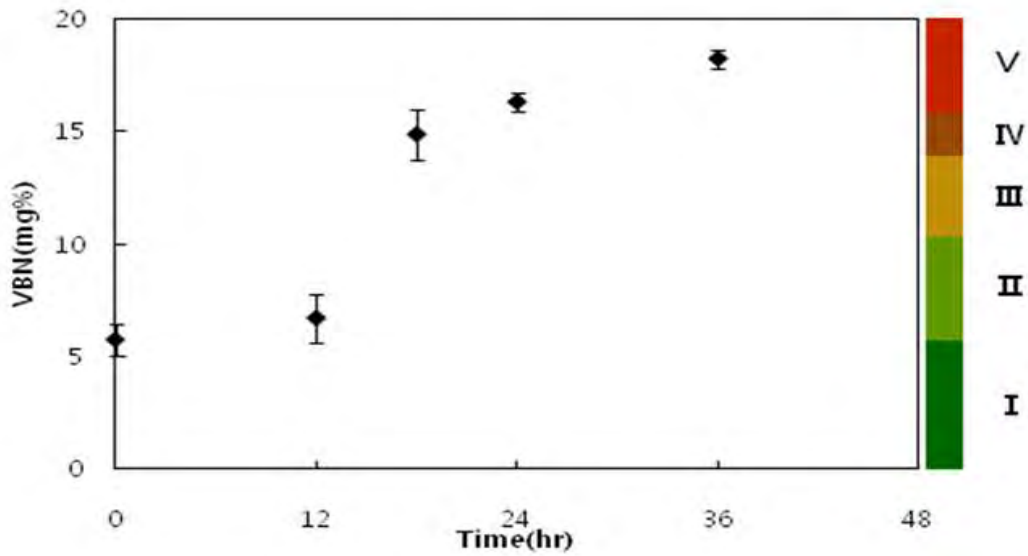


Fig. 57. Sample data fitting for VBN value & TTI color( I ,II,III,IV,V ) of beef stored at 25°C by enzyme 65 $\mu$ l, substrate 140 $\mu$ l in C1 type TTI.

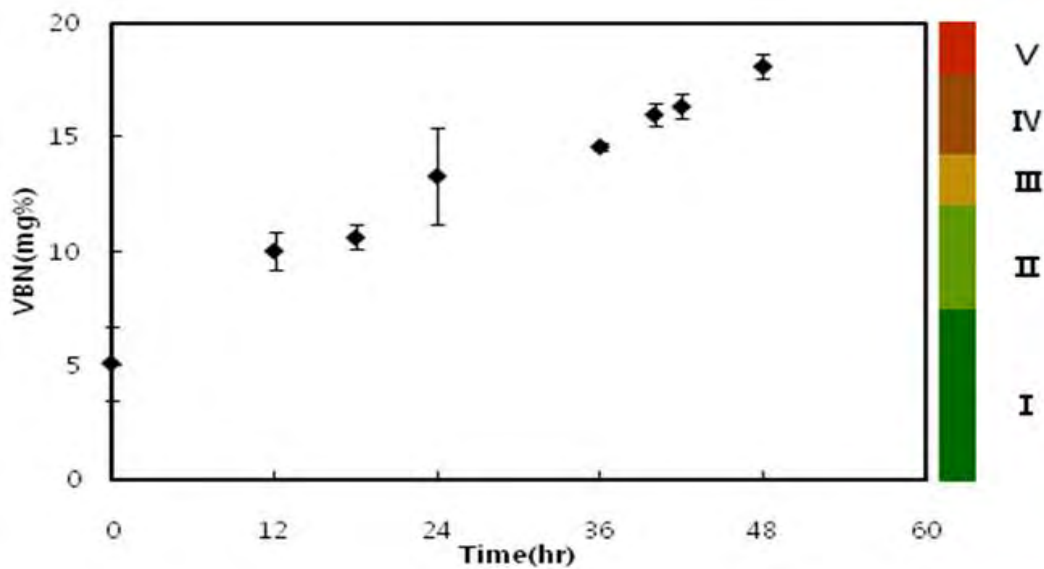


Fig. 58. Sample data fitting for VBN value & TTI color( I ,II,III,IV,V ) of beef stored at 25°C by enzyme 65 $\mu$ l, Substrate 140 $\mu$ l in C1 type TTI.

또한 Fig. 59에서 보는 것과 같이 15°C의 경우엔 효소를 60 $\mu$ l를 사용하였을 때 25°C, 20°C와 같은 색변화 양상을 보이며 계산된 VBN 함량을 통한 쇠고기의 부패 시점인 60시간과 일치 하였다. 10°C의 경우는 다양하게 효소의 양을 조절 하여 실험을 진행 하였지만, VBN 함량으로 결정된 쇠고기의 부패 시점인 114시간에 TTI의 색변화가 V 등급에 도달 할 수 있는 조건을 찾을 수 없었다. 이는 10°C의 부패 시점에 맞는 TTI를 구현하기 위하여 효소의 양을 줄였을 때, 효소의 활성



이 저해를 받았기 때문이라고 생각된다.

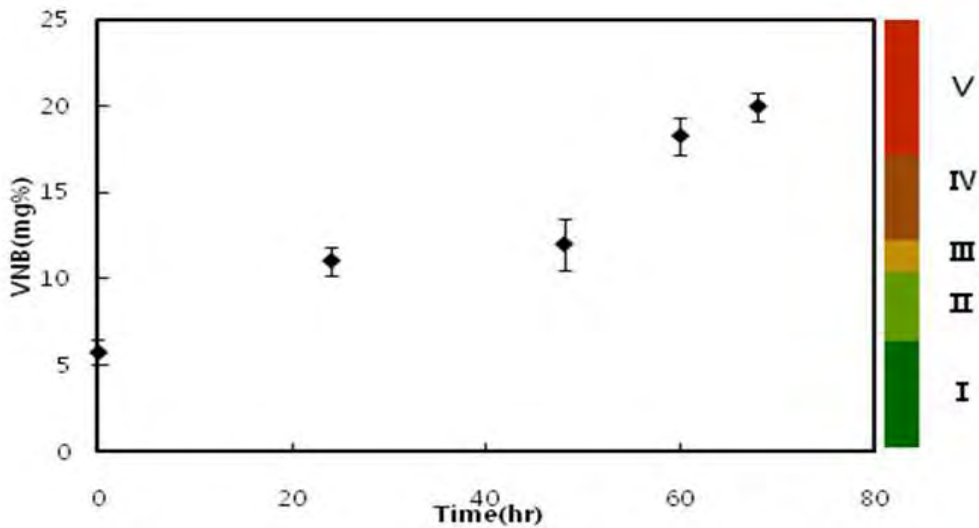









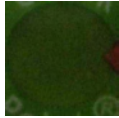
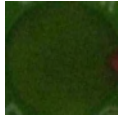
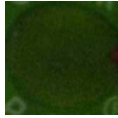
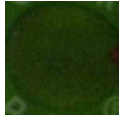
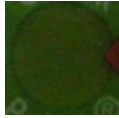
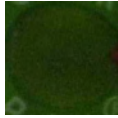
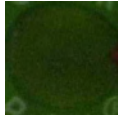
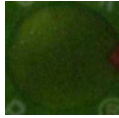

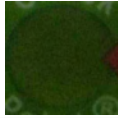
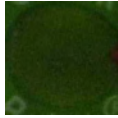
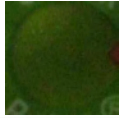
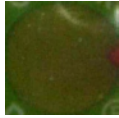
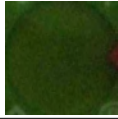


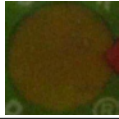



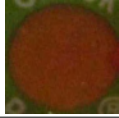

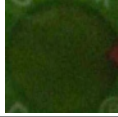
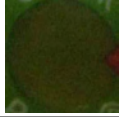
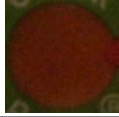
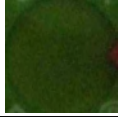
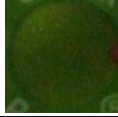
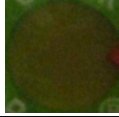
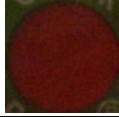
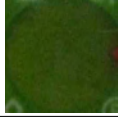
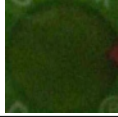
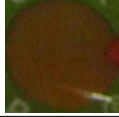
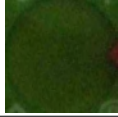
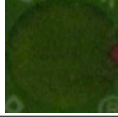
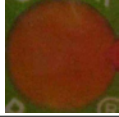

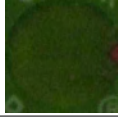
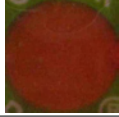


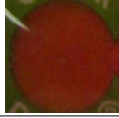



Fig. 59. Sample data fitting for VBN value & TTI color( I ,II,III,IV,V) of beef stored at 1 5°C by enzyme 60 $\mu$ l, Substrate 140 $\mu$ l in C1 type TTI.

VITSAB TTI의 효소가 포함된 부분에는 다른 첨가제가 존재 할 것으로 판단되는데, Guiavarc`h 등(2004)이 보고한 TTI의 첨가제로서 안정제, 그리고 Park 등(1994)이 보고한 TTI의 동결 방지제 등 여러 물질들이 혼합되어 있을 것이다. 특히 이러한 물질들은 효소가 저온으로 내려 갔을 때, 활성을 유지시켜 주거나 또는 증가시켜 주는 것으로 알려져 있기 때문에, 효소의 양을 줄여서 TTI를 구현 했을 때, 단순히 효소의 양만 줄어드는 것이 아니라 이러한 첨가제도 같이 줄어들어 온도가 저온으로 떨어진 상태에서 반응이 이루어 져야 하는 TTI의 효소 활성화에 영향을 미치게 되었을 것이라 생각된다. 따라서 저온에서 쇠고기의 부패 시점에 맞는 TTI를 구성 하기 위해서는 효소의 양을 줄이기 보다는 다른 조건의 변화를 통하여 부패시점에 맞는 TTI를 만들어야 한다고 판단된다.

이처럼 실제로 상용화된 TTI가 다양한 온도 범위에서 반응이 일정하게 일어나는 데에는 한계점이 있었다. 따라서 TTI를 현장 적용하기 위해서는 시간-온도 이력에 알맞은 시스템의 구성이 선행 되어야 함을 알 수 있었다.

## 2. TTI의 색변화의 등급화

### 가. TTI 색깔 등급표

온도	4℃	11℃	18℃	25℃
시간				
0hr				
10hr				
15hr				
20hr				
25hr				
30hr				
35hr				
40hr				
45hr				
50hr				적색 유지
55hr				적색 유지
60hr				적색 유지
65hr				적색 유지
70hr				적색 유지

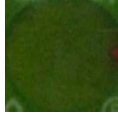

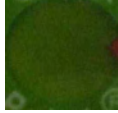
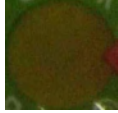


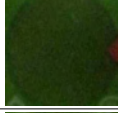
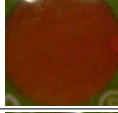
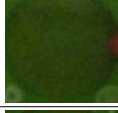
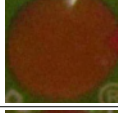
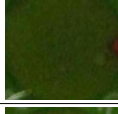
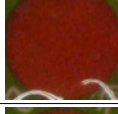
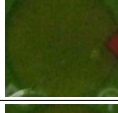
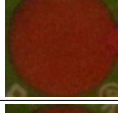
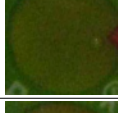

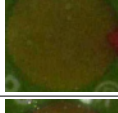


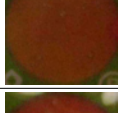
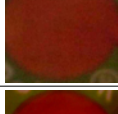
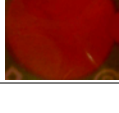
75hr			적색 유지	적색 유지
80hr			적색 유지	적색 유지
85hr			적색 유지	적색 유지
90hr			적색 유지	적색 유지
95hr			적색 유지	적색 유지
100hr			적색 유지	적색 유지
110hr			적색 유지	적색 유지
120hr			적색 유지	적색 유지
130hr		적색 유지	적색 유지	적색 유지
140hr		적색 유지	적색 유지	적색 유지
150hr		적색 유지	적색 유지	적색 유지
160hr		적색 유지	적색 유지	적색 유지
170hr		적색 유지	적색 유지	적색 유지
180hr		적색 유지	적색 유지	적색 유지

Fig. 60. 효소형 TTI 색깔 변화표

각 온도 4°C, 11°C, 18°C, 25°C에서 TTI의 색변화는 위와 같이 나타난다. TTI의 색은 백열등 아래서 Canon IXUS 8015 digital camera를 이용하여 2회 측정을 하였으며 이와 더불어 색차계 (CR-200, Minolta CO., Japan)를 사용하여 CIE-L, a, b 값을 측정 하였다. 가장 온도가 낮은 4°C를 기준으로 표를 작성 하여 180시간 까지 측정 하였으며, 비가역적으로 색이 변화한 나머지 온도, 더 이상 색이 변하지 않는, 의 경우는 '적색 유지', 라는 단어로 표기 하였다. 위 실험에서 사용한 VITSAB 사의 효소형 TTI의 색의 변화는 효소에 의한 지질의 가수분해에 의해 pH가 저하되며, pH의 변화에 의해 지시계의 색이 변화된다. 이 TTI는 두 공간으로 구분되어 있는데 한곳에는 지질을 분해하는 효소 수용액 (Enzyme), 다른 곳에는 pH지시계 (Indicator)와 함께 기질인 지질 수용액 (Substrate)가 포함되어 있다. 이 두 공간을 나누고 있는 막의 파괴에 의해 TTI의 활성이 시작하게 되어 녹색(Green)에서 황색(Yellow)을 거쳐 주황 및 적색(Orange, Red) 으로 가시적인 변화를 보여준다. 일반적으로 녹색에서 황색으로 넘어가는 단계는 느리게 일어나지만, 그 이후 주황 및 적색으로 변화는 시간은 앞선 단계보다 빠르게 진행된다. 그리고 온도가 높아질수록 색 이 변하는 속도(Rate)가 더욱 가속화 됨 을 알 수 있다. 4°C의 경우 130시간 지나며 녹색이 점차 황색으로 변화하며 150시간 부근에서 주황색으로 변화 하였다. 11°C는 70시간이 경과한 후에야 점차 황색을 나타내기 시작했고, 85시간을 기점으로 주황 및 적색으로 빠른 속도로 진행 하였다. 18°C 의 경우는 앞서 두 온도 저장 조건보다 더 급격한 변화율을 보여 주었는데 40시간-45시간이 지나자 황색으로 변화하기 시작하였으며 50시간이 지나자 주황색으로 급격히 변화 하였다. 가장 빠른 변화 정도를 보여주는 25°C의 조건은 다음과 같다. 20시간이 경과 하자 녹색을 나타내던 TTI가 점차 황색으로 변화 하다가 30시간을 기점으로 빠르게 주황 및 적색의 색이 나타났다. 위 등급표에 나타난 3가지 가시적인 색(녹색, 황색, 적색)과 색차계를 이용한 값 또한 모든 온도 저장 조건에서 비슷한 양상을 보였다. 초기 녹색의 경우 a는 -4.8에서 -3.8의 값을 가졌으며 b값은 13.7-15.32 의 범위를 보였다(L 값은 F(Xc)를 값을 연산하기 위해 필요한 변수가 아니다). 황색의 경우는 a가 양수 값( $\geq 1$ ) 을 갖는 시점부터 가시적인 변화가 나타나기 시작하였으며, 이때 b값은 18~20 사이의 값을 보였다. b값은 이후부터 주황 및 적색이 되어도 20~22 정도의 값을 가지며 a값에 비해 큰 차이를 보이지 않았다. 측정된 a 값이 큰 폭으로 늘어나 15 이상의 값을 갖게 되면 가시적으로 주황 및 적색이 확연하게 드러나게 된다. 가시적인 색 과 색차계를 이용한 색 측정을 통해, 온도가 4°C, 11°C, 18°C, 25°C 증가할수록 TTI 의 색 변화 속도 또한 빨라진다는 점을 알았다. 그러나 한 가지 중요한 차이가 있다면 색차계를 사용하여 측정한 종말 값은 가시적으로 보이는 색 과 차이가 있다는 점이다. 그 예로 4°C에서 주황색으로 바뀌는 시점은 150 시간 이었으나, 실제 F(Xc) 의 종말 값은 166시간에서 측정 되었다. 11°C는 85시간이 지나며 주황색으로의 변화가 있었고 18°C는 50시간, 25°C는 30시간 이었다. 이

에 따른 측정 종말 값은 113시간, 69시간, 41시간 이었다. 이와 같이 시각적인 판단 값과 색 차계를 통한 값에는 차이가 있어 혼동이 일어날 수 있다. 하지만 소비자의 입장에서 ‘주황 및 적색’의 의미는 경고라는 의미로 받아들이기 쉬우며, 이를 통해 소비자의 안전 측면에서는 기계를 통한 값보다 좀 더 이른 시간을 유통기간으로 잡는 것이 바람직하다. 위의 표에서 언급된 TTI 의 색변화를 기반으로 등급화가 가능 하다. 각 온도별 변화를 관찰하여 대표적인 색 녹색, 황색, 주황 및 적색을 선정 하였고 각각의 색이 의미하는 바는 다음과 같다.



Fig. 61. 효소형 TTI 색깔 등급표

이와 같은 등급 체계를 실제 쇠고기에 부착되는 라벨에 적용한 모식도는 다음과 같다.



Fig. 62. 실제 효소형 TTI를 적용한 황성한우 라벨 모식도

이처럼 TTI 의 대표적인 3가지 색(녹색, 황색, 주황 및 적색)의 등급화를 통해 소비자들이 쉽게 한우의 품질을 판단 할 수 있다.

## 제 4 절 한우육 유통경로의 사전 현장분석

### 1. 골발 정형 단계의 한우육 품질

#### 가. 일반적 한우육 유통경로 현장 분석

##### 조사방법

횡성축협이 한우육 지역별 선물세트 배송 판매량은 아래 Fig. 63과 같다. 선물세트 판매는 현장판매와 인터넷 또는 전화를 통한 주문 판매로 이루어진다. 아래의 Fig. 63은 전국 주문 판매량을 나타낸 그래프이며, 이는 1년 주문치를 백분율로 환원하여 나타내었다.

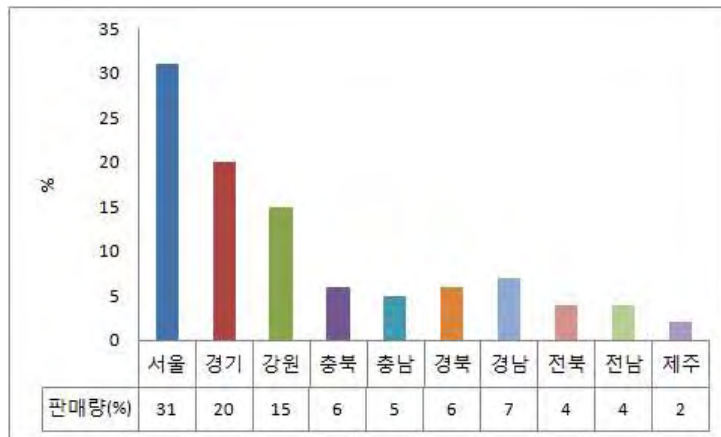


Fig. 63. 한우육 지역별 배송 판매량

지역별 세트 판매량은 서울이 31%로 가장 많은 주문량을 나타내었으며, 다음으로 경기, 강원, 경남, 충북, 충남, 전북, 전남 순 이였으며, 제주가 2%로 가장 낮은 주문량을 나타내었다. 배송은 입금 기준으로 배송이 준비되며, 배송 준비가 완료된 상품은 16시~17시에 일괄적으로 배송이 이루어진다. 배송 소요시간은 서울부터 제주까지 모든 지역이 16시간에서 25시간 소요되며, 소비자가 주문부터 상품을 받을 때까지는 평균 2일이 소요된다. 비교적 거리가 먼 제주의 경우

는 비행기로 배송이 이루어지기 때문에 다른 지역과 별다른 시간적 차이는 없었다. 배송 중 온도 변화의 경우 배송 소요시간 24시간을 기준으로 하절기의 경우 평균 9.4℃, 동절기의 경우 평균 -1℃를 나타내었다.

#### 나. 도축장에서 1차가공장 운송에 따른 축산물운반 현장조사

횡성축협은 강원도 원주에 소재한 강원LPC(소재: 강원도 원주시 가현동)에서 도축을 하여 횡성에 위치한 축협 육가공공장(소재: 강원도 횡성군 횡성읍 조곡리)으로 지육을 운반하여 가공하는 형태를 이루고 있다. 이에 따라 지육이 운반되는 거리, 온도, 습도를 조사하였다. 강원 LPC에서 횡성축협육가공공장까지의 거리는 총 25km이며, 이 거리는 고속도로를 이용한 거리이다. 고속도로를 이용하는 이유는 국도의 경우 경사가 심하고 도로상태가 불량하여 지육 운반 시 지육에 손상이 예상되는바 고속도로를 이용하고 있었다. 운반 시 총소요시간은 총 30분이 소요되었다. 지육 운반 중 온·습도의 변화는 data logger(testo, Germany, 175-H2)를 사용하여 10분 간격으로 4회 측정 후 평균값으로 나타내었다. 이때 data logger의 위치는 운반차량 앞쪽과 뒤쪽으로 나누어 측정 하였으며, 앞쪽의 온도는  $3.08 \pm 1.62^{\circ}\text{C}$ , 습도는  $51.10 \pm 4.11\% \text{rH}$ 였으며, 뒤쪽의 온도는  $2.50 \pm 1.79^{\circ}\text{C}$ , 습도는  $54.90 \pm 3.89\% \text{rH}$ 을 나타내었다.

지육이 보관되는 냉장실의 온·습도는 모서리 4곳과 중앙을 측정하여 평균값으로 나타내었다. 먼저 강원LPC 냉장실의 온·습도는 온도  $2.90 \pm 0.44^{\circ}\text{C}$ , 습도  $78.74 \pm 2.76\% \text{rH}$ 를 나타내었다. 횡성축협육가공공장의 경우는 지육이 운반차량에서 옮겨지는 냉장실과 작업직전에 옮겨지는 작업준비 냉장실로 나누어져 있으며, 이는 외부 노출 없이 하나로 연결되는 형태를 이루고 있다. 먼저 지육 냉장실의 온·습도는 온도  $5.68 \pm 0.04^{\circ}\text{C}$ , 습도  $82.06 \pm 2.38\% \text{rH}$ 이며, 작업준비 냉장실의 온·습도는 온도  $6.92 \pm 0.24^{\circ}\text{C}$ , 습도  $87.98 \pm 1.52\% \text{rH}$ 를 나타내었다.

냉장실에서의 지육 온도는 거세우 30두를 대상으로 측정하여 평균값으로 나타내었으며, 등심 단면적의 표면온도와 아래 등심의 심부온도를 측정 하였다. 각 단계별 지육 보관온도는 Fig. 64 같다. 도축장 냉장실에서의 지육 표면온도는  $1.50 \pm 0.35^{\circ}\text{C}$ , 심부온도는  $4.42 \pm 0.26^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었으며, 지육 보관 냉장실의 지육 표면온도는  $2.20 \pm 0.84^{\circ}\text{C}$ , 심부온도는  $4.30 \pm 0.34^{\circ}\text{C}$ 을 나타내었다. 각 단계별 운송 시간이 짧고 냉장 유통되기 때문에 심부온도의 변화는 적었으나, 표면온도의 경우  $0.7^{\circ}\text{C}$  정도 상승하는 것으로 나타났다.



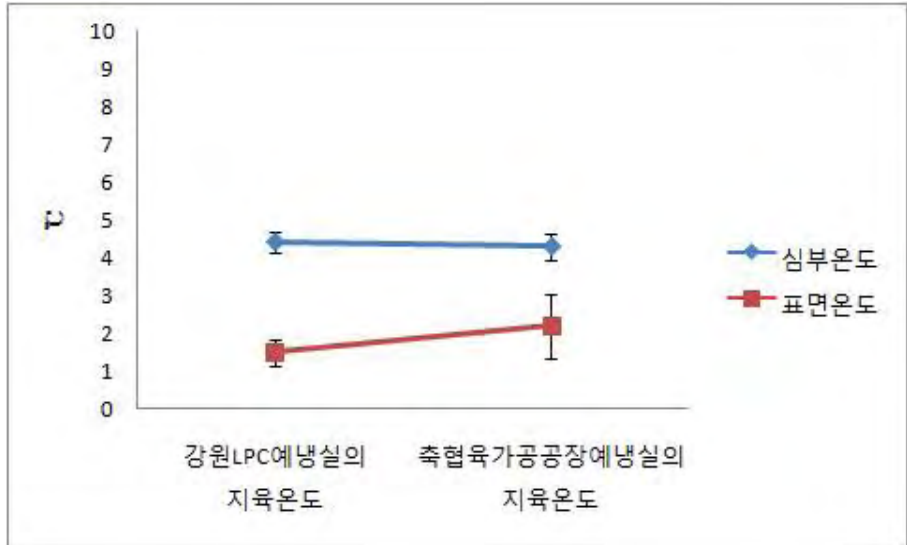


Fig. 64. 각 단계별 지육 보관 온도

각 단계별 지육 보관실의 온도를 조사한 결과는 다음 Fig. 65와 같다. 도축장의 냉장실과 운송중의 온도는 2.9~3.08°C로 높지 않았으며, 가공장의 지육 냉장실과 골발 작업 준비 냉장실은 5.68~6.92°C로 급격히 상승하여 이에 대한 온도관리가 필요하다.

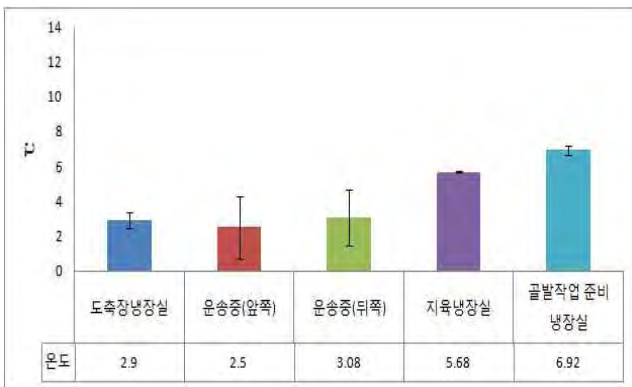


Fig. 65. 각 단계별 지육 보관실의 온도

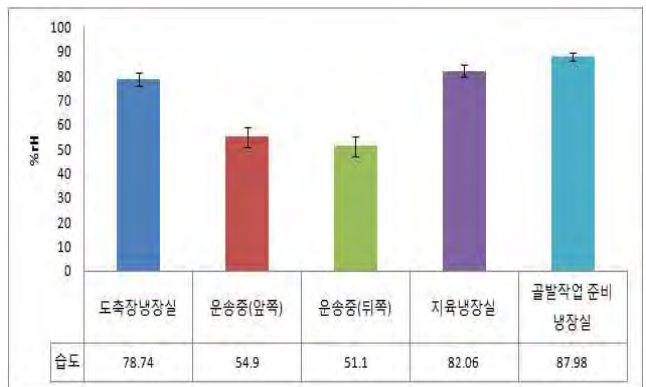


Fig. 66. 각 단계별 지육 보관실의 습도

각 단계별 지육 보관실의 습도를 조사한 결과는 다음 Fig. 66과 같다. 습도의 경우 50~80%의 수준을 나타내었으며, 운송 중의 습도가 낮은 이유는 외부공기가 이입되었기 때문이라고 판단된다. 유해한 곰팡이, 효모 등의 경우 습도가 80%rH이상이면 매우 잘 자랄 수 있어 이에 대한 세밀한 주의가 필요하다.



참조사진



Fig. 67. 지육 운반 차량 이동



Fig. 68. 냉장실 온·습도 조사



Fig. 69. 지육 심부온도 조사



Fig. 70. 지육 표면온도 조사

다. 1차가공장에서 골발·정형·포장 후 온도의 변화 조사

한우육의 온도변화에 대한 조사결과 아래 Fig. 71과 같다. 횡성 축협외의 경우 골발·정형·포장이 한 작업장에서 모두 이루어지는 것으로 나타났다. 먼저 작업장의 온도는  $10.16 \pm 1.5$   $^{\circ}\text{C}$ , 습도는  $81.70 \pm 6.43\% \text{rH}$ 를 나타내었다. 작업장의 온·습도는 모서리 4곳과 중앙 부분을 측정하여 평균값으로 나타내었다. 지육 온도는 거세우 30두를 대상으로 측정하여 평균값으로 나타내었으며, 등심 단면적의 표면온도와 아래등심의 심부온도를 측정 하였다. 작업 단계별 지육의 온도를 확인한 결과, 전체적으로 표면온도는  $2.2 \sim 8.4^{\circ}\text{C}$ , 심부온도는  $4.3 \sim 5.54^{\circ}\text{C}$  범위였다. 과정별 관찰 결과, 골발 전 지육의 표면온도는  $2.20 \pm 0.84^{\circ}\text{C}$ , 심부온도는  $4.30 \pm 0.34^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었고, 골발 후 지육의 표면온도는  $6.50 \pm 1.46^{\circ}\text{C}$ , 심부온도  $5.02 \pm 1.76^{\circ}\text{C}$ 이며, 정형 후의 지육

의 표면온도는  $6.80 \pm 0.91^{\circ}\text{C}$ , 심부온도  $5.54 \pm 1.44^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었다. 포장이 완료된 지육의 표면온도는  $8.40 \pm 0.55^{\circ}\text{C}$  이었다. 표면온도는 초기온도에 비해  $4.6^{\circ}\text{C}$  증가하였지만, 심부온도는 뚜렷한 변화를 보이지 않았다. 30두에 해당하는 지육을 골발·정형·포장까지의 총 소요 시간은 15분에서 20분으로 평균 17분이 소요되었다.

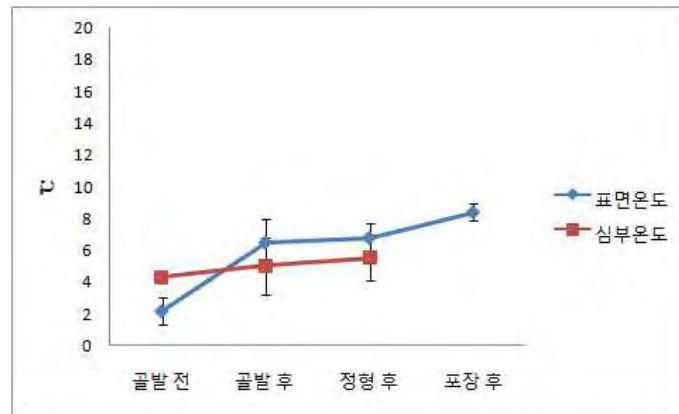


Fig. 71. 골발·정형·포장 후의 한우육의 온도변화

온도변화에 따른 품질변화 검사는 작업시간이 20분 내에 완료되기 때문에 뚜렷한 변화가 없을 것이라 사료되어 포장까지 완료된 정육을 채취하여 품질검사를 실시하였다.

#### 라. 재료 및 방법

##### 재료

상기 육가공공장에서 골발·정형된 1<sup>++</sup>, 1<sup>+</sup>, 1등급 거세우 5두의 채끝부위(Striploin)를 최대한 무균적으로 채취하여 냉장상태( $5 \pm 1^{\circ}\text{C}$ )로 유지한 후 최대한 빨리 실험실로 이동하여 실험을 실시하였다.

##### pH

pH검사는 Eikelenboom, G등(1974)의 방법을 응용하여 시료 10g을 증류수 90ml와 혼합한 후 Homogenizer(Ultra-turrax T25, IKA-Labortechnik, Germany)로 8,000rpm으로 2분간 균질 시킨 후 원심분리기로 원심분리하여 상등액을 여과지 (Whatman No.1)로 여과한 뒤 pH meter(Standard pH meter PHM210, MeterLab<sup>®</sup>, France)를 이용하여 측정하였다.

#### 육색(Meat color)

진공포장 된 시료를 공기 중에 약 30분 동안 발색시킨 후 색상색차계(Colormeter CR-310, Minota, Japan)을 이용하여 CIE system의 명도 L\*(lightness), 적색도 a\*(redness), 황색도 b\*(yellowness)값을 측정하였다. 이때 사용된 표준 백색판은 기기의 manual에 따라 Y=92.40, x=0.3131, y=0.3196로 하였다.

#### 보수력(WHC; Water Holding Capacity)

Grau와 Hamm의 filter paper press법을 응용하여 특수 제작된 plexi-glass plate 중앙에 여과지(Whatman NO.2)를 놓고 그 위에 지름5mm, 높이5mm의 원기둥 모양으로 자른 시료를 놓은 후 다른 plexi-glass plate를 위에 포개 놓아 일정한 압력으로 5분간 압착시킨 후 여과지를 꺼내어 시료가 묻어 있는 부분의 면적과 수분이 젖어 있는 부분의 총면적을 이용하여 다음과 같은 보수력지수를 산출하였다.

$$\text{보수력지수}(\%) = \left( \frac{\text{시료가 묻어있는면적}}{\text{욕증이 젖어있는면적}} \times 100 \right) \quad (67)$$

#### 조직감(TPA; Texture Profile Analysis)

Bourne(1978)의 방법을 응용하여 시료의 두께는 균일하게 10mm, 직경은 30±5mm로 시료를 자른 다음 Texture Analyser(TA-XT2i, Stable micro system, England)를 이용하여 TPA(Texture profile analysis)을 측정하였다. 분석항목은 1차적 요소로 경도(Hardness), 응집성(Cohesiveness), 탄력성(Springiness), 2차적 요소로 씹힘성(Chewiness), 검성(Gumminess)이 있다. TPA는 Cylinder probe P/100을 이용하였으며, 분석조건은 Pre Test speed 3.0mm/s, Test speed 1.0mm/s, Post Test speed 1.0mm/s, Distance 70%, Force 10g으로 하였다.

#### 미생물 검사

총균수와 대장균 수의 측정은 FDA(1992)의 방법에 따라 실시하였다. 시료 10g을 무균적으로 취하여 멸균된 0.1% peptonewater 90ml을 이용하여 단계 희석하였다. 총균수는 표준평판법에 준하여 각 희석액 0.1ml씩을 취하여 plate count agar(Difco, USA)를 분주하고, 대장균 수는 유당환천배지법에 준하여 각 희석액 1ml씩을 lactose broth(Difco, USA)를 분주한 후 골고루 섞음 다음 35°C에서 24시간 배양하였다.

마. 결과 및 고찰

pH

Fig. 72는 한우육의 등급별 pH값을 나타내었다. pH의 결과는 1++등급이 5.13으로 가장 낮은 값을 나타냈으며, 1+등급과 1등급은 큰차이를 보이지 않았다.

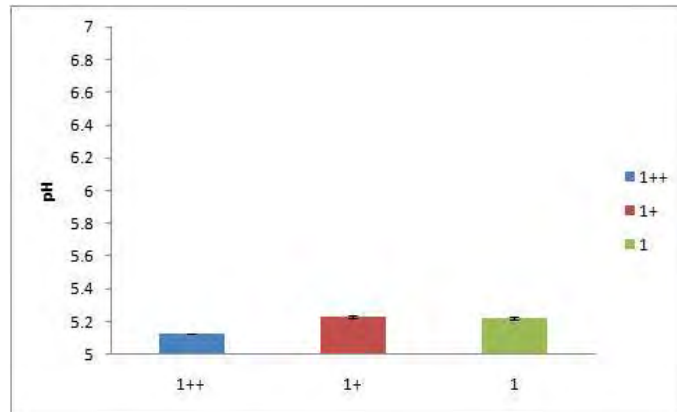


Fig. 72. 한우육의 등급별 pH의 값

보수력(WHC; Water Holding Capacity)

보수력의 경우 pH가 가장 낮았던 1++등급이 35.89%로 가장 낮은 값을 나타내었으며, pH에서 가장 높았던 1+등급이 보수력에서도 45.99%으로 가장 높은 값을 보여 pH와 보수력 사이의 상관관계를 볼 수 있었다.

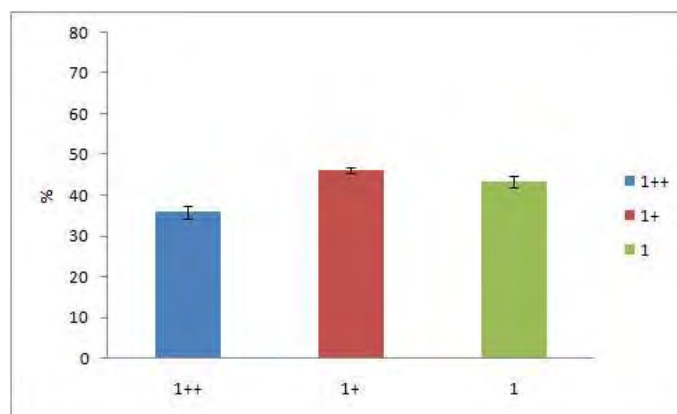


Fig. 73. 한우육의 등급별 보수력 값

육색(Meat color)

육색은 소비자가 생육을 구매할 때 신선도의 기준으로 가장 중요하게 생각한다. 육색의 결

과 명도값(Fig. 74)은 1++등급과 1+등급이 각각 42.15, 42.14로 큰 차이 없이 1등급 보다 높은 값을 나타내었으며, 적색도(Fig. 75)의 경우는 1++등급이 16.15로 가장 높은 값을 나타내었고, 1등급이 15.80으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 황색도(Fig. 76)의 경우 모든 등급이 3.01-3.21 의 범위로 뚜렷한 차이를 보이지 않았다.

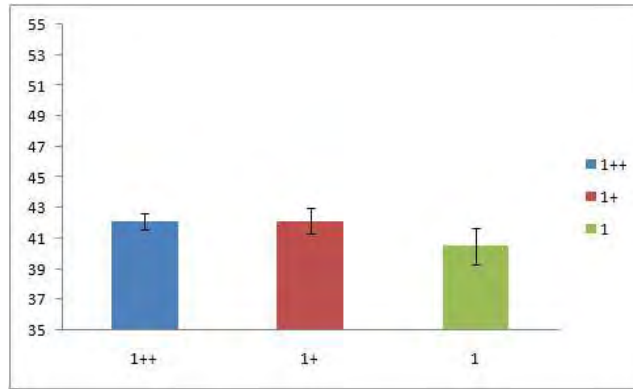


Fig. 74. 한우육의 등급별 명도 값

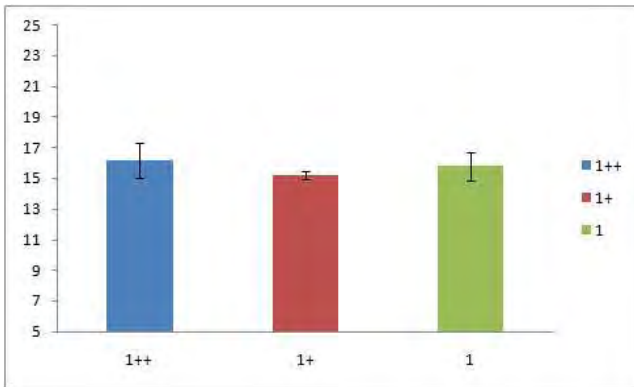


Fig. 75. 한우육의 등급별 적색도 값

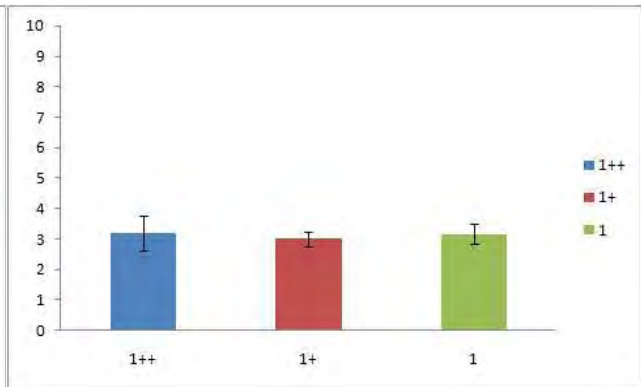


Fig. 76. 한우육의 등급별 황색도 값

조직감(TPA; Texture Profile Analysis)

조직감의 결과는 다음과 같다. 경도(Fig. 77)의 경우 1++등급이 13,271.96으로 가장 높은 값을 나타내었으며, 1등급이 10,141.91로 가장 낮은 값을 나타내었다. 탄성(Fig. 78)과 응집성(Fig. 79)의 경우는 뚜렷한 차이를 보이지 않았으며, 검성(Fig. 80)의 경우 1++등급이 6,250.67으로 가장 높은 값을 나타내었으며, 1등급이 4,594.09로 가장 낮은 값을 나타내 경도가 같은 경향을 보였다. 씹힘성(Fig. 81)의 경우 1++등급이 2,952.81로 가장 높은 값을 나타냈으며, 1+등급과 1등급은 차이를 보이지 않았다.

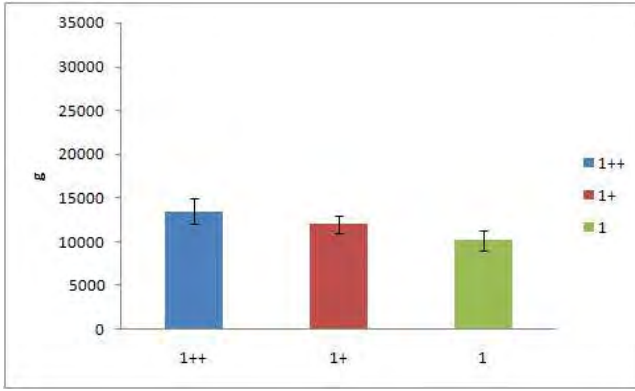


Fig. 77. 한우육의 등급별 Hardness 값

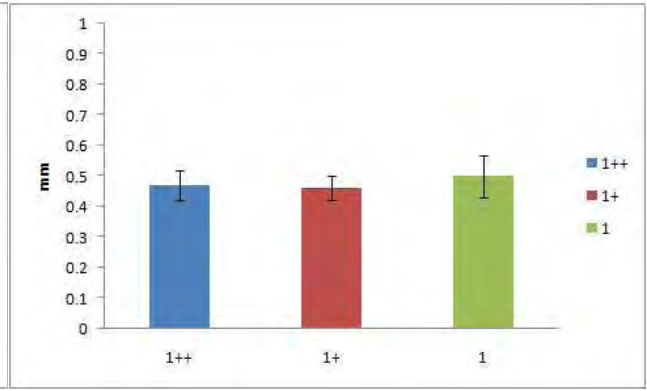


Fig. 78. 한우육의 등급별 Springiness

값

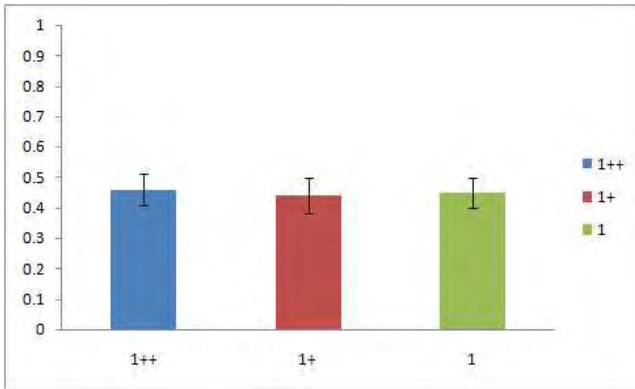


Fig. 79. 한우육의 등급별 Cohesiveness 값

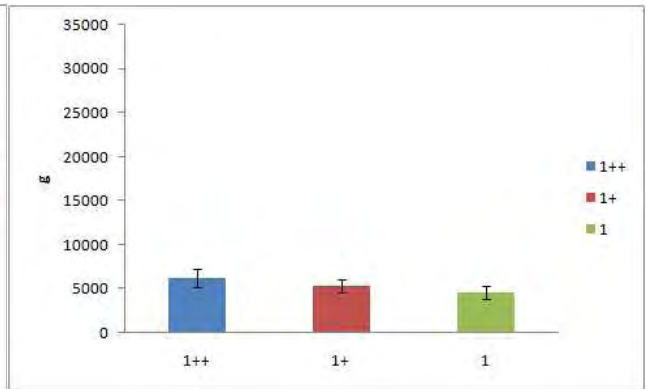


Fig. 80. 한우육의 등급별 Gumminess 값

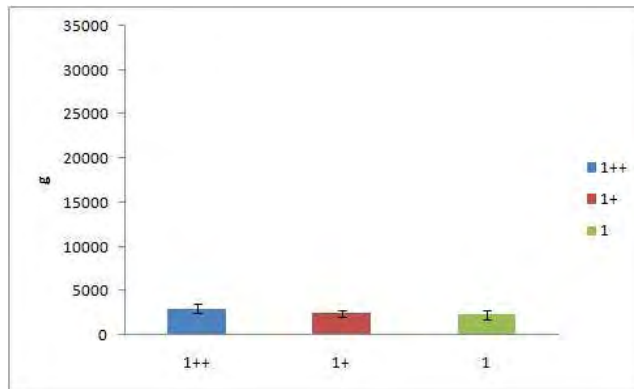


Fig. 81. 한우육 등급별 Chewiness의 값

### 미생물검사

총균수의 경우 3.58 logCFU/g를 나타냈으며, 대장균군 수의 경우는 음성으로 결과가 육가공장의 위생관리는 양호한 것으로 나타났다.

## 2. 숙성단계의 한우육 품질

### 가. 한우육 숙성기간 중의 물리·이화학적 변화조사

#### (1). 재료 및 방법

##### 재료

시료육은 강원도 횡성 축협 육가공공장에서 지육중량  $476 \pm 42\text{kg}$ 의 거세우 육질 등급 1등급의 도체 30두를 선정하여 1차가공이 완료된 후  $4 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 5, 7, 10, 15일 저장된 우둔부위 (Top round)와 채끝부위 (Striploin)를 최대한 무균적으로 채취하여 냉장상태 ( $5 \pm 1^\circ\text{C}$ )로 유지한 후 최대한 빨리 실험실로 이동하여 실험을 실시하였다.

##### pH 측정

pH검사는 Eikelenboom, G등(1974)의 방법을 응용하여 시료 10g을 증류수 90ml와 혼합한 후 Homogenizer(Ultra-turrax T25, IKA-Labortechnik, Germany)로 8,000rpm으로 2분간 균질시킨 후 원심분리기로 원심분리하여 상등액을 여과지 (Whatman No.1)로 여과한 뒤 pH meter(Standard pH meter PHM210, MeterLab<sup>®</sup>, France)를 이용하여 측정하였다.

##### 육색 (Meat color)

진공포장된 시료를 공기 중에 약 30분 동안 발색시킨 후 색상색차계 (Colormeter CR-310, Minota, Japan)을 이용하여 CIE system의 명도  $L^*$ (lightness), 적색도  $a^*$ (redness), 황색도  $b^*$ (yellowness)값을 측정하였다. 이때 사용된 표준 백색판은 기기의 manual에 따라  $Y=92.40$ ,  $x=0.3131$ ,  $y=0.3196$ 로 하였다.

##### VBN (Volatile Basic Nitrogen)

Conway 미량 확산법(1975)을 이용하여 측정하였다. 시료 5g을 취하여 증류수 45ml을 첨가하여 균질화한 후 여과지(Whatman No.1)를 이용하여 여과하였다. 시료 추출액 1ml을 Conway dish 외실에 넣고, 0.01N  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1ml과 Conway reagent 50ul를 Conway dish 내실에 넣었다. 외실에  $\text{K}_2\text{CO}_3$  포화용액 1ml을 넣고 뚜껑을 닫은 후  $37^\circ\text{C}$ 에서 120분간 반응 시켰다. 반응 후 0.02N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 내실의 붕산용액을 적정하여 측정하였다. 이때 a는 본시험 적정치 ml, b는 공시험 적정치 ml, f는 0.02N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  표준화 지수, S는 시료의 중량이다.

$$VBN(mg\%) = \frac{(a-b) \times f \times 0.02 \times 14.007}{S} \times 100 \times 100 \quad (68)$$

보수력(WHC; Water Holding Capacity)

Grau와 Hamm의 filter paper press법을 응용하여 특수 제작된 plexi-glass plate 중앙에 여과지(Whatman NO.2)를 놓고 그 위에 지름5mm, 높이5mm의 원기둥 모양으로 자른 시료를 놓은 후 다른 plexi-glass plate를 위에 포개 놓아 일정한 압력으로 5분간 압착시킨 후 여과지를 꺼내어 시료가 묻어 있는 부분의 면적과 수분이 젖어 있는 부분의 총면적을 이용하여 다음과 같은 보수력지수를 산출하였다.

$$\text{보수력지수}(\%) = \left( \frac{\text{시료가 묻어있는면적}}{\text{육즙이 젖어있는면적}} \times 100 \right) \quad (69)$$

가열감량(Cooking loss)

가열감량은 시료를 일정한 크기로 절단한 후 무게를 측정하고, LDPE 지퍼백에 시료를 넣고 75°C water bath에서 30분간 가열하였다. 가열이 끝난 후 상온에서 30분간 방냉한 후 무게를 측정하였다.

$$\text{Cookingloss}(\%) = \left( \frac{\text{가열전 무게} - \text{가열 후 무게}}{\text{가열 전 무게}} \right) \times 100 \quad (70)$$

조직감(TPA; Texture Profile Analysis)

Bourne(1978)의 방법을 응용하여 시료의 두께는 균일하게 10mm, 직경은 30± 5mm로 시료를 자른 다음 Texture Analyser(TA-XT2i, Stable micro system, England)를 이용하여 TPA(Texture profile analysis)을 측정하였다. 분석항목은 1차적 요소로 경도(Hardness), 응집성(Cohesiveness), 탄력성(Springiness), 2차적 요소로 씹힘성(Chewiness), 검성(Gumminess)이 있다. TPA는 Cylinder probe P/100을 이용하였으며, 분석조건은 Pre Test speed 3.0mm/s, Test speed 1.0mm/s, Post Test speed 1.0mm/s, Distance 70%, Force 10g으로 하였다.

미생물 검사

미생물 검사는 육가공장 내에서 저온 저장중인 시료의 표면미생물을 채취하였다. 시료채취 방법은 가로 세로 10×10cm 표면 채취틀을 사용하여 10ml 멸균생리식염수를 적신 거즈(2.5×2.5cm)를 이용하여 중횡으로 각각 10회 문지르는 방법으로 시료를 채취하였다. 채취된 시료는 90ml 멸균생리식염수에 담아 실험실로 신속히 이동하여 미생물검사를 실시하였다. 총균수는 Plate count agar(Difco), Pseudomonas spp.는 Pseudomonas F



agar(Difco)를 사용하였으며, 시료집중 후 각 35°C, 30°C에서 48시간 동안 배양시켜 측정하였으며, 젖산균은 BCP Plate count agar(Eiken)를 사용하였고, 시료집중 후 35°C에서 72시간 동안 배양하였다. 결과값은 LogCFU/cm<sup>3</sup>로 나타내었다.

(2). 결과 및 고찰

pH

pH의 경우 우둔이 5.46~5.54, 채끝이 5.42~5.47로 저장기간 동안 뚜렷한 변화가 관찰되지 않았다.

육색(Meat color)

저장기간에 따른 육색의 변화는 다음 그림과 같다. 먼저 육색의 명도(Fig. 83)는 우둔과 채끝 모두 증가하는 경향을 보였으나, 저장기간에 따른 뚜렷한 차이는 보이지 않았으며, 적색도(Fig. 84)는 우둔의 경우 저장 10일에서 19.98로 가장 높은 값을 나타내었으며, 채끝의 경우는 저장 15일에서 17.98로 가장 높은 값을 나타냈다. 황색도(Fig. 85)는 우둔과 채끝 모두 저장 5일에서 각 5.68, 4.10으로 가장 낮은 값을 나타내었으며, 우둔의 경우 저장 10일에서 가장 높은 7.09를 나타내었고, 채끝의 경우는 저장 15일에서 5.43으로 가장 높은 값을 나타내었다.

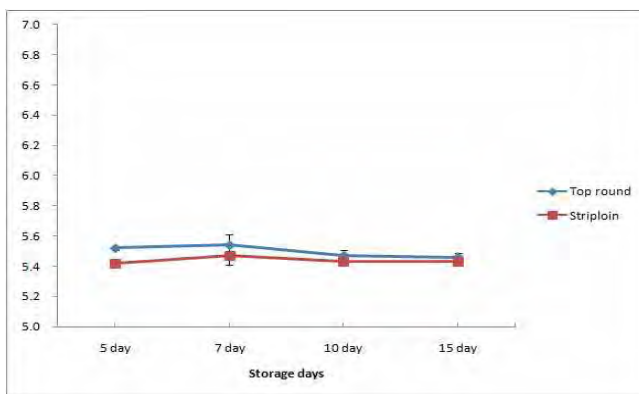


Fig. 82. 한우육 숙성기간 동안의 pH 변화

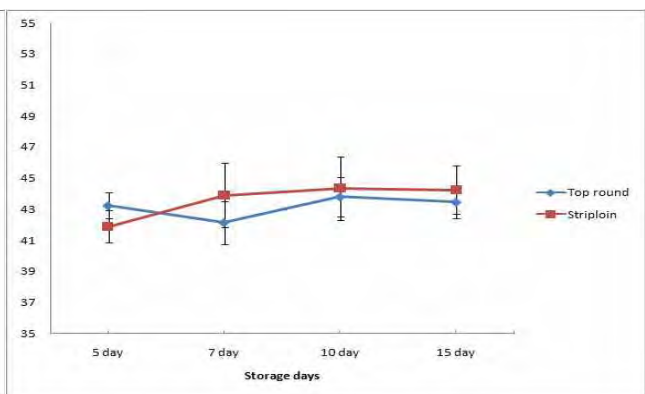


Fig. 83. 한우육 숙성기간 동안의 명도의 변화

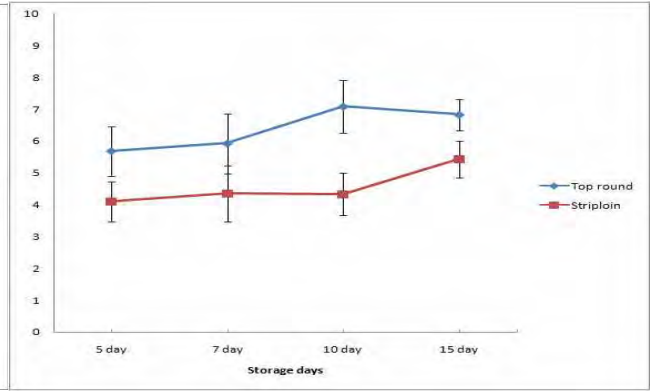
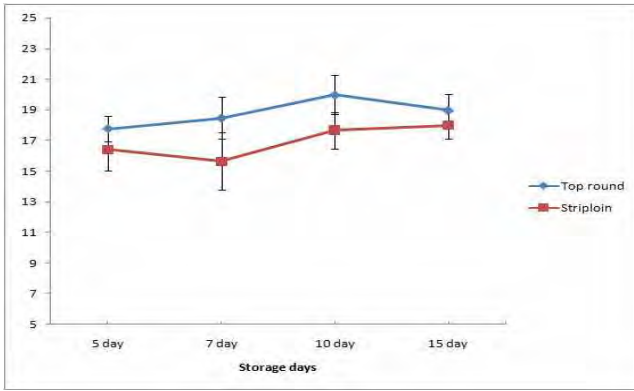


Fig. 84. 한우육 숙성기간 동안의 적색도 변화      Fig. 85. 한우육 숙성기간 동안의 황색도 변화

VBN(VBN; Volatile Basic Nitrogen)

저장기간에 따른 단백질변패도의 변화는 다음 Fig. 86과 같다. 저장 7일까지는 완만한 증가를 보였으나 저장 10일에서 상대적으로 급격한 증가를 보여 저장 15일에서는 우둔 20.31mg%, 채끝 20.20mg%를 나타내었다.

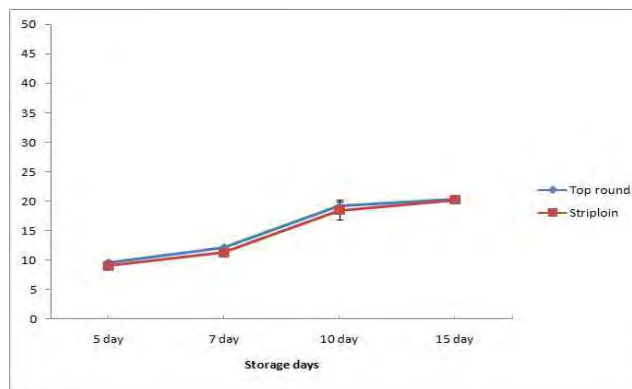


Fig. 86. 한우육 숙성기간 동안의 VBN의 변화

보수력(WHC; Water Holding Capacity)

저장기간에 따른 보수력의 변화는 다음 Fig. 87과 같다. 우둔과 채끝 모두 뚜렷한 변화는 보이지 않았으나, 저장 7일을 기점으로 증가하다가 감소하는 경향을 보였다.

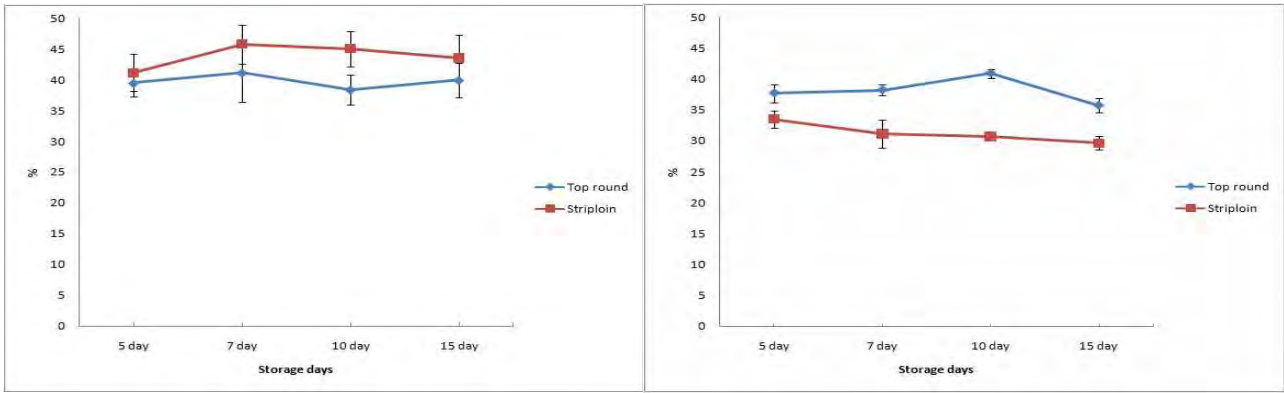


Fig. 87. 한우육 숙성기간 동안의 보수력의 변화 Fig. 88. 한우육의 숙성기간 동안의 가열감량의 변화

### 가열감량(Cooking loss)

저장기간에 따른 가열감량의 변화는 다음 Fig. 88과 같다. 채끝에 비해 우둔의 가열감량이 저장기간 동안 더 많았으며, 우둔의 저장 10일을 제외하고 우둔, 채끝 모두 저장기간에 따라 감소하는 경향을 보였다. 우둔의 저장 10일에서는 가장 높은 40.93%을 나타내었다.

### 조직감(TPA; Texture Profile Analysis)

저장기간에 따른 조직감의 변화는 다음과 같다. 경도(Fig. 89)는 채끝에 비해 우둔의 값이 높게 나타났으며, 우둔의 경우 저장 7일에서 가장 높은 값을 나타내었고, 저장 10일에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 채끝의 경우는 저장 5일에서 가장 높은 값을 나타내었으며, 저장 10일에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 탄성(Fig. 90)의 경우는 우둔과 채끝 모두 큰 차이가 없으며, 또한 저장기간에서도 뚜렷한 변화를 찾아볼 수 없었다. 응집성(Fig. 91)의 경우는 채끝에 비해 우둔의 값이 높게 나타났으며, 우둔과 채끝 모두 저장기간 동안에는 뚜렷한 변화를 찾아볼 수 없었다. 검성(Fig. 92)은 우둔의 경우 저장 15일에서 가장 낮은 값을 나타내었으나, 저장기간 동안 큰 변화는 없었으며, 채끝의 경우 저장 5일에서 가장 높은 값을 나타내었고, 저장 10일을 기점으로 가장 낮은 값을 나타낸 후, 다시 증가하는 것을 관찰 할 수 있다. 씹힘성(Fig. 93)은 우둔의 경우 저장 10일까지 뚜렷한 변화가 없었으나, 저장 15일에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 채끝의 경우는 저장 5일에서 가장 높은 값을 나타내었고, 반면 저장 10일에서는 가장 낮은 값을 나타내었다.

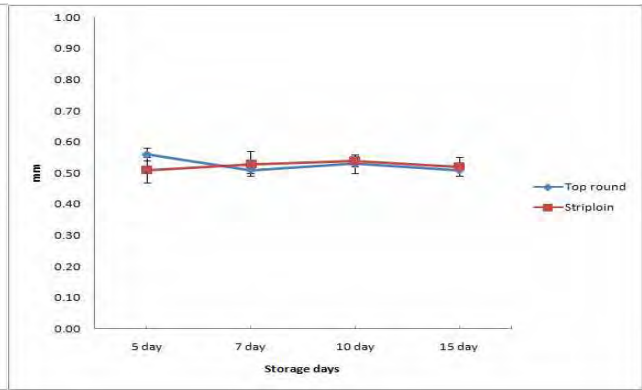
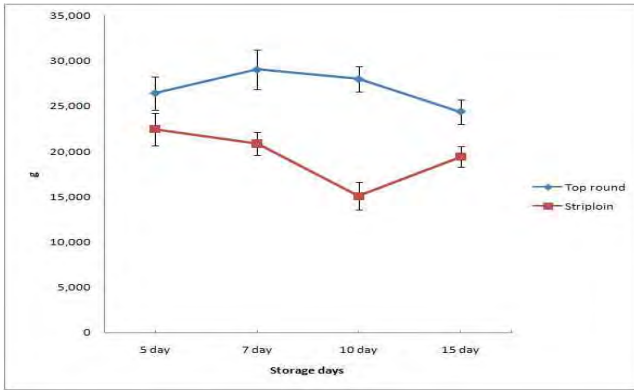


Fig. 89. 한우육 숙성기간 동안의 Hardness 변화 Fig. 90. 한우육 숙성기간 동안의 Springiness 변화

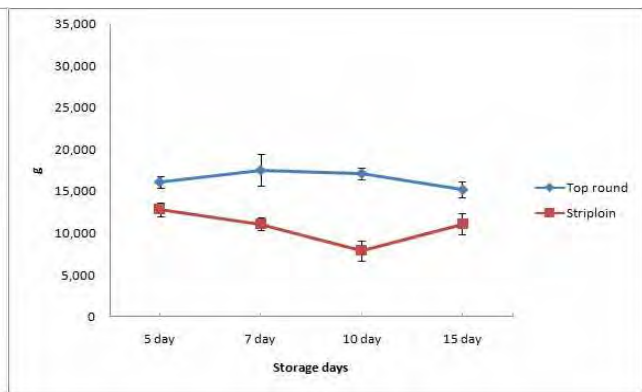
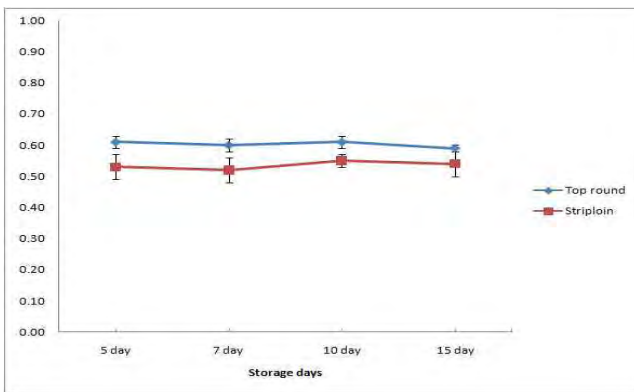


Fig. 91. 한우육 숙성기간 동안의 Cohesiveness 변화 Fig. 92. 한우육 숙성기간 동안의 Gumminess 변화

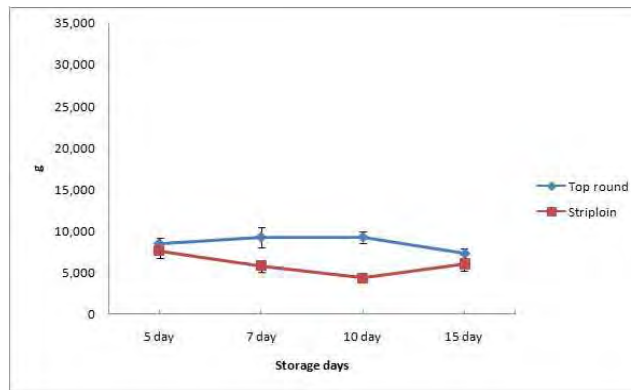


Fig. 93. 한우육 숙성기간 동안의 Chewiness 변화

### 미생물검사

총균수의 결과는 아래 Fig. 94와 같다. 우둔의 저장 5일은 생물은 4.31LogCFU/cm<sup>2</sup>, 채끝에서는 4.08LogCFU/cm<sup>2</sup>를 나타냈으며, 이는 점차 증가하여 저장 10일에서는 우둔이 4.5LogCFU/cm<sup>2</sup>, 채끝이 4.63LogCFU/cm<sup>2</sup>를 나타내었다.

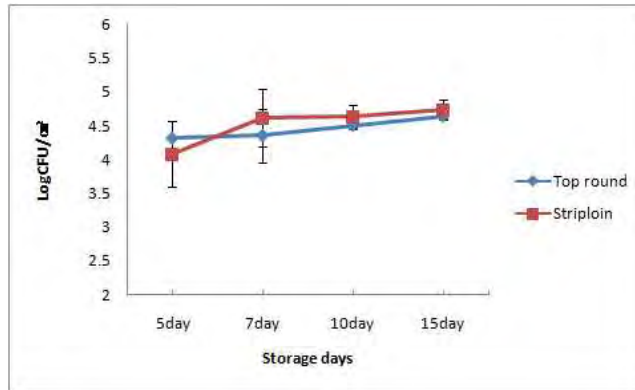


Fig. 94. 한우육 숙성기간 동안의 총균수

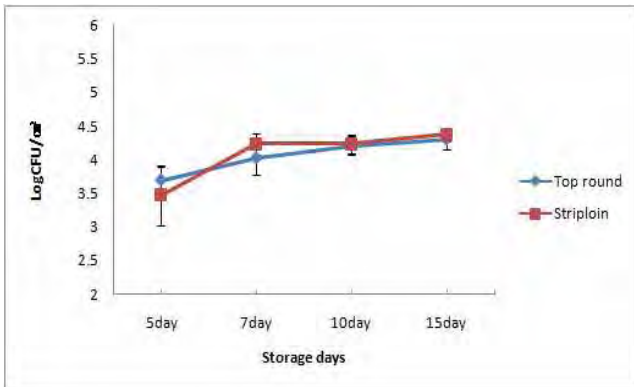


Fig. 95. 한우육의 숙성기간 동안의 젖산균 수

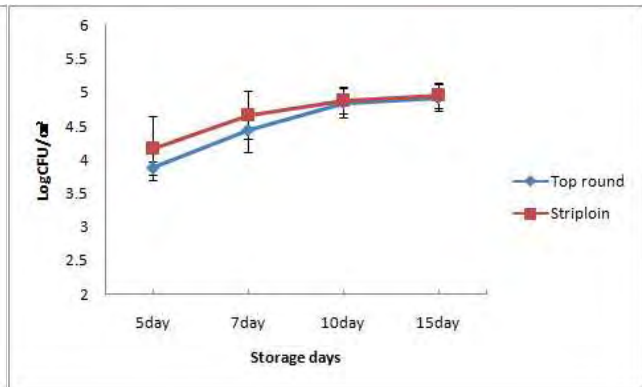


Fig. 96. 한우육의 숙성기간 동안의 Pseudomonas 수

젖산균의 결과는 Fig. 95와 같다. 저장 5일에서는 우둔이 3.69LogCFU/cm<sup>2</sup>, 채끝이 3.47LogCFU/cm<sup>2</sup>로 나타났으며, 총균수와 마찬가지로 점차 증가하여 저장 10일에서는 우둔 4.21LogCFU/cm<sup>2</sup>, 채끝 4.23LogCFU/cm<sup>2</sup>를 나타내었다. Pseudomonas의 결과는 Fig. 96과 같다. 저장 5일에서 우둔은 3.88LogCFU/cm<sup>2</sup>, 채끝 4.17LogCFU/cm<sup>2</sup>를 나타냈으며, 이 또한 점차 증가하여 저장 10일에서는 우둔 4.85LogCFU/cm<sup>2</sup>, 4.89LogCFU/cm<sup>2</sup>를 나타냈다.



Fig. 97. Swab법에 의한 표면미생물 채취-채끝



Fig. 98. Swab법에 의한 표면미생물 채취-우둔



Fig. 99. 시료채취-채끝



Fig. 100. 시료채취-우둔

나. 한우육 유통경로 중 TTI 적용 타당성 조사

한우육 유통 중의 온도의 변화는 다음과 같다. 온도측정은 실제 한우육 유통 중의 제품에 data logger(testo, 175-H2)를 함께 넣어 측정하는 방법으로 총 90시간 동안 1시간 마다 측정하여 온도변화를 관찰하였다. 또한 TTI(M2-10)을 이용하여 15시간 마다 색의 변화를 색상색차계 (Colormeter CR-310, Minota, Japan)을 이용하여 측정한 값을 F(Xc)값으로 나타내었으며, 3회 반복 측정하였다. 실험은 TTI의 색이 변화가 없을 때까지 진행하였다. 결과는 다음 표와 같다. 시간이 경과할수록 TTI의 색은 녹색에서 황색으로 변화하는 것을 확인 할 수 있었으며, 이에 소요되는 시간은 90시간이었다. 온도 변화는 가장 외부 온도가 높게 올라가는 13시에서 14시 경을 기준으로 전체적으로 상승과 하락이 반복 되며 점차 증가하는 것을 확인 할 수 있었으며, F(Xc)값은 서서히 증가하다 시간이 경과할수록 증가 폭이 커지는 것을 확인 할 수 있었다.

Table 25. 시간에 따른 온도 및 F(Xc)값

Time(h)	Temperature(℃)	F(xc)-M2-10
0	-2.9	0
15	5.6	0.15
30	0.3	0.18
45	4	0.29
60	6.5	0.46
75	8.2	0.8
90	12.6	1.86



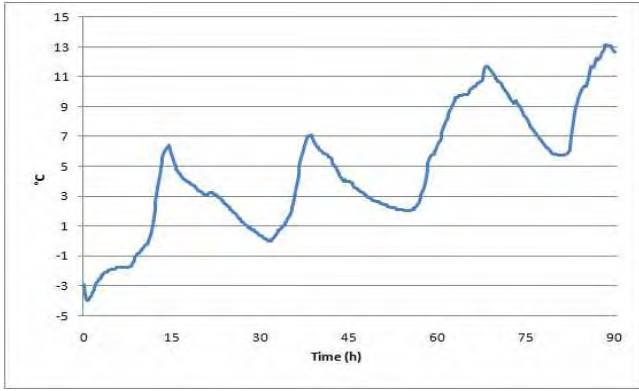


Fig. 101. 유통 경로 중의 한우유 온도 변화의 변화

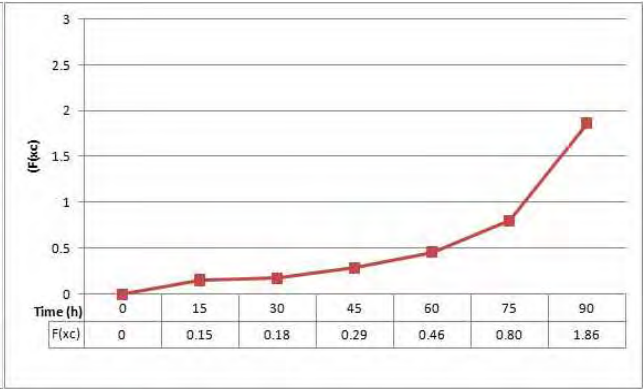


Fig. 102. 유통 경로 중 온도에 따른 F(Xc)값의 변화

### 3. 판매·유통·관리조건 확립

가. SSOP 및 HACCP 절차서의 관리요령과의 상호보완 및 개선사항 검토

#### (1). HACCP 절차서의 구역 정의

##### 청결구역(CCP)

원료육의 가공에 있어서 작업환경 및 공기의 청정도(미생물수, 이물혼입)에 따라 제품이 관리되는 구역으로 다른 구역과 오염침입을 최소화한 청정도가 높은 구역을 말한다.(예)가공실, 검품장, 전실(예냉실)

##### 준청결구역(CP)

청결구역보다 다소 낮은 청정도의 관리구역으로 오염구역으로부터 교차오염을 피하기 위한 일반구역과 청결구역의 완충구역을 말한다. (예)원료육 입고실, 준비실, 포장실

##### 위생관리구역(CP)

작업자들이 위생복을 입고 활동하는 곳이나 직접적으로 제품생산과는 관련이 없는 곳을 말한다. (예)탈의실, 세척실

#### (2). SSOP 절차서의 개인위생

##### 개인위생 점검 및 조치

- (가). 작업자는 매일 2회(아침 작업 시작 전, 중식 후, 작업 시작 전) 개인의 위생상태를 점검하며 이상 발생시 관리책임자에게 보고하여 적절한 조치를 하고 관리책임자는 조치한 내용에 대해 품질관리팀장에게 보고한다.
- (나). 손상처(화농성 질환)는 상처부위를 소독하고, 반창고나 골무 등의 보호조치를 취한 후 반드시 일회용 장갑 또는 고무장갑을 착용한 후 업무에 임하며, 작업에 직접 관련되지 않는 업무로 조정한다.(식중독예방)
- (다). 감기환자는 비후(코, 목)감염에 의한 전이오염예방을 위해 식육취급에 직접 관련되지 않은 업무에 종사시킨다.(공통전염병)
- (라). 설사, 발열환자는 전염병이 우려되므로 일단 업무를 중지시키고, 검진을 받은 후 검진 결과에 따라 업무 조정, 휴가 등의 적절한 조치를 취한다.(대장균에 의한 환자 및 보균자의 식중독 예방)

#### 작업자 손검사

검사 관리절차서에 의거하여 월별로 실시하며 검사담당자가 결과표에 기록 관리한다.

#### 개인보호구 착용기준

##### (가). 위생복

- ①. 생산현장에 근무하는 직원은 상, 하의 모두 위생복을 착용한다.
- ②. 원료육 검수/운반, 업무상 생산현장을 출입하는 사무실 관리자/일반직원 및 외부방문자(공사자 포함)는 일회용 위생복을 착용한다.
- ③. 시설관리 협력업체직원은 자사에서 지급하는 일회용 위생복을 착용한다.

##### (나). 위생모

- ①. 탈모방지를 위해 위생모 착용지역 내에서는 일체의 탈/착모행위를 금지해야 하며, 부득이한 경우 위생모 착용지역 외에서 탈/착모한다.

##### (다). 위생화

- ①. 위생화를 항상 청결하게 유지, 관리한다.

##### (라). 위생마스크

- ①. 가공실 근무자 : 동지역 상근자는 반드시 1회용 마스크를 착용해야한다.
- ②. 작업 중 입, 코 등에 상재하고 있는 포도상구균 오염 방지를 위해 콧등까지 마스크를 착용하고 흘러내리지 않도록 엄지와 검지손가락을 이용 마스크 상단 철사부위를 살짝 눌러 콧등에 걸치도록 착용한다.
- ③. 작업 중 말할 때나 호흡할 때 답답해서 턱밑으로 내리는 행위를 해서는 안된다.



## 개인위생 준수사항

### (가). 용모단정 및 청결유지

- ①. 식육취급자는 두발을 짧고 청결하게 유지하며, 매일 면도한다.
- ②. 손톱은 짧게 유지하여 이물질이 유입되지 않도록 하며 손톱에 메니큐어를 칠하거나 인조 손톱을 부착하지 않는다.
- ③. 위생복은 청결하게 유지한다.

### (나). 개인용 장신구 착용금지

- ①. 식육 취급자는 시계, 반지, 목걸이 등 장신구를 착용해서는 안된다.

### (다). 비위생적인 행위금지

- ①. 생산현장 및 금연지역 내에서 흡연은 금지한다.
- ②. 작업 중에 입, 코, 머리카락 등 신체를 만지거나 오염물질을 접촉해서는 안된다.
- ③. 위생복의 주머니 등에 생산 현장에서 사용되는 물건 이외의 것을 넣어 두어서는 안된다.
- ④. 작업 중에는 작업을 위한 대화 외의 잡담을 하여서는 안된다.
- ⑤. 작업장 내에 취식, 껌을 씹는 행위, 이쑤시개 또는 성냥개비 등을 사용해서는 안된다.
- ⑥. 작업장 내에 휴대용 전화기 반입 및 작업 중 휴대용 전화를 사용해서는 안된다.
- ⑦. 손을 청결히 유지하여야 한다.

### (라). 손을 씻어야 하는 경우

- ①. 작업 전 또는 화장실 출입 후
- ②. 식육을 취급하였을 때
- ③. 신체의 일부를 만졌을 때
- ④. 콧물을 흘리거나 재채기를 했을 때
- ⑤. 흡연 및 껌을 씹었을 때
- ⑥. 음식물을 취식하였을 때
- ⑦. 세척작업 수행한 후
- ⑧. 쓰레기 등을 취급한 후
- ⑨. 자신의 손을 오염시킬 수 있는 어떤 것을 만졌을 때
- ⑩. 기물류 등을 취급하였을 때

### (마). 손을 씻는 방법

- ①. 액체 세정제를 손에 묻힌다.
- ②. 손톱 주위를 깨끗이 씻는다.

- ③. 손을 비비면서 15초 이상 닦는다.
- ④. 따뜻한 온도를 유지하는 온수에 손을 씻는다.
- ⑤. 자동건조기 또는 종이타올을 이용하여 손을 건조시킨다.
- ⑥. 최종적으로 작업에 임하기 직전에 크린콜로 손을 소독한다.

(바). 손 위생검사

품질관리담당자는 정기적으로 종사자이 손 위생검사를 실시하고 기록 관리 및 개선조치 한다.

(사). 위생장갑 착용

지육 한마리 당 3개 장갑을 교체하는 것을 원칙으로 한다.

- ①. 식육 10분 간격으로 교체 착용한다.
- ②. 오염물체 취급 시 즉시 교체 착용한다.

(아). 화장실 출입시 복장

- ①. 화장실 출입시 위생모 및 앞치마는 준비실 입구의 걸이에 건다.
- ②. 장화는 준비실의 장화 보관고에 보관하며 화장실 전용 신발로 갈아 신은 후 화장실에 출입하며 항상 청결하게 유지한다.

(자). 위생복 관리자

- ①. 위생복은 1인 2벌을 원칙으로 하며 더러워질 경우 수시로 교체한다.

(3). 작업장 출입 및 이동관리

모든 종업원은 작업장에 들어가기 전에 작업장 출입 및 이동관리 사항을 준수해야하며, 작업장에는 지정된 종업원 이외에는 HACCP팀장에게 사전 보고로 승인을 받은 자만이 종업원 위생수칙에 따라 출입할 수 있다. 또한 모든 종업원은 지정된 입구 및 출구로 이동한다.

작업장 출입 시 준수 사항

- (가). 세척 건조된 장화살균건조기의 장화를 착용 후 준비실에 입실한다.
- (나). 반자동 수도장치의 페달을 발로 밟고 따뜻한 물에 행군 후 비치된 액성비누를 충분히 손에 묻힌 뒤 반자동수도장치에서 나오는 흐르는 물에 손을 15초 이상 깨끗이 씻는다.
- (다). 손을 씻은 뒤 자동소독분무장치를 이용하여 손을 소독한다.
- (라). 핸드 타올을 이용하여 손의 물기를 제거한다.
- (마). 장화소독판에서 장화바닥을 소독한 후 Air Shower Room에 입실한다.
- (바). Air Shower Room에서 10초 이상 작업복에 묻어 있는 각종 분진을 제거한 후 입실한다.

Air Shower기를 통과 할 때는 양팔을 벌리고 반회전하여 작업복 구석구석에 묻어있는 분진을 완전히 제거한다.

(4). 작업 전, 후 위생관리

- (가). 가공실의 벽, 천장과 바닥은 습기, 오물 등이 없는지를 매일 작업개시 전에 확인하며, 배수구는 깨끗이 청소하여 작업 후 찌꺼기 등 이물이 남지 않도록 한다.
- (나). 작업대는 작업 후 깨끗이 청소 및 소독하고, 작업대에 불결한 물건을 놓아서는 안되며, 각 작업대마다 소독액(크린콜)을 준비한다.
- (다). 가공실 출입구에 비치되어 있는 손 세척기 및 자동분무장치가 비치되어 있어야하며, 1일 1회 이상 관리 상태를 점검하고 관리한다.
- (라). 제품과 직접 접촉하는 장비와 기구 등의 표면에는 이물질이 존재하지 않도록 청결하게 유지한다.
- (마). 작업기구들은 작업완료 후 세척 및 건조 후 제자리에 정리한다.
- (바). 작업 전 설비의 작동상태 및 청결상태를 점검하고 가동 될 수 있도록 하다.
- (사). 예냉실 및 저온저장고는 항상 청결해야하며, 온도가 적정하게 유지되는지 작업 전, 후에 관리해야하며, 불필요한 인원의 출입을 통제한다.
- (아). 종업원의 위생관리는 [개인위생관리기준서]에 따른다.

(5). 작업 중 위생관리

- (가). 작업자는 제품의 오염을 방지하기 위하여 작업 전에 손, 장갑, 칼 그 외의 도구 등을 크린콜로 소독한 후 작업하고, 작업 중에도 수시로 소독한다.
- (나). 모든 작업대와 기타 제품접촉면은 필요에 따라 수시로 소독한다.
- (다) 가공실에서는 손을 비누로 씻고 깨끗한 장갑을 착용한다.
- (라) 앞치마는 작업자가 작업장을 나올 때 지정된 장소에 걸어둔다.
- (마) 작업복은 항상 청결하게 유지하여야 하고, 더러워지면 갈아입는다.
- (바) 쓰레기통은 여유있게 준비하여 작업 중에 발생하는 쓰레기를 담을 수 있도록 관리되어야 하며 휴식시간에는 쓰레기통을 비우고 주변을 청소한다.
- (사) 작업 중 위생복을 입은 상태에서 작업장 밖으로 출입하지 않아야 한다.
- (아) 가공실은 종업원 이외의 사람은 출입을 통제하며, 외부인이 출입 시 HACCP팀장의 사전 승인을 얻는다.

## 제 5 절 한우육 유통경로에 TTI 시스템의 현장적용

### 1. 한우육 유통 현장 시나리오 분석

Non-isotheraml 조건에서의 TTI 색반응에 따른 한우육 품질 평가

Non-isothermal condition에서는 한우의 실제 유통 중 택배 유통 조건을 반영하였다. 한국에서의 황성 한우 택배 유통 과정은 다음과 같다. 먼저 황성축협 (강원도 황성군 읍하리 황성축산업협동조합)에서 쇠고기가 생산되어 포장되고, 황성우체국으로 운송된다. 그 후 원주집중국으로 운송되고, 목적지에 가까운 타지역집중국으로 운송되어 배달된다. 본 연구에서 사용된 쇠고기는 원주집중국에서 동서울집중국으로 운송되어 배달되었다 (Fig. 103).

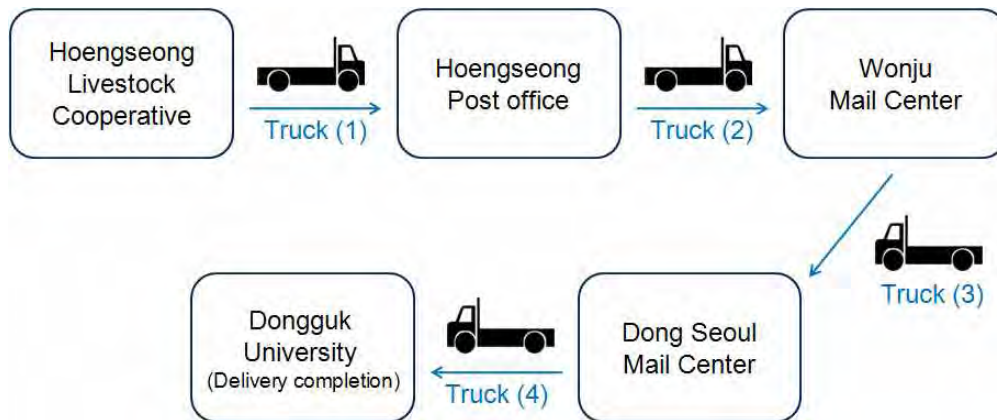


Fig. 103. A distribution pathway of beef in Korea.

Fig. 103의 유통경로의 온도 변화를 알아보기 위해 택배가 발송되기 전 택배 상자에 data logger를 넣어 조사한 결과, 운송 트럭에서는 온도가 균일하게 유지되는 반면, 황성우체국, 원주집중국, 동서울집중국에서 우편물을 분류하는 등의 지체시간으로 인해 temperature fluctuation이 일어났으며, 이 때 최대온도와 최소온도의 차는 6°C였다. 최종적으로 택배가 발송된 직후부터 도착지까지 배송하는 데 걸린 시간은 약 21시간이었다. 이를 토대로 쇠고기의 택배 유통에서 일어날 수 있는 worse case로서, Fig. 104와 같이 작성하여 nonisotheraml condition의 temperature profile로 하였다.

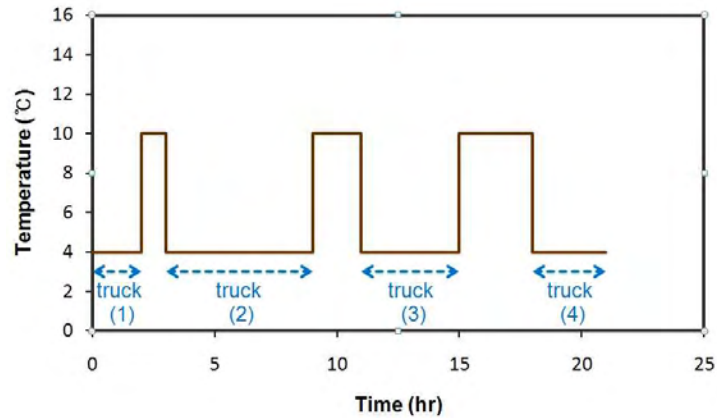


Fig. 104. Temperature profile of nonisothermal conditions.

즉, 운송 트럭의 내부 온도를 실제와 동일하게 4°C로 하였고, 각 트럭의 소요시간은 실제 운송시간과 대기시간을 반영하여 정하였다. 횡성우체국, 원주집중국, 동서울집중국에서의 대기 시간 또한 실제 대기시간을 반영하였다. Isothermal condition에서와 마찬가지로, 측정은 적절한 interval을 두고 측정하였으며, 정확한 결과를 위하여 채끝육의 품질 (VBN) 측정과 TTI의 색 측정을 동일한 시점에 진행하였다. 실험 데이터를 V value와 F value로 환산하였으며, end point는 isothermal condition에서와 같게 설정하였다 (Fig. 105).

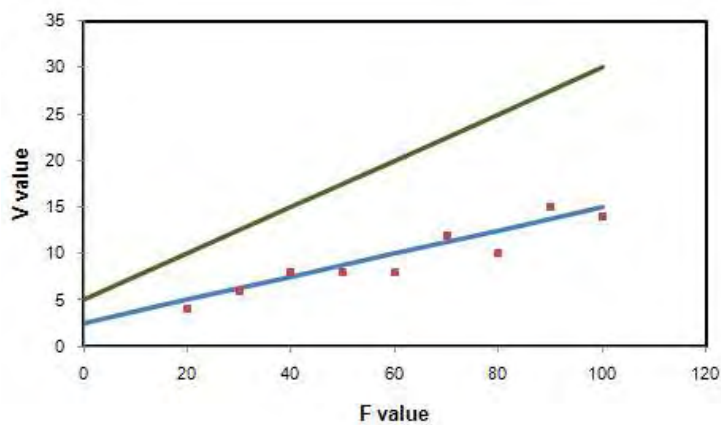


Fig. 105. Relation between F value (TTI color) and V value (VBN) under nonisothermal condition.

Dynamic condition에서의 F value와 V value 결과는,  $T_{eff}$ 로부터 퍼지 추론하여 산출한 F value와 V value의 관계와 비슷하였다. 퍼지추론을 이용한 새로운 모델은 기존의 Arrhenius relation을 이용하지 않고도 그보다 정확하게 TTI 색으로부터 동반식품의 품질을 예측할 수 있다. 즉,  $T_{eff}$ 를 연산하는 과정에서  $E_a$  (TTI) >  $E_a'$  (VBN) 때에는 TTI의  $E_a$ 를 대입하고,

$E_a (TTI) < E_a' (VBN)$  때에는 VBN의  $E_a$ 를 대입함으로써, 다양한 상황에서 TTI와 VBN의  $E_a$ 를 모두 고려하여 쇠고기의 품질을 예측하는 것이다.

## 2. TTI 한우육 유통시스템 시범 운영

### 가. 한우육의 소비자 포장 재료에 따른 현장조사

4계절 중 2계절(가을, 겨울)에 포장 재료는 실제 횡성축협에서 판매하고 있는 실 재료로 실험을 실시하였으며, 실험 방법은 소비자 운송을 가정하여 일반 승용차의 뒷좌석과 트렁크에 각각 같은 조건의 쇼핑백, 아이스박스, 휴대용 아이스박스를 적재한 후 총 72시간 동안 10분 간격 총 433회 온도 및 습도를 확인 하였다. 쇼핑백의 경우가 타조건의 시료보다 저장온도가 가장 높게 나타내었으며, 트렁크 보다는 뒷좌석의 경우가 더 높은 온도를 나타내었다. 아이스 박스가 가장 낮은 온도를 유지 하였으며, 뒷좌석과 트렁크의 비교실험에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 모든 포장재료는 외부의 온도에 영향을 받아 정오를 기점으로 온도가 급격히 상승하는 것을 확인할 수 있었으며, 약 60시간이 경과한 후에는 모든 포장재료가 외부 온도와 유사해지는 것을 확인하였다.

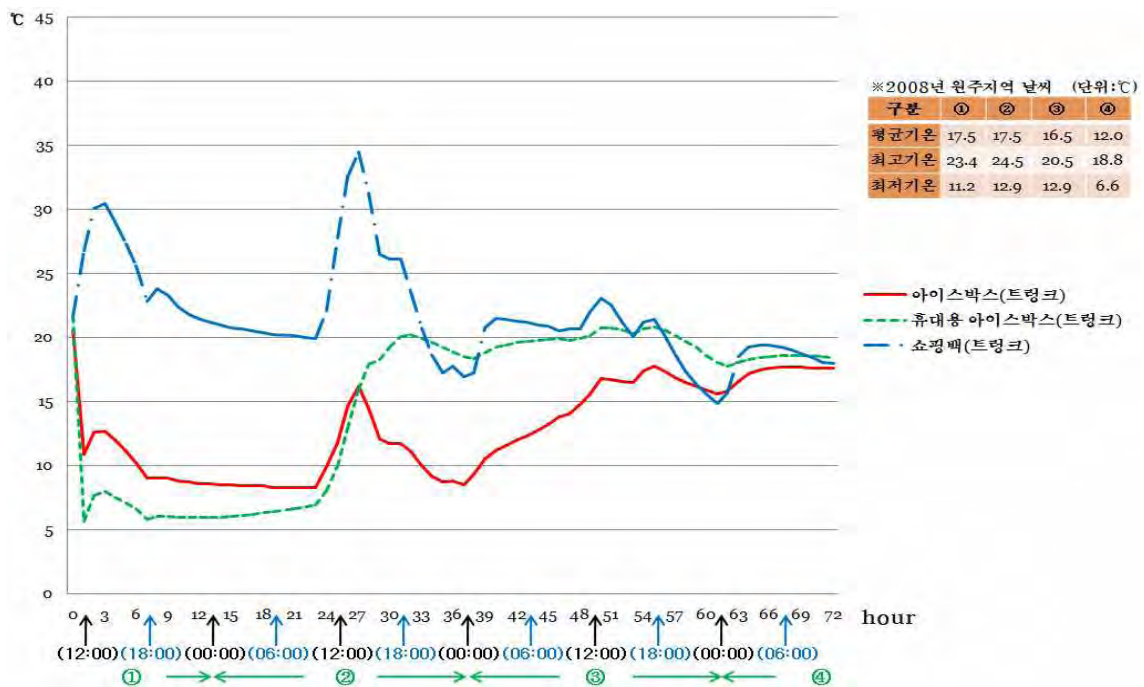


Fig. 106. 포장재료에 따른 온도 변화(추석시즌) - 트렁크

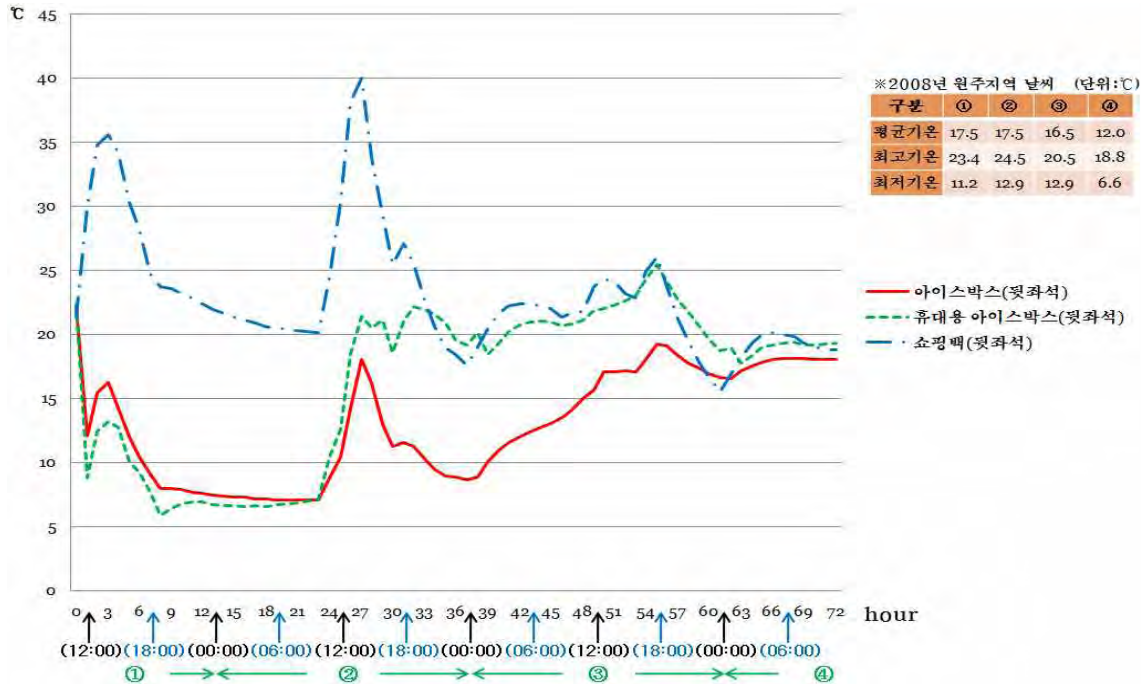


Fig. 107. 포장재료에 따른 온도 변화(추석시즌) - 뿔좌석

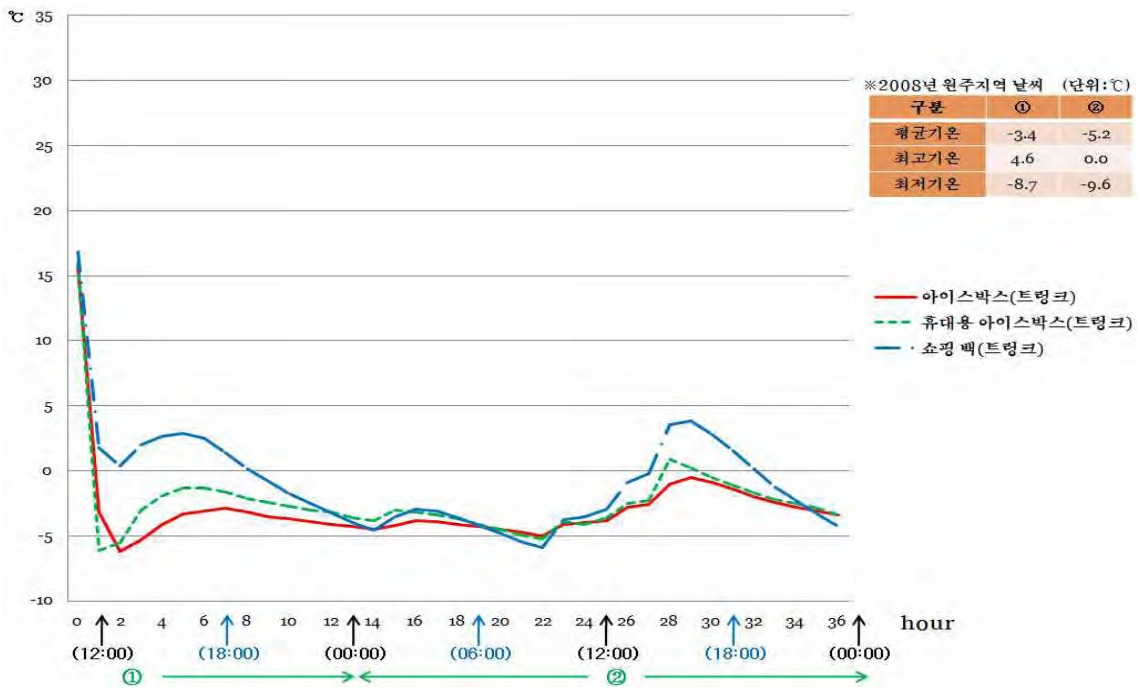


Fig. 108. 포장재료에 따른 온도 변화(동절기a) - 트렁크



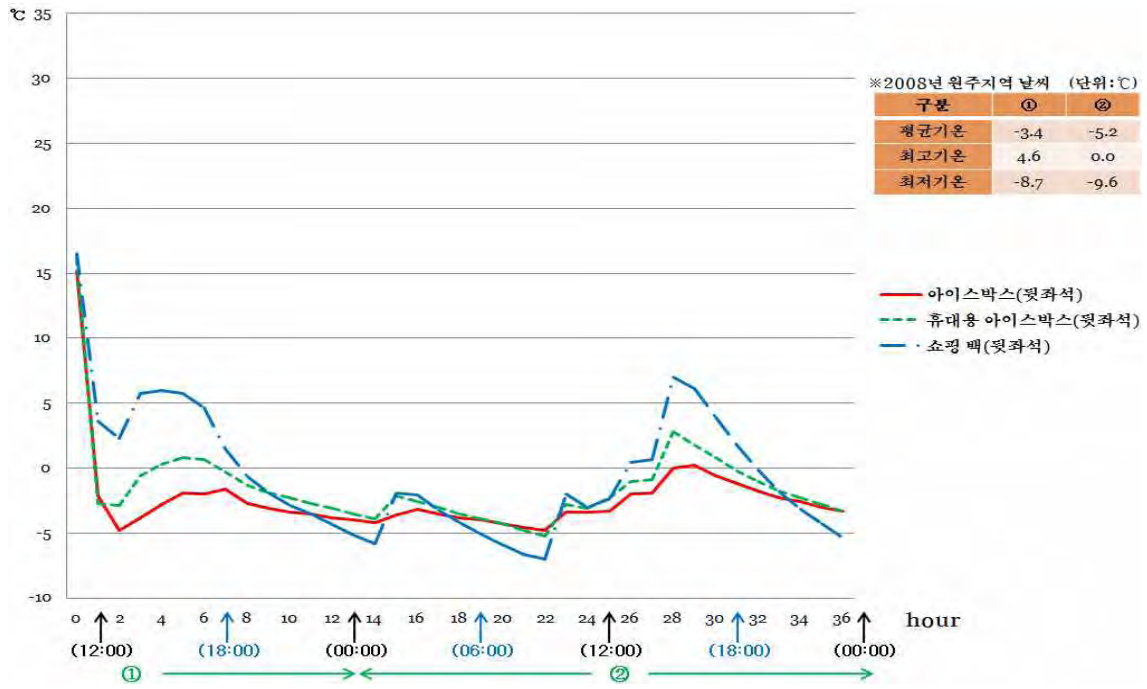


Fig. 109. 포장재료에 따른 온도 변화(동절기㉔) - 릿좌석

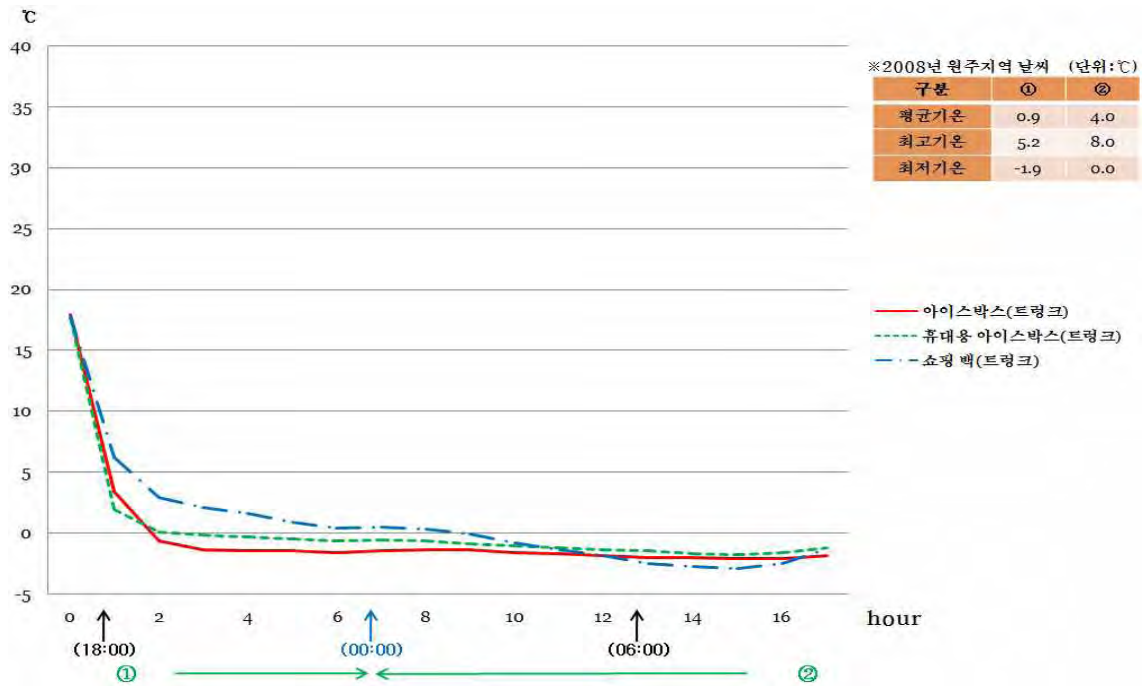


Fig. 110. 포장재료에 따른 온도 변화(동절기㉕) - 트렁크



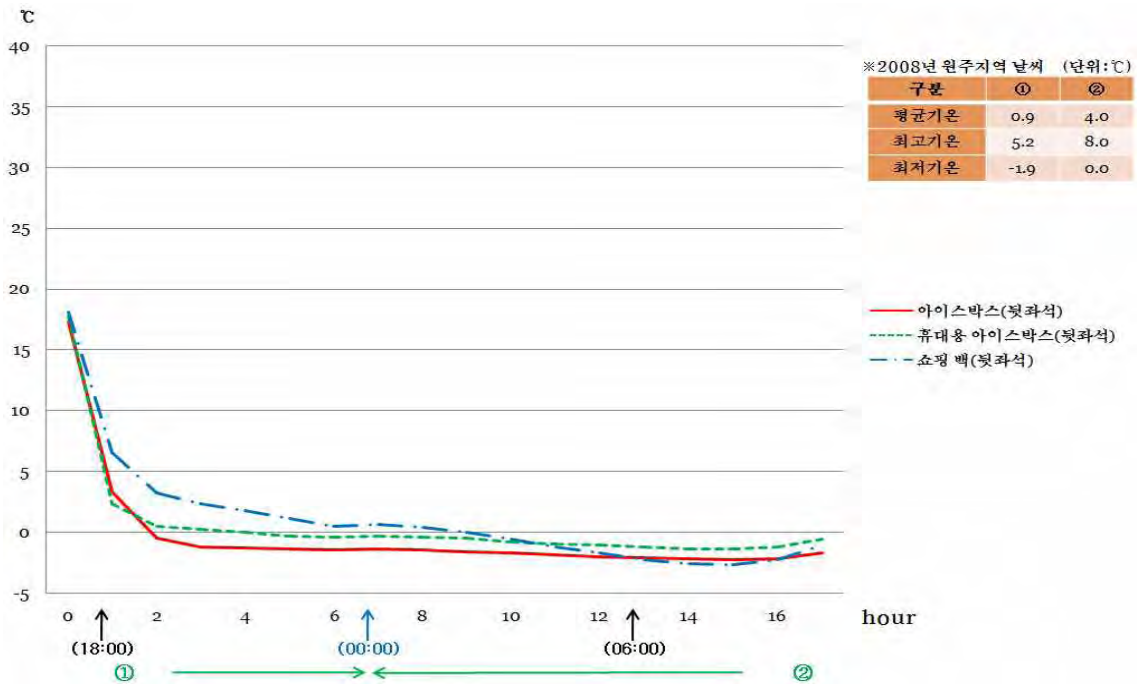


Fig. 111. 포장재료에 따른 온도 변화(동절기㉠) - 뒷좌석



Fig. 112. 자동차 트렁크 적재



Fig. 113. 자동차 뒷좌석 적재

나. 한우육의 소단위 포장시 TTI 적용(현장구매중심), (선물세트)

#### 현장구매중심

현장구매중심은 직영매장 판매와 마트판매로 나뉘어 질 수 있다. 먼저 직영매장 판매의 경우 횡성 축협 육가공공장에서 골발·정형·포장이 완료된 대분할육이 직영매장으로 이송되어 직영매장에서 2차 정형을 통해 상품화 되어 현장 판매가 이루어진다. 이때의 제품 흐름은 예냉실에서 지육이 1차 가공실(작업장)로 이동해 골발·정형된 후 포장실에서 포장까지 완료되면 저온 저장고에 저장한다. 그 후 각 직영매장의 판매량에 따라 매장으로 이송되는 형태



다. 실제 횡성 한우육의 현장 시나리오

공개적으로 배송체계가 다양화되어 있지 않고 대부분 택배를 주로 하는 횡성 축협외의 경우를 현장 시나리오 분석을 실시하였다.

1	2	3	4
			
포장 준비	진공포장육 준비	TTI 적용	TTI 적용
5	6	7	8
			
물품 확인	포장	라벨링	배송 준비



9	10	11	12
			
배송대상 분류	적재	운반	입수

Fig. 115. 형성 한우 배송 시나리오

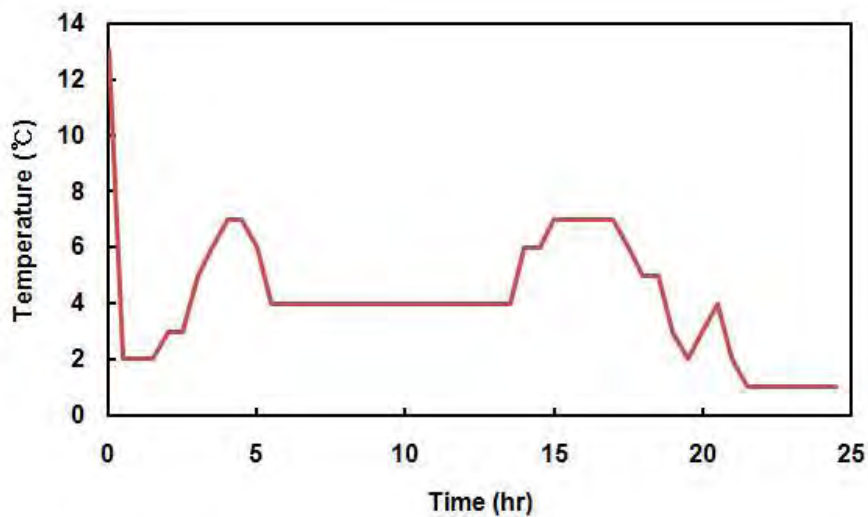


Fig. 116. 형성 한우 배송 실제 온도 profile

Fig. 116은 실제 택배 배송 된 한우육의 온도 profile이다. Data logger를 이용한 운송 중 온도 변화가 뚜렷하게 관찰되었다. 거의 입수 단계 무렵에 노출된 온도 profile 변이가 심한 것으로 관찰되었다.

### 3. TTI 한우육 유통시스템 (일반 유통)

TTI 시스템의 운영하는 데에 있어서 문제점으로 고려되는 점은 바로 ‘TTI를 동반식품에 부착할 때, 그 TTI가 어떤 이력을 가지고 있는지 아는가’에 대한 것이다. 아래 Fig. 117 TTI

시스템의 구체적인 모식도로서, 이러한 문제점을 해결할 수 있는 시스템이다. 즉, TTI가 한우생성공장에 도착하면, 이 TTI들은 모두 같은 시간-온도 이력을 가지고 있으므로 하나의 바코드를 붙이고, 그 바코드를 컴퓨터에 입력시킨 후, TTI를 냉장고에 저장시킨다. 그리고 TTI를 동반식품에 붙이는 시점이 되면, 롤러와 같은 도구를 이용하여 TTI를 같은 시점에 동일한 방법으로 활성화시킴으로써 개시시킨다. 또한, TTI의 바코드를 읽어 동반식품의 라벨지에 TTI의 바코드 번호가 인쇄되도록 한다. 이는 추후에 동반식품과 관련하여 위생적, 공정적 문제가 생겼을 때, 그 때의 TTI가 나타내는 색과 컴퓨터에 저장된 TTI의 규격을 보고, 어떤 상황인지 파악할 수 있게 해준다. 또한, 대포장 시 추후에 나뉘질 소포장의 개수만큼의 TTI를 같이 넣어줌으로써, 항상 동반식품과 TTI가 함께 하도록 하는 동시에, 소포장 단위의 포장지에도 TTI를 붙여 소비자들이 TTI의 색을 보고 판단할 수 있도록 해 주는 시스템이다.

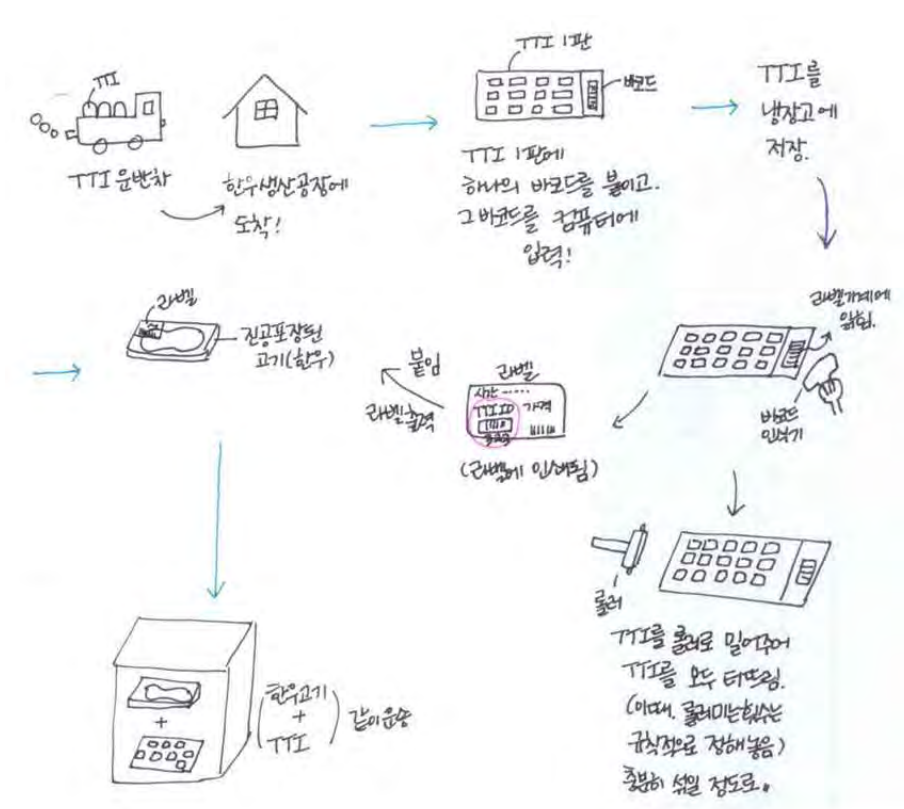


Fig. 117. TTI 시스템 시범 운영도

4. TTI 한우육 유통시스템 (IT 접목)

TTI는 저장 및 유통 중 식품이 경험한 온도 이력과 시간 이력을 정량적으로 나타내는 센서이다. 일반적인 TTI는 시간 이력과 온도 이력에 의하여 색이 변화하여 간접적으로 동반된 식품의 품질을 예측하는데 사용된다. TTI의 색 변화는 센서 구성물의 화학적, 물리적, 효소적

또는 미생물적 반응에 기초를 두고 있으며, 본 연구에서 사용되는 TTI도 이러한 반응들에 의하여 지시 값을 나타내는 것을 사용할 수 있다. 본 연구의 일례로서 바람직하게는 상기 TTI는 확산형, 효소형 및 고분자형으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

확산형 TTI의 대표적인 예로서, 3M monitor Mark(3M Company, St. Paul, MN, USA)를 들 수 있으며, 색을 띠는 지방산 에스테르의 특수종이로 만들어진 심지로의 확산 정도에 기초를 두고 있다. 즉, 확산 길이에 비례하여 측정치가 결정된다. TTI의 유효 온도 범위와 반응은 사용된 지방산의 농도와 종류에 따라 결정된다. 효소형 TTI의 대표적인 예로서, VITSAB TTI(VITSAB A.B. Malmo, Sweden)을 들 수 있으며, 기질로 사용된 지질의 가수분해에 의해 pH의 강하가 생기고 이 변화에 의해 색이 변화된다. 이 TTI는 두 개의 구획으로 나눌 수 있는데, 하나의 구획에는 지질분해효소 유화액이 들어있고, 나머지 하나의 구획에는 pH 지시계와 지질 유화액이 함유되어 있다. 사용 목적에 따라 다양한 효소 기질이 사용될 수 있으며, TTI의 활성화는 두 구획을 나누고 있는 막의 인위적인 파괴에 의하여 반응이 시작된다. 기질의 가수분해는 pH 저하를 일으키고 지시계의 색깔을 변화시킨다. 주로 암록색에서 밝은 황색으로 변화되는 색변화 정도를 측정하게 된다. 고분자형 TTI의 대표적인 예로서, Lifelines Freshness Monitor와 Fresh-Check TTIs(Lifelines Technology Inc., Morris Plains, NJ, USA)를 들 수 있으며, 색을 띠는 고분자형을 만들기 위한 중합 반응에 온도가 의존적이라는 원리를 이용한다. 색 변화는 광학레이저 장치에 의해 감지된다.

육류품질을 VBN으로 할 경우는 다음과 같다.

$$\text{육류품질의 VBN: } VBN_i = VBN_0 + \int_0^{t_i} k_{0, VBN} \exp\left(-\frac{E_{a, VBN}}{RT}\right) dt \quad (71)$$

여기에서,  $VBN_0$ 와  $VBN_i$ 는 기준점 및 TTI 부착하기 전 초기에서의 품질값인 휘발성 염기태 질소(Volatile basic nitrogen, mg%),  $t_i$ 는 TTI 부착하기 전까지 시간,  $k_{0, VBN}$ 는 기준 반응상수 값( $h^{-1}$ ),  $E_{a, VBN}$ 는 활성화에너지(kJ/mol),  $R$ 은 기체상수( $8.314 \times 10^{-3} \text{kJ/mol}\cdot\text{K}$ ),  $T$ 는 TTI가 식품에 부착되기 전까지의 온도(K)이력을 의미한다.

육류품을 미생물 중 *Pseudomonas* spp. 증식으로 할 경우는 다음과 같다.

$$\text{육류품의 } Pseudomonas \text{ spp.: } \ln N_i = \ln N_0 + \int_0^{t_i} k_{0, N} \exp\left(-\frac{E_{a, N}}{RT}\right) dt \quad (72)$$

여기에서,  $N_0$ 와  $N_i$ 는 기준점 및 TTI 부착하기 전 초기에서의 품질값인 균의 농도,  $t_i$ 는 TTI 부착하기 전까지 시간,  $k_{0,N}$ 는 기준 반응상수값( $h^{-1}$ ),  $E_{a,N}$ 는 활성화에너지(kJ/mol),  $R$ 은 기체상수( $8.314 \times 10^{-3} \text{kJ/mol} \cdot \text{K}$ ),  $T$ 는 TTI가 식품에 부착되기 전까지의 온도(K)이력을 의미한다. 상기의 식에서 부착 전 이미 쇠고기가 경험한 시간-온도 이력에 따른 품질의 변화를 계산하여 시작점으로 삼고, 남은 품질이 모두 변질될 때에 대한  $T_{eff}$ 를 계산하는 식은 다음의 식을 포함할 수 있으나, 여기에 한정되는 것은 아니다.

$$T_{eff} = \frac{-E_{a, VBN}}{R \ln \left( \frac{VBN_f - VBN_i}{k_{0, VBN} t_f} \right)} \quad (73)$$

여기서,  $T_{eff}$ (K)는 유통 기한까지의 일종의 평균온도매개변수로서 부착 시작점 및 유통 기한에서의 품질값인  $VBN_i$ 와  $VBN_f$ 으로부터 계산된다.  $VBN_f$ 는 변질이 시작되는  $t_f$ 에서의 값으로 주어진다.  $E_{a,VBN}$ 은 활성화에너지(kJ/mol),  $k_{0,VBN}$ 는 기준 반응상수값( $h^{-1}$ ),  $R$ 은 기체상수( $8.314 \times 10^{-3} \text{kJ/mol} \cdot \text{K}$ )을 의미한다. 단,  $t_f$ 는 연산의 특성상 임의의 값을 사용한다.

$$\text{유통 기한에 해당하는 TTI 색 함수값: } W = k_{0, W} \exp \left( - \frac{E_{a, W}}{R T_{eff}} \right) t_f \quad (74)$$

여기에서,  $T_{eff}$ (K)와  $t_f$ 는 상기 식의 값이며,  $E_{a,W}$ 는 활성화에너지(kJ/mol),  $k_{0,W}$ 는 기준 반응상수값( $h^{-1}$ ),  $R$ 은 기체상수( $8.314 \times 10^{-3} \text{kJ/mol} \cdot \text{K}$ )을 의미한다. 상기의 식에서 다른 품질값의 적용도 가능하며, TTI 색 함수값을 계산하는 연산 수학적도 TTI의 종류에 따라 다음의 식들을 포함할 수 있다.

$$\text{효소형 TTI의 예: } W_{\text{효소형}} = k_{0, W} \exp \left( - \frac{E_{a, W}}{R T_{eff}} \right) t_f \quad (75)$$

$$\text{고분자형 TTI의 예: } W_{\text{화산형}} = k_{0, W} t_f = \frac{1}{A \exp(-\beta T_{eff})} t_f \quad (76)$$

$$\text{고분자형 TTI의 예: } W_{\text{고분자형}} = \frac{I_M}{I_E} = \frac{I_{M\infty}}{I_{E\infty}} + A e^{-\frac{t_f}{\tau}}, \text{ 여기서 } \tau = \tau_0 \exp \left( - \frac{E_{a, \tau}}{R T_{eff}} \right) \quad (77)$$

여기에서, 효소형 TTI 식의  $W_{\text{효소형}}$ 은 효소형 TTI 고유의 색 함수값,  $k_{0,W}$ 는 기준 반응상수값( $h^{-1}$ ),  $E_{a,W}$ 는 활성화에너지(kJ/mol),  $R$ 은 기체상수( $8.314 \times 10^{-3} \text{kJ/mol} \cdot \text{K}$ )을 의미한다. 고분

자형 TTI 식의  $W_{\text{고분자형}}$ 은 고분자형 TTI 고유의 색 함수값,  $k_{0,W}$ 는 기준 반응상수값( $h^{-1}$ ),  $A$ 와  $\beta$ 는 매개변수를 의미한다. 또 다른 고분자형 TTI 식의  $W_{\text{고분자형}}$ 은 고분자형 TTI 고유의 색 함수값,  $I_M$ 는 형광물질이 퍼지는 정도,  $I_{M\infty}$ 은 더 이상 변화하지 않을 때의  $I_M$ ,  $I_E$ 는 형광물질이 응집되는 정도,  $I_{E\infty}$ 은 더 이상 변화하지 않을 때의  $I_E$ ,  $A$ 는 형광물질의 색 변화율을 나타내는 상수,  $\tau$ 는 발색단 응집변화 속도상수,  $\tau_0$ 는  $\tau$ 의 기준값,  $E_{a,\tau}$ 는 활성화에너지(kJ/mol),  $R$ 은 기체 상수( $8.314 \times 10^{-3} \text{kJ / mol} \cdot \text{K}$ )을 의미한다.

상기 연산부에서 얻어진 지시 값은 출력부를 통하여 상기 지시 값을 토대로 TTI가 나타낼 수 있는 단계별 색상 중 식품의 정확한 유통 기한에 해당하는 구체적인 색상을 지정하는 표시가 출력된다. 상기 표시의 일례로서, TTI가 나타낼 수 있는 단계별 색상이 미리 프린팅된 표지에 유통 기한에 해당되는 색상 부분을 마킹하는 방법 또는 유통 기한에 해당되는 구체적인 색상만이 표시된 표지를 프린팅하는 방법 등을 들 수 있다. 이러한 표지를 출력하기 위하여, 상기 출력부에는 유통 기한에 해당하는 색상을 구체적으로 시각화하여 표시할 수 있는 표지를 출력하는 별도의 프린팅 장치를 더 포함할 수도 있다. 상기 시스템에는 TTI, 식품 및 유통 기한 지시 값의 색상 표지 각각에 동일한 바코드를 표시하는 표시부를 더 포함할 수 있다. 상기 바코드 표시부는 상기 프린팅 장치에 연결되어 사용될 수도 있다. 상기 바코드의 추가적인 부여는 해당 식품에 일단 부착된 TTI 및 지시 값 표시가 후에 인위적으로 조작되는 것을 원천적으로 방지하여 수요자가 식품의 정확한 유통 기한을 확인하는데 도움을 줄 수 있다. 본 시스템을 구성하는 각 부는 유선 또는 무선 네트워크로 연결될 수 있다.

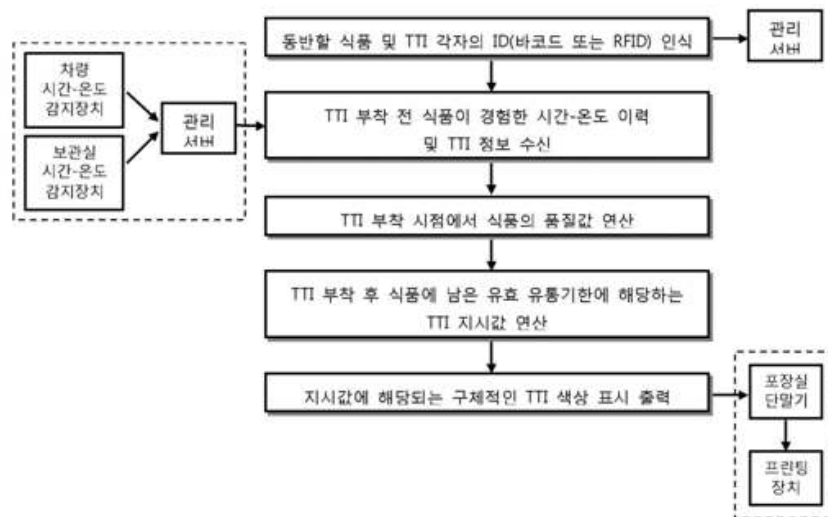


Fig. 118. TTI 적용 시스템 개요도



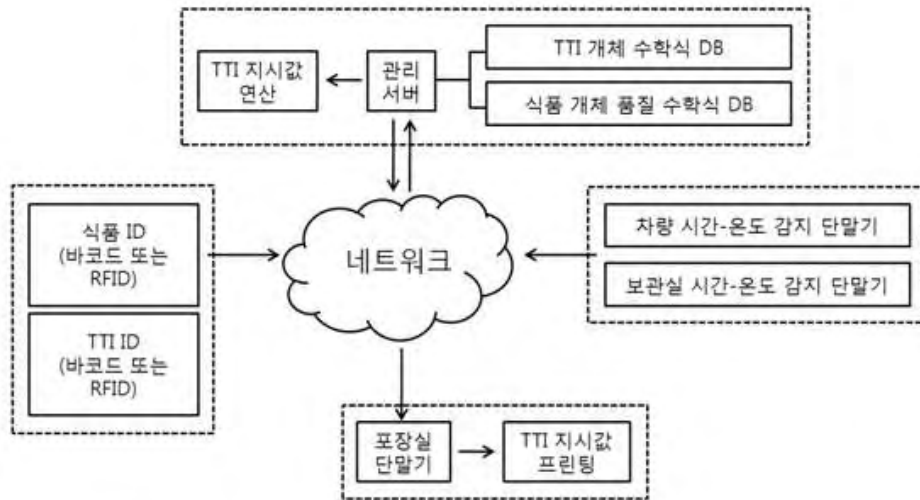


Fig. 119. TTI 적용의 세부적 네트워크 시스템

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### 제 1 절 목표달성도

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
1차 연도 (2008)	시간-온도 이력에 대한 kinetic 모델링 (세부)	○ 한우육의 품질 변수 결정	100	▷ 이화학적 특성 중 한우의 품질변수 결정 ▷ 위해 미생물 결정
		○ 한우육의 품질지표 분석	100	▷ 지방 및 단백질 변패도 측정 ▷ 미생물 성장 측정 ▷ 육색 변화 측정
		○ 한우육의 품질변화 steady/dynami c 시간-온도 kinetic 모델링	100	▷ 항온저장 시 시간에 따른 품질변수 측정 ▷ 각 데이터를 이용하여 kinetic 함수 매개변수 산출 ▷ 회귀분석하여 Arrhenius 식에서의 매개변수 산출 ▷ 여러 온도를 연속적으로 설정 후 품질변수 측정 ▷ 수치해석법 선정 ▷ Visual basic 프로그램으로 시간에 따른 품질변수 계산 ▷ Kinetic 함수식의 유효성 검증
		○ TTI의 반응 변화 steady/dynami c 시간-온도 kinetic 모델링 (위탁과제)	100	▷ 효소형 TTI 발색 반응계의 규명 ▷ TTI의 항온 저장시 색변화 측정 ▷ Kinetic 함수에서의 매개변수 산출 ▷ Arrhenius 식에서의 매개변수 산출 ▷ 여러 온도를 연속적으로 설정 후 TTI 색변화 측정 ▷ TTI 수치해석법 선정 ▷ Visual basic 프로그램으로 시간에 따른 품질변수 계산 ▷ Kinetic 함수식의 유효성 검증
	한우육 유통경로의 현장분석 및 TTI 시스템의 현장 적용 (협동)	○ 한우육의 골발·정형 조건 확립	100	▷ 일반적 한우육 유통경로 현장분석 - 시간·거리·온도변화 ▷ 도축장에서 1차가공장 운송에 따른 축산물운반 현장조사 - 운반거리, 온도, 습도, 명암(조도) 등 조사 ▷ 1차가공장에서 골발·정형·포장 후 온도의 변화조사 - 색도변화, 온도변화, 총균수, 대장균군 검사
		○ 한우육의 숙성 조건 확립	100	▷ 한우육 숙성기간 중의 물리·이화학적 변화조사 - TBA, VBN, pH 측정 - 보수력, 육색, 미생물 증식 측정 ▷ 한우육 유통 경로 중 TTI 적용 타당성 조사 - 숙성과정 중 TTI 적용 - 운반과정 중 TTI 적용
		○ 판매·유통·관 리조건 확립	100	▷ SSOP 및 HACCP 절차서의 관리요령과의 상호보완 및 개선사항 검토 ▷ 한우육의 소비자 포장재료에 따른 현장조사 - 쇼핑백, 아이스팩, 스트로폼, 손잡이포장지 등 ▷ 한우육의 소단위 포장시 TTI 적용(현장구매중심) - 온도, 시간변화, 색도변화, 미생물 증식 조건 ▷ 한우육 대단위 포장시 TTI 적용(선물세트)

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
2차 연도 (2009)	시간-온도 이력에 따른 TTI와 한우육 품질의 kinetics 개발 (세부)	○ 시간-온도 이력에 대한 품질과 TTI 반응 변수의 상관성 모델링	100	▷ TTI 반응변수에 대한 품질의 steady 시간-온 도 kinetic 모델링 ▷ TTI 반응변수에 대한 품질의 dynamic 시간- 온도 kinetic 모델링
		○ TTI의 최적화	100	▷ TTI kinetic 함수와 품질변화 함수간의 매개 변수 개발 ▷ 품질변수의 연산
	저장조건에 따른 TTI의 반응 변화에 관한 연구 (위탁)	○ TTI의 수정 보완	100	▷ TTI 색변화의 등급화
	TTI 시스템의 현장적용성 및 평가 및 실용화 (협동)	○ 현장 테스트의 보완을 위한 simulated 현장 시나리오 분석	100	▷ 한우육 생산 단계별 TTI 반응과 data logger 상관관계 분석 ▷ 한우육 생산 현장조건을 고려한 실험실 simulation 실시 - TTI 색반응에 따른 한우육 품질 평가
○ TTI 시스템의 시범 운영 및 TTI 시스템의 문제점 보완		70	▷ 횡성 축협 사업에 시범 적용과 한우육 생산 단계별 TTI 적용성 테스트 ▷ dynamic한 현장조건변화에 따른 문제점 파 악 및 개선방안 모색 ▷ 횡성 한우육 사업 특성화 기반 확립	

## 제 2 절 관련분야에의 기여도

### 1. 기술적 측면

- 가. 현재 국내 고등급의 제품인 한우육을 안전하게 유통시킬 수 있는 매우 현실적이며 실용적  
인 관리의 실현
- 나. 각각의 대상식품(육류, 냉동식품, 어패류, 야채, 과일 등)에 적합한 TTI의 개발 및 이를 활  
용하고 관리할 수 있는 개개의 kinetic 모델링 개발
- 다. 지속적인 모니터링으로 기존의 저온유통시스템의 문제점 노출 및 효율적 개선 가능
- 라. TTI, kinetic 모델링 및 저온유통관리시스템을 package화하여 보급

## 2. 경제적·산업적 측면

가. TTI의 특징인 비용절감(cost-effective), 편리한 운용성(user friendly way), 단순성의 효과  
나. 일단 시범적으로 한우육에 적용하지만 본 기술을 타 농수축산물의 유통에 확대 적용할 수 있는 기회

다. 상기 안전관리시스템의 수출

라. 안전성이 강조되고 차별화된 고급식품의 보급 및 수출 확대에 기여

마. 생산에서 소비에 이르기까지 안심하고 믿을 수 있는 상거래 질서 확립에 일조

바. 생산자, 유통업자, 소비자 등 개개인의 식품안전의식 고취

사. 식품위생의 개선, 건강한 식품유통체계 확립 및 국민건강 증진에 기여

## 제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

### 제 1 절 연구개발 결과의 활용

#### 1. 학술논문

가. SCI 6편 (2편 게재, 4편 투고)

- (1) 쇠고기 저장 중 이취발생에 대한 indicator탐색. 한국축산식품학회지 Vol. 29, No. 3, pp. 325-333 게재.
- (2) 육류의 품질과 Time Temperature Integrator(TTI) 온도의존성에 대한 수학적 Simulation. 한국축산식품학회지 Vol. 29, No. 3, pp. 349-355 게재.
- (3) Application of fuzzy reasoning to prediction of beef sirloin quality from TTI (time temperature integrator) variable. International Journal of Food Microbiology 에 투고하였음.
- (4) Mathematical modeling of off-flavor development during beef storage. Meat Science 에 투고하였음.
- (5) Mathematical simulation of temperature distribution through enzymatic TTI labeled beef package in terms of their configuration. Meat Science 에 투고하였음.
- (6) Utilization evaluations of microbial growth models for the suitability of commercial enzymatic Time-Temperature Integrator (TTI) applications. Food Microbiology 에 투고하였음.

나. 비 SCI (2편 게재, 1편 투고)

- (1) 쇠고기의 저장 중 R-index에 의한 부패취 발생시점과 *Pseudomonas*의 증식과의 비교 분석. 한국산업식품공학회 Vol. 13, No. 2. pp. 117-121 게재.
- (2) 저장 중 쇠고기의 품질변화와 효소형 Time-temperature Integrator 색 변화의 Kinetic 모델링. 한국산업식품공학회 Vol. 12, No. 4. pp. 241-246 게재.
- (3) 효소형 Time-Temperature Integrator를 이용한 쇠고기의 부패확인. 한국산업식품공학회에 투고하였음.

#### 2. 학술발표

- 가. 브랜드 한우육 저장기간에 따른 품질 특성 변화. (사)한국축산식품학회 2009년 제41차 정기 학술발표대회 구두 발표, 2009년 5월 22~23일.
- 나. 쇠고기의 저장 중 R-index에 의한 부패취 발생시점과 *Pseudomonas*의 증식과의 비교 분석. (사)한국축산식품학회 2009년 제41차 정기 학술발표대회 포스터 발표, 2009년 5월 22~23일.
- 다. 육류의 품질과 TIme Temperature Integrator(TTI) 온도의존성에 대한 수학적 Simulation. (사)한국축산식품학회 2009년 제41차 정기 학술발표대회 포스터 발표, 2009년 5월 22~23일.
- 라. Studies on correlation between TTI value, microbial growth and VBN in grounded beef. (사)한국축산식품학회 2009년 제41차 정기 학술발표대회 포스터 발표, 2009년 5월 22~23일.
- 마. Changes in TTI-value of model beef depending on time-temperature and dimension. (사)한국축산식품학회 2009년 제41차 정기 학술발표대회 포스터 발표, 2009년 5월 22~23일.
- 바. 쇠고기 저장 중 이취발생에 대한 indicator탐색. 한국식품과학회 제76차 학술대회 및 정기총회 포스터 발표, 2009년 5월 27~29일.
- 사. 상용 효소형 TTI적용에 적합한 미생물 성장 model의 유용성 평가. 한국식품과학회 제76차 학술대회 및 정기총회 포스터 발표, 2009년 5월 27~29일.
- 아. *Pseudomonas* spp.의 신속검출을 위한 real-time PCR법. 한국식품과학회 제76차 학술대회 및 정기총회 포스터 발표, 2009년 5월 27~29일.
- 자. 쇠고기 부패 확인을 위한 *Pseudomonas* spp. 특이적 real-time PCR법. 한국식품과학회 제77차 학술대회 및 정기총회 포스터 발표, 2010년 6월 16~18일.
- 차. Fuzzy 추론을 이용한 TTI(time temperature integrator)와 한우육 채끝 품질 indicator의 상관성 분석. 한국식품과학회 제77차 학술대회 및 정기총회 포스터 발표, 2010년 6월 16~18일.
- 카. TTI(time temperature integrator)를 통한 품질예측에 쇠고기의 크기 및 TTI 위치의 다양성과 온도조건의 영향에 대한 수학적 시뮬레이션. 한국식품과학회 제77차 학술대회 및 정기총회 포스터 발표, 2010년 6월 16~18일.

### 3. 기타 박람회 출품

신성장동력박람회 2009. 고부가식품산업 한우육품질 바이오센서 부스참가, 2009년 5월 26~28일 일산 KINTEX

### 4. 산업재산권

TTI를 이용한 식품의 유통 기한 정보 제공 시스템 및 이를 이용한 식품의 유통 기한 정보 제공 방법. 출원번호10-2010-0059511 (접수번호 1-1-2010-0403040-40). 특허 출원 1건 완료.

## 제 2 절 연구개발 결과의 활용계획

### 1. 산업체 기술 이전 및 적용

현재 특허 출원된 기술을 과제 종료 이후 3년 이내에 참여기업에 기술 이전 완료 목표

### 2. 활용계획

- 가. 현재 참여기업인 황성축협이 한우육 택배 시스템에 시범 적용한 바 있으나, 상용화가 계속 추진되어야 함.
- 나. 황성축협이 현재 시스템이 본 새로운 TTI 시스템으로 변경되어야 하는 애로사항으로 인하여 단지 시범 적용에 그쳤지만, 현재 산업화를 타진 중임.
- 다. “TTI를 이용한 식품의 유통 기한 정보 제공 시스템 및 이를 이용한 식품의 유통 기한 정보 제공 방법”에 대해 국내 특허 출원을 하였으며, 또한 국제 특허 출원을 진행 중임.
- 라. 상기 기술은 현재 상용 TTI를 보다 효과적으로 사용하는데 활용할 수 있으며, 세계 TTI의 시장에도 보급을 추진을 계획하고 있음.

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

(참고문헌 참조)

## 제 7 장 참고문헌

1. AOAC International. 1998. Bacteriological Analytical Manual, Food and Drug Administration 8th ed. USA.
2. Argañiz A, Perez-Vega O, Lopez-Malo A. 2005. Sensory detection of cooked flavor development during pasteurization of a guava beverage using R-index. *J. Food Sci.* 70: S149-S152.
3. Bi J, O'Mahony M. 1995. Table for testing the significance of the R-index. *J. Sens. Stud.* 10: 341-347.
4. Bi J, O'Mahony M. 2007. Updated and extended table for testing the significance of the R-index. *J. Sens. Stud.* 22: 713-720.
5. Kim G, Lee KJ, Choi KH, Son JR, Kang YC, Chang YC. 2004. Odor analysis for beef freshness estimation with electronic nose. *J. Biosystems Eng.* 29: 317-322
6. Koutsoumanis K, Stamatiou A, Skandamis P, Nychas G.-J. E. 2006. Development of a microbial model for the combined effect of temperature and pH on spoilage of ground meat and validation of the model under dynamic temperature conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 72: 124-134.
7. Kim WJ, Koo GH. 2003. Sensory Evaluation of Food. Hyoil Publishing Co., Korea, p. 40-45.
8. Larmond E. 1982. Laboratory Methods for Sensory Evaluation of Food. Canada Dept of Agriculture. Publication 1637. Ottawa, Canada.
9. Nattress FM, Jeremiah LE. 2000. Bacterial mediated off-flavours in retail-ready beef after storage in controlled atmospheres. *Food Res. Int.* 33: 743-748.



10. O'Mahony M. 1992. Understanding discrimination tests: a user-friendly treatment of response bias, rating and ranking R-index tests and their relationship to signal detection theory. *J. Sens. Stud.* 7: 1-47.
11. Park HJ, Lee SJ. 2008. Sensory detection of off-flavor development during pasteurization of Aloe vera gel using R-index. *Food Eng. Prog.* 12: 235-240.
12. Park KB. 2004. *Meat Science*. Sunjin Publishing Company, Seoul, Korea, p. 211.
13. Robinson KM, Klein BP, Lee SY. 2004. Utilizing the R-index measure for threshold testing in model soy isoflavone solutions. *J. Food Sci.* 69: S1-S4.
14. Robinson KM, Klein BP, Lee SY. 2005. Utilizing the R-index measure for threshold testing in model caffeine solutions. *Food Qual. Prefer.* 16: 283-289.
15. Shin HY, Ku KJ, Park SK, Song KB. 2006. Use of freshness indicator for determination of freshness and quality change of beef and pork during storage. *Korean J. Food Sci. Technol.* 38: 325-330.
16. Villegas B, Carbonell I, Costell E. 2007. Inulin milk beverages: Sensory difference in thickness and creaminess using R-index analysis of the ranking data. *J. Sens. Stud.* 22: 377-393.
17. Wilkes JG, Conte ED, Kim YK, Holcomb M, Sutherland JB, Miller DW. 2000. Review sample preparation for the analysis of flavors and off-flavors in foods. *J. Chromatogr. A* 880: 3-33.
18. Al-Masri, M. R. and Al-Bachir, M. (2007) Microbial load, acidity, lipid oxidation and volatile basic nitrogen of irradiated fish and meat-bone meals. *Bioresource Technol.* 98, 1163-1166.
19. Argai, A., P?rez-Vega, O., and L?pez-Malo, A. (2005) Sensory detection of cooked flavor development during pasteurization of a guava beverage using R-index. *J. Food Sci.* 70, S149-S152.
20. Bi, J. and O'Mahony, M. (1995) Table for testing the significance of the R-index. *J. Sensory Stud.* 10, 341-347.
21. Combesa, S., Lepetitb, J., Darchea, B., and Lebasa, F. (2003) Effect of cooking temperature and cooking time on Warner-Bratzler tenderness measurement and collagen content in rabbit meat. *Meat Sci.* 66, 91-96.
22. Goka, V., Obuzb, E., and Akkaya, L. (2008) Effects of packaging method and storage time on the chemical, microbiological, and sensory properties of Turkish pastirma-A dry cured

- beef product. *Meat Sci.* 80, 335–344.
23. KFDA. Food code. (2002) Korea Food and drug Administration. Seoul, Korea, pp. 222–223.
  24. Kim, W. J. and Koo, G. H. (2003) *Sensory Evaluation of Food*. Hyoil Publishing Co., Korea, pp. 40–45. (in Korean)
  25. Montgomery, J. L., Parrish, F. C., Olson, D. G., Dickson, J. S., and Niebuhr S. (2003) Storage and packaging effects on sensory and color characteristics of ground beef. *Meat Sci.* 64, 357–363.
  26. Nattress, F. M. and Jeremiah, L. E. (2000) Bacterial mediated off-flavour in retail-ready beef after storage in controlled atmospheres. *Food Res Int.* 33, 743–748.
  27. O'Mahony, M. (1992) Understanding discrimination tests: a user-friendly treatment of response bias, rating and ranking R-index tests and their relationship to signal detection theory. *J. Sensory Stud.* 7, 1–47.
  28. Park, G. B., Kim, Y. J., Lee, H. G., Kim, J. S., and Kim, Y. H. (1988) Changes in Freshness of meat during postmortem storage. *J. Anim. Sci.* 30, 672–677.
  29. Park, H. J. and Lee, S. J. (2008) Sensory detection of off-flavor development during pasteurization of Aloe vera gel using R-index. *Food Eng. Prog.* 12, 235–240.
  30. Park, K. B. (2004) *Meat Science*. Sun Jin Mun Hwa Sa, Seoul, Korea, pp. 211. (in Korean)
  31. Robinson, K. M., Klein, B. P., and Lee, S. Y. (2004) Utilizing the R-index measure for threshold testing in model soy isoflavone solutions. *J. Food Sci.* 69, S1–S4.
  32. Robinson, K. M., Klein, B. P., and Lee, S. Y. (2005) Utilizing the R-index measure for threshold testing in model caffeine solutions. *Food Qual. Prefer.* 16, 283–289.
  33. Scott, E. P. and Heldman, D. R. (1990) Simulation of temperature dependent quality deterioration in frozen foods. *J. Food Eng.* 11, 43–65.
  34. Shin, H. Y. Ku, K. J., Park, S.K., and Song, K. B. (2006) Use of freshness indicator for determination of freshness and quality change of beef and pork during storage. *Korean J. Food Sci. Technol.* 38, 325–330.
  35. Scott, E. P. and Heldman, D. R. (1990) Simulation of temperature dependent quality deterioration in frozen foods. *J. Food Eng.* 11, 43–65.
  36. Stivarius, M. R., Pohlmanb, F. W., McElyeab, K. S., and Appleb, J. K. (2002) Microbial, instrumental color and sensory color and odor characteristics of ground beef produced from beef trimmings treated with ozone or chlorine dioxide. *Meat Sci.* 60, 299–305.
  37. Thomas, R., Anjaneyulu, A. S. R., Gadekar, Y. P., Pragati, H., and Kondaiah, N. (2007)

- Effect of comminution temperature on the quality and shelf life of buffalo meat nuggets. *J. Food Chemist.* 103, 787–794.
38. Villegas, B., Carbonell, I., and Costell, E. (2007) Inulin milk beverages: Sensory difference in Thickness and creaminess using R-index analysis of the ranking data. *J. Sensory Stud.* 22, 377–393.
  39. Wilkes, J. G., Conte, E. D., Kim, Y. K., Holcomb, M., Sutherland, J.B., and Miller, D.W. (2000) Review sample preparation for the analysis of flavors and off-flavors in foods. *J. Chromatography A.* 880, 3–33.
  40. Zakrys, P. I., Hogan, S. A., O'Sullivan, M. G., Allen, P., and Kerry, J. P. (2008) Effects of oxygen concentration on the sensory evaluation and quality indicators of beef muscle packed under modified atmosphere. *Meat Sci.* 79, 648–655.
  41. Ko Eun Byeon, Soo Rim An, Soo Dong Shim, Jung Young Lee, Kwang Won Hong, Sang Gi Min, and Seung Ju Lee. (2009). Investigation on beef quality indicator of off-flavor development during storage. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 29, 325–333.
  42. Sung Hee Yun, Jae Young Yoon, and Su Rae Lee. (1996). Retail distribution temperature and quality status of fried-frozen Korean meat ball product. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 28, 657–662.
  43. Hee Young Shin. Kyoung Ju Ku. Sang Kyu Park, and Kyung Bin Song. (2006). Use of freshness indicator for determination of freshness and quality change of beef and pork during storage. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 38, 325–330.
  44. Cho SI, Kim YY, Park TS, Hwang KY. (2004). Development of beef freshness sensor using NIR spectroscopy. *Journal of Biosystem Engineering*, 29, 539–543.
  45. Park, K. B. (2004). *Meat Science*. Korea: Sun Jin Mun Hwa Sa, pp.211.
  46. Wilkes, J. G., Conte, E. D., Kim, Y. K., Holcomb, M., Sutherland, J. B., and Miller, D. W. (2000) Review sample preparation for the analysis of flavors and off-flavors in foods. *Journal of Chromatography A*, 880, 3–33.
  47. Katsunori Saito, Abdulatef M. ahmed, Satoshi Kawahara, Yasushi Sugimoto, Takayoshi Aoki, Michio Muguruma. (2009). Evaluation of the performance of osmotic dehydration sheets on freshness parameters in cold-stored beef biceps femoris muscle. *Meat Science*, 82, 260–265.
  48. F. M. Nattress and L. E. Jeremiah. (2000). Bacterial mediated off-flavours in retail-ready

- beef after storage in controlled atmospheres. *Food Research International*, 33, 743–748.
49. K. Insausti, M. J. Beriain, A. Purroy, P. Alberti, C. Gorraiz and M. J. Alzueta. (2001). Shelf life of beef from local Spanish cattle breeds stored under modified atmosphere. *Meat Science*, 57, 273–281.
50. M. Al-Bachir and A. Mehio. (2001). Irradiated luncheon meat: microbiological, chemical and sensory characteristics during storage. *Food Chemistry*, 75, 169–175.
51. C. R. Calkins and J. M. Hodgen. (2007). A fresh look at meat flavor. *Meat Science*, 77, 63–80.
52. D.V. Byrne, W.L.P. Bredie, L.S. Bak, G. Bertelsen, H. Martens and M. Martens. (2001). Sensory and chemical analysis of cooked porcine meat patties in relation to warmed-over flavor and pre-slaughter stress. *Meat Science*, 59, 229–249.
53. Kaja Tikka, John-Erik Haugen, Henrik J. Andersen and Margit D. Aaslyng. (2008). Monitoring of warmed-over flavor in pork using the electronic nose—correlation to sensory attributes and secondary lipid oxidation products. *Meat Science*, 80, 1254–1263.
54. Gabriela M. Grigioni, Carlos A. Margaria, Norma A. Pensel, Guillermo Sanchez and Sergio R. Vaudagna. (2000). Warmed-over flavor analysis in low temperature-long time processed meat by an "electronic nose". *Meat Science*, 56, 221–228.
55. M. C. Carrilho, M. M. Campo, J. L. Olleta, J. A. Beltran and M. Lopez. (2009). Effect of diet, slaughter weight and sex on instrumental and sensory meat characteristics in rabbits. *Meat Science*, 82, 37–43.
56. Kwang Ok Kim, Sang Sook Kim, Nae Kyung Sung and Young Chun Lee. (1993).
57. Lanari, M. C., Schaefer, D. M., Liu, Q., & Cassens, R. G. (1996). Kinetics of pigment oxidation in beef from steers supplemented with vitamin E. *Journal of Food Science*, 61, 884–889.
58. Se hyuk Kwon. (2008). *Logistic*. Free Academy, 219
59. Gaston Ares, Ines Martinez, Claudia Lareo and Patricia Lema. (2008). Failure criteria based on consumers' rejection to determine the sensory shelf life of minimally processed lettuce. *Postharvest Biology and Technology*, 49, 255–259.
60. A. Yang, M. C. Lanari, M. Brewster, R. K. Tume. (2002). Lipid stability and meat colour of beef from pasture- and grain-fed cattle with or without vitamin E supplement. *Meat Science*, 60, 41–50.
61. Ioanna M. Barmpalia-Davis, Ifigenia Geornaras, Patricia A. Kendall, John N. Sofos. (2009).

- Effect of fat content on survival of *Listeria monocytogenes* during simulated digestion of inoculated beef frankfurters stored at 7 °C. *Food Microbiology*, 26, 483–490.
62. M. A. Salter, D. A. Ratkowsky, T. Ross and T. A. McMeekin. (2000). Modelling the combined temperature and salt (NaCl) limits for growth of a pathogenic *Escherichia coli* strain using nonlinear logistic regression. *International Journal of Food Microbiology*, 61, 159–167.
  63. Bobelyn E, Hertog MLATM, Nicola? BM. 2006. Applicability of an enzymatic time temperature integrator as a quality indicator for mushrooms in the distribution chain. *Postharvest Biol. Tec.* 42: 104–114.
  64. Bruce HL, Ball RO. 1990. Postmortem interactions of muscle temperature, pH and extension on beef quality. *J. Anim. Sci.* 68: 4167–4175.
  65. Claeys WL, Van loey AM, Hendrickx ME. 2002. Intrinsic time temperature integrators for heat treatment of milk. *Trends Food Sci. Tech.* 13: 293–311.
  66. Desmarchelier P, Fegan N, Smale N, Small A. 2007. Managing safety and quality through the red meat chain. *Meat Sci.* 77: 28–35.
  67. Giannakourou MC, Taoukis PS. 2002. Systematic application of time temperature integrators as tools for control of frozen vegetable quality. *J. Food Sci.* 67: 2221–2228.
  68. Giannakourou MC, Koutsoumanis K, Nychas GJE, Taoukis PS. 2005. Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the chill chain. *Int. J. Food Microbiol.* 102: 323–336.
  69. Gokalp HY, Ockerman HW, Plimpton RF, Harper WJ. 1983. Fatty acids of neutral and phospholipids rancidity scores and TBA values as influenced by packaging and storage. *J. Food Sci.* 48: 829–834.
  70. Hwang IH. 2004. Effect of palatability traits on satisfactory level of Korean beef consumers. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* 24: 310–318.
  71. Kerret JP, O'Grady MN, Hogan SA. 2006. Past, current and potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. *Meat Sci.* 74: 113–130.
  72. Kim DG, Lee SH, Kim SM, Seok YS, Sung SK. 1996. Effects of packaging method on physico chemical properties of Korean beef. *Korean J. Soc. Food Sci. Nutr.* 25: 944–950.
  73. Kim IS, Lee SO, Kang SN, Byun JS, Lee M. 1999. The physicochemical microbial and sensory characteristics of Han-woo and imported chilled beef loins. *Korean J. Food Sci. Anim. Res.* 19: 331–338.
  74. Kim JW, Chun YH, Jang AR, Min JS, Lee SO, Lee MH. 2002. Determination of physico chemical

- properties and quality attribute of Hanwoo beef with grade sex. *Korean J. Anim. Sci Technol.* 44: 599–606.
75. Lee KA, Byoun KE. 2005. Microbial changes and physico–chemical properties of beef and pork loin with microwave treatment. *Korean J. Hum. Ecol.* 14: 217–221.
76. Macdonald, C. B., Gottlieb, S., Ruuth, S. J. (2008) A numerical study of diagonally split Runge–Kutta methods for PDEs with discontinuities. *J. Sci Comput.* 35, 89–112.
77. Park GB, Moon SS, Ko YD, Ha JK, Lee JG, Chang HH, Joo ST. 2001. Influence of slaughter weight and sex on yield and quality grades of Hanwoo (Korean native cattle) carcasses. *J. Anim. Sci.* 80: 129–136.
78. Taoukis PS, Koutsoumanis K, Nychas GJE. 1999. Use of time–temperature integrators and predictive modeling for shelf life control of chilled fish under dynamic storage conditions. *Int. J. Food Microbiol.* 53: 21–31.
79. VITSAB. 2008. Home page. <<http://vitsab.se>>.
80. Witte VC, Krause GF, Bailey ME. 1970. A new extraction for determining 2–thiobarbituric acid values of pork and beef during storage. *J. Food Sci.* 35: 582.
81. Yoon SH, Lee CH, Kim DY, Kim JW, Park KH. 1994. Time–temperature indicator using phospholipids–phospholipase system and application to storage of frozen pork. *J. Food Sci.* 59: 490–493.
82. Zhang SX, Farouk MM, Young OA, Wieliczko KJ, Podmore C. 2005. Functional stability of frozen normal and high pH beef. *Meat Sci.* 69: 765–772.
83. Bin, F. U., Taoukis, P. S., and Labuza, T. P.(1991) Predictive microbiology for monitoring spoilage of daily products with time–temperature integrators. *J. Food Sci.* 56, 1209–1215.
84. Bobelyn, E., Hertog, M.,and Nicola? ,B. M. (2006) Applicability of an enzymatic time temperature integrator as a quality indicator for mushrooms in the distribution chain. *Postharvest Biol. Tec.* 42, 104–114.
85. Claeys, W.L., Vanloey, A. M., and Hendrickx, M. E. (2002) Intrinsic time temperature integrators for heat treatment of milk. *Trends Food Sci. Tech.* 13, 293–311.
86. Emmanuel, P. and Viviana, O. S. (2009) Bread baking as a moving boundary problem. Part 2: Model validation and numerical simulation. *J. Food Eng.* 91, 434–442.
87. Geankoplis, C. J. (1983) *Transport processes and unit operations*, Second Edition. Allyn and Bacon, Inc., Lodon, pp. 29–33.
88. Giannakourou, M.C. and Taoukis, P.S. (2002) Systematic application of time temperature integrators

- as tools for control of frozen vegetable quality. *J. Food Sci.* 67, 2221–2228.
89. Giannakourou, M. C., Koutsoumanis K., Nychas, G. J. E., and Taoukis, P.S. (2005) Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the chill chain. *Int. J. Food Microbiol.* 102, 323–336.
  90. Hathaway, S. (1999) Management of food safety in international trade. *Food Control* 10, 247–254.
  91. James, M. L., Smith, G. M., and Wolfond, J. C. (1977) Applied numerical methods for digital computation with FORTRAN and CSMP, Second Edition. Harper & Row, Publishers, Inc., London, pp. 368–379.
  92. Jung, H. M., Kim, G. S., Kim, M. S., Lee, Y. H., and Choi, D. S. (2008) Quality change of the pears using processed packaging materials by charcoal during storage and distribution. *Korean J. Soc. Agr. Mach.* 13, 272–278.
  93. Lee, Y. S., Ji, H. H., Park, K. H., Lee1, S. Y., Choi, Y. J., Lee, D. H., Park, S. H., Moon, E. S., Ryu, K., Shin, H. S., and Ha, S. D. (2008) Survey on storage temperature of domestic major chilled foods in refrigerator. *J. Food Hyg. Safety* 23, 304–308.
  94. Macdonald, C. B., Gottlieb, S., Ruuth, S. J. (2008) A numerical study of diagonally split Runge–Kutta methods for PDEs with discontinuities. *J. Sci Comput.* 35, 89–112.
  95. Mendoza, T. F., Welt, B. A., Otwell, S., Teixeira, A. A., Kristonsson., and Balaban, M. M. (2004) Kinetic parameter estimation of time–temperature integrators intended for use with packaged fresh seafood. *J. Food Sci.* 69, 90–96.
  96. Park, S.Y., Kim, Y. G., Kim, J. W., Lee, S. G., Lim, H. J., Joo, S. T., and Choi, Y. I. (2000) Dairy processing. Yu Han Publisher, Co, Seoul, pp. 69–80.
  97. Rhee, S. Y., Cheon, D. W., Park, J. W., (1996) An economic study on Korean native cattle marketing and stage price formation. *Korean Agr. Policy Rev.* 23, 109–121.
  98. Taoukis, P.S. and Labuza, T. P. (1989) Applicability of time–temperature indicators as shelf life monitors of food products. *J. Food Sci.* 54, 783–788.
  99. Taoukis, P. S., Koutsoumanis, K., and Nychas, G.J.E. (1999) Use of time–temperature integrators and predictive modeling for shelf life control of chilled fish under dynamic storage conditions. *Int. J. Food Microbiol.* 53, 21–31.
  100. Taoukis, P. S. (2001) Modeling the use of time–temperature indicators in distribution and stock rotation. In: *Food process modelling*, 3rd ed. Tijskens, L.M.M., Hertog, M.L.A.T.M., and Nicolai, B.M. (eds), CRC Press, Washington DC, pp. 402–432.
  101. VITSAB. 2008. Home page. <<http://vitsab.se>>.

102. Yoon, S. H., Lee, C. H., Kim, D. Y., Kim, J. W., and Park, K. H. (1994) Time–temperature indicator using phospholipids–phospholipase system and application to storage of frozen pork. *J. Food Sci.* 20, 490–493.
103. Browne, M., Allen, J., 1998. Logistics of food transport. In: Heap, R., Kierstan, M., Ford, G. (Eds.), *Food Transportation*. Blackie Academic & Professional, London, pp. 22–50.
104. D. J. O'Neill, D. J. Troy, A. M. Mullen. (2004). Determination of potential inherent variability when measuring beef quality. *Meat Science*, 66, 765–770.
105. Friedrich, I. Siro, I. Dalmadi, K. Horvath, R. Agoston, Cs. Balla. (2008). Influence of various preservatives on the quality of minced beef under modified atmosphere at chilled storage. *Meat Science*, 79, 332–343.
106. Giannakourou, M. C., Koutsoumanis K., Nychas, G. J. E., and Taoukis, P. S. (2005). Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the chill chain. *International Journal of Food Microbiology*, 102, 323–336.
107. Hariklia Vaikousi, Costas G. Biliaderis, Konstantinos P. Koutsoumanis. 2009. Applicability of a microbial Time Temperature Indicator (TTI) for monitoring spoilage of modified atmosphere packed minced meat. *International Journal of Food Microbiology*, 133, 272–278.
108. K. Koutsoumanis, P. S. Taoukis and G. J. E. Nychas. 2005. Development of a safety monitoring and assurance system for chilled food products. *International Journal of Food Microbiology*, 100, 253–260.
109. Katja Rosenvold, Elisabeth Micklander, Per Waaben Hansen, Robert Burling–Claridge, Michelle Challies, Carrick Devine, Mike North. (2009). Temporal, biochemical and structural factors that influence beef quality measurement using near infrared spectroscopy. *Meat Science*, 82, 379–388.
110. Katsunori Saito, Abdulatef M. ahmed, Satoshi Kawahara, Yasushi Sugimoto, Takayoshi Aoki, Michio Muguruma. (2009). Evaluation of the performance of osmotic dehydration sheets on freshness parameters in cold–stored beef biceps femoris muscle. *Meat Science*, 82, 260–265.
111. Katsunori Saito, Abdulatef M. Ahhmed, Satoshi Kawahara, Yasushi Sugimoto, Takayoshi Aoki, Michio Muguruma. (2009). Evaluation of the performance of osmotic dehydration sheets on freshness parameters in cold–stored beef biceps femoris muscle. *Meat Science*, 82, 260–265.
112. Ko Eun Byeon, Soo Rim An, Soo Dong Shim, Jung Young Lee, Kwang Won Hong, Sang



- Gi Min, and Seung Ju Lee. (2009). Investigation on beef quality indicator of off-flavor development during storage. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 29, 325–333.
113. M. C. Giannakourou, K. Koutsoumanis, G. J. E. Nychas, P. S. Taoukis. 2005. Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the chill chain. *International Journal of Food Microbiology*, 102, 323–336.
114. M. Ellouze, J-C. Augustin. (2010). Applicability of biological time temperature integrators as quality and safety indicators for meat products. *International Journal of Food Microbiology*, 138, 119–129.
115. Maider Nuin, Begona Alfaro, Ziotza Cruz, Nerea Argarate, Susie George, Yvan Le Marc, June Olley, Carmen Pin. (2008). Modelling spoilage of fresh turbot and evaluation of a time-temperature integrator (TTI) label under fluctuating temperature. *International Journal of Food Microbiology*, 127, 193–199.
116. Park Han Jo, Soo Dong Shim, Sang-Gi Min and Seung Ju Lee. (2009). Mathematical simulation of the temperature dependence of time temperature integrator (TTI) and Meat Qualities. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 29, 349–355.
117. Peter Howgate. (2010). A critical review of total volatile bases and trimethylamine as indices of freshness of fish. Part 1. Determination. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 9, 1, 29–57.
118. Sugeno, M., and Nishida, M. (1985). Fuzzy control of model car. *Fuzzy Sets and Systems*, 16, 103–113.
119. Taoukis, P. S. (2001). Modelling the use of time-temperature indicators in distribution and stock rotation. In: Tijjkskens, L. M. M., Hertog, M. L. A. T. M., Nicolai, B. M. (Eds.), *Food process modeling*. CRC Press, Washington, DC, pp. 402–432.
120. Taoukis, P. S., Labuza, T. P., 2003. Time-temperature indicators (TTIs). In: Ahvenainen, R. (Ed.), *Novel food packaging techniques*. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, pp. 103–126.
121. Ylva Blixt, Elisabeth Borch. (2002). Comparison of shelf life of vacuum-packed pork and beef. *Meat Science*, 60, 371–378.
122. Abdalla, H., & Paul, S. R. (1985). Simulation of thawing of foods using finite element method. *Journal of Food Process Engineering*, 7, 273–286.
123. Alabbasa, S.H., Ashwortha, D.C., Bezzaaa, B., Momina, S.A., & Narayanaswamy, R. (1996)

- Factors affecting the response time of an optical–fibre reflectance pH sensor. *Sensors and Actuators A: Physical* Volume 51, Issues 2–3, November 1995–February 1996, Pages 129–134
124. Aversa, M., Curcio, S., Calabro, V., & Iorio, G. (2007). An analysis of the transport phenomena occurring during food drying process. *Journal of Food Engineering*, 78 (3), 922–933.
125. Bobelyn, E., Hertog, M.L.A.T.M., & Nicola, B.M. (2006). Applicability of an enzymatic time temperature integrator as a quality indicator for mushrooms in the distribution chain. *Postharvest Biology and Technology*, 42, 104–114.
126. Chen, D. D., Singh, R. K., Haghghi, K., & Nelson, P. E. (1993). Finite element analysis of temperature distribution in microwaved cylindrical potato tissues. *Journal of Food Engineering*, 18, 351–368
127. Choi Y., & Okos M. (1985). Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods. *Proceedings of the Fourth International Congress on Engineering and Food*, Etnisnton, Alberta, Canada, July 7–10.
128. Farinu, A., & Baik, O.D. (2008). Convective mass transfer coefficients in finite element simulations of deep fat frying of sweet potato. *Journal of food engineering*, 89, 187–194.
129. Giannakourou, M.C., Koutsoumanis, K., Nychas, G.J., & Taoukis, P.S. (2005). Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the chill chain. *International Journal of Food Microbiology*, 102, 323–336.
130. Jia, C.C., Sun, D., & Cao, C.W. (2002). Finite element prediction of transient temperature distribution in a grain storage bin. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 76, 323–330.
131. Kerry, J.P., O'Grady, M.N., & Hogan, S.A. (2006). Past, current and potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle–based products: A review, *Meat science*, 74, 113–130
132. Kress–Rogers, E. (1998a). Terms in instrumentation and sensors technology. In E. Kress–Rodgers (Ed.), *Instrumentation and sensors for the food industry* (pp. 673–691). Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd.
133. Lee, J.M., & Lee, S.J. (2008). Kinetic modeling for predicting the qualities of beef and color of enzyme Time–Temperature Integrator during storage. *Food Engineering Process*

,12, 241–246

134. Mehauden, K., Cox, P.W., Bakalis, S., Simmons, M.J.H., Tucker, G.S., & Fryer, P.J. (2007). A novel method to evaluate the applicability of time temperature integrators to different temperature profiles. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 8, 507–514.
135. Park, H.J., Shim, S.D., Min, S.G., & Lee, S.J. (2009). Mathematical simulation of the temperature dependence of Time–Temperature Integrator (TTI) and meat qualities. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 29, 349–355
136. Pandit, R.B., & Prasad, S. (2003). Finite element analysis of microwave heating of potato: transient temperature profile. *Journal of food engineering*, 60, 193–202
137. Puri, V.M., & Anantheswaran, R.C. (1993). Finite element method in food processing : A review. *Journal of Food Engineering*, 19, 247–274
138. Santos, M.V., Zaritzky, N., & Califano, A. (2010). A control strategy to assure safety conditions in the thermal treatment of meat products using a numerical algorithms. *Food control*, 21, 191–197
139. Sun, D.W., & Zhu, X. (1999). Effect of heat transfer direction on the numerical prediction of beef freezing process. *Journal of Food Engineering*, 42(1), 45–50.
140. Vaikousi, H., Biliaderis, C.G., & Koutsoumanis, K.P. (2009). Applicability of a microbial Time Temperature Indicator (TTI) for monitoring spoilage of modified atmosphere packed minced meat. *International Journal of Food Microbiology*, 133, 272–278.
141. Wang, L., & Sun, D.W. (2002). Modeling three–dimensional transient heat transfer of roasted meat during air blast cooling by the finite element method. *Journal of Food Engineering*, 51, 319–328
142. Wang, L., & Sun, D.W. (2002). Evaluation of performance of slow air, air blast and water immersion cooling methods in the cooked meat industry by finite element method. *Journal of Food Engineering*, 51, 329–340
143. Yoon, S.H., Lee, C.H., Kim, D.Y., Kim, J.W., & Park, K.H. (1994). Time–temperature indicator using phospholipid–phospholipase system and application to storage of frozen pork. *Journal of Food Science*, 59, 490–493.
144. Agerhem, H., Nilsson, H. J., 1981. Substrate composition and us thereof. *US patent* 4,284,719.
145. Al–Masri, M.R. and Al–Bachir, M. 2007. Microbial load, acidity, lipid oxidation and volatile basic nitrogen of irradiated fish and meat–bone meals. *Bioresource Technol.* 98,1163–1166.

146. Bin, F. U., Taoukis, P. S., and Labuza, T. P. 1991. Predictive microbiology for monitoring spoilage of dairy products with time-temperature integrators. *J. Food Sci.* 56,1209-1215.
147. Blixt, K. G., Tornmarck, S. I. A., Juhlin, R., Salenstedt, K. R., Tiru, M. 1977. Enzymatic substrate composition adsorbed on a carrier. *US patent* 4,043,871.
148. Bobelyn, E., Hertog, M., Nicolai, M., 2006. Applicability of an enzymatic time temperature integrator as a quality indicator for mushrooms in the distribution chain. *Post harvest biology and Technology.* 42,104-114.
149. Broly, A. L., 2001. What's active about intelligent packaging? *Food Technology.* 5,75-78.
150. Chen, J. H., Zall, R. R., 1987. Packaged milk, cream and cottage cheese can be monitored for freshness using polymer indicator labels. *Dairy Food Sanit.* 7,402-404.
151. Dolan, K. D., Singh, R. P., Wells, J. H., 1985. Evaluation of time-temperature related quality changes in ice cream during storage. *J. Food Process. Preserv.* 9,253-271.
152. Fields, S. C., Prusik, T., 1983. Time-temperature monitoring using solid-state chemical indicators. *Int. Inst. Refrig. Commission C2 Preprints, 16th Intl. Cong. Refrig.*,636-640.
153. Fu, B., Petros, S., Theodore, P. L., 1999. Predictive microbiology for monitoring spoilage of dairy products with time-temperature integrators *J. Food Sci.* 56,1209-1215.
154. Giannakourou, M. C., Koutsoumanis, K., Nychas, G. J., Taoukis, P. S., 2005. Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the chill chain. *Int. J. Food Microbiol.* 102,323-336.
155. Giannakourou, M. C., Taoukis, P. S., 2002. Systematic application of time temperature integrators as tools for control of frozen vegetable quality. *J. Food Sci.* 67,2221-2228.
156. Grisius, R., Wells, J. H., Barrett, E. L., Singh, R. P., 1987. Correlation of time temperature indicator response with microbial growth in pasteurized milk. *J. Food Process. Preserv.* 11,309-324.
157. Guivarc'h, Y., Van, L. A., Zuber, F., Hendrickx, M., 2004. Development characterization and use of a high-performance enzymatic time-temperature integrator for the control of sterilization process impacts. *Biotechnol Bioeng.* 88,15-25.
158. Kerry, J. P., O'Grady, M. N., Hogan, S. A., 2006. Past, current potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products. : A review. *Meat Sci.* 74,113-130.
159. Kim, Y. J., Park, Y. K., Kong, U. Y., 1972. Studies on the preservation of raw beef by gamma radiation. *Korena J. Food Sci. Technol.* 4,95-99.

160. Ko, M. S., Yang, J. B., 2001. Effects of wrap and vacuum packaging on shelf life of chilled pork. *Korean J. Food Nutr.* 14,255–262.
161. Korea Foods Industry Association., 2000. Food code. Soeul: *Korea Food & Drug Administration.*
162. Labuza, T. P., Fu, B., 1995. Use of time temperature integrators, predictive microbiology and related technologies for assessing the extent and impact of temperature abuse on meat and poultry products. *J. Food Safety.* 15,201–217.
163. Lee, J. M., Lee, S. J., 2008. Kinetic modeling for predictiong the qualities of beef and color of Enzyme time–temperature integrator during storage. *Food Engineering progress.* 12, 241–246.
164. Manske, M. J., 1973. Selected time interval indicating device. *US patent* 3,954,011
165. Mistry, V., Kosikowski, F. V., 1983. Use of time–temperature indicators as quality control devices for market milk. *J. Food Protec.* 46,52–57.
166. Nycha, G.E Skandamis, P. N., Tassou, C. C., Kontominas, M. G., 2008. Meat spoilage during distribution. *Meat Science.* 78,77–89.
167. Park, K. H. Yoon, S. H., Lee, C. H., Kim, D. Y., Kim, J. W., 1994. Time–tmperature indicator using phospholipid–phospholipase system and application to storage of frozen pork. *J. Food Sci.* 59,490–493.
168. Rice, J., 1989. Keeping time–temperature tabs on refrigerated foods. *Food Process.* 50, 149–158.
169. Rodriguez, N., Zaritzki, N. E., 1983. Development of time temperature integrator indicator for frozen beef. *J. Food Sci.* 48,1526–1531.
170. Shellhammer, T. H., Singh, R. P., 1991. Monitoring chemical and microbial changes of cottage cheese using a full history time–temperature indicator. *J. Food Sci.* 56,402–405,410.
171. Sherlock, M., Fu, B., Taoukis, P. S., 1991. A systematic evaluation of time–temperature indicators for use as consumer labels. *J. Food Protection.* 54,885–889.
172. Singh, R. P., Wells, J. H., 1985. Use of time–temprature indicators to monitor quality of frozen hamburger. *Food Technol.* 39,42–50.
173. Singh, T. P., Wells, J. H., 1987. Monitoring quality changes in stored frozen strawberries with time–temperature indicators. *Int. J. Refrig.* 10,296–300.
174. Taoukis, P. S., 2001. Modelling the use of time–temperature indicators in distribution and stock rotation. In : Tijkskens, L. M. M., Hertog, M.L.A.T.M., Nicolai, B. M. (Eds.), Food process modelling. *CRC Press, Washington, DC.* pp402–432.
175. Taoukis, P. S., Labuza, T. P., 1989a. Applicability of time temperature indicators as shelf life

- monitors of food products. *J. Food Sci.* 54,783–788.
176. Taoukis, P. S., Labuza, T. P., 1989b. Reliability of time temperature indicators as food quality monitors under non isothermal conditions. *J. Food Sci.* 54,789–792.
177. Taoukis, P. S., Koutsoumanis, K., Nychas, G. J., 1999. Use of time–temperature integrators and predictive modelling for shelf life control of chilled fish under dynamic storage conditions. *Int. J. Food microbiol.* 53,21–31.
178. Taoukis, P. S., Labuza, T. P., 2003. Time–temperature indicators(TTIs). In : Ahvenainen R.(Ed.), Novel food packaging techniques. *Wood head Publishing Ltd., Cambridge, UK*, pp.103–126.
179. Tinker, J. H., Slavin, J. W., Learson, R. J., Empola, V. G., 1985. Evaluation of automated time–temperature monitoring system in measuring the freshness of chilled fish. *IIF–IIR Commissions C2, D34*, 286–290.
180. Tucker, G. S., Brown, H. M., Fryer, P. J., Cox, P. W., Poole, F. L., Lee, H. S., 2007. A sterilisation time–temperature integrator based on amylase from the hyperthermophilic organism *Pyrococcus furiosus*. *Innovative Food Science and Emerging Technologies.* 8,63–72.
181. Wendie, L. C., Indrawati, A. M., Van, L., Marc, E. H., 2003. Review : Are intrinsic TTIs for thermally processed milk applicable for high–pressure processing assessment?. *Innovative Food Science and Emerging Technologies.* 4,1–14.

## 제 8 장 부 록

### Appendix 1

- SCI 6건
- 비 SCI 3건

### Appendix 2

- 학술발표 11건
- 기타 박람회 출품 1건

### Appendix 3

- 특허 출원 1건

# Appendix 1

- SCI 6건
- 비 SCI 3건

(각 논문의 첫페이지 만을 수록함; 투고증명서 첨부)







## 쇠고기 저장 중 이취발생에 대한 Indicator 탐색

변고은 · 안수림 · 심수동 · 이종용 · 홍광원 · 민상기<sup>1</sup> · 이승주\*

동국대학교 식품공학과, <sup>1</sup>건국대학교 축산식품생명공학전공

### Investigation on Beef Quality Indicator of Off-Flavor Development during Storage

Ko Eun Byeon, Soo Rim An, Soo Dong Shim, Jung Young Lee, Kwang Won Hong, Sang Gi Min<sup>1</sup>, and Seung Ju Lee\*

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

<sup>1</sup>Department of Food Science from Animal Resources, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

#### Abstract

Beef quality indicators of off-flavor development during storage were investigated in terms of temperature dependence. The off-flavor development time (ODT) was detected using the R-index sensory test. During varying storage conditions at 25°C, 15°C, and 5°C, elements of beef quality were measured, such as volatile basic nitrogen (VBN), pH, color (CIE L\*, a\*, b\*), Warner-Bratzler shear force (WBSF), *Pseudomonas spp.* CFU, and lactic acid bacteria (LAB) CFU. A model with temperature dependence of ODT during storage was developed using Arrhenius-like equation, and a requirement with quality indicators was mathematically derived, resulting in similar temperature dependence. The temperature dependence of beef quality indicators was represented by the Arrhenius activation energy (Ea). Upon comparing the Ea of beef quality indicators and ODT, the temperature dependence similarity was found to be higher in the order of three groups: VBN, pH, a\* value; LAB, *Pseudomonas spp.*; and WBSF, L\* value, b\* value. Therefore, VBN were determined as the most effective indicator of beef quality during off-flavor development.

**Key words :** indicator, beef qualities, off-flavor, temperature dependence, kinetics

#### 서 론

소비자의 고품질 식재료의 수요와 관심의 증가함에 따라 식육사업은 보다 위생적인 가공 공정, 제품의 품질 향상, 최적의 유통기술, 안전성 평가기술 등에 대한 연구가 필수적이다. 쇠고기의 품질 평가는 이화학적, 물리적 측정 방법 등의 다양한 평가 방법들이 있지만 판매 현장에서 소비자의 구매를 결정 짓는 것은 관능적 평가에 의한 것이 대부분이다. 따라서 관능적 성질을 대변할 수 있는 품질인자가 여전히 탐색되어야 한다.

취발성 물질로 생성 되는 이취는 식재료의 품질인자인 속도와 신선도의 변화를 나타내므로 이를 이용하면 품질 변화와 안전성을 간접적으로 평가할 수 있다(Park, 2004).

식육의 이취는 주로 저장환경의 오염, 지방의 산패, 미생물 또는 내인성 효소의 단백질과 암모니아 분해 등에 기인하며, 이취 생성물질은 hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide 등의 유황분해 물질이 대부분이다(Park, 2004; Wilkes *et al.*, 2000). 기존의 이취 분석은 기기적 분석 또는 일반적 관능평가로 이루어져 왔으나, Robinson 등(2005)은 특수관능기법인 R-index를 적용하여 미세하게 변하는 시료의 변화를 평가한 바 있다.

쇠고기의 기존 연구사례들은 보면 저장 조건이나 가공 처리 조건의 변화를 주어 저장 중 품질변화를 알아보는 연구가 대다수 이루어져왔다. Montgomery 등(2003)은 방사선 처리된 쇠고기의 저장 중 품질변화를 연구한 바 있고, Zakrys 등(2008)은 저장 중 산소 농도에 따른 쇠고기의 품질변화를 연구하였다. 위의 연구에서는 이화학적 평가인 pH, 육색, TBA, VBN, oxymyoglobin 측정, 물리적 평가인 Warner-Bratzler shear force 측정, 생물학적 평가인 총균수, *Pseudomonas spp.*, *Enterobacteriaceae*, *Brochothrix*

\*Corresponding author : Seung Ju Lee, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea. Tel: 82-2-2260-3372, Fax: 82-2-2260-3372, E-mail: Lseungju@dongguk.edu



## 육류의 품질과 Time Temperature Integrator(TTI) 온도의존성에 대한 수학적 Simulation

박한조 · 심수동 · 민상기<sup>1</sup> · 이승주\*

동국대학교 식품공학과, <sup>1</sup>건국대학교 축산식품생물공학전공

### Mathematical Simulation of the Temperature Dependence of Time Temperature Integrator (TTI) and Meat Qualities

Han Jo Park, Soo Dong Shim, Sang-Gi Min<sup>1</sup>, and Seung Ju Lee\*

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

<sup>1</sup>Department of Food Science and Biotechnology of Animal Resources, Konguk University, Seoul 143-701, Korea

#### Abstract

The temperature dependence of time temperature integrator (TTI) was investigated in terms of the Arrhenius activation energy ( $E_a$ ) to determine TTI requirements to accurately predict meat quality during storage. Mathematical simulation was conducted using a numerical analysis. First, using Euler's method and MS Excel VBA, the TTI color change was kinetically modeled and numerically calculated under several storage conditions. From the TTI color variable profiles calculated from the storage time-temperature profiles,  $T_{eff}$ , which is a constant temperature representing the whole temperature profiles, was calculated. Upon predicting *Pseudomonas* spp. concentrations (one of the meat qualities) from  $T_{eff}$ , it was found that if  $E_{a_{microbial\ spoilage}} = E_{a_{TTI}}$  be true, then *Pseudomonas* concentrations were calculated to be constant with the same TTI color values, regardless of time-temperature profiles, whereas if  $E_{a_{microbial\ spoilage}} \neq E_{a_{TTI}}$ , then *Pseudomonas* concentrations varied even with the same TTI color values. This indicates that each TTI color value represents its own fixed degree of meat quality, only if  $E_{a_{meat\ qualities}} = E_{a_{TTI}}$ .

**Key words:** time temperature integrator, temperature dependence, activation energy, mathematical simulation

#### 서 론

사회 여건의 변화, 식품의 다양화, 고급화 및 간편화의 영향으로 안전하고 편리한 식품공급체계에 대한 관심이 높아지고 있다(Hathaway, 1999). 기존의 양적인 소비 패턴보다 품질 및 안전성을 인식하며 고품질의 제품을 선호하는 경향이 대두되고 있다. 이에 대한 경쟁력을 강화하기 위하여 육류유통 중의 품질변화를 최소화하여야 한다(Jung *et al.*, 2008). 또한, 식품의 품질에 대한 욕구가 높아 짐에 따라 과학적인 품질변화 예측의 필요성이 요구되는 추세이며, 경제적인 비용으로 품질변화의 예측을 위한 연구로 어패류, 과일 및 채소류, 육류, 유제품 등 다양한 식품의 유통에 time temperature integrator(TTI)의 적용이 보고된

바 있다(Bin *et al.*, 1991).

TTI는 저장 및 운반 중 식품이 경험한 시간-온도에 대한 이력을 정량적으로 나타내는 센서이다. 일반적인 TTI는 시간-온도 이력에 의한 색의 변화를 통하여 동반된 식품의 품질을 예측하는데 사용되며(Lee and Lee, 2008), 변하기 쉬운 식품의 시간-온도 이력을 모니터 하는데 간단함과 비용효과를 제공하는 장점이 있다(Mendoza *et al.*, 2004). 현재 확산형, 효소형, 고분자형의 3종의 제품이 개발된 바 있다. 주로 연구에 사용된 TTI는 효소형 타입으로 효소에 의한 지질의 가수분해에 의해 pH가 저하하며, pH의 변화에 의해 지시계의 색이 변화된다. 이 TTI는 두 공간으로 구분되어 있는데 한곳에는 지질분해 효소수용액, 다른 한편에는 pH 지시계와 함께 지질수용액이 포함되어 있다. 사용목적에 따라 다양한 종류의 효소 및 기질이 사용될 수 있으며, 두 공간을 나누고 있는 막의 파괴에 의해 TTI의 활성화가 시작된다(Giannakourou *et al.*, 2005).

TTI의 적용 사례로는 “냉동채소의 품질조절을 위한 도

\*Corresponding author : Seung Ju Lee, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea. Tel: 82-2-2260-3372, Fax: 82-2-2260-3372, E-mail: Lseungju@dongguk.edu

Elsevier Editorial System(tm) for International Journal of Food Microbiology  
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Application of fuzzy reasoning to prediction of beef sirloin quality from Time Temperature Integrator (TTI)

Article Type: Full Length Article

Keywords: Time-Temperature Integrator (TTI); Fuzzy reasoning; VBN; Prediction of beef qualities; Kinetics

Corresponding Author: Dr. Seung Ju Lee, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Dongguk University

First Author: Jin Young Han

Order of Authors: Jin Young Han; Seung Ju Lee, Ph.D.

Suggested Reviewers: J.P. Kerry  
National University of Ireland  
joe.kerry@ucc.ie  
His research areas are in this field.

Carmen Pin  
Norwich Research Park, UK  
carmenpin@bbsrc.ac.uk  
His researches are in our field.

M. Ellouze  
Sécurité et Qualité, Ecole Nationale Vétérinaire d' Alfort, France  
mellouze@vet-alfort.fr  
His researches are in our field.

Els Bobelyn  
Flanders Centre of Postharvest Technology, Belgium  
els.bobelyn@biw.kuleuven.be  
His researches are in our field.



1 **Application of fuzzy reasoning to prediction of beef sirloin quality from Time Temperature**  
2 **Integrator (TTI)**

3  
4  
5  
6  
7  
8  
9

8 **Abstract**

10 TTI (time temperature integrator) is an indicator to show food qualities according to the color  
11 change. But it should meet a prerequisite to represent the food qualities accurately, which is that the  
12 activation energy ( $E_a$ ) of both should be almost the same. Also the kinetics of TTI and the packaged  
13 food should follow n-th order reactions with high goodness of fit. In this study, a new method to  
14 overcome such limits was developed by applying fuzzy reasoning. VBN of Korean beef sirloin  
15 packaged and the TTI color index (F) were measured during storage. The data were used to build  
16 some predicting models based on the original and new methods. In the original method, the n-th order  
17 reaction and Arrhenius relation were used in modeling, whereas in the new method, fuzzy reasoning  
18 was employed. In the new method, some polynomials and fuzzy reasoning were applied for the  
19 relationships under isothermal conditions and their temperature dependency. Then under non-  
20 isothermal condition similar to actual distribution condition in Korea, both methods were evaluated by  
21 comparing the experimental data with their estimates. It was found that the new method gave the high  
22 accuracy in the prediction.  
23

Manuscript Number:

Title: Mathematical modeling of off-flavor development during beef storage

Article Type: Research Paper

Keywords: Prediction of off-flavor development; Beef; Time-temperature history; Kinetics; Logistic regression

Corresponding Author: Dr. Seung Ju Lee, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Dongguk University

First Author: Jin Young Han

Order of Authors: Jin Young Han; Seung Ju Lee, Ph.D.

**Abstract:** Beef quality characteristics can be measured by several physicochemical methods, but consumers usually evaluate beef quality by color or off-flavor. Thus, the detection of off-flavor can be an ultimate quality factor determining consumer purchases. In this study, a kinetic model was created to predict off-flavor development (OFD) time during beef storage and it was evaluated by comparing sensory and predicted data under dynamic time-temperature conditions. OFD times were statistically determined by logistic regression of the sensorial data with uncertainty. The model was based on the OFD time corresponding to the reciprocal of the reaction constant ( $1/k$ ). And the temperature dependence of the OFD times could be expressed by an Arrhenius relationship. The model for OFD time was proven to be effective at predicting OFD time for several parts of beef. Consequently, by using this new model, the OFD time of beef can be predicted from its time-temperature history during storage.

Suggested Reviewers: M. Lopez

Universidad de Zaragoza, Spain

marina@unizar.es

He had studied on the instrumental and sensory characteristics.

1 **Mathematical modeling of off-flavor development during beef storage**

2

3

4

5

6

7

8

Jin Young Han, Seung Ju Lee \*

9

Department of Food Science and Technology, Dongguk University-Seoul,

10

26 Pil-Dong 3-ga, Jung-Gu, Seoul 100-715, Republic of Korea

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

Running Head:

23

Modeling of off-flavor development

24

25

26

27

28

29

30

31

\* Corresponding author. Tel.: +82-2-2260-3372; Fax: +82-2-2260-3372.

32

E-mail address: [Lseungju@dongguk.edu](mailto:Lseungju@dongguk.edu) (S. J. Lee).

33



1 **Mathematical modeling of off-flavor development during beef storage**

2

3

4

5 **Abstract**

6

7 Beef quality characteristics can be measured by several physicochemical methods, but  
8 consumers usually evaluate beef quality by color or off-flavor. Thus, the detection of off-flavor can be  
9 an ultimate quality factor determining consumer purchases. In this study, a kinetic model was created  
10 to predict off-flavor development (OFD) time during beef storage and it was evaluated by comparing  
11 sensory and predicted data under dynamic time-temperature conditions. OFD times were statistically  
12 determined by logistic regression of the sensorial data with uncertainty. The model was based on the  
13 OFD time corresponding to the reciprocal of the reaction constant ( $1/k$ ). And the temperature  
14 dependence of the OFD times could be expressed by an Arrhenius relationship. The model for OFD  
15 time was proven to be effective at predicting OFD time for several parts of beef. Consequently, by  
16 using this new model, the OFD time of beef can be predicted from its time-temperature history during  
17 storage.

18

19

20 **Keywords:** Prediction of off-flavor development; Beef; Time-temperature history; Kinetics;  
21 Logistic regression

22

23

Elsevier Editorial System(tm) for Meat Science  
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Mathematical simulation of temperature distribution through enzymatic TTI labeled beef package in terms of their configuration

Article Type: Research Paper

Keywords: Time-Temperature Integrator (TTI); Temperature distribution; Response time; Unsteady heat transfer; Finite Element Method (FEM)

Corresponding Author: Dr. Seung Ju Lee, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Dongguk University

First Author: Min Jung Kim

Order of Authors: Min Jung Kim; Seung Ju Lee, Ph.D.

Abstract: If there are significant differences between the temperatures that the TTI and food experience due to factors such as location of the TTI and geometric condition of the package, the TTI would incorrectly predict food quality. Fictitious beef package with TTI attached was mathematically analyzed in terms of temperature distribution by using FEM. There were only little differences between four locations of the TTI on the package surface. As the thickness of the beef increased, the response times changed in the increasing order of TTI, corner surface, middle and bottom parts of the beef. Therefore, when deciding TTI positions on food packages, any place could be selected without any measurement errors. In addition, the size of the food must be considered because it should correspond with the TTI. Thus, if the food size is relatively too large, TTIs should be applied at many places on a single large package.

Suggested Reviewers: Da-Wen Sun  
Professor, Dept of Agricultural and Food Engineering, National Univ of Ireland  
dawen.sun@ucd.ie  
He is a master in this field.

1       **Mathematical simulation of temperature distribution through**  
2       **enzymatic Time-Temperature Integrator (TTI) labeled beef**  
3       **packages in terms of their configuration**

4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30

Min Jung Kim, Seung Ju Lee \*  
Department of Food Science and Technology, Dongguk University-Seoul,  
26 Pil-Dong 3-ga, Jung-Gu, Seoul 100-715, Republic of Korea

Running Head:  
Temperature distribution of TTI labeled beef packages

31       \* Corresponding author. Tel.: +82-2-2260-3372; Fax: +82-2-2260-3372.  
32       E-mail address: [Lseungju@dongguk.edu](mailto:Lseungju@dongguk.edu) (S. J. Lee).

1           **Mathematical simulation of temperature distribution through**  
2           **enzymatic time-temperature integrator (TTI) labeled beef**  
3           **packages in terms of their configuration**  
4

5  
6           **Abstract**  
7

8           If there are significant differences between the temperatures that the TTI and food experience due to factors  
9           such as location of the TTI and geometric condition of the package, the TTI would incorrectly predict food  
10          quality. Fictitious beef package with TTI attached was mathematically analyzed in terms of temperature  
11          distribution by using FEM. There were only little differences between four locations of the TTI on the package  
12          surface. As the thickness of the beef increased, the response times changed in the increasing order of TTI, corner  
13          surface, middle and bottom parts of the beef. Therefore, when deciding TTI positions on food packages, any  
14          place could be selected without any measurement errors. In addition, the size of the food must be considered  
15          because it should correspond with the TTI. Thus, if the food size is relatively too large, TTIs should be applied  
16          at many places on a single large package.

17  
18          Keywords: Time-Temperature Integrator (TTI); Temperature distribution; Response time; Unsteady heat  
19          transfer; Finite Element Method (FEM)  
20

21  
22  
23  
24           **1. Introduction**  
25

26          Today, food quality and safety are required by consumers, as the quality of human life has improved.  
27          Accordingly, both quality and safety must be monitored to assure safety against quality deterioration as well as  
28          shelf-life. Therefore, monitoring devices and methods are being developed (Vailkousi et al. 2009). One such tool  
29          is intelligent packages with indicators showing a food's quality state (Kerry et al. 2006). A successful indicator  
30          known as the time-temperature integrator (TTI) shows certain colors representing accompanying food quality  
31          under time-temperature experiences during storage (Bobelyn et al. 2006; Lee et al. 2008). TTIs can be mounted  
32          on food packages and their configurations can differ according to package size and geometry. As for fish  
33          packages, TTIs have been attached on the outside, inside, and center of the package box (Giannakourou et al.  
34          2005). However, depending on the location of the TTI and the geometric condition of the package, the  
35          temperatures that the TTI and package experience would be different due to heat transfer between the  
36          surrounding air, TTI, and food package, all having different thermal properties. Therefore, examinations are  
37          necessary to determine how temperatures differ by conditions of TTIs and attached packages in terms of size,  
38          geometry, and thermal properties.

39          TTIs can be classified into diffusion, polymer, and enzymatic TTIs. Diffusion based TTIs are dependent on

Elsevier Editorial System(tm) for Food Microbiology  
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Utilization evaluations of microbial growth models for the suitability of commercial enzymatic Time-Temperature Integrator (TTI) applications

Article Type: Original Research Paper

Keywords: Time-temperature integrators (TTI), Growth model, Dynamic modeling, Predictive microbiology

Corresponding Author: Dr. Seung Ju Lee, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Dongguk University

First Author: Soodong Shim

Order of Authors: Soodong Shim; Seung Ju Lee, Ph.D.

Abstract: For representing food quality during storage and distribution, this study analyzed and compared the least differences of two microbial levels by predicted microbial levels from TTIs and observed microbial levels from growth models. Commercial enzymatic TTIs were used and included types M2-3510, M4-10, M, and S from VITSAB A. B. Company. The growths of *Pseudomonas* spp., *Listeria monocytogens*, and *Escherichia coli*. were studied by dynamic temperature simulations using  $T_{eff}$  values expressed in an F function as the color variable of the TTIs. The maximum growth rates ( $\mu_{max}$ ) obtained from the primary models were then modeled as equations for temperature dependency using an Arrhenius model and Belehradex (square root) models. The primary models were dynamically modeled as kinetic equations using the Monod model, Baranyi and Roberts model, and a new logistic model (NLM). After validation and principal component analysis (PCA) of the simulation results, an optimal TTI was selected such as type S according to both the Monod model and Baranyi and Roberts model, and type M4-10 according to the new logistic model (NLM). Therefore, this study provides useful information for measuring microbial levels from foods in relation to predicted microbial levels from TTIs.

1  
2 **Utilization evaluations of microbial growth models for the**  
3 **suitability of commercial enzymatic Time-Temperature**  
4 **Integrator (TTI) applications**

5  
6 Soodong Shim, Seung Ju Lee \*

7  
8 Department of Food Science and Technology, Dongguk University-Seoul,  
9 26 Pil-Dong 3-ga, Jung-Gu, Seoul 100-715, Republic of Korea

10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30

31 \* Corresponding author. Tel.: +82-2-2260-3372; Fax: +82-2-2260-3372.  
32 E-mail address: Lseungju@dongguk.edu (S. J. Lee).

1     **Utilization evaluations of microbial growth models for the**  
2     **suitability of commercial enzymatic Time-Temperature**  
3     **Integrator (TTI) applications**

4  
5  
6  
7  
8  
9

Soodong Shim, Seung Ju Lee \*

Department of Food Science and Technology, Dongguk University-Seoul,  
26 Pil-Dong 3-ga, Jung-Gu, Seoul 100-715, Republic of Korea

10    **Abstract**

11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31

For representing food quality during storage and distribution, this study analyzed and compared the least differences of two microbial levels by predicted microbial levels from TTIs and observed microbial levels from growth models. Commercial enzymatic TTIs were used and included types M2-3510, M4-10, M, and S from VITSAB A. B. Company. The growths of *Pseudomonas* spp., *Listeria monocytogens*, and *Escherichia coli*. were studied by dynamic temperature simulations using  $T_{eff}$  values expressed in an  $F$  function as the color variable of the TTIs. The maximum growth rates ( $\mu_{max}$ ) obtained from the primary models were then modeled as equations for temperature dependency using an Arrhenius model and Belehradex (square root) models. The primary models were dynamically modeled as kinetic equations using the Monod model, Baranyi and Roberts model, and a new logistic model (NLM). After validation and principal component analysis (PCA) of the simulation results, an optimal TTI was selected such as type S according to both the Monod model and Baranyi and Roberts model, and type M4-10 according to the new logistic model (NLM). Therefore, this study provides useful information for measuring microbial levels from foods in relation to predicted microbial levels from TTIs.

**Keywords:** Time-temperature integrators (TTI), Growth model, Dynamic modeling, Predictive microbiology.

## 쇠고기의 저장 중 R-index에 의한 부패취 발생시점과 *Pseudomonas*의 증식과의 비교 분석

변고은 · 박한조 · 안수림 · 홍광원 · 민상기<sup>1</sup> · 정구용<sup>2</sup> · 원기훈<sup>3</sup> · 이승주\*

동국대학교 식품공학과, <sup>1</sup>건국대학교 축산식품생물공학전공,  
<sup>2</sup>상지대학교 동물생명자원학전공, <sup>3</sup>동국대학교 화공생물공학과

### Detection of Spoilage Odors in Beef Using R-index and *Pseudomonas* Growth during Storage

Ko Eun Byeon, Han Jo Park, Soo Rim An, Kwang Won Hong, <sup>1</sup>Sang Gi Min,  
<sup>2</sup>Ku Young Chung, <sup>3</sup>Kee Hoon Won, and Seung Ju Lee\*

Department of Food Science and Technology, Dongguk University  
<sup>1</sup>Department of Food Science from Animal Resources, Konkuk University  
<sup>2</sup>Department of Animal Resources Science, Sangji University  
<sup>3</sup>Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University

#### Abstract

Detection of spoilage odors from beef during storage was investigated using sensory evaluation with R-index, and microbial assay for *Pseudomonas*. Beef samples were tested to measure the flavor changes, which were converted to R-index, and the *Pseudomonas* levels during storage. There was a steep rise in R-index until 36 hr after storage at 25°C, and then a gentle rise from 48 hr, whereas, there was a steady rise in R-index in the whole range of storage at 5°C. Detection time of spoilage odors according to R-index was statistically analyzed at  $\alpha=5\%$  to be at 30.92±3.47 hr and 169.80±11.27 hr for 25 and 5°C storage, respectively, and analyzed at  $\alpha=1\%$  to be 34.80±4.01 and 176.41±9.89 hr for 25 and 5°C storage, respectively. At the detection times of spoilage odors, the *Pseudomonas* levels were found to be almost the same, but less than 6-7 log CFU/g generally known as a standard level at occurrence of spoilage odors in beef. This indicated that some other factors than the *Pseudomonas* reactions could be associated with generation of spoilage odors.

**Key words:** beef, spoilage odors, R-index, sensory evaluation, *Pseudomonas*

## 서 론

소득의 증대와 함께 소비자의 고품질 식재료에 대한 수요와 관심이 날로 증가하고 있다. 이에 따라 안전하며 고품질의 식재료를 소비자에게 공급하기 위하여 안전한 농축산물의 생산, 신선도 유지를 위한 유통체계의 개선, 품질 및 안전성 평가기술 개발을 위한 노력이 보다 더 요구되고 있다(Kim et al., 2004). 많은 농축산물의 주요 품질인자인 속도 및 신선도의 변화는 휘발성 화학물질로 이루어진 냄새의 변화로 나타나므로 이를 측정하여 품질 및 안전성을 간접적으로 평가할 수 있다(Park, 2004). 기존의 부패취 발

생 분석은 전자코(electronic nose)를 이용한 기기적 분석과 대부분 일반적인 관능검사로 이루어 졌다. 기기적 분석의 경우 고가의 장비와 숙련된 연구원을 필요로 하며, 식육의 유통 현장에서의 측정이 어렵다. 또한 일반 관능검사는 패널의 개인차가 반영되지 않아 주관적 평가 결과를 초래할 수 있다.

쇠고기의 부패취 발생은 저장환경의 오염, 미생물의 발육, 지방의 산패, 내인성 효소에 의한 분해에 의해 비롯된다(Wilkes et al., 2000). 특히 호기적 조건에서 식육의 부패취는 주로 미생물에 의한 단백질과 암모니아 분해에 기인하며, 부패취는 유통분해 물질이 주된 것으로 hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide 등에 의해 발현된다(Park, 2004). Koutsoumanis et al.(2006)에 의하면 호기 조건에서 부패한 식육의 총균수, *Pseudomonas*, Enterobacteriaceae, *Brochothrix thermosphacta*, lactic acid bacteria 등을 측정하여 분석한 결과 다른 세균의 증식은

Corresponding author: Seung Ju Lee, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, 26 Pil-dong 3-ga, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea  
Tel: +82-2-2260-3372; Fax: +82-2-2260-3372  
E-mail: Lseungju@dongguk.edu  
Received February 11, 2009; revised February 25, 2009; accepted April 14, 2009



## 저장 중 쇠고기의 품질변화와 효소형 Time-temperature Integrator 색 변화의 Kinetic 모델링

이진명, 이승주\*  
동국대학교 식품공학과

### Kinetic Modeling for Predicting the Qualities of Beef and Color of Enzyme Time-Temperature Integrator During Storage

Jin Myoung Lee, Seung Ju Lee\*

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

#### Abstract

The kinetic studies were conducted to build a time-temperature integrator (TTI) application system to predict the quality of beef during storage. The color change of TTI and thiobarbituric acid (TBA) value of beef were considered as the variables as function of time and temperature, whose reactions were regarded as zeroth order reactions with Arrhenius equations for temperature dependence. The time courses of the variables were measured at 0°C, 10°C, 20°C, 30°C, respectively, and the reaction rate constants and the Arrhenius parameters were estimated by regression analysis. The rate constants of TTI color changes were 0.0336, 0.0750, 0.1044, 0.1329 h<sup>-1</sup> and those of TBA value 0.0003, 0.0009, 0.0020, 0.0038 h<sup>-1</sup> at 0°C, 10°C, 20°C, 30°C, respectively. The values of activation energies and 95% confidence ranges of TTI and TBA were 30.9±24.7 kJ/mol and 58.1±16.1 kJ/mol, respectively. Using these parameters, the TTI color and TBA values were predicted and compared with experimental data through storage tests, and it ends up fitting each other highly.

**Key words:** time-temperature integrator, kinetic modeling, beef, TBA value, storage

#### 서 론

경제발달과 식생활 양식의 변화에 따라 육류의 소비는 매년 증가하고 있다(Kim et al., 1996). 그리고 소비자들의 생활 수준이 많이 향상되어 가면서 육류 중에서도 쇠고기의 소비량이 증가하고 있는 추세이다. 쇠고기의 신선도는 저장 및 유통 온도에 의해 많은 영향을 받는다. 쇠고기 중에서도 특히 냉장쇠고기는 저장, 유통조건에 따라 그 품질과 안전성이 좌우되는데 실제로 온도, 상대습도, 산소 등 여러 요인들이 냉장 쇠고기의 품질에 영향을 주게 된다(Kim et al., 1999). 이러한 요인들 중 온도는 육류의 물리적, 화학적, 효소적, 미생물학적 변화를 일으켜 육류의 지방 산화와 단백질의 변성, 변색에 직접적인 영향을 준다(Kim et al., 2002). 이때 온도의 개념은 특정시간 동안의 온도조건이 아니라 시간에 따라 연속적이며 누적된 온도의 이력을 의미한다. 이처럼 냉장 쇠고기의 저장 및 유통 과

정에 있어서 온도 이력의 모니터링은 매우 중요하다. 그렇기 때문에 이런 온도 이력에 따라 품질을 보여줄 수 있는 수단이 있다면 냉장 쇠고기의 품질관리를 위해 더 유용할 것이다. 이러한 수단으로 많이 사용되고 있는 방법 중의 하나가 time-temperature integrator(TTI)의 적용이다. TTI는 어패류, 과일 및 채소류, 육류, 유제품 분야에 많이 적용된 바 있다.

TTI란 저장 및 유통 중 제품이 경험한 시간-온도 이력을 정량적으로 나타내는 센서이다. 일반적인 TTI는 시간-온도 이력에 의하여 색이 변화하여 간접적으로 동반된 식품의 품질을 예측하는데 사용된다(Bobelyn et al., 2006). TTI의 색 변화는 센서 구성물의 화학적, 물리적, 효소적 또는 미생물적 반응에 기초를 두고 있다(Claeys et al., 2002). TTI 성능의 기본 요건은 온도의 민감성, 식품 접촉시 독성여부, 경제성으로서 현재 확산형, 효소형, 고분자형 이렇게 3종의 상용제품이 개발된 바 있다. 확산형은 3M monitor Mark(3M Company, St. Paul, MN, USA)가 대표적인데 색을 띠는 지방산 에스테르의 특수종이로 만들어진 심지로의 확산 정도에 기초를 두고 있다. 즉 확산길이에 비례하여 측정치가 결정된다. TTI의 유효 온도범위와 반응은 사용된 지방산의

Corresponding author: Seung Ju Lee, Professor, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea.  
Tel: +82-2-2260-3372; Fax: +82-2-2260-3372  
E-mail: Lseungju@dongguk.edu

## 쇠고기의 저장 중 R-index에 의한 부패취 발생시점과 *Pseudomonas*의 증식과의 비교 분석

변고은 · 박한조 · 안수림 · 홍광원 · 민상기<sup>1</sup> · 정구용<sup>2</sup> · 원기훈<sup>3</sup> · 이승주\*

동국대학교 식품공학과, <sup>1</sup>건국대학교 축산식품생물공학전공,  
<sup>2</sup>상지대학교 동물생명자원학전공, <sup>3</sup>동국대학교 화공생물공학과

### Detection of Spoilage Odors in Beef Using R-index and *Pseudomonas* Growth during Storage

Ko Eun Byeon, Han Jo Park, Soo Rim An, Kwang Won Hong, <sup>1</sup>Sang Gi Min,  
<sup>2</sup>Ku Young Chung, <sup>3</sup>Kee Hoon Won, and Seung Ju Lee\*

Department of Food Science and Technology, Dongguk University  
<sup>1</sup>Department of Food Science from Animal Resources, Konkuk University  
<sup>2</sup>Department of Animal Resources Science, Sangji University  
<sup>3</sup>Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University

#### Abstract

Detection of spoilage odors from beef during storage was investigated using sensory evaluation with R-index, and microbial assay for *Pseudomonas*. Beef samples were tested to measure the flavor changes, which were converted to R-index, and the *Pseudomonas* levels during storage. There was a steep rise in R-index until 36 hr after storage at 25°C, and then a gentle rise from 48 hr, whereas, there was a steady rise in R-index in the whole range of storage at 5°C. Detection time of spoilage odors according to R-index was statistically analyzed at  $\alpha=5\%$  to be at 30.92±3.47 hr and 169.80±11.27 hr for 25 and 5°C storage, respectively, and analyzed at  $\alpha=1\%$  to be 34.80±4.01 and 176.41±9.89 hr for 25 and 5°C storage, respectively. At the detection times of spoilage odors, the *Pseudomonas* levels were found to be almost the same, but less than 6-7 log CFU/g generally known as a standard level at occurrence of spoilage odors in beef. This indicated that some other factors than the *Pseudomonas* reactions could be associated with generation of spoilage odors.

**Key words:** beef, spoilage odors, R-index, sensory evaluation, *Pseudomonas*

## 서 론

소득의 증대와 함께 소비자의 고품질 식재료에 대한 수요와 관심이 날로 증가하고 있다. 이에 따라 안전하며 고품질의 식재료를 소비자에게 공급하기 위하여 안전한 농축산물의 생산, 신선도 유지를 위한 유통체계의 개선, 품질 및 안전성 평가기술 개발을 위한 노력이 보다 더 요구되고 있다(Kim et al., 2004). 많은 농축산물의 주요 품질인자인 속도 및 신선도의 변화는 휘발성 화학물질로 이루어진 냄새의 변화로 나타나므로 이를 측정하여 품질 및 안전성을 간접적으로 평가할 수 있다(Park, 2004). 기존의 부패취 발

생 분석은 전자코(electronic nose)를 이용한 기기적 분석과 대부분 일반적인 관능검사로 이루어 졌다. 기기적 분석의 경우 고가의 장비와 숙련된 연구원을 필요로 하며, 식육의 유통 현장에서의 측정이 어렵다. 또한 일반 관능검사는 패널의 개인차가 반영되지 않아 주관적 평가 결과를 초래할 수 있다.

쇠고기의 부패취 발생은 저장환경의 오염, 미생물의 발육, 지방의 산패, 내인성 효소에 의한 분해에 의해 비롯된다(Wilkes et al., 2000). 특히 호기적 조건에서 식육의 부패취는 주로 미생물에 의한 단백질과 암모니아 분해에 기인하며, 부패취는 유통분해 물질이 주된 것으로 hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide 등에 의해 발현된다(Park, 2004). Koutsoumanis et al.(2006)에 의하면 호기 조건에서 부패한 식육의 총균수, *Pseudomonas*, Enterobacteriaceae, *Brochothrix thermosphacta*, lactic acid bacteria 등을 측정하여 분석한 결과 다른 세균의 증식은

Corresponding author: Seung Ju Lee, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, 26 Pil-dong 3-ga, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea  
Tel: +82-2-2260-3372; Fax: +82-2-2260-3372  
E-mail: Lseungju@dongguk.edu  
Received February 11, 2009; revised February 25, 2009; accepted April 14, 2009

(직인생략)



Korean Society for Food Engineering  
Rm 422 YeEum-gwan  
Dept. of Food Science & Biotechnology  
Kyungwon University  
San 65 Bokjeong-dong Sujeong-gu  
Seongnam-si Gyeonggi-do, 461-701, Korea  
E-mail: food@foodeng.or.kr  
Homepage: <http://www.foodeng.or.kr>

461-701 경기도 성남시 수정구 복정동 산65  
경원대학교 예음관 422호 식품생물공학과 내  
TEL: 031-757-4862, FAX: 031-757-4863

수 신 : 홍광원 님

제 목 : 논문 투고 접수

논문을 투고하여 주셔서 감사합니다. 귀하의 논문은 2010년 6월 25일자로 아래와 같이  
접수되었으며, 3주 동안 심사과정을 거치게 됩니다.

접수번호 : 10031

논문제목 : 효소형 Time-Temperature Integrator를 이용한 쇠고기의 부패확인

저 자 : 이종용, 이승주, 홍광원\*

소 속 : 동국대학교 식품공학과

2010. 6. 25. 금

한국산업식품공학회장 목 철 균

1     **효소형 Time-Temperature Integrator를 이용한 쇠고기의 부패확인**

2

3

4

이중용, 이승주, 홍광원\*

5

동국대학교 식품공학과

6

7

**Use of Commercial Enzymatic Time Temperature Integrator  
for Monitoring Spoilage of Ground Beef**

8

9

10

Jung-Young Lee, Seung-Ju Lee, Kwang-Won Hong\*

11

12

*Department of Food Science and Technology, Dongguk University*

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

\*Corresponding: Kwang-Won Hong, Department of Food Science and Technology,

24

Dongguk University

25

College of Life Science and Biotechnology, Dongguk University, 26, 3

26

Pil-dong, Chung-gu, Seoul 100-715, Korea

27

Phone: +82-2-2260-3369, Fax: +82-2-2285-3988, E-mail:

28

29

30

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27

## Abstract

The applicability of a commercial enzymatic time temperature integrator (TTI) for monitoring spoilage of ground beef was investigated during isothermal storage condition at different temperatures. The volatile basic nitrogen (VBN) value was used as a spoilage index of ground beef. The time taken to reach the spoilage of ground beef stored at 4, 10, 15, 20, and 25°C were 168, 114, 60, 48, and 24 hrs, respectively. However, these quality losses of beef were not coincided with the endpoints of the three different C-type TTIs (C-1, C-4, and C-7). In order to match the TTI response to the quality loss of beef, some ingredients such as enzyme and substrate solutions were extracted from C-1TTI and remixed with different amount of them in the tubes to constitute the modified TTIs. The responses of the modified CM-1 TTI were very close to the quality loss of beef stored at 20 and 25°C, but not at other temperatures tested. The response of the other modified CM-2 TTI was only matched to the quality loss of beef stored at 15°C. Therefore, systematic kinetic studies of food spoilage and the TTI response are required to apply the TTI as a quality indicator of a specific food.

**Key words:** time temperature integrator, VBN, beef, spoilage

# Appendix 2

- 학술발표 11건
- 기타 박람회 출품 1건





(사)한국축산식품학회 2009년 제41차 정기 학술발표대회

## 기능성 강화 축산식품을 위한 소재 및 신기술 개발

◎ 일시: 2009년 5월 22일(금)~23일(토)

◎ 장소: 건국대학교 충주캠퍼스 교수연구동 컨벤션홀



◎ 주 최 : (사)한국축산식품학회 

◎ 후 원 : 한국과학기술단체총연합회, 한국학술진흥재단  
한국유가공협회, 한국육가공협회,  
건국대 BK21 바이오식약산업 인재양성팀  
국립축산과학원



## 브랜드 한우육 저장기간에 따른 품질 특성 변화

홍두일 · 최동희 · 박한조<sup>1</sup> · 이승주<sup>1</sup> · 정구용<sup>\*</sup>

상지대학교 동물생명자원학부 · <sup>1</sup>동국대학교 식품공학과

### 서 론

현재 국내 한우브랜드는 혈통관리, 사료 및 사양관리, 도축과 가공과정에서의 위생관리를 통한 고급육 생산에 힘써 차별화된 제품을 통해 경쟁력을 제고시키는데 초점을 두고 있다.

한우고기의 품질 고급화와 차별화를 위하여 2004년부터 우수 축산물브랜드 인증제(소시모)를 도입하여 2009년 4월 현재 한우분야 우수브랜드로는 약 20여개의 경영체가 인증을 받은 실정이다. 하지만 각 브랜드 한우육 자체의 품질에 대한 연구는 미흡하여, 소비자로써는 다양한 브랜드 제품 내의 특성에 대한 정보가 부족한 실정이다. 따라서 본 연구는 브랜드 한우육 중 축산물부문 2년연속(2007, 2008) 브랜드파워 1위로 선정될 만큼 국내에서 인지도가 높은 황성축협 한우를 선정하여 저장에 따른 숙성기간의 적정성에 대하여 연구하였다.

### 재료 및 방법

본 연구에 사용된 시료는 황성에서 태어나 일괄 사육된 황성한우(지리적표시제 등록우)로써 강원도 황성축협 육가공공장에서 육질 등급 1등급의 거세우(30개월령) 30두를 선정하여 1차가공이 완료된 후 대분할육으로 4±1℃ 냉장실에서 5, 7, 10, 15일 저장된 우둔과 채끝을 최대한 무균적으로 채취하여 진공포장한 후 냉장상태(5±1℃)로 최대한 빨리 실험실로 이동하여 실험을 실시하였다. pH검사는 Eikelenboom, G등(1974)의 방법을 응용하여 pH meter(Standard pH meter PHM210, MeterLab®, France)를 이용하여 측정하였다. 육색은 색상색차계(Colormeter CR-310, Minota, Japan)을 이용하여 CIE system의 명도 L\*(lightness), 적색도 a\*(redness), 황색도 b\*(yellowness)값을 측정하였다. 휘발성 염기태 질소 함량 측정은 Conway 미량 확산법(1975)을 이용하여 측정하였고, 보수력은 Grau와 Hamm(1953)의 filter paper press법을 응용하여 보수력지수를 산출 하였으며, 가열감량은 제조 과정 중 가열 전과 후의 무게를 측정하여 감량을 산출하였다. 조직감은 Bourne(1978)의 방법을 응용하여 Texture Analyser(TA-XT2i, Stable micro system, England)를 이용하여 TPA(Texture profile analysis)를 측정하였다. 미생물 검사는 육가공장 내에서 저온 저장중인 시료의 표면미생물을 Swab 법을 이용하여 검사를 실시하였다. 통계처리는 SAS (Statistics Analytical System, USA, 1996)프로그램을 사용하여 Duncan의 다중검정을 통하여 유의성 검정( $p < 0.05$ )을 실시하였다.

### 결과 및 고찰

시료의 pH를 분석한 결과 우둔은 저장기간 중 저장 7일 이후 감소하는 경향을 보였으며( $p < 0.05$ ), 채끝은 저장기간 동안 유의적 변화가 관찰되지 않았다( $p > 0.05$ ). 보수력의 변화는 우둔의 경우 저장기간 중 저장 5일과 15일간에 유의적 차이 없이 가장 낮은 값을 나타내었으며( $p < 0.05$ ), 채끝의 경우 저장기간 동안 38.37 - 41.13% 범위로 저장기간 중 유의적 차이를 보이지 않았다( $p > 0.05$ ). 가열감량은 우둔의 경우, 저장기간 10일까지는 점차 증가하다가 15일에서는 가장 낮은 값을 나타내었고( $p < 0.05$ ), 채끝의 경우는 저장 7일부터 15일까지 저장기간 중 유의적 차이는 없었으며( $p > 0.05$ ), 우둔과 비교하여 가열감량의 값이 낮게 나타났다.

P-139

## 쇠고기의 저장 중 R-index에 의한 부패취 발생시점과 *Pseudomonas*의 증식과의 비교 분석

박한조<sup>1</sup> · 홍광원 · 민상기<sup>1</sup> · 정구용<sup>2</sup> · 홍두일<sup>2</sup> · 최동희<sup>2</sup> · 이승주

동국대학교 식품공학과, <sup>1</sup>건국대학교 축산식품생물공학전공, <sup>2</sup>상지대학교 동물생명자원학부

쇠고기의 저장 중 발생하는 부패취를 특수 판능기법인 R-index를 적용하여 부패취 검지분석을 하고, *Pseudomonas*의 증식과 비교분석 하였다. 패널에게 사전훈련을 통하여 signal reference(37°C, 48 hours 동안 저장한 쇠고기)와 noise reference(-2°C, 저장 시간이 없는 신선한 쇠고기)를 구별이 가능하도록 하였다. Stimuli samples(저장 온도 및 시간 별 쇠고기)와 noise reference를 같이 제공하여 부패취 발생 여부의 확신정도에 따라 4가지 구간(signal sure(S), signal unsure(S?), noise unsure(N?), noise sure(N))으로 평가하게 하도록 하였다. 상온인 25°C 저장과 냉장 온도인 5°C의 두 가지 시료 모두 저장 시간이 증가함에 따라 R-index 값이 증가하였다. 25°C의 경우 저장 36시간 까지 급격한 변화를 보이다가 36시간 이후 완만한 변화를 보였으며, 5°C는 전구간 매우 완만하게 점차적으로 변화하였다. 패널 개인별 R-index가 유의수준  $\alpha=0.05$  및  $\alpha=0.01$ 에서의 경계점을 넘는 시점인 부패취 발생 검지시간을 구하였다. 부패취 발생 검지시간은  $\alpha=0.05$ 의 경우 25°C에서  $30.92\pm 3.47$ 시간, 5°C에서  $169.80\pm 11.27$ 시간,  $\alpha=0.01$ 의 경우는 25°C에서  $34.80\pm 4.01$ 시간, 5°C에서  $176.41\pm 9.89$ 시간으로 산출되었다. 부패취가 발생되었다고 검지된 저장 시간의 *Pseudomonas*의 수는 저장 온도 별 차이가 있었고, 부패하였다고 판단되는  $6-7 \log$  CFU/g에 근접한 수치였다. 이는 미생물이 쇠고기의 부패취 발생의 기여도는 있지만, 그 밖에 유통환경의 오염, 지방의 산패, 내인성 효소 등의 요인도 부패취 발생에 기여한다는 것을 시사한다.

P-140

## 육류의 품질과 Time Temperature Integrator(TTI) 온도의존성에 대한 수학적 Simulation

박한조<sup>1</sup> · 심수동 · 민상기<sup>1</sup> · 이승주

동국대학교 식품공학과, <sup>1</sup>건국대학교 축산식품생물공학전공

TTI는 저장 및 운반 중 식품이 경험한 시간-온도 이력에 의한 색의 변화를 통하여 동반 된 식품의 품질을 예측하는데 사용되며, 간단함 과 비용효과를 제공하는 장점이 있다. 육류의 품질예측에 가장 적합한 TTI의 조건을 분석하기 위하여, 온도-시간 이력에 따른 TTI의 색 변화와 *Pseudomonas* spp.의 증식도를 수학적으로 simulation 하였다. 일련의 kinetics 및 온도의존성 관련 함수식의 연산에는 수치해석 기법인 Euler's method를 적용하였으며, MS Excel VBA 기반 컴퓨터 프로그램을 작성하여 계산하였다. 쇠고기의 저장 유통에 대한 몇 가지 온도-시간 경로에 대하여, 저장 시간에 따른 TTI 색 함수 및  $T_{em}$ (해당 온도-시간 이력에 대한 일종의 대표적 온도 값)의 변화를 simulation 하였다. 온도의존성(활성화에너지)이 서로 다른 TTI에 대하여 simulation 한 결과, 먼저 *Pseudomonas* 증식의 활성화에너지와 같은 TTI의 경우 같은 색에 대하여 온도-시간 이력에 상관없이 항상 같은 증식도를 나타냈다. 반면에 활성화에너지가 서로 다른 경우 TTI가 같은 색에 대하여 온도-시간 이력에 따라 서로 다른 증식도를 나타냈다. 결론적으로 육류의 특정 품질에 대한 적합한 TTI는 서로 온도의존성이 일치할 때 가장 정확한 예측값을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.



## 최고기 저장 중 R-index에 의한 부패취 발생시점과 Pseudomonas 증식과의 비교 분석

박한조\*, 홍광원, 민상기<sup>1</sup>, 정구용<sup>2</sup>, 홍두일<sup>2</sup>, 최동희<sup>2</sup>, 이승주  
 동국대학교 식품공학과, <sup>1</sup>건국대학교 축산식품 생물공학전공, <sup>2</sup>상지대학교 동물생명자원학부

### Abstract

고기의 저장 중 발생하는 부패취를 특성능률법 R-index를 적용하여 부패취 검사분석을 하고, *Pseudomonas*의 증식과 비교분석하였다. 폐닐에게 사전온련을 통하여 signal reference(37℃, 48 hours) 동안 저장한 최고기(1)과 noise reference(-2℃, 저장 시간이 없는 신선한 최고기)를 구별이 가능하도록 하였다. Stimuli samples(저장 온도 및 시간 별 최고기)와 noise reference를 같이 채공하여 부패취 발생 여부를 확인하는데 따라 4가지 구간(signal sure(S), signal unsure(S?), noise unsure(N?), noise sure(N))으로 평가하게 되었다. 상온인 25℃ 저장과 냉장 온도인 5℃의 두 가지 시료 모두 저장 시간이 증가함에 따라 R-index 값이 증가하였다. 25℃의 경우 저장 36시간 까지 급격한 변화를 보이다가 36시간 이후 완만한 변화를 보였으며, 5℃는 전구간 매우 완만하게 점자적으로 변화하였다. 폐닐 개인별 R-index가 유의수준 α=0.05 및 α=0.01에서의 경계점을 넘는 시점엔 부패취 발생 검지시간을 구하였다. 부패취 발생 검지시간은 α=0.05의 경우 25℃에서 30.92 ± 3.47시간, 5℃에서 169.80 ± 11.27시간, α=0.01의 경우는 25℃에서 34.80 ± 4.01시간, 5℃에서 176.41 ± 9.89시간으로 산출되었다. 부패취가 발생되었다고 검지한 저장 시간의 *Pseudomonas*의 수는 저장 온도 및 저장이 증가하고, 부패하였다고 판단되는 6-7 log CFU/g에 근접한 수치였다. 이는 미생물의 최고기의 부패취 발생의 기여도는 있지만, 그 밖에 유통환경의 온도, 지방의 산패, 내인 요소 등의 요인도 부패취 발생에 기여한다는 것을 시사한다.

### Introduction

**R-index**

R-index는 Items (signal, noise) 사이의 식별가능성을 나타내므로 쉽게 이해 할 수 있음 (O'Mahony 1986).

자이 구별에 대한 확신 정도는 4가지 반응 카테고리(가 주어 지며) 가열 정도에 따른 양미변화 검지 포함하여 다양한 목적으로 증분할 (O'Mahony 1991).

최고기의 저장 중 부패취에 대한 평가가능성은 R-index로 판단이 가능하며, 발생시점을 검지 하고 *Pseudomonas*의 증식과 비교분석 할.

**폐닐선정**

폐닐 (9 ml, 8 female)

Signal reference (37℃, 3day Beef)

Noise reference (fresh Beef) 설정

폐닐온련 실험 검사, 및-이온 검사

폐닐 선별 (reference 시료 구별가능)

***Pseudomonas* 측정**

시료 + bufferfield's phosphate buffer

Media + 20 ml CFU supplement

Inoculation & 30℃, 48h 연균배양

Enumerate (CFU/g)

발표지 E-mail Address: phj8263@mate.com

### R-index

시료간의 차이에 대한 확신 정도를 4가지 카테고리로 평가  
 → 수치로 환산하여 나타냄

Signal sure (S)	Signal unsure (S?)	Noise unsure (N?)	Noise sure (N)
-----------------	--------------------	-------------------	----------------

\* < 반응카테고리 >

S	S	S?	S?	N?	N?	N	N
5	4	3	2	1	0	0	0
5	4	3	2	1	0	0	0

( 반응평가 )

↓

\* < 중요항목 >

R-index는: 저장된 폐닐에 대한 반응률 계산에 공인된 0.5로써의 결과로 나타냄 (1986)

R-index 효과평가

- 결과에 대한 통계적 유의성인 *t* 및 O'Mahony 예 보고된 table을 사용하여 컴퓨팅 (2 table and P < 0.05)
- R-index는 chance value(50%) 보다 높은 경우 의미가 있음.
- Table의 평가 값(critical value)은 다음 식을 근거.

(1)  $Z = \frac{R - 0.5}{\sqrt{0.25}}$       (2)  $Z = \frac{R - 0.5}{\sqrt{0.25}}$

(3)  $F(R) = \frac{1}{\alpha} [R - P(R) - (R - 0.5) + (R - 0.5) - F]$

Table 2. Means of spoilage odor development time at R-index values of threshold at α=0.05 and 0.01

Significance level	Spoilage odor development time (h)	
	25℃	5℃
α=0.05	30.92±3.47*	169.80±11.27*
α=0.01	34.80±4.01*	176.41.08±9.89*

a-b Means: SE with different superscripts in the same rows are significantly different (p<0.05, n=15)

Table 3. Growth of *Pseudomonas* spp. in 25℃ and 5℃ during storage (log CFU/g)

Time(h)	<i>Pseudomonas</i> spp.	
	5℃	25℃
0	2.72	2.18
12	NM	4.26±2.05
18	NM	5.21±2.19
24	2.97±1.06	5.86±2.46
36	NM	5.94±1.06
48	3.44±2.04	6.92±4.26
60	NM	7.14±1.56
72	3.88	8.23±3.23
84	NM	9.04±1.33
96	5.43±2.83	
120	6.07	
144	6.8±1.77	
168	7.7±1.48	

### Conclusions

- R-index 관능법을 사용하여 최고기 저장 중 발생하는 부패취의 발생 시점에 대한 미묘한 조건을 분석.
- 부패취가 검지된 시점에서 *Pseudomonas*의 수는 25℃ 저장의 경우 5 log CFU/g으로 부패취의 발생 시점이 약간 빨랐으며, 5℃ 저장의 경우 부패수준은 6-7 log CFU/g에 근접한 수치를 보여 부패시점과 유사한 시점에서 부패취가 검지 되었음을 확인.
- 검지 및 검증된 부패취 발생시점은 육류 가공현장 및 판매분야에 유용한 활용가능.

### Reference

- 1) ARR JR and MICHAEL O'MAHONY. 2007. UPDATED AND EXTENDED TABLE FOR TESTING THE SIGNIFICANCE OF THE R-INDEX. J Sensory Stud 22:6, 713-720
- 2) K. H. Robinson, B. P. Klein and S. -Y. Lee. 2004. LINKING THE R-INDEX MEASURE FOR THRESHOLD TESTING IN MODEL COFFEINE SOLUTIONS. J Food Sci 86:1-4.
- 3) Alvarez Argente, Oscar Perez-Voz, and Aurelio Lopez-Malo. 2005. Sensory Detection of Cooked Flavor Development during Pasteurization of a Dairy Beverage Using R-Index. J Food Sci 70:2, S148-S152.
- 4) Argente A, Lopez-Malo A. 1995. Kinetics of first change on flavor, cooked flavor development and dechlorination inactivation on empano and omelets nectars and curries. Rev Esp Cienc Tecnol Aliment 20:1362-1368.
- 5) B. I. O'Mahony M. 1985. Table for testing the significance of the R-index. Journal of Sensory Studies 10:341-7.
- 6) Hayakawa K, Timbers GE, Sizer E. 1977. Influence of heat treatment on the quality of vegetables: organoleptic quality. J Food Sci 42:1258-8.
- 7) Ishii R, Via A, O'Mahony M. 1982. Sensory difference testing: ranking R-indices are greater than rating R-indices. J Sensory Stud 7:57-61.
- 8) Larmond E. 1982. Laboratory methods for sensory evaluation of food. Canada Dept of Agriculture Publication 1837. Ottawa, Canada.
- 9) O'Mahony M. 1981. Descriptive analysis and concept alignment. In: Lawless HT, Klein RP, editors. Sensory science theory and applications in foods. New York: Marcel Dekker. p 223-76.
- 10) O'Mahony M. 1982. Understanding discrimination tests: a user-friendly treatment of response bias, ratio and ranking R-index tests and their relationship to signal detection theory. J Sensory Stud 7:1-47.
- 11) Rousselle E, Meyer A, O'Mahony M. 1996. Power and sensitivity of the same-different test: comparison with triangle and duo-trio methods. J Sensory Stud 13:149-73.
- 12) O'Mahony M. 1978. Short-cut signal detection measures for sensory analysis. J Food Sci 44:363-3.

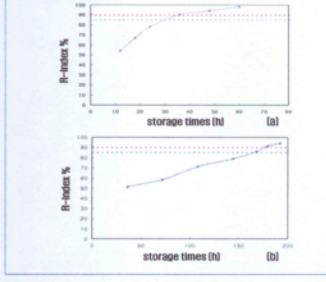
### Result

Table 1. Means of R-index for the storage times 25℃ and 5℃

Temperature	Time	Time (h) vs. R-index (%)					
		12	18	24	36	48	60
25℃	R-index	54.33	67.30	78.23	98.67	94.66	98.28
	±	3.16	4.82*	2.42*	2.18*	1.89*	1.50*
	±	±	±	±	±	±	±
5℃	R-index	50.60	58.09	71.20	76.67	82.90	93.32
	±	±	±	±	±	±	±
	±	2.19	3.28	2.28*	4.14*	1.41	1.67*

\*\* Means: SE with different superscripts in the same rows are significantly different (p<0.05, n=15)

Fig. 1. One panelist's R-index measure for storage times at 25℃(a), 5℃(b) and representing critical value at 0.05, 0.01 level of significance





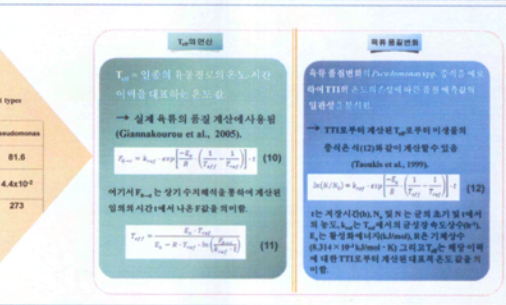
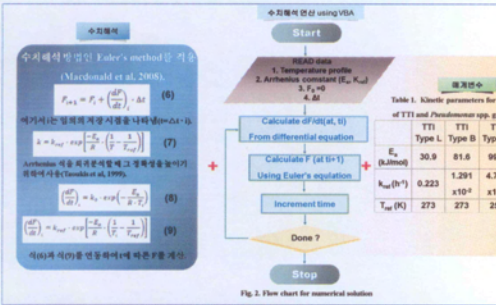
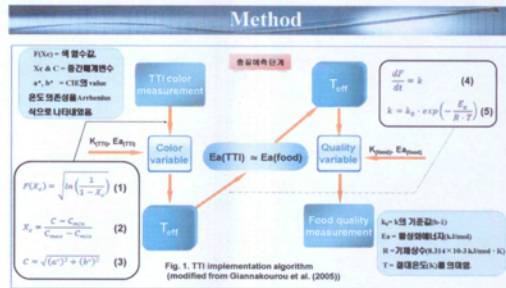
# 육류의 품질과 Time Temperature Integrator(TTI) 온도의존성에 대한 수학적 Simulation

박한조\*, 심수동, 민상기†, 이승주

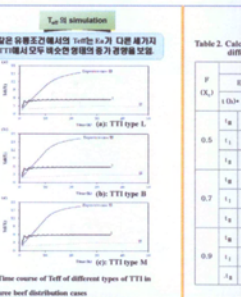
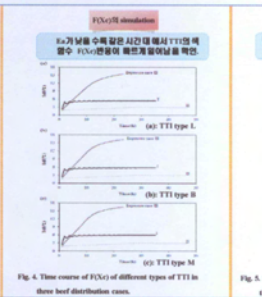
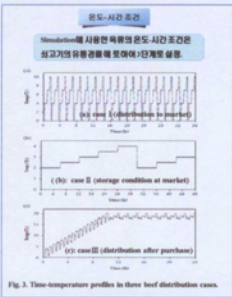
동국대학교 식품공학과, †건국대학교 축산식품생물공학전공

### Introduction

TTI는 저장 및 운반 중 식품이 경험한 시간-온도 이력에 의한 색의 변화를 통하여 동반된 식품의 품질을 예측하는데 사용되며, 간단함과 비용요소를 제공하는 장점이 있다. 육류의 품질에 대해 가장 적합한 TTI의 조건을 분석하기 위하여, 온도-시간 이력에 따른 TTI의 색 변화와 *Pseudomonas* spp.의 증식도를 수학적으로 simulation 하였다. 일련의 kinetics 및 온도의존성 관련 변수식의 연산에는 수치해석 기법인 Euler's method를 적용하였으며, MS Excel 기반 컴퓨터 프로그램을 작성하여 계산하였다. 쇠고기의 저장 유통에 대한 몇 가지 온도-시간 경로에 대하여, 저장 시간에 따른 TTI 색 및  $T_{eff}$ 에 대한 온도-시간 이력에 대한 일종의 대표적 온도 값의 변화를 simulation 하였다. 온도의존성-합성열에너지가 서로 다른 TTI에 대하여 simulation 한 결과, 먼저 *Pseudomonas* 증식의 합성열에너지와 같은 TTI의 경우 같은 색에 대하여 온도-시간 이력에 상관없이 항상 같은 증식도를 나타냈다. 반면에 합성열에너지가 서로 다른 경우 TTI가 같은 색에 대하여 온도-시간 이력에 따라 서로 다른 증식도를 나타냈다. 결론적으로 육류의 특정 품질에 대한 적합한 TTI는 서로 온도의존성이 일치할수록 가장 정확한 예측 값을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.



## Result



### 육류 품질 관련 증식률의 simulation

Table 2. Calculation of TTI and the growth (ln(N/N0)) of *Pseudomonas* spp. For different types of TTI (types L, B, M)

P (°C)	Type L			Type B			Type M		
	$k_{ref}$ (1/h)	$T_{ref}$ (K)	ln(N/N0)	$k_{ref}$ (1/h)	$T_{ref}$ (K)	ln(N/N0)	$k_{ref}$ (1/h)	$T_{ref}$ (K)	ln(N/N0)
0.5	10	283.68	1.7041	1.84	277.02	0.1305	1.5	282.32	1.1077
	17	278.40	1.7041	1.92	276.15	0.1272	1.3	278.40	1.2220
	26	276.06	1.7041	1.95	275.83	0.1241	1.2	275.32	1.3443
	11	285.68	2.3807	1.92	276.40	0.1272	1.9	283.55	1.5084
0.7	10	278.70	2.3807	1.51	277.56	0.1905	1.75	278.15	1.7001
	18	275.73	2.3807	1.75	275.68	0.1716	1.9	275.90	1.8618
	12	287.05	3.0674	1.11	278.33	0.1241	1.0	284.53	1.8891
0.9	10	279.30	3.0674	1.319	277.60	0.2652	1.2	278.87	2.2020
	18	276.19	3.0674	1.56	275.54	0.2182	1.8	275.78	2.4019

Fig. 3. Time-temperature profiles in three beef distribution cases.

Fig. 4. Time course of F(Xc) of different types of TTI in three beef distribution cases.

Fig. 5. Time course of TTI of different types of TTI in three beef distribution cases.

## Conclusion

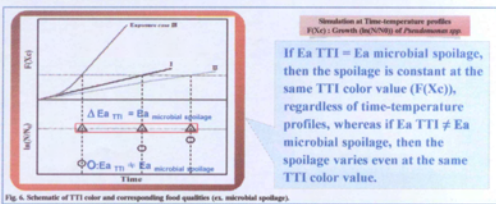


Fig. 6. Schematic of TTI color and corresponding food quality (i.e., microbial spoilage).

## Reference

- Bin, F. U., Tasouli, P. S., and Leboza, T. P. (1991) Predictive microbiology for monitoring spoilage of dairy products with time-temperature integrators. *J. Food Sci.*, 52, 1209-1215.
- Bobelyn, E., Hertog, M., and Nicolai, L. M. (2006) Applicability of an enzymatic time temperature integrator as a quality indicator for mushrooms in the distribution chain. *Postharvest Biol. Tec.*, 42, 104-114.
- Claeys, W.L., Vanlooy, A. M., and Hendrickx, M. E. (2002) Intrinsic time temperature integrators for heat treatment of milk. *Trends Food Sci. Tech.*, 13, 293-311.
- Ennenstiel, P. and Vrhovec, O. S. (2009) Bread baking as a moving boundary problem. Part 2: Model validation and numerical simulation. *J. Food Eng.*, 91, 434-442.
- Geankoplis, C. J. (1983) Transport processes and unit operations, Second Edition. *Aflm and Bacon, Inc.*, London, pp. 29-33.
- Giannakourou, M.C. and Taoukis, P.S. (2002) Systematic application of time temperature integrators as tools for control of frozen vegetable quality. *J. Food Sci.*, 97, 2221-2228.
- Giannakourou, M. C., Koutoumou, K., Nychas, G. J. E., and Taoukis, P.S. (2005) Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the chill chain. *Int. J. Food Microbiol.*, 112, 323-336.
- James, M. L., Smith, G. M., and Wolford, J. C. (1977) Applied numerical methods for digital computation with FORTRAN and CSMP, Second Edition. *Harper & Row, Publishers, Inc.*, London, pp. 364-376.

P-179

### Comparative Evaluation of Real-time PCR for Detection *Clostridium perfringens* in Meat and Vegetable

Jung-Whan Chon\*, Jae-Hoon Lee, Ji-Yeon Hyeon, Jung-A Han<sup>1</sup>, In-Gyun Hwang<sup>1</sup>,  
Hyo-Sun Kwak<sup>1</sup>, and Kun-Ho Seo

College of Veterinary Medicine, Department of Public Health, Konkuk University, Hwayang-dong, Gwangjin-gu,  
Seoul 143-701, Korea.

<sup>1</sup>Korea Food and Drug Administration, Seoul 122-704, Korea

*Clostridium perfringens* is an anaerobic bacterium responsible for human food poisoning. Rapid and effective methods have been developed because the culture method requires up to 5-7 days. Real-time PCR can be used as a rapid and sensitive detection tool. The purpose of this study was to evaluate real-time PCR in respect of its efficiency and sensitivity by comparing culture method. Five hundred of sample was artificially contaminated with various level of *C. perfringens* then divided into 20 samples. Samples were incubated in Cooked meat medium (CMM) at 37°C for 18-24h and then streaked onto Tryptose sulfite cycloserine (TSC) agar. These plates were incubated under anaerobic conditions at 37°C for 18-24h. The colonies were tested by API 20A strip for biochemical confirmation. In parallel, real-time PCR was performed targeting *cpa* gene after enrichment in CMM. In nine trials, real-time PCR (66/180) detected an equivalent positives to culture method (66/180). There was no significant statistical difference between two methods ( $p=1.0000$ ). Real-time PCR is efficient method because of its rapid, laboring saving and sensitive detection. It can be alternative to conventional culture method for detection of *C. perfringens* in various food samples

P-180

### Studies on Correlation between TTI Value, Microbial Growth and VBN in Grounded Beef

Ji-Yeon Chun\*, Suvimol Surassmo, Piyawan Bejrapha, Sung-Kyu Yu, Ji-Min Kim,  
Ji-Sook Kim, Mi-Jung Choi, Ku-Young Chung<sup>2</sup>, Seung-Ju Lee<sup>1</sup>, and Sang-Gi Min  
Laboratory of Food Engineering, Department of Food Science and Biotechnology of Animal Resources, Konkuk

University, Seoul 143-701, Korea

<sup>1</sup>Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

<sup>2</sup>Division of Animal Science and Biotechnology, College of Life Science and Natural Resource, Sangji University,  
Wonjusi 220-702, Korea

Preservative packaging of meat and meat products should maintain acceptable appearance, odor and flavor and should delay the onset of microbial spoilage for safe products. Fresh red meats are placed on trays and over-wrapped and is sometimes attached to the meat products packaging to determine temperature during shipment or storage. In this study, 500 g of grounded beef was kept at 20°C for steady-state (TB) and kept at dynamic temperature increased 5°C every 3 h from 5°C to 30°C (DB). Meat was taken for microbial and VBN experiments every 4 h. Color parameters of TTI attached to beef, total number of microorganism, and VBN were measured at certain time until being over 17 mg% of VBN that is informed first step of spoilage. For the results, TB of VBN increased dramatically after 8 h. TB and DB were to be over 17 mg% after 28 h. After 24 h, redness of TB increased up to 23 simultaneously and VBN was 16.28 mg%. In DB case, redness increased up to 22 after 28 h and VBN was 17.76 mg%. Yellowness and lightness were fluctuated and irregular. In microbial study, total microbial count of TB was more than model beef and increased quickly. After 28 h, microorganism of TB reached the death phase but DB increased continuously. When TB and DB had over 17 mg% of VBN, total count microbial was 5.69 logCFU/ml and 5.98 logCFU/ml. It could know that grounded beef kept at 20°C should be cook or heated before 24 h by redness of TTI.



P-181

## Changes in TTI-Value of Model Beef depending on Time-Temperature and Dimension

Ji-Yeon Chun\*, Yeon-Hee Jung, Mi-Jung Choi, Ku-Young Chung<sup>2</sup>,  
Seung-Ju Lee<sup>1</sup>, and Sang-Gi Min

Laboratory of Food Engineering, Department of Food Science and Biotechnology of Animal Resources, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

<sup>1</sup>Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

<sup>2</sup>Division of Animal Science and Biotechnology, College of Life Science and Natural Resource, Sangji University, Wonju 220-702, Korea

Time-Temperature Indicator (TTI) is sometimes attached to the meat products packaging to detect temperature change during shipment or storage. And it shows that the food has safe temperature or not by color of TTI. In this study, the color parameters (lightness, redness and yellowness) of TTI attached to 125 g, 500 g, and 1000 g (small, medium, and big size) of model beef stored at 5, 10, 20, 25, 30, and 40 °C, respectively, were determined. During storage, color of TTI was changed from green to red. When TTI color showed red, redness was measured to 23 as critical value. Yellowness and lightness were changed in fluctuated and irregular form. For the color parameters measurement, redness increased rapidly at high temperature and small size of model beef up to 23. 125 g of model beef stored at 40 °C was fastest in any other model beef and it took just 5 h to increase to 23 and 1000 g of model beef stored 5 °C took over 500 h. Moreover, the increasing rate of redness was calculated by Arrhenius equation. *k* value of high storage temperature and small amount model beef was highest among the all model beef. From this results, we postulate that the food size can be considered as an important parameter for its application in food cold chain system.

P-182

## Encapsulation of Lactic Acid in Starch Matrix via Extrusion for Emulsified Sausages

Mi-Jung Choi\* and Sang-Gi Min

Department of Food Science and Biotechnology of Animal Resources, Konkuk University, 143-701 Seoul, Korea

This study is carried out to investigate the encapsulation of lactic acid in starch matrix for emulsified sausages. For the encapsulation of lactic acid in starch, the extrusion method was applied by different pressure, such as  $P_1=33.5 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ ,  $P_2=16.8 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ ,  $P_3=8.4 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ ,  $P_4=4.2 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ . Here, the monoglyceride was added as an emulsifier to enhance the stability of emulsion for the emulsified sausages. The particle sizes, morphology of encapsulated starch, and release rate of lactic acid were determined by using Mastersizer®, SEM and electrical conductivity. The high level of pressure induce decreased the particle size during extrusion procedure. In conclusion, the high pressure during extrusion process could be smaller size of lactic acid- encapsulated-starch resulting in the slow release rate of lactic acid from starch granules which can be applicable for emulsified sausage as meat product.

# 2009 학술대회 및 정기총회

2009 | Annual Meeting of Korean Society of Food Science and Technology

## GO-global Food Safety 2009

The 7<sup>th</sup> International Phytochemicals Symposium  
The Benefit of Nature and Phytochemical Science: What is Consumer's Choice?

Daejeon Convention Center, Daejeon, Korea 2009. 5. 27 (Wed) ~ 29 (Fri)



[www.kosfost.or.kr](http://www.kosfost.or.kr)



**P08-005**

**빙점강화제 첨가 다진 고추주의 품질특성**

성정민\*, 임경호, 정승원, 권기현, 정건용 한국식품연구원

다진 고추의 저장성을 연장하기 위해 빙점 강화를 첨가하여 저장온도 및 기간에 따른 품질 특성을 살펴본다. 사용한 빙점강화제는 NaCl, glucose, ascorbic acid 및 pectin 등 4종을 선형하여 적용하였으며 첨가량을 달리하여 빙점을 측정해 본 결과 NaCl 1% 증가 시 약 1°C씩 감소되어 빙점강화제 중 NaCl이 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 빙점 측정 결과에 따라 다른 빙점 강화제 첨가와 관계없이 NaCl을 3% 첨가한 처리구는 -3°C에 5%, 10% 첨가한 처리구는 -5°C와 -10°C에 저장하면서 품질 특성을 비교하였다. 다진 고추의 초기 fructose와 glucose 함량은 16.79%, 12.46%였으며 저장 6개월째 처리구들의 감소율은 22-37% 수준으로 무처리구의 감소를 57-64%에 비해 1/2 이하 수준으로 크게 나타났다. 초기 vitamin C 함량은 8.34 mg/g으로 저장 2개월째 무처리구와 NaCl 3% 처리구의 경우 90% 이상 감소한 반면에 NaCl 10%+glucose 5%+ascorbic acid 0.5%+pectin 1% 처리구의 경우 6개월째 51% 감소 수준을 보여 저장 온도가 낮을수록 NaCl 첨가가 높을수록 저장효과가 높음을 알 수 있었다. 관능평가 결과, 전체적인 기호도 또한 저장 2개월 이후부터 무첨가구에 비해 처리구의 기호도가 높았다. NaCl 10%+glucose 5%+ascorbic acid 0.5%+pectin 1% 처리구를 가장 선호하는 것으로 나타났다.

**P08-006**

**반건조 고추를 이용한 고추장의 품질특성**

성정민\*, 복지영, 박기재, 김병호, 정건용 한국식품연구원

반건조 고추의 활용도를 높이기 위해 고추장을 제조하여 품질 특성을 알아 보았다. 대조구로 건조된 고춧가루로 고추장(RPP-1)을 제조하여 비교 실험 하였다. pH를 측정 결과 초기는 4.94-4.98 수준이며 저장 12주까지 시료들 사이에 유의적인 차이를 보이지 않았다. 모든 시료의 환원당은 초기 함량이 10.11-11.21%였으며 저장 4주째 20% 수준으로 최고에 달하였으며 그 이후 다시 감소하는 경향을 보였다. 반건조 고춧가루로 제조한 고추장(RPP-2)의 이미노데 질소 함량은 초기 110.68 mg% 수준에서 저장 2주째 310.36 mg% 수준으로 증가하였으며 RPP-1과 비슷한 경향을 보여 고추장 제조에 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 나타났다. RPP-2의 초기 fructose, glucose와 maltose 함량은 4.68, 6.74와 5.38% 수준으로 저장기간별 fructose 함량은 초기에 비해 30%이상 감소하는 경향을 보인 반면 glucose 함량은 증가하는 경향을 보였다. 색도는 저장 12주 동안 L, a, b값 모두 감소하였고 ΔE값은 점점 증가하여 저장 4주째 RPP-2는 4.5 수준으로 RPP-1의 5.3 수준으로 차이를 보였으며 저장 12주까지 비슷한 경향을 보여 RPP-2에 색변화가 적은 것으로 나타났다. 색의 기호도는 초기에는 비슷하였으나 저장 6주째 RPP-2의 선호도가 높게 나타나 색도에서의 ΔE값의 변화가 적을수록 색의 기호도가 높았다. 전반적인 기호도 또한 저장 8주 이후 RPP-2의 선호도가 높았다.

**P08-007**

**절소가스 주입 폴리에틸렌수지 포장재를 이용한 한과 가공기술 개발**

최선영\* 동신대학교 친환경농식품산업화센터, 기승국(주)승진, 최정석 동신대학교 친환경농식품산업화센터

유당처리 한과의 저장 중 산패와 경화 문제를 개선하여 제품의 품질저하를 지연시키기 위하여 한과를 절소주입 폴리에틸렌수지 포장하여 주기별 산가와 강도를 조사하였다. 현미, 흑미, 보리 한과 일정량을 일반포장(비닐포장)과 절소주입 폴리에틸렌수지 포장 30일 후 주기별로(총 4주) 산가와 강도를 측정하였다. 일반포장 한과의 강도는 보리 한과가 5.322 g(Max strength)으로 가장 높았으며 현미, 흑미 각각 4.888 g, 3.950 g 순으로 나타났다. 보관일수에 따라 보리는 강도가 급속도로 떨어져 녹빠해지고 영키는 등 품질저하가 가장 심했고 현미와 흑미는 큰 변화가 없었다. 반면 절소주입 폴리에틸렌수지 포장 후 시간경과에 따라 보리의 강도는 일정하여 일반포장과 차이를 보였다. 강도는 보리가 6544 g으로 가장 강했으며 현미와 흑미는 4890 g, 4940 g으로 유사하였다. 일반포장 한과의 산가는 흑미 한과가 1.05로 가장 높았고 보리한과가 0.69로 가장 낮았으며 시간 경과 후에도 세 종류의 한과의 산가는 거의 비슷하였다. 절소주입 폴리에틸렌수지 포장 후 세 종류의 한과의 산가는 일반포장과 값이 거의 비슷하였고 시간경과에 따라 산가의 변화는 유의적 차이를 보이지 않았다. 이에 따라 절소주입 폴리에틸렌수지 포장 한과의 산패와 경화를 지연해주는 것을 확인할 수 있었고, 제품의 품질저하를 보완해 유당처리된 전통한과의 유통기간을 연장시킬 수 있을 것으로 생각된다.

**P08-008**

**저장 조건이 녹차 음료의 품질에 미치는 영향**

임상옥\*, 이정민, 이승철 경남대학교 식품생명학과, 조성원, 최성길, 허호진 경상대학교 응용생명과학부·농업생명과학연구원

녹차 잎 1.5 g에 증류수 100 mL을 가하여 75°C에서 5분 동안 추출하여 녹차를 제조한 후, 빛 차단 여부, 질소 충전 여부, 비타민 C 첨가 유무 등의 저장조건을 달리하며 4°C에서 1개월간 저장하였다. 1개월 저장한 후, A녹차(빛 무차단, 질소 무충전, 비타민 C 무첨가), B녹차(빛 차단, 질소 충전, 비타민 C 첨가), C녹차(빛 차단, 질소 충전, 비타민 C 무첨가)의 유용 성분을 분석하였다. 총페놀함량의 경우 저장 초기에 비하여 저장 1개월 후에 A녹차는 71.5%, B녹차는 73.9%, C녹차는 75.1%이었다. DPPH 라디칼 소거능은 저장 초기에 비하여 저장 1개월 후에 A녹차는 87.9%, B녹차는 92.9%, C녹차는 88.4%이었다. 녹차의 유용 카테킨인 epigallocatechin gallate (EGCG)는 저장 1개월 후에 A녹차는 130.6%, B녹차는 136.5%, C녹차는 43.0%이었다. 이상의 결과로 녹차의 저장 조건이 액상녹차의 성분에 영향을 미치며, 질소 충전이 매우 유용함을 확인하였다.

**P08-009**

**쇠고기 저장 중 이취발생에 대한 indicator 품질인자의 탐색**

변교은\*, 안수림, 심수동, 이종윤, 이승주, 홍광원 동국대학교 식품공학과, 민상기 건국대학교 축산식품생명공학전공

쇠고기의 품질 평가는 다양한 방법들이 있지만 판매 현장에서 소비자의 구매의사를 결정짓는 것은 관능적 평가에 의한 것이 대부분이다. 본 연구에서는 특수관능기법을 도입하여 이취를 검지하고, 품질인자와의 연관성을 분석하여 체계적인 품질인자를 알아보고자 하였다. 관능평가는 패널의 신뢰도 반영과 반복 수 측면에서 정확도가 높은 R-index 를 사용하였고, 이화학적 분석은 VBN, pH, 육색 측정, 생물학적 분석은 *Pseudomonas* Lactic acid bacteria 의 측정, 물리적 분석은 Warner-Bratzler shear force를 사용하였다. 측정값들의 분석은 온도의존성을 나타내는 Arrhenius 식을 이용하여 R<sup>2</sup> 값의 비교하였다. 그 결과 VBN, pH, *Pseudomonas* Lactic acid bacteria, Warner-Bratzler shear force는 온도에 따라 변화속도차이는 있었으나 증가하였고, 육색의 L\*, a\*, b\* 값은 감소하였다. 또한 온도의존성 분석결과 이취발생과 가장 유사하게 변화하는 품질인자를 확인 할 수 있었다.

**P08-010**

**세척방법 및 처리수에 따른 수삼의 표면 미생물 제어 효과**

이미리\*, 김은경, 홍석인, 최경희, 정문철, 김동만 한국식품연구원

세척한 포장 수삼을 유통시키기 위한 연구로 수삼의 부위별 미생물 분포, 세척방법에 따른 미생물제어 효과와 세척도, 세척 후 처리수에 따른 미생물 제어 효과를 조사하였다. 수삼 표면 전체의 평균수는 5.65-6.63 log CFU/ea 범위였고 부위별로는 뇌두, 저근, 주근 순이었다. 곰팡이는 뇌두 부위가 가장 많았고, 다음으로는 저근, 주근 순이었다. 수삼의 표면을 살수 처리, 고압분사처리, 침지 후 솔질 처리하여 표면 평균수를 비교하였지만 처리 전 6.32 log CFU/ea에서 처리방법에 따라 4.89-5.80 log CFU/ea로 감소되었으며, 곰팡이는 세척 전 4.48 log CFU/ea에서 2.95-3.18 log CFU/ea로 감소하였다. 물 이외의 세척수의 종류에 따른 미생물 제어 효과를 조사하였던 바 세척처리 전 5.69 log CFU/ea이었던 평균수는 물 세척 처리 후 4.82 log CFU/ea로 감소하였으며 차아염소산나트륨용액, 오존수 및 과산화수소용액 처리구는 이와 유사한 결과를 보였다. 열수, 에탄올 및 전해산화수 처리구는 물 세척처리구에 비해 다소 낮은 값을 보였으나 그 차이는 유의적이지 않았다. 곰팡이는 세척처리 전 4.29 log CFU/ea이었던 물 세척처리 후 3.36 log CFU/ea로 감소되었으며 이후 처리수의 종류에 따라 2.85-3.22 log CFU/ea로 감소되었으며 이중 전해산화수 처리구는 다른 처리구에 비해 다소 낮은 값을 보였지만 그 차이는 유의적이지 않았다(p>0.05).



P10-046

Study on Mode of Action of Caprylic Acid on *Enterobacter sakazakii* Using Fluorescence Techniques

Hye In Jang\*, Min Suk Rhee Division of Food Bioscience & Technology, College of Life Sciences and Biotechnology, Korea University

Caprylic acid is known as a natural antimicrobial agent, which attributed to prevent infections and interfere with expression of virulence factors. The underlying mode of action of caprylic acid against *E. sakazakii* is not yet fully understood. To determine the bactericidal action of caprylic acid, membrane integrity was examined by fluorescent staining followed by flow cytometry and confocal microscopy. Samples were treated by 10 mM of caprylic acid at 50°C (10, 20, 30, and 60 min), and then immediately counter-stained with SYTO9/Propidium Iodide (PI). The two-dimensional density plots showed the shift of bacterial cluster from viable cells (R0) to membrane disrupted cells (R1). The ratio derived from PI fluorescence (from 41.9% to 71.3%) in histogram plots allowed clear discrimination for cellular membrane damages of *E. sakazakii* cells. In addition, the change of cellular structure was demonstrated by confocal images with a higher degree of PI stained cells fluoresced red. These results for the first time showed the distinctive physiological changes in cell membrane of *E. sakazakii* cells treated by free fatty acids including caprylic acid using the fluorescent techniques.

P10-047

Caprylic acid를 이용한 주요 식중독세균의 감수성 비교

은정연\*, 최문경, 장해인, 이인식 고려대학교 식품공학과

본 연구는 주요 식중독균에 천연 항미생물제인 caprylic acid를 처리하여 gram negative (*Escherichia coli* O157:H7, *Enterobacter sakazakii*, *Salmonella typhimurium*)와 gram positive (*Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*)균의 살균 효과를 비교하고자 하였다. 각각의 균원탁액에 caprylic acid 5, 7 mM를 37°C에서, 5, 30, 60, 180, 300분 처리한 후 저장과 효과를 확인하였다. 5 mM의 caprylic acid 처리 결과, gram negative 균은 0.8-2.2 log CFU/mL 감소를 보였고, gram positive 균은 2.8-6.9 log CFU/mL 수준으로 나타나 gram negative 균에 비해 높은 저장과 효과를 보였다. 7 mM로 처리한 조건에서도 전반적으로 같은 경향을 보여 gram positive 균이 gram negative 균에 비해 caprylic acid에 대해 높은 감수성을 나타냈다. gram negative 중에서 *E. sakazakii*는 높은 살균 효과를 나타냈고, gram positive인 *B. cereus*는 7 mM 처리 시 3.4 log CFU/mL 감소 *L. monocytogenes*와 *S. aureus*(7.0 log CFU/mL 감소)에 비해 그 저장과 효과가 미미한 경향이 나타났는데, 이는 *B. cereus*의 포자 형성에 의한 것으로 추정된다. 본 연구의 결과는 앞으로 식품 산업에서 주요 식중독균의 저장화에 응용할 수 있는 기초 연구자료로 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

P10-048

모델식품을 이용한 미생물 오염에 fault tree analysis(FTA)기법의 도입

박한조\*, 이종용, 이승주 동국대학교 식품공학과

FTA(fault tree analysis)란 system에 오류를 유발시키는 영향력 있는 여러 가지 요인들을 연역적 방법으로 추론하고 관계를 Boolean logic gate를 이용, 도해적으로 표현하여 분석하는 위해분석 기법으로 이미 HACCP의 보조 수단으로 적용된 바 있다. 이에 본 연구는 FTA기법을 식품위생관리에 도입하고자 오류확률을 미생물 위해의 관점에서 본 새로운 방법을 제시하였다. 나물무침을 모델로 하는 모델식품에 FTA를 적용하였다. 무치기에 따른 미생물 위해가 발생할 경우를 top event, 그리고 재료의 오염, 용기의 오염, 작업자 손의 오염을 각각 basic events로 정하여 fault tree를 완성하였다. FTA의 정성적 분석으로 minimal cut sets, structural importance, common cause vulnerability를 결정하였고, 정량적 분석으로 top event의 오류확률을 simulation하며, cut set importance, item importance, sensitivity를 결정하였다. Basic events의 오염에 대한 발생확률은 미생물 검사 data의 정규분포 중 기준치 이상에 해당하는 확률 값으로 간주 하였다. top events의 오류확률의 계산에 사용한 결과, 최종 연산값과 실험값이 매우 일치함을 보여 본 방법의 유효성을 입증하였다.

P10-049

양과 첨가가 가열한 햄버거 패티의 heterocyclic aromatic amines 형성상과 돌연변이원성에 미치는 영향

김동희\*, 이재환, 신한승 동국대학교 식품공학과 및 Lotus기능성식품소재 연구소

양과를 첨가하여 가열 조리한 햄버거 패티의 HCAs형성과 돌연변이원성에 미치는 영향을 알아보았다. 가열조리 전 햄버거 패티에 양과(2.0, 5.0, 10.0% w/w)를 첨가한 후 190°C(프라이팬 표면온도)에서 조리한 경우 MeIQx형성이 23.3-58.0% 억제되었고 PhIP는 38.9-63.0% 억제되었다. 반면 표면온도를 225°C로 증가시켜 HCAs 형성억제효과를 측정할 결과 MeIQx는 31.8-44.6%, DiMeIQx는 24.1-39.1%, PhIP는 50.3-70.5%의 억제효과를 보였다. 또한 양과 첨가에 따른 항돌연변이 활성을 측정할 결과 190°C에서는 43.8-51.2%, 225°C에서는 34.9-48.3%의 수준이었으며 양과첨가량이 증가할수록 높은 항돌연변이 활성을 보였다. 이러한 결과는 양과에 함유되어 있는 sugar(glucose, fructose, lactose), flavonoid계(quercetin 및 그 배당체), thiosulfinate compounds(DADS, DATS, DPDS, DPTS)등에 의해 Maillard reaction이 억제되었기 때문이며 결과적으로 양과가 HCAs형성을 억제하고 돌연변이원성을 감소시키는 데 효과적임을 알 수 있었다.

P10-050

미국, 일본, 우리나라의 최근 식중독 발생 분석

조서희\*, 백승남, 이지영, 이우식, 하지형, 나병진, 김보연, 이창규, 하상도 중앙대학교 식품공학과

세계보건기구(WHO)에서는 현재 전세계적으로 가장 많이 발생하는 인간 건강상의 위해 요인은 식중독을 포함한 오염된 식품으로 인한 질병이라고 발표하였다. 이에 본 연구는 미국, 일본 등 주요 선진국과 우리나라의 식중독 발생을 비교, 분석하였다. 미국에서 1990-2005년 사이에 발생한 식중독은 5,316건, 환자수는 157,830명이었고 주요 원인식품은 수산물, 농산물, 가공류, 쇠고기, 난류로 전체 건수의 60%, 환자수의 55%를 차지하였다. 주요 원인체는 *Salmonella* spp.(24%), *Clostridium* spp.(11%), *Staphylococcus* spp.(8%)였으며, 바이러스 식중독 중에서는 노로바이러스(88%)가 가장 많이 발생하였다. 2001-2007년 동안 일본의 경우 복합조리식품, 채소류 가공품이 주요 원인식품이었다. 주요 원인체는 노로바이러스와 *Salmonella*였다. 1995-2007년까지 우리나라의 식중독 발생을 분석해 보면, 주요 원인식품은 복합조리식품과 어패류 및 그 가공품이, 원인체는 노로바이러스가 가장 큰 부분을 차지하였다. 또한 2007년에 발생한 연명별 실시환자 통계를 살펴보면, 0-19세가 약 50%를 차지하였고, 전체 분리균주의 53.3%를 대장균이, 24.9%를 황색포도상구균이 차지하였다.

P10-051

상용 효소형 TTI 적용에 적합한 미생물 성장 model의 유용성 평가

심수동\*, 이승주 동국대학교 식품공학과

식품의 저장유통 중 품질을 나타내기 위해 사용되는 TTI로부터 예측한 미생물 오염도와 실제 미생물 오염도를 나타내는 여러 미생물의 성장 모델식으로 산출된 오염도와 비교하여 가장 차이가 작은 경우를 분석하였다. 상용 효소형 TTI는 VITSAB AB 사의 Type M2-3510, M4-10, M, S를 사용하였고, 미생물은 TVC, *Pseudomonas B. thermosphacta*, *S. putrefaciens*, *Enterobacteria*. LAB의 성장을 고려하였다. 식품의 각 온도 별 저장 실험 결과 TTI의 생 변수를 표현하는 식의  $T_{ref}$  값을 구하여 미생물의 온도 의존성을 나타내는 식인 arrhenius model, square root model, linear model, log shelf-life model 에 대입하여 미생물 성장 곡선에 필요한 factor를 구하였다. 미생물 성장 곡선은 Monod model, Gompertz function, Baranyi & Roberts model, new logistic model(NLM)을 kinetic 함수식으로 설정하였다. TTI의 온도의존성 식의  $E_a$ 와 미생물 kinetic parameter 중 온도의존성 factor의  $E_a$ 를 비교하여 온도의존성이 얼마나 비슷한지 그 성능을 비교 평가해 보았다. 그 결과 일반 미생물의 온도의존성을 유사하게 나타내는  $E_a$ 와 dynamic modeling에 따른 TTI 예측값이 미생물 성장 모델 예측값과 아주 비슷함을 알 수 있었다. 따라서 본 연구는 TTI로부터 예측한 미생물 오염도가 실제 식품의 미생물 오염수준을 측정할 수 있는 지표가 될 수 있다는 데 그 가치가 있다.

**Pseudomonas spp.의 신속검출을 위한 real-time PCR법**  
안수림\*, 이종용, 홍광원, 이승주 동국대학교 식품공학과 /

*Pseudomonas* spp.는 저온에서 육류를 부패시키는 주요 미생물 중의 하나이다. 육류에서 *Pseudomonas* spp.를 특이적으로 신속히 검출하기 위하여 *Pseudomonas*의 *capB* (cold-acclimation protein B) 유전자를 target으로 하는 primer set와 TaqMan probe를 이용하는 real-time PCR방법을 개발하였다. 6종의 *Pseudomonas* spp.와 21종의 non-target strains에 대한 실험 결과, real-time PCR 방법은 *Pseudomonas* spp.에 대해서만 특이적으로 양성 반응을 나타내었고, 육류부패의 주원인균인 *P. fragi*에 대한 검출한계는  $1.2 \times 10^9$  CFU/ml이었다. 쇠고기를 25°C에서 보관하면서 *Pseudomonas* spp.의 평균수 측정과 real-time PCR에 의한 직접 검출 실험을 진행한 결과, 쇠고기에서 *Pseudomonas*의 검출한계는 순수 배양한 경우보다 대략 10배 정도 감소하는 경향을 보였다. 본 연구에서 개발한 real-time PCR 방법은 식품 중의 *Pseudomonas* spp.를 신속히 검출하는데 이용이 가능할 것으로 보인다.

**Screening of AFB<sub>1</sub> in Medical Herbs by ELISA and HPLC**

Zhao Shifei\*, Kyeongyeol Kim, Minji Nam, Duck-Hwa Chung, Won-Bo Shim Gyeongang National University

Aflatoxin B<sub>1</sub> (AFB<sub>1</sub>) is produced by *Aspergillus* spp. which frequently contaminates feed and foodstuffs. The study aimed at rapid screening of AFB<sub>1</sub> in medical herbs by enzyme linked immunosorbent assay (ELISA) and confirmation by high performance liquid chromatography (HPLC). For methods validation, samples were spiked with AFB<sub>1</sub> (0.5, 1 and 5 ng/g) extracted with 60% and 80% MeOH, and purified through immunoaffinity column then analyzed by direct competitive ELISA and HPLC, respectively. 100 samples from 25 varieties of medical herbs were monitored for AFB<sub>1</sub> by DC-ELISA, and positive samples were confirmed by HPLC. Recoveries of AFB<sub>1</sub> by DC-ELISA and HPLC were 80.0-118.5% and 81.55-120.67%, respectively. Detection and quantification limits for DC-ELISA were 0.05 and 0.1, for HPLC were 0.4 and 1.0 ng/g, respectively. Fifteen samples were positive for AFB<sub>1</sub> by DC-ELISA. HPLC showed that, 8 of the 15 positive samples were contaminated with AFB<sub>1</sub> at 2.05-210.72 ng/g. The validated methods were successfully applied to the medical herbs samples with good recoveries, hence can be used in continuous monitoring of AFB<sub>1</sub> in medical herbs.

**일부 아동 및 청소년의 고온가열조리식품 섭취실태조사**

이준경\*, 윤기선 경희대학교 생활과학대학 식품영양학과

지질이 많은 식품의 고온가열조리는 강력한 발암물질인 아크롤레인과 같은 지질과산화물을 인체에 이항촉진시키는 것으로 알려져 있다. 본 연구는 학령기 아동과 청소년에 이르는 초등학생과 중학생을 대상으로 그들이 선호하는 튀김, 직화구이 및 간접구이 등의 고온가열조리식품에 대한 섭취실태를 조사하기 위하여 설문조사를 실시하고 분석하였다. 경기도 고양시 소재 초등학교 5학년생 265명과 서울시 소재 중학생 396명, 총 661명의 설문지를 분석에 사용하였다. 각 학년 간, 성별 간의 고온가열조리식품에 차이가 있는지를 SPSS 12.0 통계 분석 프로그램을 이용하여 카이제곱 검정을 하였다. 19종류의 고온가열조리식품을 대상으로 한 섭취빈도조사에서 가장 많이 섭취하는 음식은 풍치 및 생선직화구이>생선튀김>삼겹살간접구이>튀김류 순으로 한달에 3회 이상의 빈도로 섭취하였으며, 1회 섭취량은 삼겹살간접구이>돈까스>후라이드치킨의 순으로 100% 섭취하는 것으로 나타났다. 식품별 가장 좋아하는 조리법은 쇠고기, 돼지고기 및 생선에 대하여 간접구이 조리법을 선호하고, 닭고기에 대하여는 튀김 조리법을 선호하는 것으로 나타났다. 이번 고온가열조리식품 섭취실태조사는 아크롤레인 등 지질과산화물 섭취량 조사연구의 기초자료가 될 수 있으며, 학령기 아동 및 청소년의 고온가열식품 섭취실태를 자각하고 올바른 식생활에 대한 교육의 필요성을 시사한다.

**Antimicrobial Activity of Staphylococcal Strains against *Staphylococcus aureus* strains**

Eunjung Roh\*, Sunggi Heu, Gyu-Suk Jung, Se-Ri Kim, Samyu Jee, So-yeon Park, Jin Hyok Son, Eun Gwang Lim, Woonyung Hur, Doo-Ho Kim, Moo-Ki Hong Department of Crop Life Safety, NAAS, RDA

Antimicrobial polypeptides ribosomally synthesized by bacteria are generally referred to as bacteriocins. Bacteriocins offer the further prospect of application for the improvement of food preservation because they are generally recognized as "natural" compounds able to influence the safety and quality of foods. *S. aureus* is one of the most important foodborne pathogen found in greens and ready-to-eat products. We have screened the bacteriocin production of 398 staphylococcal strains isolated from human, animal, food and green vegetables. Fifty *S. aureus* strains from various sources were selected as indicators for spot-on-lawn test. In order to test the presence of bacteriocin production of 398 staphylococcal strains, 3 different sets of primer were used for PCR amplification. We were able to divided 398 Korean staphylococcal strains into several groups based on the antimicrobial activity against 50 indicator strains. Therefore, the bacteriocins produced by this strain may represent new antimicrobial peptides with potential applications in the prevention and treatment of food.

**In vitro Digestibility Assessment of CP4EPSPS in GM Soybean under Different Conditions of Simulated Gastric Fluid and Preheating**

Mi-Hee Choi\* Department of Food and Nutrition, Duksung Women's University, Soon-Mi Shim Department of Food Science and Engineering, Ewha Womans University, Gun-Hee Kim Department of Food and Nutrition, Duksung Women's University

Gastrointestinal digestibility of new proteins inserted in food is one of significant parameters for assessing safety of GM foods on the assumption that digestive stability is undesirable. We performed *in vitro* digestions of new protein (CP4 EPSPS) expressed in genetically modified (GM) soybean to evaluate the digestibility by three different ratios of gastric fluid and preheating. The ratios of GM soybean to simulated gastric fluid were 2:2, 2.5:1.5 and 1.5:2, respectively, preheating was conducted at 100°C for 5 min. Under conditions that gastric fluid were equal (2:2) or at relatively high rate to soybean (1.5:2), no CP4EPSPS (47.4 kDa) protein was detected after 15 sec of simulating gastric fluid incubation. But in the ratio of 2.5:1.5, CP4EPSPS was detected in 5 min and gradually decreased depending on the time. After preheating, no CP4EPSPS protein was detected after 15 sec under all the condition. From these results, we concluded that the digestibility of CP4EPSPS by simulated gastric fluid was increased by preheating. Also, we suggest that it will be important to take account of the ratio of gastric fluid to GM food at *in vitro* digestibility assessment model of GM food.

**Surface Plasmon Resonance Based Immunoassay for the Detection of Aflatoxin B<sub>1</sub> Using Gold-binding Polypeptide Fused Protein A**

Jung-Hyun Park\* Department of Food science and technology, College of natural science, Keimyung University, Sungho Ko Korea Food Research Institute (KFRI), Bundang-Gu, Seongnam, Gyeonggi-Do 463-746, Korea, In-Seon Lee Department of Food science and technology, College of natural science, Keimyung University

Bioassay is an emerging technology that makes high-throughput analysis possible for quantitative binding of low molecular weight compounds. Surface plasmon resonance (SPR) immunosensor can be direct and real-time monitoring of biomolecular interactions. Usually, in order to endow a solid substrate binding affinity to biomolecular interactions, chemical self-assembly monolayer was pretreated. In this work, we applied the gold binding polypeptide fused protein A (GBP-PA) was used as a linker for oriented immobilization of antibodies. Successive binding of GBP-PA, antibody, and antigen onto Au was observed using a SPR imaging analysis. Consequently, a SPR immunosensor for detection of aflatoxin B<sub>1</sub> (AFB<sub>1</sub>) using GBP-PA was developed with a detection range of 10-10,000 ppb. The current fabrication technique of a SPR immunosensor for the detection of small molecular could be applied to construct other immunosensors on food and environmental contaminations, such as antibiotics, pesticides, and other mycotoxins.









# 상용 효소형 TTI 적용에 적합한 미생물 성장 model의 유용성 평가

심수동\*, 이승주  
동국대학교 식품공학과

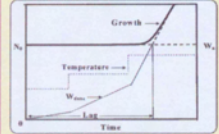
## ABSTRACT

- TTI → 저장유통 중 품질자료로 사용
- TTI로부터 예측한 미생물 오염도와 실제 미생물 오염도를 나타내는 여러 미생물의 성장 모델식으로 산출된 오염도와 비교 → 가장 차이가 작은 경우를 분석
- 상용 효소형 TTI → VITSAB AB 시의 Type M2-3510, MA-10, M-10, M-S를 사용
- 미생물 → TVC, *Pseudomonas*, LAB, *S. putrefaciens* & *thermosphacta*, *Enterobacteria*의 성장을 고려
- 식물의 각 온도 별 저장 실험 결과 → TTI의 색 변화를 나타내는 식의  $T_{eff}$  값을 구할 → Arrhenius model, square root model, linear model, log shelf-life model에 대입 → 미생물 성장 곡선에 필요한 factor를 구함
- 미생물 성장 곡선은 Monod model, Gompertz function, Baranyi & Roberts model, new logistic model(NLM)을 kinetic 함수식으로 설정
- TTI의 온도 의존성 식의  $E_a$ 와 미생물 kinetic parameter 중 온도 의존성 factor의  $E_a$ 를 비교 평가
- 일반 미생물의  $E_a$ 와 dynamic modeling에 따른 TTI 예측값이 미생물 성장 모델 예측값과 아주 비슷함
- 본 연구는 TTI로부터 예측한 미생물 오염도가 실제 식품의 미생물 오염수준을 측정할 수 있는 자료기름

## INTRODUCTION

- TTI → dynamic modeling 연구
- Theofanis Tsironi et al (2008) 진공포장된 냉장 닭지의 유통기한 최적화에 관한 TTI 기반의 냉장유통관리시스템(SMAS)의 적용과 검증
- P.S. Tsakalis et al (1999) dynamic 저장조건에 냉장 생선의 유통기한 조정을 위한 TTI의 사용과 예측 modeling

- Growth curve 연구
- Microbial lag duration: Konstantinos, K. (2001)



- Monod model: Monod, J. (1949)  
 $N = N_0 \cdot \exp[k \cdot (t - t_{lag})]$
- Gompertz function: Zamora, M.C & N.E. Zaritzky. (1995)  
 $\log N = A + C \cdot \exp(-\exp(-B \cdot (t - M)))$
- Baranyi & Roberts model: Baranyi, J. & Roberts, J.A. (1994)  
 $\frac{dN}{dt} = [b \cdot (T(t) - T_{min})]^q \cdot \left( \frac{q}{q+1} \right) \cdot \left( 1 - \frac{N}{N_{max}} \right)^q$   
 $\frac{dN}{dt} = [b \cdot (T(t) - T_{min})]^q \cdot q$
- New logistic model (NLM): Fujikawa, H et al (2004)  
 $\frac{dN}{dt} = r \cdot N \cdot \left( 1 - \frac{N}{N_{max}} \right)^m \cdot \left( 1 - \frac{N_{min}}{N} \right)^n$

## OBJECTIVE

- TTI로부터 예측한 미생물 오염도
- 실제 식품의 미생물 오염수준을 측정할 수 있는 지표

## MATERIALS & METHODS

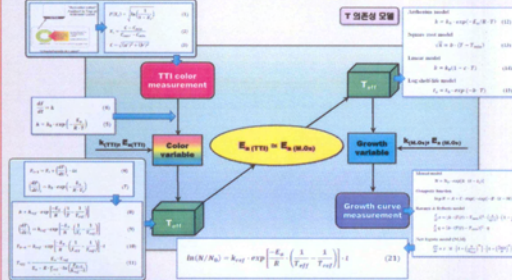
### TTI of enzymatic type

Type	M2-3510	MA-10	M	S
$E_a$ (kJ/mol)	99.5 ± 18.7	84.8 ± 6.9	86.7 ± 9.93	102.1 ± 6.2
$k_{app}$ (h <sup>-1</sup> )	4.780x10 <sup>-4</sup>	1.140x10 <sup>-4</sup>	1.315x10 <sup>-4</sup>	8.671x10 <sup>-4</sup>
$T_{ref}$ (K)	290	272	272	272

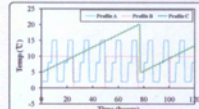
### Microbial growth

	TVC	<i>Pseudomonas</i>	LAB	<i>S.putrefaciens</i>	<i>B.thermosphacta</i>	<i>Enterobacteria</i>
$k_{app}$ (h <sup>-1</sup> )	0.8170 ± 0.002	0.044 ± 0.005	0.0205 ± 0.002	0.006 ± 0.006	0.0106 ± 0.004	0.0002 ± 0.003
$E_a$ (kJ/mol)	57.8 ± 7.8	81.8 ± 11.6	101.2 ± 10.8	82.7 ± 11.1	86.1 ± 16.1	76.5 ± 6.5
$R^2$	0.984	0.877	0.870	0.885	0.824	0.875

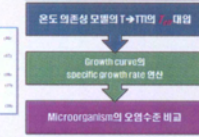
### TTI implementation algorithm



### Temperature profile

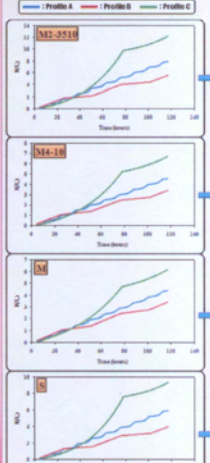


### Numerical simulation

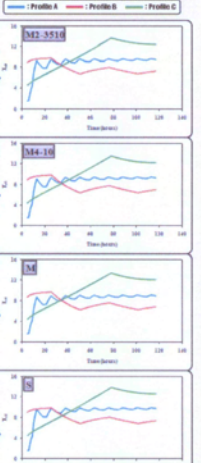


## RESULTS

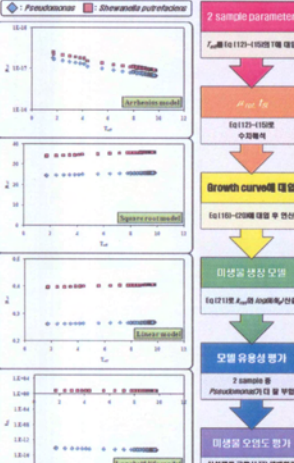
### FX<sub>a</sub> computation



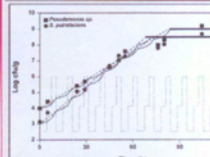
### T<sub>eff</sub> computation



### Growth factor (2 samples)



### Growth curve estimation



## CONCLUSIONS

- 상용 효소형 TTI는 어패류, 야채류에 사용되는 것을 선정
- 미생물은 0-15℃에서 주로 중식하는 6가지 종 선정
- 미생물 성장 온도 의존성 factor를 4가지 방법으로 구한 후, 4가지 성장 곡선에 대입
- FX<sub>a</sub>, T<sub>app</sub>, R<sub>app</sub>, T<sub>ref</sub>은 모두 Euler's method 수치해석법 적용

## REFERENCES

Konstantinos Konstantinos. (2001). Predictive Modeling of the Shelf Life of Fish under Nonseasonal Conditions. *APP, JOURNAL MICROBIOLOGY*, 8:743-1021-1026.

M.C. Zamora and P.S. Tsakalis. (2002). Systematic application of time-temperature integrators as tools for control of frozen vegetable quality. *Journal of food science* 87(5): 221-226.

P.S. Tsakalis et al. (1999). Use of time-temperature integrators and predictive modeling for shelf life control of chilled fish under dynamic storage conditions. *International Journal of Food Microbiology*, 53: 21-31.

T.F. Mendoza et al. (2004). Kinetic Parameter Estimation of Time-temperature Integrators Intended for Use with Packaged Fresh Seafood. *Journal of food science* 83(3): 39-46.

J.P. Labuza and B.Fu. (1995). Growth kinetics for shelf-life prediction: theory and practice. *Journal of Industrial Microbiology* 12: 309-323.

Theofanis Tsironi et al. (2008). Application and validation of the TTI based cold chain management system SMAS (Safety Monitoring and Assurance System) on shelf life optimization of vacuum packed chilled tuna. *International Journal of Food Microbiology*, 126: 109-115.

Presenter E-mail: hahassd@hanmail.net

FOOD ENGINEERING LAB



# Pseudomonas spp.의 신속검출을 위한 Real-time PCR법

안수림\*, 이종용, 홍광원, 이승주  
동국대학교 식품공학과

## ABSTRACT

*Pseudomonas* spp.는 자연에서 식류를 부패시키는 주요 미생물 중의 하나이다. 식육에서 *Pseudomonas* spp.를 특이적으로 신속히 검출하기 위하여 *Pseudomonas*의 capB (cold-acclimation protein B) 유전자를 target으로 하는 primer set과 TaqMan probe를 이용한 real-time PCR방법을 개발하였다. 4종의 *Pseudomonas* spp. 및 21종의 non-target strains에 대한 실험 결과, real-time PCR방법은 *Pseudomonas* spp.에 대해서만 특이적으로 양성 반응을 나타내었고, 식육부패의 주원인균인 *Pseudomonas fragi*에 대한 감도한계는  $1.2 \times 10^4$  CFU/g 이상이었다. 쇠고기를 25°C에서 보관하면서 *Pseudomonas* spp.의 생장속도 및 real-time PCR에 의한 검출 감도를 실험을 진행한 결과, 쇠고기에서 *Pseudomonas*의 검출감도는 순수 배양한 경우보다 대략 10배 정도 감소하는 경향을 보였다. 본 연구에서 개발한 real-time PCR 방법은 식육 중의 *Pseudomonas* spp.를 신속히 검출하는데 이용이 가능할 것으로 보인다.

## OBJECTIVES

일반적으로 쇠고기에 존재하는 미생물에는 *Photobacterium phosphoreum*, *Pseudomonas* spp., *Shewanella putrefaciens*, *Brochothrix thermosphacta*, *Lactococcus lactis*가 있다. 이들 미생의 형태에 관계없이 자연의 초기적 상태에서 지배적인 박테리아는 *Pseudomonas* spp.인 것으로 알려져 왔는데, 동물 운송에서 포장기간에 따른 생장속도 *Pseudomonas* 균수의 상관관계가 거의 일치한다고 보고되었다. *Pseudomonas* 종에는 *P. fragi*, *P. putida*, *P. fluorescens*, *P. lundensis*, *P. aeruginosa* 등이 존재한다. *Pseudomonas* spp. 중에서도 *P. fragi*가 쇠고기 부패에 영향을 가장 많이 준다고 보고되었고, *P. fluorescens*가 그 뒤를 이어 많이 존재한다. 이들은 육류뿐만 아니라 유제품, 생선 등을 자연부패할 경우 부패에 관여한다고 보고되었다.

*P. fragi*를 검출하기 위하여 real-time PCR 방법을 이용하였다. real-time PCR 방법은 증폭반응과 검출반응을 동시에 진행하지 못하는 기존의 PCR 방법의 단점을 보완하여 미량의 DNA로도 실시간으로 증폭을 할 수 있는 동시에 검출 및 정량이 가능한 방법이다.

본 연구에서는 *Pseudomonas* spp.를 검출하기 위하여 cold-acclimation protein B 유전자 선택 및 primer, TaqMan probe 디자인을 통한 real-time PCR 방법을 연구하였다. 이를 통하여 식육 중의 *Pseudomonas* spp.를 신속히 검출하는데 이용이 가능할 것으로 보인다.

## MATERIALS & METHODS

Table 1. List of bacterial strains used in this study

Bacteria	Reference strains
<i>Pseudomonas fragi</i>	KCCM 11846, 34724
<i>Pseudomonas putida</i>	KCCM 11348
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	KCCM 11362
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	KCCM 11803
<i>Pseudomonas stutzeri</i>	KCCM 12540
<i>Salmonella enterica</i>	ATCC 12722
<i>Enterobacter sakazakii</i>	ATCC 12268
<i>E. coli</i> O157:H7	ATCC 43889
<i>E. coli</i> O157:H8	ATCC 43887
<i>E. coli</i> O78:H12	ATCC 43896
<i>Listeria grayi</i>	ATCC 2540
<i>Listeria monocytogenes</i>	ATCC 19111
<i>Salmonella</i> spp.	ATCC 12400, 12297, KCTC 13311
<i>Shigella dysenteriae</i>	ATCC 13313
<i>Shigella flexneri</i>	ATCC 9199
<i>Shigella sonnei</i>	ATCC 25931
<i>Shigella boydii</i>	ATCC 41649
<i>Staphylococcus aureus</i>	ATCC 25923
<i>Staphylococcus delphini</i>	KCTC 1592
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	KCTC 1956
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	ATCC 17802
<i>Vibrio vulnificus</i>	ATCC 33815
<i>Yersinia enterocolitica</i>	ATCC 23715
<i>Campylobacter jejuni</i>	ATCC 33560

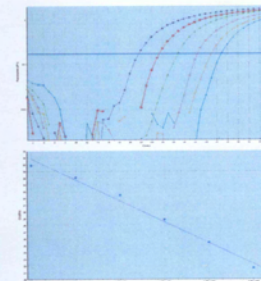
## RESULTS

Table 2. Nucleotide sequence of primer and probes used in this study (Accession Number U62986)

Name	Oligonucleotide sequence (5'-3')	Target gene	Product Size(bp)
Primer	aggctccgttctcagggctcaat	capB	89
	ctgtttgttctctctcaagaaa		
Probe	FAM-aggctccgttctcagggctcaat-ROX		

Table 3. Result from PCR analysis of *Pseudomonas* spp.

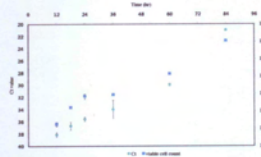
Species	Strain	capB F/R
<i>Pseudomonas fragi</i>	KCCM 11846	+
<i>Pseudomonas fragi</i>	KCCM 34724	+
<i>Pseudomonas putida</i>	KCCM 11348	+
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	KCCM 11362	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	KCCM 11803	+
<i>Pseudomonas stutzeri</i>	KCCM 12540	-



CFU/reaction	Ct value
● $1.2 \times 10^8$	21.67
■ $1.2 \times 10^7$	25.46
▲ $1.2 \times 10^6$	28.90
◇ $1.2 \times 10^5$	32.52
○ $1.2 \times 10^4$	35.10
○ $1.2 \times 10^3$	36.92
□	0.966
Efficiency	109.8%

Fig. 1. Detection limits of real-time PCR assay for *P. fragi* KCCM 34724

Table 5. Result of viable cell count and real-time PCR according to storage time at 25°C



Time(hr)	Viable cell count (CFU/g)	Ct value
12	$1.83 \times 10^4$	38.12
18	$1.62 \times 10^4$	36.70
24	$7.31 \times 10^4$	35.56
36	$8.77 \times 10^4$	34.01
60	$1.89 \times 10^5$	29.95
84	$1.09 \times 10^5$	21.01
87		0.9604

## CONCLUSION

- P. fragi*를 검출하기 위하여 capB 유전자를 target으로 primer 및 TaqMan probe를 제작하여 4종의 *Pseudomonas* spp. 및 21종의 non-target strains에 대한 실험 결과 *Pseudomonas* spp.에 대해서만 특이적으로 양성반응을 나타내었고, non-target strains에 대해서는 모두 음성반응을 나타내었다.
- 순수 배양한 *P. fragi*를 primer 및 probe를 각각 7.5pmol씩 사용하여 real-time PCR의 감도한계를 조사한 결과  $1.2 \times 10^4$  (CFU/reaction)까지 검출이 가능하였다.
- 25°C에서 보관한 쇠고기의 생장속도 및 real-time PCR을 통한 적정감도 결과 CFU는 0.9604이고, 순수배양보다는 검출 감도가 10배정도 감소하는 것으로 나타났다.

## REFERENCE

- Koutoumash, K., Stamatiou, A., Skandamis, P. and Nychas, G. J. (2006) Development of a Microbial Model for the Combined Effect of Temperature and pH on Spoilage of Ground Meat, and Validation of the Model under Dynamic Temperature Conditions. *Applied and environmental microbiology*, 72, 124-134.
- Nagy, H., Aziz, Suzan, R., Mahrouf, Bethaina, M., Youssef.(2002) Effect of gamma-ray and microwave treatment on the shelf-life of beef products stored at 5°C. *Food control* 13, 437-444.
- Dasilio Ercolini, Federica Russo, Giuseppe Biolotta, Olimpia Pepe, Gianluigi Mauriello and Francesco Villani.(2007) Simultaneous Detection of *Pseudomonas fragi*, *P. lundensis*, and *P. putida* from Meat by Use of a Multiplex PCR Assay Targeting the capA Gene. *Applied and environmental microbiology*, 73, 2354-2359
- Ohlsson, T. C., Ahme, S., Mads, G. (2007) Composition of the bacterial population of refrigerated beef, identified with direct 16S rRNA gene analysis and pure culture technique. *International Journal of Food Microbiology* 118, 233-240.
- Labadie, J.(1999) Consequences of packaging on bacterial growth. Meat is an ecological niche. *Meat Science* 52, 299-305.
- Lebert, I., Begot, C., Lebert, A.(1998) Growth of *Pseudomonas fluorescens* and *Pseudomonas fragi* in a meat medium as affected by pH (5.5-7.5), water activity (0.97-1.00) and temperature(7-25°C). *International Journal of Food Microbiology*, 39, 53-60
- Franco-wildauer, Ramon J., Scheller, Patrick M., Gilbert, Lilia S., Watrud and George D. Di Giovanni.(1998) A Highly Selective PCR Protocol for Detecting 16S rRNA Genes of the Genus *Pseudomonas* in (Sensu Stricto) in Environmental Samples. *Applied and Environmental Microbiology*, 64, 2545-2553





# Bioconvergence for Food Innovation

2010 | Annual Meeting of Korean Society of Food Science and Technology

2010 한국식품과학회 제77차 학술대회 및 정기총회



Songdo Convensia, Incheon, Korea  
2010. 6. 16 (Wed) ~ 18 (Fri)



P10-086

MPN/real-time PCR을 이용한 *Staphylococcus aureus*의 신속정량  
김미라\*, 정소영, 홍평원 동국대학교

식품 중 식중독균 *S. aureus*의 잔류허용 규격은 10<sup>5</sup> cfu/g 이하로 중급하지 않은 상태에서 일반적인 PCR방법으로는 신속검출이 곤란하다. 본 연구는 *S. aureus*의 신속검출을 위해 MPN(most probable number)에 rt-PCR(real-time PCR)을 적용하여 보다 적은 수의 균을 신속히 검출 및 정량하고자 하였다. *S. aureus*를 멸균우유에 인위적으로 접종 후 전통적인 방법으로 고체 배지에서 측정된 생균수와 MPN/rt-PCR법에 의한 생균수를 비교하였다. 고체배지의 생균수와 MPN/rt-PCR법에 의한 생균수는 case 1에서 각각 2.1×10<sup>7</sup> cfu/g과 4.6×10<sup>7</sup> cfu/g, case 2에서 각각 1.2×10<sup>7</sup> cfu/g과 4.3×10<sup>7</sup> cfu/g으로 두 방법의 결과가 서로 유사하였다. 일반 식품에서는 선택배지 및 API Kit를 사용한 결과와 MPN/rt-PCR법에 의한 결과를 비교하였다. 식품 중 김밥에서 각각 2.4×10<sup>5</sup> cfu/g과 4.3×10<sup>5</sup> cfu/g, 건오징어에서 각각 2.8×10<sup>7</sup> cfu/g과 7.4×10<sup>7</sup> cfu/g, 귀포에서 각각 1.4×10<sup>7</sup> cfu/g과 1.5×10<sup>7</sup> cfu/g으로 두 가지 방법으로 측정된 균수가 모두 유사하다는 결과를 얻었다. 본 연구를 통해 MPN/rt-PCR법으로 24시간 이내에 적은 수의 *S. aureus* 균을 신속하게 정량할 수 있다는 가능성을 제시하였다.

P10-087

쇠고기 부패 확인을 위한 *Pseudomonas* spp. 특이적 real-time PCR법  
안수림\*, 홍평원 동국대학교

부패육의 검사법에는 VBN(volatil basic nitrogen), trimethylamine, pH, 유화수소 검출시험법 등이 존재하지만 방법에 따라 부패의 판정 기준이 불확실하거나 분석시간이 오래 걸리는 단점이 있다. 육류부패의 주 원인균으로 *Pseudomonas* spp.가 알려져 있으므로 소고기에서 *Pseudomonas* spp.를 특이적으로 검출하는 real-time PCR법을 개발하였다. real-time PCR법과 육류의 부패측정에 많이 쓰이는 VBN 측정값을 비교하여 real-time PCR법을 이용한 쇠고기의 부패 확인가능성을 검토하였다. 재갈을 5°C, 15°C, 25°C에 저장하면서 VBN 함량을 측정된 결과 각 온도 별로 부패 시간의 차이는 있으나 저장된 쇠고기 모두 17-18 mg/100g을 기점으로 부패가 진행되기 시작하였다. 동시에 real-time PCR을 수행한 결과 각 온도 별로 VBN 함량이 17-18 mg/100g일 때 시료들의 real-time PCR Ct 값은 모두 25-26 cycle 범위에서 해당하였다.

P10-088

PCR을 이용한 식품에서 닭고기 성분 검출  
이종용\*, 이수진, 홍평원 동국대학교

국내에서 닭고기는 알레르기 유발 식품 중의 하나로 지정되어 있으나 식품에서 닭고기 성분을 검출하는 연구는 부족한 실정이다. 본 연구에서 닭고기를 특이적으로 검출할 수 있는 PCR법을 개발하고 식품 중의 닭고기 성분 신속검출에 적용하여 보았다. 닭의 12S rRNA 열기서열에 특이적인 primer set을 제작하여 4종의 육류 및 가공육(오리고기, 돼지고기, 양고기, 개고기)에 대해 테스트한 결과 모두 음성반응을 나타내 본 PCR 방법의 특이성을 확인할 수 있었다. 닭고기 성분이 포함된 6종류의 가공식품(닭고기, 오골계, 닭국, 닭문치킨, 소시지, 미트볼)은 모두 양성반응을 나타내었으며 PCR법에 의한 닭고기 DNA 검출 한계는 100 pg이었다. 오리고기에 닭고기를 소량 혼합하여 검출 한계 실험을 한 결과 0.01%까지 검출이 가능하였다. 닭고기 특이적 PCR법은 hidden allergen으로서 식품에 포함된 미량의 닭고기를 신속·정확하게 검출하는 데 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

P10-089

Prevalence and Resistance of Antibiotic *Staphylococcus aureus* in Various Foods

Yong Sun Cho\*, Joo Young Lee, Hae Jin Wang, Mi Jeong Lee Korea Food Research Institute, Ki Moon Park Sungkyunkwan University, Dong Bin Shin Korea Food Research Institute

*Staphylococcus aureus* is the most frequently isolated pathogen among community and hospital acquired infection worldwide. Prevalence of *S. aureus* in various food and antibiotic resistance profiles of pathogenic isolates were investigated during 2006-2008. *S. aureus* were detected from raw fish 13.9%, ice-noodle 8.7%, and sushi 6.5%. Total isolate rate was 6.6%. Seasonal temperatures affected the prevalence of *S. aureus* with high isolation during July-Aug. and Dec-Jan. This study investigates the prevalence Methicillin resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) in raw fish sample. Susceptibilities of the 111 isolates were determined by Vitek 2 (biomerieux). This system was performed according to the manufacturer's instructions. The current NCCLS breakpoints for Oxacillin susceptibility were used. Among the antimicrobial agents tested the highest resistance rates in the benzyl penicillin. Most of the isolates showed resistance or intermediate resistance to Gentamicin, Erythromycin, Clindamycin, Tetracycline, and Fusidic acid.

P10-090

Thermal Destruction of *Escherichia coli* O157:H7 in Ground Meat as Affected by Korean Propolis

Youn Ha Kim\*, Hyun Jung Chung Inha University

This study was conducted to determine the thermal inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 in the presence of propolis in culture and in ground meat. Overnight culture or inoculated ground meat adjusted to 10<sup>7</sup> CFU/mL(g) was placed in an aluminum cell, immersed in a water bath, and held at 57, 60, and 63°C for predetermined length of time. The survivors were enumerated on TSA and EMB agar and D, Z-values were determined by linear regression. The D values of *E. coli* O157:H7 in broth was 7.33±1.33, 1.34±0.29, and 0.85±0.04 min at 57, 60, and 63°C, respectively (Z=6.4°C), whereas in the presence of propolis (8.98 mg/mL), the D values were 0.53±0.02, 0.25±0.00 and 0.17±0.00 min (Z = 7.2°C). In ground meat, D-values of *E. coli* O157:H7 were 4.21±0.12, 1.4±0.4 and 0.44±0.03 min, respectively (Z=6.0°C), while D-values in the presence of added propolis (8.98 mg/g) were 3.12±0.71, 0.92±0.08 and 0.41±0.04 min (Z=6.8°C). The addition of propolis to broth and meat rendered the pathogen more sensitive to the lethal effect of heat at all temperatures. The data suggest a synergistic effect of propolis and heat treatment for potential application in meat product.

P10-091

Investigation of Alkylbenzenes as Volatile Organic Compounds (VOCs) in Sun-dried Salts

Jong-Min Park\*, Jin Hyo Kim, Chul-Won Lee, So-Young Kim, Su-Myung Hong National Academy of Agricultural Sciences, RDA

Five hazardous volatile organic compounds (VOCs) that are toxic organic chemicals in crude oils were investigated in sun-dried salts retailed in Korea. The total amounts of toluene, ethyl benzene, o-xylene, m-xylene, and p-xylene were analyzed with GC-MS through the extraction with hexane. Ethyl benzene, o-xylene, m-xylene and p-xylene were not showed over 1 mg/kg except toluene (max. 17.2 mg/kg) from 20 tested samples including five imported salts. We will perform the risk assessment of targeted VOCs.

P10-062

Electrical Detection of a Target DNA Based on the Gold Nanoparticle Probes on Lipid Bilayer

Ki-Poong Lee\*, Min-Cheol Lim, Young-Rok Kim Graduate School of Biotechnology, Kyung Hee University

A new electrical DNA detection method based on gold nanoparticle probes on lipid bilayer was developed. The hybridization of single-stranded target oligonucleotide with appropriate gold nanoparticle probes resulted in current burst through suspended lipid membrane upon the application of a voltage bias. Gold nanoparticles with a diameter of 10 nm coated with oligonucleotide probes were induced to form a complex with a 18-bp target DNA which is specific to *aezA* gene of *E. coli* O157:H7. Upon hybridization with target DNA, the negativity of gold nanoparticle probes increased. The repulsion between gold nanoparticles along with increased brownian motion enhanced the chances of gold nanoparticle coming in contact with the lipid bilayer. The collision of nanoparticle with membrane temporarily disrupted the integrity of lipid bilayer and induced current leakage through the membrane. The interaction mechanisms of gold nanoparticles with lipid membrane were further investigated through analyzing electrical signals triggered by the incorporation of known amount of gold nanoparticles into the lipid bilayer. This approach should find widespread applications in the area of molecular diagnostics.

P10-063

Fuzzy 추론을 이용한 TTI(time temperature integrator)와 한우-육 색깔 품질 indicator의 상관성 분석

한진영\* 이숙주 동국대학교 식품공학과

TTI(time temperature integrator)란 시간과 온도 이력에 따른 색깔 변화를 보여줌으로써 동반 식품의 품질 상태를 간접적으로 판단할 수 있는 센서로, 동반식품의 품질예측에 가장 적합한 TTI는 동반식품의 activation energy(Ea)가 같은 경우, 즉 온도의존성이 일치한 경우라고 연구된 바 있다. 본 연구에서는 한우의 부위 중 구매력이 높은 채끝을 대상으로 하여 TTI와 채끝의 품질 상관관계를 연구하였다. TTI는 C-type(VTISAB)를 사용하였으며, 채끝의 품질 지표로는 VBN(volatil basic nitrogen)을 선정하였다. 그리고 한우의 실제 유통 과정을 반영하여 static condition(4, 11, 18, 25°C)과 실제 한우의 태배 유통을 반영한 dynamic condition을 설정하였고, 일정한 시간마다 채끝의 품질 지표와 TTI의 L값, a\*값, b\*값을 측정하여 TTI의 색깔 변화를 관찰하였다. Fuzzy 추론을 이용하여 둘의 상관성을 분석한 결과 TTI와 채끝 VBN의 Ea가 유의적으로 비슷하게 관찰되어 한우에 대한 TTI의 온도 의존성을 관찰할 수 있었고, 실제 한우의 유통 과정에 TTI의 도입 가능성을 확인하였다.

P10-064

농약 가공제수 연구 수행을 위한 건조 농산물의 우선순위 매김 이미지\* 김남진 안동대학교 자연과학대학 식품생명공학전공

농산물의 많은 종류가 건조된 상태로 유통된다. 현재 국내외적으로 잔류농약 관리를 위해 생물뿐만 아니라 건조농물에 대해서도 농약기준을 따로 설정하는 추세이다. 건조농물에 대해 농약기준을 설정할 때는 수분함량만을 고려할 수도 있고 또는 건조에 따른 잔류농약의 변화와 같은 실험데이터 즉 농약 가공제수 연구 결과에 근거해서 기준을 정할 수도 있다. 현재 국내에서는 후자인 실험 데이터에 근거하고 있다. 이 방법이 합당한 농약기준을 설정하는 데 가장 확실한 방법이지만 건조 농산물의 종류가 많고 농약성분의 종류도 많아서 어떠한 농산물에 대해 우선적으로 농약기준을 설정해야 하는 지 판단하는데 어려움이 많다. 본 연구에서는 몇 가지 관점을 토대로 농약 가공제수 연구가 우선적으로 수행되어야 할 건조 농산물에 대해 우선순위 매김을 시도했다. 우선순위 매김을 위해 검토된 관점은 다음과 같았다. 즉 ①국내 건조 농산물에 대한 농약 기준설정 현황, ②건조 농산물에 대한 잔류농약 모니터링 조사 결과, ③코덱스 및 외국의 농약기준 설정 건조 농산물의 종류, ④국내 유통 및 수입 건조 농산물의 종류 ⑤식이적 중요성(식품섭취량) ⑥ 국제기구 및 국외의 건조농산물에 대한 농약기준 등이었다. 향후 국내 규제당국에서 건조 농산물에 대한 농약 기준 설정을 체계적으로 확대하는데 본 연구 결과가 활용될 수 있기를 기대한다.

228

2010년 한국식품과학회

P10-065

Production of Monoclonal Antibodies Specific for Mycotoxin, Deoxynivalenol or Food-Borne Pathogen, *E.coli* O157:H7

Hyun-Joo Chang\*, Sung-Wook Choi, Hyang Sook Chun Korea Food Research Institute

Monoclonal antibodies specific for mycotoxin, deoxynivalenol or food-borne pathogen, *E.coli* O157:H7 were produced using hybridoma technique. Deoxynivalenol (DON)-hemisuccinate (HS)-ovalbumin conjugate was synthesized, and heat-killed *E.coli* O157:H7 was prepared before immunization. Eight six-week old female Balb/c mice were immunized intraperitoneally with each antigen individually containing Freund's complete or incomplete adjuvant in internal of two weeks. After identification of immune response, the lymphocytes collected from the spleen of the immunized mouse were fused with the sp2/0-Ag14 myeloma using PEG fusion method. For screening of positive hybridoma cells, the culture broth was subjected to uncompetitive direct ELISA. Monoclonal antibodies with high affinity against each antigen were generated from many hybridoma cells, and the hybridomas were cloned by limiting dilution and then enriched. Hybridoma technique established would be useful, not only to get high titer of monoclonal antibodies, but also to produce recombinant antibodies through cloning and expression of antibody-coding genes in microbial system, and ultimately for rapid detection of food hazardous materials.

P10-066

Wax계 식용코팅의 개발과 식용코팅이 저장 시간에 따라 육자 품질에 미치는 효과

최진욱\* 이숙주 동국대학교 식품생명공학과

Citrus계 식용 코팅제인 beeswax-hydroxypropyl methylcellulose(BW-HPMC), soybean oil-carboxymethyl cellulose(Soybean oil-CMC), carnaubawax-shellac-locust bean gum(CarW-Shellac-LBG)을 각각 사용하여 육자에 코팅하여 식용 코팅 유자를 제조하였다. SEM촬영으로 육자 표면에 코팅되어 있는 코팅제의 확인과 코팅으로 육자 표면의 호흡 구멍을 막아 호흡을 조절한다는 것을 확인하였다. 저장 실험 조건으로 20°C의 항온기에 5주 동안 저장하면서 육자의 중량감소율, 육자 내부의 호흡률(CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), 경도, 색도, pH, 가용성 고형분, 적정산도의 변화를 측정하고 관능검사를 실시하였다. 코팅으로 인한 육자 내부의 호흡률 즉, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>의 변화율은 코팅하지 않은 대조군보다 크게 나타났으며, 또한 코팅 처리한 육자는 대조군보다 중량감소율, 경도, 색도, pH, 가용성 고형분, 적정산도의 변화율이 적은 경향을 보여 코팅의 효과를 확인하였다. 저장성의 관능검사에서는 코팅 처리한 육자가 코팅하지 않은 육자보다 양호하게 나타났다. 특히 이번 실험에서 육자에 적용된 식용 코팅 중에 CarW-Shellac-LBG가 가장 적합한 물질로 평가되었다.

P10-067

TTI (time temperature integrator)를 통한 품질예측에 쇠고기의 크기 및 TTI 위치의 다양성과 온도조건의 영향에 대한 수학적 시뮬레이션

김민중\* 이숙주 동국대학교 식품공학과

쇠고기의 유통 및 저장 중 야기되는 품질의 변화를 예측하기 위해 온도 이력에 따라 색이 변하는 TTI(time temperature integrator)센서를 이용한다. 그러나 유통 시 수위 온도의 변화로 비정상상태 일 전달이 일어나 쇠고기의 온도는 위치와 시간에 따라 변하게 된다. 더불어 쇠고기의 크기 및 위치, 각 부위에 따른 구성성분, 적재 방식 등 다양한 조건에 따라 열 전달 정도가 달라져 실제 식품의 온도와 TTI가 경험하는 온도의 차이가 발생할 수 있으며 이로 인해 품질 예측의 정확성이 저하될 수 있다. 이러한 복잡한 변화에는 Analytical method 보다 FDM(finite difference method), FEM(finite element method)과 같은 numerical method가 도입이 되는데 FEM이 보다 복잡한 형상이나 경계조건을 갖고 있는 문제를 쉽고 정확하게 다룰 수 있다. 따라서 본 연구는 FEM을 사용하여 다양한 조건에서의 쇠고기와 TTI를 실제 시중에 유통되는 온도 조건에서 시뮬레이션 하여 조건에 따른 온도분포를 비교하였으며 품질 지표로서의 TTI 재평가하였다.



# 쇠고기 부패 확인을 위한 *Pseudomonas* spp. 특이적 real-time PCR 법

안수림\*, 홍광원  
동국대학교 식품공학과

## ABSTRACT

부패의 감시법에는 VBN(Volatile Basic Nitrogen), trimethylamine, pH, 유황수소 검출 시험법 등이 존재하지만 방법에 따라 부패의 환경 기준이 불확실하거나 분석시간이 오래 걸리는 단점이 있다. 육류부패의 주 원인균으로 *Pseudomonas* spp.가 알려져 있으므로 소고기에서 *Pseudomonas* spp.를 특이적으로 검출하는 real-time PCR 방법을 개발하였다. real-time PCR 법과 육류의 부패측정에 많이 쓰이는 VBN 측정값을 비교하여 real-time PCR법을 이용한 쇠고기의 부패 확인 가능성을 검증하였다. 저온을 5°C, 15°C, 25°C에 저장하면서 VBN 함량을 측정할 결과 각 온도 별로 부패 시간의 차이는 있으나 저장된 쇠고기 모두 17-18 %/g를 기준으로 부패가 진행되기 시작하였다. 동시에 real-time PCR을 수행할 결과 각 온도 별로 VBN 함량이 17-18 %/g일 때 시료들의 real-time PCR Ct값은 모두 25-26 cycle 범위에서 측정되었다.

## OBJECTIVES

육류의 부패가 진행되면 육류 내 존재하는 미생물이 분비하는 protease에 의해 단백질이 아미노산으로 분해되고, 아미노산은 다시 저산의 휘발성 염기질소(Volatile Basic Nitrogen, VBN)로 분해되며 그 함량은 부패가 진행될수록 증가해 된다. 대표적인 부패균의 감시법으로 사용되는 VBN법은 쇠고기에서 유래된 암모니아 및 여러 아민류가 함유되어 Conway dish 내에 존재하는 용산에 흡수되어 중화되고 남은 용산용액을 수산화나트륨으로 적정하여 휘발성아민을 산출시키는 것이다. 식품관련에서는 용로적 및 오장육부의 VBN 함량이 20%이상이 될 경우 부패가 되었다고 간주하고 있다.

육류의 종류에 관계없이 저온의 저가적 상태에서 저배양된 박테리아는 *Pseudomonas* spp. 인 것으로 보고되었으며, 동일 온도에서 저장기간에 따른 총균수와 *Pseudomonas* 균수의 상관관계가 거의 일치함을 확인하였다. *Pseudomonas* spp.는 육류 뿐만 아니라 등-시물, 인간생분해, 어류, 유제품의 부패에 관여하며 *P. fragi*, *P. putida*, *P. fluorescens*, *P. aeruginosa* 등이 있다. 이중 *P. fragi*는 쇠고기 부패시 가장 많이 존재하는 균으로 부패취 및 색변화에 영향을 준다.

*Pseudomonas* spp.를 신속 검출하기 위하여 *capB*(cold-acclimation protein B) 유전자를 target으로 하는 TaqMan real-time PCR 방법을 개발하였다. real-time PCR 방법은 증폭반응과 검출반응을 동시에 진행하지 못하는 기존의 PCR방법의 단점을 보완하여 미량의 DNA로도 실시간으로 증폭을 확인 할 수 있는 동시에 검출 및 정량이 가능한 방법이다.

본 연구에서는 쇠고기 부패의 주 원인균인 *Pseudomonas* spp.를 특이적으로 신속 검출하기 위하여 primer set와 Taqman probe를 이용하여 real-time PCR 방법을 개발하였고, 쇠고기의 부패가 감지되었을 때의 real-time PCR의 Ct 값과 VBN 함량 측정값을 비교하여 real-time PCR 방법을 이용한 부패확인 가능성을 확인하였다.

## MATERIALS & METHODS

Table 1. Nucleotide sequences of primer and probe used in this study (Accession Number U62986)

Name	Oligonucleotide sequence (5'-3')	Target gene	Product Size(bp)
Primer	ggctccgtaagggctac	capB	89
Primer	caggtgcaatcaagca		
Probe	FAM-aggctggctcctactcccaac-BHQ		

## RESULTS

Table 2. Result from PCR analysis of *Pseudomonas* spp

Species	Strain	capB EIR
<i>Pseudomonas fragi</i>	KCCM 11846	+
<i>Pseudomonas fragi</i>	KCCM 34724	+
<i>Pseudomonas putida</i>	KCCM 11348	+
<i>Pseudomonas putida</i>	KCCM 11210	+
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	KCCM 11362	+
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	KCCM 32294	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	KCCM 11803	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	KCCM 11803	+

Table 3. Identification of *Pseudomonas* spp. isolates from beef by real-time PCR

<i>Pseudomonas</i> selective medium	real-time PCR
Isolate 1	+
Isolate 2	+
Isolate 3	+
Isolate 4	+
Isolate 5	+
Isolate 6	+

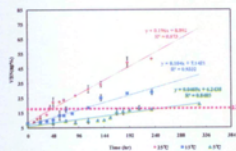


Fig. 1. Results of VBN assays during storage of beef samples at 25°C, 15°C, 5°C.

Table 4. Results of VBN content and Ct value assays during storage of beef samples at 25°C.

Time(day)	24	36	42	48	68	90
VBN(mg%)	11.9	14	18.9	22.4	23.8	26.83
Ct value	25.54	20.46	25.89	25.9	23.38	23.23

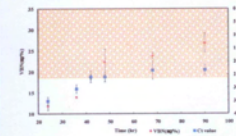


Table 5. Results of VBN content and Ct value assays during storage of beef samples at 15°C.

Time(day)	36	48	60	68	72	84	114
VBN(mg%)	9.45	10.5	13.3	13.3	17.5	14.47	18.42
Ct value	34.29	30.21	28.14	24.67	26.69	23.48	23.04

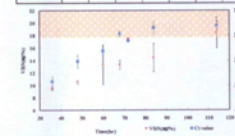
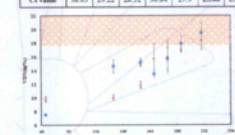


Table 6. Results of VBN content and Ct value assays during storage of beef samples at 5°C.

Time(day)	72	132	156	168	180	192	210
VBN(mg%)	9.8	10.03	11.9	15.75	15.98	17.63	18.43
Ct value	38.05	29.22	28.52	30.64	27.9	25.08	23.13



## CONCLUSION

1. 쇠고기 시료를 *Pseudomonas* 선택배지에 배양하여 양분 colony를 real-time PCR 분석한 결과 모두 양성반응을 나타내었다. 이를 통해 쇠고기 내에 *Pseudomonas* spp.가 존재함을 확인하였다.
2. 각 온도에 보관된 재료의 VBN 함량 측정 결과 초기값은 8.23mg%이었으나, 저장시간이 경과함에 따라 17-18mg%를 기준으로 부패가 진행되었다. 또한, 높은 온도에서 저장한 시료일수록 VBN 함량이 급속하게 증가함을 확인할 수 있었다.
3. VBN 함량 측정과 동시에 시료들의 real-time PCR을 수행하여 Ct값을 확인 해 본 결과, VBN 함량이 17-18mg%의 최저 온도의 시료 모두 25-26cycle 범위에서 증폭되었다.
4. *Pseudomonas* spp.를 검출할 수 있는 real-time PCR 방법을 통해 쇠고기의 존재하는 *Pseudomonas* spp.를 신속하게 검출할 수 있으며, Ct 값 분석을 통해 육류의 신선도를 판단하는 검사방법으로 활용이 가능할 것이라 생각된다.

## REFERENCE

1. Alvarez Peix et al. (2009) Infection, Genetics and Evolution. 9:1132-1147.
2. Danilo Erccolli et al. (2007) Applied and environmental microbiology. 73:2354-2359.
3. George-John E. Nychas et al. (2008) Meat Science. 76:77-89.
4. John J. Dooley et al. (2004) Meat Science. 68:421-428.
5. K. Koutamanis et al. (2006) Applied and environmental microbiology. 72:124-134.
6. T. C. Ofosu et al. (2007) International Journal of Food Microbiology. 118:233-240.
7. Z. Kocum et al. (2005) Meat Science. 62:444-449.





# Fuzzy 추론을 이용한 TTI와 한우육 채끝 품질 indicator의 상관성 분석

한진영, 이승주  
동국대학교 식품생명공학과\*



## ABSTRACT

- TTI (Time temperature Integrator) 시간과 온도 이력에 따른 품질 변화를 보여주는 센서 → 동반식품의 품질 상태를 예측할 수 있음
- 쇠고기의 부위 중 구배력이 높은 채끝을 시료로 함
- 쇠고기의 품질인자는 VBN으로 정하여 TTI색과의 상관관계 연구
- Isothermal condition 4, 11, 18, 25 °C에서 저장
- Non-isothermal condition 국내 실제 한우 육체 유통 조건 반영
- Fuzzy 추론을 이용하여 T<sub>ref</sub>에서 특정 F 값에 대한 쇠고기의 품질변수 값을 산출

## INTRODUCTION

- TTI의 색으로부터 잘못된 유통과정에 의한 한우의 품질 저하를 소비자가 알 수 있음
- Taoukis (2001) 식품의 품질예측에 가장 적합한 TTI는 TTI 및 동반식품의 활성화에너지 (Ea)가 일치할 경우임
- Park et al. (2009) TTI로부터 예측한 품질변수를 TTI와 식품의 Ea의 차이에 따라 수학적 모의 simulation → Ea의 차이가 클수록 TTI의 예측값이 일정치 않고 편차가 증가
- Taoukis et al. (2005) 저온 유통 (chilled chain)에서의 Atlantic sea bream의 품질을 TTI를 이용해 모니터링 하였음
- Ellouze et al. (2010) Modified atmosphere 조건 하에 저장된 ground beef 및 chicken의 품질을 TTI를 이용하여 예측함
- VBN (Volatil basic nitrogen) 쇠고기 부패됨에 따라 TMAO, TMA, OMA의 생성과 각종 아민류의 생성으로, VBN값은 증가함
- Salto et al. (2009) 쇠고기의 ODS packaging의 효과를 평가함에 있어 VBN을 품질 변수로 정함

## OBJECTIVE

- TTI 변수로부터의 품질 예측값과 실제 값의 오차를 줄일 수 있는 새로운 방법으로서, fuzzy 추론을 적용하여 TTI 변수로부터 일정한 예측값을 얻어 국내 한우 유통에 TTI의 적용 가능성을 확인함

## MATERIALS & METHODS

- **Materials**
- **실험재료**  
한우 채끝: 강원도 횡성군 횡성읍의 죽사에서 2년간 사육된 한우

## Methods

- **Storage experiment**
- Isothermal condition 4, 11, 18, 25 °C에서 저장
- Non-isothermal condition 국내 실제 한우 육체 유통 조건을 즉 정하여 반영함
- 한우의 품질 지표 (VBN)와 TTI 색을 즉 정하여 상관성을 분석함
- **한우의 품질 지표 분석 (VBN)**  
Michio MUGURUMA et al. (2009)  
 $VBN(mg) = 0.14 \times \frac{(b-a) \times f}{W} \times 100 \times d$

- **Storage condition**
- a 실험에서의 적정치 (mL)
- b 공시시험에서의 적정치 (mL)
- f 0.01N-NaOH의 factor
- W 시료의 양 (g)
- d 의식 배수

- **TTI color measurement**
- 색차계 이용하여 CIE-a\* and b 값 측정
- **Original kinetic modeling of TTI color and Harwood**
- Taoukis et al. (1999)

$$F = kt = k_0 t \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$VBN = k't = k'_0 t \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$F(X(t)) = k_{rel} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) \cdot t$$

$$VBN(t) = k_{rel} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) \cdot t$$

Symbol	Definition
F	TTI 색 값
k, k <sub>0</sub>	반응속도상수 (h <sup>-1</sup> )
t	시간 (h)
T	절대온도 (K)
E <sub>a</sub>	활성화에너지 (kJ/mol)
R	이상기체상수 (8.314 × 10 <sup>-4</sup> kJ/mol)

- TTI 색 변화와 한우의 품질지표 (VBN) 으로부터 T<sub>ref</sub>를 구하여 한우의 품질을 예측

• **Novel kinetic modeling with fuzzy reasoning**

$$\ln VBN = \left(\frac{E_a}{R}\right) \ln f + \left(1 - \frac{E_a}{E_a}\right) \ln t + \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \ln k_0$$

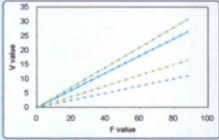
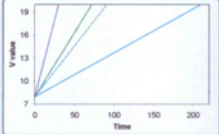
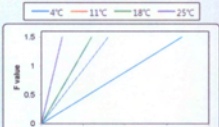
$$\ln VBN = \ln F + \ln k'_0 - \ln k_0$$

- Fuzzy reasoning 적용
$$V = \frac{V_1 + V_{21}}{W_1 + W_{21}}$$

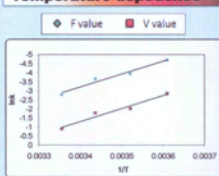
## RESULTS

- **변수의 end point**
- TTI 색 값 (Koutsoumanis et al. (2005))  
→ FX(α)=1.5의 지점
- VBN (식품공전, 2010)  
→ end point: 20%

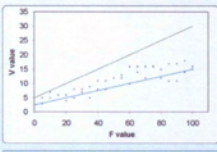
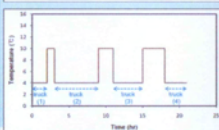
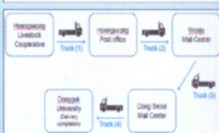
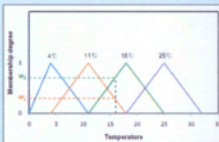
## Isothermal condition



## Temperature dependence



## Non-isothermal condition



- Isothermal condition의 네 온도에서 F값, V값 모두 R<sup>2</sup>값이 0.95이상으로 나타남
- 반면 TTI의 색과 VBN의 end point 시점이 다소 차이를 알 수 있음
- F값과 V값을 Arrhenius equation에 plotting 하였을 때, R<sup>2</sup>값이 각각 0.9657, 0.9587로 나타남. Arrhenius equation에 잘 맞음을 알 수 있었음
- 반면, 각각의 온도에 대해 V 값과 F 값이 일정하지 않은 것은 TTI와 식품의 Ea가 일치하지 않기 때문임
- F값과 V값의 품질지표 해결하기 위하여 기존에 구한 T<sub>ref</sub>를 fuzzy 추론 중 Sugeno-type equation을 통해 내삽함으로써, 특정 F 값에 대한 VBN 값을 구함
- Non-isothermal condition에서의 국내 한우 육체 유통 경로의 조건을 반영하여 worse case로 이력을 조정하여 측정함
- Fuzzy 추론을 통해 TTI의 색을 통해 한우 채끝의 품질을 예측할 수 있었고, 국내 한우 유통에 TTI의 적용 가능성을 확인할 수 있었음

## CONCLUSION

- 실제 TTI의 적용에서 TTI와 동반식품의 Ea가 일치하는 경우를 고려하여, 본 연구에서는 TTI와 동반되는 식품의 Ea가 다를 때 발생하는 TTI 변수로부터의 품질 예측값과 실제값의 오차를 줄일 수 있는 새로운 방법을 개발하였음

## REFERENCES

Caicedo-Romero, M. C., Koutsoumanis, K., Nychka, C. J. E., and Tassell, P. S. (2005). Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the cold chain. *International Journal of Food Microbiology*, 102, 327-336.

Choi, H. Park, Sun Dong Shim, Song-Gi Min and Seung-Jin Lee. (2010). Mathematical simulation of the temperature dependence of time temperature integrator (TTI) and Meat Quality. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 29, 349-355.

Elouze, C., Koutsoumanis, K., Nychka, C. J., and Tassell, P. S. (2010). Application of a microbial Time Temperature Indicator (TTI) for monitoring spoilage of modified atmosphere packed moved meat. *International Journal of Food Microbiology*, 133, 272-278.

K. Koutsoumanis, P. S. Tassell and C. J. E. Nychka. (2005). Development of a safety monitoring and assurance system for chilled beef products. *International Journal of Food Microbiology*, 102, 251-260.

Robert Burley-Claydon, Michelle Chiles, Carole Devine, Mike North. (2009). Temporal, biochemical and structural factors that influence beef quality measurement using near infrared spectroscopy. *Meat Science*, 82, 279-288.

Koutsoumanis, K., Koutsoumanis, K., Nychka, C. J., and Tassell, P. S. (2009). Evaluation of the performance of isometric calibration sheets on beef quality parameters in cold-stored beef strips femoral muscle. *Meat Science*, 82, 289-295.

Koutsoumanis, K., Koutsoumanis, K., Nychka, C. J., and Tassell, P. S. (2009). Evaluation of the performance of isometric calibration sheets on beef quality parameters in cold-stored beef strips femoral muscle. *Meat Science*, 82, 289-295.

Kim Eun Byum, Son Bin An, Seo Dong Shim, Jung Young Lee, Kwang Min Hong, Song Gi Min, and Seung Jin Lee. (2009). Investigation on beef quality indicator of off-flavor development during storage. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 29, 327-331.

Kim, J., Friedrich, S., Soti, I., Chikandi, K., Hovarth, R., Agoston, C., Bal, G. (2008). Influence of various preservatives on the quality of mixed beef under modified atmosphere at chilled storage. *Meat Science*, 79, 332-341.

Kim, C., Koutsoumanis, K., Koutsoumanis, K., Nychka, C. J. E., and Tassell, P. S. (2005). Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the cold chain. *International Journal of Food Microbiology*, 102, 327-336.

Kim, E., Choi, J.-C., Anagnostis, C. (2010). Applicability of biocidal time temperature integrators as quality and safety indicators for meat products. *International Journal of Food Microbiology*, 138, 119-126.

Presenter E-mail: yynj3316@nate.com

DONGGUK UNIVERSITY





dongguk UNIVERSITY

# TTI 를 통한 품질에측에 쇠고기 크기 및 TTI 위치의 다양성과 온도조건의 영향에 대한 수학적 시뮬레이션

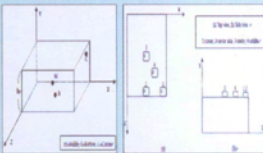
김민중\*, 이승주  
동국대학교 식품생명공학과

## ABSTRACT

- TTI → 지능형 포장의 성공적인 지시제로 식품의 포장 표현에 부착된다.
- TTI의 위치와 포장내 식품의 크기에 따라 TTI와 식품간의 온도에는 차이가 있을 수 있다 → 품질예측의 오류 발생
- Mathematical simulation → 요소형 TTI가 부착된 식품 포장물 대상으로 TTI의 위치, 식품 포장의 크기, 주위 온도 변화에 따른 식품과 TTI의 온도 예측
- FEM (Finite element method)를 적용한 수학적 시뮬레이션에는 상용 패키지 프로그램인 ANSYS (10.0 ANSYS inc. US)를 사용
- 지능형 포장의 모델 system은 식품은 beef TTI는 Lipase-triglyceride 기반으로 한 TTI 사용
- TTI 위치에 따른 온도 분포에는 유의적 차이는 보이지 않았지만, 식품 포장의 크기 및 중기함에 따라 TTI, corner, middle 및 bottom 순으로 온도 변화는 다르았으며, TTI보다 식품의 외부와의 온도차가 더 컸었다.
- 식품포장에 TTI를 사용할 때, TTI의 부착 위치는 크게 고려하지 않아도 된다. 그리고 적절한 크기의 식품을 사용하여 TTI를 통한 식품의 품질 예측이 정확 할 수 있다.

## MATERIALS & METHODS

### Measured locations of beef package and locations of TTI



### Composition of TTI and beef

TI	Amount	Beef	Unit
Buffs	5%	95%	70%
Submits	5%	95%	35%
Address apt.	6%	94%	73%
phosphate ribose	1%	99%	10%
Enzyme	5%	-	-

### Thermal properties of components of beef and TTI as function of temperature

Property	Equation
Density	$\rho = 1.020 \times 10^{-3} (T - 100)$
Specific heat	$C_p = 1.000 + 0.001 (T - 100)$
Thermal conductivity	$k = 0.001 + 0.001 (T - 100)$
Volume fraction	$V_f = \frac{V_f}{V_t}$

### Numerical simulation

#### Building model



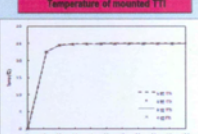
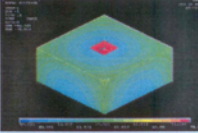
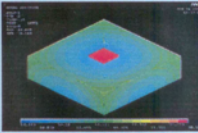
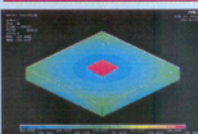
## INTRODUCTION

### TTI (Time-Temperature Integrator)

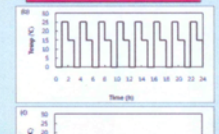
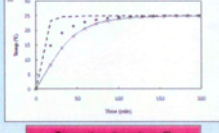
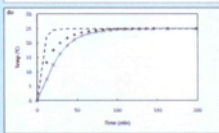
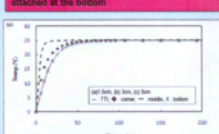
- 식품의 포장 주위에 부착되어 주위의 시간-온도 이력으로부터 변화하는 색으로부터 동적인 식품의 품질을 예측할 수 있는 센서이다 (Bobelyn et al 2006; Lee et al 2008).
- TTI는 내부에 일정한 물질이 담겨있는 라벨 형태이며 이 물질의 양 및 종류에 따라 열전달의 차이가 발생하여 온도 분포가 달라질 수 있다.
- Sensor response time
  - Sensor의 성능지표중 하나의 response time은 집어린 상태 온도의 70% 수준에 도달하는데 걸리는 시간을 의미한다.
  - Target 식품의 구성성분, 크기, 위치 에 따른 열 전달 정도에 영향을 받는다.
- Unsteady heat transfer
  - 식품 내 온도는 위치와 시간에 따라 변하게 되며 내부 저항과 외부저항에 의해 좌우된다.
  - Thermal conductivity, density, heat capacity 및 heat transfer coefficient와 같은 여러 변수에 따라 식품 및 TTI의 온도는 외부 온도와 차이가 있을 수 있으며 품질 예측에 오류가 발생할 수 있다.
- FEM (Finite Element Method)
  - Unsteady heat transfer중 위치와 시간에 따른 온도 예측은 analytical method보다는 numerical method가 사용된다.
  - FEM은 복잡한 형태, 비선형, 비등방성 과 같은 공학적 문제에 관여해 보다 정확한 해를 구하기 위해 사용되는 방법으로 식품의 열전달에도 유용하게 사용되고 있다 (Puri et al. 1993; Pandit et al. 2003 Wang et al. 2002)

## RESULTS

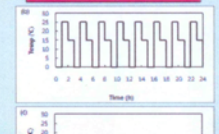
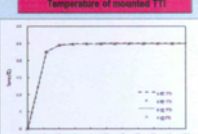
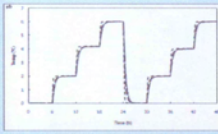
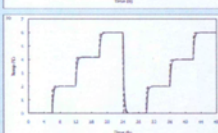
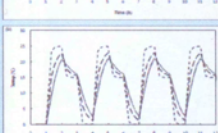
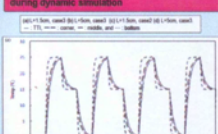
### Temperature contour of variable size of beef



### Temperature of variable location of beef with TTI attached at the bottom



### Temperature of variable location of beef and TTI during dynamic simulation



## OBJECTIVE



## CONCLUSIONS

- TTI와 BEEF의 열특성 계수는 empirical equation을 이용하여 계산하였으며, 온도 분포는 상용프로그램인 ANSYS를 사용하여 시뮬레이션 하였다.
- TTI 부착 위치에 따른 온도의 차이는 없으며, 식품 포장의 크기 및 중기함에 따라 TTI와 beef의 온도 도달 시간 (Response time)이 지연되었다.
- TTI 사용시, 적절한 크기의 식품이 적용 되어야 하며, 상대적으로 크기가 큰 경우에는 포장의 다양한 부위에 TTI를 부착시켜 오류를 줄여야 한다.

## REFERENCES

Bobelyn, E., Hettler, M.A.T.M., Nisus, B.M. 2005. Applicability of an empirical time-temperature integrator as a quality indicator for measurements in the distribution chain. *Food Quality and Safety* 42, 154-154

Lee, M., Lee, S. 2008. Kinetic modeling for predicting the quality of beef and pork at various time-temperature integrator using kinetic. *Food Engineering* 10, 241-249

Mathias, S.L., Amirthalingam, C.C., Sathyan, S., Sathyan, S. 1998. Factors affecting the response time of an optical fibre refractance pH sensor. *Sensors and Actuators A: Physical* 75, 1-10, November 1998, Pages 129-134

Pat, V. M., Anandharajaram, R. C. 1993. Finite element method in food processing a review. *Journal of Food Engineering* 19, 347-374

Puri, R.S., Prasad, S. 2003. Finite element analysis of microwave heating of potato. *Journal of Food Engineering* 51, 189-202

Wang, L., Sun, D.W. 2002. Evaluation of performance of slow air, hot water and water immersion cooking methods in the cooked meat industry by finite element method. *Journal of Food Engineering* 51, 329-340

Directory Book

신성장동력은 대한민국 '희망동력'입니다.  
JUMP START KOREA



# 신성장동력 박람회

NEW GROWTH ENGINES  
JUMP START KOREA 2009

2009.5.26(화)~28(목) 일산 KINTEX

**주최** 국무총리실, 기획재정부, 지식경제부, 교육과학기술부, 문화체육관광부, 농림수산식품부, 보건복지가족부, 환경부, 노동부, 국토해양부, 금융위원회, 방송통신위원회, 중소기업청, 농촌진흥청, 산림청, 국세청, 녹색성장위원회, 미래기획위원회

**주관** 한국산업기술진흥원

[www.newgrowth2009.or.kr](http://www.newgrowth2009.or.kr)



고부가식품산업 | D06

**동국대학교, 상지대학교, 건국대학교, 황성축협**  
**한우육품질 바이오센서**

**전시업체 소개**

동국대학교(주관기관), 상지대학교(협동기관), 건국대학교(위탁기관), 황성축협(참여기업)은 농림 수산식품부의 연구과제(2008년-2010년)를 수행하고 있으며, 본 전시물은 그 연구결과의 일부이다. 동국대학교는 농수축산물의 유통 및 안전관리에 관련된 다수 연구 실적을 보유하고 있으며, 상지대학교와 건국대학교는 축산물 유통이 특성화되어 있고, 또한 황성축협은 국내 고급 한우육의 브랜드로 알려져 있다.

담당자            이승주, 박한조  
 전화번호        02-2260-3372  
 팩스             02-2260-3372  
 E-mail          Lseungju@dongguk.edu  
 홈페이지

**전시 아이템**

- 고급 한우육 유통의 과학화 및 유통 질서를 확립하기 위한 일환으로, 유통관련 신기술인 TTI(time-temperature integrator)계열 바이오센서를 한우육 유통현장에 실용화할 수 있다.
- TTI는 시간-온도에 따라 반응하는(예, 색 변화) 저렴하고 실용적인 센서이다. 시판중인 센서를 한우육 유통과정에 사용하여 TTI 유통관리시스템을 실용화한다.
  - 핵심 기술로서 TTI의 반응 변화로부터 유통 중인 한우육의 변질 정도를 예측할 수 있는 정량적인 함수를 제공한다.
  - 궁극적으로 기존 및 새로운 TTI를 실제 한우육 저온유통에 어떻게 적용할 것인지를 설계하고, 현장 테스트를 통하여 TTI의 성능 및 관리시스템의 효율성을 평가하고 수정 보완하여 한우육의 TTI 유통관리시스템을 실용화한다.

# Appendix 3

- 특허 출원 1건



# 관인생략 출원번호통지서

출원일자 2010.06.23  
 특기사항 심사청구(유) 공개신청(무)  
 출원번호 10-2010-0059511 (접수번호 1-1-2010-0403040-40)  
 출원인명칭 동국대학교 산학협력단(2-2006-008178-3)  
 대리인성명 김순웅(9-2006-000534-4)  
 발명자성명 이승주  
 발명의명칭 T T I 를 이용한 식품의 유통 기한 정보 제공 시스템 및 이를 이용한 식품의 유통 기한 정보 제공 방법

## 특 허 청 장

- 출원 이후 진행 상황 등을 확인하실 때에는 출원번호가 필요하오니, <출원번호통지서>는 출원일차가 종료될 때까지 잘 보관하시기 바랍니다.
- 주소, 전화번호 등 변경사항이 있을 경우 <출원인코드정보변경(경정), 정정신고서>를 반드시 제출하여야 각종 통지서를 적시에 제대로 받으실 수 있습니다.
- 특허(실용신안등록)출원은 등록결정 전까지(심사관이 의견서 제출기간을 정한 경우는 그 기간 내) 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 명세서 또는 도면을 보정하실 수 있습니다.
- 특허출원은 출원일로부터 5년(실용신안등록출원은 3년) 이내에 심사청구 하지 않으면 그 출원은 출원취하된 것으로 간주합니다.
- 특허(실용신안등록, 디자인등록, 상표등록)출원에 대해 조기에 심사받기를 원하시면 "우선심사제도"를 이용하실 수 있습니다.  
특허(실용신안등록)출원에 대해 늦게 심사받기를 원하시면 "심사유예신청 제도"를 이용하실 수 있습니다.
- 해당 산업재산권이 출원상태임을 표시하실 때에는 아래 예와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련 법규에 따라 처벌받을 수 있습니다.  
예) 특허출원 10-2010-0000001, 실용신안등록출원 20-2010-0000001, 디자인등록출원 30-2010-0000001, 상표등록출원 40-2010-0000001, 서비스표등록출원 제41-2010-0000001호
- 기타 문의사항이 있으시면 특허고객상담센터(1544-8080)에 문의하시거나 특허청 홈페이지(www.kipo.go.kr)를 참고하시기 바랍니다.



## 【명세서】

### 【발명의 명칭】

TTI를 이용한 식품의 유통 기한 정보 제공 시스템 및 이를 이용한 식품의 유통 기한 정보 제공 방법{A SYSTEM INFORMING EXPIRATION DATE OF FOOD BY DETERMINING END POINT OF TTI AND A METHOD INFORMING EXPIRATION DATE OF FOOD USING THE SAME}

### 【기술분야】

본 발명은 TTI(time temperature integrator)를 이용한 식품의 유통 기한 정보 제공 시스템 및 이를 이용한 식품의 유통 기한 정보 제공 방법에 관한 것이다.

### 【배경기술】

사회 여건의 변화, 식품의 다양화, 고급화 및 간편화의 영향으로 안전하고 편리한 식품 공급 체계에 대한 관심이 높아지고 있다. 기존의 양적인 소비 패턴보다 품질 및 안전성을 인식하며 고품질의 식품을 선호하는 경향이 대두되고 있다.

이에 대한 경쟁력을 강화하기 위하여 식품 유통 중의 품질 변화를 최소화하여야 한다. 또한, 식품의 품질에 대한 욕구가 높아짐에 따라 과학적인 품질 변화 예측의 필요성이 요구되는 추세이며, 경제적인 비용으로 품질 변화의 예측을 위한 연구로 어패류, 과일 및 채소, 육류, 유제품 등 다양한 식품의 유통에 TTI의 적용이 보고된 바 있다.

TTI는 저장 및 운반 중 식품이 경험한 시간과 온도에 대한 이력을

## 주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.