

308036-2

발간등록번호

11-1451000-000775-01

최종보고서

기획과제 308036-2

위생적 TTI 센서를 이용한
고품질 유통 관리 시스템의
실시간 개발

TTI 센서를 이용한 생선의 실시간 위생적 고품질 유통 관리 시스템의 개발

(Development of high-tech for the real-time
sanitary quality control system of fish using TTI
indicator)

동국대학교

농림수산식품부

농림수산식품부

발간등록번호

11-1451000-000775-01

최종보고서

기획과제 308036-2

TTI 센서를 이용한 생선의 실시간 위생적 고품질 유통 관리 시스템의 개발

(Development of high-tech for the real-time
sanitary quality control system of fish using TTI
indicator)

동국대학교

농림수산식품부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “TTI 센서를 이용한 고등어와 명태의 실시간 위생적 고품질 유통 관리 시스템 개발” 과제의 보고서로 제출합니다.

2010년 10월 31일

주관연구기관명 : 동 국 대 학 교

주관연구책임자 : 이 승 주

세부연구책임자 : 이 승 주

연 구 원 : 홍 광 원

연 구 원 : 이 만 희

연 구 원 : 이 중 용

연 구 원 : 김 원

연 구 원 : 김 민 중

협동연구기관명 : 부 경 대 학 교

협동연구책임자 : 김 선 봉

연 구 원 : 이 양 봉

연 구 원 : 김 대 욱

연 구 원 : 성 재 응

연 구 원 : 김 수 연

연 구 원 : 이 다 선

연 구 원 : 윤 재 호

요 약 문

I. 제 목

TTI 센서를 이용한 고등어와 명태의 실시간 위생적 고품질 유통 관리 시스템의 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

생선(고등어와 명태)의 유통관리시스템에 유통 관련 신기술인 TTI(time-temperature integrator) 기술을 접목하여, 유통을 통하여 소비자들에게 판매되는 전 과정에 걸쳐 생선의 위생성을 보장할 수 있는 시스템을 개발 하고자 하였다. TTI는 시간-온도에 따라 반응하는(예, 색 변화) 저렴하고 실용적인 센서이다. 시판중인 센서를 냉장생선 유통과정에 사용하여 TTI 유통관리시스템을 실용화하고자 하였다. 핵심 기술로서 TTI의 반응 변화로부터 유통중인 냉장 생선의 변질 정도를 예측할 수 있는 정량적인 함수를 개발하였다. 궁극적으로 기존 및 새로운 TTI를 실제 냉장 생선의 저온유통에 어떻게 적용할 것인지를 설계하였다. 현장 테스트를 통하여 TTI의 성능 및 관리시스템의 효율성을 평가하고 수정보완하여 냉장 생선의 TTI 유통관리시스템을 실용화하였다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 시간-온도 이력에 대한 냉장생선(고등어와 명태)의 품질변화 모델링

- 1) Steady 시간-온도 모델링/생선 품질변수의 결정
- 2) Dynamic 시간-온도 모델링

2. 냉장 생선(고등어와 명태) 유통경로의 현장 분석

- 1) 냉장생선의 유통경로 및 조건 survey
- 2) 기존 유통 관리방안의 정립 (SSOP 및 HACCP)
- 3) 냉장 생선 유통경로의 유형 분석 및 품질 변화 분석

3. 시간-온도 이력에 대한 TTI 반응의 모델링 및 품질변수와 상관성 모델링

- 1) 시판 TTI의 성능 분석
- 2) Steady 시간-온도 모델링
- 3) Dynamic 시간-온도 모델링
- 4) 품질 변수와 상관성 모델링

4. 냉장생선에 대한 TTI의 현장적용

- 1) TTI 색변화와 품질의 상관성의 정확성 및 신뢰성 평가
- 2) TTI 시스템의 시범 운영
- 3) TTI 시스템의 보완

IV. 연구개발결과

[1차년도]

1. 시간-온도 이력에 대한 냉장생선의 품질 변화 모델링

1) Steady 시간-온도 모델링/생선 품질변수의 결정

명태와 고등어의 이취발생을 나타낼 수 있는 품질인자를 탐색하고자 온도 의존성 관점에서 상호관계를 분석하였다. 먼저, 명태의 steady 저장 중 관능기법인 R-index에 의한 이취검지 시간을 검지하였고, 이화학적, 생물학적 품질인자를 측정하였다. 이취검지시간의 온도의존성의 관계식 알고리즘을 이용하여, 이에 따른 이취발생 indicator의 선발 요건을 유도하였다. 저장 중 온도-시간 이력에 대한 kinetic 상수 및 Arrhenius 상수를 각 품질인자에 대하여 산출하여, 이취발생 indicator의 선발 요건과 비교 분석하였다. 결과적으로 명태의 경우 이취발생 indicator는 여러 품질인자 중 변화의 양상이 뚜렷하고 가장 온도의존성이 유사한 *Pseudomonas*로, 고등어는 VBN으로 선정 되었다.

2) Dynamic 시간-온도 모델링/생선 품질변수의 결정

수산물 유통경로는 매우 복잡하고 생산량의 불확실성이 존재하기 때문에 품질관리에 어려움이 있어 품질지수의 체계적인 분석을 위해서는 kinetic modeling을 통해 유통의 효율성제고에 기여를 해야 한다. 따라서 명태와 고등어의 일반적 유통경로의 온도-시간 이력하에서

*Pseudomonas. spp*의 성장모델 및 VBN의 값을 실험값과 예측값으로 비교하였다. 예측값 성장모델의 온도의존성 매개변수는 Euler's method로 simulation 하였으며 유통경로는 대형판매장, 가공업자, 직접거래를 통한 구매의 3가지 경우로 구분하여 온도-시간 조건을 설정하였다. 그리고 각 유통경로에 따라 발생된 *Pseudomonas. spp* 예측값과 VBN의 예측값의 민감도분석을 실시하여 명태와 고등어의 품질관리에 적용할 수 있도록 제시했다.

2. 냉장 생선(고등어와 명태) 유통경로의 현장 분석 및 모델링

1) 냉장생선의 유통경로 및 조건 survey

명태의 경우는 북해도 어장에서 어획되어 스티로폼상자에 해수빙 빙장을 하여 포장하고 2박 3일 후 시모노세키에 도착하게 되면 다시 전용 운반선을 이용해 1박 2일후 부산 국제 수산물 도매시장에 도착하게 된다. 보냉탑차를 이용해 마트 또는 국내 소비지 어시장으로 운반된다. 고등어의 경우, 제주도 또는 소흑산도에서 어획된 것을 운반선에 해수빙 빙장 또는 일반빙 빙장을 하고 10-15시간을 경과한 후 부산 공동어시장에 도착하게 된다. 경매를 시작하게 되면 나무상자에 빙장을 하고 약 4-5시간이 소요되고, 소매용인 경우 보냉탑차에 실려져 -5℃를 유지하여 보냉탑차에 실려 마트로 운송된다. 현장조사를 한 결과 부산공동어시장의 고등어는 해수빙 빙장으로 보냉온도는 0.7~1.0℃, 부산국제수산물도매시장의 명태는 해수빙 빙장으로 보냉온도는 1.0~1.2℃였다. 위관장 및 수송온도는 1℃전후라고 보며, 마트 판매 온도는 냉장 5℃전후로 보여진다. 이처럼 유통 단계가 복잡하여 품질저하 요인이 많고 품질 인증이 미비하여, 전체 유통경로에 대한 생선의 신선도 및 품질을 객관적으로 관리하는 시스템이 필요함을 알 수 있다.

2) 기존 유통 관리 방안의 정립

SSOP 및 HACCP 절차서의 관리요령과의 상호보완 및 개선사항을 검토 하였다. 고등어와 명태와 같은 다소비 어종의 생산·가공·유통·보관에 있어서 그 폭넓은 소비에도 불구하고 명확한 기준이 없이 이용되고 있다. 따라서 이러한 불완전한 생산·가공·유통·보관 실태에 있어서 보다 안전한 HACCP 관리를 이행할 수 있도록 실험적 데이터를 구축할 필요가 대두되게 되었다. HACCP 관리는 실시간으로 위해 요소를 파악하고 통제할 수 있는 체계를 구축하는 것을 당면 목표로 하고 있다. 그러나 위해 요인을 확인하기 위해서는 많은 노력과 인력, 그리고 시간이 소요되기 때문에 비단 비용 측면뿐만 아니라, 위해의 적절한 통제를 불가능하게 하고 위해 요소를 증가시킬 위험을 증가시킨다. 따라서 위해 요소 검출 방법이나 모니터링 방법을 모델링을 통해 TTI와 같은 간편하고 즉각적인 위해요인 검출 방법을 마련하여 고등어나 명태와 같은 어류의 생산 및 유통을 보다 원활하게 하여야 하며, 동시에 소비자가 그 유통 상의 안전

성에 있어서 신속하게 신뢰를 확신할 수 있도록 간편한 선도 관리 시스템의 도입이 필요하다.

3) 냉장 생선 유통경로의 시간에 따른 온도 경로의 유형 분석 및 품질 변화 분석

실험에 사용한 고등어와 명태는 부산국제수산물도매시장에서 빙장 상태로 보관된 것을 구입하여 실험실로 이송 후 선별작업을 통해 고등어는 평균 체장 28.62 cm 중량 378.84 g인 것을 사용하였으며, 명태는 평균 체장 44.18 cm, 중량 448.62 g인 것으로 크기 무게 그리고 관능적으로 선도가 비슷한 것을 시중에 유통되는 완전한 어체 상태로 각종 유통 경로를 감안하여 5°C, 10°C, 15°C, 20°C의 4가지 온도대에 저장 하여 시료로 사용하였다. 실험은 동일 시간대에 12시간 간격으로 행하였으며 온도에 따른 pH, 산가 (Acid value), TMA, VBN, Biogenic amine, K-value, Torrymeter의 측정과 관능평가를 실시하여 품질변화를 분석하였다.

[2차 년도]

3. 시간-온도 이력에 대한 TTI 반응의 모델링 및 냉장생선 품질과의 상관성 모델링

1) 시간온도 이력에 대한 TTI 반응의 모델링

연구에 사용된 TTI (Time-temperature integrator) 는 Temptime 사의 고분자형 TTI였다. 이는 시간-온도 이력에 따라 내부에 있는 diacetylene 단분자가 중합반응을 일으키며 색이 점점 어두워 지며 소비자가 이를 통해 시각적으로 품질을 예측할 수 있게 해준다. B type의 TTI 와 M type의 TTI를 5°C, 10°C, 15°C, 20°C에 저장하여 시간에 따라 색 변화를 관찰하였다. 시간이 지날수록 core부분이 어두워 지며 외부의 reference ring과 밝기가 비슷해 졌으며 더 많은 시간이 지나자 완전히 검은색이 되어 더 이상의 변화는 보이지 않았다. TTI 색 변화는 총 세가지, core 부분이 reference ring 보다 ①밝다, ②비슷하다, ③어둡다 로 구분될 수 있었으며 색 변화는 온도가 높을수록 색의 변화가 가속화 되었다. Type에 따라서도 변하는 정도의 차이가 존재하였는데 B type 보다 M type의 색 변화가 더디게 진행되었으며 저온으로 갈수록 그 차이가 커짐을 알 수있었다. 따라서 저온에서 냉장생선의 품질을 예측할 수 있는 지표로는 B type이 적절한 것으로 판단 되었다. 또한 색 변화가 일어나는 각 시점에서의 색을 측정하여 kinetic modeling 하였으며, Arrhenius 매개변수를 산출 하였다. 더불어 Euler's methods를 통해 다양한 온도-시간 조건에서 예측값 및 실험값을 비교 분석 하였다. 그 결과 TTI의 일정한 색변화 단계에서 항상 일정범위의 색값을 취하였고 이를 통해 TTI의 발색정도의 정확성 과 kinetic 함수식의 유효성을 검증 하였다.

2) TTI와 냉장생선 품질과의 상관성 모델링

TTI (Time-temperature integrator)는 시간-온도 이력에 따른 비가역적인 색 변화를 나타내

는 센서로 동반된 식품의 품질 정도를 예측할 수 있게 해준다. TTI로부터 품질을 예측하기 위해서는 일련의 과정을 거치는데 보다 정확히 예측이 수행되기 위해서는 식품과 TTI의 활성화 에너지, 즉 온도의존성이 비슷해야 한다. 따라서 TTI 와 고등어 및 명태의 품질변수인 *Pseudomonas*, VBN 과 의 상관성을 다양한 모델링을 통해 시간-온도에 따른 TTI 와 품질간의 상관 관계를 연구 하였으며 그결과 TTI 와 냉장 생선 품질인자 간의 활성화 에너지 차이는 25kJ/mol 이하로, TTI를 통한 고등어 및 명태의 품질 예측이 유효 하였다. 냉장 생선의 대표적인 품질 인자인 미생물은 불확실성(uncertainty) 과 변이성(variability) 의 특징을 갖고 있기 때문에 시간-온도에 따른 증식에 정확한 예측이 어렵다. 따라서 미생물의 정도를 확률분포(probability distribution)로 변환하여 kinetic parameter를 분포도로 정의 하였으며 다양한 시간-온도 조건에서 발생할 수 있는 미생물의 정도를 분포도를 통하여 정확히 예측 가능 하였다. 더불어 TTI와 냉장 생선의 품질변수의 steady 및 dynamic kinetic modeling을 통해 산출된 값을 이용하여 실제 유통 현장에서 발생할 수 있는 다양한 temperature abuse 에 의해 야기 되는 shelf life 의 차이를 activation energy 관점에서 연구하여 보다 정확한 TTI의 사용을 제시 할 수 있다.

4. 냉장생선에 대한 TTI의 현장 적용

1) 현장적용 실험 실시

모델 현장으로 부경대학교 내 야외 임시 생선 판매장을 설치하여 TTI가 부착된 고등어 및 명태의 판매 중 TTI의 색 변화와 생선 품질을 모니터링하였다. 냉장생선은 스티로폼 박스 위에 얼음을 깔고 그위에 진열되었고, 주기적으로 얼음을 채워서 신선도를 유지시켰다. 그러나 주위 날씨의 변화에 의해 를 위해 채워진 얼음이 녹아 냉장생선의 신선도 유지에 차이가 생겼으며, 특히 온도가 높은 날에는 얼음이 녹는 정도가 빨라져 이로 인해 temperature abuse가 일어났다. 온도가 높은 날과 온도가 낮은날 일정 시간간격 마다 고등어, 명태, TTI를 채취 하여 그 때 TTI의 색 변화로부터 냉장생선의 품질 정도를 측정하였다. 그 결과 외부 온도의 증가에 의해 얼음의 녹는 정도가 빨라져 선도 유지가 어려운 생선의 경우 실험 종료 시점에서 품질 정도가 부패치에 도달하였으며, 이때의 TTI 또한 core 와 reference ring 의 밝기가 비슷해 졌다. 온도가 낮은 경우는 얼음에 의해 신선도 유지가 잘 되어 실험 종료 시점에서 품질 값이 부패정도에 도달하지 않았으며 TTI의 core 색 또한 크게 어두워지지 않았다. 이에 대해 현장에서 TTI로부터 생선의 품질 예측이 가능함을 알 수 있었다.

2) 현장 적용을 위한 기타 보완 사항

TTI를 직접 현장에 적용하기 위해서는 다양한 조건이 고려 되어야 한다. 고등어 및 명태

는 몇 단계의 유통조건을 경험하게 되는데, 유통시 TTI 또한 같은 조건을 거치며 색 변화를 일으킨다. TTI는 시간-온도 이력에 따라 색 변화 정도가 달라 지는데, 이는 다양한 어획조건 및 유통경로에 따른 TTI의 부착 시점이 고려되어야 한다는 것을 의미한다. 따라서 고등어 및 명태의 일반적인 유통과정 중 TTI를 부착 하였을 때 경험하는 시간-온도 이력에 따른 색 값을 예측 및 실제 측정하여, 정확한 품질 지표로서의 TTI의 부착 시점을 최적화 한다. 그 결과 명태는 마트에서, 고등어는 어획시 TTI를 부착 하였을때, 보다 정확한 품질 예측을 할 수 있다.

냉장생선에 부착된 TTI는 외부의 시간-온도 이력에 따라 반응을 일으켜 냉장생선의 품질을 가시적으로 보여준다. 그런데 실제 식품은 고유의 열적 물성치에 의해 열전달의 정도가 달라져 외부의 시간-온도이력을 그대로 반영하지 않으며, 다양한 조리조건을 적용하여 구성 성분의 함량(물, 지방, 단백질, 탄수화물) 변화한 경우는 더욱 그러하다. 결국 TTI가 경험한 외부의 시간-온도 이력은 실제 식품이 경험한 시간-온도 이력과 차이를 보일 수 있어 품질예측에 오차가 생길 수 있다. 따라서 이로 인해 TTI의 품질 예측에 오차가 생길 수 있으며 이는 온도가 높을수록 더 가속화 되었다. 따라서 다양한 조리형태의 고등어와 명태의 내부 온도의 변화를 수학적인 simulation을 통해 예측하였고 TTI가 경험한 시간-온도 이력과 비교 분석하였다. 시간에 따른 TTI와 냉장생선의 온도차이는 존재하며 그로 인한 예측 정도 또한 존재 하며 따라서 안정적인 cold chain system의 운영 이 이루어져야 TTI 예측 오차가 최소화 될 수 있었다.

V. 연구성과 및 성과활용 계획

냉장 생선을 원산지에서 소비지까지 보다 안전하게 실시간으로 품질을 유통및 관리할 수 있는 매우 현실적이며 실용적인 시스템의 실현이 가능하다. 또한, TTI 센서 적용 기술이 완성되면 생선 뿐만 아니라 수산물 전반에 확대 적용 가능함으로 수산물의 안전한 유통 시스템 개발 및 유통 중에 발생하는 유통 손실을 크게 줄일 수 있을 뿐만 아니라 식중독의 사전 예방으로 사회적 비용도 감소시킬 수 있는 이점이 있다.

SUMMARY

I. Project name

Development of food safety management system for pollack and mackerel by using time temperature integrator (TTI)

II. Research need and purpose

A food safety management system for pollack and mackerel was developed by using time temperature integrator (TTI), where the quality change in chilled fishes could be monitored by the change in TTI color. TTI is a practical indicator, easily available in the market. We used a foreign TTI and established the mathematical functions relating the TTI color to the fish qualities. A field system with TTI applications was created and the uses of TTI were evaluated in terms of accuracy and practicability.

III. Results

1 Modeling of the chilled fish quality changes according to time-temperature history

1) Determination of fish properties indicating the deterioration during storage

Several quality factors of pollack and mackerel such as K-value, trimethylamine (TMA), volatile basic nitrogen (VBN), Torry meter, pH, acid value (AV), total viable count (TVC), and *Pseudomonas* spp. CFU, were measured and kinetically modelled under the different storage temperatures. Off-flavor development time (ODT) also was measured by R-index sensory test and kinetically modelled. An indicator of the ODT was found to be *Pseudomonas* spp. among the quality factors according to a similarity in Arrhenius temperature dependence which was mathematically derived to be a criterion. The temperature dependence was represented by Arrhenius's activation energy (E_a). The E_a of ODT for pollack and mackerel had the highest similarity to those of *Pseudomonas* spp. and VBN, respectively, meaning the indicator properties.

2) Dynamic modeling of the fish quality changes during distribution

Dynamic modelling for prediction of *Pseudomonas* concentration and VBN in pollack and mackerel, respectively, under a dynamic temperature condition in a lab programmable incubator was implemented using Euler's method. The model evaluation showed a good agreement between the predicted and measured of *Pseudomonas*'s concentrations. In simulation study, the three kinds of distribution paths were assumed such as consumers' buying from distribution center (A), from manufacturer (B), and from direct market (C), basically consisting of six phases ranging from shipping, warehousing/shipment, warehousing/storing, processing, market exhibition to sale/consumption. Sensitivity analysis on each of the phases also was implemented. The sensitivities indicated which path is the highest in the risk of failure in managing the relevant phases.

2 Survey of the actual fields for chilled fish distribution

1) Survey of the distribution paths and conditions of chilled fishes

Pollack is caught in the North Sea, packaged with ice in a styrofoam box on site, then transported sequentially to Simonoseki harbor in Japan in 2-3 days and the fish market at Pusan in 1 day. Mackerel is caught around Jeju island, packaged with ice in a styrofoam box on site, then transported to the fish market at Pusan in 10-15 hours. It takes 4-5 hours to be sold at the market. The inner temperatures of the boxes were found to be 0.7-1.0°C and 1.0-1.2°C for mackerel and pollack, respectively. The sold fishes are again transported to another markets in cities. The temperature is kept sequentially at 1°C during transportation and at 5°C on chilling shelves until sold to final consumers. Although the distribution system was well established, a quality monitoring system was needed to assure the system is done as scheduled.

2) Proposal of the distribution system with TTI in terms of SSOP and HACCP

Current SSOP and HACCP on the chilled fish distribution system were examined to find the feasibility of TTI applications. There is no well-established code of SSOP and HACCP practices yet, so it is asked to prepare the experimental data in the course of the distribution system. However, it would require much cost in terms of time, expenses,

human resources and moreover, the environmental condition is exposed to a lot of cross-contamination. Therefore it could be inferred that there should be a versatile monitoring tool to facilitate the safety management practice. TTI would give a solution in this aspect. An improved SSOP and HACCP system were proposed by using TTI on the chilled fish distribution.

3) Examination of the chilled fish quality changes in actual distribution fields

The fishes, stored under the normal condition, were bought from the fish market at Pusan, then the fishes were stored further at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C, respectively, reflecting several actual distribution conditions. The fish properties were analyzed such as pH, acid value, TMA, VBN, biogenic amine, k-value and Torrymeter-value. Sensory evaluation was also accompanied. The experimental data could be used to estimate a specification of TTI shelf life.

3. Modeling of the TTI color changes and their relationships with the chilled fish quality changes according to time-temperature history

1) Modeling of the TTI color changes in isothermal condition

TTI of Temptime Co. product, which is a polymer type, was used. The color of TTI gets darkened while monomer of diacetylene polymerized. The TTI was tested under isothermal conditions such as 5°C, 10°C, 15°C and 20°C, respectively. The core part of TTI changes in color, and when it becomes the same as reference ring is regarded as the endpoint of shelf life. The color was graded into three levels such as bright, medium and dark. The color changes were greater at higher temperatures. B and M types of TTI were compared in the color change rates, and B type changed faster. Accordingly, B type is fit for the foods with short shelf life. Kinetic modeling was primarily conducted for isothermal conditions and secondly for temperature dependency. The simulation of TTI color changes under dynamic time-temperature conditions was done by using a numerical technique Euler's methods. The estimates agreed well with the experimental data.

2) Modeling of the relationships between the TTI color and fish qualities changes

The use of TTI is to judge the quality of the accompanied food in packages from the

TTI visual color. A prerequisite of TTI matching a food is to have the similar activation energy each other, which means they have the similar temperature dependency. Kinetic modeling of *Pseudomonas* and VBN changes for mackerel and pollack, respectively, was primarily conducted for isothermal conditions and secondly for temperature dependency. Their activation energy differences from that of TTI were less than 25kJ/mol, representing the matching of the fishes and TTI is appropriate. In the modelling, microbial concentrations, which include much uncertainty and variability, were expressed in probability distribution functions or curves instead of just deterministic values like averages from data sets. The stochastic modelling with these distributions were manipulated with Monte Carlo simulation. It was found that the predictions by the stochastic modelling were more accurate than those by the deterministic modelling.

4. Field studies on TTI applications to the chilled fish distribution system

1) TTI application practice to actual fields

A model market place was built in Pukyung university campus at Pusan. The individual fish packages with TTI attached were displayed for 2 days. The packages were contained in a styrofoam box filled with ice. According to weather, the ice was melt faster, then the box was refilled with ice. Under such conditions, temperature abuse could be caused, leading to faster fish deterioration. During display, fish packages were picked, and the TTI color and fish quality were measured. TTI was found to be able to indicate the current state of the fish quality. It was concluded that TTI should be a versatile tool to allow consumers to assure the chilled fish qualities.

2) Supplementary techniques

To complete the TTI applications to practical level, there should be several more things to consider. If we have only one kind of TTI available, which might not match a target food well, we will have to adapt it for use, anyhow. We examined where to attach TTI on chilled fish on the distribution paths is desirable. With B and M types of polymeric TTI of Temptime Co. product, the mart and catching place in sea for pollack and mackerel, respectively, are the best ones to attach TTI on the packages.

It is assumed that the time-temperature history experienced by the TTI and fishes are

the same. Depending on the fish thermophysical properties and package sizes and shapes, however, the center part of packages may change in temperature slower than the surface part. The temperature of surface part may be identical to the temperature of TTI on the package. The thermophysical properties are determined by the fish chemical compositions. According to the different chemical compositions of fishes, the temperature changes were simulated by using finite element method, resulting that the slower heat transfer within the packages brought about the more deviations in predictions of fish qualities by TTI.

CONTENTS

I. Introduction	25
1. Economical-industrial significance	25
1) Problem and present condition of cold fish distribution chain	25
2) Social and economical background	25
2. Need of research	26
1) Value of TTI and probability of commercialization	26
2) Objectives	27
II. The recent development in related fields	28
1. Current products and market trends (TTI sensor)	28
2. Current research trends	30
III. Accomplished research contents and results	32
1 Modeling of the chilled fish quality changes according to time-temperature history	33
1) Determination of fish properties indicating the deterioration during storage	33
2) Dynamic modeling of the fish quality changes during distribution	69
2 Survey of the actual fields for chilled fish distribution	85
1) Survey of the distribution paths and conditions of chilled fishes	85
2) Proposal of the distribution system with TTI in terms of SSOP and HACCP	86
3) Examination of the chilled fish quality changes in actual distribution fields	87
3. Modeling of the TTI color changes and their relationships with the chilled fish quality changes according to time-temperature history	107
1) Modeling of the TTI color changes in isothermal condition	107
2) Modeling of the relationships between the TTI color and fish qualities changes	121

4. Field studies on TTI applications to the chilled fish distribution system	146
1) TTI application practice to actual fields	146
2) Supplementary techniques	152
IV. Achievements and contributions	171
V. The application plan of the current research accomplishments	174
VI. International research information and sources	175
VII. Referecnes	176
VIII. Appendix	176

목 차

제 1 장	연구개발과제의 개요	25
제 1 절	경제적·산업적 중요성	25
1.	수산물 유통의 현황 및 문제점	25
2.	사회적, 경제적 배경	25
제 2 절	연구개발의 필요성	26
1.	TTI 기술 적용 가치 입증 및 실용화 가능성	26
2.	연구개발 목표의 중점 항목	27
제 2 장	국내·외 기술개발 현황	28
제 1 절	국내·외 제품생산 및 시장 현황 (TTI 센서)	28
제 2 절	국내·외의 연구현황	30
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과	32
제 1 절	시간-온도 이력에 대한 냉장생선(고등어와 명태)의 품질변화 모델링	33
1.	Steady 시간-온도 모델링/생선 품질변수의 결정	33
2.	Dynamic 시간-온도 모델링	69
제 2 절	냉장생선 유통경로의 현장분석	85
1.	냉장생선의 유통경로 및 조건 survey	85
2.	기존 유통 관리방안의 정립(SSOP 및 HACCP)	86
3.	냉장 생선 유통경로의 시간에 따른 온도 경로의 유형 분석 및 품질 변화 분석	87
제 3 절	시간-온도 이력에 대한 TTI 반응의 모델링 및 냉장생선 품질과의 상관성 모델링	107
1.	시간-온도 이력에 대한 TTI 반응의 모델링	107
2.	TTI와 냉장생선 품질과의 상관성 모델링	121
가.	Deterministic 모델링	122
나.	Stochastic 모델링	130
다.	Temperature abuse 조건 하에서 유효성 검증	138

제 4 절	냉장생선에 대한 TTI의 현장적용	146
1.	현장적용 실험 실시	146
2.	기타 보완 사항	152
	가. 냉장생선 생산단계에서 TTI 부착시점의 최적화	153
	나. 냉장생선류의 열적물성치에 따른 시간-온도 오차 분석	160
제 4 장	목표달성도 및 관련분야에의 기여도	171
제 1 절	목표달성도	171
제 2 절	관련분야에의 기여도	172
제 5 장	연구개발 성과 및 성과활용 계획	174
제 1 절	연구개발 결과의 활용	174
제 2 절	연구개발 결과의 활용계획	175
제 6 장	연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	175
제 7 장	참고문헌	176
제 8 장	부 록	176

<표 차례>

Table 1.1.1 R-index vs. storage time for Alaska Pollack stored in an airtight container at 20°C, 15°C, 10°C and 5°C.	40
Table 1.1.2. Off-flavor development time for Alaska Pollack stored in an airtight container at R-index values of threshold at $\alpha=0.05$ and 0.01.	41
Table 1.1.3. Kinetic constant (k) in Eq. (5) and (6), and goodness of fit for Alaska pollack quality variables from regression analysis with 0 th and 1 st order reactions.	51
Table 1.1.4. Arrhenius constants (A, B, and Ea) in Eq. (4) and (9), and goodness of fit for Alaska pollack quality variables from regression analysis with Arrhenius equation.	52
Table 1.1.5. R-index vs. storage time for Mackerel stored in an airtight container at 20°C, 15°C, 10°C and 5°C.	54
Table 1.1.6. Off-flavor development time for Mackerel stored in an airtight container at R-index values of threshold at $\alpha=0.05$ and 0.01.	55
Table 1.1.7. Kinetic constant (k) in Eq. (5) and (6), and goodness of fit for Mackerel quality variables from regression analysis with 0 th and 1 st order reactions.	64
Table 1.1.8. Arrhenius constants (A, B, and Ea) in Eq. (4) and (9), and goodness of fit for Mackerel quality variables from regression analysis with Arrhenius equation.	65
Table 1.2.1. Residence times at each of distribution phases according to hannel types and <i>Pseudomonas</i> cono toratto tat the final phase-sale/consumption.	78
Table 1.2.2. Sensitivity at each of distribution phases according to distribution channel types.	78
Table 1.2.3. Residence times at each of distribution phases according to distribution channel types and VBN (mg%) at the final phase-sale/consumption.	81
Table 1.2.4. Sensitivity at each of distribution phases according to distribution channel types.	82
Table 3.1.1 Reaction rate response of TTI at four storage temperature.	114
Table 3.1.2 Kinetic parameter of different types of TTI.	116
Table 3.2.1 Reaction rate response of <i>Pseudomonas</i> spp. in the range of 5°C to 20°C.	125

Table 3.2.2 Kinetic parameter of <i>Pseudomonas</i> spp.	124
Table 3.2.3. Kinetic constant (k) and Arrhenius constant and goodness of VBN contents of Mackerel from regression analysis with Arrhenius equation.	127
Table 3.2.4 kinetic parameters by various modeling methods.	134
Table 3.2.5 Threshold and parameters of TTI, VBN, <i>Pseudomonas</i> spp.	139
Table 4.2.1 kinetic Parameters of TTI.	154
Table 4.2.2 Results of prediction and experiment for Mu value of TTI at respective distribution stage.	159
Table 4.2.3 Compositions of Mackerel and Pollack.	162
Table 4.2.4 Thermal properties of components of Fishes as functions of temperature.	163
Table 4.2.5 Thermal properties Mackerel and Pollack	163
Table 4.2.6 Steps of ANSYS program for simulation.	164

<그림 차례>

Fig. 1.1.1. Time course of the quality variables of Alaska Pollack during storage at different temperatures. ◆: 5℃, ■: 10℃, ▲: 15℃, ●: 20℃. (a):TVC, (b): <i>Pseudomonas. spp.</i>	42
Fig. 1.1.2. Concept of electrophoresis for FRESH SAFER	43
Fig. 1.1.3. Changes of K-value during storage of Alaska pollack at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃.	44
Fig. 1.1.4. Changes of TMA during storage of Alaska pollack at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃.	45
Fig. 1.1.5. Changes of VBN during storage of Alaska pollack at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃.	46
Fig. 1.1.6. Changes of pH during storage of Alaska pollack at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃.	47
Fig. 1.1.7. Changes of Acid-value during storage of Alaska pollack at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃.	48
Fig. 1.1.8. Changes of score of Torrymeter during storage of Alaska pollack at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃.	49
Fig. 1.1.9. Sample data fitting for one quality variable (<i>Pseudomonas.spp</i>)of Alaska Pollack stored in an airtight container by regression analysis with kinetic Eq.(7) of 1 st order reaction.	50
Fig. 1.1.10. Sample data fitting for one quality variable (<i>Pseudomonas.spp</i>) of Alaska Pollack stored in an airtight container by regression analysis with Arrhenius equation Eq.(9).	50
Fig. 1.1.11. Data fitting for reciprocals of off-flavor development time ($1/t_R$ in Eq.(4)) based on R-index of Alaska Pollack stored in an airtight container by regression with Arrhenius equation Eq.(5).	52
Fig. 1.1.12. Time course of the quality variables of Mackerel during storage at different temperatures. ◆: 5℃, ■: 10℃, ▲: 15℃, ●: 20℃. (a):TVC, (b): <i>Pseudomonas. spp.</i>	56
Fig. 1.1.13. Changes of K-value during storage of mackerel at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃.	57
Fig. 1.1.14. Changes of TMA during storage of mackerel at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃.	58
Fig. 1.1.15. Changes of VBN during storage of mackerel at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃.	58
Fig. 1.1.16. Changes of pH during storage of mackerel at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃.	60

- Fig. 1.1.17. Changes of acid value during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C. 61
- Fig. 1.1.18. Changes of score of Torrymeter during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C. 62
- Fig. 1.1.19. Sample data fitting for one quality variable (VBN) of Mackerel stored in an airtight container by regression analysis with kinetic Eq.(5) of 0th and Eq.(7) of 1st order reaction. 63
- Fig. 1.1.20. Sample data fitting for one quality variable (VBN) of Mackerel stored in an airtight container by regression analysis with Arrhenius equation Eq.(9). 63
- Fig. 1.1.21. Data fitting for reciprocals of off-flavor development time ($1/t_R$ in Eq.(4)) based on R-index of Mackerel stored in an airtight container by regression with Arrhenius equation Eq.(5). 65
- Fig. 1.2.1 Comparison between predicted and measured *Pseudomonas* concentration with respect to a temperature profile, ● : measured model, - · - : predicted model, ----- : temp 72
- Fig. 1.2.2. Distribution channels of Alaska Pollack from shipping to sale/consumption and the typical temperatures at each phase. I : shipping, II : warehousing/shipment, III: warehousing/storing, IV: processing, V: market exhibition, VI: sale/consumption. 74
- Fig. 1.2.3. Sensitivity and predicted level of *Pseudomonas* during distribution for distribution center (A). 76
- Fig. 1.2.4. Sensitivity and predicted level of *Pseudomonas* during distribution for through manufacturer (B). 76
- Fig. 1.2.5. Sensitivity and predicted level of *Pseudomonas* during distribution for direct marketing (C). 77
- Fig. 1.2.6. Comparison between predicted and measured VBN (mg%) with respect to a temperature profile, ● : measured model, - · - : predicted model, ----- : temp 76
- Fig. 1.2.7. Distribution channels of Mackerel from shipping to sale/consumption and the typical temperatures at each phase. I : shipping, II : warehousing/shipment, III: warehousing/storing, IV: processing, V: market exhibition, VI: sale/consumption. 79
- Fig. 1.2.8. Sensitivity and predicted level of VBN (mg%) during distribution for distribution center (A). 80

Fig. 1.2.9. Sensitivity and predicted level of VBN (mg%) during distribution for through manufacturer (B).	80
Fig. 1.2.10. Sensitivity and predicted level of VBN (mg%) during distribution for direct marketing (C).	81
Fig. 2.3.1. Changes of tryptamine during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	91
Fig. 2.3.2. Changes of 2-phenylethylamine during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	92
Fig. 2.3.3. Changes of putrescine during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	93
Fig. 2.3.4. Changes of cadaverine during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	93
Fig. 2.3.5. Changes of histamine during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	94
Fig. 2.3.6. Changes of dopamine during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	95
Fig. 2.3.7. Changes of eyeball transparency during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	96
Fig. 2.3.8. Changes of gills tissue state during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	97
Fig. 2.3.9. Changes of hernia during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	98
Fig. 2.3.10. Changes of rancidity during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	98
Fig. 2.3.11. Changes of elasticity during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	99
Fig. 2.3.12. Changes of overall acceptance during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	100
Fig. 2.3.13. Changes of eyeball transparency during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	102
Fig. 2.3.14. Changes of gills color during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	102
Fig. 2.3.15. Changes of gills tissue state during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	103
Fig. 2.3.16. Changes of hernia during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	104
Fig. 2.3.17. Changes of rancidity during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	105

Fig. 2.3.18. Changes of elasticity during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	105
Fig. 2.3.19. Changes of overall acceptance during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.	106
Fig.3.1.1 Schematic of Polymer TTI.	109
Fig.3.1.2 Color change table of polymer TTI (a) B type, (b) M type.	110
Fig.3.1.3 Responses of TTI color change at four storage temperature. (a) B type, (b) M type. ◆5°C, ■, 10°C, ▲15°C, ×20°C.	115
Fig.3.1.4 Arrhenius plot of the reaction rate of TTI color change. (a) B type, (b) M type.	115
Fig.3.1.5 Predicted (solid line) and measured (point) response of color change compared with time under dynamic storage conditions. (a) pollack, (b) mackerel.	120
Fig.3.2.1 <i>Pseudomonas</i> spp. concentration with storage time under isothermal conditions. ◆5도 ■ 10도 ▲ 15도 × 20도	125
Fig.3.2.2 Sample data fitting for <i>Pseudomonas</i> spp. of pollack stored in an airtight container by regression analysis with Arrhenius equation Eq.(5)	125
Fig.3.2.3 Changes of VBN contents during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C	126
Fig.3.2.4 Sample data fitting for VBN content of Mackerel stored in an airtight container by regression analysis with Arrhenius equation Eq.(5)	127
Fig.3.2.5 Comparison between predicted and measured value with respect to a temperature profile. — : predicted, × : experiment, … : temperature	128
Fig.3.2.6 Total distribution chart and general distribution chart of respective point of <i>Pseudomonas</i> from Alaska pollack by time-temperature history (a) 5°C, (b) 10°C, (c) 15°C, (d) 20°C.	134
Fig 3.2.7 Comparison between predicted and measured value with respect to a temperature profile, (a) deterministic, (b) stochastic.	135
Fig 3.2.8 Comparison between predicted microorganism from TTI color and distribution. ▲ TTI, × stochastic.	136
Fig. 3.2.9. Shelf life of mackerel (VBN) with various activation energy at isothermal condition (a) $Ea_{mackerel} < Ea_{TTI}$ (b) $Ea_{mackerel} > Ea_{TTI}$	140
Fig. 3.2.10. Shelf life of pollack (<i>Pseudomonas</i> spp.) with various activation energy at isothermal condition (a) $Ea_{mackerel} < Ea_{TTI}$ (b) $Ea_{mackerel} > Ea_{TTI}$	141

Fig. 3.2.11. Difference of shelf life between TTI and food with various activation energy at isothermal condition (a) mackerel (b) pollack	143
Fig. 4.1.1 Field application of day and time with temperature in range of circumstance (a) Oct. 26-27, (b) Oct. 6-7	147
Fig. 4.1.2 Situation of field application.	148
Fig. 4.1.3 TTI color reaction and quality properties of Mackerel & Alaska pollack with time-temperature history in field application. (a) Oct. 26-27, (b) Oct. 6-7.	150
Fig. 4.1.4 TTI color reaction and quality properties of Mackerel & Alaska pollack with time-temperature history in field application. (a) TTI, (b) Pseudomonas in Alaska pollack, (c) VBN content of Mackerel, day : Oct. 26-27, (b) Oct. 6-7	151
Fig. 4.2.1 Distribution channel of Alaska pollack and Mackerel. (a) Alaska pollack, (b) Mackerel	155
Fig. 4.2.2 Results of prediction and experiment for TTI color reaction by attached position. (a) catch of Alaska pollack (b) catch of Mackerel (c) fish grocery in Busan, (d) Market. — : predicted, × : experiment, … : temperature	157
Fig. 4.2.3 Figure of color change by TTI of attached point	158
Fig. 4.2.4 Fish using ANSYS program	161
Fig. 4.2.5 Simulation temperature profile of mackerel and pollack. (a) fresh mackerel, (b) dried mackerel, (c) fresh pollack, (d) dried pollack	166
Fig. 4.2.6 Temperature of inner part of mackerel and pollack during dynamic simulation. (a) mackerel, FRESH — DRIED - - - ROASTED - - - - SALTED (b) pollack, FRESH — DRIED - - - ROASTED - - - - FROZEN.	167
Fig. 4.2.7 Response time of mackerel and pollack on various condition. (a) mackerel, ◆TTI ■DRIED ▲ROASTED ●SALTED ×FRESH, (b) pollack, ◆TTI ■DRIED ▲ROASTED ●FROZEN ×FRESH	168

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 경제적·산업적 중요성

1. 수산물 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 물리적, 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 발생할 수 있어 이에 대한 대응책이 필요한 상태이다.

현재 냉장생선은 어획에서부터 가공·포장, 보관·운반, 진열·판매 등의 단계에서 온도의 측정·관리가 비연속적인 방식으로 운영되고 있는데 반해 실제 냉장생선은 주변 환경의 변화하는 온도에 노출되어 있으므로 이의 객관적 관리가 필요하다.

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

2006년 국내의 수산물 소비량은 총 416만 9천t 이었으며, 명태는 38만t, 고등어는 18만t으

로 명태가 가장 소비가 많으며, 고등어는 오징어에 이어 3위에 오를 정도로 우리나라의 고등어와 명태의 경우 쉽게 구입 할 수 있으며, 값이 저렴하고 그 소비량이 높다. 따라서 소비자들은 이러한 생선의 품질에 대해 그 어떤 나라보다도 민감할 수 밖에 없는 상황이다. 또한 생선의 수입이 이미 이루어졌고 전면 개방이 기정사실화 되고 있는 상황에서 어업 농가는 더욱 더 높은 신선도와 고품질로 승부할 것으로 예상된다. 우리나라의 경우 웰빙에 대한 매우 높은 욕구로 인해 실제 수산업자들의 이러한 고급화 전략이 상당히 어필할 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 이러한 생선의 품질을 단순히 눈으로 판별하는 것은 매우 어려우며 따라서 낮은 신선도의 생선이 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.

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

향후 수입산 수산물이 국내로 수입 될 가능성이 높은 상황에서 수입산 수산물의 품질을 다양한 형태로 검사할 수 있어야 하며, 이는 국민의 건강과 안전한 먹거리를 위하여 반드시 수행되어야 할 부분이다. 그러나 수입 후 수산물의 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 냉장 생선의 품질변화를 정확히 모사하는 국산 TTI를 개발함으로써 냉장 생선의 위생적 유통, 소비자의 신뢰 구축, 냉장 생선의 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.

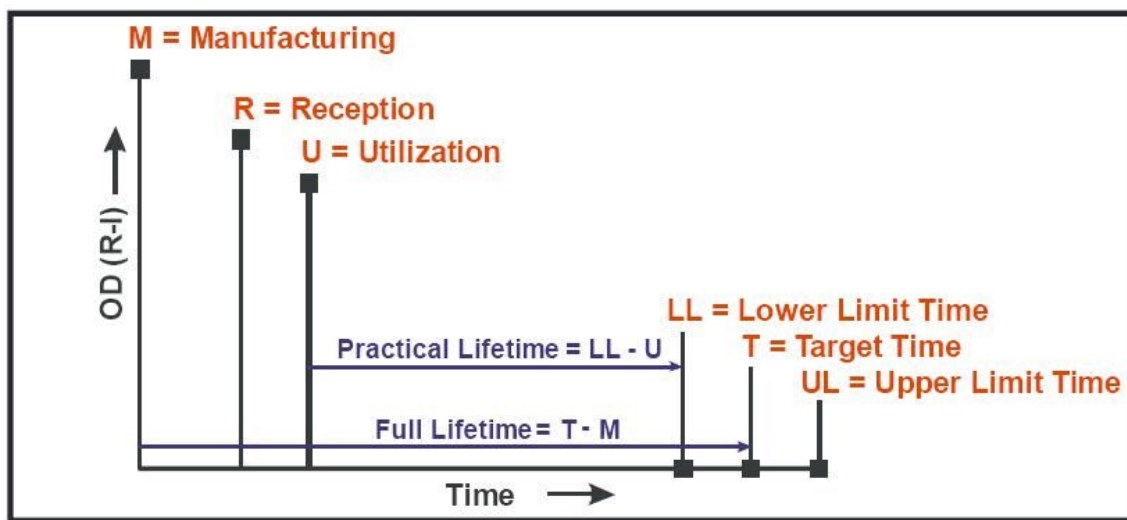
나. 상기 개발되는 TTI 시스템을 현장에 적용하여 성능과 유용성을 평가하고 실용화된 고등어와 명태의 저온유통관리시스템을 구축하여야 한다.

- (1) TTI를 적용한 현장 테스트를 수행하고 성능을 평가하여야 한다.
- (2) 현장 테스트의 보안을 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



- **Manufacturing (M)** - the beginning of the life of the FCI, as soon as it is produced.
- **Reception (R)** - the time of reception by the packer (who will apply the FCI on the food package.)
- **Utilization (U)** - the appropriate time for applying the FCI to the food package at the packer's plant
- **Target time (T)** - the specified full lifetime of the FCI from manufacturing to end point at the specified temperature.
- **Lower Limit (LL) and Upper Limit (UL) times** - the limits of the times at the specified temperature corresponding to a tolerance of $\pm 1^\circ\text{C}$.
- **Practical Lifetime** - the time from utilization to the lower time limit (LL).
- **Specified Temperature** - Commonly 8°C for refrigerated storage or 26.7°C for ambient storage.

- 본 팀이 선행연구에 사용했던 TTI 수입 제품의 제조사인 TEMPTIME 은 미국의 대표적인 세계적 기업으로 아래 표와 같은 제품을 전 세계에 판매하고 있음

(<http://www.temptimecorp.com>)

Category	Practical Lifetime at +8°C(days)	Practical Lifetime at +8°C(days)	Practical Lifetime at +8°C(days)
B	3.4	6.0	0.7
M	5.1	9.0	1.0
P	8.5	15.0	1.7
D	13.6	24.0	2.7
H	14.7	26.0	2.9
F	25.5	45.0	5.1
S	31.7	56.0	6.3

※ 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	<ul style="list-style-type: none"> ● Labuza 교수의 주도로 TTI의 여러 식품에의 응용 및 kinetics 연구 수행 	-
그리스 아테네 국립기술대학	<ul style="list-style-type: none"> ● 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	<ul style="list-style-type: none"> ● 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 냉장 생선에 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 나타내지 만, 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 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.

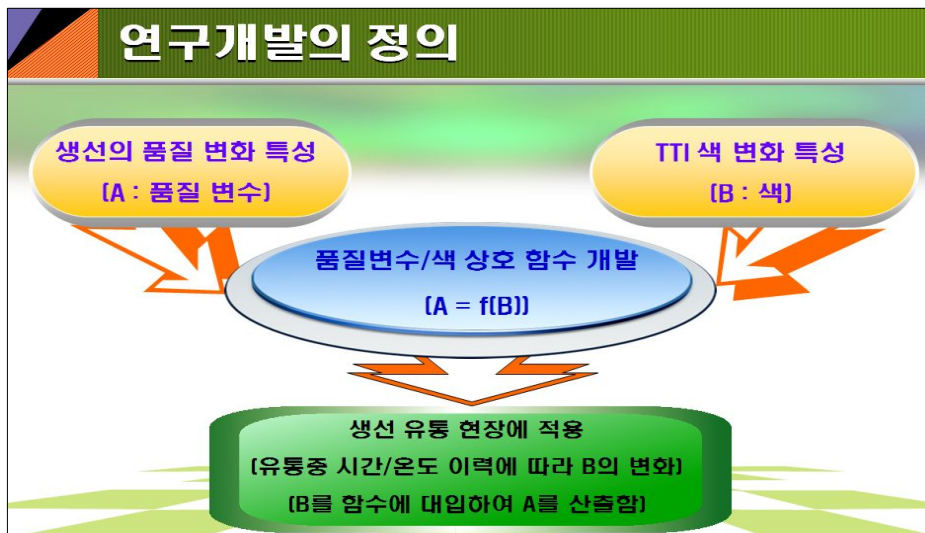
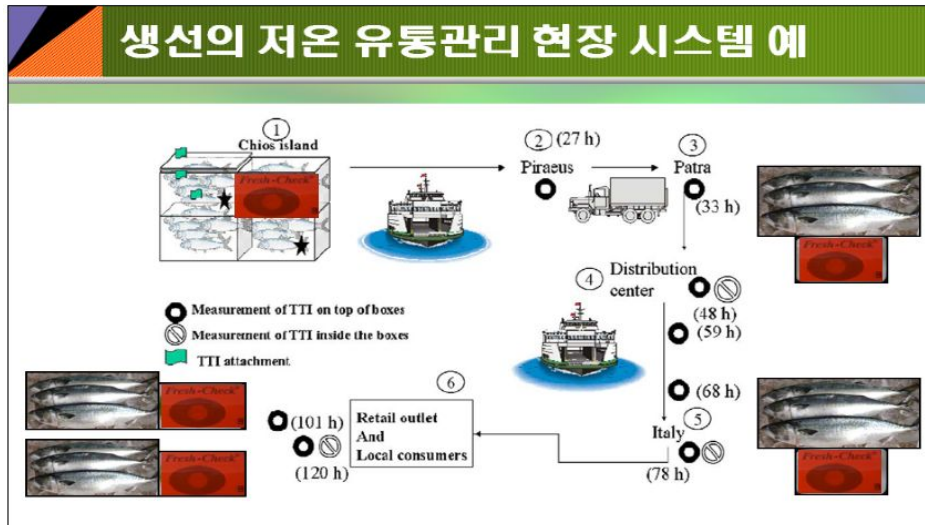
고분자형 TTI로 Lifelines Freshness Monitor® 와 Fresh-Check TTIs (Lifelines Technology Inc., Morris Plains, NJ, USA)이 대표적인데 색을 띠는 고분자형을 만들기 위한 polymerization 반응에 온도가 의존적이라는 원리를 이용한다. 색 변화는 광학레이저 장치에 의해 감지된다. 그러나 센서의 성분이 식품의 성분과 이질적이라서 온도-이력에 의한 변화는

확실히 나타내지만, 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



총 2차 년도에 걸쳐 TTI(Time temperature integrator)의 색 변화로부터 냉장생선(고등어 및 명태)의 품질을 예측할 수 있는 기술을 개발하고자 하였다. 1차년도에서는 냉장생선의 저장 중 변화를 대표적으로 나타낼 수 있는 품질 변수를 결정하였고 냉장생선의 유통경로 현장을 분석하였다. 2차 년도에서는 먼저 TTI 발색반응의 정확성을 평가 하였으며 냉장생선에 가장 적합한 TTI를 선정하였다. TTI의 색 변화와 1차 년도에서 선정된 품질지표간의 상관성 모델링을 통하여 TTI를 통한 냉장생선의 품질예측의 정확성 및 신뢰성을 확인하였으며, 이를 실제 현장 적용 시스템에 적용하여 TTI의 적용가능성을 탐색 하였다. 그리고 보다 정확한 TTI의 사용을 위하여 보완점을 제시하여 더 정밀한 품질 예측의 가능성을 구축하였다.

제 1 절 시간-온도 이력에 대한 냉장 생선(고등어와 명태)의 품질 변화 모델링

1. Steady 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정

요약

본 연구에서는 명태와 고등어의 이취발생을 간접적으로 나타낼 수 있는 품질인자를 탐색하고 온도 의존성 관점에서 상호관계를 분석하였다. 먼저, 명태의 steady 저장 중 특수관능기법인 R-index에 의한 이취검지시간을 검지하였고, 이화학적, 생물학적 품질인자를 측정하였다. 이취검지시간의 온도의존성의 관계식 알고리즘 (Byeon et al., 2009) 을 이용하여, 이에 따른 이취발생 indicator의 선발 요건을 유도하였다. 저장 중 온도-시간 이력에 대한 kinetic 상수 및 Arrhenius 상수를 각 품질인자에 대하여 산출하여, 이취발생 indicator의 선발 요건과 비교 분석하였다. 명태의 경우 이취발생 indicator의 요건인 온도의존성은 결과적으로 *Pseudomonas*, pH, VBN, TVC, K-value, TMA, AV, Torry meter 순의 활성화에너지가 이취검지시간의 활성화에너지와 유사하게 나타났으며 고등어는 결과적으로 VBN, TVC, AV, *Pseudomonas*, pH, K-value, Torry meter 순으로 유사하게 나타났다. 명태의 이취발생 indicator는 여러 품질인자 중 변화의 양상이 뚜렷하고 가장 온도의존성이 유사한 *Pseudomonas*인 것으로 사료되며 고등어의 이취발생 indicator는 VBN인 것으로 사료된다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서는 일본 북해도에서 어획한 명태를 시료로 사용하였다. 어획한 후 최대 9일 이내의 선어상태의 명태를 whole fish 형태로 구매하였다. 수송온도는 약 1℃ 전후의 온도를 유지한 채로 위판장까지 들여온 명태를 사용하였다. 명태 각 개체의 길이는 평균 44.34 (± 0.46) cm, 무게는 평균 451.31 (± 5.72) g을 기준으로 선택하였다. 고등어는 한국 남해에서 어획된 시료를 사용하였다. 어획후 부산 어시장을 거쳐 최대 하루 이내의 선어 상태의 고등어를 whole fish 형태로 구매하였다. 고등어의 각 개체의 길이는 평균 36.5cm (range 33.2-38.1cm), 무게는 평균 612.67g (range 572.6-653.6)의 것을 사용하였다.

저장 실험

획득한 시료는 3마리씩 whole fish 형태로 비닐팩포장하여 보관하였다. 각 시료들은 5, 10, 15, 20℃로 설정된 항온배양기 (SH-75B, Biofree Co., Korea)에 보관하여 관능검사, 생물학적 분석, 이화학적 분석에 한 마리씩 꺼내어 이용하였다.

관능 검사

패널 선정

패널은 동국대학교 식품공학과 대학원생 12명을 선정하였다. 패널들에게 선어상태의 명태를 70℃에서 4시간 동안 가열한 후 25℃에 48시간 보관되어 이취가 발생된 명태인 signal reference와 선어상태의 명태를 냉장 온도인 1℃에서 보관되어 신선한 명태인 noise reference로 설정하였고 일주일간 매일 20분씩 제공하여, 명태 풍미에 적응하는 사전훈련을 실시하였다. 사전훈련 후 차이식별검사를 실시하여 패널의 구별 능력을 시험하였다 (Robinson *etal.*,2004;ParkandLee,2008).

R-index 관능검사

지름 15 cm의 하얀 접시에 시료를 10 g씩 준비하고, 무작위 세자리 숫자로 표기하였다. 패널은 명태의 이취를 20℃ 실온에서 10초간 맡고 다음 시료에 미치는 영향을 줄이기 위하여 3분간 신선한 공기를 들이마시게 했다. 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. 관능 검사 중에도 패널들이 noise reference의 확신도가 떨어져 다시 인지하기를 원할 때마다 제공하였다. 실험은 시료 별 총 5회 반복하여 측정하였다 (Robinson *etal.*,2004;ParkandLee,2008).

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

측정된 R-index는 O'mahony(1992)에서 보고된 식 (1)로 계산하여 수치로 변환하였다. 이취검지를 구분하는 경계점의 R-index 값은 Bi와 O'mahony(2007)에 의해 정리된 통계표를 이용하여 산출하고, 유의 수준은 $\alpha=0.05$ 또는 $\alpha=0.01$ 의 양측검점(2 tails)을 적용하였다. 이취검지를 구분하는 경계점인 R-index는 통계표의 값의 50%를 더하여 평가하였다. 그 이유는 통계표의 critical value는 이취가 검지되지 않은 값인 50%로부터 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

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

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

Total Viable Count 측정

시료를 잘게 갈은 후, 5g을 취하여 50ml 용량의 conical tube(BD falcon 352070, USA)에 담는다. 멸균된 희석액 bufferfield's phosphate buffer(IDF phosphate buffer 0.0425 g/L of KH₂PO₄adjustedtopH7.2)를 20ml 넣고 vortex mixer(MS1 minishaker, IKA USA)를 사용하여 1분간 균일하게 혼합한 후, bufferfield's phosphate buffer 25ml을 첨가하였다. 검액은 0.9% NaCl을 사용하여 십진희석하여 알맞은 희석배수로 만들었다. 적정량의 검액을 petri dish(SPL 10090, Korea)에 부은 후, 미리 제조해 놓은 배지를 부어 검액과 잘 섞은 후 굳혀주었다. 고형화된 배지는 35℃에서 48시간 배양하였다.(IB-600M, Jeio Korea) 배지는 Difco의 PCA(plate count agar)를 사용하여 제조하였다. 3회 반복하여 실험을 진행하였고, 집락수는 시료 g당 colony for unit(CFU)로 구하였다.

Pseudomonas spp. 측정

시료를 잘게 갈은 후, 5g을 취하여 50ml 용량의 conical tube(BD falcon 352070, USA)에 담는다. 멸균된 희석액 bufferfield's phosphate buffer(IDF phosphate buffer 0.0425 g/L of KH₂PO₄adjustedtopH7.2)를 20ml 넣고 vortex mixer(MS1 minishaker, IKA USA)를 사용하여 1분간 균일하게 혼합한 후, bufferfield's phosphate buffer 25ml을 첨가하였다. 검액은 0.9%

NaCl을 사용하여 십진희석하여 알맞은 희석배수로 만들었다. 적정량의 검액을 미리 petri dish(SPL 10090, Korea)에 굳혀 놓은 배지(MB-P1071[peptone, casein, potassium sulfate, magnesium chloride, agar], Kisan Bio Korea)에 도말 한 후, 30℃에서 48시간 배양하였다.(BI-600M, Jeio, Korea) 배지는 멸균해 놓은 *Pseudomonas* 선택배지에 2ml의 cephalosporin fucidin cetrinide(CFC) supplement(MB-C1849, Kisan Bio Korea)를 첨가한 후 굳혔다. 3회 반복하여 실험을 진행하였고, 집락수는 시료 g당 colony for unit(CFU)로 구하였다.

이화학적 분석

K-value 측정

5% Perchloric Acid 용액 600 μ l가 담겨져 있는 튜브에 시료 200 mg을 넣은 후, 마쇄하고, KOH 40~50 μ l을 넣어 중화(pH4~6정도)시켜 추출액을 제조하였다. 측정기의 전기 영동조에 영동액 적당량(300 mL 정도)을 붓고, 영동지에 영동액을 충분히 적신 후에 +, - 극을 구분하여 영동조에 영동지를 세팅하였다. 준비된 추출액을 4 μ l를 영동지에 떨어뜨리고 전기영동을 하였다. 영동이 끝나면 영동지를 건조시키고, 컴퓨터에 연결 되어있는 카메라를 이용하여 사진을 촬영하고, SPOT ANALYZER software를 이용해서 촬영한 화상을 분석하여 K값을 산출하였다.

TMA(Trimethyl amine) 정량

균질하게 마쇄한 생선 10 g을 취해 유발에 넣고 이것에 증류수 약 10 mL을 넣고 유발 봉으로 잘 으갠 후, 비커에 담고 10% trichloroacetic acid용액 20 mL을 가해 호일로 씌운 뒤 30분간 추출하였다. 추출 후 50 mL의 메스플라스크에 여과해 넣고, 잔사는 trichloroacetic acid용액으로 세척하여 세액을 여액에 합쳐서 50 mL로 정용한 후 시험 용액으로 사용하였다. 본 실험은 시료추출액 2 mL(TMA-N으로서 2 μ g이하를 함유하는 시료용액)을 용량 15 mL의 마개가 있는 시험관에 취해 10% formalin 용액 1 mL을 가해 혼합하고, 탈수 toluene 10 mL 과 K₂CO₃ 포화용액 3 mL을 넣고 즉시 마개를 하였다. 30℃에서 약 10분간 가온하고 1분간 강하게 진탕하여 추출하고 실온에서 약 5-10분간 정치한 후 상층의 toluene층의 약 반량(5 mL)을 적정하여 0.5 g의 무수황산이 들어있는 마개가 있는 시험관으로 이동하고 잘 흔들어 탈수시켰다. 탈수 toluene용액의 3 mL을 별도의 건조한 시험관에 취해 0.02% picric acid·toluene solution의 3 mL을 혼합하여 410 nm에서 흡광도를 측정하였다.

Volatile basic nitrogen(VBN) 정량

휘발성 염기태 질소를 Conway법을 이용하여 시료 5g 에 증류수 25 mL을 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 mL 가한 뒤, 확산기 외실 윗쪽에 탄산칼륨 포화용액 1 mL을 넣고 덮개를 덮어 외실의 용액을 섞어 주었다. 이때 외실과 내실의 용액이 섞이지 않게 주의 하여야 한다. 25℃에서 60분간 정치 후 황산용액에 Brunswik 시약을 한 방울 떨어뜨린 후, 0.01N 수산화나트륨 용액으로 적정하여, 아래의 식 (2) 으로 환산하였다.

$$VBN(mg/\%) = 0.14 \times \frac{(b-a) \times f}{w} \times 100 \times d \quad (2)$$

여기서 a는 본실험에서의 적정치(mL), b는 공 실험의 적정치(mL), d는 회석배수, W는 시료의 양(g), f는 0.01N NaOH의 역가를 의미한다(KFDA, 2002).

pH 측정

Fillet처리된 어육을 균질기를 이용하여 마쇄한 후 시료 5 g을 채취하여 증류수 45 mL과 함께 원심관에 넣고, Vortex mixer를 이용하여 30초~1분 정도 섞어준 뒤, 원심분리하여 상층액을 100 mL로 정용하여 pH meter로 측정하였다.

Acid value(산가) 분석

시료 채취 기준량에 맞게 시료를 5g 칭량하여 250 mL 삼각 flask에 취하고, Ether-Ethanol (2:1) 혼합액을 100 mL를 가하여 시료를 완전히 용해시킨 후, 1% phenolphthalein 지시약을 2~3방울 떨어뜨려서 0.1N KOH-ethanol 용액으로 적정하였다.

Torrmeter

저장한 시료를 해당시간대에 꺼내어 어체 표면에 측정기를 대고 측정기를 작동시키면 화면에 디지털 형식의 숫자로 결과가 표시된다. 이때 어체 표면이 건조한 상태가 되면 측정이 되지 않으므로 약간의 물을 어체 표면에 적셔준다. 한 어체에 16번 반복 조작하여 평균값을 결과로 표현하였다.

저장 중 품질변화 kinetic 및 온도의존성 분석

관능적 R-index에 의한 이취검지시점

관능적 이취검지시점을 온도 의존성으로 비교 분석하기 위하여 이취검지시점인 t_R 의 역수를

취하여 이취생성 반응속도의 개념으로 간주한 Arrhenius-like 식을 적용하였다 (Byeon et al., 2009).

$$\frac{1}{t_R} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,A}}{R \cdot T}\right) \quad (3)$$

여기서 t_R 은 이취검지시간(h), A 는 pre-exponential factor (1/h), $E_{a,A}$ 는 활성화에너지(kJ/mol), R 은 이상기체상수(8.314×10^{-3} kJ/K,mol), T 는 절대온도(K)를 의미한다. 식(3)의 양변에 로그를 취하여 식(4)을 유도하였으며 Arrhenius 상수값을 회귀분석하여 산출하는데 사용하였다.

$$\ln\left(\frac{1}{t_R}\right) = \ln A + \left(\frac{-E_{a,A}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

생물학적, 이화학적 품질인자

저장 온도 별 실험 결과인 생물학적, 이화학적 품질인자의 반응속도상수를 구하는 식은 아래와 같다. 품질인자의 변화 kinetics는 여러 반응차수를 가질 수 있지만 0차 혹은 1차로 간주하였으며, 0차 반응일 경우 식(5), 1차 반응일 경우 식(6)을 이용하였다.

$$y = k \cdot t + y_0 \quad (5)$$

$$y = y_0 \cdot \exp(k \cdot t) \quad (6)$$

여기서 k 는 반응속도상수(1/h), t 는 경과 시간(h), y 는 측정값, y_0 는 초기값을 의미한다. 1차 반응일 경우의 식(6)은 exponential 함수이므로 양변에 자연로그를 취하면 식(5) 형태의 1차 함수식이 된다. 다시 말하여 선형 함수식으로 변형되며 식(7)과 같다.

$$\ln y = \ln y_0 + k \cdot t \quad (7)$$

품질인자가 0차 반응인지 1차 반응인지 여부에 따라 식(5) 또는 식(7)을 사용하였다. 각 품질인자의 반응속도상수는 온도의존성을 나타내는 Arrhenius 식 (8)로 표현된다.

$$k = B \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,B}}{R \cdot T}\right) \quad (8)$$

여기서 k 는 반응속도상수(1/h)이고 B 는 식(3)의 A 와 같이 pre-exponential factor를 의미한다.

식(8)의 양변에 로그를 취하여 식(9)을 유도하였으며 Arrhenius 상수값을 회귀분석하여 산출하는데 사용하였다.

$$\ln k = \ln B + \left(\frac{-E_{a,B}}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (9)$$

이취발생 indicator의 선별요건 알고리즘

저장 중 온도 조건과 무관하게 이취가 발생하는 시점에서는 항상 일정한 값을 보이는 품질인자를 탐색하기 위하여 다음과 같은 알고리즘을 사용하였다. 이취검지시점 t_R 까지의 품질인자의 변화는 0차 반응의 식(5) 또는 1차 반응의 식(7)에 식(4)을 대입하여 다음과 같이 계산된다.

$$y - y_0 = k \cdot t_R - \frac{B \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,B}}{R \cdot T}\right)}{A \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,A}}{R \cdot T}\right)} \quad (10)$$

$$\ln y - \ln y_0 = k \cdot t_R - \frac{B \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,B}}{R \cdot T}\right)}{A \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,A}}{R \cdot T}\right)} \quad (!1)$$

식(10)과 식(11)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 12인에 대한 평균 및 표준편차를 산출하였고, $\alpha=0.01$ 과 0.05 수준에서의 R-index 값들의 비교는 t-test을 통하여 그 유의성을 검정하였다. 품질인자의 Kinetic model 상수와 Arrhenius 상수는 회귀분석하여 산출하였다. 통계 프로그램으로 MS Excel과 SPSS를 사용하였다.

결과 및 고찰

이취에 관한 패널의 R-index (명태)

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 실시하였다(Kim and Koo, 2003). 그 결과 패널 모두 정답률 60% 이상을 통과하여 추가 사전훈련 없이 바로 관능검사를 실시하였다.

R-index값은 O'mahony(1992)에 의해 정리된 식(1)을 이용하여 수치로 환산하였고, 명태 저장 온도 별 시간에 대한 R-index 의 평균값은 Table 1.1.1로 나타내었다. 저장 온도가 높은 20℃에서 가장 빨리 R-index 최고치(95%)에 도달하였다. 20℃에서는 72시간, 15℃에서는 78시간, 10℃에서는 138 시간에서 가장 높은 R-index 값을 기록하여, 저장 시간이 길어 질수록 signal reference 로 변화함을 알 수 있었다(Argaiz et al., 2005). 반면, 5℃에서는 최고 R-index 값에 도달하지 못했다.

Table 1.1.1 R-index vs. storage time for Alaska Pollack stored in an airtight container at 20℃, 15℃, 10℃ and 5℃.

Temperature	Time(h) vs. R-index (%)									
	Time	12	24	36	48	60	72	84		
20℃	R-index	55.22	68.95	80.27	87.26	89.26	95.26	100.0		
		±5.68 ¹⁾	±4.56	±5.26	±6.53	±2.68	±0.25	±0.23		
	Time	12	24	36	48	60	72	84		
15℃	R-index	50.00	50.00	51.69	66.69	75.96	88.56	99.47		
		±0.12	±4.36	±6.32	±5.88	±3.69	±4.98	±3.68		
	Time	12	24	36	48	60	72	84		
10℃	R-index	50.00	50.00	50.00	53.33	65.38	78.87	88.98	95.46	
		±0.12	±4.56	±3.98	±3.89	±2.57	±2.41	±2.11	±0.25	
	Time	12	24	36	48	60	72	84	138	
5℃	R-index	50.00	50.00	50.00	50.00	54.34	58.87	62.68	68.55	72.53
		±0.12	±4.52	±4.69	±4.99	±4.23	±3.56	±3.44	±3.85	±4.21
	Time	12	24	36	48	60	72	84	138	162

¹⁾ Mean±standard deviation (n=12).

R-index에 의한 이취검지시간 (명태)

이취검지시간은 Bi 와 O'mahony(2007)에 의해 보고된 통계표를 사용하여 경계점의 R-index

를 정하였다. 통계표에 의한 유의적 수준은 $\alpha=0.05$ 에서 29.22%, $\alpha=0.01$ 에서 34.01%였으며, 각 50%(chance value)를 더하여 79.22%와 84.01%를 이취 발생 R-index 경계점으로 정하였다. 패 널 개인의 온도 별 이취검지시간을 구하고, 전체 평균한 결과는 Table 1.1.2와 같다. 20°C에서는 $\alpha=0.05$ 유의수준의 경계점을 약 34.89시간에 $\alpha=0.01$ 유의수준의 경계점을 약 42.42시간에 넘어 이취가 검지되었고, 15°C에서는 $\alpha=0.05$ 유의수준의 경계점을 약 63.10시간에 $\alpha=0.01$ 유의수준의 경계점을 약 68.05시간에 넘어 이취가 검지되었으며, 10°C에서는 $\alpha=0.05$ 유의수준의 경계점을 약 72.42시간에 $\alpha=0.01$ 유의수준의 경계점을 약 78.10시간에 넘어 이취가 검지되었으며 5°C에서는 $\alpha=0.05$, $\alpha=0.01$ 유의수준의 경계점을 모두 넘지 못했다. 이취검지시간을 넘은 후에는 R-index 값이 서서히 증가 하였다. 저장 온도 별 $\alpha=0.05$ 와 $\alpha=0.01$ 유의수준의 경계점 시간을 비교하면 20°C에서 보관된 것이 약 7.53시간으로 가장 큰 차이를 나타내었다. 보통 낮은 온도 일 때 이취의 변화 양상이 서서히 일어나고, 실험 결과 역시 같은 양상을 보였다. 하지만 유의 수준에 따라 경계점까지 도달하는 시간의 차이는 높은 온도에서 더 큰 차이가 나는 것으로 보 아 육류의 이취검지 양상과는 차이가 있음을 알 수 있었다(Byeon et al., 2009). 온도의존성 비교 분석은 $\alpha=0.01$ 유의수준의 이취검지시간을 이용하였다.

Table 1.1.2. Off-flavor development time for Alaska Pollack 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)			
	20°C	15°C	10°C	5°C
$\alpha=0.05$	34.89±5.16 ^{1),a}	63.10±3.69 ^b	72.42±2.35 ^c	ND ²⁾
$\alpha=0.01$	42.42±5.02 ^a	68.05±3.55 ^b	78.10±2.21 ^c	ND

¹⁾Mean±standard deviation (n=12).

²⁾Not detected.

^{a-c}Means with different superscripts in the same rows are significantly different ($p<0.05$, n=12).

저장 중 생물학적 품질변화 (명태)

온도 별 저장 중 명태의 TVC, *Pseudomonas*증식을 측정된 것은 Fig. 1.1.1 (a), (b)와 같다. 둘 다 저장 기간의 증가와 저장온도가 높으면 균이 빠른 속도로 증가함을 알 수 있다. 명태와 비슷한 대구를 일반포장과 MAP포장조건에서는 TVC 수가 약 7 log CFU/g에 도달하였고 진공 포장에서는 약 6 log CFU/g에 도달한다고 보고하였다 (Fernández-Segovia et al., 2007). *Pseudomonas*의 경우, 정어리의 MA 포장조건과 진공포장 조건에서 약 5.3 log CFU/g에 도달했을 때 이취가 발생되어 식이가 어렵다고 보고된 바 있다 (Stamatis and Arkoudelos 2007). 명

태는 20℃에서 저장 22.01시간, 15℃에서 저장 33.16시간, 10℃에서 저장 60시간, 5℃에서 저장 70.99시간 일 때 약 6 log CFU/g에 도달하여 부패가 시작되었음을 알 수 있었다. 그 후에도 저장 온도 별 *Pseudomonas*의 수는 7~8 log CFU/g까지 증가하는 양상을 보였다. TVC에 비해 *Pseudomonas*의 최대 CFU/g이 낮은 이유는 온도가 낮은 환경에서 자라는 특성 때문이라 생각된다. 그리하여 TVC보다는 *Pseudomonas*의 증식이 실제 저온 저장 중 이취 발생에 깊은 연관성이 있다고 예상된다.

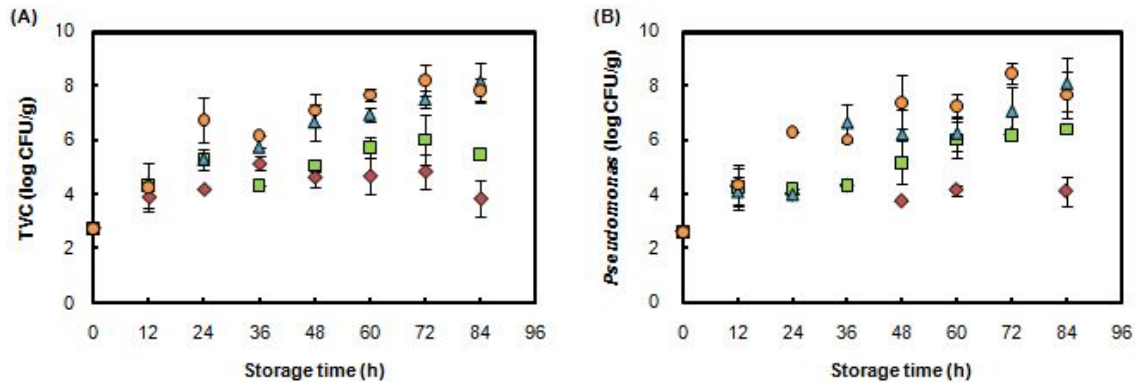


Fig. 1.1.1 Time course of the quality variables of Alaska Pollack during storage at different temperatures: 5°C, 10°C, 15°C, 20°C. (a):TVC, (b): *Pseudomonas* spp.

저장 중 이화학적 품질변화 (명태)

K-value의 변화

일반적으로 K값은 HPLC를 이용하여 측정하는데 이는 분석에 많은 시간이 소요된다는 단점이 있는데, hutech사의 freshness checker system(hf-1000)은 빠르고 간편하게 K값을 측정할 수 있다. Freshness checker system(hf-1000)은 전기영동방식을 사용하여 ATP, ADP, AMP, IMP와 inosine, hypoxanthine의 2가지 spot으로 분리하여 이것을 그림파일로 저장 후 spot analyzer software를 이용하여 K값을 산출한다. 이것의 개념도는 다음과 같다.

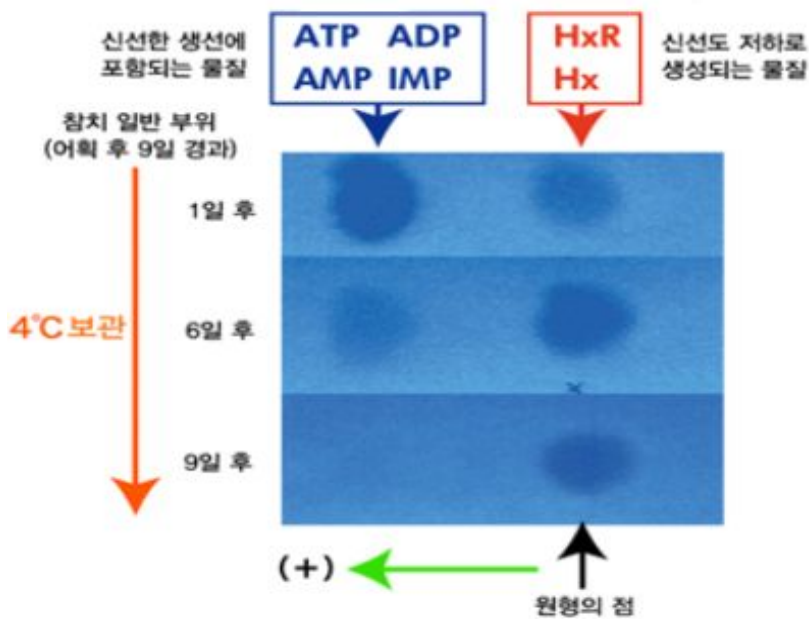


Fig. 1.1.2. Concept of electrophoresis for FRESH SAFER

명태를 4가지 온도대에 저장하면서 K값을 측정해본 결과는 Fig. 1.1.3.에 나타내었다. 저장 12시간이 경과되는 시점까지 수치가 크게 증가 하다가 대체적으로 완만한 증가 추세를 보이고 있다. 각종 문헌들을 보면 명태와 같은 대구류는 저장 초기에 K값이 급격하게 증가한다고 보고되고 있는데 이번 실험을 통해서도 그러한 사실을 확인 할 수 있었다. 명태의 경우는 고등어와는 다르게 온도구간대별 격차가 대체적으로 일정하면서 비슷한 양상을 띄고 있는 것을 알 수 있었다. 저장기간도 고등어보다 짧았으며, 동일 시간대에서 수치가 약간 높게 나타났다. K값은 5°C에서 저장한 시점부터 60시간 경과까지의 수치인 52.0~92.5%가 유통과 식용에 적합하였다. 다소 일정하게 수치가 증가하고 있어서 온도대간의 편차도 일정하고 폭이 크지 않아서 다른 선도 지표와 함께 사용한다면 시간경과에 따른 생선의 선도 상태를 잘 표현해 줄 수 있는 선도 지표라고 판단된다.

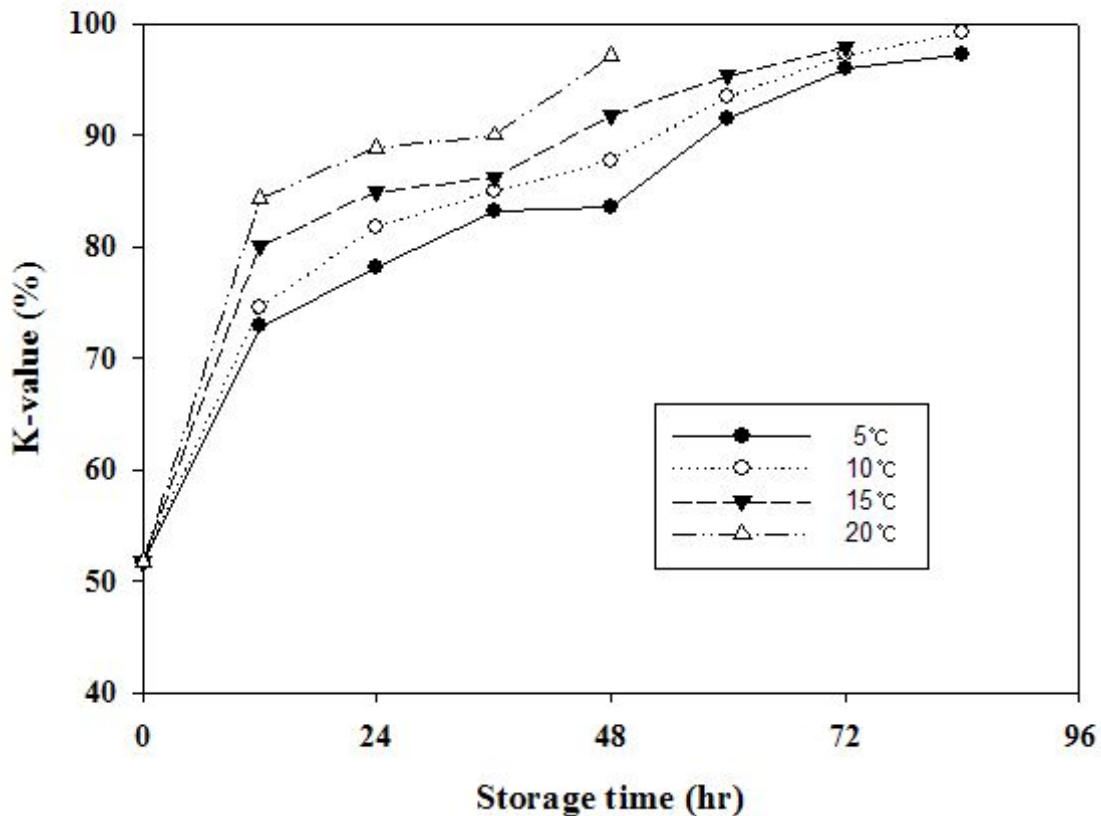


Fig. 1.1.3. Changes of K-value during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

TMA의 변화

어류는 사후경직 및 자가소화 과정을 거쳐 휘발성 아민 등을 생성하게 되는데 이러한 아민류는 인체에 유해한 발암성을 가지는 cytotoxic n-nitrosamine의 전구물질이 되고 이러한 휘발성 아민류의 일종으로서 Trimethylamine(TMA)은 어육의 부패에 의해 생성되는 특유한 악취를 갖는 무색의 기체로서 Trimethylamine oxide(TMAO)로부터 생성되며 이는 대부분의 marine fish에서 고농도로 발견된다. 이는 어류에 감미를 주는 대표적인 물질로서 세균이 분비하는 효소에 의해 trimethylamine(TMA)로 환원되어 생성되면서 코를 찌르는 듯한 냄새를 발생하게 되는데 그 증가율이 암모니아보다 커서 선도판정의 좋은 지표가 된다.

명태를 4일간 저장한 결과 TMA-N(mg/100g)수치가 처음에 1.0 mg/100g인 것이 20°C의 경우 4일 경과 후 8.8 mg/100g로 나타났고, 15°C의 경우 8.1 mg/100g, 10°C의 경우 7.9 mg/100g, 5°C의 경우 7.6 mg/100g를 나타내었다. 부패초기를 TMA-N 3 mg/100g 내외라고 했을 경우에 본 실험에서는 명태는 20°C에 저장한 것은 12시간이 지나자 급속히 초기부패 단

계에 들어갔으며 15℃와 10℃의 경우는 24시간째에 초기부패 단계로 들어간 것으로 나타났다. 5℃에 저장한 것은 36시간이 지나자 정도에 서서히 초기부패 단계에 접어드는 것으로 나타났다. 5℃에 저장 했을 때에 20℃에 저장 했을 때보다 저장기간이 48시간 정도 더 연장되었다.

다른 연구자의 실험결과에 의하면 생선을 fillet을 떼서 -20℃에 저장하였을 경우 TMA-N 은 어종에 관계없이 시간이 지남에 따라 실험치가 점점 높아졌고, 초기부패에 도달하는 시간은 시간이 경과하여도 어종별로 순위가 바뀌지 않았는데, 고등어는 14일 명태는 11일 만에 초기부패 수준을 넘었다. 또 다른 실험결과에 의해서도 생선을 일정한 부위의 fillet을 떼서 4~8℃에 저장하였을 때 TVB-N의 실험결과 고등어는 14일(22 mg/100g), 명태는 6일(22.4 mg/100g)만에 부패초기 단계를 나타내었고, TMA-N함량은 고등어의 경우 17일(4.3 mg/100g) 명태는 14일(4.0 mg/100g)로 나타났다는 보고가 있다.

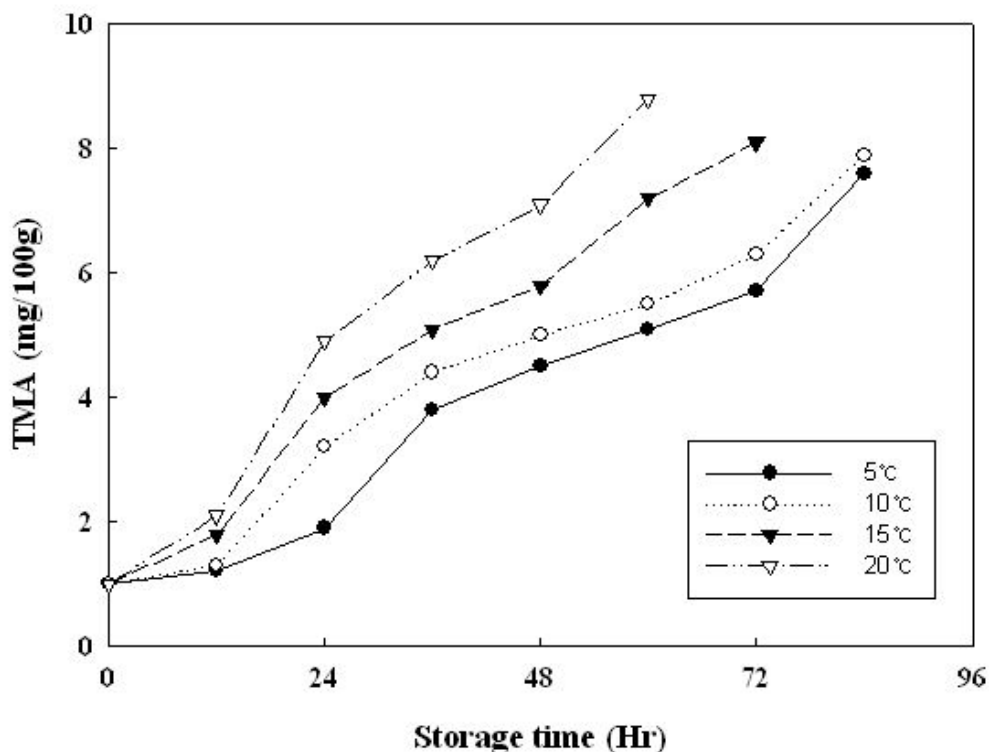


Fig. 1.1.4. Changes of TMA during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

일반적으로 고등어가 부패하기 쉬운 것으로 알고 있으나 TVB-N, TMA-N 수치로 보아 명태가 더 빨리 부패한다는 사실을 알 수 있었다. 그리고 저장온도가 낮아질수록 미생물의 활동이라든지 효소의 활성이 저하되면서 TMAO로부터의 TMA의 생성도 상대적으로 더디게 나

타나 생선의 Shelf-life가 더 연장됨을 알 수 있었다. 5℃기준으로 저장 시점부터 60시간 경과까지의 수치인 1~5.1 mg/100g이 유통과 식용에 적합 하였다.

VBN의 변화

명태의 저장온도 및 시간에 따른 VBN의 실험 결과는 Fig. 1.1.5에 나타내었다. 각각의 온도대에서 실험 종료시점 직전에 행한 것을 초기 부패로 본다면 기존의 VBN으로 본 초기 부패 기준인 30~40 mg/100g에 결과 수치가 있는 것을 확인 할 수 있다. 고등어와는 다르게 일반적인 VBN의 기준이 어느 정도 부합하는 것을 알 수 있으며 20℃에 저장한 것은 다른 3가지 온도대에서 보다 높은 수치를 나타내었다.

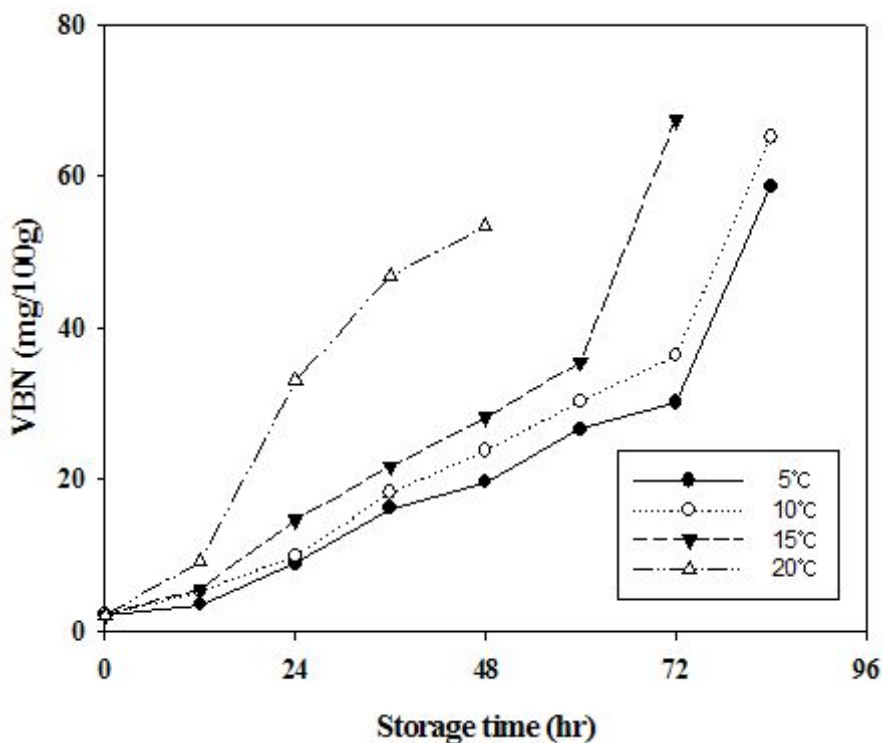


Fig. 1.1.5. Changes of VBN during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

통상적으로 생태를 5℃에서 유통한다고 가정 했을 때 저장 후 3일 이내 유통 소비 되는 것이 바람직하다고 볼 수 있다. 5℃에서 저장한 시점부터 60시간 경과까지의 수치인 2.10~26.60 mg/100g이 유통과 식용에 적합 하였다. 72시간이 경과되면 수치의 상승폭이 30.10 mg/100g에서 58.36 mg/100g으로 28 mg/100g이 증가하여 명태는 3일 이내 유통 소비가 바람직하다고 판단된다.

pH의 변화

명태의 저장온도 및 시간에 따른 pH의 전반적인 변화는 6.8에서 7.6으로 나타났다. 활동량이 많은 적색육 어류에 비해 초기 부패가 하루 늦게 나타나는 경향을 보였다. 저장기간에 따라 나타나는 경향은 거의 변하지가 않았다. 온도가 높은 순으로 자가소화가 일어나면서 부패가 빠르게 진행되는 것으로 나타났다. 암모니아, TMA, DMA, 등 염기성 물질의 축적으로 pH는 상승하는데 부패가 진행됨에 따라 비례하여 pH가 상승하는 것은 아니다. 부패에 따라 formic, acetic, propionic, butyric 등과 같은 산이 생성하면서 또한 지질 분해에 의해서 산도가 높아질 수도 있으므로 pH가 상승하다가 점차 내려가는 경향을 나타낼 수도 있다.

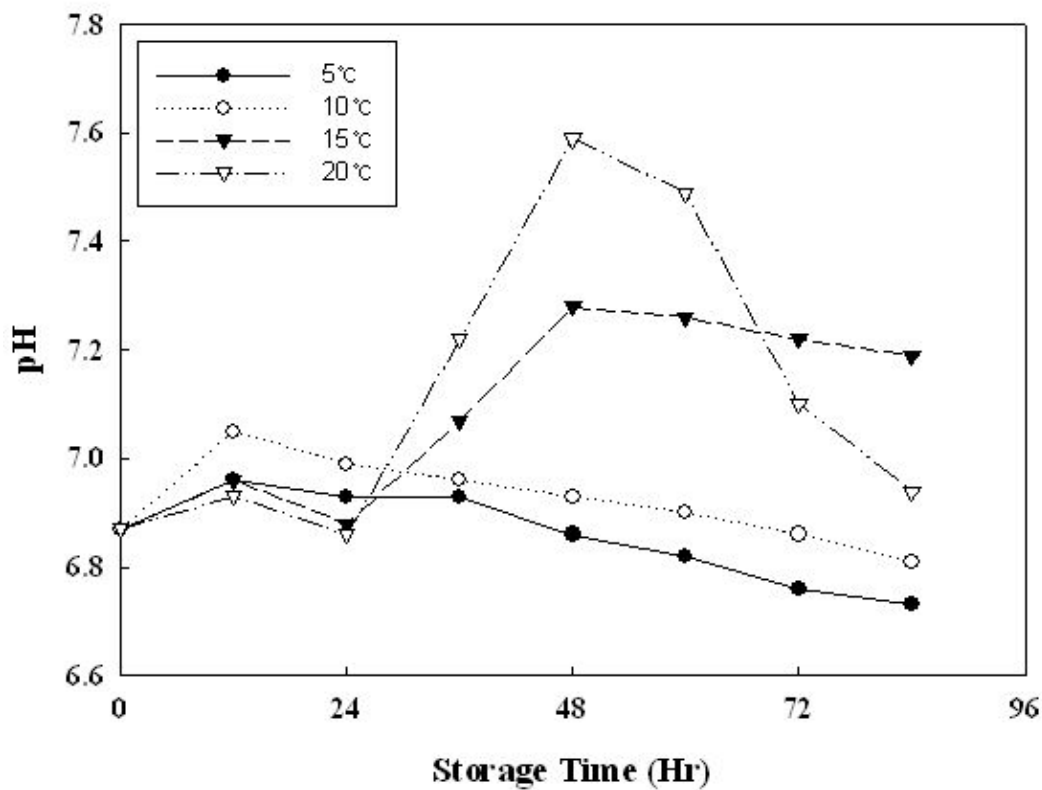


Fig. 1.1.6. Changes of pH during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

명태의 관능검사를 토대로 3점에서 5점사이 구간을 식용과 유통에 매우 적합한 상태로 본다면 5°C를 기준으로 저장 시작부터 60시간까지의 명태가 적합하며 이때의 pH 수치는 6.82~6.96이 적합하다고 판단된다. 60시간부터 84시간 까지는 관능평가점수가 2.5점과 3.5점사이의 구간대로 외관상 다소 선도가 떨어졌으며 고등어와는 달리 이 시간대에 명태는 식용과 유통에 불가하다고 판단되었다.

산가의 변화

유통시장에서 신선한 명태를 즉시 구입하여 산가를 각 저장 온도별로 선도변화를 측정한 결과 Fig. 1.1.7. 와 같다. 활동량이 많은 적색육 어류에 비해 사후경직, 자가소화의 과정이 더 빠르게 나타나는 경향을 보였다. 또한 온도가 높은 순으로 부패가 빠르게 진행되면서, 산가 또한 높은 값을 나타내었다. 산가는 유통온도인 5°C 기준으로 저장 시점부터 60시간 경과까지의 수치인 2.66~3.73 mg-KOH/g가 유통과 식용에 적합 하였다.

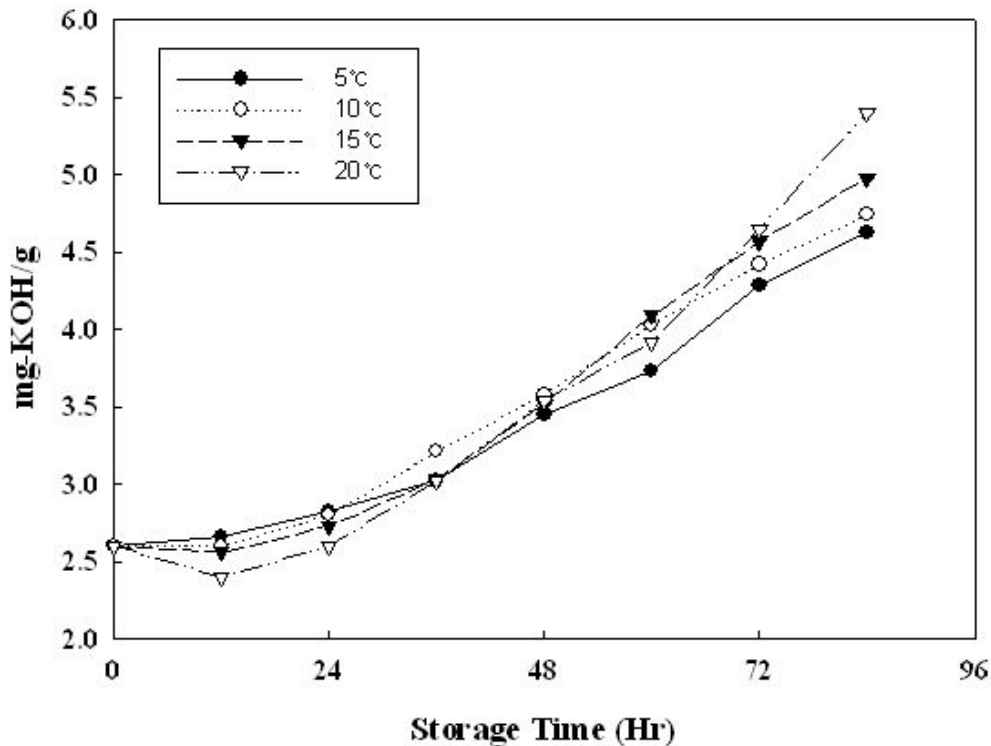


Fig. 1.1.7. Changes of Acid-value during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

Torrymeter

어류의 선도 판정 지표 중에서 본 과제에서 행한 가장 널리 알려져 있고 보편적으로 사용되는 화학적 판정법외에도 최근에 새롭게 개발된 방법이나 지표가 있는지를 탐색하던 중에 Torry Freshness Meter라는 장치가 있다. Freshness Meter연구는 최초로 스코틀랜드에 Torry Research Station에서 진행되어 개발된 것으로 작동원리는 다음과 같다. 센서가 있는 기계의 아래 부분 중심에는 두 쌍의 전극이 있는데 이 센서가 직접 생선에 닿게 되고, 바깥쪽에 위치한 한 쌍의 전극이 전류를 내보내며 생선을 통해 흐른 후 앞쪽에 위치한 나머지 전극에 전압이 전달되면서 신선도가 감지된다. 전류와 전압 사이를 이루는 위상각(전류파와 전압파 사이에 이

루는 각)이 측정되고, 0~16사이의 등급으로 전환시키는데 생선의 부패가 심할수록 위상각과 등급이 낮아진다. 생선에 흐르는 전류는 약 1milliamp로써 생선에 어떠한 영향도 끼치지 않으며 측정을 할 수 있다.

Torrymeter로 명태의 상태를 측정해본 결과 선도지표로서는 부적합하다는 결론을 내릴 수 있다. Fig. 1.1.8. 을 보면 20℃를 제외한 3가지 온도대에서 10~14사이의 수치를 나타내다가 식용과 유통불가상태 직전에 수치가 '0'으로 나타나는데 이것을 센서에 적용 할 경우 센서 표시가 급작스럽게 변하여 유통상에서 혼란을 야기 할 수 있다는 것을 예상 할 수 있다. 앞서 고등어에서도 언급했지만 Torrymeter는 본 연구의 TTI 지표로 사용하기에는 무리가 있다고 판단된다. 장치의 신속성과 간편함은 입증되었으니 정확성과 재현성에 초점을 맞추어서 연구개발이 필요할 것 같다.

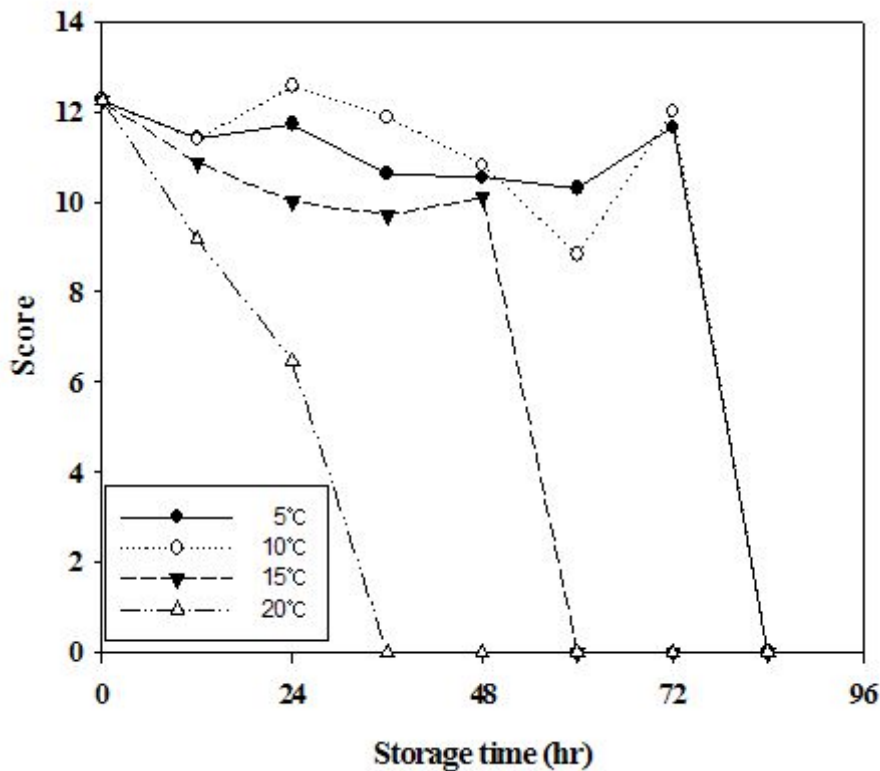


Fig. 1.1.8. Changes of score of Torrymeter during storage of Alaska pollack at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃.

저장 중 이취발생 indicator의 선발 (명태)

이취발생을 간접적으로 나타낼 수 있는 품질인자를 탐색하기 위하여 이취발생 indicator의 요건인 온도의존성을 분석하였다. 먼저 각 품질인자의 kinetic 상수를 산출하기 위하여 가능한 0차 반응인 식(5)와 1차 반응인 식(7)을 적용하여 저장 중 각 품질인자의 측정 데이터를 Fig.

1.1.9와 같이 회귀분석 결과는 Table 1.1.3과 같았다. 먼저 반응차수를 결정하기 위하여 결정계수(R^2)를 비교해보면 기존에 알려진바 와 같이 TVC와 *Pseudomonas*는 1차 반응이었으며, K-value 역시 1차 반응이었다. Torry meter, VBN, TMA, pH, AV 의 함량 변화는 0차 반응에 더 가까웠다.

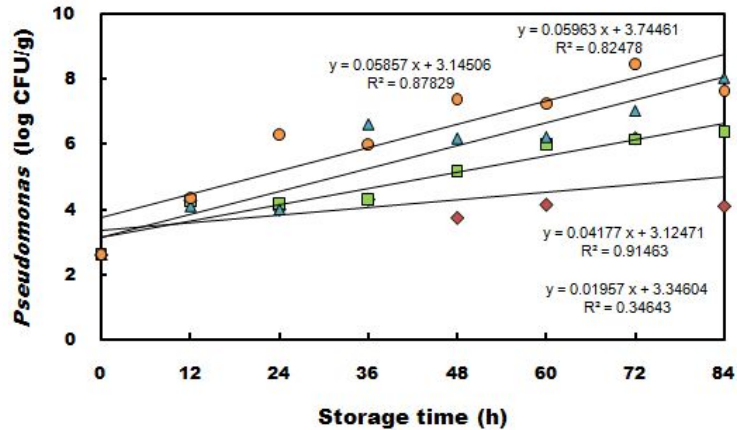


Fig. 1.1.9. Sample data fitting for one quality variable (*Pseudomonas.spp*) of Alaska Pollack stored in an airtight container by regression analysis with kinetic Eq.(7) of 1st order reaction.

다음 단계로 명태 품질인자의 반응속도 상수에 대한 온도의존성 및 활성화에너지를 포함한 Arrhenius 상수값을 구하기 위하여 식(9) 또는 식(10)을 사용하여 Fig. 1.1.3과 같이 회귀분석한 결과는 Table 1.1.4와 같았다.

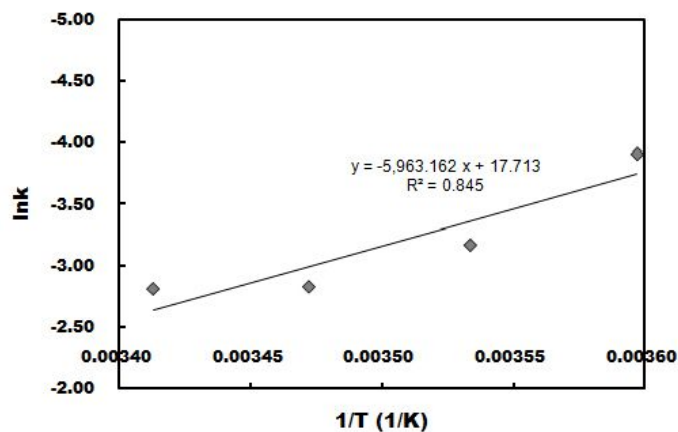


Fig. 1.1.10. Sample data fitting for one quality variable (*Pseudomonas.spp*) of Alaska Pollack stored in an airtight container by regression analysis with Arrhenius equation Eq.(9).

Table 1.1.3. Kinetic constant (k) in Eq. (5) and (6), and goodness of fit for Alaska pollack quality variables from regression analysis with 0th and 1st order reactions.

	Temperature(°C)	0 th order reaction		1 st order reaction	
		k(1/h)	R ^{2,1)}	k(1/h)	R ^{2,1)}
Total viable count (log CFU/g)	5	-	-	1.341x10 ⁻²	0.265
	10	-	-	2.951x10 ⁻²	0.679
	15	-	-	5.871x10 ⁻²	0.952
	20	-	-	5.866x10 ⁻²	0.814
<i>Pseudomonas</i> spp. (log CFU/g)	5	-	-	1.957x10 ⁻²	0.346
	10	-	-	4.177x10 ⁻²	0.915
	15	-	-	5.857x10 ⁻²	0.878
	20	-	-	5.963x10 ⁻²	0.825
K-value (%)	5	4.714x10 ⁻¹	0.873	6.231x10 ⁻³	0.802
	10	4.795x10 ⁻¹	0.845	6.269x10 ⁻³	0.767
	15	5.240x10 ⁻¹	0.765	6.974x10 ⁻³	0.691
	20	8.039x10 ⁻¹	0.738	1.105x10 ⁻²	0.688
Torry meter (score)	5	-1.551x10 ⁻²	0.304	-1.376x10 ⁻³	0.300
	10	-2.258x10 ⁻²	0.214	-2.136x10 ⁻³	0.213
	15	-4.538x10 ⁻²	0.708	-4.146x10 ⁻³	0.711
	20	-2.410x10 ⁻¹	0.999	-2.662x10 ⁻²	0.997
VBN (mg%)	5	5.808x10 ⁻¹	0.862	3.728x10 ⁻²	0.944
	10	6.581x10 ⁻¹	0.889	3.714x10 ⁻²	0.942
	15	8.003x10 ⁻¹	0.881	4.391x10 ⁻²	0.931
	20	1.169	0.962	6.757x10 ⁻²	0.873
TMA (mg%)	5	7.837x10 ⁻²	0.967	2.492x10 ⁻²	0.933
	10	8.016x10 ⁻²	0.972	2.392x10 ⁻²	0.876
	15	1.009x10 ⁻¹	0.983	2.803x10 ⁻²	0.883
	20	1.317x10 ⁻¹	0.977	3.515x10 ⁻²	0.884
pH	5	-2.361x10 ⁻³	0.697	-3.453x10 ⁻⁴	0.699
	10	-1.657x10 ⁻³	0.394	-2.393x10 ⁻⁴	0.395
	15	4.851x10 ⁻³	0.706	6.871x10 ⁻⁴	0.708
	20	3.571x10 ⁻³	0.136	5.017x10 ⁻⁴	0.140
AV (mg-KOH/g)	5	2.524x10 ⁻²	0.950	7.320x10 ⁻³	0.972
	10	2.792x10 ⁻²	0.969	7.994x10 ⁻³	0.977
	15	3.103x10 ⁻²	0.941	8.740x10 ⁻³	0.958
	20	3.505x10 ⁻²	0.910	9.736x10 ⁻³	0.935

¹⁾Determination coefficient (R²)

Table 1.1.4. Arrhenius constants (A, B, and Ea) in Eq. (4) and (9), and goodness of fit for Alaska pollack quality variables from regression analysis with Arrhenius equation.

	A (1/h)	B (1/h)	E _a (kJ/mol)	R ^{2,1)}
Total viable count	-	3.382x10 ¹¹	71.003 (1 st) ²⁾	0.888
<i>Pseudomonas</i> spp.	-	4.928x10 ⁷	49.578 (1 st)	0.845
K-value	-	5.139x10 ²	26.498 (1 st)	0.776
Tony meter	-	2.331x10 ²⁰	118.650 (0 th) ³⁾	0.885
VBN	-	3.543x10 ⁵	30.929 (0 th)	0.932
TMA	-	2.810x10 ³	24.414 (0 th)	0.901
pH	-	8.303x10 ⁴	40.668 (0 th)	0.670
AV	-	1.674x10 ¹	15.044 (0 th)	0.998
1/t_R	2.318x10 ⁷	-	50.158	0.879

¹⁾Determination coefficient (R²)

²⁾ 1st order reaction (1st)

³⁾ 0th order reaction (0th)

*Pseudomonas*와 pH의 활성화에너지가 매우 유사하였으며, 그러나 pH의 경우 결정계수가 0.670으로 나와 품질인자로 선발되기는 불충분하다. 최종적으로 이취검지시간의 온도의존성은 본 연구에서 제안된 식(4)을 사용하여, α=0.01 유의수준의 이취검지시간을 회귀분석하였다. 회귀분석 결과는 Fig. 1.1.11과 같았으며 Arrhenius 상수값은 Table 1.1.4와 하단에 나타내었다.

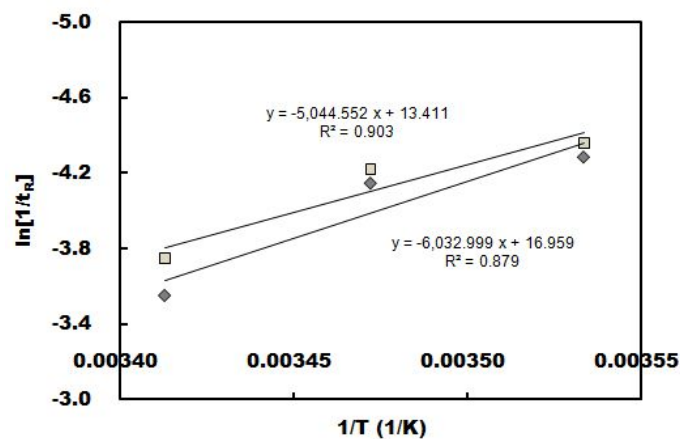


Fig. 1.1.11. Data fitting for reciprocals of off-flavor development time (1/t_R in Eq.(4)) based on R-index of Alaska Pollack stored in an airtight container by regression with Arrhenius equation Eq.(5).

이취발생 indicator의 요건인 온도의존성은 결과적으로 *Pseudomonas*, pH, VBN, TVC, K-value, TMA, AV, Torry meter 순의 활성화에너지가 이취검지시간의 활성화에너지와 유사하게 나타났다. 이취검지시간의 활성화에너지와 유사하다고 판단되는 상위 그룹인 *Pseudomonas*, pH, VBN 등의 실험 결과를 살펴보면 이취가 검지되는 시점의 전, 후로 값들이 급격히 상승하는 양상을 보이며, 온도와 상관 없이 이취검지시간에 대부분 일정한 값들을 나타내었다. 이는 회귀분석의 결과와 동일하게 온도의존성이 유사함을 의미한다. 또한 TVC와 K-value는 이취검지시간의 활성화에너지와 유사성이 중간 정도로 평가되었는데, 이는 미생물의 특성상 온도 조건에 따른 활성이 다르고 사후강직에 의해 발생된 ATP분해 생성물 때문에 그러한 결과를 얻었다고 보여진다. 이에 반하여 TMA, AV, Torry meter는 온도의존성이 유사하지 않고, 변화 추세를 보이더라도 이취검지시점에서의 값들이 일관성이 없어, 저장 중 변화하지만 이취발생에는 직접적으로 작용하지 않는 사실을 유추할 수 있다.

결과적으로 명태의 이취발생 indicator는 여러 품질인자 중 변화의 양상이 뚜렷하고 가장 온도의존성이 유사한 *Pseudomonas*인 것으로 사료된다.

이취에 관한 패널의 R-index (고등어)

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 실시하였다(Kim and Koo, 2003). 그 결과 패널 모두 정답률 60%이상을 통과하여 추가 사전훈련 없이 바로 관능검사를 실시하였다.

R-index값은 O'mahony(1992)에 의해 정리된 식(1)을 이용하여 수치로 환산하였고, 고등어 저장 온도 별 시간에 대한 R-index 의 평균값은 Table 1.15. 로 나타내었다. 저장 온도가 높은 20℃에서 가장 빨리 R-index 최고치(95%)에 도달하였다. 20℃에서는 72시간, 15℃에서는 78시간, 가장 높은 R-index 값을 기록하여, 저장 시간이 길어 질수록 signal reference 로 변화함을 알 수 있었다(Argaiz et al., 2005). 반면, 10℃와 5℃에서는 최고 R-index 값에 도달하지 못했다.

Table 1.1.5. R-index vs. storage time for Mackerel stored in an airtight container at 20°C, 15°C, 10°C and 5°C.

Temperature	Time(h) vs. R-index (%)								
20°C	Time	12	24	36	48	60	72	84	
	R-index	50.00	65.33	78.98	84.66	91.65	95.26	100.00	
		±0.12 ¹⁾	±3.21	±2.25	±2.41	±2.53	±1.69	±1.98	
15°C	Time	12	24	36	48	60	72	84	
	R-index	50.00	50.00	51.69	66.69	74.66	87.29	98.55	
		±0.11	±4.36	±5.36	±4.66	±2.36	±2.11	±3.66	
10°C	Time	12	24	36	48	60	72	84	138
	R-index	50.00	50.00	50.00	54.21	60.36	78.63	85.62	88.63
		±0.11	±4.26	±3.87	±3.69	±2.68	±2.51	±3.55	±0.43
5°C	Time	12	24	36	48	60	72	84	138
	R-index	50.00	50.00	50.00	50.00	50	55.96	61.98	70.69
		±0.11	±3.65	±4.69	±4.99	±4.23	±3.56	±3.44	±3.85

¹⁾ Mean±standard deviation (n=12).

R-index에 의한 이취검지시간 (고등어)

이취검지시간은 Bi 와 O'mahony(2007)에 의해 보고된 통계표를 사용하여 경계점의 R-index 를 정하였다. 통계표에 의한 유의적 수준은 $\alpha=0.05$ 에서 29.22%, $\alpha=0.01$ 에서 34.01%였으며, 각 50%(chance value)를 더하여 79.22%와 84.01%를 이취 발생 R-index 경계점으로 정하였다. 패 널 개인의 온도 별 이취검지시간을 구하고, 전체 평균한 결과는 Table 1.1.6. 와 같다. 20°C에서 는 $\alpha=0.05$ 유의수준의 경계점을 약 36.48시간에 $\alpha=0.01$ 유의수준의 경계점을 약 46.09시간에 넘 어 이취가 검지되었고, 15°C에서는 $\alpha=0.05$ 유의수준의 경계점을 약 64.33시간에 $\alpha=0.01$ 유의수 준의 경계점을 약 68.88시간에 넘어 이취가 검지되었으며, 10°C에서는 $\alpha=0.05$ 유의수준의 경계 점을 약 73.01시간에 $\alpha=0.01$ 유의수준의 경계점을 약 81.24시간에 넘어 이취가 검지되었으며, 5°C에서는 $\alpha=0.05$, $\alpha=0.01$ 유의수준의 경계점을 모두 넘지 못했다. 이취검지시간을 넘은 후에는 R-index 값이 서서히 증가 하였다. 저장 온도 별 $\alpha=0.05$ 와 $\alpha=0.01$ 유의수준의 경계점 시간을 비교하면 20°C에서 보관된 것이 약 9.61시간으로 가장 큰 차이를 나타내었다. 보통 낮은 온도 일 때 이취의 변화 양상이 서서히 일어나고, 실험 결과 역시 같은 양상을 보였다. 하지만 유의 수준에 따라 경계점까지 도달하는 시간의 차이는 높은 온도에서 더 큰 차이가 나는 것으로 보 아 육류의 이취검지 양상과는 차이가 있음을 알 수 있었다(Byeon et al., 2009). 온도의존성 비 교 분석은 $\alpha=0.05$ 유의수준의 이취검지시간을 이용하였다.

Table 1.1.6. Off-flavor development time for Mackerel 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)			
	20°C	15°C	10°C	5°C
$\alpha=0.05$	36.48±4.66 ^{1),a}	64.33±3.68 ^b	73.01±2.65 ^c	ND ²⁾
$\alpha=0.01$	46.09±4.89 ^a	68.88±3.25 ^b	81.24±2.36 ^c	ND

¹⁾Mean±standard deviation (n=12).

²⁾Not detected.

^{a-c}Means with different superscripts in the same rows are significantly different ($p<0.05$, n=12).

저장 중 생물학적 품질변화 (고등어)

온도 별 저장 중 고등어의 TVC, *Pseudomonas* 증식을 측정하는 것은 Fig. 1.1.12 (a), (b)와 같다. 둘 다 저장 기간의 증가와 저장온도가 높으면 균이 빠른 속도로 증가함을 알 수 있다. 대구를 일반포장과 MAP포장조건에서는 TVC 수가 약 7 log CFU/g에 도달하였고 진공포장에서는 약 6 log CFU/g에 도달한다고 보고하였다 (Fernández-Segovia et al., 2007). *Pseudomonas*의 경우, 정어리의 MA 포장조건과 진공포장 조건에서 약 5.3 log CFU/g에 도달했을 때 이취가 발생되어 식이가 어렵다고 보고된 바 있다 (Stamatis and Arkoudelos 2007). 고등어는 20°C에서 저장 약 20시간, 15°C에서 저장 약 43시간, 10°C에서 약 저장 58시간, 5°C에서는 저장시간 내 도달하지 못했지만 나머지 온도대에서 약 6 log CFU/g에 도달하여 부패가 시작되었음을 알 수 있었다. 그 후에도 저장 온도 별 *Pseudomonas*의 수는 7~8 log CFU/g까지 증가하는 양상을 보였다. TVC에 비해 *Pseudomonas*의 최대 CFU/g이 낮은 이유는 온도가 낮은 환경에서 자라는 특성 때문이라 생각된다. 그리하여 TVC보다는 *Pseudomonas*의 증식이 실제 저온 저장 중 이취 발생에 깊은 연관성이 있다고 예상된다.

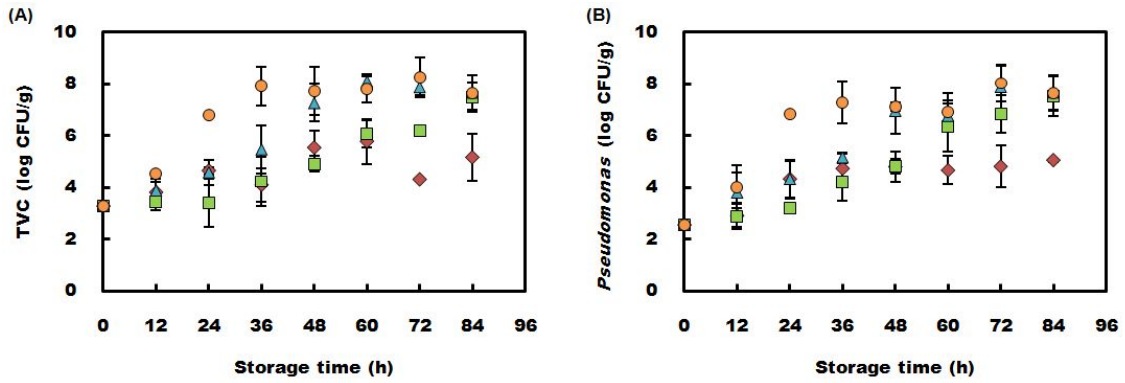


Fig. 1.1.12. Time course of the quality variables of Mackerel during storage at different temperatures. ◆: 5°C, ■: 10°C, ▲: 15°C, ●: 20°C. (a):TVC, (b): *Pseudomonas* spp.

저장 중 이화학적 품질변화 (고등어)

K-value의 변화

고등어를 5°C, 10°C, 15°C, 20°C의 온도에서 저장하면서 K값을 측정해본 결과는 Fig. 1.1.13. 에 나타내었다. 5°C와 20°C의 결과를 비교해보면 동일시간대에서 높은 온도대에 저장한 육의 K-value 수치가 높다는 것을 알 수 있다. 이것은 K값이 어육의 저장온도에 민감하다는 사실을 뒷받침 해주는 결과라고 할 수 있다. 결과의 전반적인 추이를 볼 때 낮은 온도대에 저장한 것은 시간의 경과에 따라 수치가 다소 완만하게 증가하는 반면, 높은 온도대에 저장한 것일수록 수치가 급격하게 증가 되고 있다는 것을 알 수 있다. K-value는 5°C기준으로 36.9~69.3%의 구간이 식용과 유통에 매우 적합한 상태였으며, 69.3~84.5% 구간도 식용과 유통은 가능한 구간으로 나타났다. 결과에서 알 수 있듯이 저온 저장이 선도저하를 최소한으로 할 수 있으며 유통기간도 길어질 수 있다는 것을 확인 할 수 있었다.

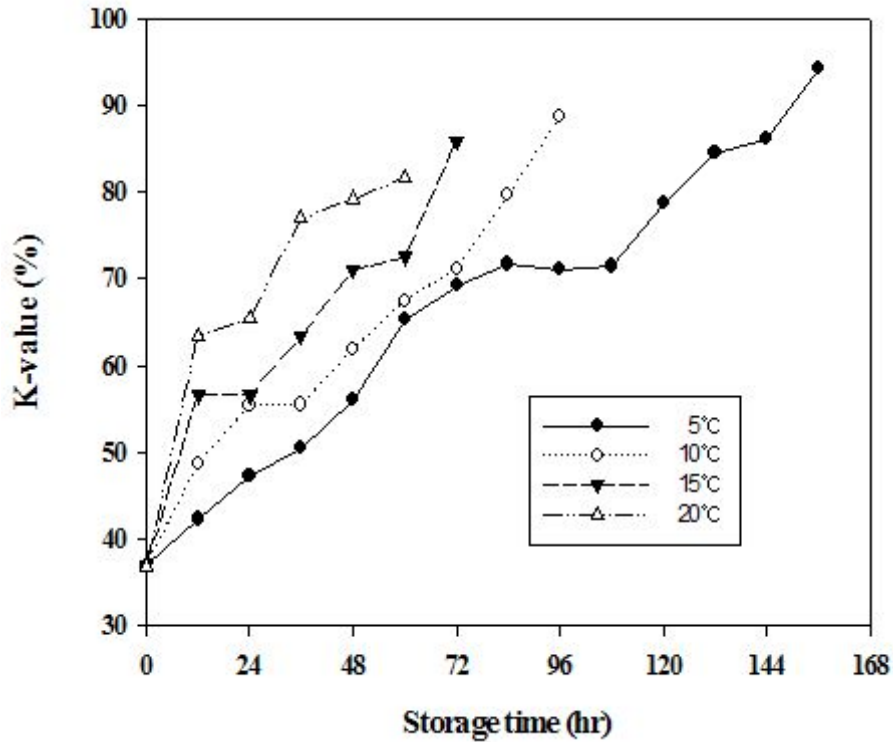


Fig. 1.1.13. Changes of K-value during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

TMA의 변화

고등어의 경우 TMA-N가 처음 0.7 mg/100g이었던 것이 20°C의 경우 48시간이 지나면서 3.6 mg/100g로서 초기부패 단계를 지나고 있었으며, 15°C는 60시간이 지나고부터 초기부패 단계에, 그리고 20°C의 경우는 96시간이 되었을 때 초기부패 단계를 넘어서고 있음을 나타내었다. 5°C의 경우는 부패가 매우 서서히 진행되어 156시간 쯤 되던 여섯째 날에 4.2 mg/100g를 기록하며 초기부패 단계를 넘어서고 있음을 나타내었다. 고등어는 5°C에 저장했을 때가 20°C에 저장했을 때보다 저장기간은 7일 정도로 명태보다 4일정도 더 Shelf-life가 긴 것으로 나타났다. TMA는 5°C기준으로 0.7~2.1 mg/100g의 구간이 식용과 유통에 매우 적합한 상태였으며, 2.1~3.8 mg/100g 구간도 식용과 유통은 가능 한 구간으로 나타났다.

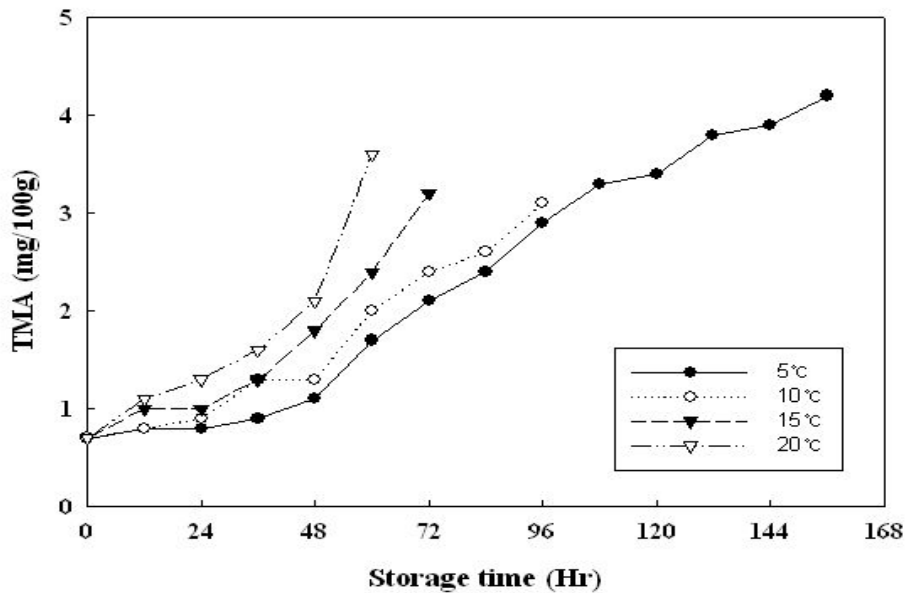


Fig. 1.1.14. Changes of TMA during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

VBN의 변화

VBN(volatil basic nitrogen, 휘발성염기)은 암모니아, TMA, DMA 등으로 되어 있으며, 어획직후의 어육에는 극히 적으나, 선도 저하와 더불어 증가하므로 TTI를 구축하는데 적합한 지표라고 할 수 있다. 실험 결과는 Fig. 1.1.15.에 나타내었다.

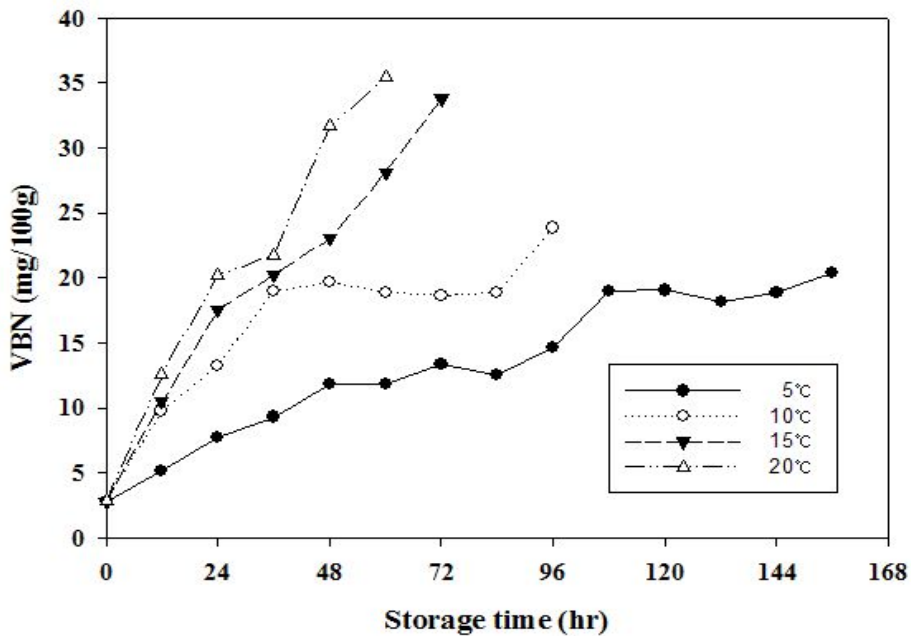


Fig. 1.1.15. Changes of VBN during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

저장온도 5℃의 결과에 의하면 실험 종료시점인 관능적 식용불능 상태 또는 부패 상태에 도달한 지점인 156시간에서 20.38 mg/100g을 나타내어 기존의 초기부패어육 기준 수치 30~40 mg/100g에 못 미치는 것으로 나타났다. 전반적인 추이를 보면 5℃에 저장한 어육의 VBN수치는 완만하게 증가하고 있는 것에 비해 높은 온도에 저장 할수록 동일시간대에 VBN의 수치는 높게 나타났다. 20℃에 저장한 후 12시간경과의 결과를 보면 초기에는 2.80 mg/100g에서 12.56 mg/100g으로 수치가 급상승하는 것을 알 수 있으며 실험종료 시에는 35.43 mg/100g을 나타냈다. 높은 온도에 저장 한 것일수록 시간 경과에 따른 수치 상승폭이 컸으며 10℃와 15℃의 경우는 저장 초기에는 20℃와 비슷한 경향을 보이다가 시간의 경과에 따라 격차가 벌어지는 것을 알 수 있다. 저장 60시간대에 10℃, 15℃, 20℃ 각각 18.92 mg/100g, 28.11 mg/100g, 35.43 mg/100g을 나타내어 시간이 경과 할수록 저장온도에 따른 VBN 함량의 차이도 커지는 것을 알 수 있었다.

동일시간대에 실험한 TMA함량의 결과도 VBN의 결과와 비슷한 양상을 띄고 있는 것을 확인 할 수 있는데 2개의 지표를 함께 사용 하면 TTI를 구축하는데 있어 좀 더 낫은 결과가 있을 것으로 기대 된다. VBN이 증가하는 것은 사후변화의 초기에는 주로 AMP의 탈아미노 반응에 따른 암모니아의 생성에 의한 것이고, TMAO의 분해에 의한 TMA나 DMA의 생성, 아미노산 등의 합질소 화합물의 분해에 의한 암모니아 및 각종 아민류의 생성 때문이다. 일반적으로 VBN함량은 매우 신선한 어육에서는 5~10 mg/100g, 보통선도의 어육에서는 15~25 mg/100g, 초기부패어육에서는 30~40 mg/100g, 부패한 어육에서는 50 mg/100g 이상이라고 알려져 있으나 이것은 어종과 저장 방법 등에 따른 변수가 있으므로 이러한 수치를 모든 어종에 획일적으로 적용하기에는 다소 무리가 있다. 예를 들어서 판새류는 원래 다량의 요소와 TMAO를 함유하고 있어서 암모니아, TMA, DMA 등의 생성이 많아 타 어종에 비해 VBN수치가 높게 나타난다. 따라서 위의 기준은 참고사항이며 본과제의 센서 구축에는 실제 유통 시에 선택의 기준이 되는 관능학적 관점에 따른 새로운 기준이 마련되어야 한다.

본 실험에서는 5℃기준으로 2.80~13.38 mg/100g의 구간이 식용과 유통에 매우 적합한 상태였으며, 13.38~18.20 mg/100g 구간도 식용과 유통은 가능하지만 소비자들의 개인차에 따른 편차가 존재하는 구간으로 나타났다.

pH의 변화

고등어의 경우 저장온도 및 저장시간에 따른 전반적인 pH 변화는 5.7에서 6.5로 나타났다. 초기 시점에 젖산이 증가하면서 pH가 감소하는 경향을 보이는데, 12시간 때에 나타난 값을 최저값이라 볼 수 있으며 선도가 저하함에 따라 저장온도에 상관없이 pH는 전반적으로 증가하였다. 이는 선도저하와 더불어 육 단백질의 분해로 생성되는 휘발성 염기 물질(암모니아,

TMA, DMA 등), 기타 유기염기의 축적으로 pH가 상승하기 때문으로 생각된다. 적색육 어류는 일반적으로 pH 6.2~6.4 정도를 초기부패로 보고 있다.

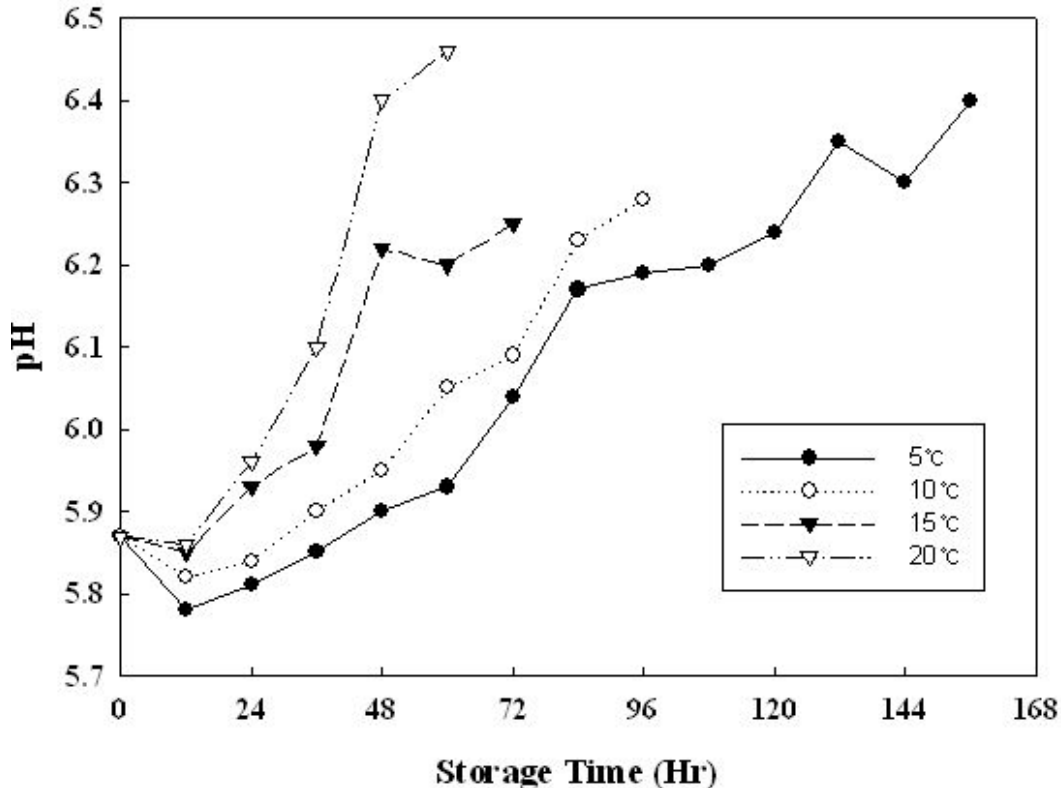


Fig. 1.1.16. Changes of pH during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

그림에서와 같이 저장 온도가 높은 순으로 pH가 빠르게 증가하는데 이는 자가소화 및 미생물의 작용으로 선도저하에 따른 육의 분해정도가 다르기 때문이다. 고등어의 관능검사를 토대로 3점에서 5점 사이 구간을 식용과 유통에 매우 적합한 상태로 본다면 5°C를 기준으로 저장 시작부터 72시간까지의 고등어가 이에 해당하며 이때의 pH 수치는 5.78~6.04를 나타 내었다. 72시간부터 132시간 동안은 관능평가점수가 2~3점 구간대로 외관상 다소 선도가 떨어지긴 했지만 떨어 판매나 선도에 대해 크게 문제 삼지 않는 소비자들은 구입의 의사가 있거나 식용으로 사용 가능 한 정도라고 기준을 설정 할 때 pH 수치는 6.04~6.35를 나타내었다.

산가의 변화

산가를 저장 온도 및 저장시간 별로 측정 한 결과를 Fig. 1.1.17.에 나타내었다. 그림에서와 같이 온도가 높은 순으로 선도 저하가 빠르게 진행되면서, 산가 또한 높은 값을 나타내었다. 산가도 pH와 마찬가지로 관능검사 점수 3점에서 5점 사이 구간을 식용과 유통에 매우 적합한

상태로 본다면 5℃를 기준으로 저장 시작부터 72시간까지의 고등어가 이에 해당하며 이때의 산가 수치는 2.76~5.26 mg-KOH/g로 나타났고, 72시간부터 132시간 동안은 5.26~12.6 mg-KOH/g 을 나타내었다.

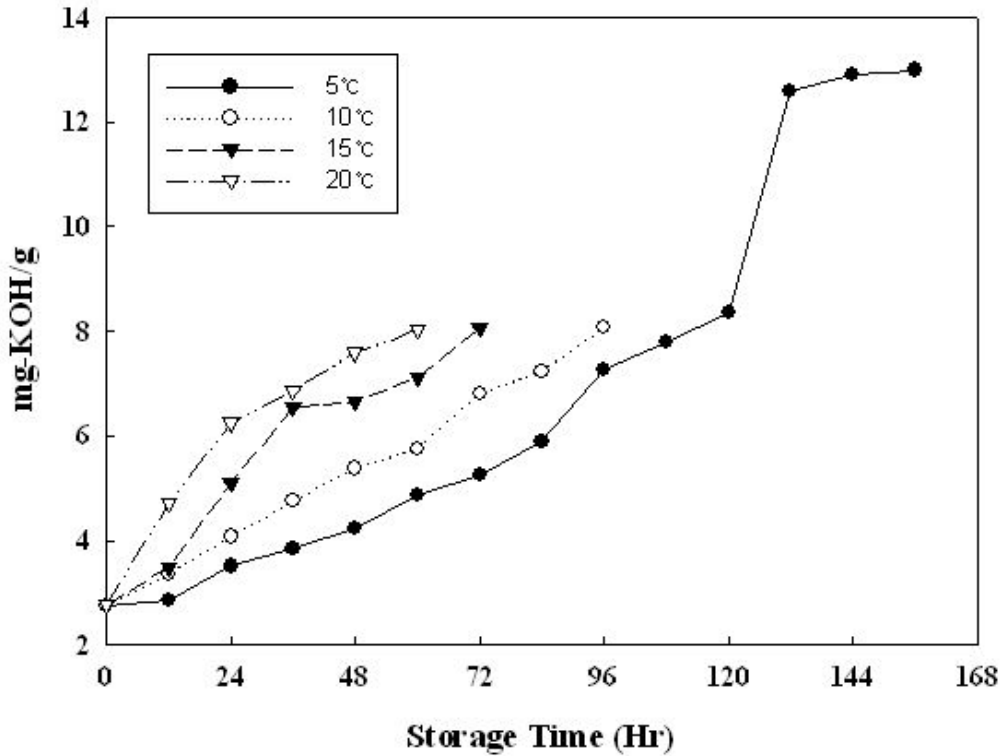


Fig. 1.1.17. Changes of acid value during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

Torryster

Torryster는 수산물과 축산물을 취급 하는 현장에서 간편하고 신속하게 신선도를 판정 할 목적으로 개발 되었으나 실험을 진행하면서 적용해본 결과 TTI의 구축에는 부적합하다는 결론이 나왔다. 결과는 Fig. 1.1.18. 에 나타내었고 전반적인 추이는 예상대로 score가 감소하는 것으로 나왔으나 20°C의 결과를 보면 저장 12시간이 경과되는 시점에서 '0'을 나타내고 있는데 이것은 10°C, 15°C에서도 저장 초기에 비슷한 경향을 보인다. '0'이라는 수치는 부패가 많이 진행되어 측정이 불가능한 상태를 나타내는데 실제 관능상에서 해당시간대에 고등어의 상태는 선도가 꽤 좋은 상태를 나타내었다. 실제와 측정된 수치 사이에 차이가 심해서 Torryster는 본 연구의 선도 지표로 사용하기에는 무리가 있다고 판단된다. 다른 선도 지표들과 비교해도 오차가 심하고 센서 구축에는 사용 할 수 없다는 결론을 얻을 수 있다.

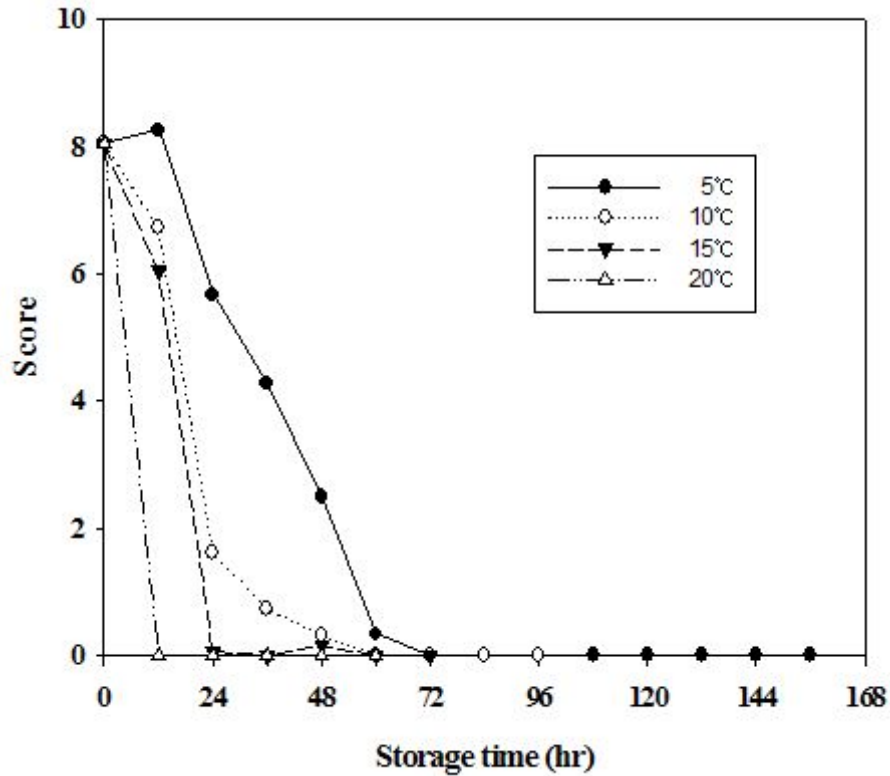


Fig. 1.1.18. Changes of score of Torrymeter during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

저장 중 이취발생 indicator의 선발 (고등어)

이취발생을 간접적으로 나타낼 수 있는 품질인자를 탐색하기 위하여 이취발생 indicator의 요건인 온도의존성을 분석하였다. 먼저 각 품질인자의 kinetic 상수를 산출하기 위하여 가능한 0차 반응인 식(5)와 1차 반응인 식(7)을 적용하여 저장 중 각 품질인자의 측정 데이터를 Fig. 1.1.19 와 같이 회귀분석 결과는 Table 1.1.7 과 같았다. 먼저 반응차수를 결정하기 위하여 결정 계수(R^2)를 비교해보면 기존에 알려진바 와 같이 TVC와 Pseudomonas는 1차 반응이었으며, Torry meter, pH, AV 역시 1차 반응이었다. K-value, VBN 의 함량 변화는 0차 반응에 더 가까웠다.

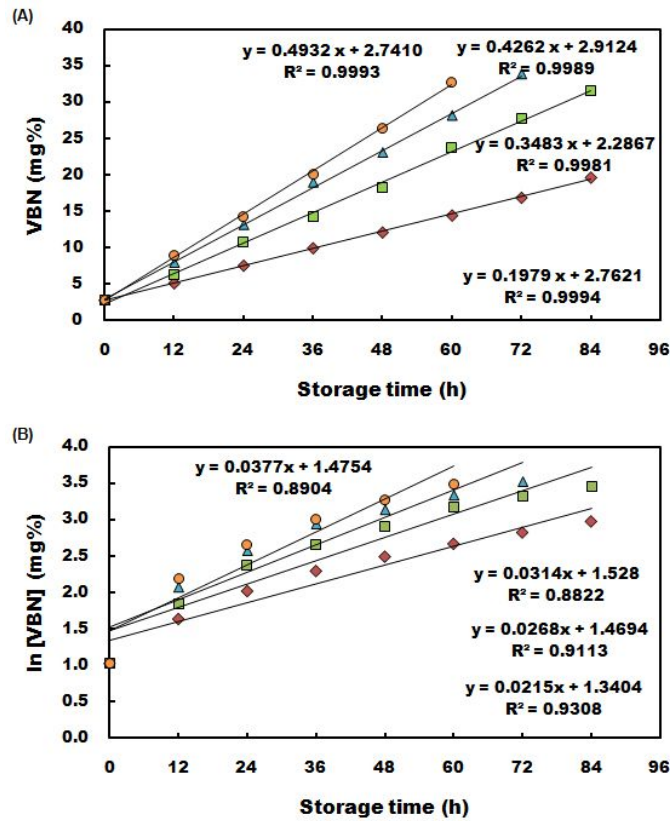


Fig. 1.1.19. Sample data fitting for one quality variable (VBN) of Mackerel stored in an airtight container by regression analysis with kinetic Eq.(5) of 0th and Eq.(7) of 1st order reaction.

다음 단계로 고등어 품질인자의 반응속도 상수에 대한 온도의존성 및 활성화에너지를 포함한 Arrhenius 상수값을 구하기 위하여 식(9) 또는 식(10)을 사용하여 Fig. 1.1.20. 과 같이 회귀 분석한 결과는 Table 1.1.8. 와 같았다.

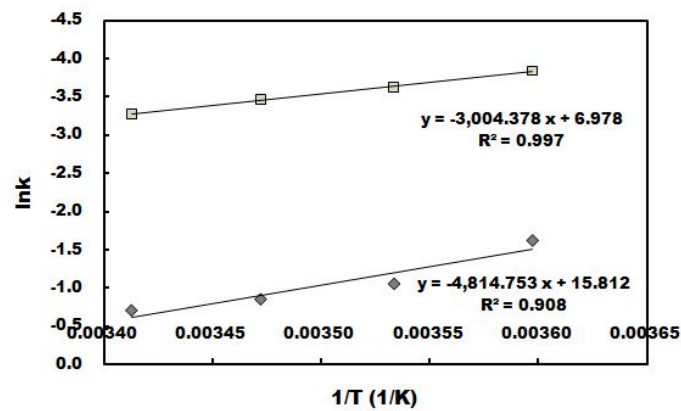


Fig. 1.1.20. Sample data fitting for one quality variable (VBN) of Mackerel stored in an airtight container by regression analysis with Arrhenius equation Eq.(9).

Table 1.1.7. Kinetic constant (k) in Eq. (5) and (6), and goodness of fit for Mackerel quality variables from regression analysis with 0th and 1st order reactions.

	Temperature(°C)	0 th orderreaction		1 st orderreaction	
		k(1/h)	R ^{2,1)}	k(1/h)	R ^{2,1)}
Total viable count (log CFU/g)	5	-	-	2.043x10 ⁻²	0.473
	10	-	-	5.156x10 ⁻²	0.935
	15	-	-	6.291x10 ⁻²	0.893
	20	-	-	5.176x10 ⁻²	0.686
<i>Pseudomonasspp.</i> (logCFU/g)	5	-	-	2.802x10 ⁻²	0.740
	10	-	-	6.439x10 ⁻²	0.970
	15	-	-	6.498x10 ⁻²	0.941
	20	-	-	5.546x10 ⁻²	0.704
K-value (%)	5	4.342x10 ⁻¹	0.986	8.112x10 ⁻³	0.983
	10	4.502x10 ⁻¹	0.966	7.911x10 ⁻³	0.928
	15	5.745x10 ⁻¹	0.925	9.682x10 ⁻³	0.871
	20	6.725x10 ⁻¹	0.825	1.142x10 ⁻²	0.747
Torry meter (score)	5	-1.362x10 ⁻¹	0.960	-4.710x10 ⁻²	0.763
	10	-1.786x10 ⁻¹	0.878	-7.262x10 ⁻²	0.965
	15	-1.817x10 ⁻¹	0.789	-2.041x10 ⁻¹	0.794
	20	-	-	-	-
VBN (mg%)	5	1.237x10 ⁻¹	0.901	1.670x10 ⁻²	0.809
	10	1.734x10 ⁻¹	0.697	1.756x10 ⁻²	0.589
	15	3.981x10 ⁻¹	0.974	2.893x10 ⁻²	0.787
	20	5.288x10 ⁻¹	0.971	3.700x10 ⁻²	0.794
pH	5	3.780x10 ⁻³	0.742	6.337x10 ⁻⁴	0.744
	10	4.514x10 ⁻³	0.861	7.518x10 ⁻⁴	0.864
	15	6.339x10 ⁻³	0.887	1.048x10 ⁻³	0.888
	20	1.121x10 ⁻²	0.907	1.825x10 ⁻³	0.911
AV (mg-KOH/g)	5	3.811x10 ⁻²	0.987	9.360x10 ⁻³	0.989
	10	5.381x10 ⁻²	0.995	1.135x10 ⁻²	0.977
	15	7.378x10 ⁻²	0.946	1.464x10 ⁻²	0.897
	20	8.490x10 ⁻²	0.924	1.636x10 ⁻²	0.837

¹⁾Determination coefficient (R²)

Table 1.1.8. Arrhenius constants (A, B, and Ea) in Eq. (4) and (9), and goodness of fit for Mackerel quality variables from regression analysis with Arrhenius equation.

	A (1/h)	B (1/h)	E _a (kJ/mol)	R ^{2,1)}
Total viable count	-	2.057x10 ⁶	41.961(1 st , ²⁾	0.597
<i>Pseudomonas</i> spp.	-	7.030x10 ³	28.110(1 st)	0.454
K-value	-	3.790x10 ³	21.083(0 th , ³⁾	0.932
Torry meter	-	8.370x10 ¹⁶	97.362(1 st)	0.942
VBN	-	7.363x10 ⁶	40.030(0 th)	0.908
pH	-	4.376x10 ⁵	27.265(1 st)	0.936
AV	-	7.790x10 ²	31.160(1 st)	0.983
1/t _R	7.945x10 ⁶	-	47.651	0.875

¹⁾Determination coefficient (R²)

²⁾ 1st order reaction (1st)

³⁾ 0th order reaction (0th)

VBN과 TVC의 활성화에너지가 매우 유사하였으며, 그러나 TVC의 경우 결정계수가 0.597로 나와 품질인자로 선발되기는 불충분하다. 최종적으로 이취검지시간의 온도의존성은 본 연구에서 제안된 식(4)을 사용하여, α=0.05 유의수준의 이취검지시간을 회귀분석하였다. 회귀분석 결과는 Fig. 1.1.21. 과 같았으며 Arrhenius 상수값은 Table 1.1.8. 와 하단에 나타내었다.

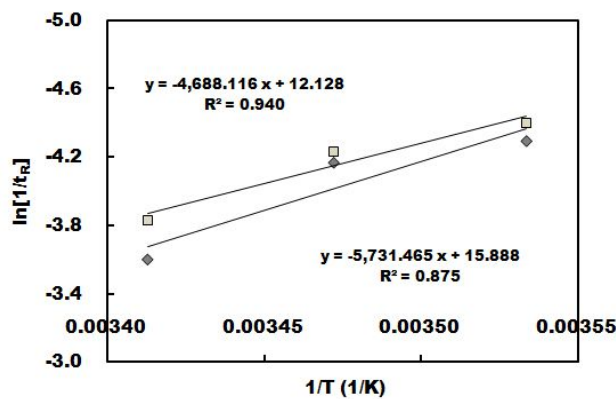


Fig. 1.1.21. Data fitting for reciprocals of off-flavor development time (1/t_R in Eq.(4)) based on R-index of Mackerel stored in an airtight container by regression with Arrhenius equation Eq.(5).

이취발생 indicator의 요건인 온도의존성은 결과적으로 VBN, TVC, AV, *Pseudomonas*, pH, K-value, Torry meter 순의 활성화에너지가 이취검지시간의 활성화에너지와 유사하게 나타났

다. 이취검지시간의 활성화에너지와 유사하다고 판단되는 상위 그룹인 VBN, TVC, AV 등의 실험 결과를 살펴보면 이취가 검지되는 시점의 전, 후로 값들이 급격히 상승하는 양상을 보이며, 온도와 상관 없이 이취검지시간에 대부분 일정한 값들을 나타내었다. 이는 회귀분석의 결과와 동일하게 온도의존성이 유사함을 의미한다. 또한 *Pseudomonas*와 pH는 이취검지시간의 활성화에너지와 유사성이 중간 정도로 평가되었는데, 이는 미생물의 특성상 온도 조건에 따른 활성이 다르고 사후 지방산패로 인하여 그러한 결과를 얻었다고 보여진다. 이에 반하여 K-value, Torry meter는 온도의존성이 유사하지 않고, 변화 추세를 보이더라도 이취검지시점에서의 값들이 일관성이 없어, 저장 중 변화하지만 이취발생에는 직접적으로 작용하지 않는 사실을 유추할 수 있다.

결과적으로 명태의 이취발생 indicator는 여러 품질인자 중 변화의 양상이 뚜렷하고 가장 온도의존성이 유사한 VBN인 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. Argai, A., Pérez-Vega, O. and López-Malo, A. (2005) Sensory detection of cooked flavor development during pasteurization of a guava beverage using R-index. *J.FoodSci.***70**,S149-S152.
2. Barbuzzi G, Grimaldi F and Del Nobile M. A. 2009. Quality decay of fresh processed fish stored under refrigerated conditions. *Journal of Food Safety* 29, 271 - 286.
3. Bi, J. and O'Mahony, M. (2007) Updated and extended table for testing the significance of the R-index. *JournalofSensoryStudies*.**22**,713 - 720.
4. F. Ö zogul, A. Polat and Y. Ö zogul. (2004). The effects of modified atmosphere packaging and vacuum packaging on chemical, sensory and microbiological changes of sardines (*Sardina pilchardus*). *FoodChemistry*.**85**,49 - 57.
5. Fernández-Segovia I, Escriche I, Fuentes A and Serra J.A. 2007. Microbial and sensory changes during refrigerated storage of desalted cod (*Gadusmorhua*) preserved by combined methods. *International Journal of Food Microbiology* 116,64 - 72.
6. Gonzalo Velazquez, Patricia Miranda-luna, Gerardo López-echevarría, Manuel Vázquez, J. Antonio Torres and José A. Ramírez. (2008). Effect of pacific whiting wash water proteins on alaska pollack surimi gels. *JournalofTextureStudies*.**39**, 296 - 308.
7. Gram, L. and Huss, H.H. (1996). Microbiological spoilage of fish and fish products. *InternationalJournalofFoodMicrobiology*.**33**,121 - 137.

8. Hattula T and Kiesvaara M. 1996. Breakdown Products of Adenosine Triphosphate in Heated Fishery Products as an Indicator of Raw Material Freshness and of Storage Quality. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 29, 135 - 139.
9. Hye-Seong Lee and Danielle Van Hout. (2009). Quantification of Sensory and Food Quality: The R-Index Analysis. *Journal of Food Science.* 74-6,R57-R64.
10. Iben Ellegaard Bechmann, Helle Skov Jensen, Niels Bøknæs, Karin Warm and Jette Nielsen. (1998). Prediction of Chemical, Physical and Sensory Data from Process Parameters for Frozen Cod using Multivariate Analysis. *JSciFoodAgric.*78,329-336.
11. J. Iglesias, I. Medina, F. Bianchi, M. Careri, A. Mangia and M. Musci. (2009). Study of the volatile compounds useful for the characterisation of fresh and frozen-thawed cultured gilthead sea bream fish by solid-phase microextraction gas chromatography - mass spectrometry. *Food Chemistry.* 115, 1473 - 1478.
12. Jae-Young Je, Pyo-Jam Park, Ji Young Kwon and Se-Kwon Kim. (2004). A Novel Angiotensin I Converting Enzyme Inhibitory Peptide from Alaska Pollack (*Theragra chalcogramma*) Frame Protein Hydrolysate. *J.Agric.FoodChem.* 52,7842-7845.
13. KFDA. Food code. 2002. Korea Food and drug Administration. Seoul, Korea, pp. 222-223.
14. 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 J. Food Sci. Ani. Resour.* 29,325-333.
15. Kim, W. J. and Koo, G. H. (2003) Sensory Evaluation of Food. Hyoil Publishing Co., Korea, pp. 40-45. (in Korean)
16. Lehrer, S.B., Ayuso, R. and Reese, G. (2003). Seafood allergy and allergens:a review. *Mar.Biotechnol.* 5,339 - 348.
17. M.R. Corbo, B. Speranza, A. Filippone, S. Granatiero, A. Conte, M. Sinigaglia and M.A. Del Nobile. (2008). Study on the synergic effect of natural compounds on the microbial quality decay of packed fish hamburger. *InternationalJournalofFoodMicrobiology.*127,261 - 267.
18. Maria G. Corradini and Micha Peleg. (2007). Shelf-life estimation from accelerated storage data. *Trends in Food Science & Technology.*18,37-47.
19. Morita K, Kubota K and Aishima T. (2003). Comparison of aroma characteristics of 16 fish species by sensory evaluation and gas chromatographic analysis. *JSciFoodAgric.*83,289 - 297.

20. Stamatis Nikolaos and Arkoudelos John S. 2007. Effect of modified atmosphere and vacuum packaging on microbial, chemical and sensory quality indicators of fresh, filleted *Sardinapilchard* at 3°C. *J Sci Food Agric* 87, 1164 - 1171.
21. Olavi Raatikainen, Ville Reinikainen, Pentti Minkkinen, Tiina Ritvanen, Petri Muje, Juha Pursiainen, Teri Hiltunen, Paula Hyvönen, Atte von Wright and Satu-Pia Reinikainen. (2005). Multivariate modelling of fish freshness index based on ion mobility spectrometry measurements. *AnalyticaChimicaActa*.544,128 - 134.
22. 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.
23. 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.FoodSci.*69,S1-S4.
24. 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.
25. Sang-Keun Jin, Il-Suk Kim, Su-Jung Kim, Ki-Jong Jeong, Yeung-Joon Choi and Sun-Jin Hur. (2007). Effect of muscle type and washing times on physico-chemical characteristics and qualities of surimi. *JournalofFoodEngineering*.81,618 - 623.
26. Scott, E. P. and Heldman, D. R. (1990). Simulation of temperature dependent quality deterioration in frozen foods. *J. Food Eng.* 11, 43-65.
27. Shewan, J.M. (1962). The bacteriology of fresh and spoiling fish and some related chemical changes. In: *Recent Advances in Food Science* (edited by J.Hawthorn & J.Muil Leitch), Vol.1. Pp.167 - 193. London: Butterworths.
28. Simeonidou S, Govaris A, Vareltzis K. 1998. Quality assessment of seven Mediterranean fish species during storage in ice. *Food Research international* 30, 479-484.
29. Vaz-Pires Paulo, Seixas Pedro, Mota Micaela, Lapa-Guimarães Judite, Pickova Jana, Lindo Andreia, and Silva Teresa. 2008. Sensory, microbiological, physical and chemical properties of cuttlefish (*Sepiaofficinalis*) and broad tail shortfin squid(*Illexcoindetii*) stored in ice. *LWT-Food Science and Technology* 41,1655-1664.
30. 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.SensoryStud.*22,377-393.
31. Wojciech Kolanowski, Danuta Jaworska and Jenny Weißbrodt. (2007). Importance of instrumental and sensory analysis in the assessment of oxidative deterioration of omega-3

long-chain polyunsaturated fatty acid-rich foods. *JSciFoodAgric.***87**,181 - 191.

32. WuYin Weng, Patricia Yuca Hamaguchi, Kazufumi Osako and Munehiko Tanaka. (2007). Effect of endogenous acid proteinases on the properties of edible films prepared from Alaska pollack surimi. *FoodChemistry.***105**,996 - 1002.

33. Yong-Jun Cha, Eun-Jeong Jeong, Hun Kim, Woo-Jin Cho and Gi-Jin Nam. (2004). Biological activity in traditional Alaska pollack *sikhae* during low temperature fermentation. *BioFactors.* **22**, 319 - 321.

34. Yusuke Shiku, Patricia Yuca Hamaguchi, Soottawat Benjakul, Wonnop Visessanguan and Munehiko Tanaka. (2004). Effect of surimi quality on properties of edible films based on Alaska pollack. *FoodChemistry.***86**,493 - 499.

2. Dynamic 시간-온도 모델링

요약

수산물 유통경로는 매우 복잡하고 생산량의 불확실성이 존재하기 때문에 품질관리에 어려움이 있다. 품질지수의 체계적인 분석을 위해서는 kinetic modeling을 통해 유통의 효율성제고에 기여를 해야 한다. Kinetic modeling중에서도 특정 온도에서 측정된 steady modeling(Vaz-Pires et al., 2008)이 아닌 연속적인 온도변화에서 측정된 dynamic modeling(Koutsoumanis, 2001)을 실시해야 한다. 본 연구에서는 명태와 고등어의 일반적 유통경로의 온도-시간 이력하에서 *Pseudomonas. spp*의 성장모델 및 VBN의 값을 실험값과 예측값으로 비교하였다. 예측값 성장모델의 온도의존성 매개변수는 Euler's method로 simulation하였다. 유통경로는 대형판매장, 가공업자, 직접거래를 통한 구매의 3가지 경우로 구분하여 온도-시간 조건을 설정하였다. 그리고 각 유통경로에 따라 발생된 *Pseudomonas. spp* 예측값과 VBN의 예측값의 민감도분석을 실시하여 명태와 고등어의 품질관리에 적용할 수 있도록 제시했다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서는 일본 북해도에서 어획한 명태를 시료로 사용하였다. 어획한 후 최대 9일 이내의 선어상태의 명태를 whole fish 형태로 구매하였다. 수송온도는 약 1℃ 전후의 온도를 유

지한 채로 위판장까지 들여온 명태를 사용하였다. 명태 각 개체의 길이는 평균 44.34 (± 0.46) cm, 무게는 평균 451.31 (± 5.72) g을 기준으로 선택하였다. 고등어는 한국 남해에서 어획된 시료를 사용하였다. 어획후 부산 어시장을 거쳐 최대 하루 이내의 선어 상태의 고등어를 whole fish 형태로 구매하였다. 고등어의 각 개체의 길이는 평균 36.5cm (range 33.2-38.1cm), 무게는 평균 612.67g (range 572.6-653.6)의 것을 사용하였다.

Dynamic 저장 실험

시료는 3마리씩 whole fish 형태로 비닐팩 포장하여 보관하였다. 시간-온도조건은 5°C에서 12시간, 15°C에서 24시간, 20°C에서 24시간, 10°C에서 24시간, 5°C에서 36시간으로 설정하여 thermo recorder(TR-51S, Japan)와 같이 programmable incubator(HST-103SP, Hanbaek, Korea)에 보관하여 *Pseudomonas. spp*, VBN 측정에 한 마리씩 꺼내어 이용하였다.

Pseudomonas. spp 측정

제 1 절 1. Steady 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 재료 및 방법에 기술하였음

Volatile basic nitrogen(VBN) 정량

제 1 절 1. Steady 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 재료 및 방법에 기술하였음

Growth model

Primary model 중 exponential model을 *Pseudomonas. spp* 예측값 계산에 사용한다 (Taoukis et al., 1999).

$$N = N_0 \cdot \exp(k \cdot t) \quad (1)$$

$$\frac{d[\ln(N/N_0)]}{dt} = k \quad (2)$$

여기서 N은 t일 때 미생물개체수(CFU/g), N_0 는 초기상태의 미생물개체수(CFU/g), k는 미생물 성장속도(1/h), t는 시간(h)이다. 식 (2)는 식 (1)의 미생물개체수비 $\ln(N/N_0)$ 를 t에 대한 변화율로 나타낸 것이다.

미생물성장속도 k는 온도의존성식인 다음의 Arrhenius model로 구한다.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3)$$

여기서 k_0 는 frequency factor(1/h) 이고, E_a 는 활성화에너지(J/mol), R은 이상기체상수

(8.314J/mol · K), T는 절대온도(K)이다. 식 (2)의 $\ln(N/N_0)$ 을 시간에 따라 계산하기 위해서 적분을 해야 한다. $\ln(N/N_0)$ 값은 시간-온도에 따라 일정치 않기 때문에 analytical 해법으로 접근할 수 없다. 따라서 다음과 같이 수치해석을 적용하였다.

VBN의 kinetic modeling

저장 온도 별 실험 결과인 VBN 품질인자의 반응속도 상수를 구하는 식은 아래와 같다. 기존에 알려진바 와 같이 0차 반응인 VBN의 경우 식 (4)을 이용하였다.

$$y = k \cdot t + y_0 \quad (4)$$

$$\frac{dy}{dt} = k \quad (5)$$

여기서 k는 반응 속도 상수 (1/h), t는 경과시간(h), y는 측정값, y_0 는 초기값을 의미한다. 식(5)는 식(4)의 VBN 함량비(dy/dt)품질인자인 VBN의 반응속도 상수는 온도 의존성을 나타내는 Arrhenius 식 (6) 으로 표현 된다.

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

여기서 k는 반응속도상수(1/h)이고 A는 pre-exponential factor를 의미한다. 식의 양변에 로그를 취하여 식을 유도하였으며 Arrhenius 상수값을 회귀분석 하여 산출하는데 사용하였다.

$$\ln k = \ln k_0 + \left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

여기서 k_0 는 k의 기준값(1/h), E_a 는 활성화 에너지(kJ/mol), R은 기체상수(8.314×10^{-3} kJ/mol · K), T는 절대 온도 (K)를 의미한다.

수치해석

Growth model 의 수치 해석

수치해석 방법으로 Euler's method를 적용하였다(Macdonald et al., 2008; Park et al., 2009).

$$\ln(N/N_0)_{i+1} = \ln(N/N_0)_i + \left(\frac{d[\ln(N/N_0)]}{dt}\right)_i \cdot \Delta t \quad (8)$$

여기서 i는 임의저장시간($t = \Delta t \cdot i$)을 나타낸다. 식 (2)에 $\ln(N/N_0)$ 의 변화율을 식 (3)로부터 적용하면 다음과 같이 변형된다.

$$\left(\frac{d[\ln(N/N_0)]}{dt}\right)_i = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_i}\right) \quad (9)$$

결과적으로 식 (8)와 식 (9)를 연동하여 t에 따른 $\ln(N/N_0)$ 를 계산하였다.

VBN의 수치 해석

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

$$y_{i+1} = y_i + \left(\frac{dy}{dt}\right)_i \cdot \Delta t \quad (10)$$

$$\frac{dy}{dt} = k \quad (11)$$

여기서 i 는 임의의 저장 시점을 나타낸다.($t = \Delta t \cdot i$) 식(10)에 y 의 변화율을 식 (5)와 식(6) 로 부터 적용하면 다음과 같이 표현된다.

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_i = k \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_i}\right) \quad (12)$$

그런데 Arrhenius 식을 회귀분석할 때 그 정확성을 높이기 위하여 식(6)을 식(13)로 변형되어 사용된다.(Toukis et al, 1999)

$$k = k_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (13)$$

여기서 k_{ref} 는 T_{ref} 일 때 반응속도상수(1/h), T_{ref} 는 TTI의 가장 낮은 저장 온도(reference temperature, K)를 의미한다. 따라서 식(13)을 사용하여 식(12)을 다음과 같이 변형할 수 있다.

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_i = k_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (14)$$

결과적으로 식(10)와 식(14)을 연동하여 t 에 따른 y 를 계산하였다.

민감도 분석

예측한 *Pseudomonas. spp* 개체수의 민감도분석을 다음과 같이 계산하였다.

$$S_k = \frac{\partial(N)}{\partial k} = N_0 \cdot t \cdot \exp(k \cdot t) \quad (15)$$

식 (1)의 N값을 k에 대해 편미분하면 식 (15)과 같은 식을 얻을 수 있다(Van Boekel, 2009). 수치해석에서 나온 N값을 이용하여 민감도 S_k 를 계산하였고 증식한 *Pseudomonas*의 개체수와 비교했다.

컴퓨터 프로그래밍

수치해석 연산과 민감도 분석 모두 육류 품질의 시뮬레이션에 성공적으로 적용한 바 있는 알고리즘을 활용하였다(Park et al., 2009). MS Excel 2007의 visual basic program(VBA)을 개발도구로 사용하여 연산하였다. t에 따른 N값을 연산하여 Excel의 spreadsheet 및 graph로 직접 나타냈다.

결과 및 고찰

*Pseudomonas*의 증식도 모델링 (명태)

Dynamic 저장실험 결과 측정된 *Pseudomonas* 증식곡선과 예측 모델과의 비교를 Fig. 1.2.1.에 나타냈다. 초기 온도는 5°C, 균수는 3.306 log CFU/g 이고, 12시간 동안 완만한 증식을 보인다. 12시간 이후부터 온도를 15°C로 승온시켜 24시간 동안 실험한 결과 6.826 log CFU/g의 균수 증식을 보였다.

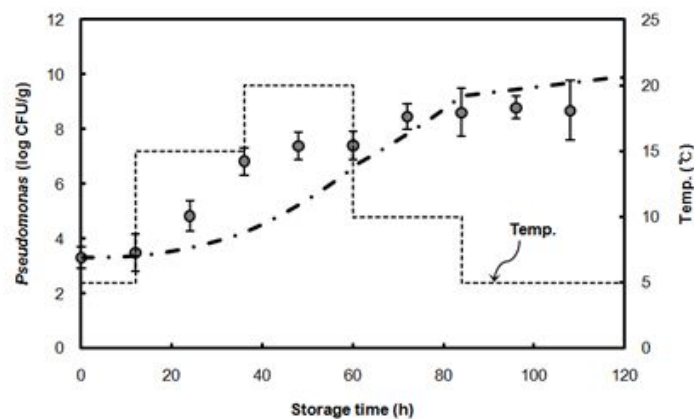


Fig. 1.2.1 Comparison between predicted and measured *Pseudomonas* concentration with respect to a temperature profile, ● : measured model, - · - : predicted model, ----- : temp

36시간 이후부터 온도를 20°C로 승온시켜 24시간 동안 실험한 결과 7.409 log CFU/g의 균수

증식을 보였고, 60시간 이후 10℃로 24시간 동안 실험한 결과 8.608 log CFU/g의 균수가 측정되었다. 84시간 이후 최종적으로 5℃에서 24시간 증식한 결과 균수는 8.681 log CFU/g 이 나왔다. 예측 모델은 점선으로 나타냈는데 초기 균수는 실제 저장실험과 같은 농도인 3.306 log CFU/g으로 설정하였고 예측 모델링한 결과 측정값과 비슷한 피팅의 곡선이 나왔다.

유통경로의 설정 (명태)

명태는 주로 일본 북해도 근해 어장에서 획득한 경우가 많아서 실제 항구입고까지 시간이 걸린다. 그래서 유통단계의 초기경로를 배에서부터 시작하여 소비자가 구매하는 시점까지를 최종경로로 가정하였다. 전체경로에서 나올 수 있는 단계는 총 6단계이고 전체시간은 143시간이다. 1단계는 배에서 1℃, 72시간, 2단계는 입고/출하 0℃, 15시간, 3단계는 입고/저장 -5℃, 8시간, 4단계는 가공 5℃, 24시간, 5단계는 매장진열 5℃, 12시간, 6단계는 판매/구매 25℃, 12시간으로 정하였다. 전체경로에서 빈번한 3가지 경로를 설정하여 미생물 성장 예측과 민감도 분석에 정하였다. 유통업체를 통한 구매(A)는 배, 입고/출하, 입고/저장, 매장진열, 판매/구매 이렇게 5단계를 거친다. 또 가공업자를 통한 구매(B)는 배, 입고/출하, 가공, 판매/구매 4단계를 거치며, 직거래(C)는 배, 입고/출하, 판매/구매 3단계를 거친다(Pak et al., 2006). Fig. 1.2.2. 에 유통경로에 따른 노출온도를 각 단계별로 나타냈다.

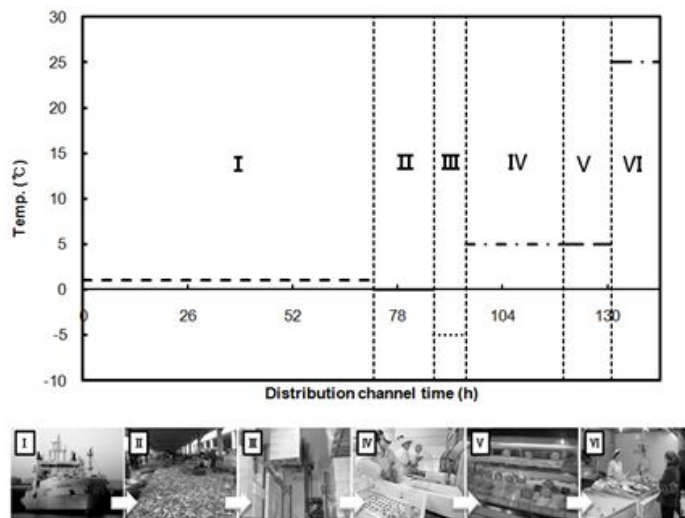


Fig. 1.2.2. Distribution channels of Alaska Pollack from shipping to sale/consumption and the typical temperatures at each phase. I: shipping, II: warehousing/shipment, III: warehousing/storing, IV: processing, V: market exhibition, VI: sale/consumption.

Pseudomonas 성장 예측모델과 민감도 분석 (명태)

유통경로 (A), (B), (C)에 따른 *Pseudomonas*의 성장 예측모델은 수치해석으로 예측하여 Fig. 1.2.3., Fig. 1.2.4., Fig. 1.2.5. 에 나타냈다. Fig. 1.2.1. 과 다른 형태의 곡선을 확인할 수 있는데 곡선의 끝으로 갈수록 증가하는 양상을 보인다. 온도 profile이 좁은 구간에서 크게 변화할 때 곡선의 기울기가 증가한다. 유통경로 (A), (B), (C) 모두 최종 단계에서 온도가 급격히 높아지는데 판매/구매 단계일 때 상온에 노출되기 때문이다. 이 단계에서 *Pseudomonas*의 개체수도 급격히 증가하며 유통경로 (A), (B)의 경우 부패수준을 뛰어넘는 개체수를 보였다. 또한 유통경로의 총 시간이 길수록 *Pseudomonas*의 개체수도 증가하였다. 유통경로 (B)는 총 123시간에 노출되어 있어 제일 많은 개체수 증가를 보였다. 유통경로를 각 단계별로 고려할 때, 첫번째 단계는 배에 있을 경우인데 노출시간이 72시간으로 제일 길지만 온도가 1°C에 노출되어 있어 개체수 증가가 크지 않았다. 두번째 단계인 입고/출하의 경우 0°C에 노출되어 기울기가 약간 감소함을 보였다. 유통경로 (A)의 세번째 단계는 입고/저장 인데 주로 냉동보관을 하므로 -5°C에 노출되어 있어 기울기가 입고/출하일 때보다 더 감소하였다. 유통경로 (B)의 세번째 단계인 가공공정에서는 노출시간이 24시간으로 이전 단계보다 길고 온도도 5°C로 약간 높아져 다시 기울기가 증가하는 양상을 보였다. 유통경로 (A)의 네번째 단계인 매장진열의 경우도 12시간을 넘지 않았지만 기울기가 이전 단계보다 증가하였다. 최종 시뮬레이션 된 *Pseudomonas*의 농도는 유통경로(A)는 9.518 log CFU/g, (B)는 10.134 log CFU/g, (C)는 6.337 log CFU/g로 산출되었다. Table 1.2.1에 유통경로유형에 따른 유통 각 단계의 시간과 최종단계인 판매/구매일 때의 *Pseudomonas* 농도를 나타냈다.

민감도 분석의 경우 식 (6)으로 수치해석한 그래프를 Fig. 1.2.3., Fig. 1.2.4., Fig. 1.2.5.에 나타냈다. 초기 균수는 3.306 log CFU/g으로 설정하여 시뮬레이션한 그래프는 유통경로의 각 단계별로 다르게 나타났다. 민감도인 S_k 값은 너무 커서 log처리를 했다. 각 단계별 시작농도가 다른데 이것은 누적된 농도가 아닌 그 단계에서 발생할 수 있는 민감도를 나타내는 것이기 때문이다. 기울기 양상을 보고 판단할 수 있다. 온도 profile의 증가폭이 적으면 민감도의 기울기도 감소하고 노출된 유통시간의 크기에 따라 최종농도도 달라지는 것을 확인하였다. 민감도가 가장 높은 단계는 최종단계인 판매/구매 단계로서 거의 직선형태로 증가함을 볼 수 있다. Table 1.2.2에 유통경로 유형에 따른 각 단계별 민감도를 나타냈다.

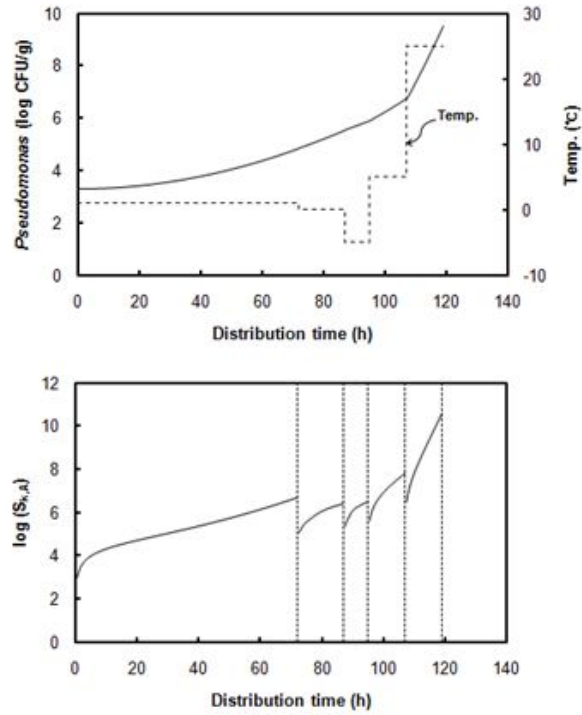


Fig. 1.2.3. Sensitivity and predicted level of *Pseudomonas* during distribution for distribution center (A).

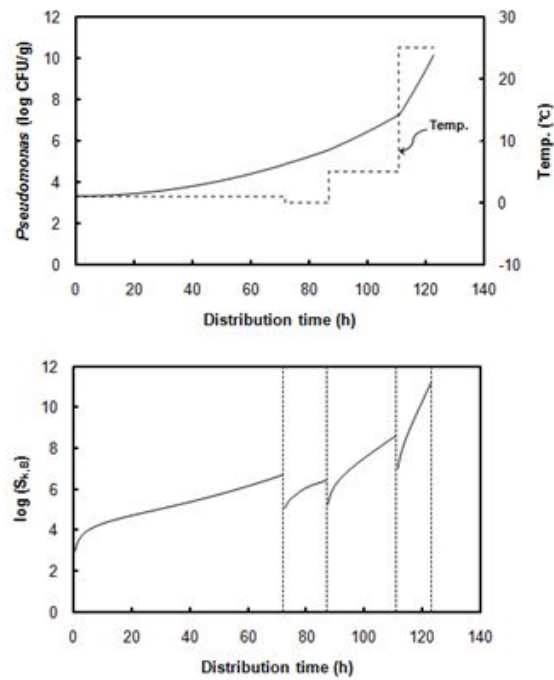


Fig. 1.2.4. Sensitivity and predicted level of *Pseudomonas* during distribution for through manufacturer (B).

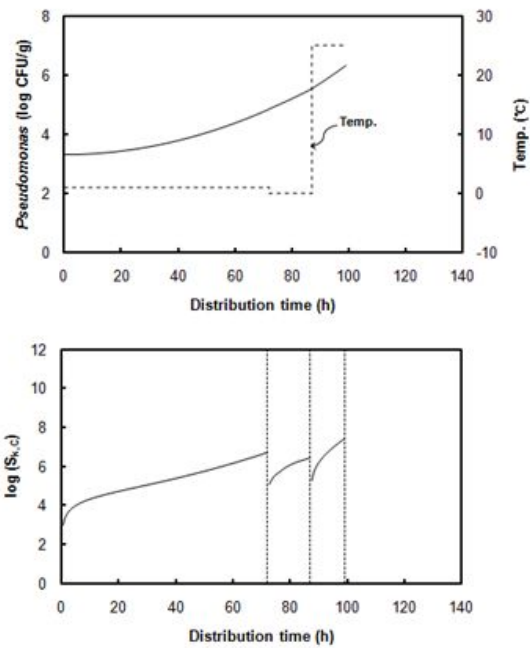


Fig. 1.2.5. Sensitivity and predicted level of *Pseudomonas* during distribution for direct marketing (C).

VBN 모델링 (고등어)

Dynamic 저장실험 결과 측정된 VBN곡선과 예측 모델과의 비교를 Fig. 1.2.6.에 나타냈다.

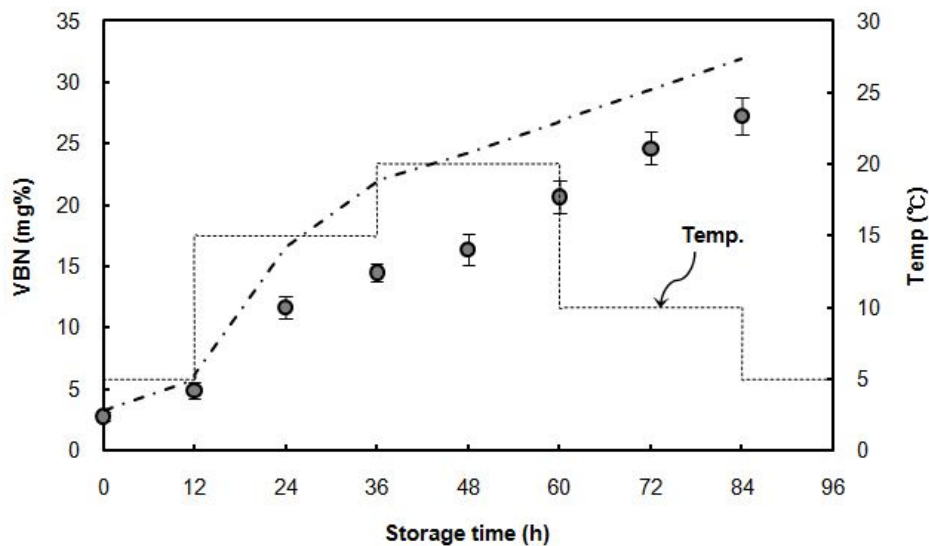


Fig. 1.2.6. Comparison between predicted and measured VBN (mg%) with respect to a temperature profile, ● : measured model, - . - : predicted model, ----- : temp

Table 1.2.1. Residence times at each of distribution phases according to channel types and *Pseudomonas cono toratto* at the final phase-sale/consumption.

Distribution channel type	Shipping (h)	Warehousing /Shipment (h)	Warehousing /Storing (h)	Processing (h)	Market exhibition (h)	Sale/Consumption (h)	<i>Pseudomonas</i> (log CFU/g)
Distribution center (A)	72	15	8	0	12	12	9.518
Through manufacturer (B)	72	15	0	24	0	12	10.134
Direct marketing (C)	72	15	0	0	0	12	6.337

Table 1.2.2. Sensitivity at each of distribution phases according to distribution channel types.

Distribution channel type	Shipping (log [S _k])	Warehousing/Shipment (log [S _k])	Warehousing /Storing (log [S _k])	Processing (log [S _k])	Market exhibition (log [S _k])	Sale/Consumption (log [S _k])
Distribution center (A)	6.707	6.456	6.531	0	7.827	10.597
Through manufacturer (B)	6.707	6.456	0	8.624	0	11.213
Direct marketing (C)	6.707	6.456	0	0	0	7.416

유통경로의 설정 (고등어)

고등어는 주로 동해 근해 어장에서 획득한 경우가 많아서 실제 항구입고까지 시간이 명태 보다는 덜 걸린다. 그래서 유통단계의 초기경로를 배에서부터 시작하여 소비자가 구매하는 시점까지를 최종경로로 가정하였다. 전체경로에서 나올 수 있는 단계는 총 6단계이고 전체시간은 95시간이다. 1단계는 배에서 1℃, 24시간, 2단계는 입고/출하 0℃, 15시간, 3단계는 입고/저장 -5℃, 8시간, 4단계는 가공 5℃, 24시간, 5단계는 매장진열 5℃, 12시간, 6단계는 판매/구매 25℃, 12시간으로 정하였다. 전체경로에서 빈번한 3가지 경로를 설정하여 미생물 성장 예측과 민감도 분석에 사용하였다. 유통업체를 통한 구매(A)는 배, 입고/출하, 입고/저장, 매장진열, 판매/구매 이렇게 5단계를 거친다. 또 가공업자를 통한 구매(B)는 배, 입고/출하, 가공, 판매/구매 4단계를 거치며, 직거래(C)는 배, 입고/출하, 판매/구매 3단계를 거친다(Pak et al., 2006). Fig. 1.2.7. 에 유통경로에 따른 노출온도를 각 단계별로 나타냈다.

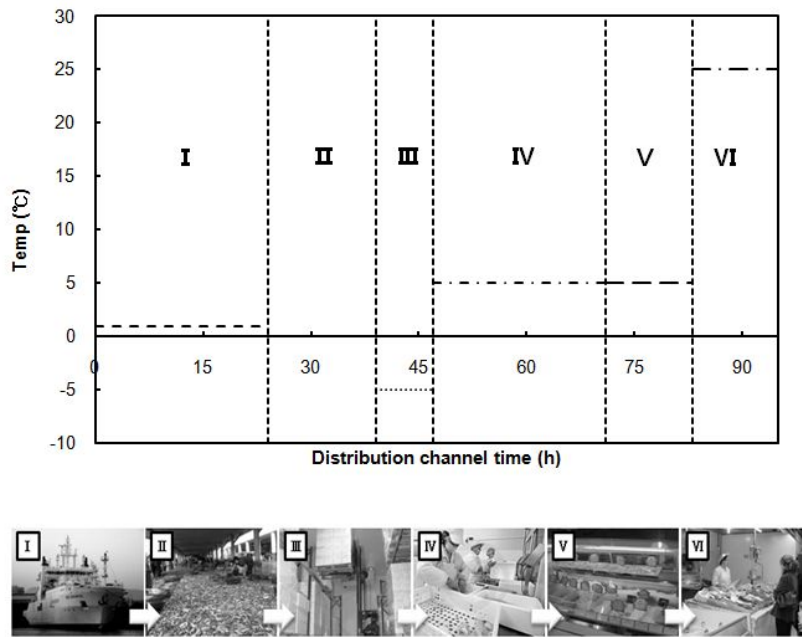


Fig. 1.2.7. Distribution channels of Mackerel from shipping to sale/consumption and the typical temperatures at each phase. I: shipping, II: warehousing/shipment, III: warehousing/storing, IV: processing, V: market exhibition, VI: sale/consumption.

VBN 예측모델과 민감도 분석 (고등어)

유통경로 (A), (B), (C)에 따른 VBN 예측모델은 수치해석으로 예측하여 Fig. 1.2.8., Fig. 1.2.9., Fig. 1.2.10에 나타냈다. Fig. 1.2.6. 과 다른 형태의 곡선을 확인할 수 있는데 곡선의 끝으로 갈수록 증가하는 양상을 보인다. 온도 profile이 좁은 구간에서 크게 변화할 때 곡선의 기울기가 증가한다. 유통경로 (A), (B), (C) 모두 최종 단계에서 온도가 급격히 높아지는데 판매/구매 단계일 때 상온에 노출되기 때문이다.

민감도 분석의 경우 식 (6)으로 수치해석한 그래프를 Fig. 1.2.8, Fig. 1.2.9., Fig. 1.2.10에 나타냈다. 시뮬레이션한 그래프는 유통경로의 각 단계별로 다르게 나타났다. 민감도인 S_k 값은 너무 커서 log처리를 했다. 각 단계별 시작농도가 다른데 이것은 누적된 농도가 아닌 그 단계에서 발생할 수 있는 민감도를 나타내는 것이기 때문이다. 기울기 양상을 보고 판단할 수 있다. 온도 profile의 증가폭이 적으면 민감도의 기울기도 감소하고 노출된 유통시간의 크기에 따라 최종농도도 달라지는 것을 확인하였다. 민감도가 가장 높은 단계는 최종단계인 판매/구매 단계로서 거의 직선형태로 증가함을 볼 수 있다. Table 1.2.3. 에 유통경로 유형에 따른 각 단계별 민감도를 나타냈다.

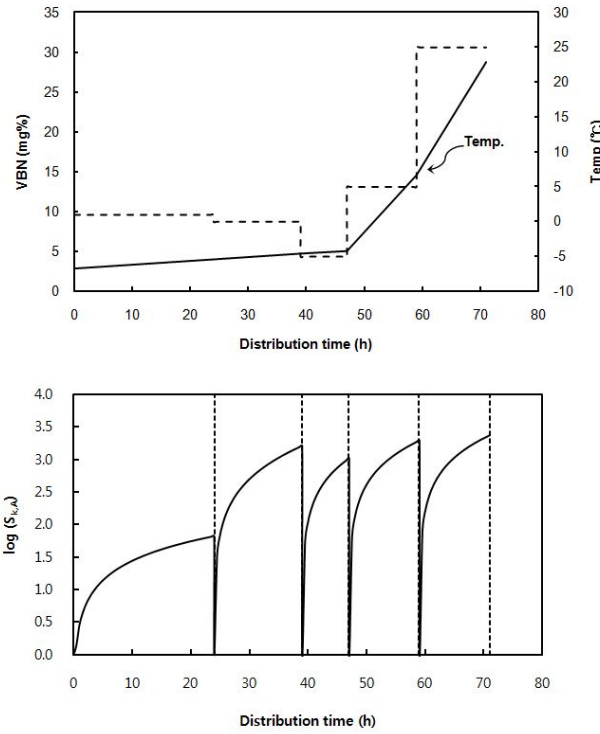


Fig. 1.2.8. Sensitivity and predicted level of VBN (mg%) during distribution for distribution center (A).

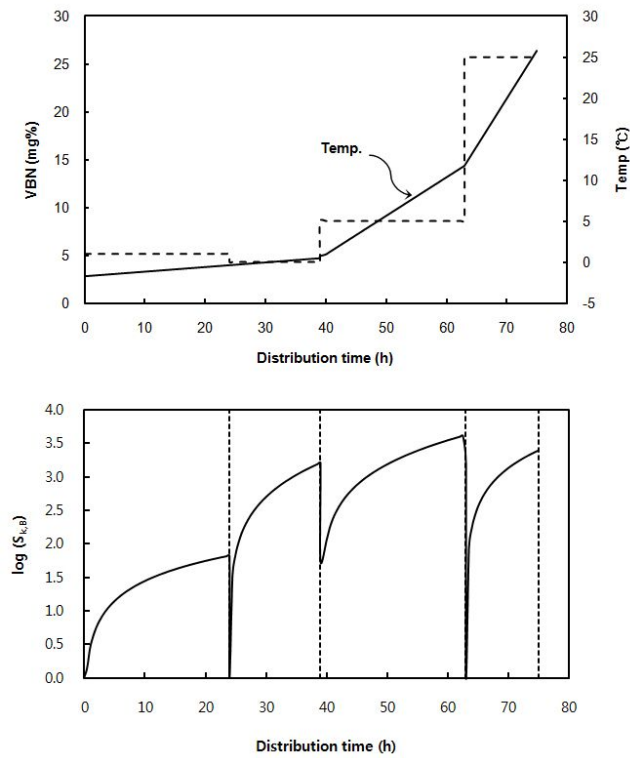


Fig. 1.2.9. Sensitivity and predicted level of VBN (mg%) during distribution for through manufacturer (B).

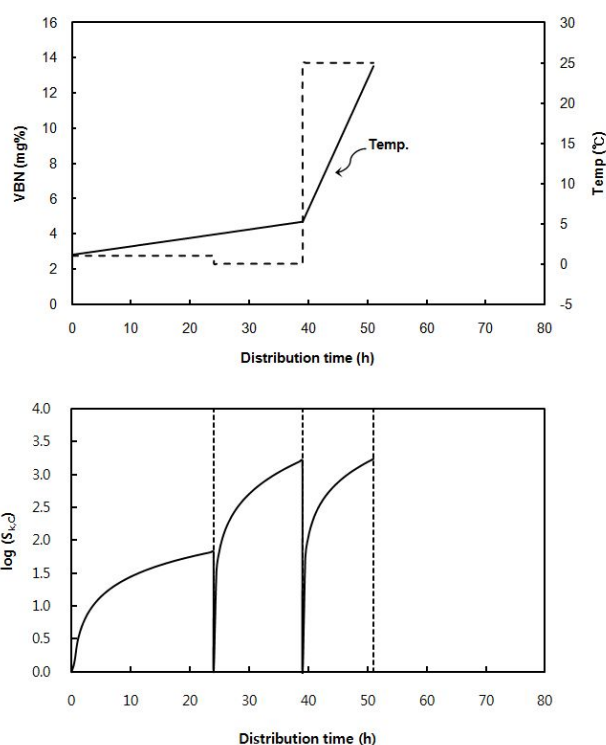


Fig. 1.2.10. Sensitivity and predicted level of VBN (mg%) during distribution for direct marketing (C).

Table 1.2.3. Residence times at each of distribution phases according to distribution channel types and VBN (mg%) at the final phase-sale/consumption.

Distribution channel type	Shipping (h)	Warehousing /Shipment (h)	Warehousing /Storing (h)	Processing (h)	Market exhibition (h)	Sale/ Consumption (h)	VBN (mg%)
Distribution center (A)	24	15	8	0	12	12	28.809
Through manufacturer (B)	24	15	0	24	0	12	26.329
Direct marketing (C)	24	15	0	0	0	12	13.537

Table 1.2.4. Sensitivity at each of distribution phases according to distribution channel types.

Distribution channel type	Shipping (log [S _k])	Warehousing /Shipment (log [S _k])	Warehousing/ Storing (log [S _k])	Processing (log [S _k])	Market exhibition (log [S _k])	Sale/ Consumption (log [S _k])
Distribution center (A)	1.827	3.214	3.022	0	3.297	3.378
Through manufacturer (B)	1.827	3.214	0	3.208	0	3.401
Direct marketing (C)	1.827	3.214	0	0	0	3.234

참고문헌

1. China, M., Shashi, and Kumar, S. 2004. Sensitivity analysis of biodegradation of soil applied pesticides using a simulation model. *Biochemical Engineering Journal*, 19, 119 - 125.
2. Geankoplis, C. J. 1983. *Transport processes and unit operations*, Second Edition. Allyn and Bacon, Inc., London, 29-33.
3. Giannakouroua, M.C., Koutsoumanisb, K., Nychasc, 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.
4. Hernández, J.A., Pavón, G., and García, M.A. 2000. Analytical solution of mass transfer equation considering shrinkage for modeling food-drying kinetics. *Journal of Food Engineering*, 45, 1-10.
5. Jun, C.Y. 2007. 수출입 컨테이너물동량의 변동요인에 대한 민감도 분석. *Maritime*, 276, 21-44.
6. Kim, J.B. 2004. Introduction of RFID-based fisheries traceability. *Ocean Policy Research*, 19, 77-105.
7. Koutsoumanis, K. 2001. Predictive modeling of the shelf life of fish under nonisothermal conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 67, 1821 - 1829.
8. Macdonald, C.B., Gottlieb, S., and Ruuth, S.J. 2008. A numerical study of diagonally split Runge - Kutta methods for PDEs with discontinuities. *J. Sci Comput*, 35, 89-112.
9. Pak, M.S., Kim, J.U., Lee, W.J., and Park, S.C. 2006. A study on restructuring of the

- marine products value chain and the development of e-commerce trading systems in the ubiquitous environment. , 5, 125-136.
10. Park, H.J., Shim, S.D., Min, S.G., and Lee, S.J. 2009. Mathematical simulation of the temperature dependence of time temperature integrator (TTI) and meat qualities. Korean J. Food Sci. Ani. Resour., 29, 349-355.
 11. Ruiz-López, I.I. and García-Alvarado, M.A. 2007. Analytical solution for food-drying kinetics considering shrinkage and variable diffusivity. Journal of Food Engineering, 79, 208 - 216.
 12. Stamatis, N., and Arkoudelos, J. 2007. Quality assessment of *Scombercolias japonicus* under modified atmosphere and vacuum packaging. Food Control, 18, 292-300.
 13. Song, C.S., Nam, J.H., Kim, C.J., and Ro, S.T. 2001. A numerical analysis of vacuum freeze drying process of skim milk in a tray and in vials. Food Engineering Progress, 5, 103-114.
 14. Taoukis, P.S., Koutsoumanis, K., and Nychas, G.J.E. 1999. Use of time - temperature integrators and predictive modelling for shelf life control of chilled fish under dynamic storage conditions. International Journal of Food Microbiology, 53, 21 - 31.
 15. Tsironi, T., Dermesonlouoglou, E., Giannakourou, M., and Taoukis, P. 2009. Shelf life modelling of frozen shrimp at variable temperature conditions. LWT - Food Science and Technology, 42, 664 - 671.
 16. Tsironi, T., Gogou, E., Velliou, E., and Taoukis, P.S. 2008. Application and validation of the TTI based chill chain management system SMAS(Safety Monitoring and Assurance System) on shelf life optimization of vacuum packed chilled tuna. International Journal of Food Microbiology, 128, 108 - 115.
 17. Van Boekel, Martinus A.J.S. 2009. Kinetic modeling of reactions in foods. CRC Press, USA, pp. 7.74- 7.76.
 18. Vaz-Pires, P., Seixas, P., Mota, M., Lapa-Guimarães, J., Pickova, J., Lindo, A., and Silva, T. 2008. Sensory, microbiological, physical and chemical properties of cuttlefish (*Sepia officinalis*) and broadtail shortfin squid (*Illex coindetii*) stored in ice. LWT-Food Science and Technology, 41, 1655-1664.
 19. Song, J.H., Choi, Y.J., Nang, H.M., and Lee, K.G. (2009). Quantitative microbial risk assessment of non-thermal processed Japanese foods using Monte Carlo simulation. Food Engineering Progress, 13, 56-63.

20. Vongchanh, K., Kudo, K., Konishi, Y., Ariyadi, S., and Halim, A. 2009. Development of a method to estimate moisture diffusivity as a function of local moisture content for the numerical simulation of food drying process. *Journal of Thermal Science and Technology*, 4, 1-12.
21. Whiting, R. C., and Call, J. E. 1993. Time of growth model for proteolytic *Clostridium botulinum*. *Food microbiology*, 10, 295-301.

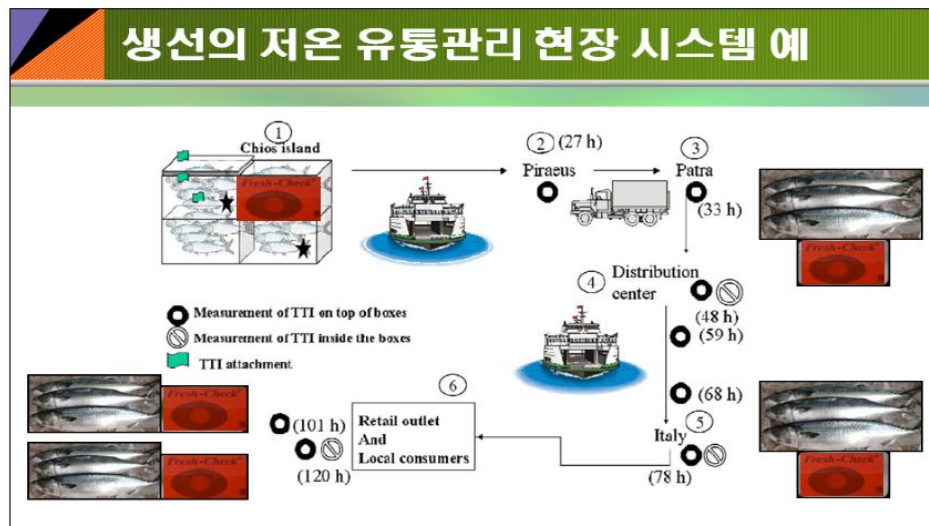
제 2 절 냉장 생선 유통 경로의 현장 분석

1. 냉장생선의 유통경로 및 조건 survey

가. 수산물의 영업별 관리실태 조사

수산물은 대부분이 선어(냉장어)와 냉동어 형태로 유통이 되고 있는데 이 실험에 사용되어진 고등어와 명태의 유통과정을 살펴보면 먼저 고등어의 경우, 제주도 또는 소흑산도에서 어획된 것을 운반선에 해수빙 빙장 또는 일반빙 빙장(일반빙의 경우 소금을 뿌리는 경우가 있음)을 하고 10-15시간을 경과한 후 부산 공동어시장에 도착하게 된다. 경매를 시작하게 되면 나무상자에 빙장을 하고 약 4-5시간이 소요되고, 소매용인 경우 보냉탑차에 실려져 -5℃를 유지하여 소비지 어시장(노량진 수산시장 등)으로 운송되고 마트용인 경우 보냉탑차에 실려 마트로 운송된다.

명태의 경우는 북해도 어장에서 어획되어 스티로폼상자에 해수빙 빙장을 하여 포장하고 2박 3일 후 시모노세키에 도착하게 되면 다시 전용 운반선을 이용해 1박 2일후 부산 감천 국제 수산물 도매시장에 도착하게 된다. 보냉탑차를 이용해 마트 또는 국내 소비지 어시장으로 운반된다.



본 실험에 들어가기 전 현장조사를 한 결과 부산공동어시장(자갈치)의 고등어는 해수빙 빙장으로 보냉온도는 0.7~1.0℃, 부산국제수산물도매시장(감천)의 명태는 해수빙 빙장으로 보냉온도는 1.0~1.2℃였다. 위판장 및 수송온도는 1℃전후라고 보며, 마트 판매 온도는 냉장 5℃전후로

보여진다.

위의 상황에 입각하여 볼 때 생선은 유통단계가 복잡하여 품질저하 요인이 많고 객관적인 품질 인증이 미비하다. 선어 유통이라 할지라도 빙장형태가 많고 유통 중 온도 상승으로 인한 품질 변화 우려가 많다. 냉동 유통의 경우 냉동어를 해동하여 선어로 유통하는 경우가 빈번한데 운송 중 이를 다시 재동결 하게 되면 냉동어가 해동과 재동결을 반복하게 되어 조직파괴로 인한 어육의 복원력이 약화되고, 세균 저항력 약화로 인해 선도 저하를 가져오는 등의 품질변화가 신속히 진행되게 된다. 그래서 유통과정 단계에 있는 어시장, 보냉탑차, 대형마트나 홈쇼핑, 수출 수산물 등에 객관적 품질 인증 관리가 절실하므로 본 연구에서는 유통 온도 및 시간에 따른 선어의 품질을 해석하였다.

나. 냉장생선 생산단계별 TTI(Time-Temperature integrator) 적용 가능성 검토

먼저 생선의 품질지표를 분석하고, Steady 시간-온도 상태에서 생선 품질변화의 kinetics 모델링과 Dynamic 시간-온도 상태에서 생선 품질변화의 kinetics 모델링 및 수치를 통하여 시간-온도 이력에 대한 냉장생선(고등어와 명태)의 품질변화 모델링을 실시하기 위하여 냉장생선의 유통경로 및 조건을 survey 한 후, 냉장 생선 유통경로의 시간에 따른 온도 경로의 유형분석 및 품질 변화를 분석함으로써 TTI 센서의 색 변화와 생선의 품질변수와의 연관성을 실시간으로 해석하여 생선의 신선도 및 품질을 객관적으로 관리하는 시스템을 궁극적으로 개발한다.

2. 기존 유통 관리방안의 정립 (SSOP 및 HACCP)

HACCP는 원료 생산에서부터 제품의 생산, 저장 및 유통의 각 단계에서 최종제품의 위생 안전 확보에 필요한 관리점을 설정하여 관리하는 예방적 차원의 식품위생 관리체제로 알려져 있다. 한편, HACCP는 식품 위생관리체계의 일부분으로 그 자체로 최종 식품의 안전성을 보장할 수 없으며, 시설 위생관리에 주로 적용되는 우수제조관리기준(Good Manufacturing Practice, GMP)과 시설, 장비, 개인 및 용수 위생관리 등에 적용되는 위생표준운영지침(Sanitation Standard Operating Procedures, SSOP)을 수행한다는 전제하에서 운영될 수 있다.

또한 절차상에 있어서 현장의 특성에 맞는 선행요건관리기준서와 HACCP 관리기준서를 작성하고, 그 생산현장의 관리기준에 따라 실제 현장 근무자가 실행할 수 있는 시스템을 만들어야 한다.

HACCP 관리계획의 개발을 위한 첫 번째 원칙은 위해요소 분석을 수행하는 것이다.

위해요소 분석은 HACCP팀이 수행하며 제품설명서에서 파악된 원·부재료별로 그리고 공정흐름도에서 파악된 공정/단계별로 발생 가능한 위해요소를 도출하고 각 위해요소의 유입경로와 제어수단을 고려하여, 위해요소의 발생가능성과 발생 시 그 결과의 심각성을 감안하여 위해 평가한다. 세부적으로, 위해요소 분석을 위한 첫 번째 단계는 원료별 공정별로 생물학적 화학적 물리적 위해요소와 발생 원인을 파악하고, 두 번째 단계는 파악된 잠재적 위해요소에 대한 위해를 평가하는 것이다.

파악된 잠재적 위해요소에 대한 위해 평가는 위해 평가 기준을 이용하여 위해의 발생 가능성 및 결과의 심각성에 따라 실시해야 한다. 위해를 정확하게 평가하기 위해서는 해당 위해에 해당되는 요소의 위해성을 파악하고 향후 중요관리점과 한계기준 선정과 효과적인 모니터링을 위해 일정한 기준과 정확하게 검출하고 관리하는 방법을 마련해야 한다.

그러나 특히 고등어와 명태와 같은 다소비 어종의 생산·가공·유통·보관에 있어서 그 폭넓은 소비에도 불구하고 명확한 기준이 없이 이용되어 오고 있다. 따라서 이러한 불완전한 생산·가공·유통·보관 실태에 있어서 합리적·체계적 검출·관리 방법을 마련하여 효과적으로 적용되어 보다 안전한 HACCP 관리를 이행할 수 있도록 실험적 데이터를 구축할 필요가 대두되게 되었다.

HACCP 관리는 실시간으로 위해 요소를 파악하고 통제할 수 있는 체계를 구축하는 것을 당면 목표로 하고 있다. 그러나 전통적인 방법으로 위해 요인을 확인하기 위해서는 많은 노력과 인력, 그리고 시간이 소요되기 때문에 비단 비용 측면뿐만 아니라, 위해의 적절한 통제를 불가능하게 하고 위해 요소를 증가시킬 위험을 증가시킨다. 따라서 전통적인 위해 요소 검출 방법이나 모니터링 방법을 수치적 모델링을 통해 궁극적으로 TTI와 같은 간편하고 즉각적인 위해요인 검출 방법을 마련하여 고등어나 명태와 같은 어류의 생산 및 유통을 보다 원활하게 하여야 하며, 동시에 소비자가 그 유통 상의 안전성에 있어서 신속하게 신뢰를 확신할 수 있도록 간편한 선도 관리 시스템을 개발한다.

3. 냉장 생선 유통경로의 시간에 따른 온도 경로의 유형 분석 및 품질 변화 분석

요약

실험에 사용한 고등어와 명태는 부산국제수산물도매시장에서 빙장 상태로 보관된 것을 구입하여 실험실로 이송 후 선별작업을 통해 고등어는 평균 체장 28.62 cm 중량 378.84 g인 것을 사용하였으며, 명태는 평균 체장 44.18 cm, 중량 448.62 g인 것으로 크기 무게 그리고 관능

적으로 선도가 비슷한 것을 시중에 유통되는 완전한 어체 상태로 각종 유통 경로를 감안하여 5°C, 10°C, 15°C, 20°C의 4가지 온도대에 저장 하여 시료로 사용하였다. 실험은 동일 시간대에 12시간 간격으로 행하였으며 온도에 따른 pH, 산가 (Acid value), TMA, VBN, Biogenic amine, K-value, Torrymeter의 측정과 관능평가를 실시하여 품질변화를 분석하였다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용한 고등어와 명태는 부산국제수산물도매시장에서 빙장 상태로 보관된 것을 구입하여 실험실로 이송 후 선별작업을 통해 고등어는 평균 체장 28.62 cm 중량 378.84 g인 것을 사용하였으며, 명태는 평균 체장 44.18 cm, 중량 448.62 g인 것으로 크기 무게 그리고 관능적으로 선도가 비슷한 것을 시중에 유통되는 완전한 어체 상태로 각종 유통 경로를 감안하여 5°C, 10°C, 15°C, 20°C의 4가지 온도대에 저장 하여 시료로 사용하였다. 실험은 동일 시간대에 12시간 간격으로 행하였다.

pH 측정

제 1 절 1. **Steady** 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 재료 및 방법에 기술하였음

산가 분석

제 1 절 1. **Steady** 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 재료 및 방법에 기술하였음

TMA 정량

제 1 절 1. **Steady** 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 재료 및 방법에 기술하였음

VBN 측정

제 1 절 1. **Steady** 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 재료 및 방법에 기술하였음

Biogenic amine 정량

표준용액 제조

각 표준품 및 내부표준물질을 0.1N HCl에 녹여 약 1,000 ppm이 되도록 한 것을 표준원액으로 사용하였고 이를 각각 혼합하여 AGM, DOP, PUT, CAD, SPD, SPM, TRY, HIS, TYR,

PHE, SER을 각각 1, 5, 10 ppm으로 희석한 것을 혼합 표준용액으로 하였다.

Biogenic amine의 추출

Biogenic amine의 추출은 시료 5g을 취하여 0.1N HCl 25 mL을 가한 후 균질화하고, 이것을 원심분리(3,000 rpm, RT, 15min)한 후 상층액을 취하고 잔사에 다시 0.1N HCl 25 mL를 가하여 위의 조작을 반복하여 얻은 상층액을 여과하여 0.1N HCl으로 50 mL로 정용한 것을 추출용액으로 하였다.

유도체화

유도체화는 Dansyl chloride를 이용하는 방법으로 실시하였다. 즉, 혼합 표준용액 및 추출용액을 각각 1 mL 취하여 마개 달린 시험관에 넣고 내부표준용액(I.S.) 100 μ l를 가한 후 포화 탄산나트륨 용액 500 μ l를 가하고, 1% dansyl chloride 아세톤용액 800 μ l를 가하여 혼합한 후 마개를 하여 45°C에서 1시간 유도체화 하였다. 유도체화한 후 10% proline 용액 500 μ l를 가하여 과잉의 dansyl chloride를 제거한 후 에테르 5 mL를 가하여 10분간 진탕하고 상층액을 취하여 질소농축하고 건조물에 아세토니트릴 1mL를 가하여 0.20 μ m로 여과한 것을 시험용액으로 하였다.

HPLC 분석 조건

HPLC는 L-2455 diode array 검출기가 부착된 HITACHI L-2200 시스템을 사용하였고 분리 칼럼으로는 Waters C₁₈(3.9×300mm, 10 μ m particle size)을 사용하였다. 유속은 1 mL/min를 유지시켰다. Dansyl chloride 유도체의 이동상 조건은 55% 아세토니트릴을 최초 10분간 유지 후 15분까지 65%, 20분까지 80%로 하여 5분간 유지 후, 30분까지 90%로 하여 5분간 유지시켰다. 검출파장은 UV 254 nm로 하였다.

Biogenic amine 유도체의 동정

HPLC로 분석된 Biogenic amine 유도체는 Cho(2008)의 연구를 참고로 하여, 반복적인 실험과 내부 표준물질의 일정한 retention time 등을 토대로 유사한 패턴을 관찰한 후 동정하였다.

K-value 측정

제 1 절 1. Steady 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 재료 및 방법에 기술하였음

Torryster

제 1 절 1. **Steady** 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 재료 및 방법에 기술하였음

Sensory evaluation

시료의 준비

온도 표기가 되어 있지 않은 각 온도별 검체를 준비한다. 검체는 사전에 설정된 5℃, 10℃, 15℃, 20℃의 인큐베이터에 각각 보관한 뒤, 12시간 간격으로 관능검사를 실시하였다. 각 온도 당 3개체, 총 12개체를 사용하였으며, 최종 부패 판정 시까지 유지하였다.

설문지의 작성

관능검사는 5점 척도를 사용한 설문지를 준비한 뒤, 각 개체별로 안구투명도, 아가미 조직, 내장위치, 비린내, 탄력, 총평의 항목에 따라 실시하였고 총평에서 모든 패널의 가식불가 판정이 내려지기 전까지 초기시료를 각 온도에 저장·유지하면서 관능검사를 실시하였다. 응답지는 복수응답을 허용치 않는 서열척도를 사용하였다.

패널의 구성

소정의 훈련 과정을 거친 대학생 남녀 패널 10명을 동원하여 각 문항에 대해 패널 간 논의 없이 독립적으로 소견을 제시하는 방법으로 진행되었다. 각 1개 문항에 대한 응답은 1개로써 복수응답을 허용하지 않았다. 무응답은 평균값으로 처리하였다.

결과 및 고찰

pH의 변화 (고등어)

제 1 절 1. **Steady** 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 결과 및 고찰에 자세히 기술하였음.

산가의 변화 (고등어)

제 1 절 1. **Steady** 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 결과 및 고찰에 자세히 기술하였음.

TMA의 변화 (고등어)

제 1 절 1. Steady 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 결과 및 고찰에 자세히 기술 하였음.

VBN의 변화 (고등어)

제 1 절 1. Steady 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 결과 및 고찰에 자세히 기술 하였음.

Biogenic amine의 변화 (고등어)

10여 가지의 biogenic amine 표준물질의 검량선을 작성하여 시험용액의 확인된 유도체와 비교 분석하였다. 대부분의 biogenic amine은 저장 온도 및 기간에 상관없이 검출되지 않았거나 검출한계 미만으로 측정되었으나, tyramine, phenylethylamine, putrescine, cadaverine, histamine, dopamine 등은 저장 온도 및 기간에 따라 의미 있는 추세를 관찰할 수 있었다.

실험은 12시간 간격으로 실시하였으며, 저장 간 관능검사에 의해서 최종 선도판정을 내렸으며 이와 동시에 부패판정을 받은 해당 온도대의 검체에 대해서는 실험을 종료하였다. 부패판정은 관능검사에 참여한 거의 모든 패널의 총평이 5점 척도 중 최하점을 부여하였으므로 하였다. 이 결과, 이 결에 저장한 검체능검사우 하점을 경과 후로 하였다에 저장한 검체능검사우 72시간 경과 후로 하 결에 저장한 검체의 경우 96시간 경과 후 최종 부패판정을 받아 실험을 종료하였으며, 5℃에 저장한 검체의 경우는 156시간동안 관찰이 지속되었다.

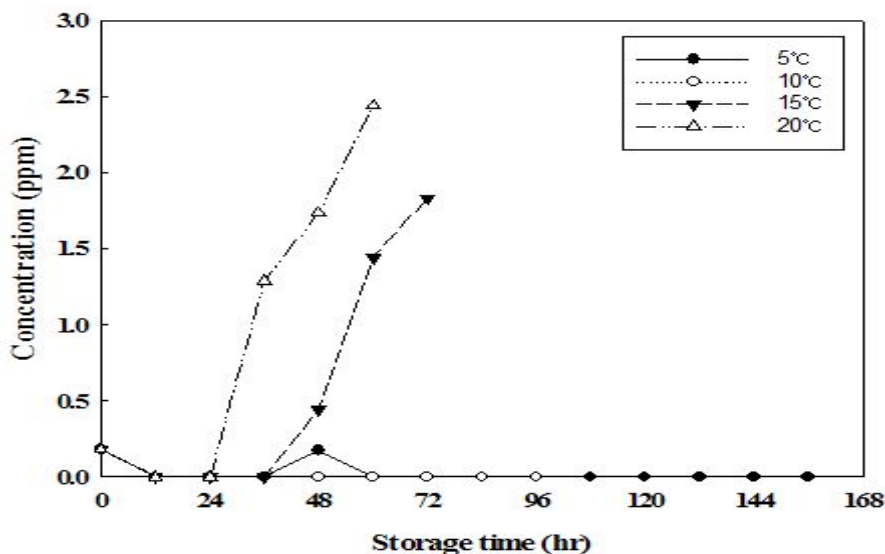


Fig. 2.3.1. Changes of tryptamine during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

Tryptamine의 경우는 대부분의 biogenic amines 처럼 거의 검출이 되지 않았으나 20℃의 경우 36시간 경과 후, 15℃의 경우 48시간 경과 후부터 소량 검출되기 시작하여 실험이 종료되는 60시간, 72시간 후에는 tryptamine이 각각 2.44 ppm, 1.83 ppm이 검출되었다. 한편 10℃와 5℃의 경우는 시종일관 거의 검출되지 않았다.

20℃의 경우 36시간 경과 후 1.29 ppm이 검출되었는데, 동일 시간대에 실시한 관능검사 중 총평의 경우 이미 평균 1.58점으로 상당히 부패가 진행된 것으로 관찰되었다. 15℃의 경우 48시간 경과 후 0.44 ppm이 검출되었고, 동일 시간대의 관능검사 총평의 경우 1.79점으로 조사되었다. 이와 같이 tryptamine은 미량만 검출되어도 많은 관능적 하락을 암시한다고 볼 수 있다.

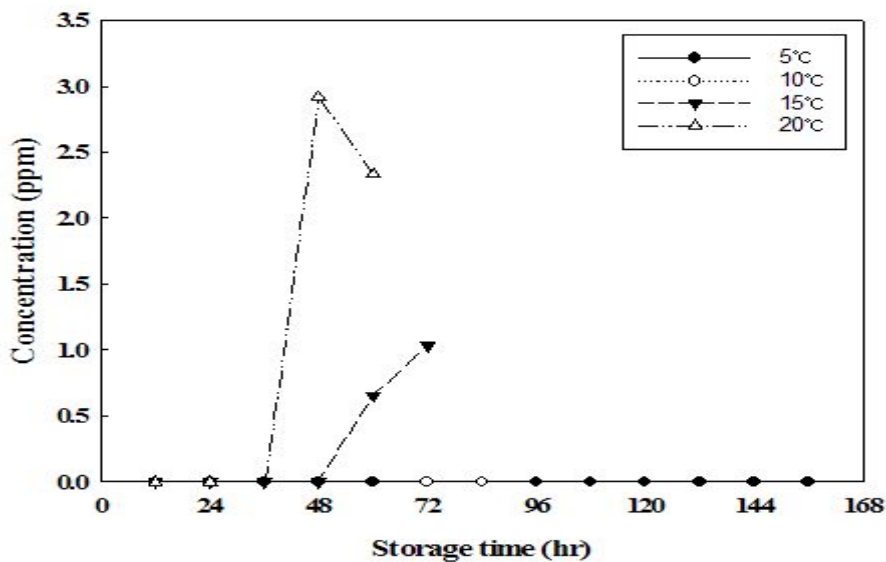


Fig. 2.3.2. Changes of 2-phenylethylamine during storage of mackerel at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃.

2-Phenylethylamine의 경우도 tryptamine의 경우와 같이 5℃와 10℃에서는 최종 부패단계까지 검출되지 않았다. 20℃의 경우는 48시간 경과 후 2.92 ppm이 최대치로서 검출되었고, 15℃는 72시간 경과 후 1.03 ppm이 검출되었다. 동일 시간대에 실시한 관능검사 중 총평은 20℃의 경우 평균 1.42점, 15℃의 경우 1.11점으로 매우 부패가 진행된 것으로 조사되었다. 이와 같이 2-Phenylethylamine의 경우도 tryptamine과 같이 약 1~3 ppm 수준으로 검출되어도 많은 관능적 하락을 암시한다고 볼 수 있다.

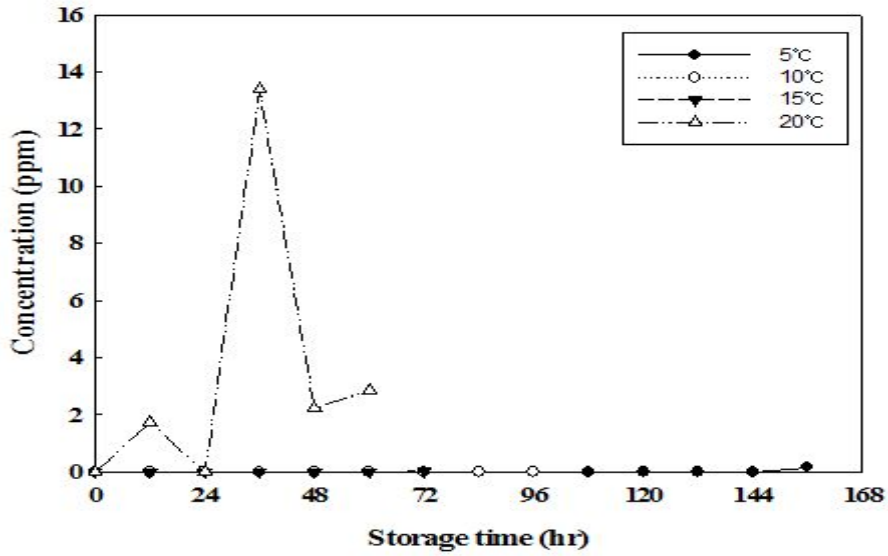


Fig. 2.3.3. Changes of putrescine during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

Putrescine은 20°C에서 비교적 다량 검출되었다. 지속적으로 상승하지 않았으며, 특히 36시간 경과 후 13.41 ppm이 검출되었으나 48시간 경과 후 2.21 ppm으로 급격하게 감소한 것을 관찰할 수 있었다. 한편 156시간 경과 후 5°C시료의 경우 0.17 ppm으로 미량 검출되었다.

Putrescine의 경우는 20°C의 시료의 36시간 경과 후 관능검사 결과인 1.58점과 48시간 경과 후 검출량인 2.21 ppm을 염두하고, 12시간 경과 후 검출된 1.72 ppm수준에서의 관능검사 결과인 4.58점과 비교하였을 때, 약 2.21 ppm 수준 이상이 검출되면 관능적으로 매우 부패한 것으로 볼 수 있다.

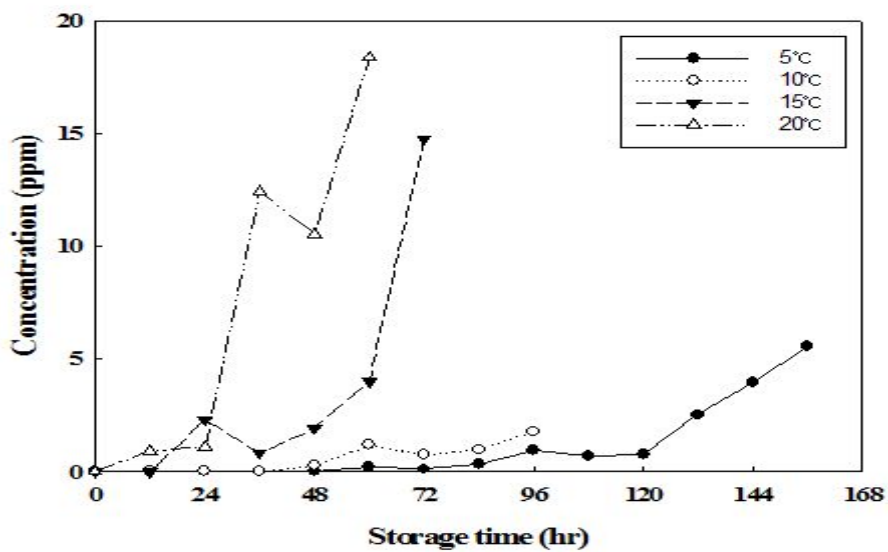


Fig. 2.3.4. Changes of cadaverine during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

Cadaverine은 유일하게 모든 온도대에서 검출된 biogenic amine이다. 20℃에 저장된 검체의 cadaverine량은 putrescine과 유사한 패턴을 보이는데 60시간 경과 후 18.36 ppm이 검출되었다. 15℃의 경우 대체적으로 증가하면서 72시간 경과 후 14.75 ppm까지 검출되었다. 10℃ 경우 48시간 경과 후부터 소량 검출되기 시작하여 점차 증가하다가 96시간에 1.76 ppm까지 검출되었다. 5℃는 60시간 경과 후부터 소량 검출되기 시작하여 전반적으로 증가하다가 156시간 경과 후 5.58 ppm이 검출되었다.

20℃의 경우 24시간 경과 시 1.08 ppm이 검출되었을 때 관능검사 결과가 2.88점, 15℃의 경우 24시간 경과 시 2.30 ppm이 검출되었을 때 관능검사 결과가 3.38점으로 나타난 것으로 보아 약 2.30 ppm 검출 수준에서는 cadaverine 검출량과 관능적 특성의 변화 간의 의미 있는 관계를 도출하기 힘든 것으로 판단된다. 단, 5℃의 132시간 경과 후 cadaverine 검출량을 염두에 두면, 2.51 ppm수준의 검출은 부패가 상당히 진행된 상태라는 것을 암시한다고 볼 수 있다.

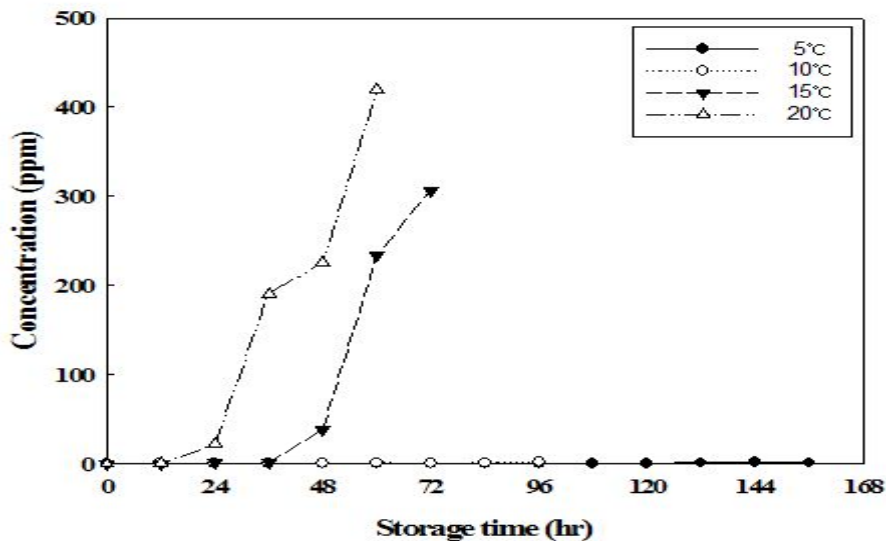


Fig. 2.3.5. Changes of histamine during storage of mackerel at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃.

Histamine은 다른 biogenic amine에 비해 높은 수치를 보였다. 20℃, 15℃ 각각 24시간, 48시간 이후 급격하게 증가하여 20℃의 경우 최종 60시간 이후 419.54 ppm, 15℃의 경우 최종 72시간 이후 306.59 ppm이 각각 검출되었다. 10℃의 경우 최종 96시간 경과 후 최대 1.77 ppm을 기록했고, 5℃의 경우 144시간 경과 후 2.15 ppm을 최대로 기록하였다.

Histamine의 경우, USFDA에서는 히스타민이 개체에 따라, 부위에 따라 차이가 많으므로 2가지 기준을 규정하고 있다. 즉, 분패 지표로서 histamine 함량은 50 mg/kg(ppm)으로 다른 개체

에서 또는 동일 개체의 다른 부위에서 히스타민 생성량이 더 높을 수 있음을 의미하는 수치이다. 또한 고등어 유통 시 최대허용량은 200 mg/kg(ppm)으로 규정하고 있다.

20℃의 경우 36시간 경과 시 190.84 ppm, 15℃의 경우 60시간 경과 시 233.78 ppm이 검출되었고 각각 관능검사 결과가 1.58점, 1.94점으로서 관능적으로도 상당히 부패가 진행된 것으로 관찰되었다. 따라서 histamine의 경우는 약 200 ppm 전후 정도의 검출수준으로 부패를 판정할 수 있다고 볼 수 있다. 그러나 5℃와 10℃에서 거의 검출되지 않은 사실을 보면, 부패 진행을 반드시 histamine이 검출된다고는 볼 수 없으며, 비교적 비 냉장상태에 가까운 온도 환경에서 효과적인 지표로 나타나는 것으로 판단된다.

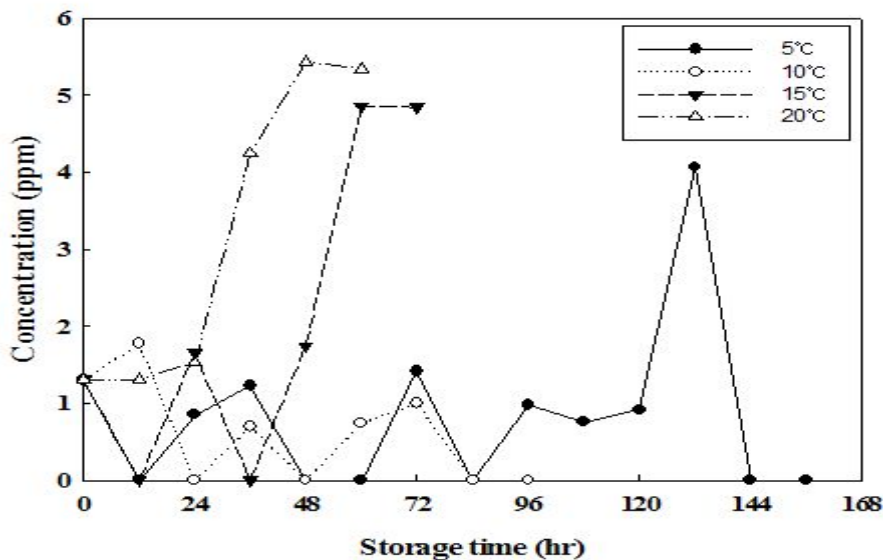


Fig. 2.3.6. Changes of dopamine during storage of mackerel at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃.

Dopamine은 다른 biogenic amines와는 달리 가장 선도가 좋은 초기에도 약 1.30 ppm이 검출되었다. 초기 수치에 대비해서 증가한 수치를 보이는 것이 20℃의 12시간 경과 후, 15℃의 24시간 경과 후, 10℃의 12시간 경과 후, 5℃의 72시간 경과 후이다. 그러나 5℃와 10℃의 경우는 편차가 심하여 뚜렷한 경향을 관찰하기 어려웠다. 단, 5℃ 132시간 경과 후 기록한 4.07 ppm이 주목할 만하다. 20℃와 15℃는 시간이 경과함에 따라 대체적으로 증가하였으며 최종 부패 시간보다 12시간 앞서 최대치인 5.44 ppm, 4.86 ppm을 각각 기록하면서 최종 부패 단계에서는 최대치보다 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 5℃, 10℃ 역시 최종 부패 단계 직전에 최대치를 나타낸 후 감소하였다.

K-value (고등어)

제 1 절 1. Steady 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 결과 및 고찰에 자세히 기술 하였음.

Torrrymer (고등어)

제 1 절 1. Steady 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 결과 및 고찰에 자세히 기술 하였음.

Sensory evaluation (고등어)

어류의 관능적 선도판정법에서 중요한 부분을 차지하는 안구투명도는 즉살어의 경우 안구에 이물질이 없으며 투명하고 윤기가 있으며 색도 또렷하게 관찰된다. 그러나 선도가 저하됨에 따라 안구를 구성하고 있는 단백질이 붕괴하고 수분이 손실되어 안구투명도가 낮아진다. 따라서 부패가 진행됨에 따라 불투명도가 증가하는 이러한 속성을 이용하여 설문조사 시 매우혼탁, 혼탁, 보통, 맑음, 매우맑음의 5단계 척도를 사용하여 질문하였다. 또한 각각을 1점, 2점, 3점, 4점, 5점으로 수치화하였다.

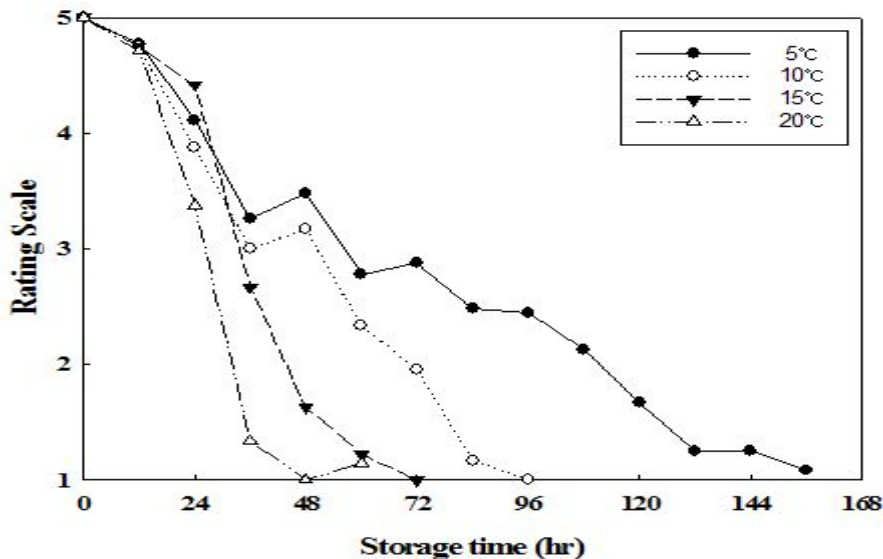


Fig. 2.3.7. Changes of eyeball transparency during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

평균값이 3미만이면 대체로 기호도가 떨어졌으며 2점 미만이면 대체로 유통하기 어려운 수준으로 평가되었다. 20°C의 경우는 36시간이 경과하자 평균 1.33점으로 급격하게 불투

명하게 진행되었으며, 15°C의 경우는 48시간이 경과하자 평균 1.63점으로 역시 불투명하게 진행되었다. 10°C의 경우는 72시간이 경과한 후 1.95점으로 나타났으며, 5°C의 경우는 120시간이 경과한 후 1.67로 나타났다.

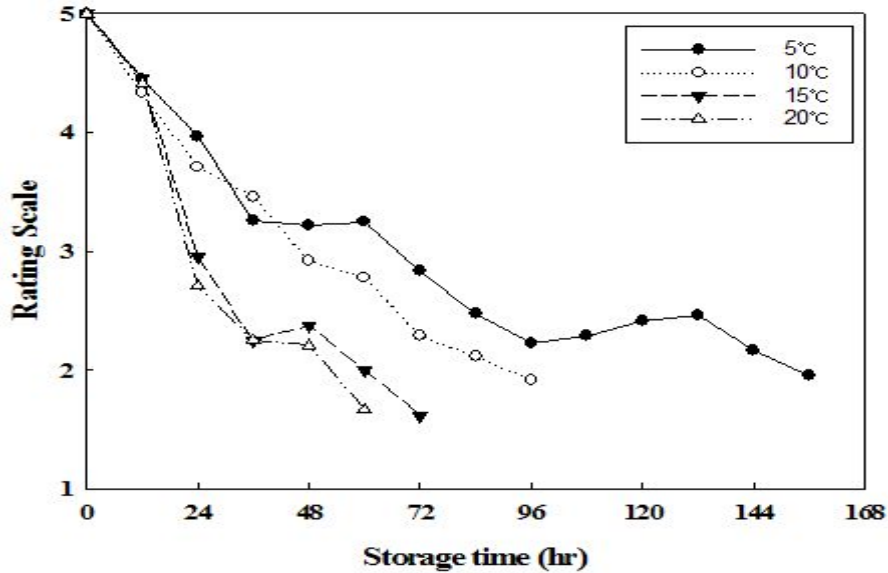


Fig. 2.3.8. Changes of gills tissue state during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

고등어의 아가미조직은 비교적 두껍고 단단한 피부조직에 의해 보호받는 일반 육부위에 비해 외부로 노출되어 있어 단백질의 붕괴과정을 가장 극명하게 관찰할 수 있는 부분이다. 최초 아가미조직은 규칙적인 빗살무늬를 관찰할 수 있으나 선도가 저하됨에 따라 빗살무늬가 붕괴되어 그 형태가 균일하지 못하게 되며 색택도 어둡게 된다. 아가미조직의 붕괴여부로 직접적으로 최종 부패를 판정하기에는 무리가 있으나, 미생물이 다량 존재하며 육조직을 이루고 있는 단백질의 붕괴과정을 가장 현저하게 관찰할 수 있으므로 의미가 있다 할 수 있다.

설문조사시 매우나쁨, 나쁨, 보통, 좋음, 매우좋은의 5단계 척도를 사용하여 질문하였으며 각각을 1점, 2점, 3점, 4점, 5점으로 수치화하였다. 전반적으로 유사한 패턴을 보이나 온도별로 수치가 하락하는 속도가 차이가 있음을 관찰할 수 있다. 20°C와 15°C는 거의 동일한 응답 결과를 나타내었고 15°C의 경우는 최종 부패 단계까지 지속적으로 하락하였으며, 5°C의 경우 일정 시간(96hr) 이후부터는 뚜렷한 하락을 관찰할 수 없다가 최종 부패 24시간 전부터 다소 하락하는 모습을 관찰할 수 있었다.

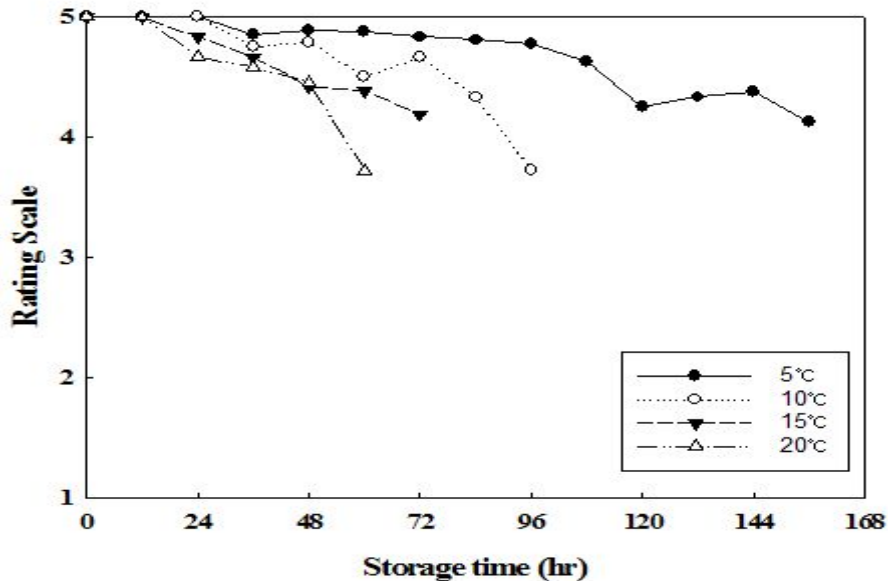


Fig. 2.3.9. Changes of hernia during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

대부분의 어류는 부패가 시작하게 되면 장내 미생물 및 효소에 의해 내장분해가 신속하게 이루어지므로 일반적으로 부패가 진행되면 어체의 항문으로 분해된 내장분해물이 탈장되게 된다. 초기에는 내부분해만 주로 일어나 외형으로는 잘 관찰할 수 없으나 내장분해가 어느 정도 진행되게 되면 잘 관찰할 수 있다.

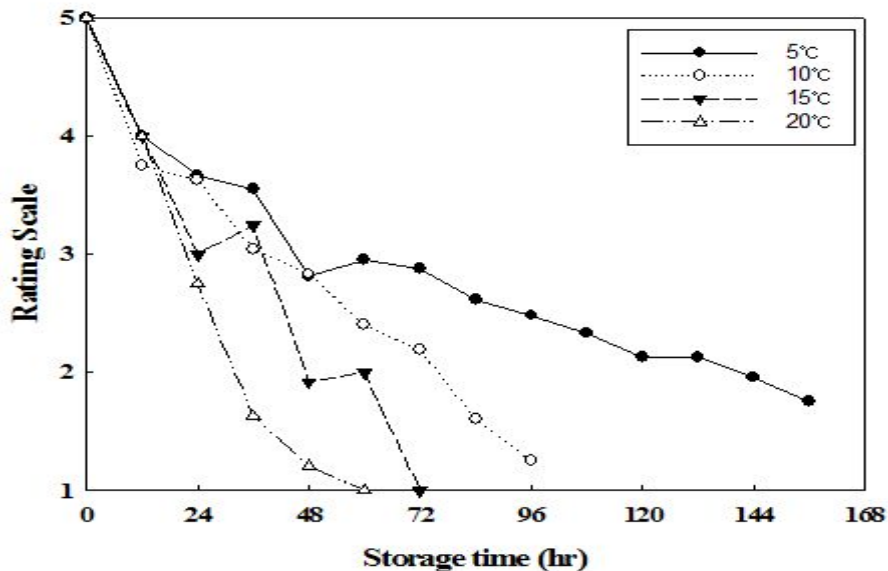


Fig. 2.3.10. Changes of rancidity during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

설문조사 시 전혀없음, 미량이탈, 다소이탈, 다량이탈, 초과이탈의 5단계 척도를 사용하

여 질문하였으며 각각을 5점, 4점, 3점, 2점, 1점으로 수치화하였다. 저장 온도 간 미세한 추세 차이는 있으나 대부분이 최종 부패 전 단계에는 4점 이상을 유지하는 것으로 관찰되었다. 따라서 고등어의 경우는 내장이탈이 효과적인 선도 지표로 사용되는 것은 어려울 것으로 판단된다.

일반적으로 어류의 부패가 진행됨에 따라 TMA 및 휘발성 물질이 생성되어 선도가 좋지 않을 경우 비린내가 심하게 나게 된다. 그러나 고등어의 경우는 체내 지방함량이 높아 지방의 산패도 동시에 일어나면서 비린내 성분과 지방의 산패분해물질이 함께 좋지 못한 향기 성분을 발산하게 된다. 따라서 본 항목에서는 단순히 비린내에 해당되는 항목이 아니라 지방의 산패도 포함되는 포괄적인 후각적 관능평가를 요구하였다. 후각적 관능이 다소 주관에 좌우될 여지가 많고 종합적 부패취가 역치 이상으로 발생하거나 역치 미만으로 발생할 경우 등 정확도가 떨어질 가능성이 존재하게 되지만 TMA나 VBN 실험 데이터와 견줄 수 있으므로 실시한 관능평가 중 가장 신뢰할 수 있는 평가 항목 중 하나이다.

설문조사 시 매우심함, 다소심함, 보통정도, 거의안남, 전혀안남의 5단계 척도를 사용하여 질문하였으며 각각을 1점, 2점, 3점, 4점, 5점으로 수치화하였다. 20°C의 경우 36시간 경과 후 1.63점으로 하락하였으며, 15°C의 경우 48시간 경과 후 1.92점으로 하락하였다. 10°C의 경우는 84시간 경과 후 1.60점으로 하락하였으며, 5°C의 경우 144시간 경과 후 1.96점으로 하락하였다.

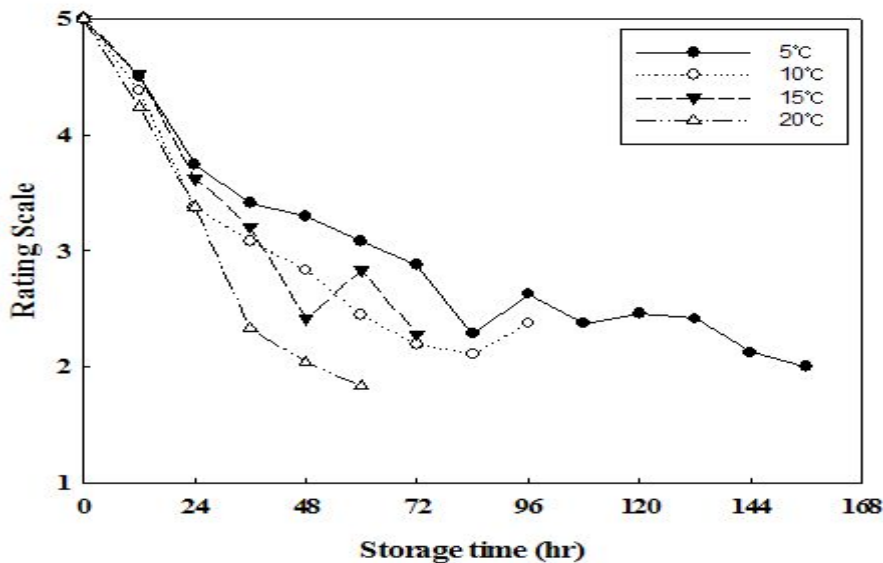


Fig. 2.3.11. Changes of elasticity during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

근육 조직을 이루고 있는 sarcomere 구조는 부패가 진행되고 단백질 구조가 붕괴됨에 따라 느슨하게 되므로 부패진행과 동시에 전반적인 피부 탄력이 감소하게 된다.

설문조사 시 탄력없음, 탄력적음, 보통, 탄력있음, 매우탄력의 5단계 척도를 사용하여 질문하였으며 각각을 1점, 2점, 3점, 4점, 5점으로 수치화하였다. 초기 24시간 경과 시점까지 대체로 비

슷한 추세를 보이는 것으로 보아 사후경직과 단백질분해가 동시에 진행됨에 따라 발생된 현상 이라고 판단된다. 24시간 이후 과도한 조직 붕괴가 진행됨에 따라 관능적 지표에 차이를 관찰 할 수 있게 된 것으로 판단된다.

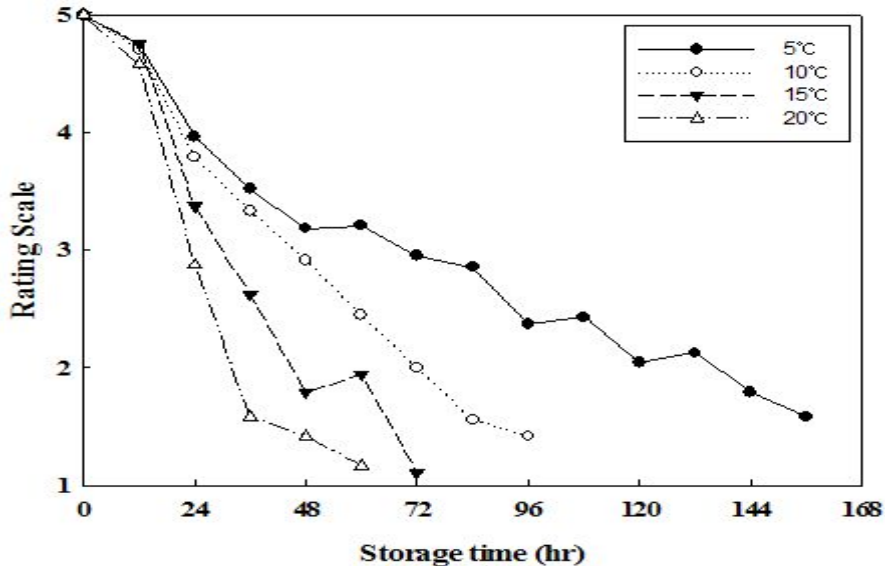


Fig. 2.3.12. Changes of overall acceptance during storage of mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

마지막 항목은 여러 항목을 관능 평가 한 후 종합적으로 판단한 소견을 5점 척도로 나타내게 하였다. 각 항목 간 부족했던 부분을 상쇄하고 총괄적으로 판단하여 표현함으로써 종합적으로 선도를 판단할 수 있으며, 이를 토대로 해당 온도에 저장된 검체의 최종 부패를 판정하였다.

설문조사 시 매우나쁨, 나쁨, 보통, 좋음, 매우좋은의 5단계 척도를 사용하여 질문하였으며 각각을 1점, 2점, 3점, 4점, 5점으로 수치화하였다. 20°C의 경우 36시간 경과 후 1.58점을 기록하면서 빠른 선도 저하를 관찰할 수 있었고, 15°C의 경우 48시간 경과 후 1.79점을 기록하였고, 10°C의 경우는 84시간 경과 후 1.56점으로 하락하였으며, 5°C의 경우 144시간 경과 후 1.79점을 기록하여 부패 정도를 종합적으로 가늠해 볼 수 있었다.

pH의 변화 (명태)

제 1 절 1. Steady 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 결과 및 고찰에 자세히 기술 하였음.

산가의 변화 (명태)

제 1 절 1. **Steady** 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 결과 및 고찰에 자세히 기술하였음.

TMA의 변화 (명태)

제 1 절 1. **Steady** 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 결과 및 고찰에 자세히 기술하였음.

VCN의 변화 (명태)

제 1 절 1. **Steady** 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 결과 및 고찰에 자세히 기술하였음.

K-value의 변화 (명태)

제 1 절 1. **Steady** 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 결과 및 고찰에 자세히 기술하였음.

Torrystrometer (명태)

제 1 절 1. **Steady** 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 결과 및 고찰에 자세히 기술하였음.

Sensory evaluation (명태)

어류의 관능적 선도판정법에서 중요한 부분을 차지하는 안구투명도는 즉살어의 경우 안구에 이물질이 없으며 투명하고 윤기가 있으며 색도 또렷하게 관찰된다. 그러나 선도가 저하됨에 따라 안구를 구성하고 있는 단백질이 붕괴하고 수분이 손실되어 안구투명도가 낮아진다. 따라서 부패가 진행됨에 따라 불투명도가 증가하는 이러한 속성을 이용하여 설문조사 시 매우 혼탁, 혼탁, 보통, 맑음, 매우맑음의 5단계 척도를 사용하여 질문하였다. 또한 각각을 1점, 2점, 3점, 4점, 5점으로 수치화하였다.

20℃를 제외한 온도대에 보관한 검체들은 36시간 경과 때까지 비슷한 추이를 보였고, 15℃의 경우 48시간 경과 후의 수치가 2.00점으로 20℃의 1.93점과 비슷한 수준으로 하락하였다. 5℃와 10℃의 경우도 최종 84시간 이후 2.33점, 1.67점 등으로 하락하였다.

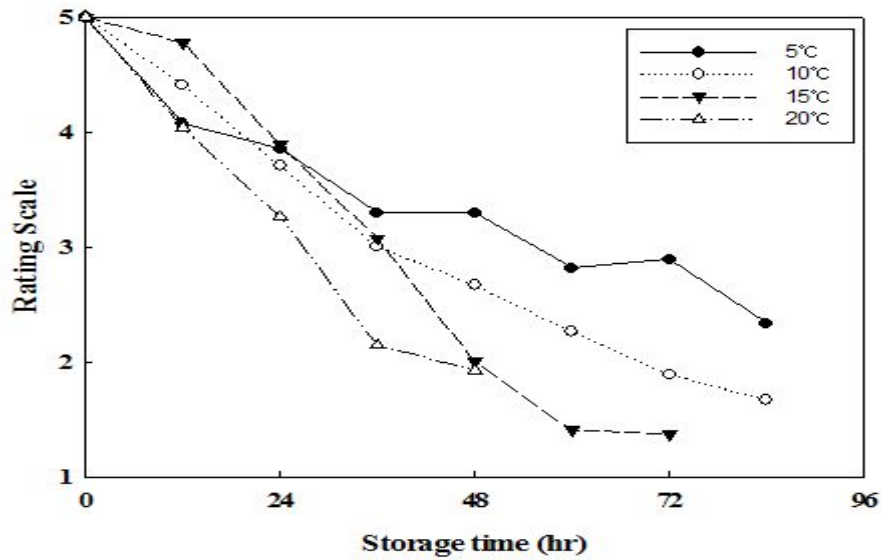


Fig. 2.3.13. Changes of eyeball transparency during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

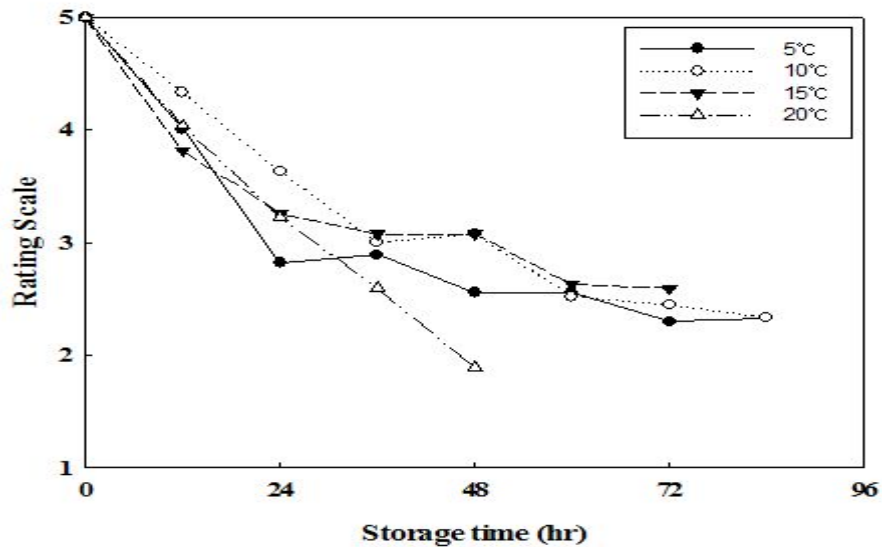


Fig. 2.3.14. Changes of gills color during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

어체가 부패함에 따라 아가미를 이루고 있는 마이오글로빈의 철성분이 산화되어 메트화가 이루어지면 점차 짙은 갈색으로 변하게 되므로 이를 이용하여 선도판정을 할 수 있다. 설문조사 시 짙은암갈색, 암갈색, 옅은갈색, 선홍색, 밝은선홍색의 5단계 척도를 사용

하여 질문하였고, 각각을 1점, 2점, 3점, 4점, 5점으로 수치화하였다.

그 결과 5°C의 경우 24시간 경과 후 1.89점으로 가장 빠른 속도로 하락하였고, 20°C를 제외한 온도대의 경우 36시간 경과 후부터 거의 비슷한 추이를 보이고 있어, 저장 온도에 따른 선도 지표로 아가미의 색택을 사용하기에는 다소 부적합한 것으로 판단된다.

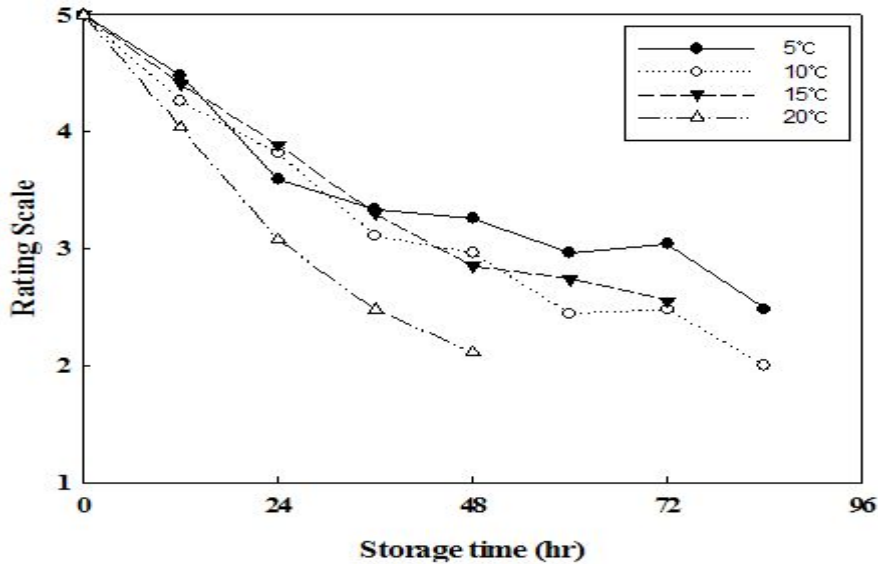


Fig. 2.3.15. Changes of gills tissue state during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

명태의 아가미조직은 비교적 두껍고 단단한 피부조직에 의해 보호받는 일반 육부위에 비해 외부로 노출되어 있어 단백질의 붕괴과정을 가장 극명하게 관찰할 수 있는 부분이다. 최초 아가미조직은 규칙적인 빗살무늬를 관찰할 수 있으나 선도가 저하됨에 따라 빗살무늬가 붕괴되어 그 형태가 균일하지 못하게 된다. 아가미조직의 붕괴여부로 직접적으로 최종 부패를 판정하기에는 무리가 있으나, 미생물이 다량 존재하며 육조직을 이루고 있는 단백질의 붕괴과정을 가장 현저하게 관찰할 수 있으므로 의미가 있다 할 수 있다.

설문조사 시 매우나쁨, 나쁨, 보통, 좋음, 매우좋은 5단계 척도를 사용하여 질문하였으며 각각을 1점, 2점, 3점, 4점, 5점으로 수치화하였다. 아가미 조직 역시 20°C를 제외하고 다른 온도대에서의 뚜렷한 추이 차이를 관찰하지 못하였다. 이는 다른 어종과는 달리 명태의 육조직이 더욱 연한 특성을 가지기 때문에, 실험을 실시한 온도 영역 내의 경우, 조직의 붕괴에 있어서 더 민감하게 반응하고 있다고 판단된다.

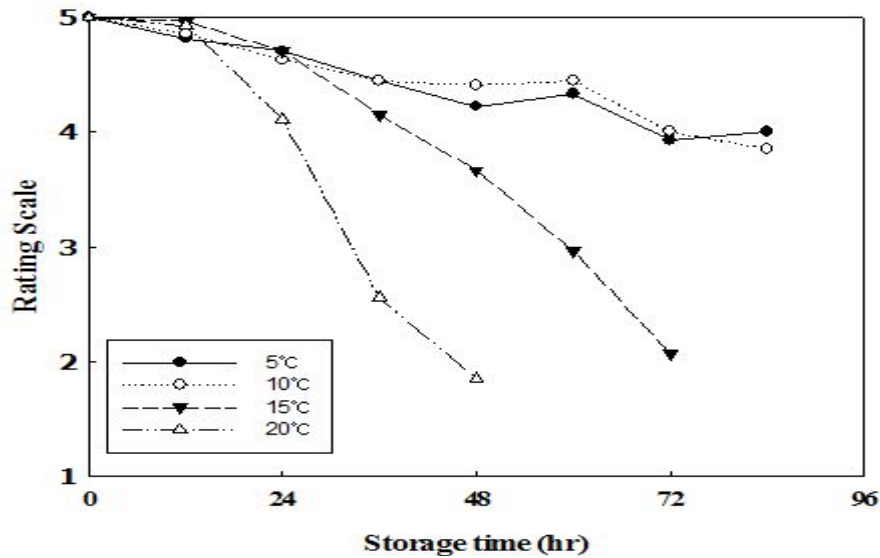


Fig. 2.3.16. Changes of hernia during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

대부분의 어류는 부패가 시작하게 되면 장내 미생물 및 효소에 의해 내장분해가 신속하게 이루어지므로 일반적으로 부패가 진행되면 어체의 향문으로 분해된 내장분해물이 탈장되게 된다. 초기에는 내부분해만 주로 일어나 외형으로는 잘 관찰할 수 없으나 내장분해가 어느 정도 진행되게 되면 잘 관찰할 수 있다.

설문조사 시 전혀없음, 미량이탈, 다소이탈, 다량이탈, 초과이탈의 5단계 척도를 사용하여 질문하였으며 각각을 5점, 4점, 3점, 2점, 1점으로 수치화하였다. 그 결과 20°C의 경우 48시간 경과 후 1.85점으로 급속하게 하락하였고, 15°C도 72시간 경과 후 2.07점으로 경향을 보이면서 하락하였다. 반면, 5°C와 10°C의 경우는 최종 부패 단계에 이를 때까지 큰 차이를 보이지 않고 유사한 수치를 관찰할 수 있었다. 따라서 냉장보관온도인 4°C~8°C이상의 온도인 15°C~20°C 인근 영역에서는 내장이탈이 선도판정에 있어서 우수한 지표가 될 수 있음을 시사하였다.

일반적으로 어류의 부패가 진행됨에 따라 TMA 및 휘발성 물질이 생성되어 선도가 좋지 않을 경우 비린내가 심하게 나게 된다. 후각적 관능이 다소 주관에 좌우될 여지가 많고 종합적 부패취가 역치 이상으로 발생하거나 역치 미만으로 발생할 경우 등 정확도가 떨어질 가능성이 존재하게 되지만 대표적인 화학적 선도 판정법인 TMA 정량이나 VBN 정량 실험 데이터와 견줄 수 있으므로 실시한 관능평가 중 가장 신뢰할 수 있는 평가 항목 중 하나라고 할 수 있다.

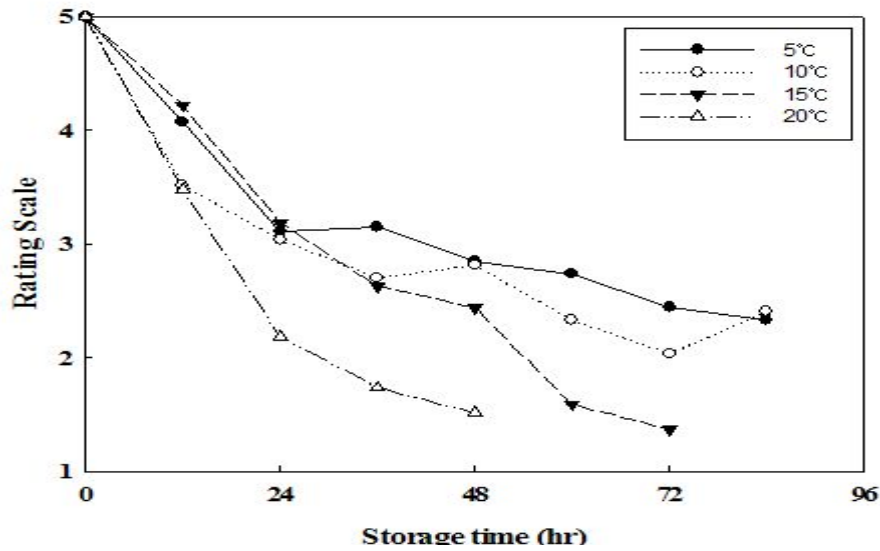


Fig. 2.3.17. Changes of rancidity during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

설문조사 시 매우심함, 다소심함, 보통정도, 거의안남, 전혀 안남의 5단계 척도를 사용하여 질문하였으며 각각을 1점, 2점, 3점, 4점, 5점으로 수치화하였다. 전반적으로 온도별 차이를 관찰할 수 있었으며 특히 20°C의 경우 24시간 경과 후 2.18점으로 만 1일의 경과에도 부패취 유발 물질이 상당량 생성되는 것으로 관찰되었다. 20°C를 제외한 온도대는 24시간까지는 큰 차이를 보이지 않다가 36시간 이후로 대체적으로 온도간 차이를 확인할 수 있었다.

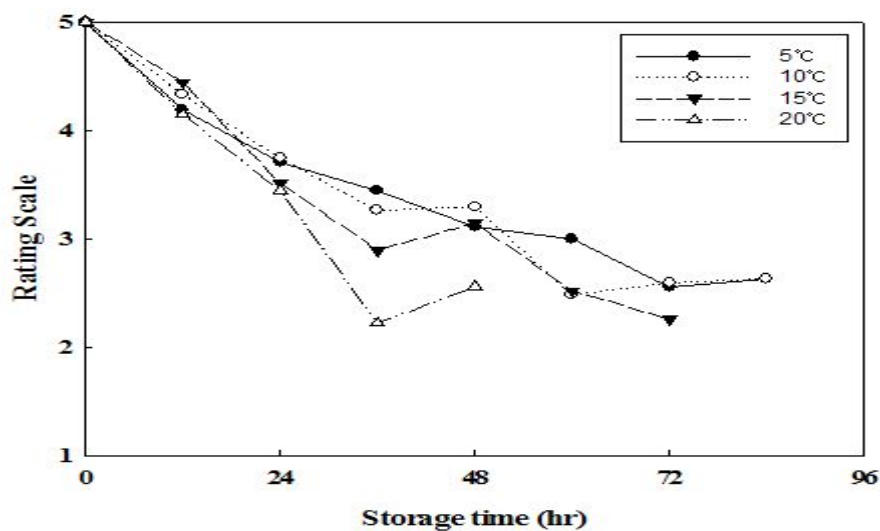


Fig. 2.3.18. Changes of elasticity during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

근육 조직을 이루고 있는 sarcomere 구조는 부패가 진행되고 단백질 구조가 붕괴됨에 따라 느슨하게 되므로 부패진행과 동시에 전반적인 피부 탄력이 감소하게 되므로 이를 이용하여 선도를 파악하였다.

설문조사 시 탄력없음, 탄력적임, 보통, 탄력있음, 매우탄력의 5단계 척도를 사용하여 질문하였으며 각각을 1점, 2점, 3점, 4점, 5점으로 수치화하였다. 명태의 육의 강도는 다른 어종에 비해 무르고 부패 진행 시 조직이 빠르게 붕괴하여 탄력을 잃기 쉬워 20℃의 급속한 탄력 저하 외에는 각 온도별 뚜렷한 차이가 없이 탄력이 감소하였다.

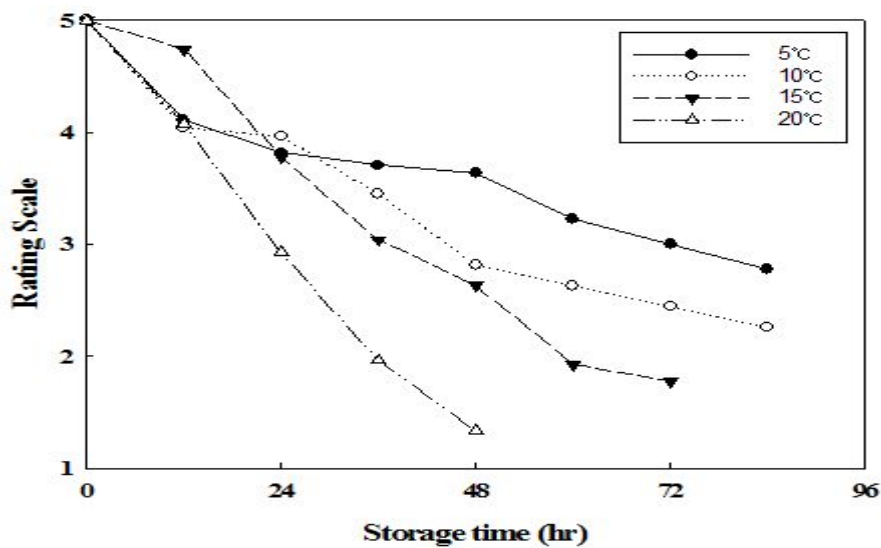


Fig. 2.3.19. Changes of overall acceptance during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

마지막 항목은 여러 항목을 관능 평가 한 후 종합적으로 판단한 소견을 5점 척도로 나타내게 하였다. 각 항목 간 부족했던 부분을 상쇄하고 총괄적으로 판단하여 표현함으로써 종합적으로 선도를 판단할 수 있으며, 이를 토대로 해당 온도에 저장된 검체의 최종 부패를 판정하였다.

설문조사 시 매우나쁨, 나쁨, 보통, 좋음, 매우좋은의 5단계 척도를 사용하여 질문하였으며 각각을 1점, 2점, 3점, 4점, 5점으로 수치화하였다. 24시간 경과 후 각 온도별 추이의 차이가 확연하게 나타났으며, 20℃, 15℃, 10℃, 5℃ 각각 최종 부패 단계에서 1.33점, 1.78점, 2.26점, 2.78을 나타내었다.

제 3 절 시간-온도 이력에 대한 TTI 반응의 모델링 및 냉장생선 품질과의 상관성 모델링

1. 시간온도 이력에 대한 TTI 반응의 모델링

연구에 사용된 TTI (Time-temperature integrator) 는 Temptime 사의 고분자형 TTI였다. 이는 시간-온도 이력에 따라 내부에 있는 diacetylene 단분자가 중합반응을 일으키며 색이 점점 어두워 지며 소비자가 이를 통해 시각적으로 품질을 예측할 수 있게 해준다. B type의 TTI와 M type의 TTI를 5°C, 10°C, 15°C, 20°C에 저장하여 시간에 따라 색 변화를 관찰하였다. 시간이 지날수록 core부분이 어두워 지며 외부의 reference ring과 밝기가 비슷해 졌으며 더 많은 시간이 지나자 완전히 검은색이 되어 더 이상의 변화는 보이지 않았다. TTI 색 변화는 총 세가지, core 부분이 reference ring 보다 ①밝다, ②비슷하다, ③어둡다 로 구분될 수 있었으며 색 변화는 온도가 높을수록 색의 변화가 가속화 되었다. Type에 따라서도 변하는 정도의 차이가 존재하였는데 B type 보다 M type의 색 변화가 더디게 진행되었으며 저온으로 갈수록 그 차이가 커짐을 알 수있었다. 따라서 저온에서 냉장생선의 품질을 예측할 수 있는 지표로는 B type이 적절한 것으로 판단 되었다. 또한 색 변화가 일어나는 각 시점에서의 색을 측정하여 kinetic modeling 하였으며, Arrhenius 매개변수를 산출 하였다. 더불어 Euler's methods를 통해 다양한 온도-시간 조건에서 예측값 및 실험값을 비교 분석 하였다. 그 결과 TTI의 일정한 색변화 단계에서 항상 일정범위의 색값을 취하였고 이를 통해 TTI의 발색정도의 정확성 과 kinetic 함수식의 유효성을 검증 하였다.

가. 시간-온도 이력에 대한 TTI 반응의 모델링(Steady)

요약

시중에서 유통시 사용되는 TTI 중 Temptime 사의 고분자형 TTI, M type과 B type을 이용하여 연구 하였다. 5°C, 10°C, 15°C, 20°C 에 저장하여 시간에 따른 발색 정도를 관찰 하였으며 색 값을 측정하여 kinetic parameter 와 Arrhenius 매개변수를 산출 하였다. 이를 통해 TTI 발색정도의 정확성을 확인 하였으며 냉장생선(고등어 및 명태) 에 적합한 TTI를 선정 하였다.

재료 및 방법

재료 및 실험

사용된 TTI는 위에서도 언급된 고분자형 TTI로 Raw 식품에 많이 사용되는 B type과 M type으로 정하여 시판 TTI의 성능을 분석하였다.

센서의 내부의 물질이 시간에 따라 고분자를 형성하여 어두워 지며 이 정도는 외부의 링 색과 비교할 수 있다. TTI B type과 TTI M type을 5°C, 10°C, 15°C, 20°C에서 각각 보관하면서 일정시간마다 꺼내어 색도계 (CR-200, Minolta Co., Japan)를 사용하여 CIE-L, a, b 값을 측정하였다 (Giannakourou and Taoukis, 2002). 더불어 TTI의 색은 백열등 아래서 각 시점마다 사진기(IXUS-80S, Cannon Co., Japan)를 사용하여 촬영 하였다.

TTI 색의 kinetic modeling

고분자형의 색측정은 다양한 방법으로 측정할 수 있다. Marco et al (2001)은 soft ware (Image pro plus, Media Cybernetics, MD, USA)를 사용하여 계산 하였고, Hong et al (2000)은 CIE-L, a, b 와 ΔE 를, Medoza et al (2004)는 L값을 이용해서 측정을 하였다. 이번 연구에서는 다음과 같은 식을 이용하여 색의 값을 산출 하였다.

$$Mu = \frac{\Delta E(t)}{\Delta E(0)} = -K_{TTI} \cdot t + 1 \quad (1)$$

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

여기서 L_r , a_r , b_r 은 TTI의 reference ring 색 값이며, L_c , a_c , b_c 는 TTI의 core 부분 색 값을 의미한다. 각 시점에서의 ΔE 값을 초기의 값인 $\Delta E(0)$ 으로 나누어 Mu값을 산출하였다. 결과적으로 Mu 값은 비율로써 1에서부터 0으로의 값을 갖는다.

또한 온도 의존성은 Arrhenius 식으로 나타 내었다.

$$K_{TTI} = K_{TTI0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{TTI}}{R \cdot T}\right) \quad (3)$$

여기서, K_{TTI} 는 반응속도상수(h-1), K_{TTI0} 는 기준값, E_{TTI} 는 활성화에너지(kJ/mol), T는 온도(K)를 의미한다. 0차 반응식의 회귀분석에는 식(1)와 식(2)을 직접 사용하였으나, Arrhenius 식의 회귀분석에는 식의 양변에 자연로그를 취하여 선형 함수식으로 변형하여 사용하였다. 식(3)를

변형한 예는 식(4)과 같았다. 상기의 회귀분석은 일반 MS Office의 Excel 프로그램으로 수행하였다.

$$\ln K_{TTI} = \ln K_{TTI} - \left(\frac{E_{TTI}}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

결과 및 고찰

시판 TTI의 성능 분석

이번 연구에 사용될 지시계는 Fresh-Check TTI (Lifelines Technology Inc., Morris Plains, NJ, USA) 로써 고분자를 기반으로 한 TTI이다. 이는 diacetylene 단분자가 온도의존적인 중합 반응을 일으켜 고분자를 형성하며 색이 변화하는 원리이다. 기본적인 구조는 Fig.3.1.1과 같다.

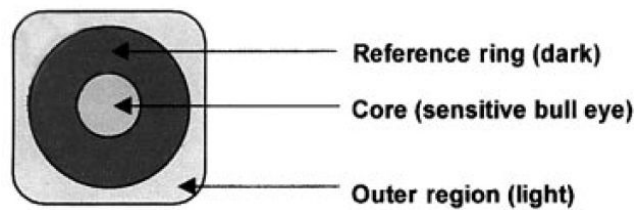


Fig. 3.1.1 Schematic of Polymer TTI.

중합반응은 Core 부분에서 일어나 점차 색이 어두워지며, 외부 Reference ring은 반응이 일어나지 않고, 어두운 색을 유지한다. 시간이 지날수록 Core의 색이 Reference ring의 색과 비슷해져 소비자들이 시각적으로 쉽게 판단할 수 있으며, 이를 통해 품질을 예측할 수 있다. 4가지 온도인 5℃, 10℃, 15℃, 20℃에서 TTI의 색 변화는 다음과 같다.

가장 온도가 낮은 5℃에서의 색변화를 기준으로 표를 작성하여 17일간 측정을 하였으며 이 기준은 비가역적으로 색이 변화한 시점, 즉 Core의 색이 Reference ring의 색보다 더 어두워졌을 때를 종말점으로 하였다 (그 이후부터는 그 색이 유지된다). Reference ring의 색과 Core 부분의 색이 비슷하게 되었을 때 Exausted 되었다 하며, 이는 식품의 유통기간이 얼마 남지 않았다는 의미로 core 부분이 더 어두워지면, 더 이상 섭취가 불가능함을 나타낸다. 온도가 증가할수록 색의 변화가 가속화됨을 알 수 있다.

※ TTI (B Type)

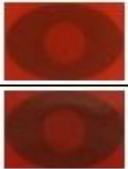
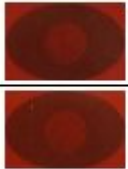
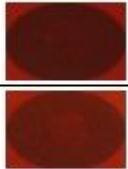
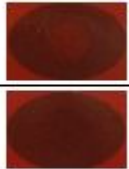
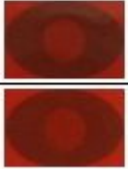
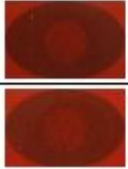
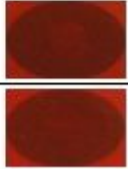
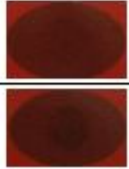
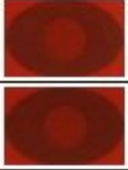
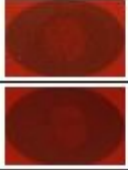
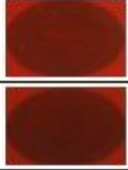
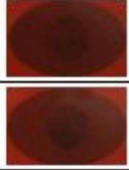
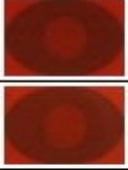

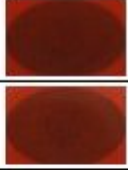
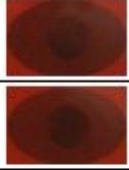
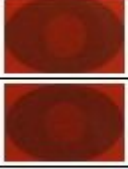
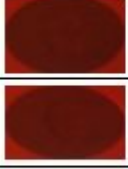
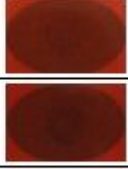

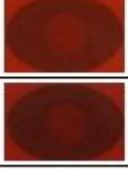
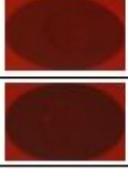
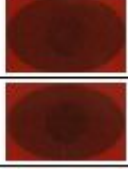
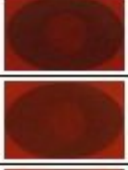
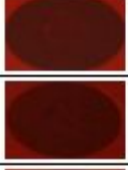
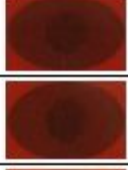
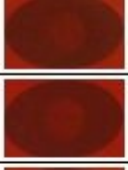
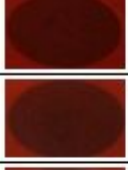
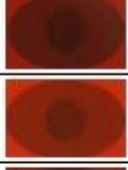
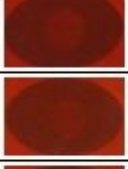
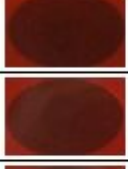
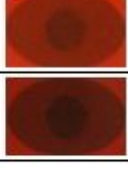
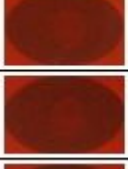


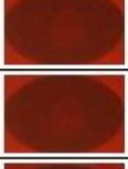
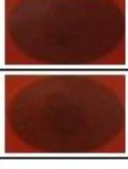
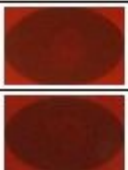

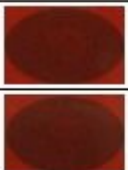
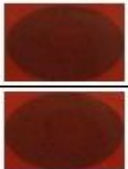
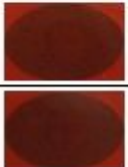

















시간 \ 온도	온도			
	5℃	10℃	15℃	20℃
Day 0 오전				
Day 0 오후				
Day 1 오전				
Day 1 오후				
Day 2 오전				
Day 2 오후				위와 동일
Day 3 오전				"
Day 3 오후				"
Day 4 오전				"
Day 4 오후				"
Day 5 오전			위와 동일	"
Day 5 오후			"	"
Day 6 오전		위와 동일	"	"
Day 6 오후		"	"	"
Day 7 오전		"	"	"
Day 7 오후		"	"	"

Fig. 3.1.2 Color change table of polymer TTI (a) B type, (b) M type (continued).

Day 8 오전		위와동일	위와동일	위와동일
Day 8 오후		"	"	"
Day 9 오전		"	"	"
Day 9 오후		"	"	"
Day 10 오전		"	"	"
Day 10 오후		"	"	"
Day 11 오전		"	"	"
Day 11 오후		"	"	"
Day 12 오전		"	"	"
Day 12 오후		"	"	"
Day 13 오전		"	"	"
Day 13 오후		"	"	"
Day 14 오전		"	"	"
Day 14 오후		"	"	"
Day 15 오전		"	"	"
Day 15 오후		"	"	"
Day 16 오전		"	"	"

(a)

Fig. 3.1.2 Color change table of polymer TTI (a) B type, (b) M type (continued).

※ TTI (M Type)








































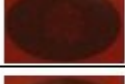









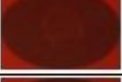



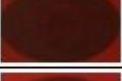






시간 \ 온도	5℃	10℃	15℃	20℃
Day 0 오전				
Day 0 오후				
Day 1 오전				
Day 1 오후				
Day 2 오전				
Day 2 오후				위와 동일
Day 3 오전				"
Day 3 오후				"
Day 4 오전				"
Day 4 오후				"
Day 5 오전			위와 동일	"
Day 5 오후			"	"
Day 6 오전		위와 동일	"	"
Day 6 오후		"	"	"
Day 7 오전		"	"	"
Day 7 오후		"	"	"

Fig. 3.1.2 Color change table of polymer TTI (a) B type, (b) M type (continued).

Day 8 오전		위와동일	위와동일	위와동일
Day 8 오후		"	"	"
Day 9 오전		"	"	"
Day 9 오후		"	"	"
Day 10 오전		"	"	"
Day 10 오후		"	"	"
Day 11 오전		"	"	"
Day 11 오후		"	"	"
Day 12 오전		"	"	"
Day 12 오후		"	"	"
Day 13 오전		"	"	"
Day 13 오후		"	"	"
Day 14 오전		"	"	"
Day 14 오후		"	"	"
Day 15 오전		"	"	"
Day 15 오후		"	"	"
Day 16 오전		"	"	"

(b)

Fig. 3.1.2 Color change table of polymer TTI (a) B type, (b) M type (continued).

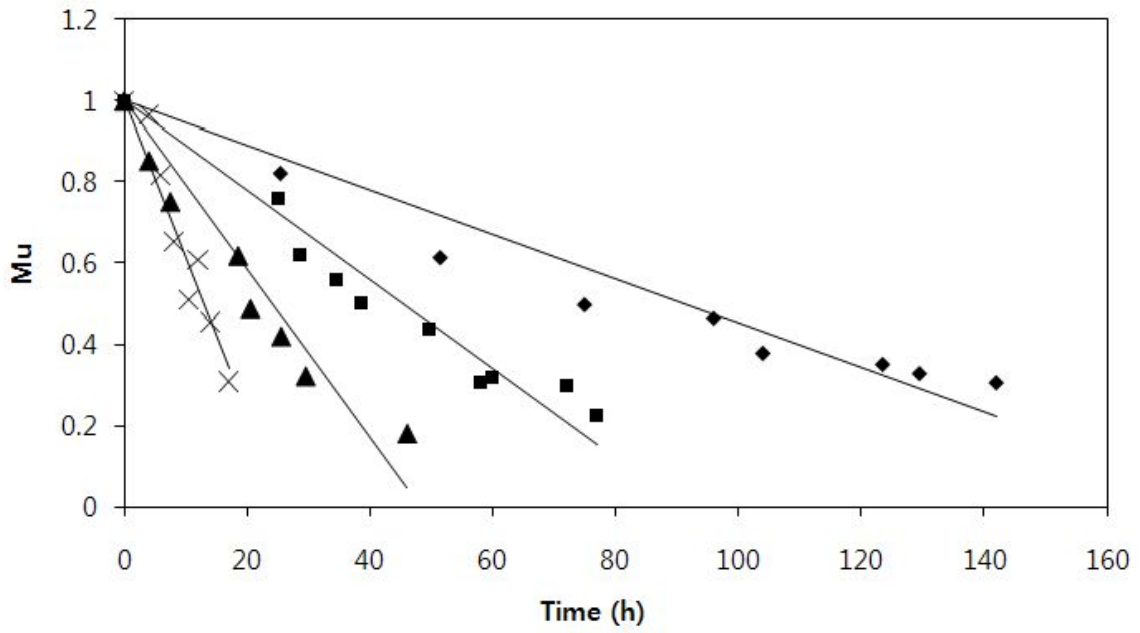
B type 의 TTI 중 5°C의 경우는 약 5일 에서 6일 사이에 reference ring 과 core의 색이 일치 함을 보였다. 10°C는 3일이 지났을 때, 15°C에서는 하루 반나절이 지났을 때, 20°C는 하루만에 색 이 거의 일치 하였다. M type의 TTI는 B type 보다는 색의 변화가 조금 더디었으며, 5°C의 경우는 8일이 지났을때, 10°C 는 4일이 지났을 때, 15°C는 하루 반나절이 경과 하였을 때, 20°C 는 하루만에 외부 와 내부의 색이 거의 일치하였다. 이 결과를 연구에 사용된 TTI의 제조업체 에서 제공한 설명서의 대략적인 lifetime의 조건과 비교하면, 설명서에서 B type의 lifetime은 5°C는 4.9일~6일, 10°C는 2.6일~3.1일, 15°C는 1.3일~1.6일, 20°C는 0.7일~0.8일 이었으며 M type 의 lifetime은 5°C는 7.7일~9.6일, 10°C는 3.9일~4.7일, 15°C는 2.0일~2.4일, 20°C는 1.0~1.2일 으 로 표에서 나타난 시간과 거의 일치 하였다. 저온에서는 B type과 M type의 lifetime의 차이가 존재 하였으나 고온으로 갈수록 이 차이가 점점 줄어들었는데, 이를 통해 반응속도 상수인 E_a 값이 크다는 것을 유추할 수 있다. 보다 정량화된 결과는 kinetic modeling 을 통해 이루어 졌다.

TTI 반응의 모델링(Steady)

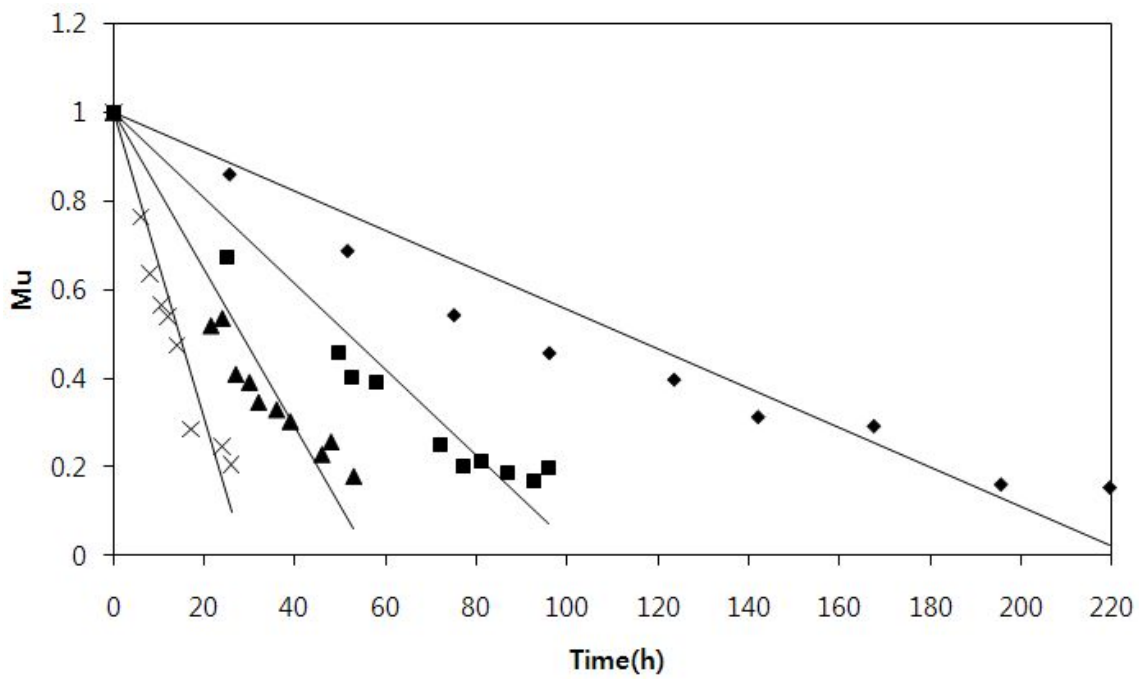
Fig. 3.1.3 에 (a)는 B type의 TTI를 5°C, 10°C, 15°C, 20°C에서 각각 보관 중에 시간에 따라 변화하는 색을 식 (1)에 대입하여 계산한 μ 값을 보여준다. (b)는 M type의 TTI를 5°C, 10°C, 15°C, 20°C에서 각각 보관 중에 시간에 따라 변화하는 색을 식 (1)에 대입하여 계산한 μ 값을 보여준다. 이 실험값을 회귀분석 한 결과인 K_{TTI} 는 1을 지나는 직선으로 나타내었으며 Table 3.1.1에 각각의 값을 넣어주었다(음수). 또한 각 온도에 B type의 경우 5°C 일때는 μ 값이 1에서 142시간이 지나자 0.304 까지 감소를 하였다. 10°C 인경우는 0.224 까지, 15°C 일 때는 0.179, 20°C는 0.308까지 μ 값이 감소됨을 보였다. M type의 경우도 종말점 일때의 값 은 비슷하다. 5°C 에서는 0.153, 10°C는 0.198, 15°C는 0.1776, 20°C는 0.204까지 감소 하였다. K_{TTI} 는온도가 높아질수록 B type의 경우는 0.0055, 0.0110, 0.0207, 0.0389로 증가 하였으며, M type또한 0.044, 0.0097, 0.0177, 0.0389로 온도가 증가 할수록 이 값이 커졌다. 회귀 분석의 R^2 값은 0.9 이상으로 나타나 0차 반응과 잘 부합됨을 알 수 있었다.

Table 3.1.1 Reaction rate response of TTI at four storage temperature.

Temperature (°C)	Reaction rate (1/h) B type		Reaction rate (1/h) M type	
	μ	R^2	μ	R^2
5°C	0.0055	0.9315	0.0044	0.9171
10°C	0.0110	0.9397	0.0097	0.9286
15°C	0.0207	0.9158	0.0177	0.8693
20°C	0.0389	0.9253	0.0348	0.9074



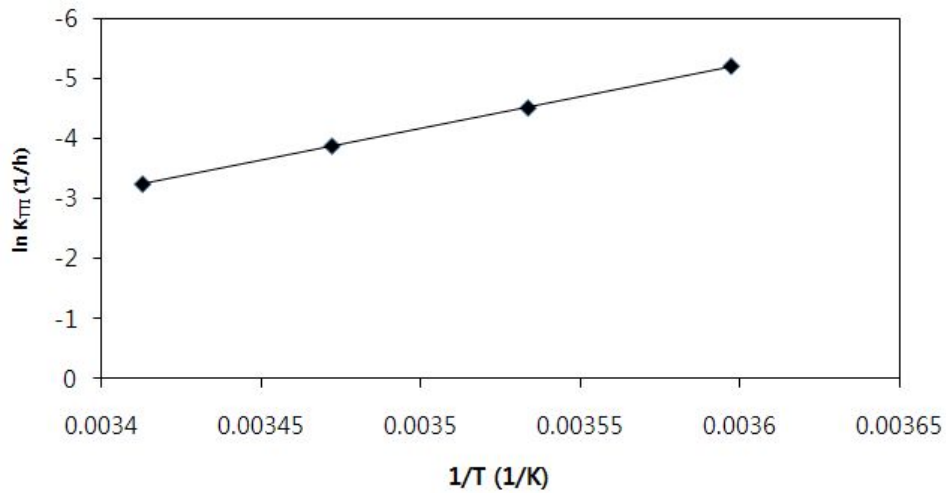
(a)



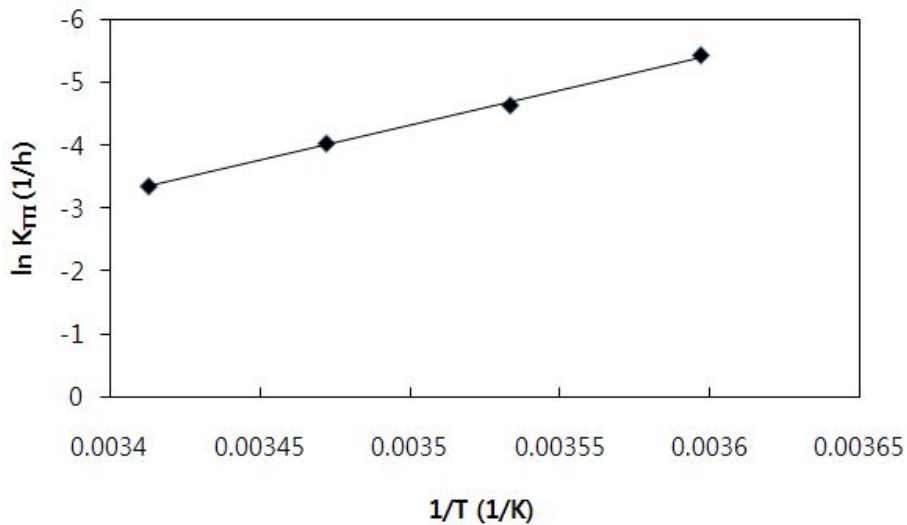
(b)

Fig. 3.1.3 Responses of TTI color change at four storage temperature. (a) B type, (b) M type. ◆ 5°C, ■, 10°C, ▲15°C, ×20°C.

Fig. 3.1.4는 각 온도에 대한 K_{TTI} (B type 과 M type) 의 실험 값과 식(4)의 회귀분석 으로부터 산출된 직선의 예측값을 나타내며, 그 결과인 활성화 에너지 E_a 값과 같은 kinetic parameter 는 Table 3.1.2 에 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 3.1.4 Arrhenius plot of the reaction reate of TTI color change. (a) B type, (b) M type.

Table 3.1.2 Kinetic parameter of different types of TTI.

	B type	M type
E_a (KJ/mol)	88.06	92.210
K_0 (1/h)	1.954×10^{14}	9.62×10^{14}
R^2	0.9999	0.998

TTI의 두가지 type인 B type과 M type의 색 변화를 연구한 결과 위에서도 언급했듯이 TTI 제조업체인 Lifelines Technology의 설명서와 등급표를 보면, 고온으로 갈수록 두 type의 lifetime은 차이가 거의 없으며, 저온으로 갈수록 차이가 벌어져 5℃에서는 약 3일정도의 차이를 보인다. 냉장 생선의 유통은 저온에서 이루어지며 1절 에서의 고등어 및 명태의 품질변화 시점과 비교를 해보면 M type 보다는 B type이 고등어 및 명태의 품질예측에 잘 맞다는 것을 알 수 있었다. 따라서 이어진 연구에서는 B type의 TTI를 사용하여 연구하였다.

참고문헌

1. 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.
2. Hong SI, Park WS. 2000. Application of Time-temperature indicators for monitoring Kimchi fermentation. *Food Sci. Biotechnol.* 9: 258-262.
3. Maider M, Alfaro B, Cruz Z, Argarate N, George S, Marc YL, Olley J, Pin C. 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.
4. Mendoza TF, Welt BA, Otwell S, Teixeira AA, Kristonsson H, Balabal MO. 2004. Kinetic parameter Estimation of Time-temperature intergrators intended for use with packaged fresh seafood. *Journal of food science.* 69: 90-96
5. Riva M, Piergiovanni L, Schiraldi A. 2001. Performances of Time-Temperature Indicators in the study of Temperature exposure of packaged fresh food. *Packaging technology and science.* 14: 1-9.
6. 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.

나. 시간-온도 이력에 대한 TTI 반응의 모델링 (Dynamic)

요약

Steady 조건에서 산출된 kinetic parameter 및 Arrhenius를 이용하여 TTI의 색변화를 수학적 으로 simulation 하였다. 일련의 kinetic 및 온도의존성 관련 함수식의 연산에는 수치해석 기법 인 Euler's methods를 적용 하였으며 MS Excel VBA기반 컴퓨터 프로그램을 작성하여 계산 하였다. 시간-온도 조건은 일반적인 고등어 및 명태의 생산단계를 기준 으로 하였으며, Dynamic modeling을 통해 TTI 색변화를 예측 및 측정 하였다. TTI의 실험값과 예측값을 SPSS 통계프로그램을 이용해 비교 분석 하였으며 이를 통해 kinetic 함수식의 유효성을 검증 하였다.

재료 및 방법

식 (1)에서 Mu 를 t 에 대한 변화율로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{dMu}{dt} = -k \quad (5)$$

여기서 t 는 TTI의 색 변화 시간(h), k 는 t 의 변화량에 따른 Mu 의 변화량을 의미하는 반응속도 상수(1/h)이다. 그리고 k 를 온도 의존성으로 나타내는 Arrhenius 식은 (6)와 같다.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (6)$$

여기서 k_0 는 k 의 기준값(h⁻¹), E_a 는 활성화에너지(kJ/mol), R 은 기체상수(8.314×10⁻³ kJ/mol·K), T 는 절대온도(K)를 의미한다. 식(5)의 Mu 를 시간에 따라 계산하기 위해서는 적분을 해야 하는데 k 값이 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).

$$Mu_{i+1} = Mu_i + \left(\frac{dMu}{dt}\right)_i \cdot \Delta t \quad (7)$$

여기서 i 는 임의의 저장 시점을 나타낸다($t = \Delta t \cdot i$). 식(5)에 Mu 의 변화율을 식(6)와 식(7)으로부터 적용하면 다음과 같이 표현된다.

$$\left(\frac{dMu}{dt}\right)_i = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_i}\right) \quad (8)$$

그런데 Arrhenius 식을 회귀분석할 때 그 정확성을 높이기 위하여 식(6)를 식(9)로 변형하여 사용된 바 있다(Taoukis et al, 1999).

$$k = k_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (9)$$

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(9)을 사용하여 식(8)을 다음과 같이 변형할 수 있다.

$$\left(\frac{dMu}{dt}\right)_i = k_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (10)$$

결과적으로 식(7)과 식(10)를 연동하여 t 에 따른 Mu 를 계산하였다.

컴퓨터 프로그래밍

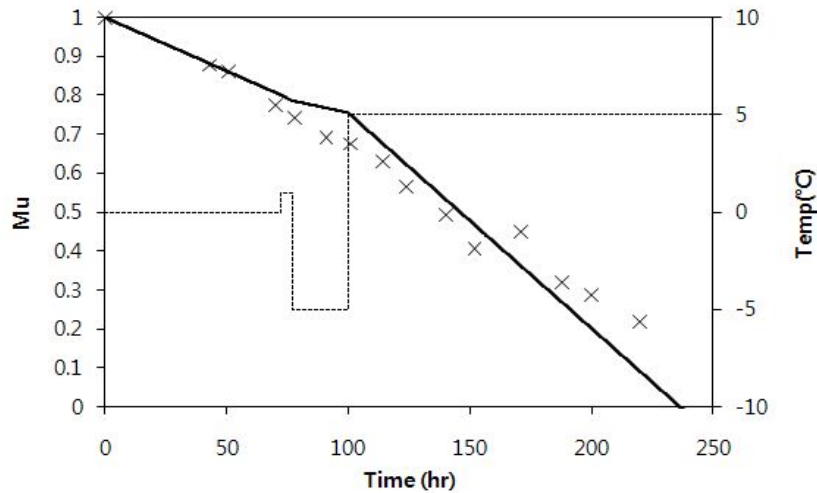
수치해석의 연산을 위해 알고리즘을 구성하였다. MS Excel 2007의 visual basic application(VBA)을 개발도구로 사용하여 수치해석 연산을 하였다. t 에 따른 Mu 값을 연산하여 Excel의 spreadsheet 및 graph로 직접 나타내도록 하였다. SPSS 17.0 통계프로그램을 이용하여 실험값과 예측값을 비교분석 하였다.

결과 및 고찰

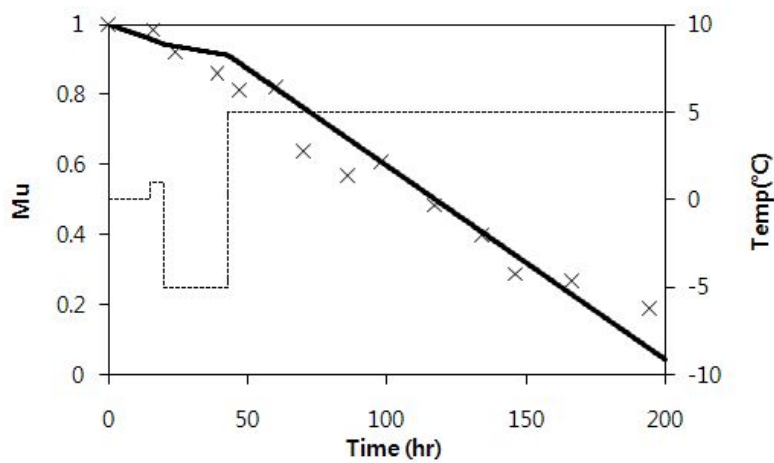
TTI 반응의 modeling (Dynamic)

Dynamic 시간-온도 조건은 2절 1 파트인 냉장생선의 유통경로 및 조건 survey에서 언급된 명태와 고등어의 일반적인 유통경로를 이용하였다. 명태는 어획후 0°C를 유지하며 48시간 후 시모노세키 항에 도착하며 0°C의 조건으로 24시간 후에 거쳐 부산 국제수산물 도매시장 (감천)에 도착한다 그이후 어시장에서 1°C로 5시간 소요가 되며 냉동탑차를 사용하여 -5°C로 24시간 이 걸려 마트에 도착한다. 그이후 마트에서 5°C를 유지하며 소비자가 구입을 한 이후 냉장고에

서 5°C가 유지되어 총 250시간이 소요 되었다고 가정하였다. 고등어의 경우는 어획후 0°C를 유지하여 15시간 후 부산 공동어시장에 도착하며 그 이후는 명태와 같은 유통단계를 거쳐, 총 200이 소요 되었다고 가정하였다. 이 온도 조건에서 수치해석을 통한 TTI의 예측값과 실험값을 Fig.3.1.5 에 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 3.1.5 Predicted (solid line) and measured (point) response of color change compared with time under dynamic storage conditions. (a) pollack, (b) mackerel.

시간이 지남에 따라 Mu 값은 1에서부터 0까지 낮아졌는데, 온도가 낮은 구간에서는 기울기가 감소하였고, 온도가 높은 구간에서는 그 기울기가 커졌다. 명태의 유통 경로가 고등어의 유통 경로에 비해 더 많은 시간이 소요되기 때문에 Mu값이 먼저 0에 도달 하였으며 고등어의 경우

는 200시간이 지나도 0에 도달하지 않았다. 예측값과 실험값을 비교하기 위해 SPSS 17.0을 사용하여 비교분석 한 결과는 다음과 같다. 명태의 유통경로 dynamic modeling 에 대해서는 R^2 값이 0.992 였으며 잔차의 평균 제곱(MSE)는 31.427이 었다. 고등어의 유통경로 dynamic modeling 에 대해서는 실험값과 예측값의 R^2 값이 0.995 이며 MSE는 20.857 이었다. TTI의 예측값과 실험값이 큰 차이가 나지 않고 잘 부합하며, 이를 통해 TTI 에 대한 kinetic modeling 이 유효하다 할 수있다.

참고문헌

1. 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.
2. 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.
3. Macdonald CB, Gottlieb S, Ruuth SJ. 2008. A numerical study of diagonally split Runge-Kutta methods for PDEs with discontinuities. J. Sci Comput. 35: 89-112.
4. Park HJ, Shim SD, Min SG, Lee SJ. 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.
5. 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.

2. TTI와 냉장생선 품질과의 상관성 모델링

TTI (Time-temperature integrator)는 시간-온도 이력에 따른 비가역적인 색 변화를 나타내는 센서로 동반된 식품의 품질 정도를 예측할 수 있게 해준다. TTI로부터 품질을 예측하기 위해서는 일련의 과정을 거치는데 보다 정확히 예측이 수행되기 위해서는 식품과 TTI의 활성화에너지, 즉 온도의존성이 비슷해야 한다. 따라서 TTI 와 고등어 및 명태의 품질변수인 *Pseudomonas*, VBN 과 의 상관성을 다양한 모델링을 통해 시간-온도에 따른 TTI 와 품질간의 상관 관계를

연구 하였으며 그결과 TTI 와 냉장 생선 품질인자 간의 활성화 에너지 차이는 25kJ/mol 이하로, TTI를 통한 고등어 및 명태의 품질 예측이 유효 하였다. 냉장 생선의 대표적인 품질 인자인 미생물은 불확실성(uncertainty) 과 변이성(variability) 의 특징을 갖고 있기 때문에 시간-온도에 따른 증식에 정확한 예측이 어렵다. 따라서 미생물의 정도를 확률분포(probability distribution)로 변환하여 kinetic parameter를 분포도로 정의 하였으며 다양한 시간-온도 조건에서 발생할 수 있는 미생물의 정도를 분포도를 통하여 정확히 예측 가능 하였다. 더불어 TTI 와 냉장 생선의 품질변수의 steady 및 dynamic kinetic modeling을 통해 산출된 값을 이용하여 실제 유통 현장에서 발생될 수 있는 다양한 temperature abuse 에 의해 야기 되는 품질예측의 오차를 진단 및 평가 할 수 있는 방법을 연구 하여 보다 정확한 TTI의 사용을 제시 할 수 있다.

가. TTI와 냉장생선 품질과의 상관성 모델링 (deterministic)

요약

냉장생선 (고등어 및 명태)의 품질과 TTI와의 상관성을 모델링하기 위해, 명태의 *Pseudomonas* spp. 와 고등어의 VBN을 시간-온도 이력에 따라 측정하였다. 이 두 가지 품질 인자는 이는 1차년도 에서 실시한 ‘시간-온도 이력에 대한 냉장생선(고등어와 명태)의 품질변화 모델링’에서 연구된 의 다양한 품질 인자 중 관능적 성질을 대표할 수 있는 인자로 이에 대한 kinetic modeling 은 이미 수행 된 바 있으나, 생선은 어획 시기 및 어획 장소, 유통과정 과 같은 다양한 변수들에 따라 그 반응에 대한 성질이 달라질 수 있음을 고려하여 재 실험을 실시 하였다. 그 결과 TTI를 통한 고등어 및 명태의 품질 예측이 유효 하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서는 일본 북해도에서 어획한 명태를 시료로 사용하였다. 어획한 후 시모노세키 항구 및 부산 어시장을 거쳐 최대 9일 이내의 선어상태의 명태를 whole fish 형태로 구매하였다. 수송온도는 약 1℃ 전후의 온도를 유지한 채로 위판장까지 들여온 명태를 사용하였다. 명태 각 개체의 길이는 평균은 43.95cm (range 40.4-49.6cm) 무게의 평균은 611.84g (range 512.4-790.4g) 였다. 고등어는 한국 남해에서 어획된 시료를 사용하였다. 어획후 부산 어시장을 거쳐 최대 하

루 이내의 선어 상태의 고등어를 whole fish 형태로 구매하였다. 고등어의 각 개체의 길이는 평균 36.5cm (range 33.2-38.1cm), 무게는 평균 612.67g (range 572.6-653.6)의 것을 사용하였다.

저장 실험

획득한 고등어 및 명태는 3마리씩 whole fish 형태로 polyethylene bag 에 보관 하였다. 각 시료들은 5°C, 10°C, 15°C, 20°C로 설정된 항온배양기 (SH-75B, Biofree Co., Korea)에 보관하여 일정 시간마다 꺼내어 *Pseudomonas* spp. 와 VBN 측정에 이용하였다. Dynamic 실험으로 5°C에서 12시간, 15°C에서 24시간, 20°C에서 24시간, 5°C에서 24시간, 5°C에서 36시간으로 설정하여 thermo recorder(TR-51S, Japan)와 같이 programmable incubator (HST-103SP, Hanbaek, Korea)에 보관하여 *Pseudomonas*. spp 와 VBN 측정에 한 마리씩 꺼내어 시간 경과에 따라 TTI색으로부터 예측된 품질값과 비교하여 상관성 모델링의 정확성을 평가하였다.

Pseudomonas spp. 측정

1 절 1. Steady 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 재료 및 방법에 기술하였음.

Volatile basic nitrogen (VBN) 측정

1 절 1. Steady 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정의 재료 및 방법에 기술하였음

Pseudomonas spp. 의 kinetic modeling

1절 1. Steady 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정에서 언급된 방법을 사용하였다.

VBN의 kinetic modeling

1절 1. Steady 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정에서 언급된 방법을 사용하였다.

T_{eff}로부터 품질 예측

TTI 로부터 계산된 T_{eff} 로부터 명태의 미생물의 예측은 다음과 같이 계산할 수 있다 (Taoukis et al., 1999).

$$\ln(N/N_0)_{0 \rightarrow t} = k_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{eff}} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \cdot t \quad (1)$$

여기서 t는 저장시간(h), N_0 및 N 는 균의 초기 및 t에서의 농도, k_{ref} 는 T_{ref} 에서의 균성장 속도 상수(h⁻¹), E_a 는 균의 활성화에너지(kJ/mol), R은 기체상수 (8.314×10⁻³ kJ/mol · K) 이다. 고등어의 VBN 예측 또한 다음과 같이 계산할 수있다.

$$y_{0 \rightarrow t} = k_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{eff}} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \cdot t + y_{ini} \quad (2)$$

여기서 t는 저장시간(h), y_{ini} 와 y는 VBN의 초기 및 t 에서의 값, k_{ref} 는 T_{ref} 에서의 VBN 속도 상수(h⁻¹), E_a 는 VBN의 활성화에너지(kJ/mol), R은 기체상수 (8.314×10⁻³ kJ/mol · K) 이다.

결과 및 고찰

품질과의 상관성 모델링 (명태)

온도 별 저장 중 명태의 *Pseudomonas*, 증식을 측정한 것은 Fig.3.2.1 과 같다. 저장온도가 다른 네 가지 시료를 살펴볼 때 저장 기간이 증가와 저장온도가 높으면 균이 빠른 속도로 증가하였다. 일반적으로 명태의 미생물의 수가 6-7 log CFU/g에 도달하면 부패가 된다고 보고되었다. 20℃에서는 저장 32시간이 지났을 때, 15℃에서는 저장 43시간, 10℃에서는 62시간, 5℃에서는 156시간이 지났을 때 6 log CFU/g에 도달함을 알 수 있었다. 식 (3)를 통해 산출된 각 온도별 속도 상수는 다음과 같다 (Table 3.2.1). 온도가 증가할 수록 반응속도는 0.041, 0.104, 0.151, 0.201로 증가 하였으며 Fig. 3.2.2는 각 온도에 대한 k 의 실험 값과 식(5)의 회귀분석 으로부터 산출된 직선의 예측값을 나타내며, 그 결과인 활성화 에너지 E_a 값과 같은 kinetic parameter는 Table 3.2.2 에 나타내었다.

Table 3.2.2 Kinetic parameter of *Pseudomonas* spp.

	<i>Pseudomonas</i> spp.
E_a (KJ/mol)	69.94
K_0 (1/h)	6.696×10^{11}
R^2	0.927

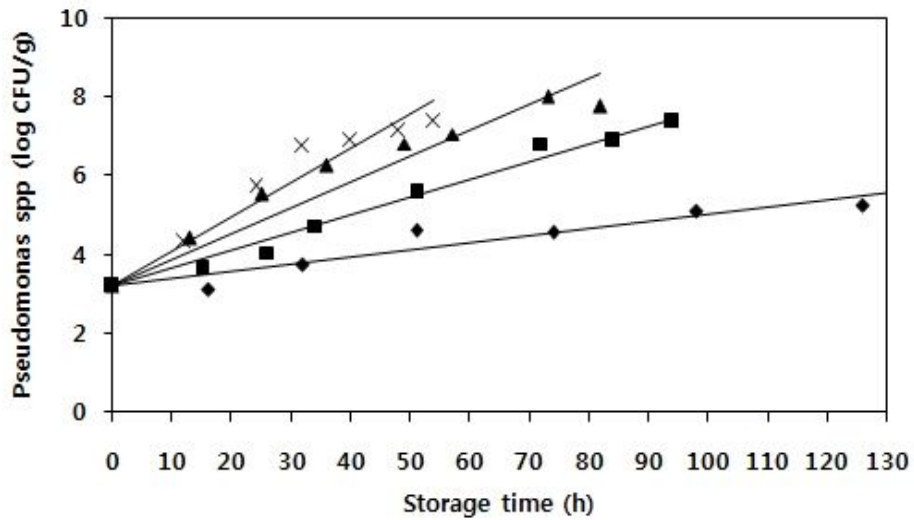


Fig. 3.2.1 *Pseudomonas* spp. concentration with storage time under isothermal conditions.

◆ 5도 ■ 10도 ▲ 15도 × 20도

Table 3.2.1 Reaction rate response of *Pseudomonas* spp. in the range of 5°C to 20°C.

Temperature (°C)	Reaction rate (1/h)	
	<i>Pseudomonas</i> spp.	R ²
5°C	0.041 [±]	0.951
10°C	0.104 [±]	0.983
15°C	0.151 [±]	0.901
20°C	0.201 [±]	0.922

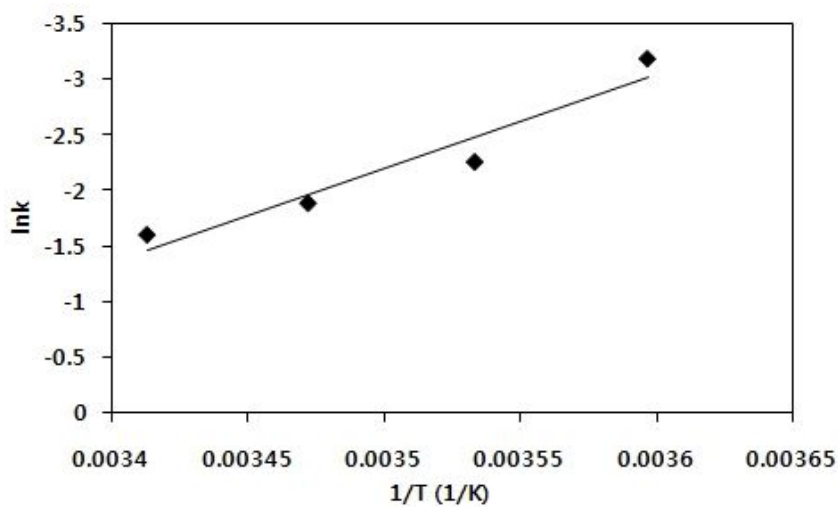


Fig. 3.2.2 Sample data fitting for *Pseudomonas* spp. of pollack stored in an airtight container by regression analysis with Arrhenius equation.

품질과의 상관성 모델링 (고등어)

Fig.3.2.3 과 같이 저장 기간과 저장 온도가 높으면 VBN 함량이 빠르게 증가함을 알 수 있었다. 저장 온도 5℃의 결과에 의하면 실험 종료 시점인 관능적 식용 불능 상태 또는 부패 상태에 도달한 지점인 96시간에서 18.08 mg/%를 나타내어 기존의 초기 부패육 기준 수치인 30~40mg/%에 못미치는 것으로 나타났다. 이는 고등어 어종 자체가 일반적으로 소비자들일 섭취하는 생선 보다 지방이 많아 빠른 산패가 일어나고 이에 따라 식용 불가 상태에 도달 하는 시간이 빠르기 때문이라고 생각된다. 또한 전반적으로 5℃에 저장한 고등어의 VBN 함량은 완만한게 증가하고 있는것에 비해 20℃에 저장한 고등어의 VBN 함량은 빠르게 증가하여 동일 시간에 VBN 함량이 높게 나타남을 알 수 있었다. 또한 높은 온도에 저장한 것일 수록 증가량이 두드러 졌으며, 특히 5~15℃에 저장된 고등어의 경우 초기에는 VBN 함량차이가 적었지만 시간이 지날 수록 VBN 함량 차이가 커짐을 알 수 있었다. 관능적으로 식용 불가능 상태에 도달 하는 시간은 각가 20℃는 20~24시간, 15℃는 42~48시간, 10℃ 56~60시간, 5℃의 경우는 96~100시간 이였으며, 이때의 VBN 함량은 약 18mg/% 으로 나타났다. 일반적으로 VBN 함량은 매우 신선한 어육에서는 5~10mg/%, 보통 선도의 어육에서는 15~25mg/%, 부패 초기 상태의 어육은 30~40mg/%, 부패한 어육에서는 50mg/% 이상이라고 보고되어 지고 있다. 하지만 이것은 앞서 언급한 바와 같이 어종과 어획 시기, 저장 방법에 따라 달라 질 수 있으므로 모든 어종에 이러한 기준을 적용 하기에는 다소 무리가 있다.

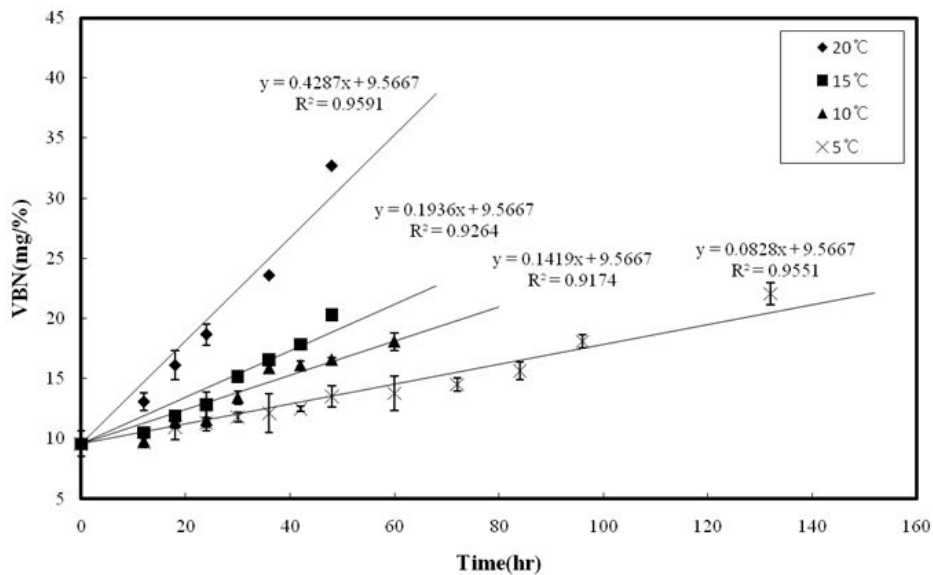


Fig. 3.2.3 Changes of VBN contents during stroage of mackerel at 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃

또한 이를 바탕으로 고등어의 품질 인자인 VBN 함량의 반응속도 상수에 대한 온도 의존성 및 활성화 에너지를 포함한 Arrhenius 상수값을 구하기 위하여 식(5)를 사용하여 Fig.3.2.4와 같이 회귀 분석한 결과는 Table 3.2.3과 같다.

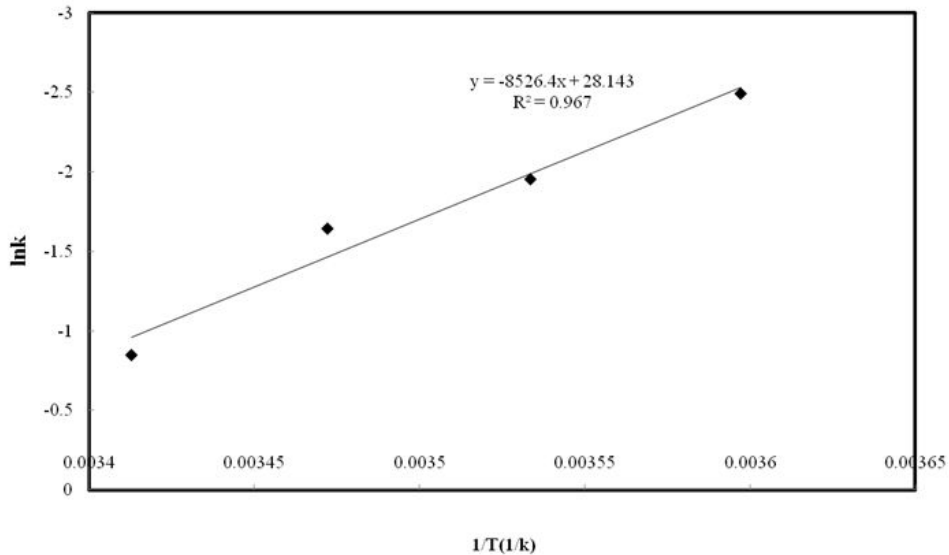


Fig. 3.2.4 Sample data fitting for VBN content of Mackerel stored in an airtight container by regression analysis with Arrhenius equation.

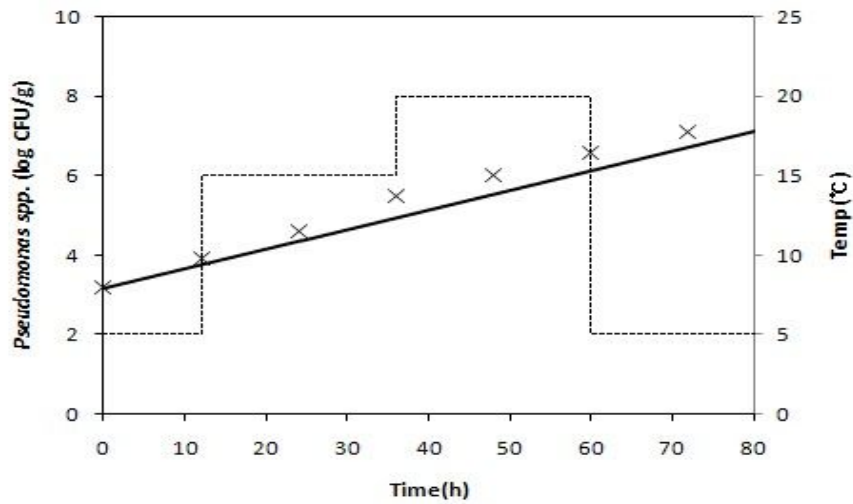
Table 3.2.3. Kinetic constant (k) and Arrhenius constant and goodness of VBN contents of Mackerel from regression analysis with Arrhenius equation.

	Temperature (°C)	0 th order reaction		A(1/h)	E _a (kJ/mol)	R ²
		k	R ²			
VBN	5	8.28 × 10 ⁻²	0.955	1.669 × 10 ¹²	70.88	0.967
	10	1.42 × 10 ⁻¹	0.917			
	15	1.94 × 10 ⁻¹	0.926			
	20	4.29 × 10 ⁻¹	0.959			

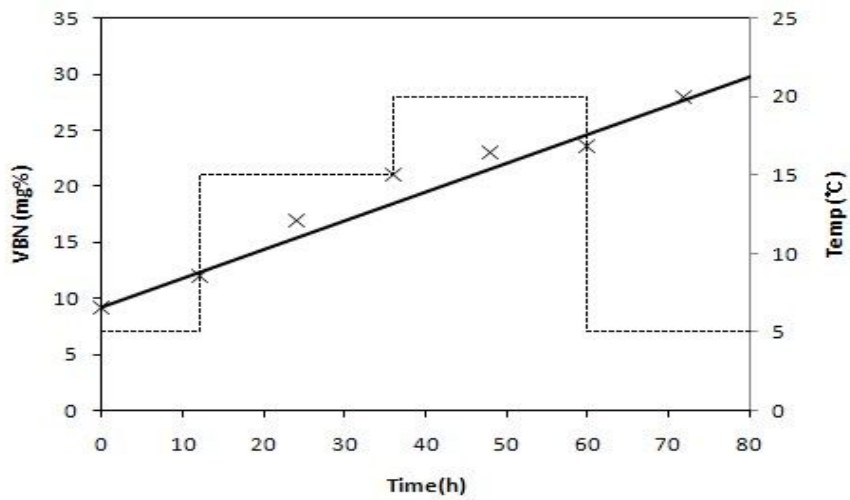
Table 3.2.3 에서 보듯이 반응 속도 상수는 온도가 높아질수록 커지는 것을 확인 하였으며, 고등어의 품질 지표인 VBN 함량은 온도 의존성이라고 판단된다. 또한 통해 Arrhenius 함수식에 적용하였을 때, 활성화 에너지는 약 70.88kJ/mol 였다.

TTI와 고등어 및 명태의 품질 측정 결과를 Arrhenius equation에 plotting 함으로써, TTI 색 변화와 냉장생선 품질 인자의 온도의존성을 비교해 보았다(TTI의 parameter 는 절에서 사용 하였다). R² 값을 분석해 보면, 명태의 Pseudomonas의 경우 0.927, 고등어의 VBN값의 경우

0.967, TTI B type은 0.999로 나타났는데, 이를 통해 TTI와 고등어 및 명태의 품질인자가 온도 의존적임을 알 수 있다. 더불어 TTI의 E_a 는 88.06kJ/mol, 명태의 *Pseudomonas*는 69.94kJ/mol, 고등어의 VBN은 70.88kJ/mol로 TTI와 식품 품질간의 E_a 값의 차이가 25kJ/mol 이하로써, 비슷한 온도 의존성 조건을 갖는다고 가정할 수 있어 (Taoukis, 2001) TTI를 통한 고등어 및 명태의 품질 예측이 가능하다고 할 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 3.2.5 Comparison between predicted and measured value with respect to a temperature profile, — 예측값 × 실측값 온도.

TTI의 T_{eff} 를 통한 품질 예측 및 측정값 비교

위에서 언급한 dynamic 조건에서 실험한 값과 TTI의 T_{eff} 를 통한 예측값은 다음과 같다 (Fig.3.2.5). TTI의 T_{eff} 는 14.7°C였으며 이를 통한 예측값은 직선으로 나타내었다. (a)는 명태의 *Pseudomonas*의 예측값과 실험값을 비교하였는데 각 시점에서 전반적으로 log 3~log7의 미생물 농도 범위를 가지며 예측값과 실험값이 일치함을 알 수 있었다. (b)는 고등어 VBN의 예측값과 실험값을 비교한 것이며 이 또한 T_{eff} 를 통한 예측 모델링한 결과와 측정값이 거의 일치하였다.

이처럼 시간-온도 이력에 대한 명태의 *Pseudomonas* spp, 고등어의 VBN 와 TTI의 반응 변수와의 deterministic 상관성 모델링을 통해 TTI를 이용한 냉장생선의 품질 예측의 정확성을 보여주었다.

참고문헌

1. Barbuzzi G, Grimaldi F, Del NMA. (2009). Quality decay of fresh processed fish stored under refrigerated conditions. *Journal of Food Safety* 29, 271 - 286.
2. F. Ö zogul, A. Polat and Y. Ö zogul. (2004). The effects of modified atmosphere packaging and vacuum packaging on chemical, sensory and microbiological changes of sardines (*Sardina pilchardus*). *FoodChemistry*. 85, 49 - 57.
3. Fernández-Segovia I, Escriche I, Fuentes A and Serra J.A. 2007. Microbial and sensory changes during refrigerated storage of desalted cod (*Gadusmorhua*) preserved by combined methods. *International Journal of Food Microbiology* 116, 64 - 72.
4. Gonzalo Velazquez, Patricia Miranda-luna, Gerardo López-echevarría, Manuel Vázquez, J. Antonio Torres and José A. Ramírez. (2008). Effect of pacific whiting wash water proteins on alaska pollack surimi gels. *JournalofTextureStudies*. 39, 296 - 308.
5. Gram, L. and Huss, H.H. (1996). Microbiological spoilage of fish and fish products. *InternationalJournalofFoodMicrobiology*. 33, 121 - 137.
6. Hye-Seong Lee and Danielle Van Hout. (2009). Quantification of Sensory and Food Quality: The R-Index Analysis. *Journal of Food Science*. 74-6, R57-R64.
7. Iben Ellegaard Bechmann, Helle Skov Jensen, Niels Bøknæs, Karin Warm and Jette Nielsen. (1998). Prediction of Chemical, Physical and Sensory Data from Process Parameters for Frozen Cod using Multivariate Analysis. *JSciFoodAgric*. 78, 329-336.
8. J. Iglesias, I. Medina, F. Bianchi, M. Careri, A. Mangia and M. Musci. (2009). Study of the volatile compounds useful for the characterisation of fresh and frozen-thawed cultured

- gilthead sea bream fish by solid-phase microextraction gas chromatography - mass spectrometry. *Food Chemistry*. **115**, 1473 - 1478.
9. KFDA. Food code. 2002. Korea Food and drug Administration. Seoul, Korea, pp. 222-223.
 10. Maria G. Corradini and Micha Peleg. (2007). Shelf-life estimation from accelerated storage data. *Trends in Food Science & Technology*. **18**, 37-47.
 11. Morita K, Kubota K and Aishima T. (2003). Comparison of aroma characteristics of 16 fish species by sensory evaluation and gas chromatographic analysis. *J Sci Food Agric*. **83**, 289 - 297.
 12. Stamatis Nikolaos and Arkoudelos John S. (2007). Effect of modified atmosphere and vacuum packaging on microbial, chemical and sensory quality indicators of fresh, filleted *Sardinapilchardus* at 3°C. *J Sci Food Agric*. **87**, 1164 - 1171.
 13. Shewan, J.M. (1962). The bacteriology of fresh and spoiling fish and some related chemical changes. In: *Recent Advances in Food Science* (edited by J.Hawthorn & J.Muil Leitch), Vol.1. Pp.167 - 193. London: Butterworths.
 14. Simeonidou S, Govaris A, Vareltzis K. (1998). Quality assessment of seven Mediterranean fish species during storage in ice. *Food Research international*. **30**, 479-484.
 15. Vaz-Pires Paulo, Seixas Pedro, Mota Micaela, Lapa-Guimarães Judite, Pickova Jana, Lindo Andreia, and Silva Teresa. 2008. Sensory, microbiological, physical and chemical properties of cuttlefish (*Sepia officinalis*) and broad tail shortfin squid (*Illex coindetii*) stored in ice. *LWT-Food Science and Technology*. **41**, 1655-1664.
 16. 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.

나. TTI와 냉장생선 품질과의 상관성 모델링 (Stochastic)

요약

냉장생선에 존재하는 미생물은 불확실성(uncertainty) 과 변이성(variability)을 갖고 있어 정확한 미생물의 예측 및 관리가 어렵다. 따라서 최근에는 이를 고려하여 정확성을 높이기 위해 확률분포(probability distribution)를 이용하며 여기서 Monte Carlo Simulation 같은 컴퓨터 프

로그를 널리 이용하고 있다. Monte Carlo Simulation 은 상황변화에 대한 모의 실험 방법으로 어떤 현상에 관련된 변수 간의 관계를 이용 가능한 수학적 모델로 표현한 다음 각 변수에 난수를 발생시키는 확률적 분포에 대한 계산 방법이다. 본 연구에서는 시간-온도 이력에 따른 명태의 *Pseudomonas* 증식도를 각 시점마다 확률분포로 나타내었고, SLR (Simple Linear Regression) 을 사용해 kinetic parameter를 분포도로써 산출 하였다. 결과적으로 deterministic 한 품질의 예측과의 차이를 비교 분석 하였다.

재료 및 방법

명태의 시간-온도 이력에 따른 *Pseudomonas* 의 증식값은 3절 2. TTI와 냉장생선 품질과의 상관성 모델링 (deterministic) 중 steady 조건에서 사용한 데이터를 이용하였다.

Pseudomonas 분포의 kinetic modeling

SLD (Simple Linear Regression)은 다음과 같이 계산 하였다.

$$y - b = ax \quad (3)$$

x는 시간 y는 그 시점에서의 *Pseudomonas* 의 분포도 이다. b는 초기분포도 로 고정시켰으며, 이를 좌변으로 넘겨 원점을 지나는 직선으로 변형 하였다. 여기서 a를 구하는 공식은 다음과 같다. 단 각 상수 a, b에 확률의 개념을 도입하였다.

$$a = \frac{\sum_{i=0}^n x_i y_i}{\sum_{i=0}^n x_i^2} \quad (4)$$

각 온도별 산출된 a를 가지고 1절 1. Steady 시간-온도 모델링/생선 품질 변수의 결정에서 사용된 modeling 방법을 이용하여 kinetic parameter들의 분포도를 산출하였다.

수치해석

1절 2. dynamic 시간-온도 모델링에서 사용한 방법을 이용하였다.

컴퓨터 프로그래밍

3 절 1. 시간온도 이력에 대한 TTI 반응의 모델링에서 사용한 방법을 이용하였다.

확률분포 모델선정

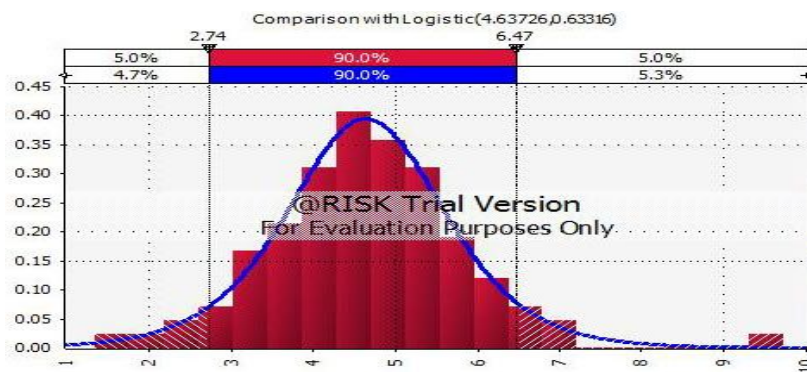
각각의 단계에서 이용된 입력변수는 Microsoft Excel 2007 spread sheet 프로그램으로 작성 하였으며, @RISK (Version 5.1, Palisade, Nerfield, NY, USA)를 이용하여 Monte Carlo

simulation에 의하여 분석되었다. 또한 입력 값과 출력값은 *Pseudomonas* 농도 값에 존재할 수 있는 불확실성과 다양성을 나타내기 위하여 확률분포의 개념으로 표현되었다.

결과 및 고찰

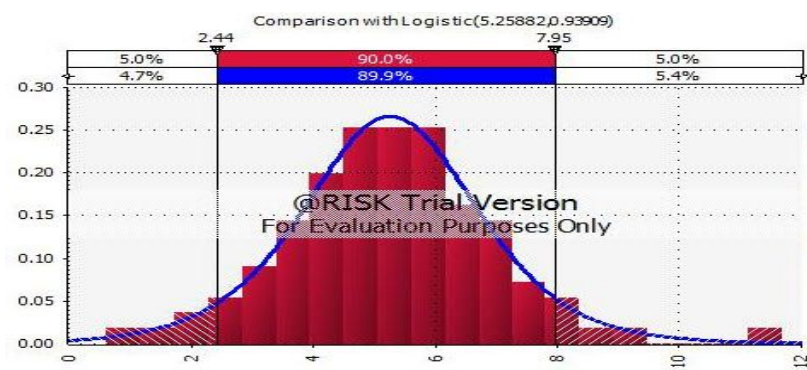
시간-온도 이력에 따른 *Pseudomonas*의 분포도

명태를 5°C, 10°C, 15°C, 20°C에 저장 하였을 때 온도 에 따른 각 시점에서의 *Pseudomonas* spp.의 분포도는 다음과 같다.



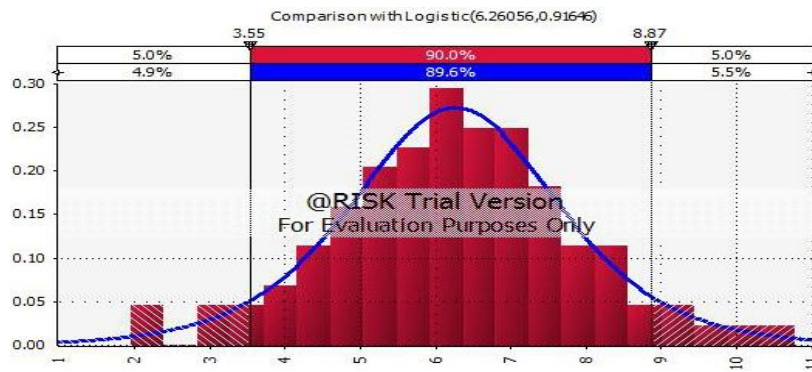
Graph	Min	Mean	Max	5%	95%
	1.921912	3.189998	4.379885	2.665004	3.714456
	1.827408	3.109987	4.273258	2.598181	3.621276
	2.2916	3.740009	5.241464	3.124492	4.355106
	2.843084	4.59999	6.355853	3.842995	5.35646
	2.82	4.540009	6.386729	3.792883	5.286541
	3.181495	5.09	7.01843	4.252712	5.927012
	2.885619	5.219971	7.206522	4.361014	6.078347
	3.618994	5.820015	8.072052	4.862585	6.77675
	3.829719	6.279996	8.663563	5.246662	7.312694

(a)



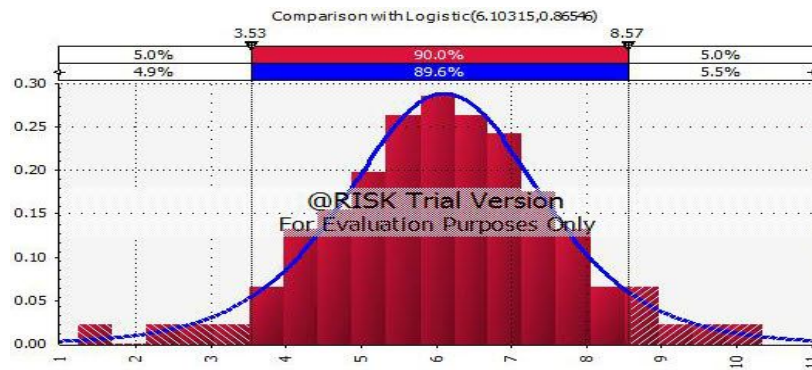
Graph	Min	Mean	Max	5%	95%
	1.978711	3.19	4.401415	2.664994	3.714471
	2.19469	3.639997	5.05174	3.041002	4.238565
	2.312312	4.049985	5.696259	3.383498	4.716143
	2.798327	4.729985	6.53683	3.951929	5.507935
	3.075319	5.569971	7.734249	4.653598	6.485988
	4.232096	6.800006	9.374701	5.681419	7.918057
	4.134126	6.869978	9.455186	5.739741	7.999682
	4.580241	7.349997	10.26475	6.1408	8.558563

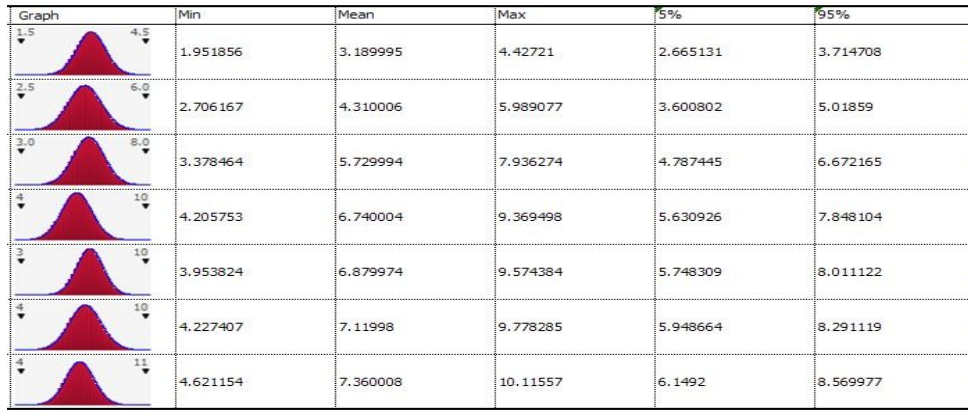
(b)



Graph	Min	Mean	Max	5%	95%
	1.932733	3.189998	4.478937	2.665259	3.714648
	2.637733	4.400026	6.417645	3.676213	5.123518
	3.407276	5.510014	7.720005	4.603364	6.415999
	3.690223	6.239978	8.576189	5.213414	7.265897
	4.134911	6.800029	9.640699	5.681182	7.917857
	4.16888	7.049978	9.714548	5.889702	8.209066
	4.964334	8.000032	11.26444	6.684072	9.315493
	4.731861	7.740016	10.96762	6.466736	9.012586

(c)





(d)

Fig. 3.2.6 Total distribution chart and general distribution chart of respective point of *Pseudomonas* from Alaska pollack by time-temperature history (a) 5°C, (b) 10°C, (c) 15°C, (d) 20°C.

각 온도별 *Pseudomonas*의 전체 분포도와 각 시점마다의 분포도를 @RISK를 통해 산출 하였다. 5°C인 경우 전체 분포의 평균값은 4.66이었으며, 10°C인 경우의 평균값은 5.28, 15°C는 6.26, 20°C는 6.09로 온도가 증가 함에 따라 분포의 평균값 또한 증가함을 알 수 있었다. 각 시점에서 분포도의 평균값은 시간이 경과함에 따라 각 온도별로 약 3에서 7사이의 값을 보여주었는데 온도가 높을수록 이 평균값에 도달하는 시간에 짧아짐을 알 수 있었다.

Kinetic parameter 산출

시간-온도에 따른 각 시점에서의 *Pseudomonas* spp.의 분포도를 simple linear regression 하여 확률 분포에 대한 k분포값, Ea 분포값을 산출한 결과를 deterministic 방법을 이용해 산출한 결과와 비교한 결과는 다음과 같다.

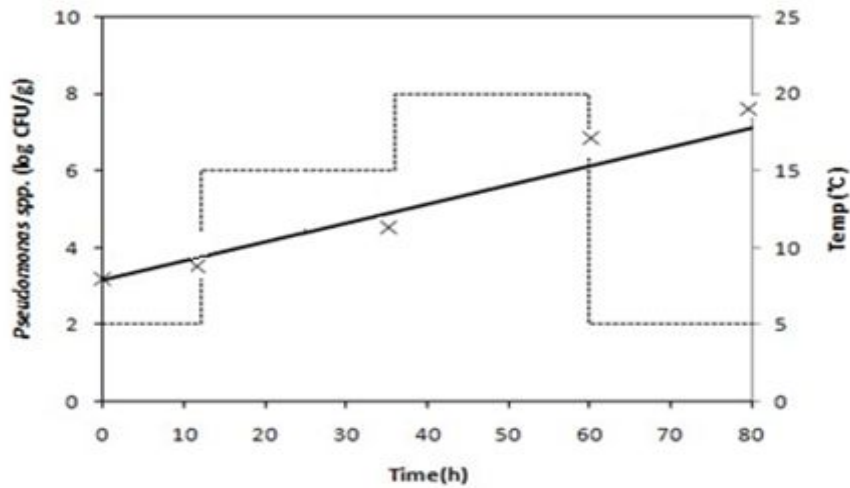
Table 3.2.4 kinetic parameters by various modeling methods

	Ea (kJ/mol)	k0 (1/h)	R ²
Deterministic	69.94	6.696×10 ¹¹	0.927
Stochastic	57.0224	2.6×10 ⁹	0.9503

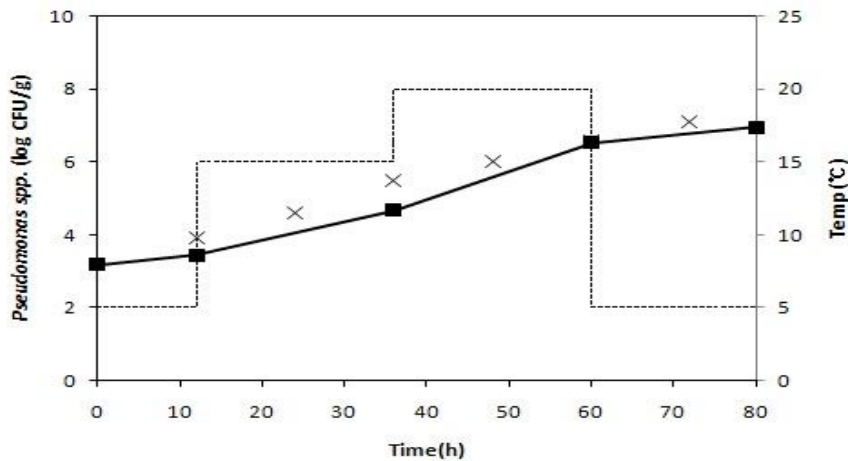
Stochastic, 미생물을 확률 분포를 이용하여 산출된 k0의 분포값은 2.6×10⁹, Ea분포값은 57.02로 일반적인 deterministic한 방법에 의하여 산출된 값보다 낮았다. 이처럼 다른 modeling방법에 의해 예측된 품질값은 실험값과 얼마나 맞는지를 비교 분석하였다.

다양한 상관성 modeling을 통한 품질 예측 및 측정값 비교

Fig.3.2.7은 두가지 방법의 modeling을 통한 예측과 그 측정값을 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 3.2.7. Comparison between predicted and measured value with respect to a temperature profile, (a) deterministic, (b) stochastic.

(a)는 deterministic modeling에 의해 산출된 kinetic parameter를 이용하여 수치해석을 통해 위에서 언급된 온도-시간 조건에서의 Pseudomonas를 예측하고 측정한 그림이다. 여기서 선은 예측 값을 나타내며 포인트는 측정값을 나타낸다. (b)는 stochastic modeling을 통한 예측을 나타내는데, 각 구간별 미생물의 농도를 분포로 산출하며 그 차이를 최종적으로 각 시점에서의 미생물 농도의 분포도를 예측하였다. deterministic modeling에 의한 방법과 stochastic

modeling에 의해 예측된 실험값과 측정값의 차이를 비교분석 한 결과는 다음과 같다. SPSS 17.0 통계프로그램을 이용한 결과, deterministic modeling에 의해 예측한 미생물과 실험값의 차이, 잔차의 평균제곱 (MSE) 은 약 2.740이었으며, stochastic modeling에 의해 산출된 예측 분포와 실험값은 약 1.556의 MSE 값을 보였다. 결과적으로 분포도에 의한 미생물 예측이 실제 실험값과 더 일치함을 알 수 있다.

Dynamic 시간-온도 조건에서 TTI로부터 예측된 미생물의 농도와 각 구간에서 발생될 수 있는 미생물의 분포도를 비교한 결과는 다음과 같다.

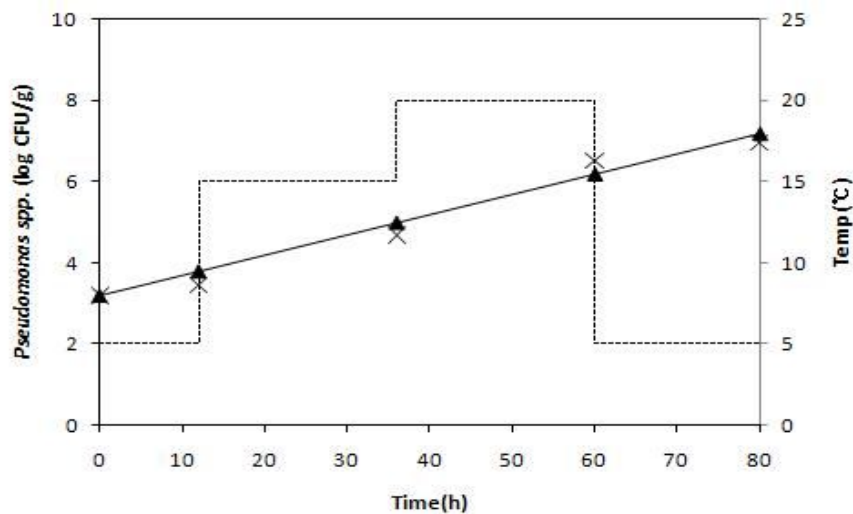


Fig. 3.2.8. Comparison between predicted microorganism from TTI color and distribution.

▲ TTI, × stochastic.

온도가 바뀌는 각 지점에서 발생할 수 있는 미생물의 분포도와 각 지점에서 TTI를 통해 예측한 미생물 값을 Fig 3.2.8에 나타내었다. 각 구간별 TTI 색으로부터 예측된 미생물 값은 ▲로 나타내었으며 Stochastic modeling을 통한 분포도를 사용한 값은 ×로 나타내었다. 이처럼 시간-온도 이력에 대한 명태의 Pseudomonas spp, 와 TTI의 반응 변수와의 stochastic 상관성 모델링을 통해 TTI를 이용한 냉장생선의 품질 예측의 정확성을 보여주었으며 deterministic modeling을 이용했을 때 보다 더 정확한 예측 값을 보여주었다.

참고문헌

1. 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 J. Food Sci. Ani. Resour.* **29**,325-333.
2. Giannakouroua, M.C., Koutsoumanisb, K., Nychasc, 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.
 3. Koutsoumanis, K. 2001. Predictive modeling of the shelf life of fish under nonisothermal conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 67, 1821 - 1829.
 4. Park, H.J., Shim, S.D., Min, S.G., and Lee, S.J. 2009. Mathematical simulation of the temperature dependence of time temperature integrator (TTI) and meat qualities. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.*, 29, 349-355.
 5. Taoukis, P.S., Koutsoumanis, K., and Nychas, G.J.E. 1999. Use of time - temperature integrators and predictive modelling for shelf life control of chilled fish under dynamic storage conditions. *International Journal of Food Microbiology*, 53, 21 - 31.
 6. Maider M, Alfaro B, Cruz Z, Argarate N, George S, Marc YL, Olley J, Pin C. 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.
 7. Kim TW, Choi JH, Bahk GJ, Oh DH. 2009. Exposure assessment of microbiological risk factors from edible ices. *Journal of food hygiene and safety*. 24, 226-231.
 8. Bahk GJ, Oh DH, Ha SD, Park KH, Joung MS, Chun SJ, Woo GJ, Hong JH. 2005, Quantitative microbial risk assessment model for *Staphylococcus aureus* in Kimbab. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37, 484-491.
 9. Im MN, Lee SJ, Lee KG. Quantitative risk assessment modeling for *Staphylococcus aureus* in sushi. 2007. *Food Eng. Prog*, 11, 77-83.
 10. Hoornstra E, Motermans S. 2001. Quantitative microbiological risk assessment. *International journal of food microbiology*. 66, 21-29
 11. Hoornstra E, Northolt MD, Notermans S, Barendsz AW. 2001, The use of quantitative risk assessment in HACCP. *Food control* 12, 229-234.
 12. Serra JA, Domench E, Escriche I, Martorell S. 1999. Risk assessment and critical control points from the production perspective. *International Journal of food microbiology* 46, 9-26.
 13. 한국보건산업진흥원: 정량적 위해평가를 통한 가공유, 분유, 아이스크림 위해관리시스템 구축 모델 개발에 관한 연구 pp 127-128 (2001).

다. Temperature abuse 조건 하에서 유효성 검증

요약

TTI (Time-temperature integrator)는 작은 tag 또는 label의 형태로 식품 포장에 부착되어 시간-온도 이력에 따라 색이 변화하여, 이를 통해 소비자에게 식품의 품질정도를 판단할 수 있게 해준다. TTI를 식품에 적용하기 위해서는 TTI를 회사로부터 구입하여 최종적으로 유통조건 (예를 들어 5°C에서 1주일)에서 식품과 TTI의 반응이 일치하는지 확인 한 뒤 사용 한다. 그러나 실제 유통 중에는 여러 요인에 의해 temperature abuse가 발생할 수 있으며 이로 인해 TTI를 통한 품질 예측에 오차가 발생할 수 있다. 이러한 차이는 activation energy 차이의 관점에서 분석해야 한다. 따라서 TTI와 냉장 생선의 품질변수의 steady 및 dynamic kinetic modeling을 통해 산출된 변수와 다양한 activation energy 조건에서 Shelf-life를 산출 하여 보다 정확한 TTI의 사용을 제시 할 수 있다.

재료 및 방법

1절의 시간-온도 이력에 대한 고등어 명태의 품질 변화 모델링과 3절1에서의 TTI반응의 모델링에 대한 kinetic 함수식의 유효성이 검증 되었고, 이에 따라 다양한 activation energy를 갖는 식품의 shelf life를 abuse가 일어날 수 있는 다양한 isothermal 조건에서 산출하여 abuse에 따른 오차를 진단하였다.

식품의 activation energy 과 온도 조건

식품의 activation energy 조건은 TTI 의 activation energy를 기준으로 큰 경우와 작은 경우로 나누어 설정 하였다 (Table 3.2.5). TTI 의 88을 기준으로 작은 경우 5개 (15, 30, 45, 60, 75) 과 큰 경우 4개 (105, 120, 135, 150) 으로 설정 하였다. 온도 조건은 isothermal로 5°C를 기준으로 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C로 설정 하였으며 각각의 activation energy를 갖는 식품의 온도에 따라 변화하는 shelf-life를 산출 하였다.

Table 3.2.5 Threshold and parameters of TTI, VBN, *Pseudomonas* spp.

	TTI	Mackerel (VBN)	Pollack (<i>Pseudomonas</i> spp.)
Ea (KJ/mol)	88.06	70.88	69.93
Shelf-life at 5 °C(h)	119	119	119.0
threshold	0.35	18.5 (mg%)	5.6 (log CFU/g)

Shelf life의 연산

먼저 기존의 TTI의 반응 식을 이용하여 Shelf-life를 다음과 같이 산출할 수 있다

$$SL_{TTI} = \frac{Mu_F - 1}{-k_{TTI}} \quad (5)$$

여기서 SL_{TTI} 는 TTI의 유통기한 (h), Mu_F 는 Mu 값의 최종 한계점 (Table 3.2.5), k_{TTI} 는 TTI의 반응 속도 (h-1)를 의미한다. 고등어의 품질 인자인 VBN을 이용한 Shelf-life는 다음과 같다.

$$SL_{VBN} = \frac{VBN_F - VBN_0}{k_{VBN}} \quad (6)$$

SL_{VBN} 는 고등어의 유통기한 (h), VBN_F 는 VBN 값의 최종 한계점 (Table 3.2.5), VBN_0 는 VBN 값의 초기 값 (8.56 mg%), k_{VBN} 은 고등어 VBN의 반응 속도 (h-1)를 의미한다. 명태의 품질인자인 *Pseudomonas* spp을 이용한 Shelf-life는 다음과 같다

$$SL_{Pseudomonas} = \frac{LN(N_F/N_0)}{k_{Pseudomonas}} \quad (7)$$

$SL_{Pseudomonas}$ 는 명태의 유통기한 (h), N_F 는 명태내 미생물의 최종 한계점 (Table 3.2.5), N_0 는 미생물의 초기 값 (log 3.5), $k_{Pseudomonas}$ 은 명태 미생물의 반응 속도 (h-1)를 의미한다.

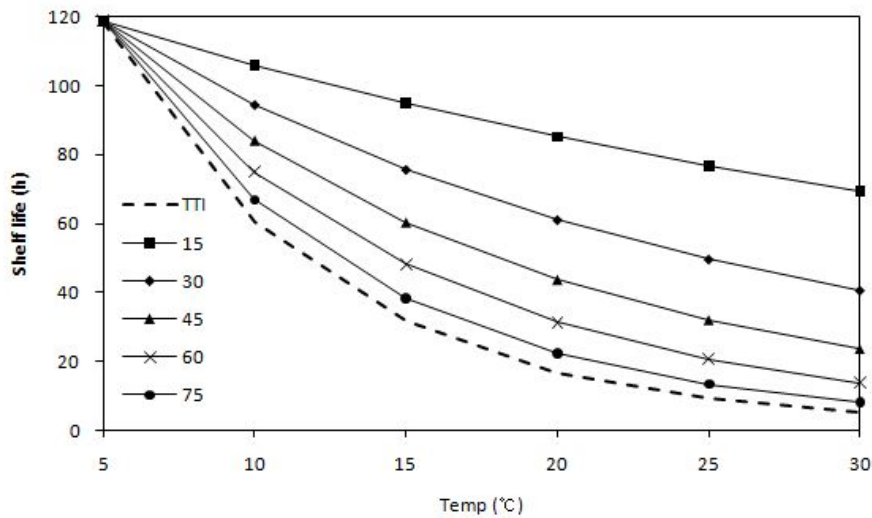
컴퓨터 프로그래밍

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

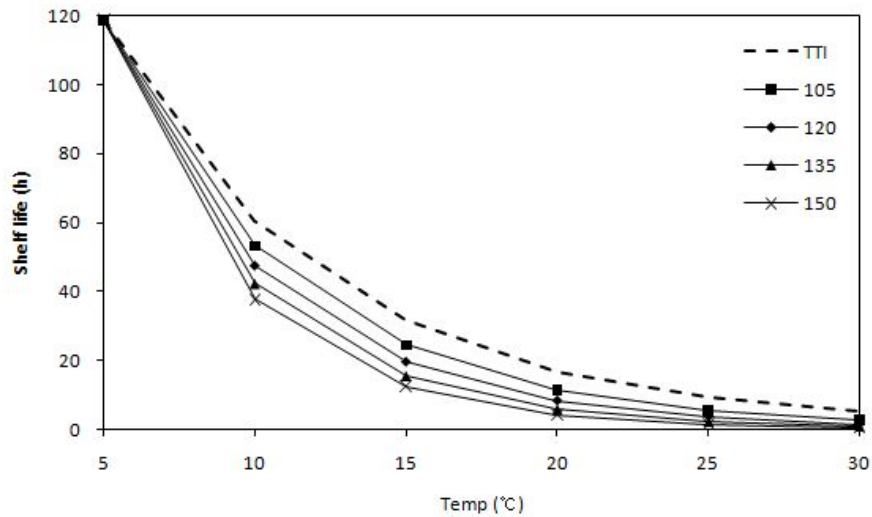
결과 및 고찰

Activation energy 에 따른 shelf life의 변화

E_a (Activation energy) 는 TTI를 식품에 적용하기 위해서 필요한 parameter로써 Taoukis(2001) 에 의하면 E_a 는 ± 25 kJ/mol 차이면 품질의 평가는 10-15% 범위의 오차를 보이며 이정도 범위는 다수의 경우에 수용할 만한 수준이라고 하였다.

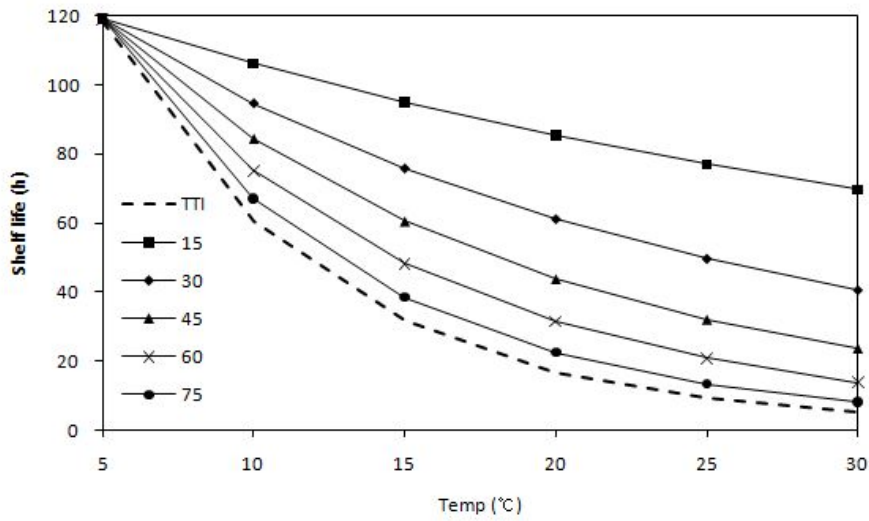


(a)

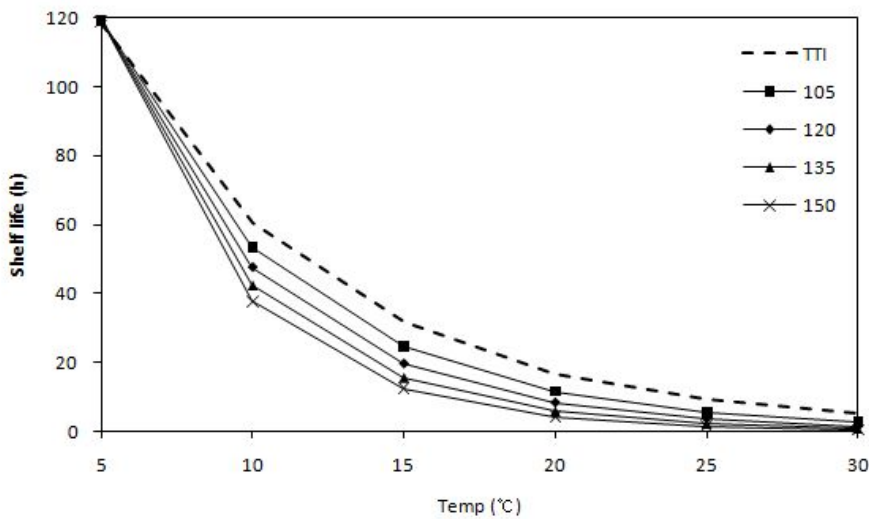


(b)

Fig. 3.2.9. Shelf life of mackerel (VBN) with various activation energy at isothermal condition (a) $E_{a_{mackerel}} < E_{a_{TTI}}$ (b) $E_{a_{mackerel}} > E_{a_{TTI}}$



(a)



(b)

Fig. 3.2.10. Shelf life of pollack (*Pseudomonas* spp.) with various activation energy at isothermal condition (a) $Ea_{mackerel} < Ea_{TTI}$ (b) $Ea_{mackerel} > Ea_{TTI}$

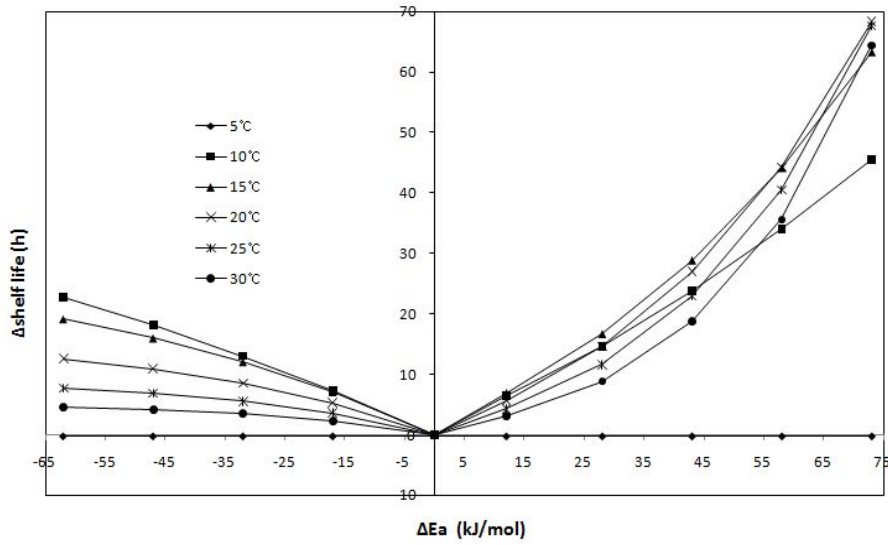
실제 실험으로 산출된 고등어 및 명태의 kinetic parameter (table 3.2.5)를 이용하여 Ea 가 다른 경우 온도 별 shelf life의 변화는 Fig 3.2.9 와 3.2.10과 같다. Fig 3.2.9는 고등어의 품질지표인 VBN을 이용하여 고등어의 shelf life를 산출한 결과이다. 점선이 기준선으로 TTI의 shelf life를 나타내며 5°C에서 119시간, 10°C에서 60시간, 15°C에서 32시간, 20°C에서 17시간, 25°C에

서 9시간, 30℃에서 5시간을 나타낸다. TTI와 비교하여 E_a 가 작은 경우인 Fig 3.2.9와 Fig 3.2.10 의 (a) 는 전체적으로 고등어 및 명태의 shelf life가 TTI의 기준선 보다 위쪽에 위치하고 있다. 이는 5℃를 기준으로 TTI를 식품에 적용하면 temperature abuse가 발생하여도 언제나 TTI 가 식품보다 먼저 변화하여 종말 상태에 도달한 다는 것을 의미하며 결과적으로 정밀도는 떨어지지만 식품 안전상 정확도는 유지 될 수 있다는 것을 의미한다. 고등어 VBN의 E_a 값이 가장 낮은 15 경우 shelf life는 5℃에서 119시간, 10℃에서 106시간, 15℃에서 95시간, 20℃에서 85시간, 25℃에서 77시간, 30℃에서 70시간을 나타내어 TTI의 shelf life와 큰 차이를 나타 내었 으며, 이 차이는 E_a 가 증가할수록 점차 감소하다가 오차허용 범위 내에 있는 75 인 경우에는 5℃에서 119시간, 10℃에서 67시간, 15℃에서 38시간, 20℃에서 23시간, 25℃에서 13시간, 30℃에서 8시간을 나타내며 TTI의 shelf life와 가장 근접한 차이 (정확도 유지 하) 를 보였다. TTI 와 비교하여 E_a 가 큰 경우인 Fig 3.2.9와 Fig 3.2.10 의 (b) 는 전체적으로 고등어 및 명태의 shelf life가 TTI의 기준선 보다 아래쪽에 위치하고 있다. 이는 TTI보다 식품의 E_a 가 큰 경우, 5℃를 기준으로 TTI를 식품에 적용할 때 temperature abuse가 발생하게 되면 TTI에 의한 식품 의 품질 예측의 정확도가 떨어지게 되며 E_a 의 차이가 클수록 이 차이는 커지게 된다는 것을 의미 한다. 고등어 VBN의 E_a 값이 105 인 경우 shelf life는 5℃에서 119시간, 10℃에서 53시간, 15℃에서 25시간, 20℃에서 12시간, 25℃에서 6시간, 30℃에서 3시간을 나타내어 TTI의 종 말점 보다 먼저 한계 값에 도달하게 된다. 명태의 *Pseudomonas* spp.를 이용한 shelf life의 산출 결과 (Fig 3.2.10) 는 고등어의 결과와 일치함을 보였다.

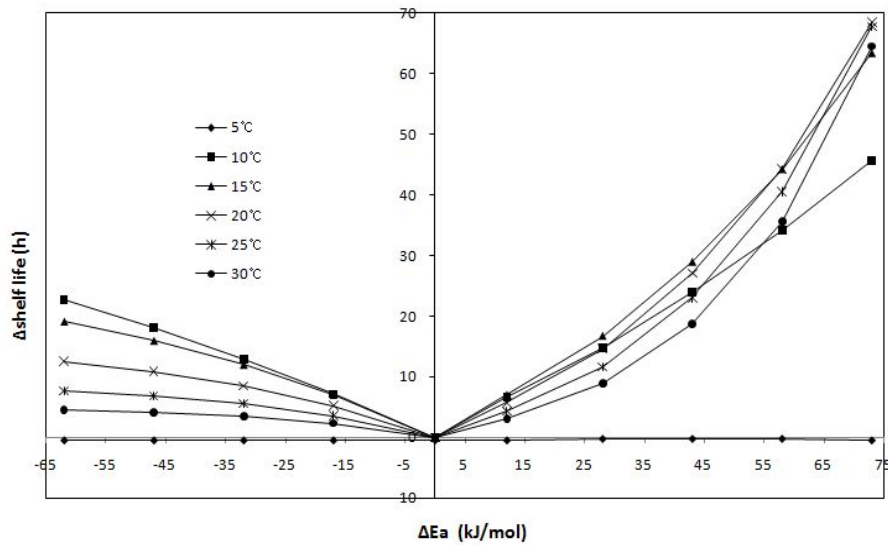
Activation energy 차이 에 따른 shelf life의 차이

Fig 3.2.9와 3.2.10에서 산출된 식품의 shelf life와 TTI의 shelf life를 E_a 의 관점에서 비교한 결과는 Fig 3.2.11 과 같다. x축인 ΔE_a 는 TTI의 E_a 에서 고등어 및 명태의 E_a 를 빼준 값으로, 그래프의 우측 ($\Delta E_a > 0$) 은 식품의 E_a 가 TTI 보다 작은 경우이고 좌측 ($\Delta E_a < 0$) 은 식품의 E_a 가 TTI 보다 큰 경우를 의미한다. y축인 ΔE_a 는 TTI의 shelf life와 고등어 및 명태의 shelf life 의 차이의 절대 값으로 표현 하였다. 따라서 그래프의 좌측에서의 Δ shelf life는 식품이 TTI보다 먼저 한계치에 도달 했을 때의 차이이며, 우측에서의 Δ shelf life는 TTI가 먼저 한계치에 도달 했을 때의 차이를 의미한다. 전체적으로 E_a 의 차이가 0에 가까울수록 shelf life의 차이가 적어져 식품에의 TTI 적용이 적합하다고 할 수 있다. 두 그래프의 좌측, 식품의 E_a 가 큰 경우 E_a 의 차이가 커질수록 동일한 온도 조건에서 shelf life의 차이는 거의 동일한 비슷한 성향을 띄며 증가하는 것을 볼 수 있다. 식품의 E_a 가 17더 큰 경우 각각의 온도 10℃, 15℃, 20℃, 25℃, 30℃에 대해 7시간, 7시간, 5시간, 4시간, 2시간 의 차이로 식품이 먼저 변화하였으며 E_a 가 32 더 큰 경우는 13시간, 12시간, 9시간, 6시간, 3시간 그리고 E_a 가 62 더 큰 경우에는 23시간, 19

시간, 13시간, 8시간, 5시간 먼저 식품이 변화하여, 동일 온도에서 E_a 차이에 따른 shelf life의 차이도 증가함을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 3.2.11. Difference of shelf life between TTI and food with various activation energy at isothermal condition (a) mackerel (b) pollack

두 그래프의 우측 부분은 TTI보다 식품의 E_a 가 더 낮은 경우인데 좌측에 비해 shelf life의 차이가 일정한 양상을 띠고 있지 않았다. 10°C에서는 E_a 의 차이가 증가함에 따라 shelf life의 차이 또한 직선 형태로 일정하게 증가하는데 반해 온도가 증가할수록 shelf life의 차이 변화는 급격히 증가하였다. 결과적으로 E_a 가 15인 식품 (TTI와의 차이가 73)의 shelf life의 차이는 각각의 온도인 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C에서 45시간, 63시간, 68시간, 68시간, 64시간으로

나타났으며 이는 E_a 가 150인 식품 (TTI와의 차이가 62) 의 값과 큰 차이를 보였다. 이에 반해 E_a 가 12 작은 식품은 각각의 온도에 따라 6시간, 7시간, 6시간, 4시간, 3시간 E_a 가 28작은 식품은 15시간, 17시간, 15시간, 12시간, 9시간 E_a 가 43작은 식품은 24시간, 29시간, 27시간, 23시간, 19시간 으로 식품의 E_a 가 TTI보다 더 큰 경우 (좌측) 와 정확하게 대칭되지는 않았지만, E_a 가 58, 73 적은 식품에 비해서는 그 차이가 적었다. 따라서 너무 낮은 E_a 를 갖는 식품은 TTI의 적용에 있어 불리함을 알 수 있다.

TTI를 식품에 적용함에 있어서 각각의 E_a (activation energy) 값의 비교는 필수적이다. 비록 E_a 값의 차이가 있더라도, 정해진 유통 조건 온도 (예를 들어 5°C)에서 TTI와 식품의 shelf life가 일치한다면 사용이 가능하다. 그러나 temperature abuse가 일어나 정해진 조건 보다 높은 온도 조건에서 저장 또는 유통 된다면 TTI와 식품의 shelf life에 차이가 생기게 되어 정확한 품질 예측에 어려움이 있다. 결과적으로 각종 식품의 품질인자 steady 및 dynamic modeling과 통한 kinetic 함수식의 유효성이 증명 되면 kinetic parameter를 이용하여 다양한 온도조건에서 shelf life를 예측할 수 있으며 기성의 TTI의 적용에 있어 부착 시기 등을 조절하여 좀더 정확한 품질 예측을 위한 조건을 제시할 수 있다.

참고문헌

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Hong SI, Park WS. (2000) Application of Time-temperature indicators for monitoring Kimchi fermentation. *Food Sci. Biotechnol.* 9: 258-262.
5. 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.
6. Mairer M, Alfaro B, Cruz Z, Argarate N, George S, Marc YL, Olley J, Pin C. (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.
7. Macdonald CB, Gottlieb S, Ruuth SJ. (2008). A numerical study of diagonally split Runge-Kutta methods for PDEs with discontinuities. *J. Sci Comput.* 35: 89-112.
- Mendoza TF, Welt BA, Otwell S, Teixeira AA, Kristonsson H, Balabal MO. 2004. Kinetic parameter Estimation of Time-temperature intergrators intended for use with packaged fresh seafood. *Journal of food science*. 69: 90-96
8. Park HJ, Shim SD, Min SG, Lee SJ. (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.
9. Riva M, Piergiovanni L, Schiraldi A. (2001). Performances of Time-Temperature Indicators in the study of Temperature exposure of packaged fresh food. *Packaging technology and science*. 14: 1-9.
10. 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.
11. 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.
12. 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.

제 4 절 냉장생선에 대한 TTI의 현장 적용

1. 현장적용 실험 실시

요약

모델 현장으로 부경대학교 내 야외 임시 생선 판매장을 설치하여 TTI가 부착된 고등어 및 명태의 판매 중 TTI의 색 변화와 생선 품질을 모니터링하였다. 냉장생선은 스티로폼 박스 위에 얼음을 깔고 그위에 진열되었고, 주기적으로 얼음을 채워서 신선도를 유지시켰다. 그러나 주위 날씨의 변화에 의해 이를 위해 채워진 얼음이 녹아 냉장생선의 신선도 유지에 차이가 생겼으며, 특히 온도가 높은 날에는 얼음이 녹는 정도가 빨라져 이로 인해 temperature abuse가 일어났다. 온도가 높은 날과 온도가 낮은 날 일정 시간간격 마다 고등어, 명태, TTI를 채취 하여 그 때 TTI의 색 변화로부터 냉장생선의 품질 정도를 측정하였다. 그 결과 외부 온도의 증가에 의해 얼음의 녹는 정도가 빨라져 신선도 유지가 어려운 생선의 경우 실험 종료 시점에서 품질 정도가 부패치에 도달하였으며, 이때의 TTI 또한 core 와 reference ring 의 밝기가 비슷해 졌다. 온도가 낮은 경우는 얼음에 의해 신선도 유지가 잘 되어 실험 종료 시점에서 품질 값이 부패정도에 도달하지 않았으며 TTI의 core 색 또한 크게 어두워지지 않았다. 이에 대해 현장에서 TTI로부터 생선의 품질 예측이 가능함을 알 수 있었다.

재료 및 방법

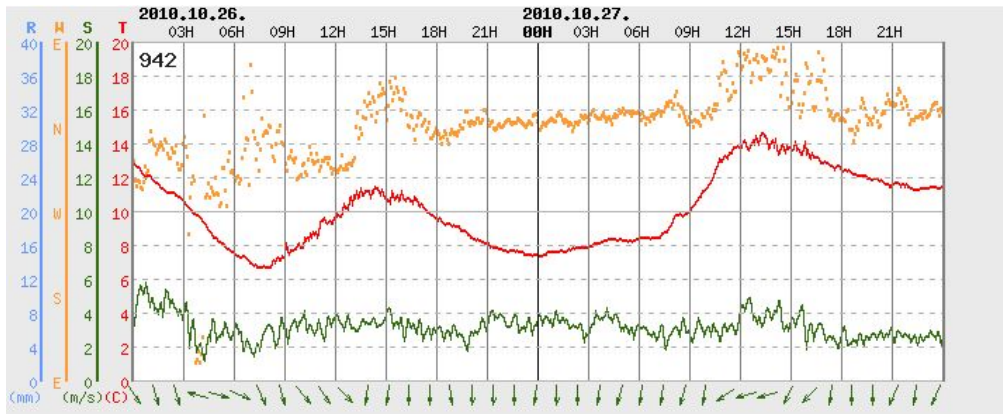
재료

실험에 사용된 고등어는 부산 공동 어시장, 명태는 부산 국제 수산물 도매시장에서 구입하였다. 현장적용을 한 날마다 한박스 (약 20마리) 씩 구입하여 사용하였다. TTI는 Temptime사의 고분자형 TTI B type을 심은 동결고에 보관하였다가 실험에 맞추어 꺼내어 사용하였다.

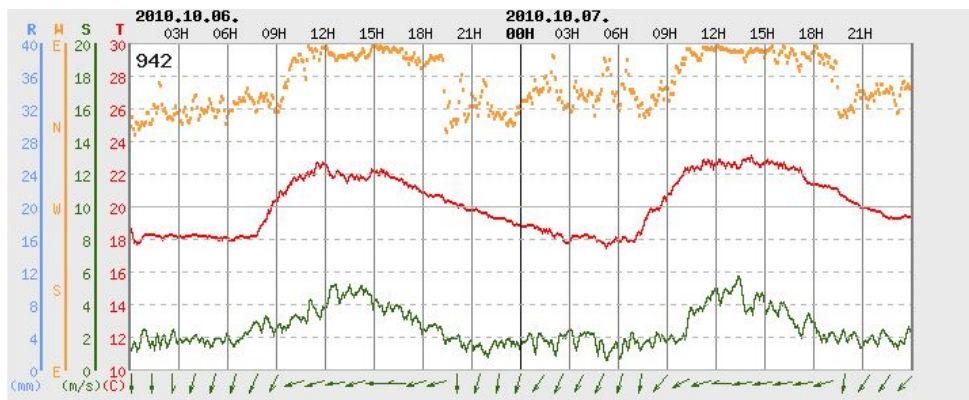
현장 구축

실제 마트 및 도매시장 내의 판매장을 사용하여 현장적용을 진행하는 데는 어려움이 있어서, 부경대 내에 임시 모델 판매장을 설치하여 포장 생선을 진열하였다. 10월6-7일 10월26-27일 2일간에 걸쳐 두 번 진열하였다. 포장 생선의 진열 상태는 다음과 같다. 아침 8시부터 금일 밤 10시 까지 10시간동안 스티로폼 위에 얼음을 깔고 명태와 고등어를 4-5마리 진열하였다. 밤 10

시가 되면 냉장고에서 8시까지 남아있는 냉장생선을 보관 한다. 다음날 8시가 되면 남아있던 생선을 냉장고에서 꺼내어 전날 동일한 방법으로 실험을 진행 하였다. 이때의 의 온도 기록은 기상청으로부터 측정 되었다 (Fig. 4.1.1).



(a)



(b)

Fig. 4.1.1 Field application of day and time with temperature in range of circuntance (a) Oct. 26-27, (b) Oct. 6-7

고등어 및 명태는 한 스티로폼 위에 얼음을 깔고 약 4-5마리 씩 진열하였으며 총 4-5개의 스티로폼이 진열 되었다. 얼음은 주기적으로 시간이 지남에 따라 재 보충 해주었으며 하루가 지난후 다음날에는 다시 얼음을 깔고 시작 했다. TTI는 심운동결고 (약 -60℃)에 보관하였으며 생선의 몸통 중앙 부분에 부착 시켰다. 아침8시 오전12시, 오후4시, 밤10시에 2일 동안 고등어, 명태, TTI를 동시에 채취하여 색 및 품질 변화를 측정하였다. 그 현장의 모습은 Fig. 4.1.2와 같다.



Fig. 4.1.2 Situation of field application.

TTI의 색 측정

























TTI의 색 측정은 3절 1 시간-온도 이력에 대한 TTI 반응의 모델링(Steady)에 언급된 방법을 사용 하였다.

생선의 품질 측정

고등어 및 명태의 품질 측정은 3절 2 TTI와 냉장생선 품질과의 상관성 모델링 (deterministic)에 언급된 방법을 사용 하였다.

























결과 및 고찰

현장에 진열된 고등어 및 명태를 품질을 측정한 결과는 Fig.4.1.3 과 같았다. (a)는 10월 26 일에서 27일까지 (b)는 10월 6일에서 7일까지 2일에 걸쳐 현장적용을 실시 한 결과이다 동일한 시점에서 고등어 및 명태를 채취 하였으며 이때의 TTI 색을 근접 촬영하여 나타 내었다. 현장 적용 (a)를 실시 할 때 온도는 위 Fig.4.2.1에서 제시된 것처럼 최저 7°C에서 최대 14°C였으며 (b)를 실시 할때의 온도는 최저 18°C에서 최대 23°C였다 (아침8시부터 밤10시 까지의 온도를 의미). 주위 온도가 낮은 (a)의 경우 얼음의 녹는 정도가 더디어 같은시간 대 (b)에 비해 보유 된 얼음의 양이 더 많았다. 그로 인해 냉장생선 및 TTI 센서가 경험하는 온도도 낮아져 결과적으로 TTI의 색의 변화가 더디게 진행 되었다 (단 Fig.4.1.3에 나타나 있는사진은 센서가 외기중에 노출되어 있는데 사진을 찍기 위해 노출 시켰을 뿐 평소에는 얼음이 주위에 분포 되어 있다).

시점	고등어	명태	TTI
Day 1 아침 8시			
Day 1 오전 12시			
Day 1 오후 4시			
Day 1 밤 10시			
Day 2 아침 8시			
Day 2 오전 12시			
Day 2 오후 4시			
Day 2 밤 10시			

(a)

Fig. 4.1.3 TTI color reaction and quality properties of Mackerel & Alaska pollack with time-temperature history in field application. (a) Oct. 26-27, (b) Oct. 6-7 (continued).

시간	고등어	명태	TTI
Day 1 아침 8시			
Day 1 오전 12시			
Day 1 오후 4시			
Day 1 밤 10시			
Day 2 아침 8시			
Day 2 오전 12시			
Day 2 오후 4시			
Day 2 밤 10시			

(b)

Fig. 4.1.3 TTI color reaction and quality properties of Mackerel & Alaska pollack with time-temperature history in field application. (a) Oct. 26-27, (b) Oct. 6-7 (continued).

더불어 이와 같은 현장적용 조건에 반응하는 고등어 및 명태의 품질 인자를 실험 하여 TTI의 센서와의 일치성을 분석하였다. 현장에 진열된 TTI와 생선의 품질을 측정된 결과는 Fig.4.1.3 과 같았다.

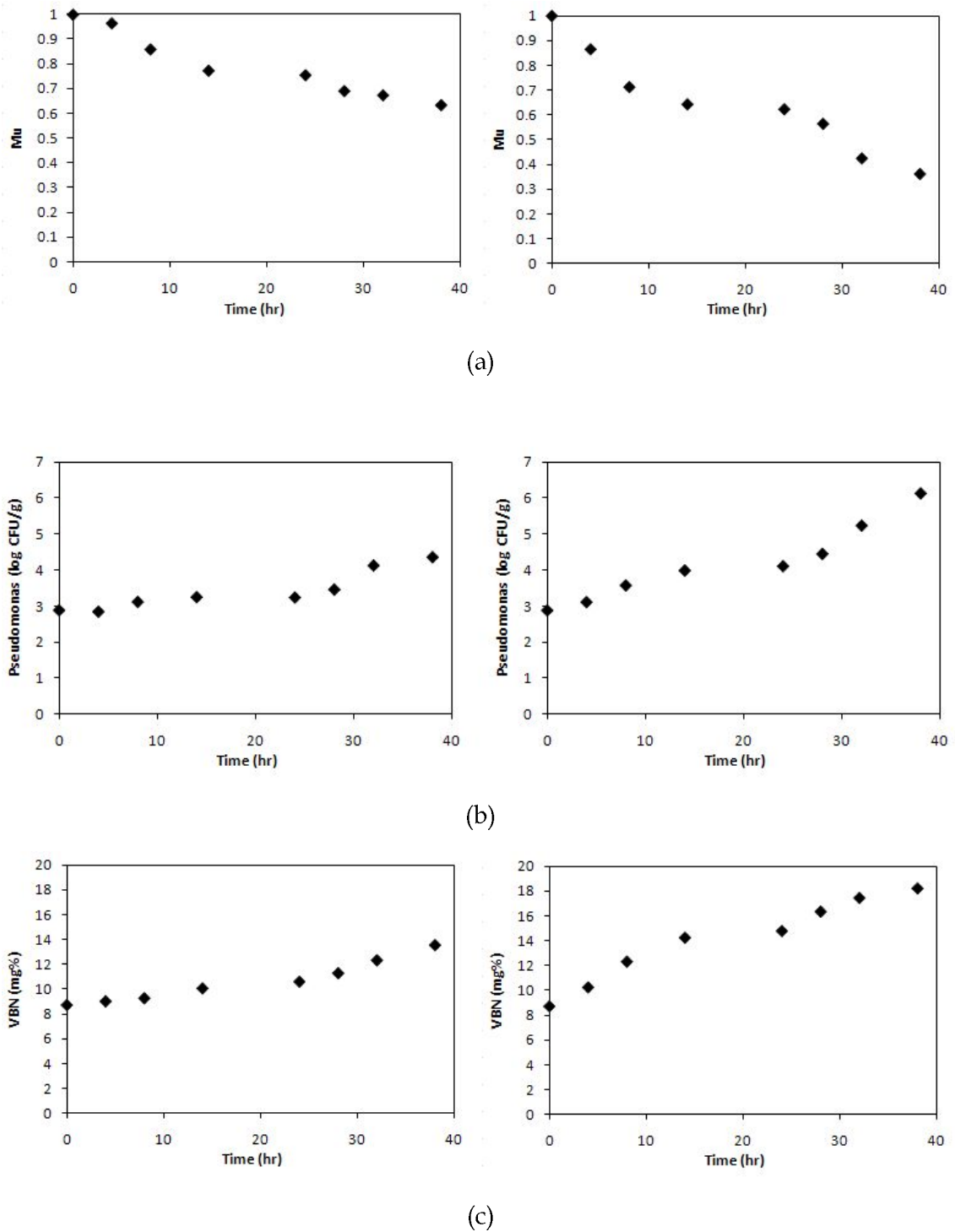


Fig. 4.1.4 TTI color reaction and quality properties of Merkeral & Alaska pollack with time-temperature history in field application. (a) TTI, (b) Pseudomonas in Alaska pollack, (c) VBN content of Merkeral, day : Oct. 26-27, (b) Oct. 6-7

Fig4.1.4 의 왼편에 나열된 그림들이 10월 26일에서 27일 까지 온도가 낮았을 때 TTI의 색 변화 값과 고등어 및 명태의 품질변화를 의미하며, 오른편에 나열된 그림들은 10월6일에서 7일 까지 온도가 높았을 때 변화량을 보여준다. 온도가 낮은 경우 에는 실험종료인 38시간이 지난 후에도 색 변화와 냉장 생선의 품질 정도는 부패치에 도달하지 않는 것을 볼 수있다. 색의 값은 약 0.6, *Pseudomonas* spp. 의 증가율은 4-5 사이에서 멈췄다. VBN의 값도 14정도를 기록하였지만 온도가 높은경우에는 TTI 색변화와 품질 지수는 거의 부패치에 도달함을 볼 수 있었다. TTI의 색 반응 값은 0.35부근 까지 감소 하였으며, 명태의 미생물인 *Pseudomonas* spp.는 일반적인 부패치인 log 6까지 상승하였다. VBN도 부패치 이상인 가까운 19 부근 까지 상승하는 것을 볼 수 있었는데, 이처럼 온도가 높은 날에는 얼음의 녹는 정도가 심해져 냉장 생선이 저온을 유지 하지 못하고 외부 온도를 경험하게 되어 쉽게 부패할 수 있다. 따라서 외부 온도에 의해 발생하는 품질 변화를 방지하기 위해서는 냉장생선의 지속적인 관리가 필요하다. 이와 같이 현장에 TTI를 적용하여 다양한 조건에서 품질을 예측, 비교 한 결과 TTI를 통한 고등어 및 명태의 품질 예측이 유효하다고 할 수 있었다.

2. 기타 보완 사항

TTI를 직접 현장에 적용하기 위해서는 다양한 조건이 고려 되어야 한다. 고등어 및 명태는 몇 단계의 유통조건을 경험하게 되는데, 유통시 TTI 또한 같은 조건을 거치며 색 변화를 일으킨다. TTI는 시간-온도 이력에 따라 색 변화 정도가 달라 지는데, 이는 다양한 어획조건 및 유통경로에 따른 TTI의 부착 시점이 고려되어야 한다는 것을 의미한다. 따라서 고등어 및 명태의 일반적인 유통과정 중 TTI를 부착 하였을 때 경험하는 시간-온도 이력에 따른 색 값을 예측 및 실제 측정하여, 정확한 품질 지표로서의 TTI의 부착 시점을 최적화 한다. 그 결과 명태는 마트에서, 고등어는 어획시 TTI를 부착 하였을때, 보다 정확한 품질 예측을 할 수 있다. 냉장생선에 부착된 TTI는 외부의 시간-온도 이력에 따라 반응을 일으켜 냉장생선의 품질을 가시적으로 보여준다. 그런데 실제 식품은 고유의 열적 물성치 에 의해 열전달의 정도가 달라져 외부의 시간-온도이력을 그대로 반영하지 않으며, 다양한 조리조건을 적용하여 구성 성분이 변화한 경우는 더욱 그러하다. 결국 TTI가 경험한 외부의 시간-온도 이력은 실제 식품이 경험한 시간-온도 이력과 차이를 보일 수 있어 품질예측에 오차가 생길 수 있다. 따라서 이로 인해 TTI의 품질 예측에 오차가 생길 수 있으며 이는 온도가 높을수록 더 가속화 되었다. 따라서 다양한 조

리형태의 고등어와 명태의 내부 온도의 변화를 수학적인 simulation을 통해 예측하였고 TTI가 경험한 시간-온도 이력과 비교 분석하였다. 시간에 따른 TTI와 냉장생선의 온도차이는 존재하며 그로 인한 예측 정도 또한 존재 하며 따라서 안정적인 cold chain system의 운영 이 이루어져야 TTI 예측 오차가 최소화 될 수 있었다.

가. 냉장생선 생산단계에서 TTI 부착시점의 최적화

요약

고등어 및 명태는 몇 단계의 유통조건을 경험하게 되는데 TTI 또한 냉장생선 또는 박스에 부착되어 같은 유통 단계를 경험하게 된다. TTI가 부착되는 시점은Giannakourou et al (2005) 경우 field test에 적용 할 때 생선이 수확되어 박스에 packaging되는 시점에서 TTI를 활성화 및 부착하였다. 그러나 Fig.4.2.1 에서처럼 생선의 종류에 따라 어획량 및 원산지가 고려되어 어획부터 소비자에 이르는 총 소요 시간에 차이가 있게 되며 이로 인해 생선의 부패하는 시점이 달라 지게 된다. 결국 TTI의 부착 시점을 고려하지 않은 채 일관적 TTI를 부착하여 품질 지표 로써 사용을 한다면, 큰 오차가 생길 수 있다. 따라서 고등어 및 명태의 일반적인 유통경로의 단계를 크게 크게 어획시, 부산 공동 어시장에서, 마트에서 총 세 곳으로 나누었다. 각각의 단계 시점을 TTI가 부착될 수 있는 시점으로 가정하여 그 시점부터 적용될 수 있는 시간-온도 이력 조건하에서 TTI를 보관하며 일정 시점마다 색 변화를 측정 및 예측 하였으며 측정된 색 반응 값은 고등어와 명태의 시간-온도 에 따른 품질 수치의 정도와 비교 분석 하였다. 그 결과 명태의 경우는 마트에서 TTI를 부착하여 같은 시간-온도 이력을 겪었을 때, 고등어의 경우는 어획시 TTI를 부착하여 같은 시간-온도 이력을 겪었을 때 TTI를 통한 품질 예측의 정확성이 증가 하였다.

재료 및 방법

재료

명태의 경우 TTI의 부착시점을 어획, 부산국제수산물도매시장, 마트 고등어의 경우는 어획, 부산공동어시장, 마트 총 세 곳으로 구분 하였다. 총 소요 시간은 Fig.4.2.1 에서 처럼 명태 어획은 0시간에서 250시간, 부산국제수산물도매시장은 72시간에서 250시간, 마트는 100시간에서 250시간으로 정하였으며, 고등어 어획은 0시간에서 200시간, 부산공동어시장은 15시간에서 200

시간, 마트는 43시간에서 200시간으로 정하여 TTI의 예측 및 색 측정을 하였다. 이 중 부산과 마트에서의 부착 했을 때 경험하는 시간-온도는 고등어와 명태 가 일치하기 때문에, 이에 대한 예측 및 실험은 동일하게 이루어 졌다 (소비자가 구매한 시점부터 의 시간은 명태의경우는 187 시간, 고등어는 178이다).

부착 시점에 따른 TTI의 색변화 측정

명태 및 고등어의 온도조건 에 따라 dynamic incubator (HST-103SP, Hanbaek Co., Seoul, Korea)을 설정 한 후 지정된 3곳의 시점에서 TTI를 30개~50개씩 저장하였다. 일정한 시간 간격마다 3개씩 꺼내어 색도계 (CR-200, Minolta Co., Japan)를 사용하여 L, a, b 값을 측정하였다. 그 값을 평균 내었다. 이에 따른 Mu 값은 다음과 같이 산출 하였다.

$$Mu = \frac{\Delta E(t)}{\Delta E(0)} \quad (1)$$

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

여기서 L_r , a_r , b_r 은 reference ring의 색 값이며, L_c , a_c , b_c 는 core 부분의 색 값을 의미한다. 더불어 사진기 (IXUS-80S, Cannon Co., Japan)를 통해 각 지점에서의 색변화를 눈으로 확인 하였다.

부착 시점에 따른 TTI의 색변화 예측

예측에 사용된 TTI의 반응속도 상수들은 제 3절 1에서 산출된 값을 사용하였다 (Table 4.2.1). 여기서 k_{ref} 는 268K 즉, -5°C 에서의 반응속도를 의미 하는데, 이는 E_a 를 산출하는 Fig (ln k vs $1/T$)를 이용하여 역으로 산출하였다.

Table 4.2.1 kinetic Parameters of TTI

	k_{ref} (1/h)	T_{ref} (K)	E_a (KJ/mol)
TTI	-0.00134	268	88.06

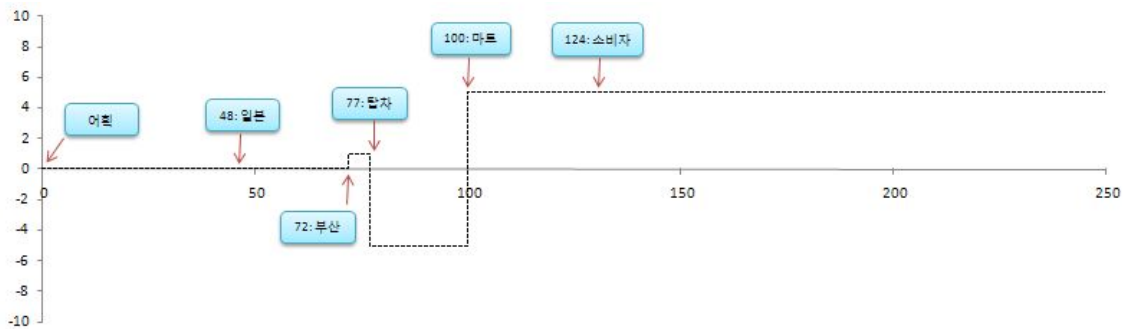
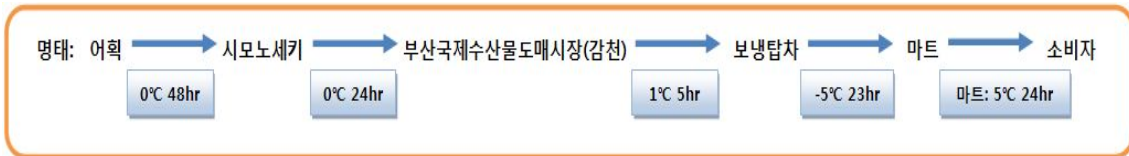
초기 값은 1이며 시간에 따라 변화하는 색의 값은 다음과 같이 수치해석을 사용하여 산출 하였다.

$$Mu_{i+1} = Mu_i + k_{ref} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \cdot \Delta t \quad (3)$$

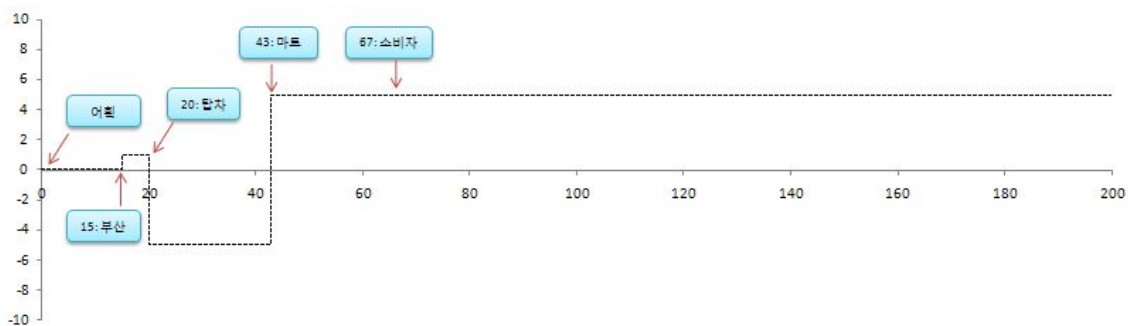
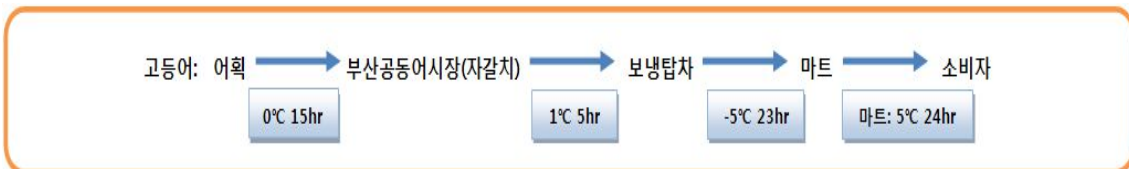
결과 및 고찰

유통경로 시간-온도 조건

고등어 및 명태는 몇 단계의 유통조건을 경험하게 되는데 TTI 또한 냉장생선 또는 박스에 부착되어 같은 유통 단계를 경험하게 된다. 2절 1에서 언급한 고등어 및 명태의 유통경로를 그래프로 나타내면 Fig.4.2.1 와 같다. 이처럼 냉장생선은 몇 단계의 유통조건을 경험하게 되는데 TTI 또한 냉장생선 또는 박스에 부착되어 같은 유통 단계를 경험하게 된다.



(a)



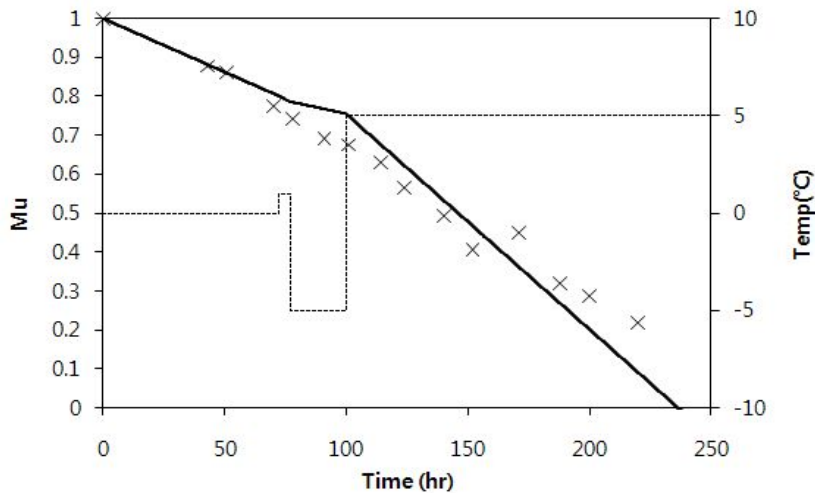
(b)

Fig. 4.2.1 Distribution channel of Alaska pollack and Mackerel. (a)Alaska pollack, (b)Mackerel

TTI가 부착되는 시점은Giannakourou et al (2005) 경우 field test에 적용 할 때 생선이 수확되어 박스에 packaging되는 시점에서 TTI를 활성화 및 부착하였다. 그러나 Fig. 4.2.1 에서처럼 생선의 종류에 따라 어획량 및 원산지가 고려되어 어획부터 소비자에 이르는 총 소요 시간에 차이가 있게 되며 이로 인해 생선의 부패하는 시점이 달라 지게 된다. 결국 TTI의 부착 시점을 고려하지 않은 채 일관적 TTI를 부착하여 품질 지표로써 사용을 한다면, 큰 오차가 생길 수 있다. 따라서 고등어 및 명태의 각 공정 단계 시점에서 TTI를 부착 하였을 때 경험하는 시간-온도 이력에 따른 색 값을 예측 및 실제 측정하여, 정확한 품질 지표로서의 TTI의 부착 시점을 최적화 한다. TTI가 활성화 되는 시점은 종류에 따라 차이가 있다. 효소형 TTI인 VITSAB TTI (VITSAB A.B. Malmo, Sweden)의 경우 두 개의 구획으로 되어 있는데, 한 쪽에는 지질분해효소 유화액이 들어있고, 다른 쪽에는 pH 지시계와 지질 유화액이 혼합되어 있어 두 구획을 나누고 있는 막의 파괴에 의해 활성화가 된다. 고분자형 TTI인 Lifelines Freshness Monitor와 Fresh-Check TTIs (Lifelines Technology Inc., Morris Plains, NJ, USA)와 대표적인 확산형 TTI인 3M monitor Mark (3M Company, St. Paul, MN, USA) 제조된 순간 활성이 시작되기 때문에 저온, 약 -24°C 이하 에서 보관되어야 한다.

TTI 부착 시점에 따른 예측값과 실험값 비교

각 유통 단계에 따른 TTI 색의 예측 값 및 실험값은 다음과 같다.



(a)

Fig. 4.2.2 Results of prediction and experiment for TTI color reaction by attached position. (a) catch of Alaska pollack (b) catch of Mackerel (c) fish grocery in Busan, (d) Market. — : predicted, × : experiment, ... : temperature(Continued)

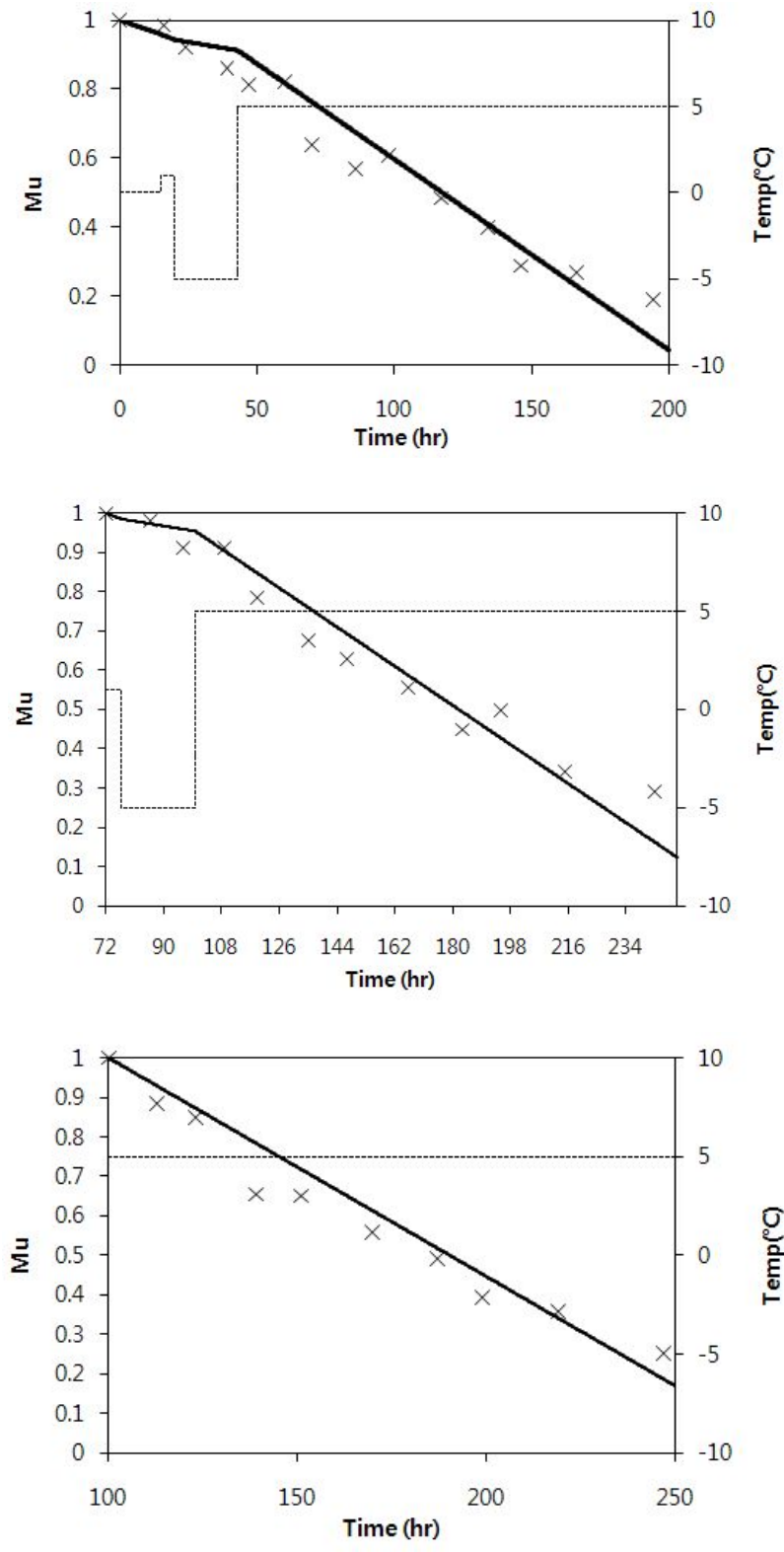


Fig. 4.2.2 Results of prediction and experiment for TTI color reaction by attached position. (a) catch of Alaska pollack (b) catch of Mackerel (c) fish grocery in Busan, (d) Market. — : predicted, × : experiment, ... : temperature(Continued)

명태 어획 시 부착된 TTI의 색 변화					
①	②	③	④	⑤	⑥
⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫
⑬	⑭	⑮			

고등어 어획 시 부착된 TTI의 색 변화					
①	②	③	④	⑤	⑥
⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫
⑬	⑭				

부산 어시장 에서 부착된 TTI의 색 변화					
①	②	③	④	⑤	⑥
⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫

마트에서 부착된 TTI의 색 변화					
①	②	③	④	⑤	⑥
⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	

Fig. 4.2.3 Figure of color changes by TTI of attached place.

(a)는 명태를 어획할 때 부착된 TTI의 색 변화를, (b)는 고등어를 어획 하였을 때, (c)는 고등어 및 명태가 부산에 도착 하였을 때, (d) 는 고등어 및 명태가 마트에 도착 하였을 때의 색 변화를 나타낸다. 색 값은 (a)의 경우는 171.4시간~171.3시간에서 Mu 값이 0.35에 도달하였으며, (b)는 142.8~144.5 시간이 지났을 때, (c)는 207.3~208.9시간, (d)는 215.7~217.4시간이 지났을 때 0.35에 도달하였다. 먼저 TTI를 활성화 시킨 순서대로 그 색 값이 감소하였다. 실제 측정한 시점(실험값)에서의 TTI의 색 변화 는 다음과 같다. 3절 1에서 제시된 등급표와 같이 세가지의 밝기 정도로 나타났다. 명태 어획시 TTI를 붙인 경우 12-13번 (171시간~188시간) 사이에서 reference ring 과 core ring이 비슷하게 변하였으며, 고등어 어획시는 11-12번 (134시간-146시간), 부산 어시장에서는 10-11번 (195시간-215시간), 마트 에서는 8-9번 (199시간-219시간)에서 두 ring의 색이 비슷해 졌다. 이때의 실제값 및 예측값 과,이 두 값의 일치함을 SSPS 통계프로그램을 사용하여 비교분석 한 결과는 다음과 같다.

Table 4.2.2 Results of prediction and experiment for Mu value of TTI at respective distribution stage.

	명태 어획 (171hr-188hr)	고등어 어획 (134hr-146hr)	부산 어시장 (195hr-215hr)	마트 (199hr-219hr)
실제 값	0.44-0.31	0.39-0.28	0.49-0.34	0.39-0.35
측정 값	0.36-0.27	0.40-0.34	0.43-0.32	0.45-0.34
R ²	0.992	0.995	0.998	1.000
잔차의 평균제곱 (MSE)	31.427	20.857	7.071	0.000

R²는 예측값이 전체 측정값에 얼마나 잘 부합하는지를 보여주는 값으로 1에 가까울수록 정확하다. MSE (mean square error)는 RRS (residual sum of squares를 degree of freedom으로 나눈 값으로 이 값이 낮을수록 data를 기술하기 위한 모델의 타당성이 더 좋다 (Sutherland and bayliss, 1994).

품질비교 및 TTI 부착 시점 결정

고등어 및 명태의 품질은 절에서 사용한 실험값을 사용하였다. 5℃에서 약 117시간이 지났을 때 log 5.2 에 도달하였다. 고등어의 VBN값은 5℃에서 약 96시간이 지났을때 18mg%에 도달하였는데, 이 부패시점까지 소요된 시간들을 유통 경로에 적용 하였다 (소비자는 냉장생선을 마트에서 산다고 가정). 명태는 어획후 약 217시간이 지났을 때 고등어는 어획후 139시간이 지

났을때 부패가 시작되었음을 예측할 수 있었으며, 이는 위의 table과 비교하여 TTI의 최적 부착 시점을 알 수있었다. 그 결과 명태는 마트에서, 고등어는 어획시 TTI를 부착 하였을때, 정확한 품질 예측이 가능하다는 것을 알 수있었다. 단 정확한 품질 예측이 가능하려면 TTI는 Fresh-check의 Category B type 제품을 사용한다는 가정이 있어야 한다.

참고문헌

1. Park HJ, Shim SD, Min SG, Lee SJ. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.

나. 냉장생선의 열적물성치에 따른 시간-온도 오차분석

요약

냉장생선에 부착된 TTI는 외부의 시간-온도 이력에 따라 반응을 일으켜 냉장생선의 품질을 가시적으로 보여준다. 그런데 실제 식품은 고유의 열적 물성치에 의해 열전달의 정도가 달라져 외부의 시간-온도이력을 그대로 반영하지 않는다. 더구나 다양한 조리형태, 예를 들어 굽거나, 염장을 하거나, 말리거나 등을 사용하였을 때는, 식품 자체의 구성성분의 비율이 달라져 같은 식품이라 하더라도 열적 성질이 달라 지게 된다. 결국 TTI가 경험한 외부의 시간-온도 이력은 실제 식품이 경험한 시간-온도 이력과 차이를 보일 수 있다. 따라서 본 연구에서는 외부 온도변화에 따른 고등어와 명태의 내부 온도의 변화를 수학적인 simulation을 통해 예측하였다. 더불어 각 냉장생선에 대해 존재하는 다양한 조리조건에 의해 바뀌는 구성성분의 비율을 적용하여, 이때의 고등어와 명태의 내부 온도 변화를 예측 및 비교하였다. 그 결과 여러 형태의 생

선 중 fresh형태와 dried형태의 생선이 차이가 났으며, 이는 수분에 함량에 의한 것으로 사료되었다. 더불어 TTI가 경험한 온도와 고등어 및 명태가 경험한 온도는 최대 6시간까지 지연될 수 있음을 알 수 있었다. 이로 인해 TTI의 품질 예측에 오차가 생길 수 있으며 이는 온도가 높을수록 더 가속화 되었다. 따라서 안정적인 cold chain system이 운영되어야 함을 알 수 있었다.

재료 및 방법

외부 온도의 변화에 따른 냉장생선의 온도를 예측하기 위해서 Finite Element Method (FEM)을 적용하여 수학적으로 simulation 하였다. 대상 계는 Fig. 와 같이 modelling 하였다. 고등어 및 명태의 크기는 전체 길이는 33cm, 높이는 6cm로 정하였으며, 경계조건으로는 모든 면에서 공기에 노출된 것으로 가정 하였다. TTI는 그 크기가 매우 작아 외부의 온도변화에 대하여 빠르게 반응할 것으로 가정하여 진행하였다. 비정상상태의 열 전달에 대하여 냉장생선과 주위온도의 열적 물성치와 초기온도를 FEM에 적용하여 시간에 따른 냉장생선의 내부온도, 가장 열전달이 더디게 되리라 예측되는 가운데 지점(길이 16.5cm, 높이 3cm)의 온도변화를 산출 하였다.

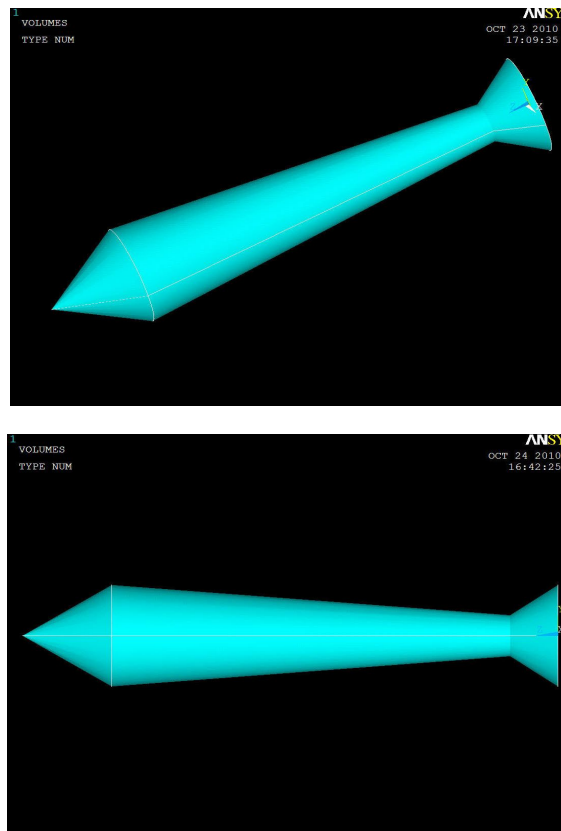


Fig. 4.2.4 Fish using ANSYS program

고등어 및 명태의 열적 물성치 결정

다양한 조리방법에 따른 고등어와 명태의 구성성분은 ‘수산식품제조실무’를 참고한 Table 4.2.3와 같으며, 이 구성성분에 따라서 온도의존성을 포함하는 함수식 (Table 4.2.4)을 사용하여 열적물성치인 비열, 밀도, 열전도도를 산출하였다 (Table 4.2.5). 단 열 전도도는 혼합물의 배열 방식인 수평 형(Parallel model) 과 수직 형(Series model) 이 알려진 바 있는데, 각 성분이 균질하게 분포 되어 있으므로 수직 형을 적용하였다.

수치해석

FEM은 상용 패키지인 ANSYS (10.0, ANSYS Inc, US)를 사용하였다. 먼저 Fig.4.2.4 에서처럼 모델을 만들고 열적 물성치를 입력한 후, 경계조건을 부가 하였을 때 그 결과를 산출하여 분석 하였다 (Table 4.2.5).

고등어 및 명태의 초기 온도 조건은 동일하게 0℃, 외부 공기는 자연대류로 간주하였으며 이 때 대류 열전달 계수는 17W/m²K을 사용하였다. 열전달 방식은 공기와 고체는 대류, 고체 내부에서는 전도를 적용 하였다. 냉장생선은 3절 에서 사용된 실제 명태 및 고등어의 크기를 고려하여 길이 30cm, 반지름 3cm의 타원형의 3차원 모델을 사용 하였다. TTI는 실제 그 크기가 매우 작아 (Fresh check TTI, Lifelines technologies, NJ, USA,) 외부의 온도 조건을 그대로 경험한다고 가정 하였다. Simulation에 사용한 dynamic 온도 조건은 총 24시간으로 6시간씩 0℃, 30℃를 반복하였다 (총 반복회수 2회). 이와 같은 조건은 실제 냉장생선의 유통조건에서 일어날 수 있는 온도 범위 내 가장 낮은 온도와 가장 높은 온도를 설정함으로써 이러한 가장 급격한 변화 조건에서 발생할 수 있는 차이를 분석 하고자 하였다.

Table 4.2.3 Compositions of Mackerel and Pollack

	Water ¹⁾	Fat	Protein	Ash
Mackerel (Fresh)	68.1g	10.4g	20.2g	1.3g
(Dried)	15.5g	7.4g	72.4g	3.7g
(Roasted)	61.6g	13g	24.2g	1.6g
(Salted)	54.2g	6.2g	26.9g	12.6g
Pollack (Fresh)	80.3g	0.7g	17.5g	1.5g
(Dried)	31.1g	3.1g	61.7g	4.1g
(Roasted)	74.1g	1.1g	23.5g	1.5g
(Frozen)	79g	4.4g	14.6g	1.9g

Table 4.2.4 Thermal properties of components of Fishes as functions of temperature.

Density		
$\rho = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{\rho_i}}$	Carbohydrate	$\rho = 1.5991 \cdot 10^3 - 0.31046 \cdot T$
	Ash	$\rho = 2.4238 \cdot 10^3 - 0.28063 \cdot T$
	Fat	$\rho = 9.2559 \cdot 10^3 - 0.41757 \cdot T$
	Protein	$\rho = 1.3299 \cdot 10^3 - 0.51840 \cdot T$
	Water	$\rho = 997.18 + 3.1439 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.7574 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$
Specific heat		
$C_p = \sum C_{pi} w_i$	Carbohydrate	$C_p = 1.5488 + 1.9625 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5.9399 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Ash	$C_p = 1.0926 + 1.8896 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.6817 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Fat	$C_p = 1.9842 + 1.4733 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.8008 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Protein	$C_p = 2.0082 + 1.2089 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.3129 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Water	$C_p = 4.1762 - 9.0864 \cdot 10^{-5} \cdot T - 5.4731 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
Thermal conductivity		
$k = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{\phi_i}{k_i}}$	Carbohydrate	$k = 0.20141 + 1.3874 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.3312 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Ash	$k = 0.32962 + 1.4011 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.9069 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Fat	$k = 0.18071 + 2.7604 \cdot 10^{-4} \cdot T - 4.3312 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
	Protein	$k = 0.17881 + 1.1958 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.7178 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Water	$k = 0.57109 + 1.7625 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.7036 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
Volume fraction		
$\phi_i = \frac{\frac{w_i}{\rho_i}}{\sum \frac{w_i}{\rho_i}}$		

Table 4.2.5 Thermal properties Mackerel and Pollack

	Density (kg/m ³)	Specific heat (KJ/kg°C)	Thermal conductivity (W/m°C)
Mackerel (Fresh)	1048.2	3.474	0.368
(Dried)	1253.7	2.299	0.220
(Roasted)	1054.4	3.339	0.339
(Salted)	1154.4	3.071	0.345
Pollack (Fresh)	1050.9	3.738	0.448
(Dried)	1207.2	2.653	0.258
(Roasted)	1064.9	3.609	0.412
(Frozen)	1043.3	3.703	0.433

Table 4.2.6 Steps of ANSYS program for simulation.

Analysis phases		Given conditions
Building model	Element type	SOLID70 representing a brick type was chosen for fish.
	Material properties	The thermal properties such as density, specific heat, and thermal conductivity* for fishes were used.
	Modeling	Finite slab model was adopted for fish.
	Meshing	Free meshing was used for volumes.
Solution	Analysis type	It was confined to transient heat transfer. **
	Define loads	The boundary conditions such as initial temperatures of fish 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.

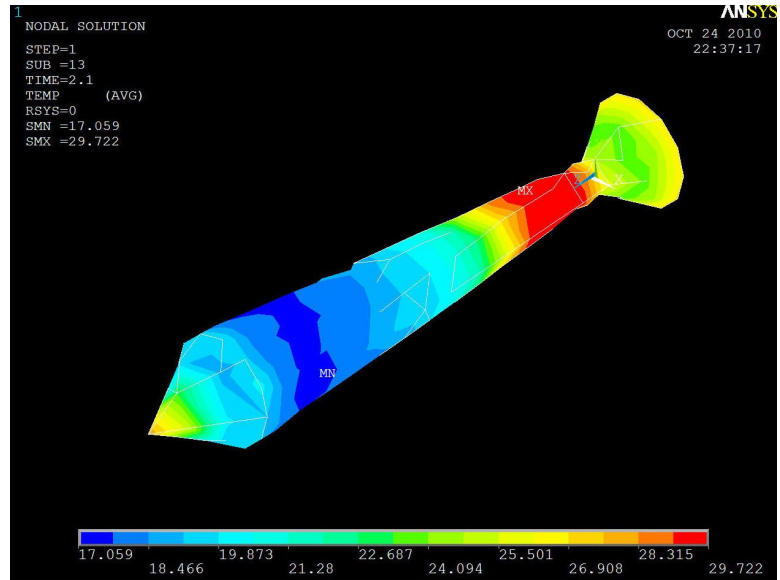
** This means unsteady heat transfer mode.

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

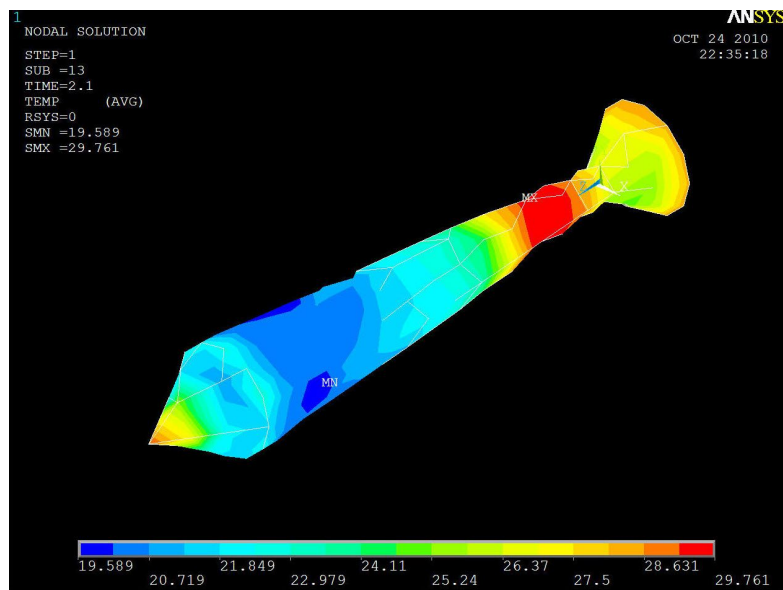
결과 및 고찰

다양한 조리형태에 대한 고등어 및 명태에 대하여 FEM으로부터 연산한 온도 분포의 한 예는 Fig. 4.2.5 와 같다. 총 8가지 결과 중, 가장 차이가 많이 나는 두 가지를 각각 제시 하였다. 고등어와 명태 두 경우 다 Fresh 와 Dried 된 생선이 가장 큰 차이를 나타내었는데, (a)의 경우 Fresh 고등어로 30℃ 에 2시간 저장 하였을 때 최소 17.059℃에서 최대 29.722℃의 온도분포를 나타내었고, Dried된 고등어 (b)는 19.589℃에서 29.761℃ 의 분포를 보여주었다. Fresh 명태를 나타내는 (c)는 최소 16.193℃에서 최대 29.612℃를, Dried 명태인 (d)는 18.585℃에서 29.847℃의 온도 분포를 보여주었다. Dried 된 생선은 table에서 보듯이 수분의 양이 fresh 생선에 비해 약 50g 정도가 적음을 알 수 있다. 이로 인해 dried 생선 자체의 비열이 낮아져 위와 같이 fresh 생선 보다 동일한 시간에서 더 높은 온도 분포를 보이게 되는 것이다. Roasted, salted, frozen 의 조리과정을 거친 생선들 또한 본래의 fresh 생선과는 구성성분의 차이가 존

재 하지만 수분의 양이 큰 차이를 보이지 않기 때문에 온도분포는 비슷하다. 더 정량화된 분석 결과는 다음과 같다.

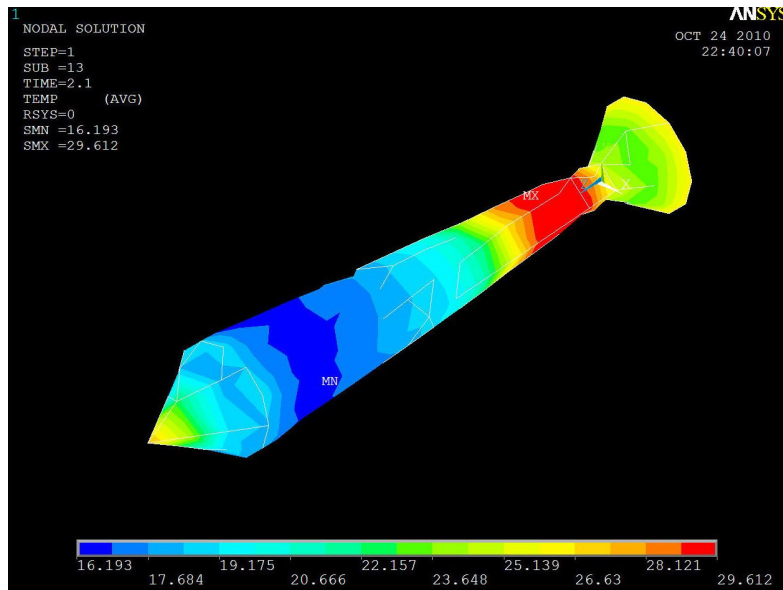


(a)

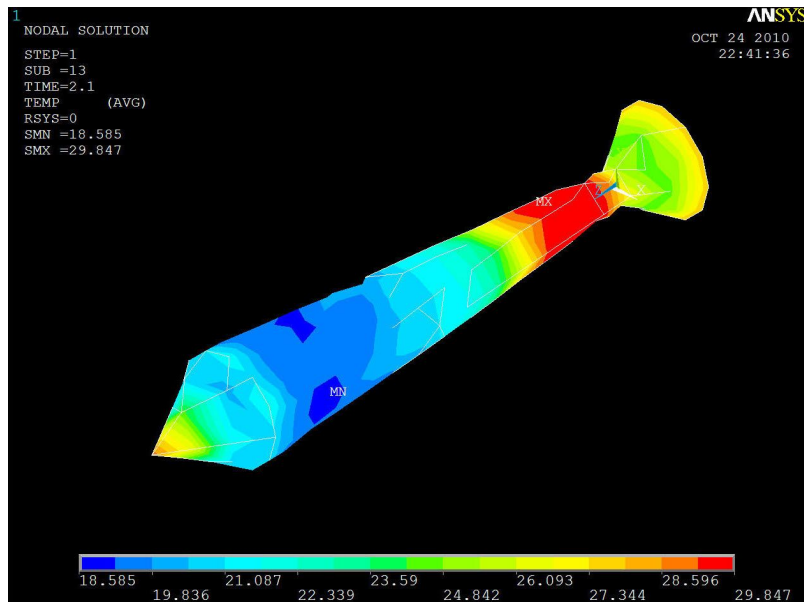


(b)

Fig. 4.2.5 Simulation temperature profile of mackerel and pollack. (a) fresh mackerel, (b) dried mackerel, (c) fresh pollack, (d) dried pollack (continued).



(c)



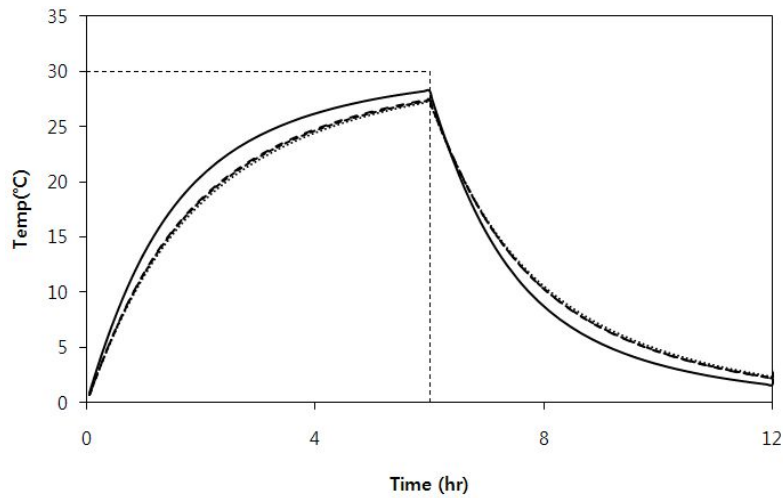
(d)

Fig. 4.2.5 Simulation temperature profile of mackerel and pollack. (a) fresh mackerel, (b) dried mackerel, (c) fresh pollack, (d) dried pollack (continued).

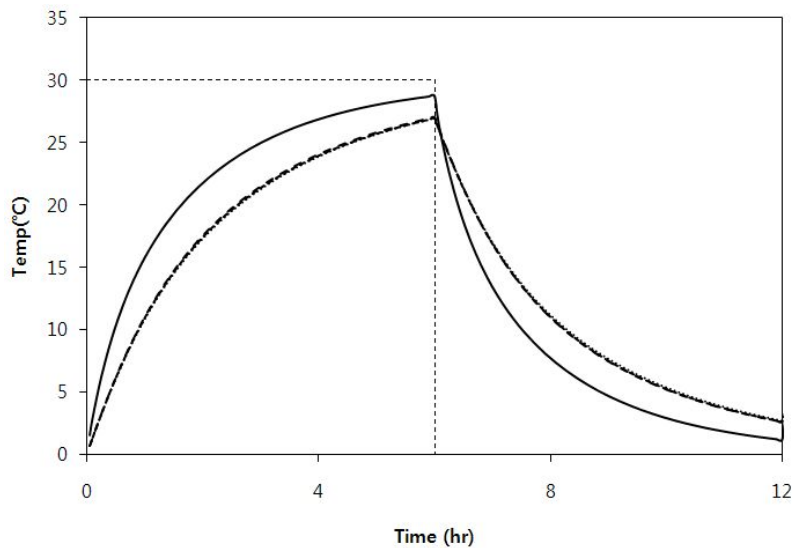
다양한 조리형태에 따른 고등어와 명태의 내부 온도분포

Fig. 4.2.5 의 온도 분포를 그래프로 나타낸 결과는 Fig. 4.2.6 과 같다. 그래프 에서는 전체의 온도 변화가 아닌 생선의 가운데 지점, 가장 열 전달이 더디게 되는 곳을 설정하였다. 주위 온도 변화는 24시간 동안 6시간씩 0℃와 30℃를 반복 하였는데, 12시간마다 결과가 반복되기 때

문에 그래프 상 12시간 까지만 나타 내었다. (a)와 (b)두 가지 경우 다 dried 처리된 생선의 온도 변화가 가장 빨랐으며, 큰 차이는 없었지만 fresh 생선의 온도 변화가 가장 더디었다. 이는 30℃로 온도를 상승 시켰을 때와 0℃로 온도를 하강 하였을 때 두 경우 다 적용되었다.



(a)



(b)

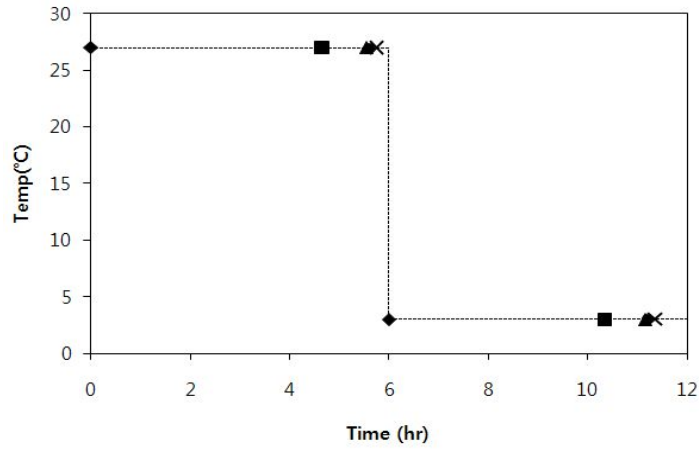
Fig. 4.2.6 Temperature of inner part of mackerel and pollack during dynamic simulation. (a) mackerel,

..... FRESH — DRIED - - - ROASTED - · - · - · SALTED, (b) pollack, FRESH — DRIED - - - ROASTED - · - · - · FROZEN.

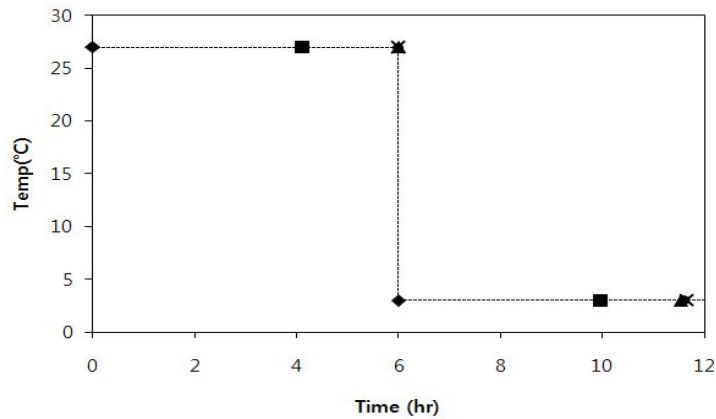
응답시간 결정

각 생선 별 온도의 도달 정도를 비교하기 위해 response time (응답시간)을 설정 해 주었다. 응답시간 이란 외부의 온도와 물질의 실제 온도의 편차를 의미 한다. 응답 시간은 보통 외부 조건의 70%정도 로 설정하는데 (Sergey et al 2004; Wilson et al 2005) 0℃에서 30℃를 기준으

로 27°C (초기 0시간부터 6시간 까지를 의미), 30°C에서 0°C를 기준으로 3°C (6시간부터 12시간 까지를 의미)설정 하였으며 이때까지 도달한 시간을 Fig 4.2.7 에 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 4.2.7 Response time of mackerel and pollack on various condition. (a) mackerel, ♦TTI ■DRIED ▲ROASTED ●SALTED ×FRESH, (b)pollack, ♦TTI ■DRIED ▲ROASTED ●FROZEN ×FRESH

(a)는 고등어의 응답시간을 (b)는 명태의 응답시간을 의미한다. TTI는 크기에 의해 열적인 특성을 무시하여 외부의 시간-온도 이력에 따라 열 저항 없이 그대로 반영한다고 가정하였다. 따라서 고등어 및 명태의 경우 TTI가 27°C와 0°C에 도달하는 시간은 노출된 지점의 시간인 0시간과 6시간으로 정하였다. 고등어의 경우 27°C에 도달하는 순서는 dried, roasted, salted, fresh의 형태 순이었고 각각의 시간은 4.65시간, 5.55시간, 5.6시간, 5.75시간 이었다. 명태는 dried 형태가 4.1시간 만에 27°C가 되었지만, roasted, frozen, fresh 형태의 명태는 6시간이 지나도 27°C에 도달하지 못하였으며 이때의 온도는 26.89°C, 26.99°C, 26.98°C이었다. 외부 온도 조건을 0°C로 낮추었을 때 3°C에 도달한 시간은 (6시간부터 시작), 고등어의 경우 위와 마찬가지로 dried, roasted, salted, fresh 에 따라 순서대로 도달하였으며, 10.35시간, 11.15시간, 11.2시간, 11.35시

간이 걸렸다. 명태의 경우 또한 dried, roasted, frozen, fresh 순서대로 9.95시간, 11.55시간, 11.6시간, 11.65시간이 걸려 로 3℃에 도달하였다. 27℃에 도달할 때와 그 시간의 차이가 존재하는 이유는 6시간이 지난 후에 모든 형태의 생선이 30℃에서 시작하지 않았기 때문이다. 즉 결과적으로는 interval이 많아 질수록 응답시간 및 온도의 차이 또한 커지게 되며, 이는 interval 간격이 짧아 질수록, 외부 온도의 차가 커질수록 심해지게 됨을 알 수있다.

이처럼 TTI와 고등어 및 명태의 내부의 온도변화가 최소 4시간에서 최대 6시간의 큰 차이를 보이게 되는데 이는 생선이 TTI보다 더 늦게 온도를 경험한다는 뜻이며 이는 품질을 예측하는데 오류가 생길 수 있다. 어느 정도의 오류가 생길 수 있는지 위에서 언급한 polymer TTI를 앞 절에서 연구한 kinetic parameter를 가지고 예측한 값을 비교해보았다. 30℃ 및 0℃의 조건에서 6시간을 두었을 때, 30℃에서의 색 값은 0℃에서는 1(초기값)에서 0.98정도 까지만 감소한 데에 비해, 0.23까지 감소하여 감소비율이 약 38배 차이가 났다. 물론 내부의 한 지점에 의해 품질이 판단되는 것은 아니지만, 냉장생선이 다량으로 적재되어 있을때는 위에서 고려한 한 지점의 온도가 생선 전체의 온도로 대변될 수 있기 때문에 간과해서는 안된다. 결과적으로 TTI의 올바른 사용을 위해서는 외부 온도 조건을 저온으로 유지하는 cold-chain system의 관리가 필요하다.

참고문헌

1. Abdalla, H., & Paul, S. R. (1985). Simulation of thawing of foods using finite element method. *Journal of Food Process Engineering*, 7, 273-286.
2. 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
3. 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
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
 8. Pandit, R.B., & Prasad, S. (2003). Finite element analysis of microwave heating of potato: transient temperature profile. *Journal of food engineering*, 60, 193-202
 9. Puri, V.M., & Anantheswaran, R.C. (1993). Finite element method in food processing : A review. *Journal of Food Engineering*, 19, 247-274
 10. 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
 11. 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.
 12. 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
 13. 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

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 (주관)	○ 생선의 품질지표 분석	100	<ul style="list-style-type: none"> ▷생선 품질변수를 설정하였음. ▷시간에 따른 품질변수인 VBN, 미생물, 지방산화 등을 측정함
		○ Steady 시간-온도 상태에서 생선 품질변화의 kinetics 모델링	100	<ul style="list-style-type: none"> ▷각 데이터를 이용하여 함수 매개 변수를 산출하였음. ▷회귀분석하여 Arrhenius 식에서의 매개변수를 산출하였음.
		○ Dynamic 시간-온도 상태에서 생선 품질 변화의 kinetics 모델링 및 수치해석	100	<ul style="list-style-type: none"> ▷연속적인 온도 설정 후 품질변수를 측정함. ▷수치해석법을 선정함. ▷Visual basic 프로그램으로 시간에 따른 품질변수를 계산하였음. ▷함수식의 유효성을 검증함. ▷냉장 생선 유통경로의 시간에 따른 품질 실험값과 예측값을 비교 분석함.
	냉장 생선 (고등 어와 명태) 유통경로 의 현장 분석 및 모델링 (협동)	○ 냉장생선의 유통경로 및 조건 survey	100	<ul style="list-style-type: none"> ▷수산물 영업별 관리실태 조사함. (수산물포장처리업, 수산물보관업, 수산물운반업 및 수산물 판매업 등) ▷ 냉장생선 생산단계별 TTI 적용가능성을 검토하였음.
		○ 기존 유통 관리방안의 정립	100	<ul style="list-style-type: none"> ▷TTI 적용 시스템을 위한 환경 구축의 일환으로 제반 위생관리 시스템을 구축함 ▷즉, SSOP 및 HACCP 절차서의 관리요령과의 상호 보완 및 개선사항을 검토함.
		○ 냉장 생선 유통경로의 시간에 따른 온도 경로의 유형 분석 및 품질 변화 분석	100	<ul style="list-style-type: none"> ▷유통경로의 분석 및 모형화 하였음. (현장의 생선 유통과정을 일반적인 유형으로 모형화하여 TTI를 적용할 때 필요한 환경을 정립함) ▷시간-온도 경로의 분석 및 모형화 하였음. (유통경로의 모델에 따른 시간-온도를 측정하여 역시 모형화하고 TTI를 적용할 때 필요한 환경을 정립함) ▷유통경로에 여러시점에서 생선의 품질을 측정하여 즉, VBN, 미생물, 지방산화 등을 측정하여 TTI를 적용할 때 필요한 환경을 정립 함.

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
2차 연도 (2009)	시간-온도 이력에 대한 TTI 반응의 모델링 및 품질변수 와 상관성 모델링 (주관)	○ 시판 TTI의 성능 분석	100	▷시판 TTI의 발색반응의 정확성 및 신뢰성 측정 ▷냉장생선에 가장 적합한 TTI 조건 선정
		○ Steady 시간-온도 모델링	100	▷TTI의 항온 저장시 색변화 측정 ▷Kinetic 함수에서의 매개 변수 산출 ▷Arrhenius 식에서의 매개 변수 산출
		○ Dynamic 시간-온도 모델링	100	▷여러 온도를 연속적으로 설정 후 TTI 색변화 측정 ▷TTI 수치해석법 선정 ▷Visual basic 프로그램으로 시간에 따른 품질변수 계산 ▷Kinetic 함수식의 유효성 검증
		○ 품질변수와 상관성 모델링	100	▷품질변수의 연산 ▷최종 예측 모델의 수정 및 보완
	고등어와 명태에 대한 TTI의 현장 적용 시범 운영 (협동)	○ TTI 색변화와 품질의 상관성 의 정확성 및 신뢰성 평가	100	▷냉장생선 생산 단계별 data logger에 의한 시간 온 도 이력 측정 분석 ▷생산 단계별 TTI의 색 변화 측정 실험 ▷생산 단계별 생선의 품질측정 실험 ▷시간-온도 이력에 따른 TTI 색 변화의 실험값과 예측값의 비교 분석 ▷최종 예측 모델의 수정 및 보완
		○ TTI 시스템의 시범 운영	100	▷냉장생선 생산 현장조건을 고려한 실험실 simulation 실시 ▷TTI 색반응의 예측값과 실험값의 비교 분석 ▷냉장 생선 품질변화의 예측값과 실험값의 비교 분 석 ▷현장조건변화에 따른 문제점 파악 및 개선방안 모 색
		○ TTI 시스템의 문제점 보완	100	▷국외 선진사례의 조사 분석 ▷국내 현행 제도 및 규정의 보완 안의 제시 ▷적용시 경제성 분석 (다음 2 절에 표기하였음)

제 2 절 관련분야에의 기여도

1. 기술적 측면

- 가. 현재 국내의 수요가 높은 고등어와 명태를 안전하게 유통시킬 수 있는 매우 현실적이며 실
용적인 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 가능하다. TTI, kinetic 모델링 및 저온유통관리시스템을 package화하여 보급

2. 경제적 · 산업적 측면

가. TTI 센서의 경제성 분석

수산물의 신선도 관리를 위해 개발된 TTI 센서의 특징인 비용절감(cost-effective), 편리한 운용성(user friendly way) 및 단순성으로 인한 생선의 위생적인 안전 유통관리의 정착으로 식중독의 사전 예방 및 폐기물 감소 등 경제 사회적 비용을 절감할 수 있다. 따라서 유통과정을 거치는 수산업 상품들이 소비자에게 전달되기 까지 상당한 비용을 절감할 것으로 기대된다. 또한 더 나아가 현재 수입에 의존하고 있는 TTI를 본 연구를 통해 축적된 기술을 바탕으로 내수용으로 개발할 수 있음에 따라 생산 활동이 시작되면서 발생하는 운송비 및 설치비와 직원들의 교육 비용이 절감할 것으로 예상된다. 따라서 TTI와 식품의 결합으로 인해 나타나는 품질의 향상과 효용성의 향상은 소비자로 하여금 판매자와의 교환의 상호이득 측면에서 상당한 효과를 불러일으킬 것이다.

나. 기타 기여도

- (1) 일단 시범적으로 고등어와 명태에 적용하지만 본 기술을 타 농수축산물의 유통에 확대 적용할 수 있는 기회
- (2) 상기 안전관리시스템의 수출
- (3) 안전성이 강조되고 차별화된 고급식품의 보급 및 수출 확대에 기여
- (4) 생산에서 소비에 이르기까지 안심하고 믿을 수 있는 상거래 질서 확립에 일조
- (5) 생산자, 유통업자, 소비자 등 개개인의 식품안전의식 고취
- (6) 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 3편(3 편 투고 예정 중)

- (1) The error analysis of Time-temperature integrators under temperature abuse
- (2) A Monte-Carlo simulation for prediction of pollack quality and correlation modeling with Time-temperature integrators.
- (3) Internal temperature distribution in fish by ambient temperature abuse during storage/distribution

나. SCIE 2편 (2편 투고)

- (1) Kinetic modeling for prediction of mackerel quality during storage
- (2) Dynamic modeling for prediction of *Pseudomonas* concentration in mackerel along distribution path and sensitivity analysis.

다. 비 SCI (2편 게재)

- (1) 명태 유통 중 *Pseudomonas spp.* 농도의 예측 모델링과 민감도 분석. Kor J Fish Aquat Sci 43(3), pp. 205-210 게재.
- (2) 명태의 보관시간에 따른 품질 예측 모델링. Kor J Fish Aquat Sci 43(3), pp. 195-204 게재.

2. 학술발표

가. 저장 유통 조건에 따른 고등어 선도 변화의 통계적 해석. Green and Personalized Foods 2010년 정기학술발표 대회 구두발표, 2010년 10월 27~29일

나. 명태(Alaska pollack) 냉장저장 중 휘발성 향기성분 변화에 의한 신선도 평가. 한국식품과학회 제 77차 학술대회 및 정기총회 포스터 발표, 2010년 6월16~18일

다. 명태 유통 중 *Pseudomonas*의 예측 모델링과 민감도 분석. 한국수산과학총연합회 2009년 공

동 학술대회 포스터 발표, 2009년 11월12일

라. 명태(Theragra chalcogramma)의 보관시간에 따른 품질 예측 모델링. 한국수산과학총연합회 2009년 공동 학술대회 포스터 발표, 2009년 11월12일

마. Identification and Dynamic Analysis of Headspace Volatile Compounds During the Refrigerated Storage of Mackerel. The 11th Joint International Symposium between Pukyong National University and Nagasaki University 포스터 발표, 2010년 10월 6일

바. 고등어, 명태류의 이취검지시간의 온도의존성 모델 개발. 2009 한국산업식품공학회 춘계 학술대회 및 심포지움 포스터 발표, 2009년 5월15일

사. Headspace 방법을 이용한 고등어 냉장저장 중의 휘발성성분 변화. 2009 한국식품영양과학회 추계 국제 심포지움 정기학술대회 포스터발표, 2009년 11월 4~6일

제 2 절 연구개발 결과의 활용계획

1. 활용 계획

가. 현재 냉장생선 중 고등어 및 명태의 유통 시스템에 시범 적용한 바 있으나, 다양한 수산물에 대한 연구가 계속 추진 되어야 함.

나. "TTI를 이용한 식품의 유통 기한 정보 제고 시스템 및 이를 이용한 식품의 유통 기한 정보 제공 방법"에 대해 국내 특허 출원을 하였으며, 또한 국제 특허 출원을 진행중임.

다. 상기 기술은 현재 상용 TTI를 보다 효과적으로 사용하는데 활용 할 수 있으며, 세계 TTI의 시장에도 보급의 추진을 계획하고 있음.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

(참고문헌 참조)

제 7 장 참고문헌

(각 절의 세부 연구 마지막 단락 참고문헌 참조)

제 8 장 부 록

Appendix 1

- 비 SCI 2건

Appendix 2

- 학술발표 7건

Appendix 1

- 비 SCI 2건

명태의 보관시간에 따른 품질 예측 모델링

심수동·김대욱¹·안수림·이다선¹·김선봉¹
 홍광원·이양봉¹·이승주*
 동국대학교 식품공학과, ¹부경대학교 식품공학과

Using Modeling to Predict Alaska Pollack Quality during Storage

Soo Dong Shim, Dae Uk Kim¹, Soo Rim An,
 Da Sun Lee¹, Seon Bong Kim¹, Kwang Won Hong,
 Yang Bong Lee¹ and Seung Ju Lee*

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

¹Department of Food Science and Technology, Pukyong National University,
 Busan 608-737, Korea

Several quality parameters affecting Alaska pollack, *Theragra chalcogramma*, were measured and modeled kinetically under storage at different temperatures: the K-value, trimethylamine (TMA), volatile basic nitrogen (VBN), Torry meter, pH, acid value (AV), total viable cell count (TVC), and colony forming units (CFU) of *Pseudomonas* spp. The off-flavor development time (ODT) was also measured using the R-index sensory test and modeled kinetically. Among the quality parameters, the CFU of *Pseudomonas* spp. was an indicator of the ODT according to a similarity in the Arrhenius temperature dependence, which was derived as a criterion mathematically. The temperature dependence was represented by the Arrhenius's activation energy (E_a). On comparing the E_a of the quality factors and the ODT, the similarity in the temperature dependence was found to be high in the order *Pseudomonas* spp., pH, VBN, TVC, K-value, TMA, AV, and Torry meter. Therefore, *Pseudomonas* spp. was identified as the primary indicator of ODT.

Key words: Indicator of off-flavor development time, Alaska pollack, Fish quality, Temperature dependence, Kinetic modeling

서 론

명태, Alaska pollack (*Theragra chalcogramma*)는 한국의 동해안으로부터 북미캘리포니아 남부에 걸쳐 북태평양 및 동해, 오호츠크해, 베링해의 대륙붕과 그 주변해역에 넓게 분포하는 한류성 어종이다 (Tsuji, 1978). Alaska pollack은 미국 내에서 1990-1997 수산식품 소비량 3위에 해당할 만큼 소비량이 많은 어종 (Lehrer et al., 2003)으로서 이에 따른 surimi의 원료로 많이 사용된다. 국내에서는 연근해안에서 선어 형태로 어획하여 다양한 형태로 가공을 하므로 가공공정 및 유통저장 중 품질유지와 위생관리에 대한 연구가 필수적이다.

명태의 품질 평가는 생물학적, 이화학적 측정 방법 등의 다양한 평가 방법들이 있지만 실제 소비지에서 소비자의 구매를 결정짓는 요인은 주관적인 관능적 평가에 의한 것이 대부분이다. 따라서 관능적 성질을 대변할 수 있는 객관적인 품질 인자를 고려해야 할 필요가 있다.

생선의 이취발생 화합물들은 주로 미생물에 의한 자연적 부패와 연관이 있다 (Shewan, 1962). 호기적인 조건과 냉동은 도에서 저장된 생선은 *Pseudomonas* spp.와 *Shewanella*

*putrefaciens*의 미생물이 주로 발생된다 (Gram and Huss, 1996). 그러나 이취발생은 미생물에 의해 발생되는 것뿐만 아니라 생선의 종과 그 서식지에 의존한다. 명태와 같은 온난기후 생선들의 부패취는 암모니아취 (ammoniacal), 생선취 (fishy), 썩은취 (rotten), 황화수소취 (hydrogen sulfide)와 같은 네 가지로 분류된다 (Gram and Huss, 1996). 또한 이취는 향기성분이 주를 이루므로 SPME-GC-MS를 이용한 연구 (Iglesias et al., 2009)와 같은 기기분석 혹은 일반적인 기호도 관능평가 (Morita et al., 2003)로 이루어진 것이 대부분이지만, 특수관능기법인 R-index를 적용하여 이취의 미세한 변화를 평가한 바 있다 (Argaiz et al., 2007; Park and Lee, 2008).

명태의 기존 연구사례들은 명태 수리미의 품질연구나 수리미로부터 생성된 식용필름의 속성에 대한 연구가 대다수이다 (Velazquez et al., 2008; Jin et al., 2007; Weng et al., 2007; Shiku et al., 2004). 한편 전통적 명태식혜의 저온 발효 중 생물학적 활성에 대한 연구 (Cha et al., 2004), 명태의 frame protein 가수분해물로부터 나온 새로운 angiotensin-I converting enzyme 저해 펩타이드 연구 (Je et al., 2004) 등이 있다. 하지만 기기분석이든 관능평가든지 간에 명태의 품질인자에 관한 연구는 시도된 바가 없다. 그러나 기체조절저장과 진공포장조

*Corresponding author: Lseungju@dongguk.edu

명태 유통 중 *Pseudomonas* spp. 농도의 예측 모델링과 민감도 분석

심수동·성재용¹·이중용·이다선¹·김선봉¹·홍광원·이양봉¹·이승주*

동국대학교 식품공학과, ¹부경대학교 식품공학과

Dynamic Modeling and Sensitivity Analysis for Predicting the *Pseudomonas* spp. Concentration in Alaska Pollack along the Distribution Path

Soo Dong Shim, Jae Ung Sung¹, Jung Young Lee,
Da Sun Lee¹, Seon Bong Kim¹, Kwang Won Hong,
Yang Bong Lee¹ and Seung Ju Lee*

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

¹Department of Food Science and Technology, Pukyong National University,
Busan 608-737, Korea

Dynamic modeling was used to predict the *Pseudomonas* spp. concentration in Alaska pollack under dynamic temperature conditions in a programmable incubator using Euler's method. The model evaluation showed good agreement between the predicted and measured concentrations of *Pseudomonas* spp. In the simulation, three kinds of distribution path were assumed: consumers buying from a distribution center (A), manufacturer (B), or direct market (C). Each of these distribution paths consists of six phases: shipping, warehousing/shipment, warehousing/storing, processing, market exhibition, and sale/consumption. Sensitivity analysis of each phase was also implemented. The *Pseudomonas* concentrations and sensitivities (S_k) at the terminal phases of the three paths were estimated to be (A) 11.174 log CFU/g and 10.550 log S_k , (B) 10.948 log CFU/g and 10.738 log S_k , and (C) 8.758 log CFU/g and 9.602 log S_k , respectively. The sensitivities indicated that path A has the highest risk of failure in managing the relevant phases.

Key words: Dynamic kinetic modeling, Sensitivity analysis, Alaska pollack, *Pseudomonas*, Simulation

서 론

명태 (Alaska pollack, *Theragra chalcogramma*)는 한국의 동해안으로부터 북미 해안, 북태평양, 오호츠크해, 베링해 등 여러 해역에 넓게 분포하는 한류성 어종으로 (Tsuzi, 1978), 미국의 경우에는 1990-1997 수산식품 소비량 중 3위로 나타난 정도로 그 소비량이 많은 어종으로 알려져 있다 (Lehrer et al., 2003). 이에 따라 유통저장 중 품질의 유지 및 위생관리가 더욱 중요하다 할 수 있다. 최근의 수산물 유통환경은 유통기관의 다양화와 고품질의 안전수산물에 대한 소비자들의 요구가 높아지면서 새로운 변화의 기점에 들어서 있다 (Kim, 2004). 그런데 이런 유통환경 변화에 따른 실제 수산물 식품의 품질분석과 연관시킨 연구는 제한적으로 이뤄졌다 (Pak et al., 2006). 따라서 실제 유통조건에 따른 수산물 식품의 품질분석이 필요하다.

수산물 유통경로는 매우 복잡하고 생산량의 불확실성이 존재하기 때문에 품질관리에 어려움이 있다. 품질지수의 체계적인 분석을 위한 kinetic modelling을 통해 유통의 효율성을 제고할 수 있다. Kinetic modelling중에서도 특정 온도에서 측

정한 steady modelling (Vaz-Pires et al., 2008)뿐 아니라 연속적인 온도변화에서 측정된 dynamic modelling (Koutsoumanis, 2001)을 실시해야 한다.

수산물 유통과 품질분석에 관한 연구는 다음과 같이 수행된 바 있다. 진공으로 포장된 냉장 참치의 유통기한의 최적화를 위한 TTI (time temperature integrator)에 기반한 SMAS (Safety Monitoring and Assurance System)의 적용과 검증에 관한 연구가 유통시스템관리기법의 관점에서 이루어졌다 (Tsironi et al., 2008). 또한 냉장유통에서 생선품질의 모니터링을 위한 TTI 적용의 현장평가에 관한 연구에서는 실제 유통현장에 대한 simulation이 수행된 바 있다 (Giannakourou et al., 2005). 한편, dynamic 저장조건에서 냉장생선 및 냉동새우의 유통기한 조절을 위한 TTI의 사용과 예측모델링의 결과가 보고되었다 (Taoukis, 1999; Tsironi, 2009).

식품의 품질변화 kinetic modelling을 위해서는 시간에 따른 변화율을 포함하는 미분방정식으로 계산을 해야 한다. 이 수식을 풀이하는 방법에는 공식해법 (analytical solution)과 수치해석법 (numerical analysis)을 적용할 수 있다 (Geankoplis, 1983). 공식해법을 적용시킨 연구로는 식품건조 kinetics

*Corresponding author: Lseungju@dongguk.edu

Appendix 2

- 학술발표 7건



Bioconvergence for Food Innovation

2010 Annual Meeting

2010 한국식품과학회 제 18 회 학술대회 및 정기총회

songdo
CONVENSIA

Songdo Convensia, Incheon, Korea
2010. 6. 16 (Wed) ~ 18 (Fri)

P02 수산식품

- P02-001** 냉동 후 해동한 어류의 빙장 중 품질 안정성 향상책*, 이준호, 이고은, 전미진, 석가열, 최유정 경상대학교 해양식품공학과
- P02-002** Distribution of Protease Inhibitors from Fish Egg as a Seafood Processing Byproducts
Min-Soo Yeu* Dept. of Food & Nutrition/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Seong Jun Ji Dowon F&B, Min Seok Yoon, Ji Sun Lee, Jin-Soo Kim Department of Seafood Science & Technology/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University
- P02-003** Fractionation and Characterization of Protease Inhibitors from Fish Eggs by Chromatographic Methods
Jin-Soo Kim*, Min Seok Yoon, Ji Sun Lee, Kwon Hyun Park, Joon Ho Shin Department of Seafood Science & Technology/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Min Soo Heu Dept. of Food & Nutrition/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University
- P02-004** Fractionation and Characterization of Protease Inhibitors from Fish Eggs Based on Difference of Protein Solubility
Ji Sun Lee*, Jin-Soo Kim, Min Seok Yoon, Kwon Hyun Park, Joon Ho Shin Department of Seafood Science & Technology/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Min Soo Heu Department of Nutrition & Food Science/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University
- P02-005** 계육 첨가 연제품의 최적제조조건 규명 및 식품성분 특성
김진수*, 박권현, 신준호, 이지선, 김형준, 윤민석 경상대학교 해양식품공학과/해양산업연구소, 허민수 경상대학교 식품영양학과, 최유정, 여인규, 정준범, 이경준 제주대학교 해양의생명과학부
- P02-006** 반응표면분석법을 이용한 고품질 넙치 연제품의 제조 및 품질 특성
김진수*, 신준호, 박권현, 이지선, 김형준 경상대학교 해양식품공학과/해양산업연구소, 허민수 경상대학교 식품영양학과, 최유정, 여인규, 정준범, 이경준 제주대학교 해양의생명과학부
- P02-007** 짧은 대개 유래 가압분리 육 및 사육육의 식품성분 특성
박권현*, 신준호, 이지선, 김형준, 김진수 경상대학교 해양식품공학과/해양산업연구소, 허민수 경상대학교 식품영양학과/해양산업연구소
- P02-008** 저상품질 비규격 넙치로부터 고품질 Surimi 제조 및 품질 특성
신준호*, 박권현, 이지선, 김형준, 김진수 경상대학교 해양식품공학과/해양산업연구소, 허민수 경상대학교 식품영양학과, 최유정, 여인규, 정준범, 이경준 제주대학교 해양의생명과학부
- P02-009** Fractionation, Food Components and Solubility of Tuna Blood as Food Resource
Ji Sun Lee*, Jin-Soo Kim, Min Seok Yoon, Kwon Hyun Park, Joon Ho Shin Department of Seafood Science & Technology/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Min Soo Heu Department of Nutrition & Food Science/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University
- P02-010** 명태 부위별 식품성분 특성 및 고온가압에 의한 단백질의 회수
노유이*, 김정규, 박권현, 신준호, 이지선, 김진수 경상대학교 해양식품공학과/해양산업연구소, 허민수 경상대학교 식품영양학과/해양산업연구소
- P02-011** 어획지에 따른 명태와 대구 두부의 식품성분 특성 및 고온가압에 의한 단백질의 회수
김진수*, 노유이, 김정규, 박권현, 신준호, 이지선 경상대학교 해양식품공학과/해양산업연구소, 허민수 식품영양학과/해양산업연구소
- P02-012** Effect of Antioxidant Properties and Biogenic Amine Contents of Salted Mackerel by the Concentration of Enzymatic Hydrolysate from *Ecklonia cava*
Jin-Soo Kim*, Min-Seok Yoon, Hyung-Jun Kim, Kwon-Hyun Park, Joon-Ho Shin Department of Seafood Science and Technology/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Jeong-Suk Lee, You-Jin Jeon Aqua Green Technology Co., Hee-Jin Son Seoljinmar Co.,

Min Soo Heu Department of Food Science and Nutrition/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University

- P02-013** Fatty Acid Composition, Total Amino Acid and Mineral Contents of Commercial *Kwanmei*
Jin-Soo Kim*, Min-Seok Yoon, Kwon-Hyun Park, Joon-Ho Shin, Ji Sun Lee, Hyung-Jun Kim Department of Seafood Science and Technology/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Min Soo Heu Dept. of Food and Nutrition/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University
- P02-014** Preparation and Characterization of Canned Salmon Frame
Jin-Soo Kim*, Kwon-Hyun Park, Min-Seok Yoon, Jeong-Gyun Kim, Hyung-Jun Kim, Joon-Ho Shin, Ji-Sun Lee, Yoon-I No Department of Seafood Science and Technology/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Min-Soo Heu Department of Food of Nutrition/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University
- P02-015** Preparation and Food Quality Characterization of Salmon Patty
Hyung-Jun Kim*, Min-Seok Yoon, Kwon-Hyun Park, Joon-Ho Shin, Ji Sun Lee, Jin-Soo Kim Department of Seafood Science and Technology/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Min Soo Heu Department of Food Science and Nutrition/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University
- P02-016** Processing Optimization of Gelatin from Rockfish Skin Based on Yield
Hyung-Jun Kim*, Kwon Hyun Park, Joon Ho Shin, Ji Sun Lee, Jin-Soo Kim Department of Seafood Science and Technology/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Min Soo Heu Department of Food of Nutrition/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University
- P02-017** 제주산 자생식물 유래 효소 추출물 첨가 기능성 즉석 숙면의 최적제조 조건
윤민석*, 박권현, 신준호, 이지선, 김형준, 김진수 경상대학교 해양식품공학과/해양산업연구소, 허민수 경상대학교 식품영양학과, 이종원 신희원 식품
- P02-018** 감태 유래 효소 추출물 함유 즉석 국수의 제조 및 건강기능 특성
박권현, 윤민석, 신준호, 이지선, 김형준, 김진수 경상대학교 해양식품공학과/해양산업연구소, 허민수 경상대학교 식품영양학과, 이종원 신희원 식품
- P02-019** 개장준 미생물의 분포 및 증식 억제
박종현*, 정화원 한경대학교 식품생명공학과
- P02-020** 키조개를 활용한 유산균 발효 중 품질변화 및 항고혈압 효과 조사
김병복*, 오혜연, 금은석, 김영명, 도정봉, 김동수 한국식품연구원
- P02-021** 키조개를 활용한 알코올 발효 중 품질변화
김병복*, 오혜연, 금은석, 김영명, 도정봉, 김동수 한국식품연구원
- P02-022** 첫새우 효소가 수분해물의 품질특성 조사
김병복*, 오혜연, 김아람, 김영명 한국식품연구원
- P02-023** 콜로이드 키틴을 첨가한 새우젓의 저장 중 품질변화
박정숙*, 조영희, 김혜심, 박인배, 이영재, 신승원, 임주영 연라산 도해알하이오연구원
- P02-024** 수산 가공식품 3표준화를 위한 시판 과메기의 품질특성
고종현*, 맹승원, 김종진, 강희승, 임성호, 김병근 한국식품연구원
- P02-025** 뼈제원기한 소형생선의 식품학적 품질 비교
장현우* 경상대학교, 조영재, 오상민, 정성원, 김용호, 김보경 부경대학교 식품공학과, 김진보 국립수산물연구원
- P02-026** 조리과정에 따른 통장어회의 식품학적 품질변화
정상원*, 오상민, 김용호, 김보경, 조영재 부경대학교 식품공학과, 심길보 국립수산물연구원
- P02-027** 명태의 냉장저장 중 휘발성 황기성분 변화에 의한 신선도 평가
이다현*, 김태욱 부경대학교 식품공학과, 심수동, 이종훈, 홍정원, 이순주 동국대학교 식품공학과, 김진영, 이영봉 부경대학교 식품공학과


FSAK 2009
Fishery Sciences Association of Korea



2009년도 한국수산과학총연합회 공동학술대회

발표요지집

2009.11.12(목) 부산 BEXCO

주최  한국수산과학총연합회

주관  한국수산과학회  한국어류학회  한국어병학회  한국어업기술학회  한국패류학회

후원  부산광역시  2012 세계수자원대회  한국수산과학총연합회

명태 유통 중 *Pseudomonas*의 예측 모델링과 민감도 분석

심수동^{1,*} 성재웅² 이중용¹ 이다선² 김선봉² 홍광원¹ 이양봉² 이승주¹

¹동국대학교 식품공학과, ²부경대학교 식품공학과

◎ 연구의 배경 및 목적 : 명태는 한국의 동해안과 북미 해안, 북태평양, 오호츠크해, 베링해 등 여러 해역에 넓게 분포하는 한류성 어종으로 한국과 미국 등에서 소비량이 많은 어종으로 알려져 있다. 또한 최근의 수산물 유통환경은 유통기관의 다양화와 고품질의 안전수산물에 대한 소비자들의 요구가 높아지면서 유통저장 중 품질의 유지 및 위생관리의 중요성이 더욱 대두되고 있다. 그러나 이러한 유통환경 변화에 따른 실제 수산물 식품의 품질분석과 연관시킨 연구는 제한적으로 이루어져, 보다 실제적인 유통조건에 따른 수산물 식품의 품질 분석이 필요하게 되었다.

수산물 유통경로는 매우 복잡하고 생산량의 불확실성이 존재하기 때문에 품질관리에 어려움이 있다. 품질지수의 체계적인 분석을 위한 kinetic modelling을 통해 유통의 효율성을 제고할 수 있다. Kinetic modelling중에서도 특정 온도변화에서 측정된 steady modelling뿐만 아니라 연속적인 온도변화에서 측정된 dynamic modelling을 실시해야 한다.

본 연구에서는 명태의 일반적 유통경로의 온도·시간 이력 하에서 *Pseudomonas* spp의 성장을 modelling하였다. Dynamic 조건에 대한 성장을 예측하기 위하여 수치해석법인 Euler's method를 적용하였다.

◎ 실험 방법 (또는 연구방법) : Dynamic 저장 실험을 위해 선어 상태의 명태를 각각의 시간-온도 스케줄 조건에 따라 programmable incubator에 보관하여 *Pseudomonas* spp.를 측정하여 시료 g당 colony forming unit(CFU)로 구하였다.

Growth model은 primary model 중 exponential model을 *Pseudomonas* spp. 예측값 계산에 적용하였으며, 수치해석법인 Euler's method를 병용하였다.

수치해석 연산과 민감도 분석 모두 육류 품질의 simulation에 성공적으로 적용한 바 있는 알고리즘을 활용하여, MS Excel 2007의 visual basic program(VBA)을 개발도구로 사용하여 연산하였다.

◎ 결과 및 고찰 : Dynamic 저장실험 결과 측정된 *Pseudomonas* 증식곡선과 예측 모델을 비교한 후, 명태의 부패에 대한 dynamic modelling을 수립하였다.

결과는 유통업체를 통한 구매, 가공업자를 통한 구매, 직거래의 3가지 유통경로로 나누어, 시간-온도 상의 simulation에 *Pseudomonas*의 성장 예측모델을 적용하여 예측하였다. 각각 simulation된 *Pseudomonas* 농도와 민감도 값을 활용하여 유통단계에 따라 발생될 수 있는 위해도를 정량적으로 예측할 수 있었다.

따라서 명태류의 유통조건에 따른 품질관리를 위해 본 연구에서 제안한 dynamic modelling과 민감도 분석을 한 방법을 따른다면 발생할 수 있는 *Pseudomonas* 농도를 보다 정량적으로 예측할 수 있으리라 생각된다.

명태의 저장시간에 따른 품질 예측 모델링

심수동¹, * 김대욱², 안수림¹, 이다선², 김선봉², 홍광원¹, 이양봉², 이승주¹¹동국대학교 식품공학과, ²부경대학교 식품공학과

◎ 연구의 배경 및 목적 : 명태는 소비량이 많은 어종으로 이에 따른 가공식품도 증가함에 따라 명태의 가공공정 및 유통저장 중 품질유지와 위생관리에 대한 연구가 필수적이다. 명태의 품질 평가는 생물학적, 이화학적 측정 방법 등의 다양한 평가 방법들이 있지만 실제 소비지에서 소비자의 구매를 결정짓는 요인은 주관적인 관능적 평가에 의한 것이 대부분이며 관능적 성질을 대변할 수 있는 객관적인 품질인자를 고려해야 할 필요가 있다. 하지만 화학적, 미생물적 실험을 통하여 얻은 객관적인 실험값들과 관능을 통하여 얻은 주관적인 값들 간의 상호작용을 연구한 것은 미비하였다.

명태의 유통저장 중 품질 변화를 결정하는 환경인자는 저장 기간에 따른 저장 온도라고 할 수 있으며, 이취 발생 시간 또한 저장 온도-시간 이력에 의하여 결정된다. 이취발생을 검지할 수 있는 간접수단으로써의 품질인자를 온도의존성으로 분석함으로써, 이취발생의 온도의존성과 가장 가까운 온도의존성을 갖는 품질지표를 탐색할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 명태의 이취발생을 간접적으로 나타낼 수 있는 품질인자를 탐색하고자 온도 의존성 관점에서 상호관계를 분석하였다. 먼저, 명태의 steady 저장 중 특수관능 기법인 R-index에 의한 이취검지시간을 검지하였고, 이화학적, 생물학적 품질인자를 측정하였다. 이취검지시간의 온도의존성의 관계식 알고리즘을 이용하여, 이에 따른 이취발생 indicator의 선발 요건을 유도하였다. 저장 중 온도-시간 이력에 대한 kinetic 상수 및 Arrhenius 상수를 각 품질인자에 대하여 산출하여, 이취발생 indicator의 선발 요건과 비교 분석하였다.

◎ 실험 방법 (또는 연구방법) : 시료를 5, 10, 15, 20℃로 설정된 항온배양기에 보관하여 관능검사를 행하였고, 생물학적 분석은 Total Viable Count와 *Pseudomonas* spp.를 측정하였고, 이화학적 분석은 K-value, TMA(Trimethyl amine), Volatile basic nitrogen(VBN), pH, Acid value, Torry meter를 측정하였다.

◎ 결과 및 고찰 : 이취발생 indicator의 요건인 온도의존성은 결과적으로 *Pseudomonas*, pH, VBN, TVC, K-value, TMA, AV, Torry meter 순의 활성화에너지가 이취검지시간의 활성화에너지와 유사하게 나타났다. 이취검지시간의 활성화에너지와 유사하다고 판단되는 상위 그룹인 *Pseudomonas*, pH, VBN 등의 실험 결과는 이취가 검지되는 시점의 전, 후로 값들이 급격히 상승하는 양상을 보이며, 온도와 상관없이 이취검지시간에 대부분 일정한 값을 나타내었다. TVC와 K-value는 이취검지시간의 활성화에너지와 유사성이 중간 정도로 평가되었는데, 이는 미생물의 특성상 온도 조건에 따른 활성이 다르고 사후강직에 의해 발생된 ATP분해 생성물 때문에 그러한 결과를 얻었다고 보여진다. 명태의 이취발생 indicator는 여러 품질인자 중 변화의 양상이 뚜렷하고 가장 온도의존성이 유사한 *Pseudomonas*인 것으로 판단된다.

Green and Personalized Foods

2010 International Symposium and Annual Meeting

October 27~29, 2010

Hotel Inter-Burgo Daegu,
Daegu, Korea

Sponsored by

The Korean Federation of Science and Technology Societies
Korea Ginseng Corp.
CJ CheilJedang Co.
WORLDWAY CO., LTD.
YAKULT NAMUHI
CropLife Korea
Korea INS Pharm Inc.
Woongjin Foods Co., Ltd.
RexGene Biotech Co., Ltd.
Suheung Capsule Co., Ltd.
Pulmuone Holdings Co., Ltd.
Jeonnam Institute for Natural Resources Research
RIS Center for Agro-Marine Fusion Bioindustry, Andong Nat'l Univ.
Namhae Garlic Research Institute
Gyeonggi Daejin Technoperk
Center for Changnyeong Onion Bioindustry
Institute of Sunchang Fermented Soybean Products
Pusan Nat'l Univ Wellbeing Products RIS Center

dcvb

KFDA Korea Food & Drug Administration
NFDS National Institute of Food and Drug Safety Evaluation
KFN The Korean Society of Food Science and Nutrition

OP-01

Effect of Non-thermal Treatment on the Microbial Safety and Quality of Ready-To-Eat Foods during Storage
Hyun Jin Kim* and Kyung Bin Song. Department of Food Science and Technology, Chungnam National University

This study was to examine the microbial safety and quality of non-thermal treatment on ready-to-eat (RTE) foods. Red chicory samples were treated with water, 50 ppm ClO₂, 10 kJ/m² UV-C irradiation, and a combination of 50 ppm ClO₂/10 kJ/m² UV-C, and stored at 4°C for 7 d. The treatment of ClO₂/UV-C reduced the populations of total aerobic bacteria and yeast and molds in the red chicory by 2.64 and 2.41 log CFU/g, respectively, compared to the control. Treatment used in this study caused negligible change in the color. Hamburger patty samples were inoculated of *Listeria monocytogenes* cocktail, and then treated at doses of 0, 1, 5, and 10 kJ/m² UV-C and stored at 4°C for 7 d. *L. monocytogenes* populations were decreased by 2.03 log CFU/g at 10 kJ/m², compared to the control. The thiobarbituric acid reactive substance values of hamburger patty samples were no significantly differences among the treatment. Beef jerky samples were electron beam irradiated at doses of 1, 3, 5, and 10 kGy and stored at 18°C for 60 d. The populations of total aerobic bacteria significantly decreased by 1.76 log CFU/g at 10 kJ/m², compared to the control. Color measurements showed that beef jerky were not significantly different among treatments. And sensory evaluation of RTE foods showed that there were no significantly differences among treatments. Therefore, there results suggest that non-thermal treatment could be useful in improving the microbial safety and quality of RTE foods.

OP-02

저장 유통 조건에 따른 고등어 선도 변화의 통계적 해석
성재웅¹, 김대욱¹, 이다선¹, 이승주², 홍광원², 이양봉¹, 김선봉¹. ¹부경대학교 식품공학과, ²동국대학교 식품공학과

고등어는 우리의 식생활에서 차지하는 비중이 매우 높은 어종으로 유통 저장 중 선도 변화로 인하여 scombroid fish poisoning (SFP)을 일으키기도 한다. SFP은 고등어 체내에서 생성되는 여러 biogenic amine(BA) 중 histamine이 원인 물질로 알려져 있다. 따라서, 고등어과 어류의 저장 유통에 histamine의 관리에 대한 관심이 높아지고 있다. 고등어과 어류는 일반적인 어류의 선도 지표로 쓰이고 있는 기존의 미생물학적 방법이나 화학적 방법만으로는 안전하게 선도를 판단하기 어렵다. 본 연구에서는 온도와 시간에 따라 변화하는 BA, VBN, 관능적 지표 등의 변화를 측정하여 저장 유통 조건에 따른 선도 변화의 상관 관계를 통계적으로 해석하여 실제 유통과정에서 예측 가능한 지표를 도출하고자 하였다. 시료에 사용한 고등어는 선도가 양호한 것을 구입하여 일정 온도 구간에 저장하면서 실험을 진행하였다. BA분석은 염화단일 유도체를 이용한 HPLC법을 이용하였고, VBN은 미량화산법으로 분석하였다. 관능검사는 인구 투명도, 아가미 조직, 내장 상태, 부패취, 탄력 등 5가지 항목을 중심으로 5점 척도로 평가하였다. 최종 데이터의 통계 처리를 위해 SPSS 통계 소프트웨어를 사용하였다. 온도에 따른 BA의 차이는 ANOVA를 이용하여 분석하였으며, 유의한 차이가 있는 경우, Scheffe의 사후검정을 실시하였다. 온도와 시간이 BA에 미치는 영향을 Tobit Regression을 이용하여 분석하였다. 관능검사의 결과는 온도에 따른 차이는 ANOVA, 온도

와 시간이 미치는 영향은 Multiple Regression을 사용하였다. 마지막으로 BA 분석 결과값과 관능검사 결과값 간의 관계를 찾기 위하여 Pearson's Correlation Analysis를 사용하였다.

OP-03

Pycnogenol inhibit lipid accumulation in 3T3-L1 adipocyte through reduced ROS production associated with NOX4 and antioxidant enzymes responses
Min-Jung Seo¹, Ok-Hwan Lee², and Boo-Yong Lee¹. ¹Department of Biomedical Science, CHA University, Kyonggi, 463-836, Korea, ²Department of Food Science and Biotechnology, Kangwon national University, Chuncheon, 200-701, Korea

Pycnogenol is a group of flavonoids extracted from *pinus maritima* bark and known for its strong antioxidant effects. Adipogenesis is the process of adipocyte differentiation; it produces lipid and ROS (reactive oxygen species). Recent researches suggest that ROS are proportionally increased by lipid accumulation as well as insulin resistance. The purpose of this study is reducing the lipid accumulation with ROS production and maintaining insulin sensitivity by using Pycnogenol. We cultured 3T3-L1 adipocyte up to 8 days and investigated molecular events that related with ROS production and lipid accumulation. Our results showed that Pycnogenol inhibits the expression of oxidation enzyme: NOX4 (NADPH oxidase 4), adipogenic transcription factors: PPAR γ (peroxisome proliferator-activated receptor γ), C/EBP α (CCAAT/enhancer binding protein α) and aP2 (adipocyte protein2). In addition, SIRT1 that regulated by C/EBP α and NAD⁺ dependent enzyme and G6PDH (Glucose-6-phosphate dehydrogenase) that first rate-limiting enzyme of pentose phosphate pathway were also decreased their expressions like adipogenic transcription factors and NOX4. On the other hand, antioxidant enzymes such as Cu/Zn-SOD (copper-zinc superoxide dismutase), Mn-SOD (manganese superoxide dismutase), GPx (glutathione peroxidase) and GR (glutathione reductase) were enhanced their expression by Pycnogenol. Our result suggests that Pycnogenol inhibit process of lipid accumulation and ROS production in adipocytes.

OP-04

Immune Enhancement and Identification of Polysaccharide Isolated from Fermented Ginseng with *Phellinus linteus* by Solid Culture
Hoon Kim¹, Sora Jeung¹, Jae-Hyun Jeong¹, Heon-Sang Jeong², Kwang-Won Yu¹. ¹Department of Food Science & Technology, Chungju National University, ²Department of Food Technology, Chungbuk National University

Crude polysaccharide (WG-PL-CP) was fractionated from fermented ginseng with *Phellinus linteus* in solid culture to enhance the immune activity of ginseng. WG-PL-CP produced three active polysaccharide-rich fractions (WG-PL-CP-II, III and IV) on DEAE-Sepharose CL-6B (Cl⁻ form). Especially, WG-PL-CP-III eluted at 0.2 M NaCl displayed higher mitogenic and macrophage stimulating activity (1.98 and 1.94 fold of the saline control at 100 mg/mL, respectively) than any fraction from crude polysaccharides of wild ginseng (WG-CP) or myce-

Proceedings of Marine Science and Technology

The 11th Joint International Symposium between
Pukyong National University and Nagasaki University

6th October 2010, Faculty of Fisheries,

Nagasaki University, Japan

Organized by

Pukyong National University and Nagasaki University

Supported by Institute of Fisheries Science,

KOICA-PKNU International Graduate Program of Fisheries Science,

Institute of Food Science,

Marin Industry Policy Research Institute,

Feeds and Foods Nutrition Research Center,

Institute for Marine Living Modified Organisms,

Institute of Sliced Row Fish,

Institute of Marine Life Sciences,

Institute of low-carbon marine production technology

P-8. Application of ribosomal intergenic spacer analysis (RISA) for monitoring bacterial population responsible for the rapid tissue necrosis (RTN) of stony coral (Minoru WADA, Keisuke AIZU, Makio YANAGISAWA).....	11
P-9. Molecular cloning and characterization of Chitinase genes from the Pandalus shrimp, <i>Pandalopsis japonica</i> (Meesun Kim, Umme Sal and Hyun-Woo Kim).....	12
P-10. Degradation of the muscle proteins with proteases in cultured yellowtail (<i>Seriola quinqueradiata</i>) burnt meat (Xiao LIANG, Asami YOSHIDA, Yajun WANG, Kiyoshi OSATOMI, Kenji HARA).....	13
P-11. Age Validation of Filefish <i>Thamnaconus modestus</i> Using UV light (Ji-hyeon Kim, Jeong-nyun Kim, Jin-ho Bae, Hye-min Park, Hyeong-gi Kim, Chul-woong Oh).....	14
P-12. Plankton size composition in the inner part of Ariake Sea, Kyushu, Japan (Tetsuya NARASAKI & Toshikazu SUZUKI).....	15
P-13. Identification and Dynamic Analysis of Headspace Volatile Compounds During the Refrigerated Storage of Mackerel (Da-Sun Lee, Jae-Woong Sung, Kwang-Won Hong, Seung-Ju Lee, Seon-Bong Kim, Yang-Bong Lee).....	16
P-14. Spatial distribution and feeding habit of <i>Noctiluca scintillans</i> in the sea area around Nagasaki, Japan (Kingo YAMAMOTO & Toshikazu SUZUKI).....	17
P-15. Cloning of a Noble Alginate Lyase Gene from an Alginate-degrading Marine Bacterium. (Hyeon-Ah Cho, Young-Mog Kim).....	18

P-13. Identification and Dynamic Analysis of Headspace Volatile Compounds
During the Refrigerated Storage of Mackerel

Da-Sun Lee¹, Jae-Woong Sung¹, Kwang-Won Hong², Seung-Ju Lee²,
Seon-Bong Kim¹, Yang-Bong Lee¹

Dept. of Food Sci & Tech, Pukyong National University¹

Dept. of Food Sci. & Tech., Dong-Kuk University²

Mackerel harvested in the sea of Hokkaido in Japan was used as the fresh samples for this study. The whole fish of Mackerel was purchased as a fresh state from a local big market within at most 9 days after the harvest day. The whole fish was moved to lab at the condition of 1 hour at 1°C. Fillets of mackerel were made to investigate the relationship between the dynamic changes of headspace volatile compounds and the freshness of the stored mackerel during the storage condition of 5 days at 5°C. The chopped sample of fellets was put to 250mL brown serum bottle. The headspace volatile compounds was trapped with of Tenax column and the trapped volatile compounds were desorbed.. The desorbed compounds were isolated and identified with GC-MS. Total number of the identified headspace volatile compounds were 29 which were 6 alcohols, 5 ketones, 4 acids, 4 sulfur-containing compounds, 3 aldehydes, 1 amine and others by identifying them with mass spectrum and retention index (Fig.1). Dynamic changes of these volatile compounds was observed during the storage condition of 5 days at 5°C. These changes were compared with sensory evaluation and physicochemical properties to investigate mackerel quality during it's distribution and storage.. Finally, the relationship between these data and time-temperature indicator was investigated for quality control of mackerel.

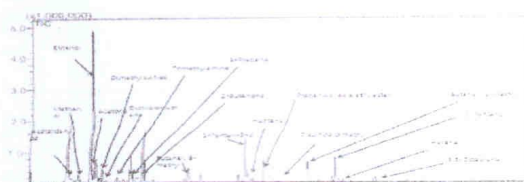


Fig.1. Volatile compounds of mackerel of refrigerated storage at 5°C.

Dynamic Analysis between Headspace Volatile Compounds and TTI Change during the Refrigerated Storage of Mackerel

Da-Sun Lee^{1*}, Dae-Wook Kim¹, Kwang-Won Hong², Seung-Ju Lee²,
Seon-Bong Kim¹, Yang-Bong Lee¹

¹Department of Food Science and Technology, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

²Department of Food Science and Technology, Dongguk University Seoul 100-715, Korea



INTRODUCTION

Food freshness generally depends on time and temperature of storage and distribution. Particularly, fish is easy to be rotten, so its quality is quickly decreased due to lipid oxidation, microorganism growth, off-smell, color change and other changes at room temperature.

Mackerel quality can be measured by several methods such as biological methods, physicochemical measurements, and sensory evaluation. Its quality can be measured by several methods such as biological analysis, physicochemical measurement and sensory evaluation. Sensory evaluation of the subject test is the most important factor for consumer decision, so an objective method that has a good relationship with the sensory evaluation is needed to be investigated.

Off-smell of the fish can be separated by four types of ammonia, fishy, rotten, and hydrogen sulfide smells due to its own smell, lipid oxidation, the growth of microorganism and other factors. The volatile compounds that relate with off-smell can be measured by the instruments of the combination system of dynamic headspace analyzer, GC and MS. Also, one of important methods for measuring fish quality is VBN (volatile basic nitrogen) during its storage and distribution. VBN is affected by off-smell and storage temperature and time.

TTI (Time-Temperature Indicator) made by using enzyme reaction or temperature-sensitive polymer is a simple test to see the color change due to two factors of storage temperature and time. TTI can be used to indicate mackerel quality as an indirect method. Mackerel quality can be evaluated with the color change of TTI as a function of its storage temperature and time. Therefore, the headspace volatile compounds have a relationship with mackerel quality, so the changes of the compounds are thought to have a good relationship with the color changes of TTI.

Therefore, this paper is presenting their relationship for the objective quality evaluation during the storage and distribution of the whole mackerel.

OBJECTIVES

The objectives of this study were to investigate the relationship between the change of headspace volatile compounds of the stored whole mackerel and the color change of TTI and to use the best related volatile compound in order to evaluate mackerel quality as the objective method with TTI.

MATERIALS & METHODS



Sample preparation

Mackerel harvested in the sea of Hokkaido in Japan was used as the fresh samples for this study. The whole fish of mackerel was purchased as a fresh state from a local fish market within at most 9 days after the harvest day. The whole fish was moved to lab at the condition of 5 hours at 1°C. The average values and standard deviations for length and weight of sample mackerels were 43.3±3.3 cm and 432.6±6 gram, respectively. The whole fish were stored with plastic bag at several temperature conditions of 5, 10, 15, 20°C in an incubator (DH-750, Bohler Co., Korea). One whole fish at the certain storage time was used for physicochemical analysis and TTI measurement.

Isolation and identification of headspace volatile compounds

The sample of fillet was chopped and the chopped 20 gram was put into 200ml serum bottle. The sample bottle was covered with aluminium cap and it was placed for 10 min at 50°C. The headspace volatile compounds were isolated and trapped into Tenax tube (Supelco) for 5 min. The trapped volatile compounds was desorbed into GC-MSD with an automatic desorbent. For operation for GC-MSD, column was AT180m length-0.40mm I.D., 1.00m film thickness, carrier gas He with the flow rate of 1 mL/min. Temperature program for GC-oven was 250°C inlet temperature and 3 min solvent delay. The MSD condition was 33-300 a.m.u., 70eV ionization voltage and 1800 V electron multiplier voltage. Mass spectrum library was NIST97L (NIST).



FRESH EXHAUSTED

The color change of TTI was measured by using Hunter's L, a, b. The value was presented as ΔE of L, a, b. ΔE is the difference between the color of reference ring (no change) and that of core ring. Polymer TTI (3M Freshness Check) is shown in the above figure.

RESULTS & DISCUSSION

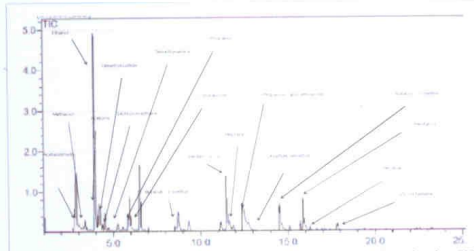


Fig.1. Headspace volatile compounds identified from the stored mackerel at 5°C.

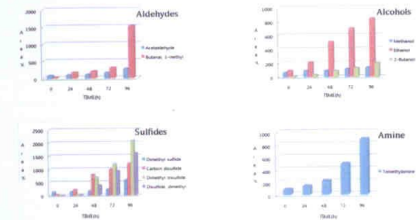


Fig. 2. Changes of major volatile compounds of the mackerel stored for 4 days.

Headspace volatile compounds of the stored whole mackerel were analyzed by the combined system of purge & trap, GC, and MSD. The identification was done by using mass spectrum and retention index. Total 29 volatile compounds were identified, and they included 3 aldehydes, 6 alcohols, ketones, acids, 4 sulfur-containing compounds and trimethylamine. The main aldehydes were acetaldehyde and butanal. The major sulfur-containing compounds were dimethylsulfide, carbon disulfide, and dimethyltrisulfide. The main alcohols were methanol, ethanol, and propanol. Their amounts generally increased with storage time and temperature.

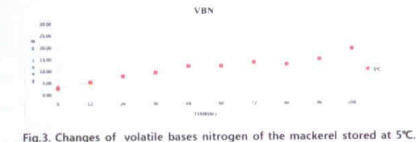


Fig.3. Changes of volatile bases nitrogen of the mackerel stored at 5°C.



FRESH EXHAUSTED

Table 1. Changes of activation energy and μ (μ) on color change of TTI during 4 days at 5°C.

Time(h)	0	24	48	72	96
ΔE	1.742	1.442	1.071	0.869	0.834
μ	1	0.827	0.614	0.498	0.478

The μ value is the initial value by obtaining from dividing with ΔE . Therefore, the highest value is 1 and the value is decreased upto almost zero value with the color change. The data is shown in Fig.5.

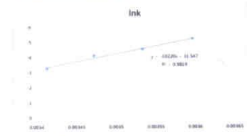


Fig. 4. Kinetic parameters on the response of TTI at several temperatures.

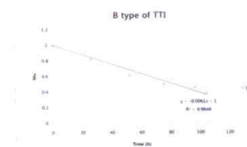


Fig.5. Kinetic change of Mu on color change of TTI at 5°C.

VBN value and color change of TTI were changed as the freshness of mackerel was decreased in the experiment of the stored mackerel with 24 hour sampling interval for 96 hours. VBN value of the mackerel stored at 5°C was started as a rotten sample at 72 hr and it was determined as the state of a rotten sample at 96 hours. TTI was started to change the color at 24 hours and its change can be clearly shown at 72-96 hours and their data was shown in Table 1. Arrhenius activation energy(E_a) and k_a values were calculated by using regression analysis from Table 1 and their results were shown in Fig.4 and Fig.5, respectively. Among 29 headspace volatile compounds identified from the stored mackerel, sulfur-containing compounds and trimethylamine was closely matched with mackerel quality, showing the increase after 24 storage hours. Therefore, these compounds can be used as a direct indicator for mackerel evaluation on off-smell.

CONCLUSION

Fish smell is the most important factor for sensory evaluation on the freshness of the stored mackerel. The chemical measurement that showed the best relationship with fish quality was volatile basic nitrogen. In order to find the best volatile compound that shows the best relationship with mackerel quality, its headspace volatile compounds were isolated and identified by purge & trap, GC, and MS. Among several identified volatile compounds, the changes of the amounts of sulfur-containing compounds and trimethylamine was closely matched with mackerel quality. TTI color change of B type was closely matched with the fish smell sensory evaluation and VBN, compared with M type. These results are thought to help to control other fish qualities and to develop a biosensor on fish smell.

REFERENCES

- Argalz A, Pérez-Vega O and López-Malo A. Sensory detection of cooked flavor development during pasteurization of a guava beverage using R-index. *J Food Sci*, 2005; 70: S149-S152.
- Wells JH. The application of TTI (time-temperature indicator) technology to food quality monitoring and perishable inventory management. In *Mathematical Modeling of Food Processing Operations*, Thorne S(ed.), Elsevier, London, 1998; 271-344.
- Selman JD. Time-temperature indicators. In *Active Food Packaging*, Rooney ML, CSIRO(eds), Blackie Academic and Professional, London, 1995; 215-237.
- Watanabe A. et al., *J Food Sci*, 2008; 73(5): 1220-1225.

- 김성진, 김나연, 박재현*, 전선우, 문상호. 건국대학교
- P1-17 **Effect of Storage on Total Glucosinolate Levels of Korean Chinese Cabbage**
Jiin Jung, Min-Sun Chang*, and Gun-Hee Kim. Department of Food and Nutrition, Duksung Women's University, Seoul, 132-714, Korea
- P1-18 **산국(*Chrysanthemum boreale* Makino) 추출물의 Nitricoxide 생성과 inducible nitric oxide synthase 발현 억제 효과**
김영화*, 성지혜, 이준수. 충북대학교 식품공학과
- P1-19 **Hypolipidemic and Antioxidative Properties of Tocotrienol Rich Fraction (TRF) Supplementation in High Fat Fed Rats**
Youngmin Choi^{1*}, Seung Joon Yang², Junsoo Lee¹. ¹Department of Food Science and Technology, Chungbuk National University, ²Chungbuk Institute of Health and Environment Research
- P1-20 **Heat shock 처리와 한약재 추출물이 발아현미의 GABA 함량에 미치는 영향**
박수민^{1*}, 이선미², 최용민², 이준수². ¹충북대학교 바이오산업협동과정, ²충북대학교 식품공학과
- P1-21 **Suppressive Effects of Grape Seed Extract on Nitric Oxide Production and Inducible Nitric Oxide Synthase Expression**
Jeehye Sung*, Younghwa Kim, Junsoo Lee. Department of Food Science and Technology, Chungbuk National University
- P1-22 **큰눈 현미와 일품 현미의 발아에 따른 GABA 함량 증진 및 활성 변화**
윤재민^{1*}, 김영화¹, 이충현², 이준수¹. ¹충북대학교 식품공학과, ²충북대학교 바이오산업협동과정
- P1-23 **Tocopherols Inhibit Oxidative Stress Induced by tert-Butyl Hydroperoxide on HepG2 Cells**
Seon-Mi Lee*, Junsoo Lee. Department of Food Science and Technology, Chungbuk National University
- P1-24 **Structural and Physical Characteristics of Barley Starches Isolated from Four Domestic Cultivars**
Bumsoo Kim*, Dasom Lee, Sang-Ho Yoo. Department of Food Science & Technology and Carbohydrate Bioproduct Research Center, Sejong University, Seoul, Korea
- P1-25 **Fatty Acid Compositions and Antioxidative Activities of Lipid Extracts from the Mussel, *Mytilus coruscus***
Eun-Kyung Kim^{1*}, Yon-Suk Kim¹, Seung-Jae Lee¹, Jin-Woo Hwang¹, Hyun-Jung Oh¹, Chang-Bum Ahn², Pyo-Jam Park¹. ¹Department of Biotechnology, Konkuk University, Chungju 380-701, Korea, ²Division of Food Science and Aquaculture Medicine, Chonnam National University, Yeosu 550-749, Korea
- P1-26 **Headspace 방법을 이용한 고등어 냉장시장 중의 휘발성 성분 변화**
이다선^{1*}, 김대욱¹, 심수봉², 안수림², 이승주², 홍광원², 김신봉¹, 이양봉¹. ¹부경대학교 식품공학과, ²동국대학교 식품공학과

식품분석/품질 분야

- P2-01 **Study on Ingredients Ratio and General Compositions of Korean Commercial Cereals**
Ji-Won Yang, Gwi-Jung Han, Jin-Sook Kim*. Department of Agrofood Resources, National Academy of Agricultural Science
- P2-02 **Monitoring of Cartap, Tecloftalam, Cyromazine Pesticide Residues in Agricultural Products by Gas and Liquid Chromatography**
Shin Yong Woon, Choe Won Jo, Lee Hee jung, Lee Ju Young, Kim Seok Hawn, Kim Woo Seong*, Chae Kab Ryong, Kang Chan Soon. Test & Analytical Laboratory Busan Regional Food & Drug Administration
- P2-03 **Effect of Aqueous Chlorine Dioxide Treatment on the Decomposition of Pesticide Residues**
Kyuri Kim, So Jeong Jeon*, Kyung Bin Song. Department of Food Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
- P2-04 **마늘의 가공처리 및 저장조건에 따른 이화학적 특성과 pyruvic acid 변화**
박수진, 한귀경, 박영희*. 농촌진흥청 국립농업과학원 농식품자원부
- P2-05 **발아시간과 발효시간을 달리하여 제조한 발아 청국장에서의 이소플라본 함량 및 이화학적 특성**
정진보*, 김민화, 한송이, 김용석. 전북대학교 식품공학과
- P2-06 **콩 품종에 따른 제레식 간장의 이화학적 특성 비교**
김갑욱*, 김민화, 한송이, 김용석. 전북대학교 식품공학과
- P2-07 **압출성형 공정을 이용한 발효 생맥산의 이화학적 특성**
양혜진*, 김미환, 류기형. 공주대학교 식품공학과
- P2-08 **Investigation of the cyanuric acid contamination caused by solvent and detergent for the LC-ESI MS/MS analysis**
김현. 해태제과



고등어, 명태류의 이취검지시간의 온도의존성 모델 개발

심수동, 한진영, 이승주*
동국대학교 식품공학과*

ABSTRACT

- 고등어, 명태 → 국내 소비량이 많은 어획종, 유통관리조건이 아주 다양함
- R-index (특수관능기법) 이취검지시간(t_{Ri})을 명확히 하는 기법 → 생산의 품질변화 예측, 신선도를 간편하게 관리
- 유통조건 3가지 선정 → 온도 별 (5, 10, 15, 20℃) 저장실험 실시
- t_{Ri} 의 온도의존성 모델 개발 Arrhenius-like 식으로 표현, 1/ t_{Ri} 과 온도에 대한 함수로 정의
- 온도 증가 → 이취검지시간 감소, 외귀분석 결과 선형영향으로 잘 부합
- 3가지 유통조건 중 임의 온도에서 이취검지시간을 알면 → 신선한 생산 구매 시점의 권장사항을 소비자에게 제시

INTRODUCTION

- 솔게의, 안철환 (2008) 고등어 → 국내 생산, 3월 이내 유통 명태 → 북해도 생산, 9월 이내 유통 수온은: 1℃ 전후 판매온: 5℃ 전후
- R-index (특수관능기법) 이취검지시간(t_{Ri})을 명확히 하는 기법
- ASTM E 679 (2002) 식품 가공 중 발생하는 맛 및 냄새의 변화가 미미하여 관능적 검지(signal detection) 실험 → ∴ R-index 적용
- Robinson et al (2005) 맛의 역치 분석(taste threshold testing)에 사용되는 시료 반복 수 및 재본의 정확성이 R-index가 더 우수
- Argaluz et al (2005) Guava 음료의 가열 이취검지 및 온도의존성 탐색
- 온도의존성 모델링 연구
- Theofania Tsironi et al (2008) 변온조건에서 냉동새우의 품질변화에 따른 유통기한 모델링 → 관능 분석(ISO 8586)
- P.R.B. Singh et al (2008) 초고온살균 우유의 관능지 예측 → 관능속도론과 인공지능경망(ANN)의 비교를 통한 접근 시도
- G.I. Katsaros et al (2009) 커피 주스에서 고경수압과 온도효과에 대한 모델링

OBJECTIVE

- R-index (특수관능기법)를 통해 이취검지시간(t_{Ri})을 명확히 하여 고등어(붉은 살 생선), 명태(흰 살 생선)류의 선어상태에서 구매시점을 다양한 유통조건에서 제시하고자 온도의존성 모델을 개발하고자 함

MATERIALS & METHODS

- 재료: 고등어, 명태: 국내산 선어로 도매시장에서 구매(어획 후 2일 이내의 선어)

Methods

Sample procedure: Kae Morita et al (2003)

Signal reference: 일반 시료 제조 → 70°C, 10min 가열 후 저장
Noise reference: 일반 시료 제조 → 비가열 저장

관능검사
 ○ 관능선정
 동국대학교 식품공학과 대학원생 12명
 → signal, noise 구별 훈련 후 검사
 ○ 관능검사
 100% 관능검사를 위해 10명 이상의 참가자를 선정
 → 관능검사를 실시
 → 관능검사를 실시한 후 관능검사를 실시

R-index 및 이취검지시간(t_{Ri}) 산출

Sample	Signal	Noise	Area	Area	Area
Area	h	i	c	d	b
Area	a	g	e	f	g

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

R-index 값 결정계:
 BI & O' mahony(2007)의 통계표사용
 유의적 수준: 양측검정(2 tails)의 $\alpha=0.05(29.22\%)$ 또는 $\alpha=0.01(34.01\%)$ critical value 적용
 이취검지시간(t_{Ri}): 결정계 (50%+critical value)을 넣는 지점

t_{Ri} 의 온도의존성 모델링
 산출된 t_{Ri} 과 1/5, 10, 15, 20°C에 따른 Arrhenius-like equation으로 모델링

$$\frac{1}{t_{Ri}} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R \cdot T}\right)$$

Arrhenius equation

$$\ln\left(\frac{1}{t_{Ri}}\right) = \ln A + \left(-\frac{E_{a,i}}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right)$$

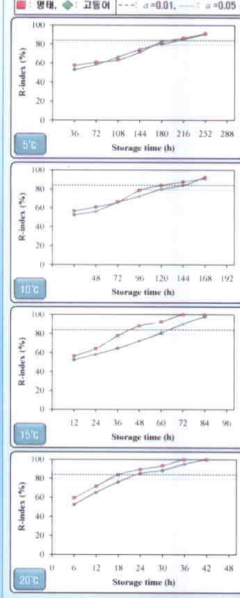
관능분석
 R-index 값의 계산, 평균 및 표준편차, 외귀분석 → MS-Excel로 수행

Factor	Definition
t_{Ri}	이취검지시간 (hr)
A	Pre-exponential factor (1/hr)
$E_{a,i}$	Activation energy (kJ/mol)
R	8.314×10^{-5} kJ/K.mol
T	Absolute temperature (K)

RESULTS

- Temperature & Time**
- 유통경로: -5~25℃, 3~8일
 - 고등어: 어획(제주, 소록산도) → 운반선 → 공동 어시장 → 자랑 → 소비자어시장 → 소매
 - 명태: 어획(북해도) → 스티로폼상자 → 시노도 채기 → 운반선 → 도매시장 → 자랑 → 소비자어시장 → 소매

Storage & R-index



Computation of t_{Ri}

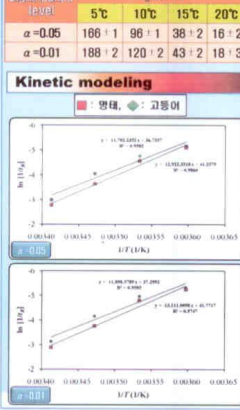
Mackerel

Significance level	5°C	10°C	15°C	20°C
$\alpha=0.05$	174 ± 1	119 ± 1	58 ± 2	20 ± 2
$\alpha=0.01$	202 ± 2	144 ± 2	84 ± 2	23 ± 3

Alaska pollack

Significance level	5°C	10°C	15°C	20°C
$\alpha=0.05$	166 ± 1	96 ± 1	38 ± 2	16 ± 2
$\alpha=0.01$	188 ± 2	120 ± 2	43 ± 2	18 ± 3

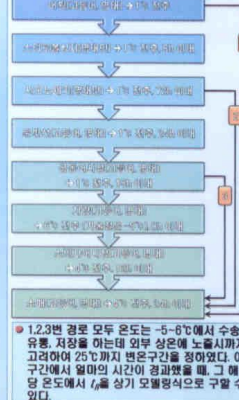
Kinetic modeling



Mackerel				
Significance level	$E_{a,i}$ (kJ/mol)	A (1/hr)	R^2	SE
$\alpha=0.05$	1.408	8.179×10^{15}	-	-
$\alpha=0.01$	1.431	1.581×10^{16}	0.951	-

Alaska pollack				
Significance level	$E_{a,i}$ (kJ/mol)	A (1/hr)	R^2	SE
$\alpha=0.05$	1.554	8.281×10^{17}	0.986	-
$\alpha=0.01$	1.577	1.384×10^{18}	0.975	-

Application



CONCLUSION

- 국내 소비량이 많은 고등어, 명태를 재료로 선정하여 R-index를 통한 t_{Ri} 의 명확화
- 유통과정 중 해당 온도에 대한 t_{Ri} 를 상기 모델 평가결과를 통해 개발하였음
- 유통과정, 다른 등에서 선어의 구매시점을 수치화하였는데 그 의미가 있음

REFERENCES

- Alvaro Argaluz et al. (2005). Sensory detection of cooked flavor development during pasteurization of a guava beverage using R-index. *J. of Food Science* 70(2): 149-152.
- ASTM E 679. (2002). Standard practice for determination of odor and taste thresholds by a forced-choice ascending concentration series method of limits. *Method E 679*. In: 2002 Annual Book of ASTM Standards Vol. 15.06. *Storage & Inst. ASTM West Conshohocken, PA*, p. 34-36-40.
- G.I. Katsaros et al. (2009). Modeling the effect of temperature and fish hydrostatic pressure on the proteolytic activity of kiwi fruit juice. *J. of Food Eng* 94: 40-45.
- Han Jo Park and Seun Jo Lee. (2008). Sensory detection of Off-flavor development during pasteurization of Ajeje vera gel using R-index. *Food Eng Progress* 12(4): 235-242.
- Ian Bi and Michael O' Mahony. (2007). Updated and extended table for testing the significance of the R-index. *J. of Sensory Statistics* 22: 713-720.
- Kae Morita et al. (2003). Comparison of aroma evaluation and gas chromatographic analysis. *J. Sci. Food Agric* 83: 289-297.
- P.R.B. Singh et al. (2008). Prediction of sensory quality of UHT milk-A comparison of kinetic and neural network approaches. *J. of Food Eng* 92: 146-151.
- Song, Iye-eui and Han Chul-hwan. (2008). A study of the reality and trend of distribution of fishery products in Busan. *Korea Logistics Review* 18(2): 105-120.
- Theofania Tsironi et al. (2008). Shelf life modeling of osmotically treated chilled gillnet sea-stream filets. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 10: 23-31.

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.