



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

명태의 저장 중 Formaldehyde함량 변화와
TTI(Time-Temperature Integrator)센서와의
상관성 해석



2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

식 품 공 학 과

김 대 욱

공학석사 학위논문

명태의 저장 중 Formaldehyde함량 변화와 TTI(Time-Temperature Integrator)센서와의 상관성 해석

지도교수 김 선 봉

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

식 품 공 학 과

김 대 욱

金大郁의 工學碩士 學位論文을 認准함

2011년 2월



주	심	농학박사	이 양 봉	⑩
위	원	공학박사	전 병 수	⑩
위	원	농학박사	김 선 봉	⑩

목 차

I. 서	론	1
II. 실험 재료 및 방법		5
1. 실험 재료		5
2. 실험방법		5
2.1. 관능검사		5
2.2. VBN(Volatile Base Nitrogen) 정량		6
2.3. TTI(Time-Temperature Integrator) 센서 분석		7
2.4. Formaldehyde 정량		7
2.5. 품질변화 kinetic 분석		7
III. 결과 및 고찰		8
1. 관능평가		8
2. VBN(Volatile Basic Nitrogen)의 변화		20
3. TTI(Time-Temperature Integrator) 센서의 변화		22
3.1. TTI 센서의 색 변화		5
3.2. TTI 반응의 모델링		5
4. Formaldehyde 함량 변화		40
5. 품질변화 kinetic 해석		40
IV. 요약		51
V. 참고문헌		54
VI. 감사의 글		58

Analysis of Correlation Between Formaldehyde Content and TTI(Time-Temperature Integrator) Sensor during Storage of Alaska Pollack

Dae-Uk Kim

*Department of Food Science and Technology, Graduate School
Pukyong National University, Busan 608-737, Korea*

Abstract

Alaska pollack (*Theragra chalcogramma*), one of the major fish resources, has been traditionally consumed in Korea and also widely used such raw materials as fresh fish, dried product, fillet, and frozen surumi in seafood

industry. Among them, Alaska pollack is mainly consumed as raw a frozen state in Korea. However, no detail research has been performed on quality maintenance and sanitation during manufacturing process, distribution and storage. The objective measurement of fish quality is inadequate even though there are many factors of leading the deterioration which are complicately and dynamically occurred.

Distribution step is practically the main factor to lead a purchase by customer's sensual estimation such as the appearance, odor and elasticity of fish. Therefore, it is required to develop an objective method which can be replaced instead of sensory evaluation.

It has been considered that the main environmental factors causing quality deterioration are temperature and time during distribution and storage of fishes. However, no obvious research has been performed on the quality deterioration of Alaska pollack depending on temperature-time history. The objective of this study was to develop a system that can simply predict variation of freshness in real time by analyzing the correlation between TTI (Time-Temperature Integrator) sensor and concentration of formaldehyde derived from decomposition of TMAO(Trimethylamine-N-Oxide). Based on the above results, it can be suggested that there was a significant correlation between freshness of pollack and TTI sensor.

I. 서 론

명태(Alaska Pollack, *Theragra chalcogramma*)는 대구과의 해수어로 국내에서 소비되는 수산물 중에서 소비량이 많은 어종이다(Cha & Kim, 2009). 수온이 1~10℃, 수심 200~300 m에서 서식하는 한류성 어종으로 연근해 및 원양어업의 주요 어획대상어류이며, 북태평양, 북부 베링해를 비롯하여 오호츠크해와 일본 근해에 많이 서식하고 있다. 생명태(生明太)의 이름으로 선태(鮮太), 망태(網太), 강태(江太), 북어(北魚) 등 19가지나 되며, 제품의 이름으로는 건태(乾太), 동태(凍太), 북어, 노가리 등의 이름이 있다.

명태에 관한 연구로는 명태 식혜에 관한 연구(Cha et al., 2004), 연육의 품질 연구(Velazquez et al., 2008), 단백질의 동결 변성에 관한 연구(Lee et al., 1998), 명태를 첨가한 김치의 품질특성(Sung et al., 2009) 등 가공에 관한 연구가 많다.

한편, 명태 육에서는 선도저하와 더불어 TMAO demethylase에 의해 TMAO가 분해되면 일시적으로 TMA가 급격히 증가하고, TMAO 분자의 메틸기가 해리 되어 같은 농도의 DMA와 formaldehyde가 생성되는 것으로 알려져 있다(LeBlanc et al., 1988). 또한 formaldehyde는 자연적으로 동물의 조직내에서도 발생하는 것으로 알려져 있다(Jung et al., 2001).

TMA는 어패류 성분의 하나로 육상동물의 조직에는 거의 함유되어 있지 않고, 어획 후에 선도가 감소하면 증가하고, TMAO가 부패세균의 효소작용에 의해서 환원되어 생성되는 것으로 비린내를 내는 원인물질중의 하나이다(Oetjen et al., 1999). TMAO는 해수어 중에 0.2~0.4 % 정도 함유되어 있으며, 특히 상어, 가오리 등의 판새류에 많이 함유되어 있고,

경골어에서는 대구류에, 연체동물에서는 두족류에 많다(Forster & Goldstein, 1976).

명태는 다른 어종에 비해 저장 중에 단백질 변성이 더욱 민감한 것으로 알려져 있으며, 변성은 육의 단백질과 formaldehyde의 반응으로도 발생할 수 있다고 보고되고 있다(Agnes et al., 1992).

이탈리아에서는 formaldehyde의 소비한계수치를 60 mg/kg으로 제한하고 있으며(Bianchietal et al., 2007), 일반적으로 소비 가능 한계치는 75 mg/kg으로 알려져 있다(Rehbein, 1987). 이처럼 formaldehyde는 어류의 신선도, 특히 명태나 대구류의 신선도에 밀접한 관련이 있는 물질로서 소비량이 많은 명태의 저장과 신선도 관련 연구에 매우 중요한 물질이라고 할 수 있다.

국내의 경우, 소비자들의 건강에 대한 관심과 욕구가 높아 보다 안전한 수산물을 제공하는 것은 매우 중요한 일이라고 볼 수 있다. 그러나 수산물의 유통과정과 신선도의 변화를 소비자에게 확인 시켜 줄 수 있는 방법이 아직까지는 국내에 상용화되어 있지 않은 실정이다. 수산물의 상당 부분이 수입에 의존하고 있고, 전면 개방이 기정사실화 되고 있는 상황에서 국내의 어업농가들은 수산물의 신선도를 오랫동안 유지하면서 고품질의 제품으로 이러한 상황에 대처해야 할 것으로 예상된다.

TTI(Time-Temperature Integrator)란 식품의 저장 및 유통 중 제품이 노출된 시간과 저장 온도를 간편하게 나타내주는 소형의 장치로서, 소비자들이 센서의 색 변화를 통해 대상 식품의 품질과 직접적으로 연관되는 시간과 온도의 노출 정도를 반영하는 특징이 있다(Lee & Lee, 2008). TTI는 주로 식품의 포장 용기에 부착되어 온도와 시간의 변화에 따라 화학적, 물리적, 전기화학적, 효소적, 그리고 미생물학적 작용을 통해 TTI의

색이 변화하거나 색이 확산함으로써 소비자가 구매 장소에서 쉽게 육안으로 식품의 품질 상태를 파악할 수 있다(Taoukis&Labuza, 2003). 냉장 조건에서도 식품의 품질에 온도와 시간의 이력이 어떠한 영향을 미쳤는지 모니터링할 수 있는 간편한 장치이다. 따라서 TTI는 시간-온도 이력에 따른 식품의 변질 정도를 판단할 수 있고, 유통 및 저장 기간 중 유효 기간이 얼마나 남아 있는지 예측하는데도 유용하게 이용할 수 있다(Lee et al., 2008).

TTI는 온도에 민감한 유제품, 과일, 야채, 생선, 해산물, 육류 등과 같은 냉장·냉동식품 등 다양한 종류의 식품에 대하여 외국에서 적용된 사례가 많이 보고되고 있다(Lee et al., 2010).

현재 상업적으로 사용되는 TTI는 효소형, 고분자형, 확산형이 주를 이루고 있으며, 이 중 가장 많이 상용화 되고 있는 TTI는 VITSAB(VITSAB AB, Malmo, Sweden)의 효소형 TTI(Agerhem & Nilson, 1981; Blixt et al., 1977)와 착색 화합물을 만들어내는 고분자형 Lifelines Freshness Monitor TTI(TempTime Inc., Morris Plains, NJ, USA)이다(Lee et al., 2010).

명태는 냉장 또는 냉동상태로 유통되고 그 경로가 복잡하여 품질관리에 어려움이 따른다. 현재 냉장 생선은 어획에서부터 가공, 포장, 보관, 운반, 진열, 판매 등의 단계에서 온도의 측정, 관리가 비연속적인 방식으로 운영되고 있다. 많은 기업체들이 잘 설계된 cold chain system을 구축하고 있으나 다양한 온도변화에 노출될 가능성이 있는 현재의 cold chain 상황에서 관리가 제대로 이루어지지 않는 경우가 많이 발생 할 수 있으며, 변질되기 쉬운 식품의 품질을 보장하기가 어려운 실정이어서 대응책이 필요한 상황이다. 이에 따라 명태의 가공공정 및 유통저장 중 품질유지와 위생관리에 대한 연구가 필수적이다.

최근에 명태의 저장 중에 신선도에 영향을 줄 수 있는 품질인자에 관한 연구가 시도되었다(Shim et al., 2010; Shim et al., 2010). 그러나 아직까지 화학적 실험을 통하여 얻은 객관적인 실험값들과 관능을 통하여 얻은 주관적인 값들 간의 상호작용을 연구한 것은 미비한 실정이다.

명태의 품질 평가는 생물학적, 이화학적 측정 방법 등의 다양한 평가방법이 있으나 실제 소비지에서 소비자의 구매를 결정짓는 요인은 주관적인 관능적 평가에 의한 것이 대부분이다. 따라서 관능적 및 화학적 선도 변화를 유통 과정 중에 소비자 및 생산자가 객관적으로 파악할 수 있는 품질 변화 지표 인자의 선택을 고려해야 할 필요가 있다.

따라서, 본 연구에서는 명태의 유통중 신선도 변화를 실시간으로 간편하게 알 수 있도록 TTI 센서와 화학적, 관능적 선도 변화와의 상관성을 검토하기 위하여 화학적 선도 판정법인 VBN(Volatile Base Nitrogen)과 명태의 근육에 존재하는 TMAO의 분해로 생성되는 formaldehyde를 정량하였고, 이것을 온도 의존성 관점에서 Arrhenius식을 이용하여 회귀분석을 실시하였다. 그리고 TTI 센서와의 상관성을 통하여 선도 변화를 실시간으로 간편하게 예측할 수 있는 시스템의 적용에 초점을 맞추어 해석하였다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 실험 재료

1.1. 명태

본 실험에서는 선어 상태의 명태를 부산국제수산물도매시장 (부산, 한국)으로부터 구입하였다. 명태의 전장은 평균 $41.7 (\pm 1.2)$ cm, 무게는 평균 $420.7 (\pm 6.9)$ g을 기준으로 선택하였으며, round 상태로 5°C , 10°C , 15°C , 20°C 로 설정된 항온배양기에 보관하여 실험에 사용하였다.

1.2. TTI 센서 및 시약

TTI 센서는 미국 Temptime 사로부터 구입한 고분자형 TTI M type과 B type을 사용하였고, 시약은 연구용 특급을 각각 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. 관능검사

관능검사는 5점 척도를 기준으로 평가하여 Table 1에 나타내었다. 숙련된 패널들이 안구투명도, 아가미의 색과 조직, 내장의 이탈 정도, 이취, 근육 조직의 탄력상태를 중심으로 관능검사 sheet에 표기 되어 있는 5가지 구간 중에 관능적으로 명태의 상태와 가장 부합하다고 판단하는 곳에 표기를 하여 기록으로 남겼다.

Table 1. Survey sheet for sensory evaluation of freshness of Alaska pollack

Items	Sensory scores				
	1	2	3	4	5
Eyeball transparency	Very poor	Poor	Fair	Good	Excellent
Gills color	Very poor	Poor	Fair	Good	Excellent
Gills tissue	Very poor	Poor	Fair	Good	Excellent
Hemia state	Too much	Much	Somewhat	Little	Nothing
Putrified odor	Too much	Much	Somewhat	Little	Nothing
Elasticity	Very poor	Poor	Fair	Good	Excellent
Overall acceptance	Very poor	Poor	Fair	Good	Excellent

2.2. VBN(Volatile Basic Nitrogen) 정량

Conway unit를 사용하는 미량확산법(Ishikawa, 1969)을 이용하여 측정하였다. 마쇄한 시료 5 g에 증류수 25 mL을 넣고 잘 섞어 30분 간 교반 후 여과하였다. 여과액을 확산기 외실 아래쪽에 1 mL를 넣고 확산기 내실에 0.01 N 황산을 1 mL 가한 뒤, 확산기 외실 위쪽에 탄산칼륨 포화 용액 1 mL을 넣고 덮개를 덮어 외실의 용액을 혼합하여 주었다. 그리고 25℃에서 60분 정지 후 내실의 황산용액에 Brunswik 시약 (methyl red 0.2 g 및 methylene blue 0.1 g을 에탄올 300 mL에 녹이고 여과한 시약)을 몇 방울 가한 뒤 0.01 N 수산화나트륨 용액으로 적정하여 구하였다.

2.3. TTI(Time-Temperature Integrator) 센서 분석

연구에 사용한 TTI는 미국의 Temptime사에서 수입한 고분자형 TTI로, Raw 식품에 많이 사용되는 B type 과 M type을 선택하여 시판되고 있는 TTI의 성능을 분석하였다. TTI를 5℃, 10℃, 15℃, 20℃의 온도로 설정된 항온 배양기에 보관하면서 색차계(CR-200, Minolta Co.,Japan)를 이용하여 CIE-L, a, b값을 구하고, 각 저장 온도 대별로 시간경과에 따른 Mu값을 산출하였다(Giannakourou et al., 2002). TTI의 색은 백열등 아래서 각 시점마다 카메라(IXUS-80S, Cannon Co., Japan)를 사용하여 촬영 하였다. 센서의 색은 내부의 물질이 저장시간 경과에 따라 고분자를 형성하여 어두워진다.

2.4. Formaldehyde 정량

AOAC(2008)의 방법에 따라 명태육을 균질화하여 10 g을 취하여 증류 플라스크에 넣고 증류수 80 ml, perchloric acid (8.5%) 40 ml을 가한 후 증

류장치(Kjeltec8100, Foss Co., Sweden)를 이용해 증류하였다. 증류액을 받는 수기(500 ml)에 증류수 30 ml를 가해 냉각관의 끝이 잠기도록 하였다. 증류가 끝나면 500 ml로 mass up 하고, 증류액 5 ml 및 표준용액을 수기에 취하여 acetyl acetone 5 ml를 각각 가해 잘 혼합한 후 끓는 물에 15 분간 가온하고 흐르는 물에 냉각하여 시험용액으로 사용하였다. 조제한 시험 용액과 표준용액을 UV Spectrophotometer(UV-1800, Shimadzu) 415 nm에서 측정하였다.

2.5. 품질변화 kinetic 분석

저장 온도 별 실험 결과인 TTI와 formaldehyde의 반응속도상수를 구하는 식은 아래와 같다. 품질인자의 변화 kinetics는 여러 반응차수를 가질 수 있지만 0차 혹은 1차로 간주하였으며, 0차 반응일 경우 식(1), 1차 반응일 경우 식(2)를 이용하였다.

$$y = k \cdot t + y_0 \quad (1)$$

$$y = y_0 \cdot \exp(k \cdot t) \quad (2)$$

여기서 k는 반응속도상수(1/h), t는 경과 시간(h), y는 측정값, y_0 는 초기값을 의미한다. 1차 반응일 경우의 식(2)는 exponential 함수이므로 양변에 자연로그를 취하면 식(1)의 형태인 1차 함수식이 된다. 다시 말하면 선형 함수식으로 변형되며 식(3)과 같다.

$$\ln y = \ln y_0 + k \cdot t \quad (3)$$

품질인자가 0차 반응인지 1차 반응인지 여부에 따라 식(1) 또는 식(3)을 사용하였다. 각 품질인자의 반응속도상수는 온도의존성을 나타내는 Arrhenius 식 (4)로 표현된다.

$$k = B \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,B}}{R \cdot T}\right) \quad (4)$$

여기서 k 는 반응속도상수(1/h)이고 B 는 pre-exponential factor를 의미한다. 식(4)의 양변에 로그를 취하여 식(5)를 유도하였으며 *Arrhenius* 상수값을 회귀분석하여 산출하는데 사용하였다.

$$\ln k = \ln B + \left(\frac{-E_{a,B}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5)$$



III. 결과 및 고찰

1. 관능평가

① 안구투명도

어류의 관능적 선도판정법에서 중요한 부분을 차지하는 안구투명도 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 즉살어의 경우 안구에 이물질이 없으며 투명하고 윤기가 있으며 색도 또렷하게 관찰된다. 그러나 선도가 저하됨에 따라 안구를 구성하고 있는 단백질이 붕괴하고 수분이 손실되어 안구투명도가 낮아진다. 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.

② 아가미의 색

아가미의 색 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 어체가 부패함에 따라 아가미를 이루고 있는 myoglobin의 철성분이 산화되어 메트화가 이루어지면 점차 짙은 갈색으로 변하게 되므로 이를 이용하여 선도판정을 할 수 있다. 그 결과 5℃의 경우 24시간 경과 후 1.89점으로 가장 빠른 속도로 하락하였고, 20℃를 제외한 온도대의 경우 36시간 경과 후부터 거의 비슷한 추이를 보이고 있어, 저장 온도에 따른 선도 지표로 아가미의 색택을 사용하기에는 다소 부적합한 것으로 판단된다.

③ 아가미의 조직

아가미의 조직 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 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. 아가미 조직 역시 20℃를 제외하고 다른 온도대에서의 뚜렷한 차이 차이를 관찰하지 못하였다. 이는 다른 어종과는 달리 명태의 육조직은 연한 특성을 가지기 때문에, 실험을 실시한 온도 영역 내의 경우, 조직의 붕괴에 있어서 더 민감하게 반응하고 있다고 판단된다.

④ 내장 이탈 상태

내장 이탈 상태 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 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. 그 결과 20℃의 경우 48시간 경과 후 1.85점으로 급속하게 하락하였고, 15℃도 72시간 경과 후 2.07점으로 경향을 보이면서 하락하였다. 반면, 5℃와 10℃의 경우는 최종 부패 단계에 이를 때까지 큰 차이를 보이지 않고 유사한 수치를 관찰할 수 있었다. 따라서 냉장보관온도인 4℃~

8℃ 이상의 온도인 15℃~20℃ 인근 영역에서는 내장이탈이 선도판정에 있어서 우수한 지표가 될 수 있음을 시사하였다.

⑤ 부패취

부패취 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 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 관능 평가 중에서 가장 신뢰할 수 있는 평가 항목 중 하나라고 할 수 있다. 전반적으로 온도별 차이를 관찰할 수 있었으며 특히 20℃의 경우 24시간 경과 후 2.18점으로 만 1일의 경과에도 부패 취 유발 물질이 상당량 생성되는 것으로 관찰되었다. 20℃를 제외한 온도대는 24시간까지는 큰 차이를 보이지 않다가 36시간 이후로 대체적으로 온도간 차이를 확인할 수 있었다.

⑥ 근육조직의 탄력

근육조직의 탄력 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 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. 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.

⑦ 총평

위의 6가지의 관능검사 항목을 종합적으로 판단한 후 그에 따른 소견을 5점 척도로 나타내었다. 각 항목 간 부족했던 부분을 상쇄하고 총괄적으로 판단하여 표현함으로써 종합적으로 선도를 판단할 수 있으며, 이를 토대로 해당 온도에 저장된 검체의 최종 부패를 판정하였다. 총평 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 설문조사 시 매우 나쁨, 나쁨, 보통, 좋음, 매우 좋은 5단계 척도를 사용하여 질문하였으며 각각을 1점, 2점, 3점, 4점, 5점으로 수치화하였다. 24시간 경과 후 각 온도별 추이의 차이가 확연하게 나타났다. 명태를 선어 상태로 저장 할 경우, 20℃, 15℃, 10℃, 5℃ 에서 각각 하루, 이틀, 이틀, 3일 이내에 유통 되는 것을 소비자가 구매 가능 한 것으로 조사 되었다.



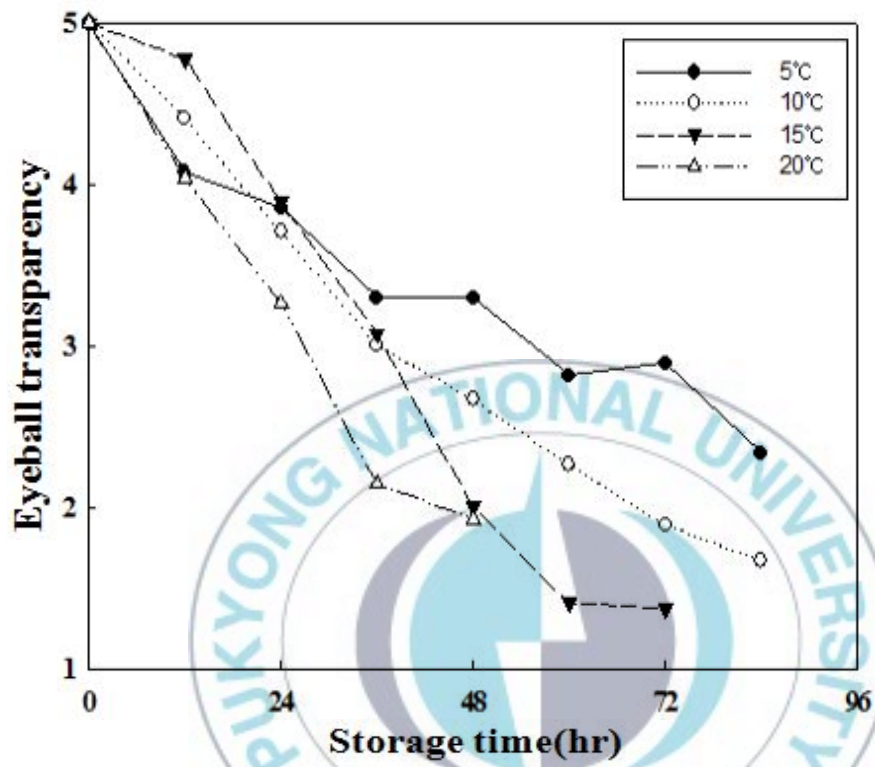


Fig. 1. Changes of eyeball transparency in sensory evaluation of Alaska pollack during storage at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

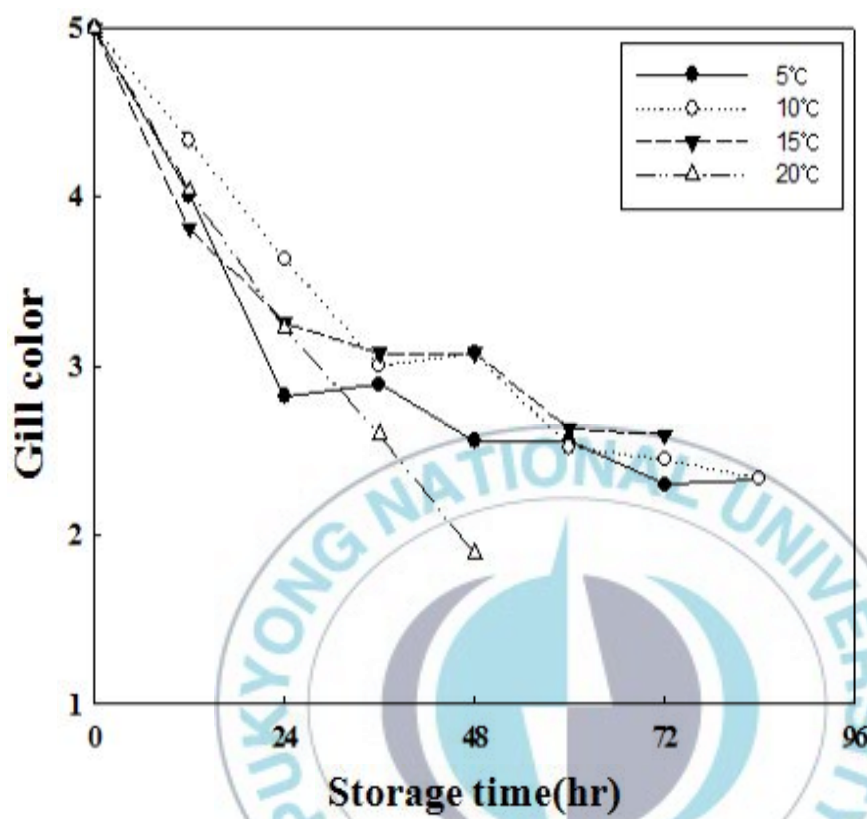


Fig. 2. Changes of gill color in sensory evaluation of Alaska pollack during storage at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

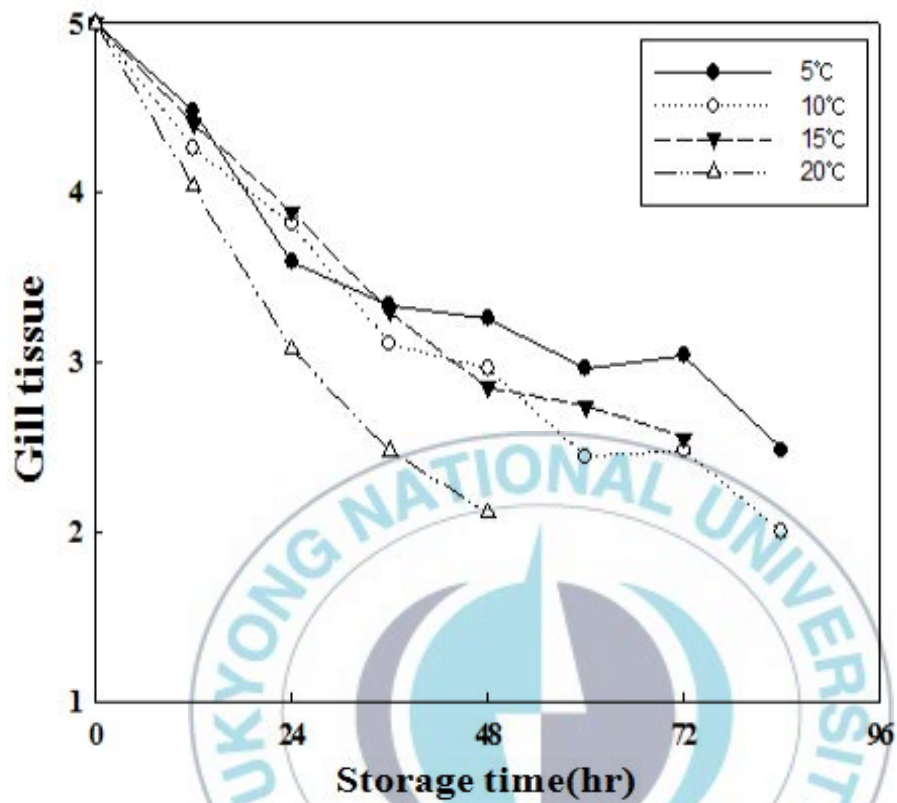


Fig. 3. Changes of gill tissue state in sensory evaluation of Alaska pollack during storage at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

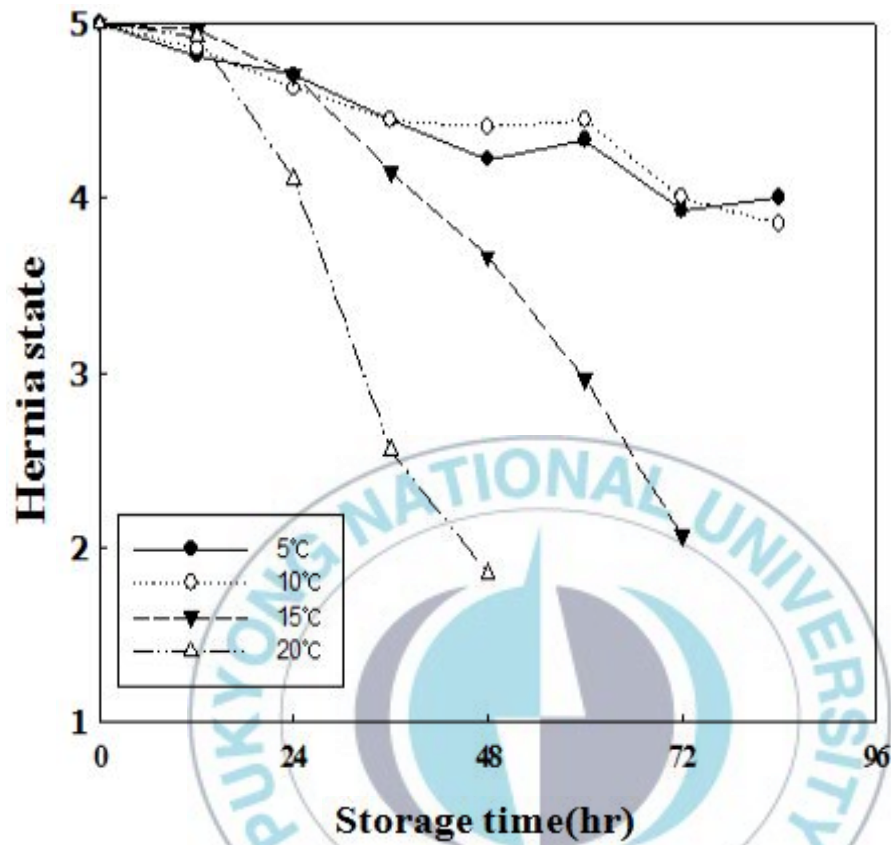


Fig. 4. Changes of hernia state in sensory evaluation of Alaska pollack during storage at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

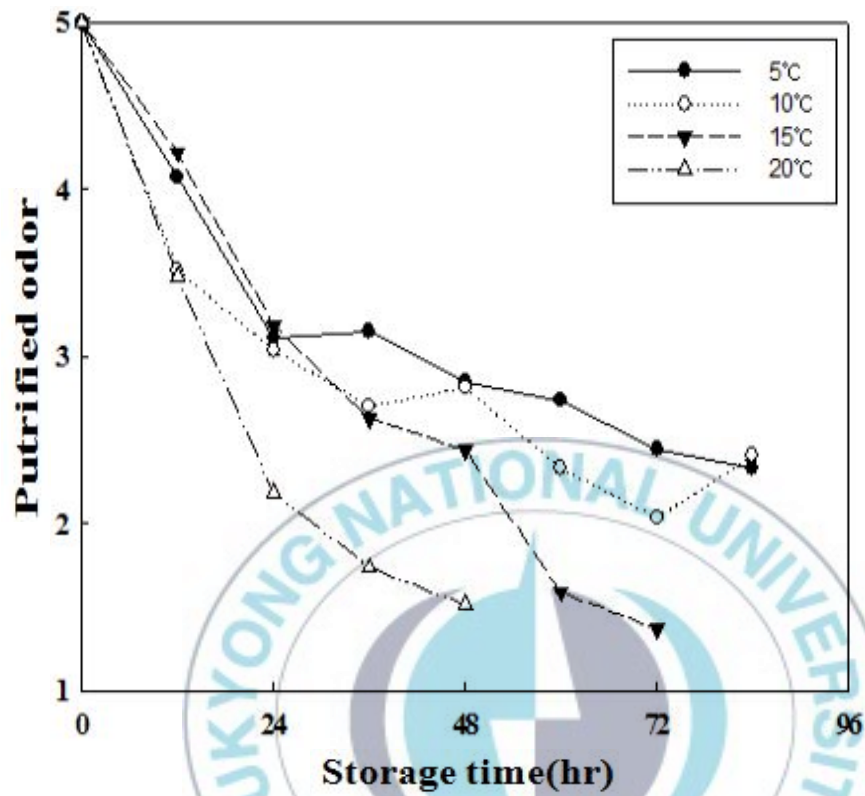


Fig. 5. Changes of putrified odor in sensory evaluation of Alaska pollack during storage at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

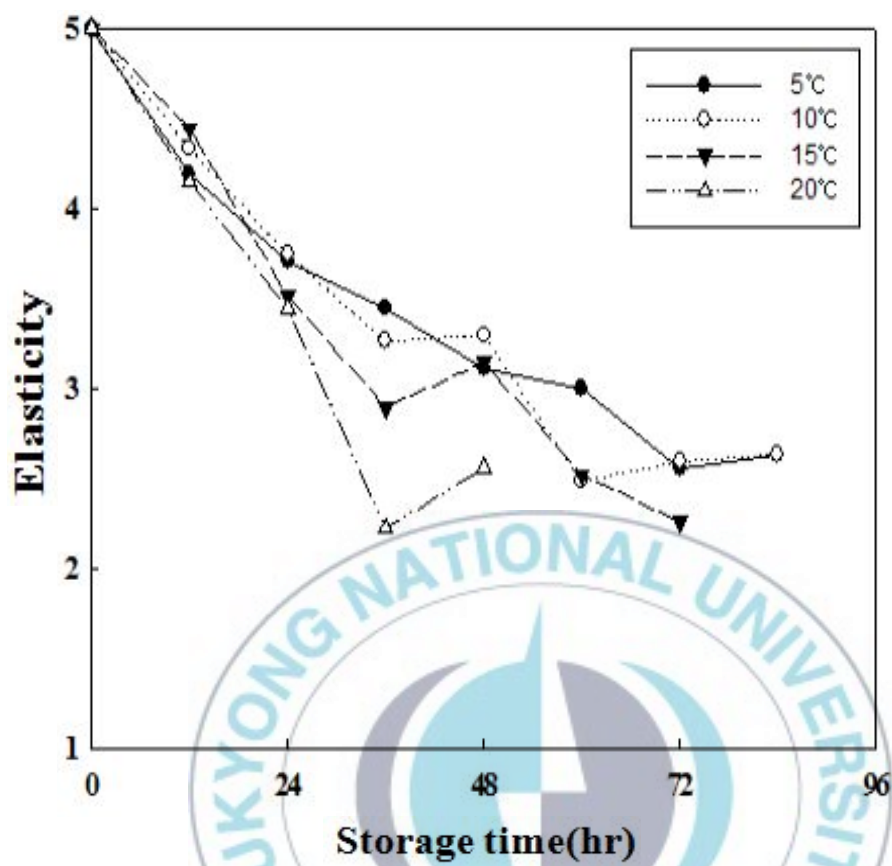


Fig. 6. Changes of elasticity in sensory evaluation of Alaska pollack during storage at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

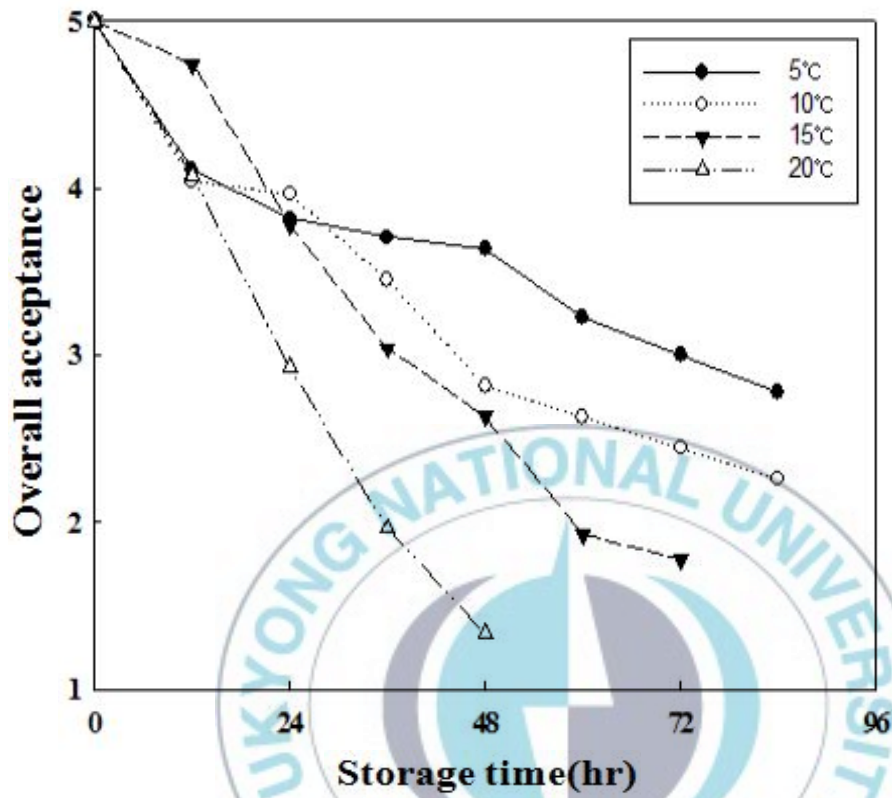


Fig. 7. Changes of overall acceptance in sensory evaluation of Alaska pollack during storage at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

2. VBN(Volatile Basic Nitrogen)의 변화

명태의 저장온도 및 시간에 따른 VBN의 실험 결과는 Fig. 8에 나타내었다. 대부분의 어패류는 어획 후 시간이 경과 할수록 휘발성 염기 질소가 증가한다고 알려져 있다(Takahashi, 1935). 본 연구의 결과에서도 저장 시간 경과에 따라서 휘발성 염기 질소의 함량이 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 각각의 저장 온도대에서 관능검사와 비교하여 관능검사 점수가 3점 이하로 되는 시점을 초기 부패로 본다면 VBN의 초기 부패기준인 30~40 mg/100g 이 관능검사 결과와 일치하는 것을 알 수 있었다. 통상적으로 생태를 5℃에서 저장과 유통이 이루어진다고 가정 했을 때 저장한 시점부터 60시간 경과까지는 VBN의 수치가 2.10~26.60 mg/100g 이었다. 초기부패 기준보다 낮은 함량으로 조사되어 유통과 식용에 적합하였고, 5℃이하의 온도에 저장하면 VBN의 수치는 더욱 낮아져서 유통 및 소비 가능한 시간은 더욱 길어 질 수 있음을 알 수 있었다. 72시간이 경과되면 수치의 상승폭이 30.10 mg/100g 에서 58.36 mg/100g 으로 28 mg/100g 이 증가하여 결론적으로 명태는 5℃이하의 온도에서 3일 이내 유통과 소비가 이루어지는 것이 바람직하다고 판단된다.

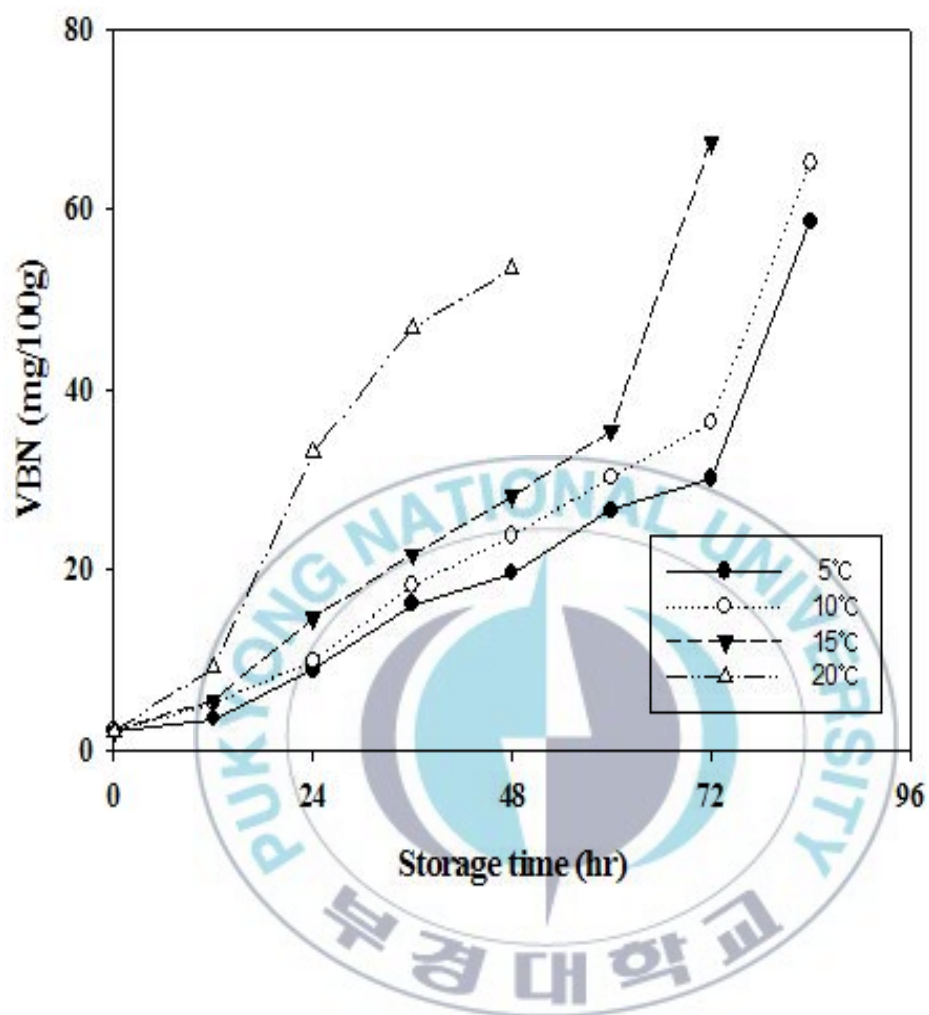


Fig. 8. Changes of VBN of Alaska pollack during storage at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

3. TTI(Time-Temperature Integrator) 센서의 변화

3.1. TTI 센서의 색 변화

이번 연구에 사용된 Fresh-Check TTI는 diacetylene 단분자가 온도의존적인 중합반응을 일으켜 고분자를 형성하며 색이 변화하는 원리이다. 기본적인 구조는 Fig. 9와 같다.

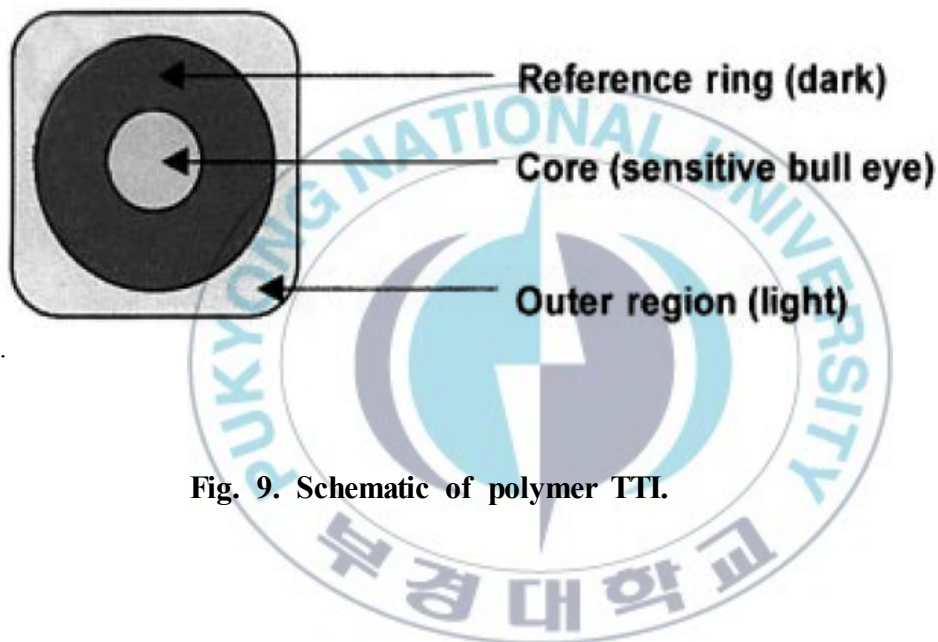


Fig. 9. Schematic of polymer TTI.

중합반응은 Core 부분 에서 일어나 점차 색이 어두워지며, 외부 Reference ring은 반응이 일어나지 않고, 어두운 색을 유지한다. 시간이 경과할수록 Core의 색이 Reference ring의 색과 비슷해지면서 소비자들이 시각적으로 명태의 신선도를 쉽게 판단할 수 있으며, 이를 통해 품질을 예측할 수 있다.

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 어두워 졌을 때를 종말점으로 하였다. Reference ring의 색과 Core 부분의 색이 비슷하게 되었을 때 Exausted 되었다고 말하며, 이는 식품의 유통기간이 얼마 남지 않았다는 의미로 core 부분이 더 어두워지면, 더 이상 식용이 불가능함을 나타낸다. 저장 온도가 높을수록 센서의 색 변화가 가속화됨을 알 수 있다.

TTI 센서의 분석 결과는 Table 2에 나타내었다. B type 의 TTI 중 5℃의 경우는 약 5일 에서 6일 사이에 reference ring 과 core의 색이 일치함을 보였다. 10℃는 3일이 지났을 때, 15℃에서는 하루 반나절이 지났을 때, 20℃는 하루만에 색이 거의 일치 하였다. M type의 TTI 는 B type 보다는 색의 변화가 조금 더디었으며, 5℃의 경우는 8일이 지났을때, 10℃는 4일이 지났을 때, 15℃는 하루 반나절이 경과 하였을 때, 20℃는 하루만에 외부 와 내부의 색이 거의 일치하였다. 이 결과를 연구에 사용된 TTI의 제조업체에서 제공한 설명서의 대략적인 lifetime의 조건과 비교하면, 설명서에서 B type의 lifetime은 5℃는 4.9일~6일, 10℃는 2.6일~3.1일, 15℃는 1.3일~1.6일, 20℃는 0.7일~0.8일 이었으며 M type의 lifetime은 5℃는 7.7일~9.6일, 10℃는 3.9일~4.7일, 15℃는 2.0일~2.4일, 20℃는 1.0~1.2일 으로 표에서 나타난 시간과 거의 일치 하였다. 저온에서는 B type과 M type의 lifetime의 차이가 존재 하였으나 고온으로 갈수록 이 차이가 점점 줄어들고 있다. 저장시간이 경과 할수록 core부분이 어두워 지며 외부의 reference ring과 밝기가 비슷해 졌다. 더 많은 시간이 경과하자 완전히 검은색이 되어 더 이상의 색 변화는 관찰 할 수 없었다.

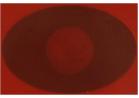
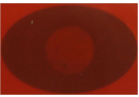
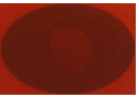
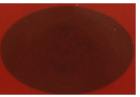
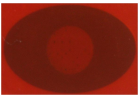
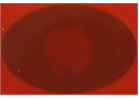
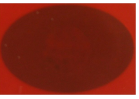
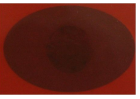
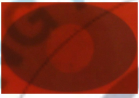
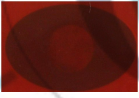
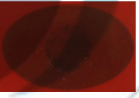
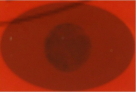
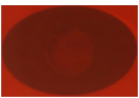
TTI 색 변화는 총 세가지, core 부분이 reference ring 보다 ①밝다, ②비슷하다, ③어둡다 로 구분될 수 있었으며 색 변화는 온도가 높을수록

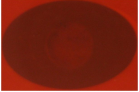
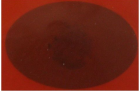
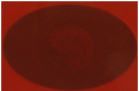
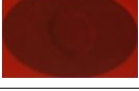
색의 변화가 가속화 되었다. Type에 따라서도 변하는 정도의 차이가 존재하였는데 B type 보다 M type의 색 변화가 더디게 진행되었으며 저온으로 갈수록 그 차이가 커짐을 알 수 있었다. 따라서 저온에서 냉장생선의 품질을 예측할 수 있는 지표로는 B type이 적절한 것으로 판단되었다. 또한 색 변화가 일어나는 각 시점에서의 색을 측정하여 kinetic modeling 하였으며, Arrhenius 매개변수를 산출 하였다. 더불어 Euler's methods를 통해 다양한 온도-시간 조건에서 예측값 및 실험값을 비교 분석 하였다. 그 결과 TTI의 일정한 색변화 단계에서 항상 일정범위의 색값을 취하였고 이를 통해 TTI의 발색정도의 정확성 과 kinetic 함수식의 유효성을 검증 하였다.

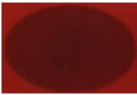
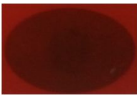
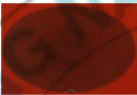
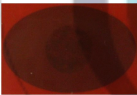


Table 2. Color change table of TTI B type and M type

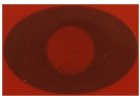
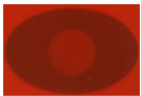
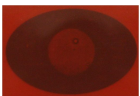
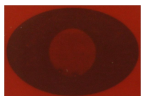
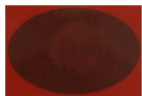
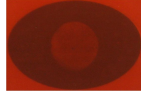
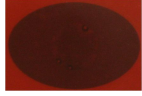
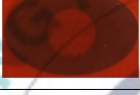
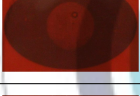
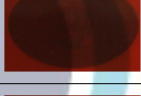
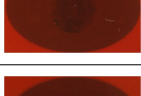
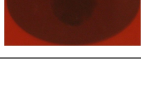
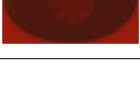
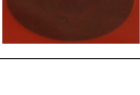
a) TTI B type

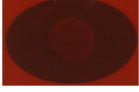
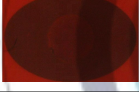
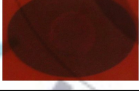
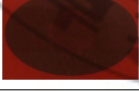
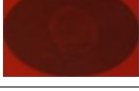
Temp. Storage time	5℃	10℃	15℃	20℃
1day, a.m.				
1day, p.m.				
2day, a.m.				
2day, p.m.				
3day, a.m.				
3day, p.m.				same above
4day, a.m.				"
4day, p.m.				"
5day, a.m.				"
5day, p.m.				"
6day, a.m.			same above	"

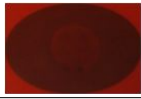
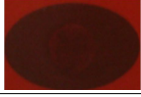
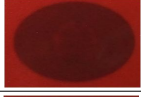
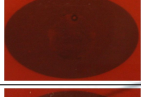
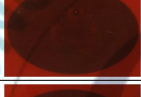
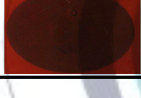
6day, p.m.			"	"
7day, a.m.		same above	"	"
7day, p.m.		"	"	"
8day, a.m.		"	"	"
8day, p.m.		"	"	"
9day, a.m.		"	"	"
9day, p.m.		"	"	"
10day, a.m.		"	"	"
10day, p.m.		"	"	"
11day, a.m.		"	"	"
11day, p.m.		"	"	"
12day, a.m.		"	"	"
12day, p.m.		"	"	"

13day, a.m.		"	"	"
13day, p.m.		"	"	"
14day, a.m.		"	"	"
14day, p.m.		"	"	"
15day, a.m.		"	"	"
15day, p.m.		"	"	"
16day, a.m.		"	"	"
16day, p.m.		"	"	"
17day, a.m.		"	"	"

b) TTI M type

Temp. Storage time	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C
1day, a.m.				
1day, p.m.				
2day, a.m.				
2day, p.m.				
3day, a.m.				
3day, p.m.				same above
4day, a.m.				"
4day, p.m.				"
5day, a.m.				"
5day, p.m.				"
6day, a.m.			same above	"

6day, p.m.			"	"
7day, a.m.		same above	"	"
7day, p.m.		"	"	"
8day, a.m.		"	"	"
8day, p.m.		"	"	"
9day, a.m.		same above	same above	same above
9day, p.m.		"	"	"
10day, a.m.		"	"	"
10day, p.m.		"	"	"
11day, a.m.		"	"	"
11day, p.m.		"	"	"
12day, a.m.		"	"	"
12day, p.m.		"	"	"

13day, a.m.		"	"	"
13day, p.m.		"	"	"
14day, a.m.		"	"	"
14day, p.m.		"	"	"
15day, a.m.		"	"	"
15day, p.m.		"	"	"
16day, a.m.		"	"	"
16day, p.m.		"	"	"
17day, a.m.		"	"	"

3.2. TTI 반응의 모델링

고분자형의 색 측정은 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. 본 연구에서는 다음의 식을 이용하여 색의 값을 산출 하였다.

$$Mu = \frac{\Delta E_{(t)}}{\Delta E_{(0)}} = -K_{TTI} \cdot t + 1 \quad (6)$$

$$\Delta E = \sqrt{(L_r - L_c)^2 + (a_r - a_c)^2 + (b_r - b_c)^2} \quad (7)$$

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 비율을 나타내며 0~1 범위의 값을 갖는다. 각 온도 대별로 산출 된 Mu 의 값은 Table 3 에 나타내었다.



Table 3. Value of Mu of TTI B type color change at different storage temperature

5℃		10℃		15℃		20℃	
Time (hr)	Mu	Time (hr)	Mu	Time (hr)	Mu	Time (hr)	Mu
0	1	0	1	0	1	0	1
25.5	0.823313384	25	0.757032064	4	0.851563822	4	0.968081688
51.5	0.614983841	28.5	0.618287287	7.5	0.750929416	6	0.814689709
75	0.498740835	34.5	0.560006593	18.5	0.618006927	8	0.65308008
96	0.464680961	38.5	0.50201814	20.5	0.487764577	10.5	0.511439694
104	0.377799505	49.5	0.438292164	25.5	0.418817718	12	0.607316999
123.5	0.350308992	58	0.308145362	29.5	0.321324844	14	0.454997966
129.5	0.32783111	60	0.318632176	46	0.179595234	17	0.308596551
142	0.304940247	72	0.296741621				
		77	0.224962021				

Fig. 10에 B type의 TTI를 5℃, 10℃, 15℃, 20℃에서 각각 보관 중에 시간에 따라 변화하는 색을 식 (6)에 대입하여 계산한 μ 값을 나타내었다. Fig. 11. 에는 M type의 TTI를 5℃, 10℃, 15℃, 20℃에서 각각 보관 중에 시간에 따라 변화하는 색을 식 (6)에 대입하여 계산한 μ 값을 나타내었다. 이 실험값을 회귀분석 한 결과인 K_{TTI} 는 1을 지나는 직선으로 나타내었으며 Table 4 에 각각의 값을 나타내었다. 또한 각 온도에 B type의 경우 5℃ 에서 μ 값이 1에서 142시간이 지나자 0.304 까지 감소하였다. 10℃ 에서는 0.224 까지, 15℃ 일 때는 0.179, 20℃는 0.308까지 μ 값이 감소됨을 보였다. M type의 경우도 종말점 일 때의 값은 비슷함을 알 수 있었다. 5℃ 에서는 0.153, 10℃는 0.198, 15℃는 0.1776, 20℃는 0.204까지 감소하였다. K_{TTI} 는 온도가 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.

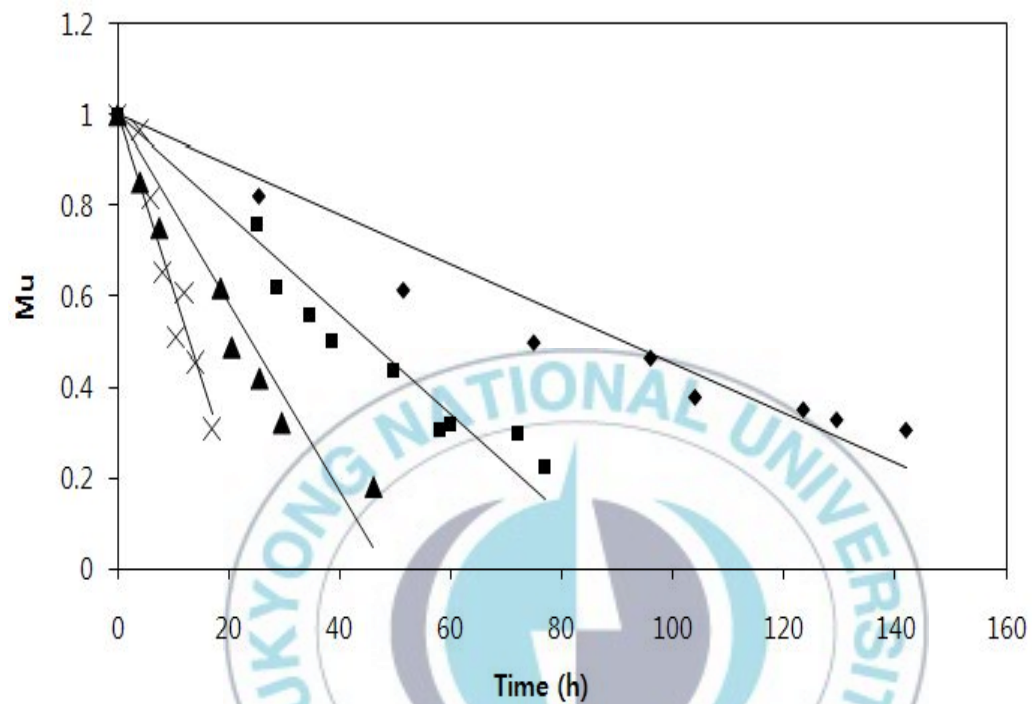


Fig. 10. Responses of TTI B type color change at different storage temperature. ◆ 5°C, ■ 10°C, ▲ 15°C, × 20°C

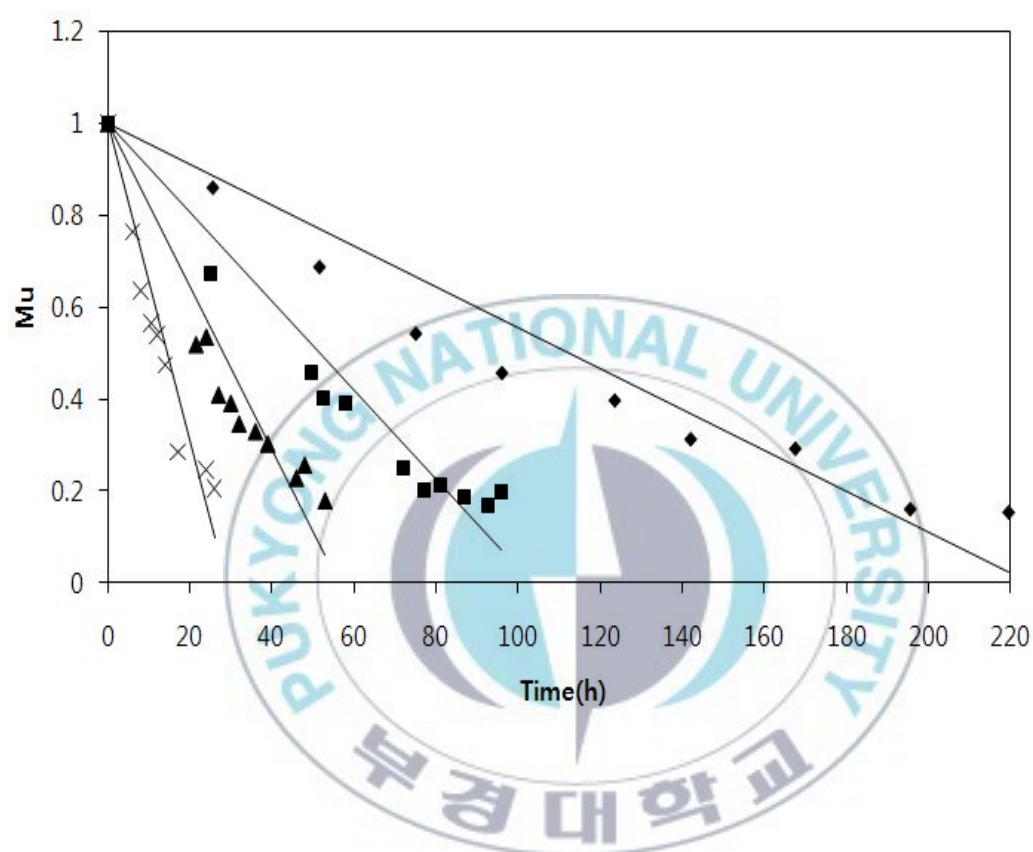


Fig. 11. Responses of TTI M type color change at different storage temperature. ◆ 5°C, ■ 10°C, ▲ 15°C, × 20°C

Table 4. Reaction rate response of TTI at different storage temperature

Temp.	Reaction rate (1/h) of TTI B type		Reaction rate (1/h) of TTI M type	
	Mu	R ²	Mu	R ²
5℃	0.0055	0.9315	0.0044	0.9171
10℃	0.0110	0.9397	0.0097	0.9286
15℃	0.0207	0.9158	0.0177	0.8693
20℃	0.0389	0.9253	0.0348	0.9074

온도 의존성은 Arrhenius 식으로 나타내었다.

$$K_{TTI} = K_{TTI} \cdot \exp\left(-\frac{E_{TTI}}{R \cdot T}\right) \quad (8)$$

여기서, K_{TTI} 는 반응속도상수(h-1), E_{TTI} 는 활성화에너지(kJ/mol), T는 온도(K)를 의미한다. 0차 반응식의 회귀분석에는 식(6)과 식(7)을 직접 사용하였으나, Arrhenius 식의 회귀분석에는 식의 양변에 자연로그를 취하여 선형 함수식으로 변형하여 사용하였다. 식(8)를 변형한 예는 식(9)와 같다.

$$\ln K_{TTI} = \ln K_{TTI} - \left(\frac{E_{TTI}}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (9)$$

Fig. 12 와 Fig. 13은 각 온도에 대한 B type 과 M type 의 K_{TTI} 실험 값과 식(9)의 회귀분석으로부터 산출된 직선의 예측값을 나타내며, 그 결과인 활성화 에너지 E_a 값과 같은 kinetic parameter는 Table 5 에 나타내었다.

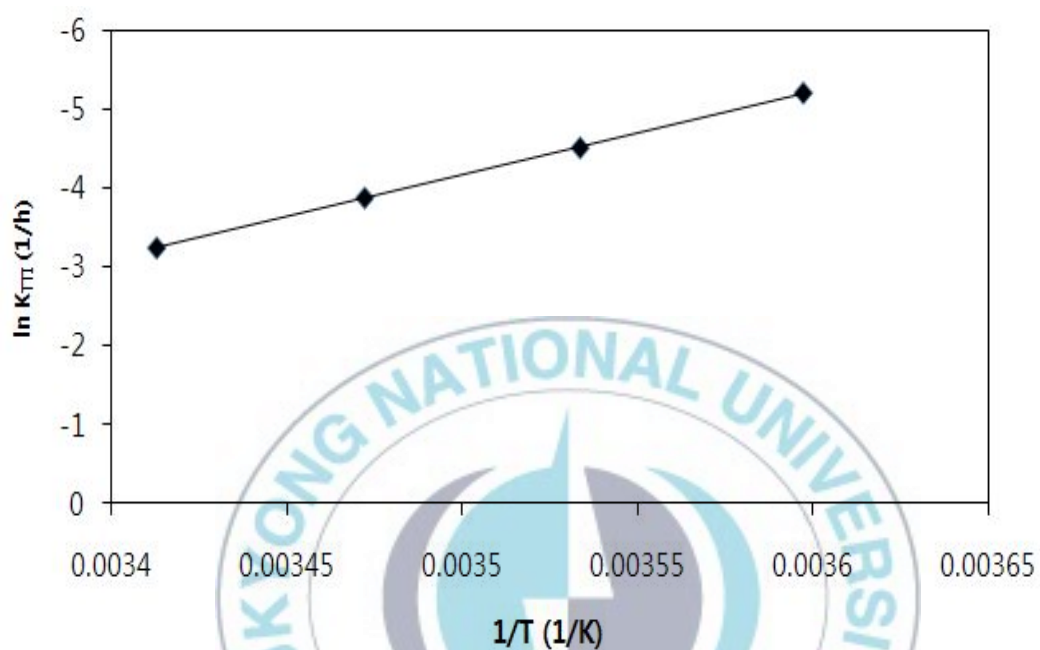


Fig. 12. Arrhenius plot of the reaction rate of TTI B type color change.

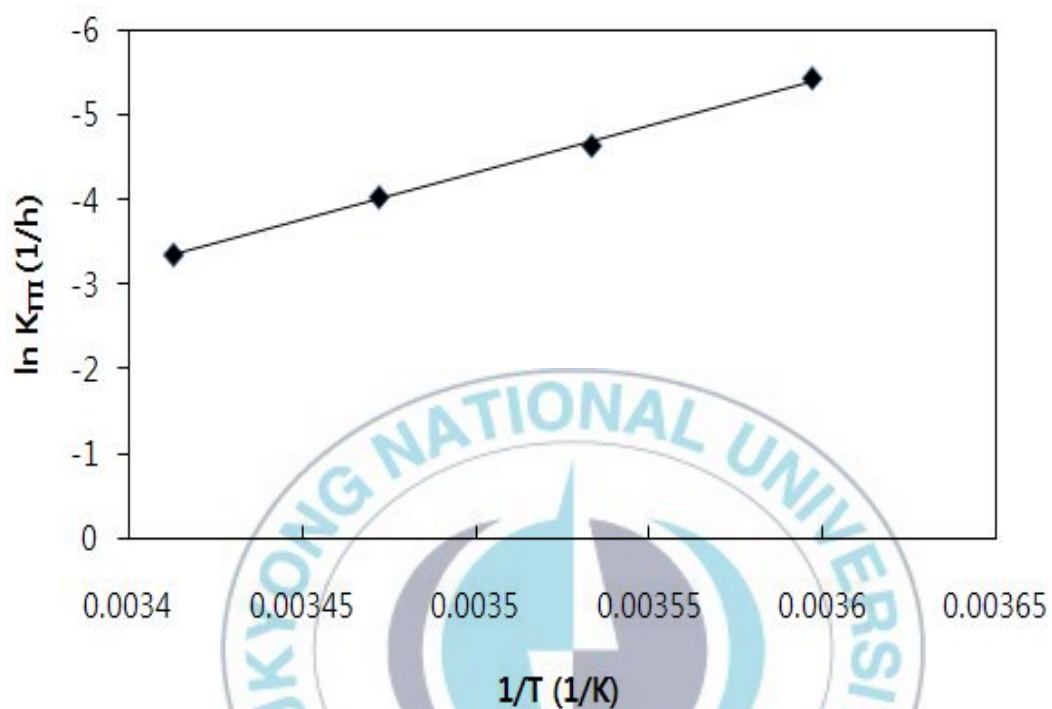


Fig. 13. Arrhenius plot of the reaction rate of TTI M type color change.

Table 5. Kinetic parameter of different types of TTI

Parameter	TTI type	
	B type	M type
Ea (kJ/mol)	88.06	92.210
$K_0(1/h)$	1.954×10^{14}	9.62×10^{14}
R^2	0.99	0.99

연구에 사용한 TTI 센서의 B type과 M type의 색 변화를 연구한 결과 고온으로 갈수록 두 type의 lifetime은 차이가 거의 없으며, 저온으로 갈수록 차이가 벌어져 5℃에서는 약 3일정도의 차이를 보인다. 냉장 생선의 유통은 저온에서 이루어지고 있으며, 명태의 품질변화 시점과 센서의 lifetime을 비교 했을 때 M type 보다는 B type이 명태의 품질예측에 적합하다는 사실을 알 수 있었다. 따라서 이어진 formaldehyde 연구에는 B type의 TTI를 사용하여 분석하였다.



4. Formaldehyde 함량 변화

저장 온도에 따른 명태의 formaldehyde 함량 변화를 Fig. 14에 나타내었다. 전반적으로 명태의 저장시간이 경과함에 따라 formaldehyde 함량은 5℃, 10℃, 15℃, 20℃의 모든 실험 구간에서 증가하는 추세를 나타내었다. 이것은 명태의 육에 존재하는 TMAO가 저장 시간의 경과에 따라 Trimethylamine-N-oxide demethylase의 분해 작용으로 DMA와 formaldehyde로 분해되면서 그 양이 증가하는 것을 알 수 있었다(LeBlanc et al., 1988). 0℃에서는 유의적인 차이가 없었다.

저온에서 저장한 명태의 formaldehyde 함량은 전반적으로 낮았으며, 저장시간이 경과함에도 크게 증가하지 않았다. 저장을 시작한지 하루가 경과되는 시점에서 0℃, 5℃, 10℃, 15℃에 저장한 명태의 경우는 formaldehyde의 양이 모두 10ppm 미만을 나타내었으나, 20℃에서 저장한 명태의 육에서는 약 3~6배 정도의 높은 수치를 나타내었다. 단위시간당 낮은 온도에서 저장하는 것이 안전함을 확인할 수 있었다.

상대적으로 고온에 저장하였던 15℃, 20℃의 명태 육에서는 저장시간이 경과함에 따라 formaldehyde 함량이 다소 큰 폭으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 낮은 온도에서는 미생물의 생육이 저해되나, 높은 온도에서는 각종 효소와 부패 미생물의 생육이 상대적으로 활발하게 이루어져서 formaldehyde로의 분해경로가 촉진되었을 것으로 판단된다.

TMAO가 분해되면 이취가 발생하는 것으로 알려져 있는데 관능검사의 이취항목과 비교해보면 5℃에서 저장한 명태의 경우 저장을 시작한지 48시간 경과 되는 시점에서 이취가 발생한 것을 확인할 수 있었다. 이때 formaldehyde 농도 또한 48시간이 경과 하는 시점에서 소폭 증가하는 것

을 알 수 있었다. 10℃의 결과를 보면 저장 하루가 경과하는 시점에서 formaldehyde 농도가 서서히 증가하는 것을 확인 할 수 있었는데 이때 동일 온도대의 관능검사 결과에서도 하루가 경과하는 시점에서 관능 점수가 3점 이하로 하락하기 시작하였다. 15℃의 결과를 보면 저장 하루가 경과한 시점에서 formaldehyde 농도의 상승폭이 5℃, 10℃ 와 비교했을 때 다소 커짐을 확인 할 수 있었으며, 이때 이취의 발생시점도 3점 이하로 하락하는 것을 알 수 있었다. 비교 분석을 위해 실시한 20℃ 의 경우에서도 같은 결과를 나타내었다.

이렇게 명태의 저장 시간 경과에 따라 TMAO가 분해되면 이취가 발생하게 되고, 동시에 휘발성 물질인 formaldehyde 함량이 증가 하는 것은 실제 명태가 부패하는 과정에서 발생하는 이취의 발생 시점과도 일치하는 것을 확인 할 수 있었다.

또한 보고에 의하면 formaldehyde의 함량이 10 mg/kg 이하이면 품질이 매우 좋은 상태인 것으로 판단 할 수 있다고 알려져 있으며, 소비 가능한계치는 75 mg/kg 으로 알려져 있다(Rehbein, 1987). 본 연구의 분석 결과와 비교해보면, 0℃와 5℃에서 저장한 명태의 육에서는 모두 10 ppm 이하의 농도가 검출되었다. Formaldehyde의 분석 결과 또한 앞서 실시했던 관능검사와 VBN의 분석 결과와 마찬가지로 명태의 저장과 유통, 소비는 5℃ 이하에서 이루어지는 것이 바람직하다는 사실을 뒷받침 해주고 있다. 그리고 본 연구의 결과에서는 모든 온도 구간에서 소비 한계치인 75 mg/kg 이하의 농도를 나타내어서 명태에서 자연적으로 발생하는 formaldehyde의 양은 인체에 해를 주지 않는 범위인 것으로 확인 되었다.

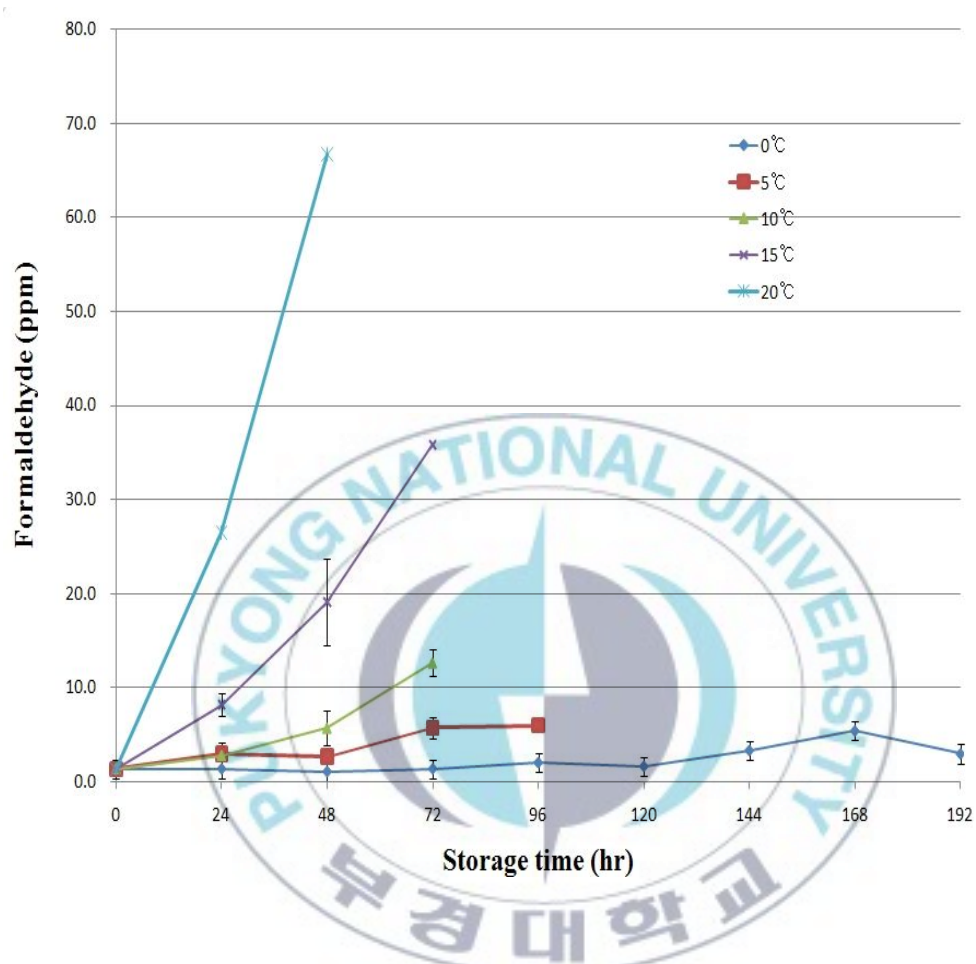


Fig. 14. Changes in formaldehyde content of Alaska pollack during storage at 0°C, 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

5. 품질 변화 kinetic 해석

앞에서 제시한 formaldehyde 의 정량 결과를 0차 반응과 1차 반응으로 나누어 회귀 분석한 결과를 각각 Table 6 와 Table 7 에 나타내었고, 회귀분석으로부터 산출된 직선의 예측값은 Fig. 15, 16 에 나타내었다. 각각의 E_a 값과 R^2 값은 Table 8 에 나타내었다.

분석 결과를 볼 때, formaldehyde는 상대적으로 R^2 값이 높은 1차 반응임을 확인 할 수 있었다. 앞서 살펴본 TTI의 활성화 에너지 값인 88.062 kJ/mol와 formaldehyde 의 활성화 에너지 값인 80.213 kJ/mol 은 수치의 차이가 7.849 kJ/mol인 것으로 나타났다(Table 9). 일반적으로 TTI 센서와 지표 물질간에 E_a 값의 차이가 25 kJ/mol이하이면, 그 지표 물질은 TTI 센서가 해당식품의 상태를 반영하는데 만족할만한 적용이 가능하다고 알려져 있다(Taoukis et al., 1999). 따라서 본 연구를 통해 formaldehyde는 TTI 센서의 지표 물질로서 적용이 가능하다는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 화학변화 양상에 있어서도 높은 상관관계가 있다는 것을 알 수 있었다. 향후 TTI 센서가 국내에서 독자적으로 개발된다면 지표 물질로서 formaldehyde의 적용이 가능 할 것으로 사료된다.

Table 6. Reaction rate response in 0th order reaction of formaldehyde at different storage temperature

Temp.	1/T	k	lnk
0°C	0.003663	0.034	-3.38139
5°C	0.003597	0.050	-2.99573
10°C	0.003534	0.154	-1.8708
15°C	0.003472	0.477	-0.74024
20°C	0.003413	1.363	0.309688

Table 7. Reaction rate response in 1st order reaction of formaldehyde at different storage temperature

Temp.	1/T	k	lnk
0°C	0.003663	0.007	-4.96185
5°C	0.003597	0.015	-4.19971
10°C	0.003534	0.031	-3.47377
15°C	0.003472	0.045	-3.10109
20°C	0.003413	0.082	-2.50104

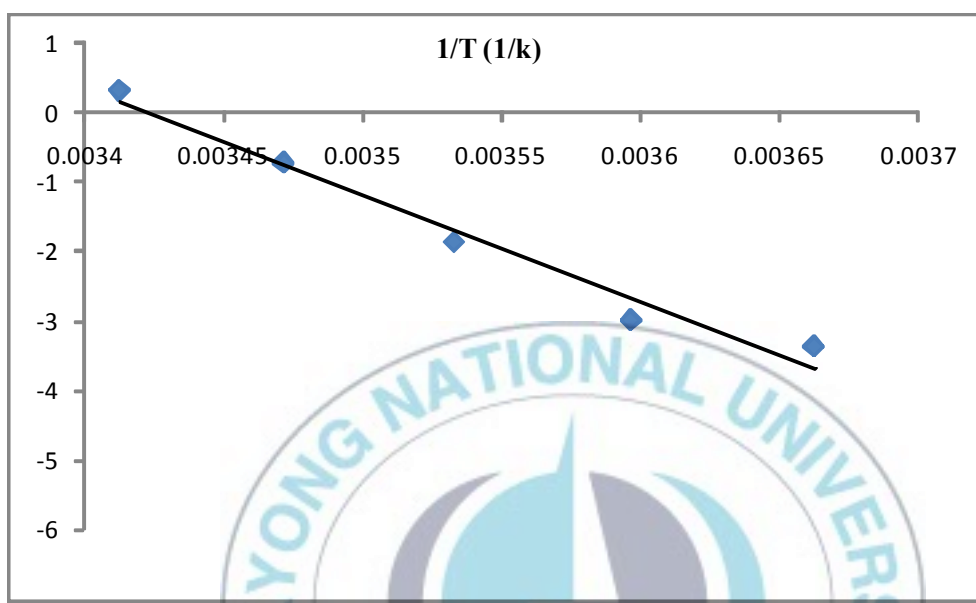


Fig. 15. Arrhenius plot of the reaction rate of formaldehyde in 0^{th} order reaction.

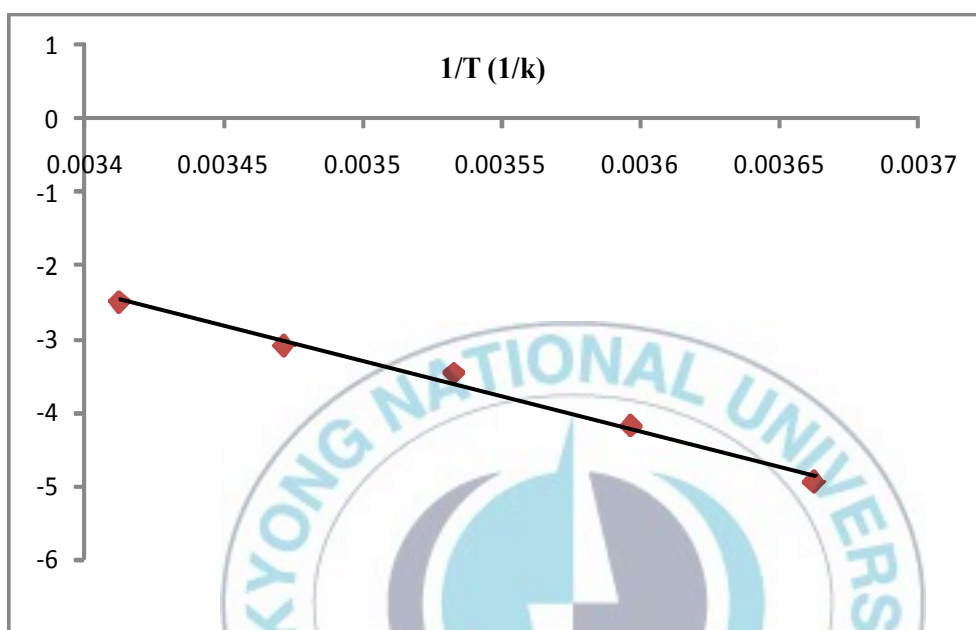


Fig. 16. Arrhenius plot of the reaction rate of formaldehyde in 1st order reaction.

Table 8. Kinetic parameter of 0th and 1st order reaction of formaldehyde

Parameter	0 th order reaction	1 st order reaction
Ea (kJ/mol)	127.836	80.213
R ²	0.974	0.99

Table 9. Kinetic parameter of TTI and formaldehyde

Parameter	TTI	Formaldehyde
Ea (kJ/mol)	88.062	80.213
R ²	0.99	0.99

IV. 요약

본 연구는 국내에서 유통되는 수산물 중에서 소비량이 많은 명태 (Alaska Pollack)를 유통 중에 실시간으로 객관적인 품질 변화 지표를 개발하기 위하여 TTI 센서의 적용 가능성을 위한 기초 연구 단계로서, 관능검사, VBN 및 TMAO의 분해로 생성되는 formaldehyde를 정량하여, 이것을 온도 의존성 관점에서 Arrhenius식을 이용하여 회귀분석을 실시하였다. 그리고 TTI 센서와의 상관성을 통하여 선도 변화를 실시간으로 간편하게 예측할 수 있는 시스템의 적용에 초점을 맞추어 해석하였다.

1. 명태의 관능평가 결과는 저장시간이 경과함에 따라 모든 온도대에서 관능적으로 신선도의 하락을 확인할 수 있었다. 명태를 선어 상태로 저장 할 경우, 20℃, 15℃, 10℃, 5℃ 에서 각각 하루, 이틀, 이틀, 3일 이내에 유통 되는 것을 소비자가 구매 가능한 것으로 조사 되었다.

2. 각각의 저장 온도대에서 관능검사와 비교하여 VBN의 초기 부패기준인 30~40 mg/100g이 관능검사 결과와 일치하는 것을 알 수 있었다. 관능검사결과와 VBN 분석의 결과에 의해, 명태는 5℃이하의 온도에서 3일 이내 유통과 소비가 이루어지는 것이 바람직하다고 판단된다.

3. 연구에 사용된 Fresh-Check TTI는 diacetylene 단분자가 온도의존적인 중합반응을 일으켜 고분자를 형성하며 색이 변화하는 원리이다. 시간이 경과할수록 Core의 색이 Reference ring의 색과 비슷해지면서 소비자들이 시각적으로 명태의 신선도를 쉽게 판단할 수 있으며, 이를 통해 품질을

예측할 수 있다.

4. 명태의 저장시간이 경과함에 따라 formaldehyde 함량은 모든 온도대에서 증가하는 추세를 나타내었다. 저온에서 저장한 명태의 formaldehyde 함량은 전반적으로 낮았으며, 저장시간 경과에도 크게 증가하지 않았다.

모든 온도 구간에서 소비 한계치인 75 mg/kg이하의 농도를 나타내어서 명태에서 자연적으로 발생하는 formaldehyde 의 양은 인체에 해를 주지 않는 범위인 것으로 확인 되었다(Rehbein, 1987).

5. 회귀분석 결과를 볼 때, formaldehyde는 1차 반응임을 확인 할 수 있었다. TTI 와 formaldehyde 의 E_a 는 각각 88.062 kJ/mol, 80.213 kJ/mol 이었다.

6. 일반적으로 TTI 센서와 지표 물질간에 E_a 값의 차이가 25 kJ/mol이하이면 그 지표 물질은 TTI 센서에 적용이 가능하다고 알려져 있다 (Taoukis et al., 1999). 본 연구에서 TTI 센서와 지표 물질의 E_a 값의 차이는 25 kJ/mol 이하인 7.849 kJ/mol인 것으로 나타났다. 향후 TTI 센서가 국내에서 독자적으로 개발된다면 지표 물질로서 formaldehyde의 적용이 가능 할 것으로 사료된다.

V. 참고문헌

- Agnes J, Patrick C, Luçay H and André D. 1991. Trimethylamine N-oxide demethylase (TMAO-ase) of saithe (*Pollachius virens*) Kidney: Study of some physicochemical and enzymic properties. *J Sci of Food and Agric* 59, 261-267.
- AOAC. 2008. 'Formaldehyde in Food.' pp931.
- Berna K, Sukran C. 2005. Determination of the shelf life of sardine (*Sardina pilchardus*) marinades in tomato sauce stored at 4 °C. *Food Control* 16, 639-644.
- Bianchi F, Careri M, Musci M and Mangia A. 2007. Fish and food safety: Determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC-MS analysis. *Food Chem* 100, 1049-1053.
- Cha YJ, Jeong EJ, Kim H, Cho WJ and Nam GJ. 2004. Biological activity in traditional Alaska pollack sikhæ during low temperature fermentation. *Biofactors* 22, 319-321.
- Cha YG, Kim KS. 2009. Causality Analysis of the Prices between Imported Fisheries and Domestic Fisheries in Distribution Channel. *The Fisheries Business Administration Society of Korea* 40, 105-126.

- Corradini MG and Peleg M. 2007. Shelf-life estimation from accelerated storage data. *Trends Food Sci and Technol* 18, 37-47.
- Forster RP, Goldstein L. 1976. Intracellular osmoregulatory role of amino acids and urea in marine elasmobranchs. *Am. J. Physiol.* 230, 925-931.
- Giannakourou MC, Koutsoumanis K, Nychas GJE and Taoukis PS. 2005. Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the chill chain. *Inter J Food Microbiol* 102, 323-336.
- Hong SI, & Park WS. 2000. Application of Time-temperature indicators for monitoring Kimchi fermentation. *Food Sci Biotechnol* 9, 258-262.
- Iben EB. 1996. Determination of formaldehyde in frozen with formaldehyde dehydrogenase using a flow injection system with an incorporated gel-filtration chromatography column. *Analytica chimica acta* 320, 155-164.
- Ishizaka O. 1969. Experimental method of microdiffusion analysis. Nankodo Company Ltd., Tokyo. Japan.
- Jung SH, Kim JW, Jeon IG and Lee YH. 2001. Formaldehyde

residues in formalin-treated olive flounder (*Paralichthys olivaceus*), black rockfish (*Sebastes schlegeli*), and seawater. *Aquaculture* 194, 253-262.

Je JY, Park PJ, Kwon JY, Kim SK. 2004. Novel Angiotensin I Converting Enzyme Inhibitory Peptide from Alaska Pollack (*Theragra chalcogramma*) Frame Protein Hydrolysate. *J Agric Food Chem* 52, 7842-7845.

Kim WJ, Koo GH. 2003. *Sensory Evaluation of Food*. Hyoil Publishing Co., Korea, 40-45.

Lee JY, Lee SJ, Hong KW. 2010. Use of Commercial Enzymatic Time Temperature Integrator for Monitoring Spoilage of Ground Beef. *Food Engineering Progress* 14, 229~234.

Lee KH, Jung BC, Hong BI. 1998. Cryoprotective Effect and Mechanism of Corn Starch Enzyme Hydrolysates on Fish Protein 1. Cryoprotective Effect of Corn Starch Enzyme Hydrolysates on Fish Protein. *Korean J Fisheries and Aquatic Sci* 31, 823-828.

LeBlanc E.L., LeBlanc R.J. 1988. Effect of frozen storage temperature on free and bound formaldehyde content of cod (*Gadus morhua*) fillets. *J Food Processing and Preservation* 12, 95-113.

Maidier M, Alfaro B, Cruz Z, Argarate N, George S, Marc YL, Olley and Pin C. 2008. Modelling spoilage of fresh turbot and evaluation of a time-temperature integrator (TTI) label under fluctuating temperature. *Int J Food Microbiol* 127, 193-199.

Maria DM, Rey M, Carmen G. Sotelo, Santiago P. Aubourg, Hartmut Rehbein, Wiebke Havemeister, Bo Jørgensen, & Michael K. Nielsen. 2001. Localization of formaldehyde production during frozen storage of European hake (*Merluccius merluccius*). *Eur Food Res Technol* 213, 43-47.

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. *J food sci* 69, 90-96.

Michael K, Nielsen, Jorgensen M. 2004. Quantitative relationship between trimethylamine oxide aldolase activity and formaldehyde accumulation in white muscle from fish during frozen storage. *Agric and food chem* 52, 3814-3822.

Oetjen K, Karl H. 1999. Improvement of gas chromatographic determination methods of volatile amines in fish and fishery pro-ducts. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 95, 403-407.

- Özogul F, Polat A, Özogul Y. 2004. The effects of modified atmosphere packaging and vacuum packaging on chemical, sensory and microbiological changes of sardines (*Sardinapilchardus*). Food Chem 85, 49-57.
- Raatikainen O, Reinikainen V, Minkkinen P, Ritvanen T, Muje P, Pursiainen J, Hiltunen T, Hyvönen P, Wright AV and Reinikainen SP. 2005. Multivariate modelling of fish freshness index based on ion mobility spectrometry measurements. Analytica Chimica Acta 544, 128-134.
- Rehbein H. 1987. Determination of the formaldehyde content in fishery products. Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung 185, 292-298.
- Riva M, Piergiovanni L and 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.
- Shim SD, Kim DU, An SR, Lee DS, Kim SB, Hong KW, Lee YB and Lee SJ. 2010. Using Modeling to Predict Alaska Pollack Quality during Storage. Korean J Fisheries and Aquatic Sci 43, 195-204.
- Sung JM and Choi HY. 2009. Effects of Alaska Pollack Addition on the Quality of Kimchi (Korean salted cabbage). The Korean Food

Preserve 16, 772-781.

Takahashi, T. 1935. Distribution of trimethylamine oxide in the piscine and molluscan muscle. Bull. Japan. Soc Sci Fish 41, 91.

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.

Velazquez G, Miranda-luna P, López-echevarría G, Vázquez M, Antonio TJ and Ramírez JA. 2008. Effect of pacific whiting wash water proteins on alaska pollack surimi gels. J Text Stud 39, 296-308.

Xuan W, Chan H, Chon H, Jiang D. 2008. Rapid detection of formaldehyde concentration in food on a polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic chip. Food Chemistry Article in press.

VI. 감사의 글

학부 때 인연을 맺어 대학원 까지 지도해주시고, 학문에서부터 사람됨됨이를 가르쳐주신 아버지 같으신 김선봉 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 대학 생활동안 제자를 사랑하고 아끼는 교수님의 마음을 항상 느낄 수 있었습니다. 어느 곳에 있든 그 은혜 잊지 않고, 살아가도록 하겠습니다.

논문이 나오기까지 많은 지도와 세심한 조언을 아끼지 않으신 이양봉 교수님께도 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 항상 관심 가져 주시는 김영목 교수님, 전병수 교수님께 감사의 말씀을 드리며, 학부시절 많은 가르침을 주신 조영제 교수님, 양지영 교수님, 안동현 교수님께 감사함을 전합니다.

식품화학실험실 성재웅, 김도형, 김주연, 정해림, 김민아, 김경신, 김운필, 김남훈, 김태호, 정현애, 박주연, 함께 했지만 지금은 각자의 위치에서 열심히 생활하고 있을 실험실 후배들과 청운회 선배님들께도 고마움과 감사함을 전합니다.

이외에도 식품공학과와 선, 후배님들, 교내 PASS-E 팀, 호주어학연수팀, 白劍會, 해외탐방 팀, 식약청 선생님들 그리고 손현주, 박은영, 김주연, 손광식 에게도 진심으로 감사의 말씀을 드립니다.

해운대 교회식구들과 청년회, 일가친척 모두에게 감사의 말씀을 전합니다. 지면의 부족함을 핑계로 언급하지 못하는, 저와 인연을 맺은 모든 분들에게 감사의 말씀을 드리며 끝으로 사랑하는 아버지, 어머니 그리고 하나님께 감사드립니다.