KFAS 한국수산과학회지 Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences
한수지 51(1), 91-94, 2018

Note
Korean J Fish Aquat Sci 51(1),91-94,2018

냉동 수산물의 저장 온도 관리를 위한 Time-temperature Indicator와 비전 기반 Indicator 분석 프로그램 개발

장명기 · 홍창욱 · 최재혁 · 김꽃봉우리[1] · 최정욱[1] · 남택정[1,2] · 안동현[3]*

디바이스넷, [1]부경대학교 수산과학연구소, [2]부경대학교 식품영양학과, [3]부경대학교 식품공학과/식품연구소

A Time-temperature Indicator for A Vision Based-Detection System for Managing the Storage Temperature of Frozen Fish Products

Myung-Kee Jang, Chang-Wook Hong, Jae-Hyuk Choi, Koth-Bong-Woo-Ri Kim[1], Jeong-Wook Choi[1], Taek-Jeong Nam[1,2] and Dong-Hyun Ahn[3*]

Devicenet Research Institute, Devicenet, Anyang 14056, Korea
[1]Institute of Fisheries Sciences, Pukyong National University, Busan 46041, Korea
[2]Department of Food Science and Nutrition, Pukyong National University, Busan 48513, Korea
[3]Department of Food Science and Technology/Institute of Food Science, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

We develop a time-temperature indicator (TTI) that can determine whether thawing of fish and other fishery products has occurred during frozen storage. A polypropylene tube with an internal diameter of 3 mm was prepared and cut to a length of 14 to 20 mm. One end of the tube was thermally sealed and 0.1% acetic acid was injected into the other end; the tube was then frozen at 20℃. Then the open side of the frozen tube was blocked by sinking the tube into a 10% gelatin solution. The tube was attached to a polyvinyl packaging bag along blue litmus paper and the bag was put into a freezer at -20℃. After freezing, the bag was removed to an ambient temperature of 20℃, and the time dependence of the color change of the litmus paper was observed. The color changed from blue to red, with the length of the red region increasing with time. Our TTI can be used as a part of a visible detection system and the detection program can conduct the elapsed time analysis on the length of the red region of the litmus paper indicating the degree of thawing. Thus, the TTI is a useful tool in the temperature management of frozen fish and fishery products.

Key words: Time-temperature indicator, Vision-based indicator detecting program, Frozen fish products

서 론

수산물산거점유통단지(FPC, Fisheries Products Processing & Marketing Center)는 수산물의 선도유지를 위해 신속하게 가공하여 유통하는 것에 중점을 두고 있어, FPC 앞 부두에 하역이 이루어지면, 선별과정을 거쳐 -45℃에서 급냉한 뒤, -30℃ 부근의 냉동 창고에 보관된다. 하지만, 유통 기준에 따라 냉동 보관되어 소비지까지 유통되어야 하나, 실제 유통 과정 중에는 취급 부주의로 인하여 냉동 보관 온도가 유지 되지 않거나 이동 중에 상온에 장시간 노출되어 신선한 상태로 생산이 되었음에도 불구하고, 유통과정 속에서 선도가 바뀔 수 있는 경우가 발생하고 있다. 그러나, 유통 과정 중 온도 변화를 가시적으로 확인 할 수 있는 표시 기술이 아직도 구축되어 있지 못한 실정이다(Lee and Jo, 2011).

현재, 수산물의 신선도가 유통과정 중에 잘 유지되고 있는지를 소비자가 확인할 수 있도록 하는 시간온도지시계(TTI, time-temperature indicator)에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 이를 수산물에 적용하기 위해 냉동·냉장 수산물에 대한 적용 가능성에 대해 보고되고 있다(Endoza et al., 2004; Giannakourou et al., 2005; Nuin et al., 2008; Tsironi et al., 2009). TTI의 작동 원리는 기계적, 화학적, 효소적, 미생물학적 변화들을 가시적 반응으로 표현하며, 시간별로 온도에 의존하여 감시하는 장치이다(Pacquit et al., 2008). 이와 같이 TTI의 경우 일부에서 상용화가 되고 있지만, 식품 분야에서는 여러 가지의 이유로 실용화의

https://doi.org/10.5657/KFAS.2018.0091

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial Licens (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Korean J Fish Aquat Sci 51(1) **91-94, February 2018**

Received 5 December 2017; **Revised** 16 January 2018; **Accepted** 13 February 2018

***Corresponding author:** Tel: +82. 51. 629. 5831 Fax: +82. 51. 629. 5824

E-mail address: dhahn@pknu.ac.kr

어려움을 겪고 있다(Kang et al., 2014). 따라서, 국내에서 수산물에 적용하여 간편하고 경제적으로 이용이 가능한 신선도 판별을 위한 indicator의 개발이 필요한 실정이다.

이에 본 연구에서는 1년 동안 냉동 고등어의 신선도를 이화학적 지표로 판정한 결과 -30℃의 온도가 유지될 경우 고등어의 신선도에 미치는 영향은 매우 작은 수준임을 확인하였다. 즉, 유통 중의 온도 변화가 없다면 이러한 신선도에는 영향을 미치지 않을 것이라는 결론에 도달하였다. 따라서, 냉동 수산물의 온도 관리를 추적하기 위한 TTI를 개발하기 위해, 해동 유무에 따른 가시적인 변화를 시각적으로 감지할 수 있도록 냉동된 산성용액이 해동되었을 때 확산되어 색 변화를 관찰 할 수 있는 TTI를 개발하고 vision을 기반으로한 프로그램을 이용하여 색 변화를 분석하는 방법을 개발하였다.

재료 및 방법

색 변화에 의한 해동 판별 indicator 제조

냉동 수산물의 해동 유무를 확인하기 위한 방법으로 아세트산(Sigma-Aldrich Chemical Co., USA)을 증류수에 0.1% 중량비의 농도로 희석하여 준비하였다. 푸른색 리트머스 시험지(Sigma-Aldrich Chemical Co., USA)는 폭이 1 cm로 절단한 여과지에 고정시켜 준비하였다. 직경 3 mm인 폴리프로필렌 튜브(straw)를 1.4 cm, 1.7 cm, 2.0 cm로 절단한 후 한쪽 끝을 알코올램프를 이용하여 용해한 후 밀착시켜 봉합하였다. 각각의 튜브에 0.1% 아세트산 용액을 마이크로니들 팁을 이용하여 10 μL, 30 μL, 50 μL 씩을 주입하였다. 산성용액이 주입된 튜브의 열린 끝을 45℃로 중탕되어 있는 10% 젤라틴(Sigma–Aldrich Chemical Co., USA) 용액에 담근 후 실온에서 굳혀 입구를 막았다. Fig. 1에서와 같이 산성용액 튜브를 푸른색 리트머스 시험지가 부착된 여과지(Whatmann No. 4) 여백에 리트머스 시험지와 간격을 2.0 mm로 하여 고정시켜 indicator를 완성하였다.

비전 기반 indicator 분석용 프로그램

Indicator의 색변화를 분석하기 위해서는 VIS (vision inspection system)가 필요하며, 본 연구에 사용된 vision camera는 basler acA2000-50gc color CCD (Ahrensburg, Germany)를 사용하였고, lens는 Edmund Optics, 8.5 mm/F1.3, C Mount (Barrington, USA)를 사용하였다. Indicator의 색 변화 길이를 분석하는 software는 national instruments (Austin, USA) 사의 그래픽 기반의 프로그램인 vision builder for automated inspection를 사용하여 개발하였다.

해동 시간에 따른 indicator 변화 측정

제작한 indicator를 폴리비닐 진공포장지에 부착한 후 -20±2℃ 냉동고(F-A125GD, LG Electronics, Korea)에서 24시간 동결시켰다. 동결 중인 포장지들을 꺼내어 실온(20℃)에서 방치하며 30분 또는 60분 후 튜브에서 산성 용액이 용출됨에 따른 리트머스 시험지의 색 변화를 관찰하였다. 해동이 끝난 후, indicator sample 20개를 대상으로 이미지를 캡쳐한 후, 측정 프로그램을 통하여 측정하였고, 오차를 확인하였다.

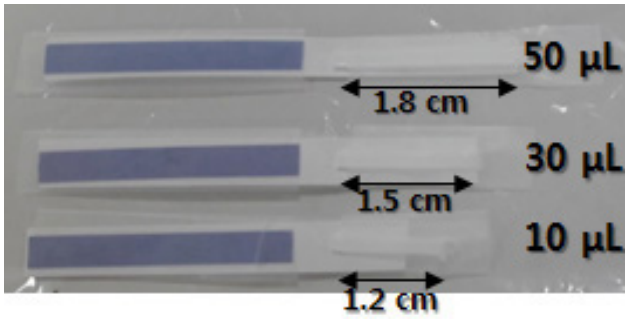

Fig. 1. Design of visible indicator with different dosage of acetic acid and tube length for storage temperature management of frozen fish.

통계처리

분석 결과는 평균과 표준편차(mean±SD)로 나타내었으며, 각 실험군 간의 유의성은 SPSS 프로그램(Statistical Package for Social Science, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 나타내었다. 반복 측정에 의한 ANOVA test로 검증한 후, Duncan's multiple range test를 통하여 $P<0.05$ 수준에서 유의성을 비교하였다.

결과 및 고찰

수산물은 저장 과정 중 선도 저하가 빠르게 일어나기 때문에 FPC에서는 냉동 보관하여 가공·유통을 하는 시스템을 갖추고 있다. 따라서, 냉동 보관 시스템의 철저한 관리를 위해서는 이를 시각적으로 간편하게 판별할 수 있는 TTI의 개발이 필요하다. 현재 식품에서의 TTI의 적용 가능성을 파악하기 위해 상용화되어 있는 TTI에 대한 분석이 이루어져 왔으며(Kang et al., 2014), 냉장 수산물에서도 이를 이용하여 적용가능성을 살펴보았다(Park et al., 2014). 하지만, 상용화 되어 있는 TTI는 고가의 비용 문제로 적용하기가 어려운 문제점이 있어, 본 연구에서는 냉동 수산물의 온도 관리를 위해 간편하게 판별할 수 있는 값싼 TTI를 개발하였다. 본 연구에서 개발한 TTI의 기본 원리는 pH 4.0 범위의 산성 용액을 푸른색 리트머스 시험지를 붉게 변하게 하는 시약으로 사용하는 것이다. 냉동 수산물 보관 시설이나 유통 중에 온도가 증가하게 되면, 냉동되어 있는 산성 용액이 해동됨에 따라 유출되게 되고 시험지로 확산되어 색이 변화하는 것을 관찰 하는 것이다. 이에 산성 물질의 하나인 아세트산을 증류수에 희석한 후 폴리프로필렌 튜브 등에 넣어 밀봉한 후 포장재에 부착하는 방식으로 TTI를 제작하였다. 일반적으로 리

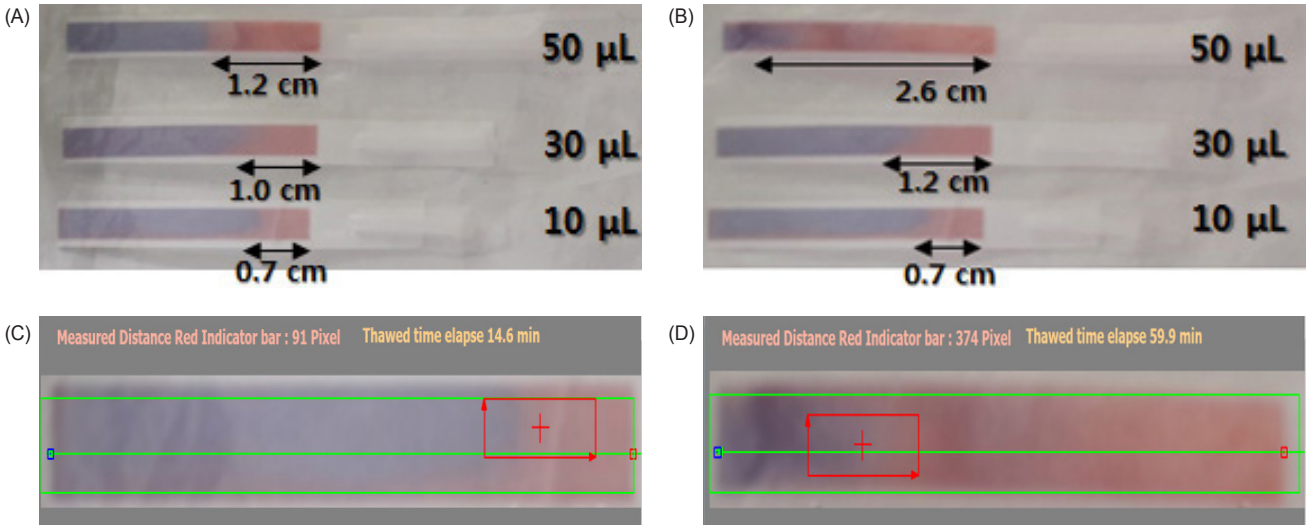

Fig. 2. Picture of thawed indicator (A, 30 min; B, 60 min) and image capture (C, 15 min; D, 60 min) for dosage of 50 μL using program.

트머스 시험지는 산도(pH)의 변화를 쉽게 측정하는 도구로서, 붉은 색 리트머스 시험지는 염기성 조건(pH 8.0 이상)에서 푸른색으로 색깔이 변하고, 푸른 색 리트머스 시험지는 산성(pH 6.0 이하)에서 붉은 색으로 색깔이 변한다. 식품 및 식품원료의 해동 유무를 가시적으로 판별할 수 있는 포장재에 부착할 수 있는 indicator 제조에 있어서, 산성 용액을 담을 튜브 등은 유연성을 갖고 있는 재료로 제조한 것이 유리튜브나 경화 튜브보다 파손을 방지할 수 있어 효과적이었다.

Table 1과 Fig. 2 (A, B)는 해동 유무 판별 TTI가 실온에서 방치하는 동안의 색 변화와 길이 변화의 정도를 나타낸 것이다. 산성용액 튜브의 길이가 길어질수록, 해동시간이 길어질수록 색 변화도를 더 명확히 확인할 수 있었다. 1.2 cm의 튜브는 30분 동안 실온에 방치하였을 때 모두 용출되어 나와 60분 후 색변화 길이를 측정하였을 때, 유의적인 차이가 없었다. 반면에 1.5 cm와 1.8 cm 튜브에서는 색변화 길이의 차이를 가시적으로도 확인할 수 있었다. 특히 1.8 cm 튜브는 보다 명확한 가시적인 차이를 확인할 수 있었다.

상용화 되어 있는 TTI의 경우는 색 변화를 관찰하기 위해 일반적으로 CIE system의 L^*, a^*, b^* 값으로 산출을 많이 하지만 (An and Yoo, 1999; Park et al., 2014), 본 연구에서는 해동 후 산성용액이 리트머스 시험지로 확산되는 정도를 확인해야 하기 때문에 통상적인 색차계를 사용할 수가 없다. 따라서, Fig. 2에서의 TTI의 색변화와 시간을 측정하기 위해 VIS와 vision builder를 통한 분석용 프로그램을 개발하였다. 측정 대상은 시간별로 가장 큰 가시적인 효과를 나타낸 1.8 cm 튜브를 사용한 리트머스 시험지 30 mm 길이를 사용하였다. 먼저, VIS를 사용하여 캡쳐한 이미지를 1차적으로 시험지가 존재하는 부분만을 마스킹하였다. 그런 다음, 용액이 주입되는 부분의 좌표값은 프로그램에서 edge를 감지하게 되고, 색 변화가 일어나는 패턴을 정의하여 색 변화 패턴 좌표를 도출하였다. 패턴은 파란색과 붉은색이 같은 비율로 변화하는 지점의 색 패턴으로 정의하였다 [Fig. 2 (C,D)]. 대상 TTI의 동작은 선형적으로 진행되기 때문에 TTI 시작점과, 패턴의 중심좌표의 거리를 pixel 값으로 측정한 다음, pixel과 TTI의 동작 factor를 곱하여, 해동 시간을 산출하였다. 사용한 factor 값은 0.1604 min/pixel이였으며, 측정 가능한 최소의 시간은 0.1604 min이였다. TTI를 20℃에 노출한 다

Table 1. Length of color change in litmus during thaw periods (N=20)

Tube length (Dosage, μL)	Length of color change in litmus (cm)	
	30 min after thawing	60 min after thawing
1.2 cm (10 μL)	0.72±0.11^{a1}	0.73±0.16^{a}
1.5 cm (30 μL)	1.03±0.09^{b,x2}	1.24±0.09^{b,y}
1.8 cm (50 μL)	1.19±0.08^{c,x}	2.62±0.21^{c,y}

Thawing temperature was 20℃. [1]Means in the same column with various superscripts (a-c) are significantly different (P<0.05). [2]Means in the same row with various superscripts (x-y) are significantly different (P<0.05).

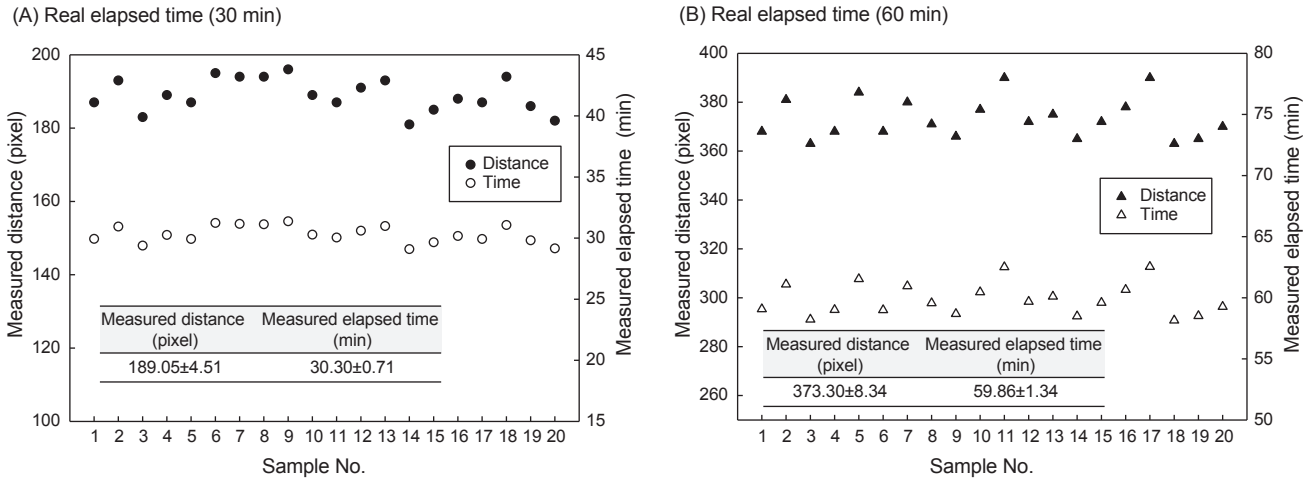

Fig. 3. Test results of elapsed time indicator after thawing using vision builder for automated inspection. A is the test result of time-temperature indicator (TTI) after real thawing for 30 min and B is the test result of TTI after real thawing for 60 min.

음 30분과 60분 후에 분석용 프로그램으로 측정한 결과(Fig. 3), 제작된 TTI를 통해 해동 후 시간변화를 표현할 수 있었고, VIS로 측정한 후 분석용 프로그램으로 색 변화 종료 지점을 검출하여, 색 변화가 일어나는 시간을 수치화가 가능하였다.

따라서, 본 연구에서 개발된 TTI는 FPC에서의 냉동 수산물 보관 시설이나, 유통 중에 온도 시스템의 이상으로 발생할 수 있는 온도 증가의 변화를 빠르고 간편하게 가시적 또는 비가역적으로 확인하는데 이용될 수 있고, vision 기반의 detecting 프로그램을 통해 정량적인 데이터를 수집 후 유통 품질을 관리하는 데에 활용될 수 있을 것이다.

사 사

이 논문은 2017년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(과제명, 지능형 수산물 품질 판정시스템 기술개발).

References

An DJ and Yoo SS. 1999. Application of time-temperature indicators for cooling and frozen food storage and distribution. Korean J Packaging Sci Technol 5, 25-29.

Endoza TFM, Welt BA, Otwell S, Teixeira AA, Kristonsson H and Balaban MO. 2004. Kinetic parameter estimation of time-temperature integrators intended for use with packaged fresh seafood. J Food Sci 69, FMS90-FMS96. https:// dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb13377.x.

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. Int J Food Microbiol 102, 323-336. https:// dx.doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2004.11.037.

Kang JW, Choi JH, Park SY, Kim MJ, Kim MJ, Lee MH, Jung WJ and Lee SJ. 2014. Mathmatical anlysis on TTI's estimation accuracy of food shelf life depending on its discrepancy in temperature dependence. Korean J Packag Sci Tech 20, 85-89.

Lee SH and Jo HY. 2011. Agriculture Forestry and Fisheries Quality Management, distribution method R&D Trends and Implications. Korea Institute of Science & Technology Evaluation and Planning. Seoul, Korea. Retrived from http://www.kistep.re.kr/c3/sub3.jsp on Oct 20, 2017.

Nuin M, Alfaro B, Cruz Z, Argarate N, George S, Le Marc Y, Olley J and Pin C. 2008. Modelling spoilage of fresh turbot and evaluation of a time-temperature integrator (TTI) label fluctuating temperature. Int J Food Microbiol 127, 193-199. https:// dx.doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2008.04.010.

Pacquit A, Crowley K and Diamond D. 2008. Smart packaging technologies for fish and seafood products. In: Smart Packaging Technologies for Fast Moving Consumer Goods. Kerry J and Butler P, eds. Jon Wily & Sons Ltd., Chichester, England, 75-96.

Park SY, Kang JW, Choi JH, Kim MJ, Lee MH, Jung SW and Lee SJ. 2014. Monitoring of chilled fish quality by using time-temperature integrator (TTI): application at a mock store. Korean J Packaging Sci Technol 20, 91-96.

Tsironi T, Dermesonlouoglou E, Giannakourou M and Taoukis P. 2009. Shelf life modelling of frozen shrimp at variable temperature conditions. LWT-Food Sci Technol 42, 664-671. https://dx.doi.org/10. 1016/j.lwt.2008.07.010.