

## 다양한 산소 투과도를 가진 커버필름과 산소지시물질로 제작된 인쇄형 TTI

김도현 · 장한동 · 한서현 · 안명현 · 이승주\*

동국대학교 식품생명공학과, 지능형포장센터

## Printable Time Temperature Integrator Consisting of Oxygen Indicator and Cover Film with Various Oxygen Permeability

Do Hyeon Kim, Han Dong Jang, Seo Hyeon Han, Myung Hyun Ahn, and Seung Ju Lee\*

*Center for Intelligent Agro-Food Packaging (CIFP), Department of Food Science and  
Biotechnology, Dongguk University-Seoul, Goyang 10326, Korea*

**Abstract** A printable time temperature integrator (TTI) consisting of oxygen indicator and cover films with various oxygen permeability was developed. The printing ink contained methylene blue (oxygen indicator) which changed in color during storage.  $\text{TiO}_2$  and glycerol for UV-activation of TTI and zein and ethanol for printing performance were also contained in the printing ink. The cover film on the ink was employed to control the color change rate and temperature dependency (Arrhenius activation energy,  $E_a$ ) by using the different films (PE, PET, OPP, and LLDPE). The film properties were varied by annealing. TTI was produced by silk screen printing. As a result, the color change rates were different for the cover films, being the highest in TTI with LLDPE, followed by OPP, PE, and PET. The rate decreased with increase in the cover film thickness. The  $E_a$  was the highest in TTI with LLDPE, followed by OPP, PE, and PET. The  $E_a$  did not change with the cover film thickness. The annealed PVC and PET film were lower in oxygen permeability than the unannealed ones, indicating the lower color change rate.

**Keywords** Printable time-temperature indicator, Oxygen indicator, Annealing, Oxygen permeability

### 서 론

최근 식품안전과 관리에 대한 소비자의 관심이 증대하면서 식품에 관한 정보를 모니터링할 수 있는 지능형포장의 중요성이 대두되고 있다<sup>1)</sup>. 그 중 식품포장과 함께 동반되면서 그 색 변화로 식품의 품질을 나타내줄 수 있는 시간-온도이력 지시계(time temperature integrator, TTI)는 수십 년간 지속적인 개발이 이루어지고 있다<sup>2)</sup>. TTI는 식품포장에 부착되어 시간-온도 이력에 따른 식품의 품질저하 정도를 알릴 수 있고, 유통 및 저장 기간 중 유효기간이 얼마나 남아 있는지 예측하는데 유용하게 이용되어 현재 많은 TTI들이 육

류<sup>3,4)</sup>, 수산물<sup>5)</sup>, 유제품<sup>6,7)</sup>, 냉동야채<sup>8)</sup> 등과 같은 다양한 식품포장에 부착되어 상용화되고 있다<sup>9)</sup>. 상업적으로 사용되는 TTI에는 여러가지의 종류가 있는데 생물형인 경우 주로 효소형<sup>10,11)</sup>, 미생물형 TTI로 제작되며 이외에도 고분자형, 확산형 등이 있다. 그 중 대중적으로 사용되는 lipase TTI는 기질이 가수분해되며 발생하는 지방산에 의한 pH 저하가 생기고 이 변화에 의해 색이 변화하는 원리를 이용하며<sup>12)</sup> 미생물형 TTI의 경우 미생물의 성장과 대사에 따른 생성물로 인한 pH 저하로 색이 변화하게 된다<sup>13)</sup>. 반면에 고분자형은 무색의 고분자가 온도 의존적인 중합반응을 통해 색을 띠는 고분자로 바뀌는 현상을 이용한 것이며<sup>14)</sup> 확산형의 경우에는 색을 띠는 심지로의 확산 정도를 비교하여 측정하는 방식으로 제작된다<sup>15)</sup>. 원리 상 생물형, 고분자형, 확산형 TTI는 반응을 위해 TTI 구성물질이 일정부피를 차지하므로 포장 필름과 같은 매우 얇은 형태로 제작될 수 없으며 유통 또는 보관 중에 상대적으로 불편함이 있다. 또한 TTI의 단

\*Corresponding Author : Seung Ju Lee  
Department of Food Science and Biotechnology, Dongguk University-Seoul, Goyang 10326, Korea  
Tel : +82-31-961-5139, Fax : +82-31-961-5655  
E-mail : Lseungju@dongguk.edu

가를 낮추기 위한 대량생산 체계를 갖추기가 상대적으로 어렵고 자동적으로 포장필름에 TTI를 부착하는 경우 공정상 추가 장치가 필요하다. 이러한 점들을 고려할 때 반응성이 있는 염료를 이용하여 인쇄되는 얇은 형태의 TTI가 실용성에 있어서 매우 바람직한 형태라 할 수 있다.

일반적으로 산소에 의하여 반응하는 산화-환원 염료는 환원 상태로 유지된 염료가 주변 환경의 산소에 의해 산화되어 원래 가지고 있던 색이 아닌 다른 색으로 변화되는 메커니즘을 이용한다. 그러나 산소에 민감한 산화-환원 염료를 이용하는 경우 환원당류로 인해 갈변이 발생하거나 일부 산화-환원 염료의 경우 염기성 용액 상에서 변색되는 문제점이 있다<sup>16)</sup>. 또한 현재 개발된 산화-환원 염료 기반 TTI는 가역적 반응을 하며 사용 전에도 활성화되는 등의 단점을 가지고 있다.

이러한 문제를 해결하고자 최근 UV-activation 색차 기반 시간표시기술이 연구되고 있다. 이 기술의 작동 메커니즘은 첫 번째로 반도체(semiconductor, SC)가 밴드 갭(band gap) 에너지( $E_{bg}$ )보다 높은 에너지를 가진 빛을 흡수함으로써 활성화되어 정공( $h^+$ )과 전자( $e^-$ )를 생성하는 것이다. 이후 생성된 정공은 주위의 전자공여체(sacrificial electron donor, SED)를 비가역적으로 산화시킴으로써 전자를 공급받는다. 한편, 광 생성된 전자는 산화-환원 염료로 전달되며, 이렇게 환원되어 투명해진 산화-환원 염료(dye, D)는 산소의 존재 시 산화된 원래 형태로 돌아가면서 색을 다시 띠게 된다. 일반적으로 사용되는 반도체는  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  등이 있고, 전자공여체와 산화환원 지시약으로는 주로 glycerol과 methylene blue가 이용되고 있다<sup>17)</sup>.

산소에 민감한 산화-환원 염료는 barrier film을 통한 산소의 확산에 의하여 환원형 염료가 산화되어 색이 변화한다. 다른 연구에서는 이를 활용하여 산화-환원 염료로 포화된 종이와 플라스틱 커버로 이루어진 TTI를 제작하였다. 이 TTI는 플라스틱 커버를 통한 산소의 확산에 의하여 점증적인 색 변화가 발생한다<sup>18)</sup>. 이러한 색 변화 속도 및 온도의존성은 필름의 두께, 산소 투과도 등에 따라 제어될 수 있으며<sup>19)</sup> 고분자 필름의 산소 투과도는 고분자의 밀도, 분자량, 결정도, 연신도, 가교도, 가소제의 종류와 양, 습도, 필름의 제조방법, 첨가제의 종류와 양, 필름의 두께 등에 따라 다른 것이 알려져 있다<sup>20)</sup>.

TTI의 설계 및 제작 시 가장 먼저 고려해야 할 사항은 TTI가 온도 변화에 따른 명확하고 지속적이며 비가역적인 색 변화를 나타내게 하는 것이다. TTI는 평상시에는 비활성 상태를 유지하여야 하며, 식품 포장에 부착되었을 때 비로소 활성화되어야 한다. UV-activation 색차 기반 시간표시기술의 경우 UV를 조사하지 않는 한 활성화되지 않아 포장 시에만 활성화(in-pack activation)되고 역반응도 일어나지 않으므로 기존의 문제점을 해결할 수 있다. 또한 세 가지 구성 성분

(SC, SED, D)과 질감 형성용 고분자를 유기 용매에 분산시켜 인쇄용 잉크를 제조한 후, 지지체에 인쇄하여 전이시키고 커버필름을 부착하면 필름 종류 및 두께에 따라 반응속도가 다양한 UV-activation 인쇄형 TTI를 제작할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 산소에 민감한 잉크를 이용한 새로운 UV-activation 인쇄형 TTI를 개발하고자 하였다. 우선적으로, glycerol 함량이 UV-activation에 미치는 영향을 파악하고, 유기용매인 ethanol과 고분자물질이자 최적의 인쇄적성을 위한 잉크의 물성 개선을 위해 물성조절제인 zein의 양을 조절하여 silk screen 인쇄에 적합한 잉크 물성을 조절한 후, 새로운 인쇄형 TTI를 제작하였다. 그리고 커버필름의 종류 및 두께를 조정하고 annealing을 통해 분자구조를 변형하여 TTI의 반응속도와 온도의존성을 비교, 분석하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험재료

본 연구에 사용된 모든 시약은 Sigma-Aldrich 및 Fluka에서 구입하였고, 어떠한 전처리 없이 사용하였다. 피인쇄지로 사용된 경질 PVC 라벨지는 현대 UV인쇄(Hyundai UV Sticker Co., Seoul, Korea)에서, 커버필름으로 사용된 PE, LLDPE, OPP, PET, PVC 필름은 모두 한화케미칼(Hanhwa chemical Co., Seoul, Korea)에서 구입하였다.

### 2. 인쇄형 TTI 잉크 제작

인쇄형 TTI의 잉크는 5종류의 물질  $TiO_2$ /glycerol/methylene blue/zein(texturing agent)/90% ethanol를 이용하여 제작하였다. 우선적으로 잉크를 비가역적으로 반응시키기 위해 glycerol의 함량을 조절하여 비가역적 반응을 유도하였다. 이후 4종류의 물질을 각기 다른 질량 비율로 혼합해서 만들었고 잉크의 분산을 위해 30분간 sonicator(VIBRACELL VCX-750, Sonics & Material Inc., Connecticut, USA)를 이용하여 분산하였다.

### 3. 시험방법

#### 1) 인쇄 및 인쇄물 평가

잉크는 silk screen 인쇄기를 통하여 인쇄되었다. 이때 200-350 mesh를 가진 silk screen의 견장 강도를 20 N/mm에 맞추어 견장하였다. 인쇄 전 인쇄층의 두께가 30  $\mu$ m가 되게 스크의 압력, 각도 및 속도를 최적화하였다. 인쇄물의 가시성은 육안검사와 사진 촬영을 통하여 평가하였다. 사진은 디지털카메라(Canon EOS4D with 6 Mega Pixels, Nikon, Tokyo, Japan)로 촬영하였고 주변 광원에 의한 연색성 방지를 위해 암실 조건의 한 나무 상자(50 cm × 50 cm × 60 cm)안에서 촬영하였다. 이때 촬영 광원은 표준광원 6000 K(Natural Daylight, Philips, China)를 적용하였다. 인

쇄물과 디지털카메라와의 거리는 25 cm, 촬영각도는 45도로 설정하였고, 렌즈 구경은  $f=4.5$ , 셔터 속도는 1/125 s, 최대 해상도(2816×2112 pixels)에서 촬영하였다. 촬영된 이미지는 JPEG 파일로 저장하였고 컴퓨터(MacBook MC234KH/A, Apple Inc., Cupertino, CA, USA)로 전송하였다.

### 2) 커버필름의 종류에 따른 TTI 색 변화 측정 및 활성화 에너지 도출

잉크가 인쇄된 TTI를 커버필름으로 덮고 UV-activation한 뒤(420 nm, 5 min) 5, 10, 15, 25°C로 설정된 배양기에 보관, 일정한 시간 간격으로 색 변화를 측정하였다. TTI의 색 변화는 portable colorimeter(CR300, Minolta Co., Tokyo, Japan)을 이용하여 CIE system의 L, a, b 값으로 측정하여  $\Delta E$  value으로 나타내었다.

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

여기서  $\Delta L^*$ 은 lightness의 차이이고  $\Delta a^*$ 는 redness-greenness의 차이,  $\Delta b^*$ 는 yellowness-blueness의 차이 값이다. TTI의 Kinetics는 아래의 0차 반응식으로 나타내었다<sup>21)</sup>.

$$Y = kt + Y_0 \quad (2)$$

여기서 Y는 측정된  $\Delta E$  value,  $Y_0$ 는 초기  $\Delta E$  value을 의미하고, k는 반응속도 상수, t는 경과 시간을 의미한다. 반응속도상수 k를 온도의존성을 나타내는 Arrhenius 식에 적용하여 activation energy를 구하였다.

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

여기서 k는 반응속도 상수, A는 pre-exponential factor,  $E_a$ 는 activation energy (kJ/mol), T는 절대온도(K), R은 기체상수( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ/mol·K)를 의미한다<sup>22)</sup>.

### 3) 커버필름의 산소 투과도 조절 및 측정

커버필름의 산소 투과도 조절은 고온에 방치, annealing시켜 진행하였다. 먼저 필름의 말림을 방지하기 위해 철판(250×345 mm) 위에 필름을 편 뒤 마그네틱바로 고정하였다. 사용된 필름은 PET(polyethylene terephthalate), PVC(polyvinyl chloride)였고 각 필름을 구성하는 고분자의 유리전이온도와 녹는점 사이의 온도에서 녹는점보다  $10 \pm 1^\circ\text{C}$  낮게 설정한 오븐(SJ-201DL, Sejong Scientific Co, Korea)에 120분간 annealing하였다. 각 필름의 산소 투과도를 측정하기 위해 oxygen permeability system(Ox-tran Model 2/21 MH, Mocon, MinUSA)을 사용하였다. 측정온도는 23°C, permeant gas와 carrier gas의 상대습도는 0%로 설정하여 dry testing

하였고 측정필름의 너비는 50 cm<sup>2</sup>으로 동일하게 측정하였으나 투과도가 200 cc/(m<sup>2</sup>-day)를 초과하는 필름은 foil masking을 통해 면적을 1/10로 줄여 5 cm<sup>2</sup> 면적으로 하고 자동 보정하였다.

### 4) 통계 처리

모든 실험은 3반복하였으며 기율기(k,  $E_a/R$ )와 절편값( $\ln k_0$ )은 선형회귀분석을 통해 통계처리 되었다<sup>23)</sup>. 통계처리는 MS Excel 프로그램을 사용하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. Glycerol 함량조절에 따른 산화-환원 염료 활성화의 비가역적 반응 유도

인쇄형 TTI의 잉크는 산화-환원 염료인 methylene blue를 기반으로 한 시간 표시 기술을 이용하여 제작되었다. 기존의 인쇄형 TTI의 경우 UV 조사 시에만 염료가 환원되어 activation되지만 반도체인 TiO<sub>2</sub>가 형광등에도 반응하는 밴드 갭 에너지를 가지며 염료가 환원-산화를 거친 후 UV나 형광등에 노출될 시에 다시 activation되기 때문에 완전한 비가역적 반응이라 할 수 없다. 반도체인 TiO<sub>2</sub>가 생성한 정공은 전자공여체인 glycerol을 비가역적으로 산화시킴으로써 전자를 공급되는데 이 때 전자공여체인 glycerol의 함량이 조절되어 methylene blue와 1:1로 반응한다면 여분의 전자가 발생하지 않아 반응이 비가역적으로 일어날 수 있다<sup>24)</sup>. 따라서 methylene blue가 환원되는 데에 결정적인 역할을 하는 전자공여체인 glycerol의 함량을 조절하여 단 한 번의 activation만이 가능하도록 하였다. Glycerol의 함량은 기존 잉크 조성 중 methylene blue의 함량인 80 mg을 분자량 비율로 환산하고 이와 동일한 비율의 glycerol 양을 환산하여 그 함량을 결정하였다. Methylene blue의 분자량은 320 g/mol이며 glycerol의 분자량은 92 g/mol이다. 이를 바탕으로 잉크 제조 시 methylene blue의 함량인 80 mg당 들어가는 glycerol의 양을 환산한 결과는 23 mg이었다. 조절한 함량인 80 mg당 23 mg의 비율로 잉크를 제조하여 두 구성물질이 1:1로 반응하도록 한 후 activation에 따른 변색 여부를 확인한 결과 여분의 전자가 발생하지 않아 한 번의 activation 및 변색 후 UV나 형광등에 다시 activation되지 않음을 확인할 수 있었으며 인쇄형 TTI의 비가역적 반응을 유도해낼 수 있었다.

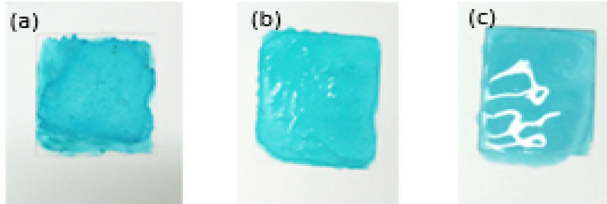
### 2. 잉크 조성 및 silk screen 최적화

인쇄형 TTI는 식품 포장에 적용되기 위해 잉크로서의 인쇄 적성이 중요하다. 일반적으로 잉크는 판식, 건조방식, 피인쇄지와 같이 용도에 따라 광범위하게 분류된다. 인쇄형 TTI는 스크린 인쇄가 가능해야 하며 따라서 실크 스크린에 인쇄될 수 있는 적정 전이량과 점도를 가져야 한다. 이러한

**Table 1.** Formulation of TTI

	Control	Formulation 1	Formulation 2	Formulation 3
Zein (g)	0.80	0.80	0.80	0.80
90% Ethanol (g)	3.20	3.80	4.00	4.20

\*The other ingredients were the same for all: methylene blue 80 mg, glycerol 23 mg, and TiO<sub>2</sub> 960 mg.



**Fig. 1.** Silk screen printing performance with respect to zein and ethanol content. (a): formulation 1, (b): formulation 2, (c): formulation 3 (refer to Table 1). 250 mesh screen was used. TTI was printed in a simple square image.

인쇄 적성은 잉크의 물성에 따라 달라지며 잉크 구성 성분 중 점도조절 물질과 용매의 비율이 결정적인 역할을 한다.

산소지시물질의 캡슐화 고분자로 사용되는 zein은 유기용매에 녹으며 물에 녹지 않아 내부 구성 요소가 밖으로 확산되는 것을 막는 역할을 하는 동시에 잉크에 점도를 부여해 인쇄 적성을 좌우한다. 기존의 산소지시물질의 잉크 조성은 용매에 비해 용질의 양이 너무 많아 제조과정 중 혼합과정이 제대로 이루어지지 않았다. 따라서 zein의 함량을 고정하고 90% ethanol의 함량을 조절하여 혼합이 적절히 이루어지도록 하였다(Table 1).

90% Ethanol의 함량이 3.8 g 이상부터 용질들이 모두 용해되기 시작했고 혼합이 적절히 이루어졌다. 잉크가 적정 점도를 가지는지 인쇄하여 육안으로 확인한 결과 formulation 1은 점도가 너무 높았으며 90% ethanol의 함량을 0.2 g 높은 formulation 2는 적절하게 인쇄되었다. Formulation 1보다 90% ethanol의 함량이 0.4 g 높은 formulation 3은 점도가 너무 낮아 인쇄지에 잉크가 번지는 현상이 나타났다(Fig. 1). 따라서, formulation 2에서 잉크가 가장 좋은 인쇄 적성을 가져 최적 잉크조성으로 결정하였다.

최적 silk screen mesh를 결정하기 위해 formulation 2의 잉크를 200, 250, 350 mesh의 실크 스크린에 QR Code 형태로 인쇄한 결과 실크 스크린의 mesh가 200인 경우 mesh가 상대적으로 넓어 전이량이 많아졌고 그에 따른 번짐 현상이 일어나 구체적인 QR code의 모양을 나타내지 못했



**Fig. 2.** Silk screen printing performance with respect to screen size. (a): 200 mesh, (b): 250 mesh, (c): 350 mesh. Formulation 2 was used. TTI was printed in QR code image.

다. 반면 250 mesh의 실크 스크린을 사용한 경우 적절한 전이량을 보여 QR Code의 미세한 부분까지 구분할 수 있었다. 가장 mesh의 크기가 작은 350 mesh는 전이량이 적어 QR Code가 일부만 인쇄되었다(Fig. 2). 따라서 최적 잉크 조성은 formulation 2, 최적 silk screen mesh는 250 mesh로 결정하였다.

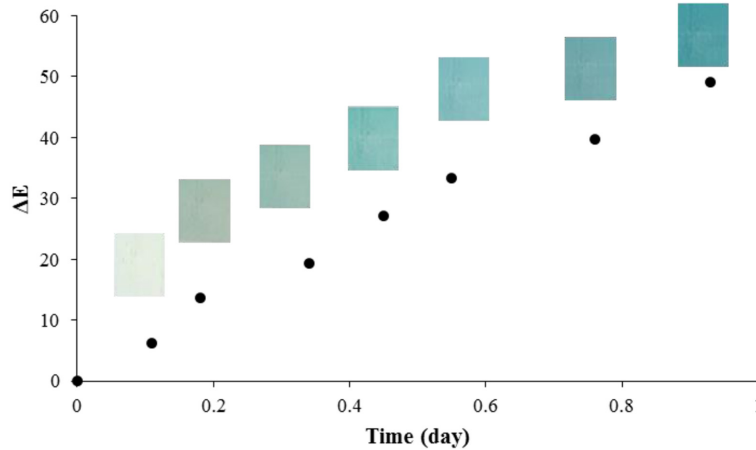
**3. 커버필름의 종류 및 두께에 따른 산소 투과도와 온도 의존성 도출**

식품 포장에 이용되는 플라스틱 필름은 고분자 물질로서 합성수지를 원료로 하여 만든다. 기체가 필름을 투과하는 과정은 흡착, 확산, 탈착의 3단계로 이루어진다. 이 중 기체의 필름 투과에 가장 중요한 영향을 끼치는 단계는 필름 내부에서 일어나는 확산 단계로, 이는 분자가 이동할 수 있는 자유부피(free volume)에 기인한다. 이 외에도 필름의 기체 투과도는 고분자의 용해성, 확산성과 극성, 습도, 가소성에 의해 영향을 받아 필름의 제조 방법에 따른 재질과 두께 등에 의해 크게 달라진다<sup>25)</sup>. 식품의 포장에 사용되는 플라스틱 필름은 약 15종이 있으며 Table 2는 그 중 가장 보편적으로 사용되고 있는 4가지 필름 polyethylene(PE), oriented polypropylene(OPP), polyethylene terephthalate(PET), polyvinyl chloride(PVC)의 T<sub>g</sub>(glass transition temperature)와 산소 투과도(oxygen permeation rate, OPR)를 나타낸 것이다.

Table 2에서 각 필름이 가지는 개별 고분자 성질을 제외한 외부 조건을 동일하게 하고 산소 투과도를 23°C에서 측

**Table 2.** Oxygen permeation rate (OPR) and glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of various films (50 μm thick)

	PE	PET	PVC	OPP	LLDPE
OPR (cc/m <sup>2</sup> per day)	1.23×10 <sup>3</sup>	9.62×10 <sup>0</sup>	3.48×10 <sup>0</sup>	1.07×10 <sup>3</sup>	2.12×10 <sup>3</sup>
T <sub>g</sub> (°C)	-78	70	80	-20	-114



**Fig. 3.** A sample of color change ( $\Delta E$  value) of printable TTI (PE) over time ( $5^{\circ}\text{C}$ ) (Formulation 2 and 250 mesh screen was used, TTI was printed in a simple square image).

**Table 3.** Color change rate ( $k$ ) and Arrhenius activation energy ( $E_a$ ) for printable TTI with different cover films ( $50\ \mu\text{m}$  thick)

Cover film	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	$k$ (1/day)	$R^{2*}$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
PE	5	51.87	0.98	60.07	0.98
	15	102.29	0.99		
	20	188.75	0.98		
	25	293.89	0.99		
LLDPE	5	38.10	0.98	84.27	0.98
	15	182.89	0.98		
	20	289.75	0.98		
	25	424.74	0.98		
OPP	5	47.60	0.98	70.32	0.93
	15	81.25	0.99		
	20	213.46	0.98		
	25	352.97	0.98		
PET	5	44.71	0.98	15.76	0.97
	15	58.12	0.99		
	20	60.39	0.98		
	25	72.43	0.98		

\*Coefficient of determination.

정하였을 때 유리질 상태로 이루어진 PET, PVC가 투과도가 상대적으로 낮았으며 고무질 상태로 이루어진 OPP, PE, LLDPE 사이의 투과도가 높았다. 이러한 현상은 각 필름의 고유의 고분자 성질에서 기인하는데 상온 이상의  $T_g$ 를 가져 유리질 상태로 존재하는 필름은 상온에서 비결정 부분의 고분자 chain이 운동하지 않기 때문에 가스나 액체가 침투하기 어렵기 때문이다.  $T_g$ 가 높아도 고분자 간의 free volume이 큰 경우에는 투과도가 높아지는 경우도 있지만 일반적으로  $T_g$ 가 높다는 것은 투과도가 낮다는 것을 의미한다<sup>26)</sup>. 이렇게 다양한 산소 투과도를 갖는 필름 중 PE와 OPP, PET,

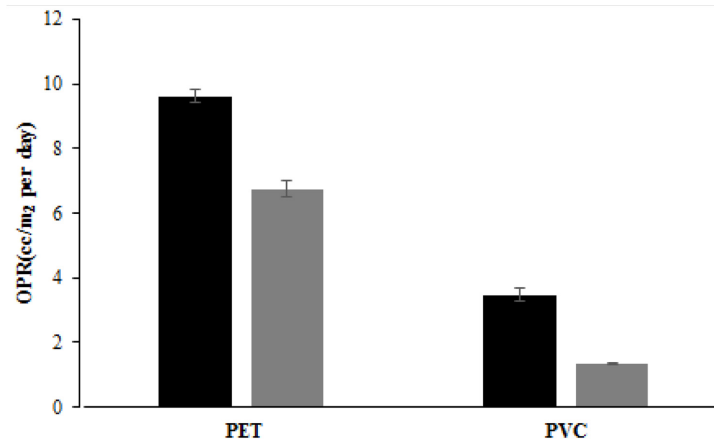
그리고 LLDPE를 이용하여 인쇄형 TTI를 제작하였고 시간에 따른 색변화 및 도출된 반응속도와  $E_a$ 를 산출하였다(Fig. 3, Table 3). 여기서 PVC는 PET와 거의 그 성질이 거의 동일하여 PET만 고려하였다.

색변화 지표인  $\Delta E$  value의 경우 반응이 진행됨에 따라 상승하게 된다. 그에 따라 TTI의 색은 Fig. 3과 같이 무색에서 푸른색으로 변화하게 된다. 지시계는 일종의 센서이므로 편차가 없어야 하며 Fig. 3의 실험결과 또한 반복에 따른 편차가 매우 미미하여 편차에 대한 통계치가 Fig. 3에 제시되지 않았다. 최종적으로 TTI의 색이 end-point에서와 같이 푸른

**Table 4.** Arrhenius activation energy ( $E_a$ ) and oxygen permeation rate (OPR) of TTI with PE cover films with different thickness

Film thickness	50 $\mu\text{m}$	80 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$
OPR ( $\text{cc}/\text{m}^2$ per day)	$1.23 \times 10^3$	$1.22 \times 10^3$	$1.19 \times 10^3$
$E_a$ (kJ/mol)	60.60	62.89	62.62
$R^{2*}$	0.98	0.98	0.99

\*Coefficient of determination.

**Fig. 4.** Oxygen permeation rate (OPR) of cover films (50  $\mu\text{m}$  thick) of PET and PVC. ■: annealed, ▒: unannealed. The error bars represent standard deviations ( $n=3$ ).

색에 도달했을 때 해당 식품 또한 shelf life에 도달했다고 판단할 수 있다. Table 3에서 나타난 것처럼 PE, LLDPE, OPP의 고무질 고분자 필름으로 제작한 TTI는 60.07-84.47 kJ/mol의  $E_a$ 를 나타내었다. 이는 효소적 품질저하(41.84-62.76 kJ/mol)와 가수분해로 인한 품질저하(62.76 kJ/mol) 또는 지방산패(41.84-104.6 kJ/mol)의  $E_a$ 와 유사한 범위를 나타내었다<sup>27</sup>. 또한 이미 시판되고 있는 TTI인 enzymatic TTI( $E_a=50.2$  kJ/mol)나 diffusion based TTI( $E_a=33.50$  kJ/mol)와 비교했을 때 높은  $E_a$  범위를 가져 고무질 고분자 필름을 사용했을 때 TTI로서 충분한 적용가능성을 확인하였다. 반면 유리질 고분자 필름인 PET로 제작한 TTI의 경우  $E_a$ 가 15.52 kJ/mol로 매우 낮아 적용이 어려울 것으로 판단되었다.

Table 4에서 두께가 다른 동일 재료의 PE 필름으로 제작한 TTI의 산소 투과도를 측정된 결과 두께가 두꺼워질수록 예상과 같이 산소 투과도는 감소하였다. 그러나  $E_a$ 는 어떤 경향이 없이 유사하게 값이 산출되었다. 투과도는 필름의 두께(L)를 변수로 한 것(P)과 두께를 포함한 것(P')으로 달리 정의될 수 있는데( $P'=PxL$ , 여기서 P는 물질 고유의 값으로 이의  $E_a$ 는 두께와 상관없이 일정함),  $E_a$ 는  $1/[\text{온도}]$ 에 대한  $\ln[P]$ 와  $\ln[P']$  각각의 기울기로 산출된다. 여기서  $\ln[P'] (= \ln[P] + \ln[L])$ 의 기울기 계산에서는  $\ln[L]$ 의 상수 항이 배제되므로 결국 두께를 변수로 하여 정의된 투과도 P의  $E_a$ 와 동일하게 됨을 알 수 있다.

#### 4. Annealing 방법에 따른 커버필름의 산소 투과도 변화

앞서 인쇄형 TTI의 필름의 종류를 달리하여 산소 투과도를 조절하고 이를 통해  $E_a$ 를 조절할 수 있었다. 그 중 고무질 고분자 필름을 이용하여 제작한 TTI가 60.07-84.27 kJ/mol의  $E_a$  범위를 가져 가수분해, 효소반응, 지방산패에 따른 품질저하를 예측가능할 것으로 판단되었지만 영양 손실(84-126 kJ/mol)이나 미생물 성장(84-251 kJ/mol)<sup>27</sup>의  $E_a$  범위에 비해 상대적으로 그 값이 낮아 미생물에 따른 식품의 품질저하 및 영양손실을 정확히 예측하기엔 한계점이 있었다.

따라서 인쇄형 TTI의 적용성 향상을 위하여 산소 투과도를 조절하고자  $T_g$ 가 상온 이상인 PET와 PVC 필름을 annealing하고 등온조건에서 산소 투과도 측정하였다(Fig. 3). Fig. 3에서 annealing한 필름과 그렇지 않은 필름의 산소 투과도를 비교했을 때 annealing한 PET 필름의 산소 투과도는 29.8% 감소하였고 annealing한 PVC 필름에선 60.7% 감소한 것이 관찰되었다.

이는 플라스틱 필름을 annealing하게 되면 고분자의 운동성이 높아져 필름의 성질이 변하기 시작하며 내부 결정이 두꺼워지고 구 형태의 결정이 생기면서 결정화도가 높아지는 것에 기인한다<sup>28,29</sup>. 두꺼워지고 많아진 결정들은 곧 고분자 사이의 space filling을 낮추고 이로 인해 산소 분자의 필름 내 확산을 늦춘다<sup>30,31</sup>. 이에 따라 annealing에 의해 산소 투과도가 낮아지게 된다. 결과적으로 인쇄형 TTI에 적용되는

커버필름을 annealing함으로써 산소 투과도를 조절할 수 있었고 차후에 반응 속도와  $E_a$ 를 조절하여 좀 더 넓은 범위의 식품에 적용 가능할 수 있을 것으로 판단되었다.

## 요 약

본 연구에서는 산소지시물질을 이용한 새로운 UV-activation 인쇄형 시간-온도 이력지시계(time temperature integrator; TTI)를 개발하였다.  $TiO_2$ 와 glycerol이 UV activation을 위해서 첨가되었으며 glycerol의 경우 비가역적반응을 위해 첨가량을 23 mg으로 조절하였다. 또한 인쇄적성을 위해 zein 함량 0.8 g, 90% ethanol 함량 4.0 g으로 조절하였고 silk screen의 mesh는 250 mesh일 때 최적의 인쇄성상을 나타내었다. 서로 다른 커버필름(PE, PET, OPP, and LLDPE)을 이용하여 색변화속도와 온도의존성을 측정하였다. 각 필름의  $E_a$ 를 측정된 결과 OPP, PE, LLDPE의 경우 60.07-84.47 kJ/mol의  $E_a$ 를 나타내어 TTI로서의 적용가능성을 확인할 수 있었다. 반면 PET의 경우  $E_a$ 가 15.76 kJ/mol으로 적용성이 떨어지는 것으로 판단되었다. 또한 커버필름의 두께의 경우  $E_a$ 에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며 annealing한 필름은 고분자 구조의 변화로 인해 산소 투과도가 annealing하지 않은 동종의 필름보다 PET의 경우 29.8%, PVC의 경우 60.7% 감소하는 것으로 나타났다. 본 연구에서 새롭게 개발된 UV-activation 인쇄형 TTI는 다양한 커버필름을 통해 산소 투과도와  $E_a$ 를 조절할 수 있었고 annealing을 통하여 추가적으로 산소 투과도를 조절할 수 있어 다양한 유효기간을 갖는 식품에 광범위하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 연구는 농림축산식품부에서 주관하는 ARC 센터사업의 지원으로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Taoukis, P. S. 2001. Food process modelling. L. M. M. Tijsskens, CRC press, England, pp. 402-432.
2. Taoukis, P. S., Koutsoumanis, K., and Nychas, G. J. 1999. Use of time temperature integrators and predictive modelling for shelf life. *Int. J. Food Microbiol.* 53: 21-31.
3. Rodriguez, N. and Zaritzky N. E. 1983. Development of time-temperature integrator-indicator for frozen beef. *J. Food Sci.* 48: 1526-1531.
4. Ellouze, M. and Augustin, J. C. 2010. Applicability of biological time temperature integrators as quality and safety indicators for meat products. *Int. J. Food Microbiol.* 138: 119-129.
5. Giannakourou, M. C., Koutsoumanis, K., Nychas, G. J., and Taoukis, P. S. 2005. Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the chill chain. *Int. J. Food Microbiol.* 102: 323-336.
6. Shellhammer, T. H. and Singh, R. P. 1991. Monitoring chemical and microbial changes of cottage cheese using a full history time temperature indicator. *J. Food Sci.* 56: 402-410.
7. Fu, B., Taoukis, P. S., and Labuza, T. P. 1991. Predictive microbiology for monitoring spoilage of dairy products with time-temperature indicators. *J. Food Sci.* 56: 1209-1215.
8. Giannakourou, M. C. and Taoukis, P. S. 2003. Kinetic modeling of vitamin C loss in frozen green vegetables under variable storage conditions. *Food Chem.* 83: 33-41.
9. Poças, M. F. F., Delgado, T. F., and Oliveira, F. A. R. 2008. Smart packaging technologies for fruits and vegetables. In *Smart packaging technologies*. John Wiley and Sons Ltd, West Sussex, England, pp. 151-166.
10. Yan, S., Huawei, C., Limin, Z., Fazheng, R., Luda, Z., and Hengtao, Z. 2008. Development and characterization of a new amylase type time-temperature indicator. *Food Control* 19: 315-319.
11. Bobelyn, E., Hertog, M. L., and Nicolaï, B. M. 2006. Applicability of an enzymatic time temperature integrator as a quality indicator for mushrooms in the distribution chain. *Postharvest Biol. Tech.* 42: 104-114.
12. Kim, W., Park, E. A., and Hong, K. W. 2012. Development of a time-temperature integrator system using Burkholderia cepacia lipase. *Food sci. Biotech.* 21: 497-502.
13. Choi, D. Y., Jung, S.W., Lee, D. S., and Lee, S. J. 2013. Fabrication and characteristics of microbial time temperature indicators from bio-paste using screen printing method. *Package Tech. Sci.* 27: 303-312.
14. Chen, J. H. and Zall, R. R. 1987. Packaged milk, cream and cottage cheese can be monitored for freshness using polymer indicator labels. *Dairy Food Sanit.* 7: 402-404.
15. Suppakul, P. Kim, D. Y., Yang, J. H., Lee, S. B., and Lee, S. J. 2018. Practical design of a diffusion-type-temperature indicator with intrinsic low temperature dependency. *J. Food Eng.* 223: 22-31.
16. Xie, K., Liu, H., and Wang, X. 2009. Surface modification of cellulose with triazine derivative to improve printability with reactive dyes. *Carbohyd. Polym.* 78: 538-542.
17. Galagan, Y., Hsu, S. H., and Su, W. F. 2010. Monitoring time and temperature by methylene blue containing polyacrylate film. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 144: 4955.
18. Galagan, Y. and Su, W. F. 2008. Fodable ink for time-temperature control of food freshness: Novel new time-temperature indicator. *Food Res. Int.* 41: 653-657.
19. Magoshi, J. and Nakamura, S. 1975. Studies on physical properties and structure of silk. Glass transition and crystallization of silk fibroin. *J. Appl. Polym. Sci.* 19: 1013-1015.
20. Price, D. M., Reading, M., Hammiche, A., Pollock, H. M., and Branch, M. G. 1999. Localised thermal analysis of a packaging film. *Thermochim. Acta* 332: 143-149.
21. Park, H. R., Kim, K. H., and Lee, S. J. 2013. Adjustment of Arrhenius activation energy of laccase-based time-tempera-

- ture integrator (TTI) using sodium azide. *Food Control* 32: 615-620.
22. Taoukis, P. S. and Labuza, T. 1989. Applicability of time-temperature indicators as shelf life monitors of food products. *J. Food Sci.* 54: 783-788.
  23. Yan, S., Huawei, C., Limin, Z., Fazheng, R., Luda, Z., and Hengtao, Z. 2008. Development and characterization of a new amylase type time-temperature indicator. *Food Control* 19: 315-319.
  24. Mills, A., Tommons, C., Bailey, R. T., Tedford, M. C., and Crilly, P. J. 2008. UV-activated luminescence/colourmetric O<sub>2</sub> indicator. *Int. J. Photoenergy*. open access article ID 547301, doi:10.1155/2008/547301, p. 6.
  25. Dhawan, S. 2013. Polymeric-based multilayer food packaging films for pressure-assisted and microwave-assisted thermal sterilization. Proquest dissertation publishing, Washington, USA, pp. 68-89.
  26. Dabral, S., Van Etten, J., Zhang, X., Apblett, C., Yang, G. R., Ficalora, P., and McDonald, J. F. 1992. Stress in thermally annealed parylene films. *J. Electron. Mater.* 21: 989-994.
  27. 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. An.* 29: 349-355.
  28. Fischer, E. W. 1972. Effect of annealing and temperature on the morphological structure of polymers. *Pure Appl. Chem.* 31: 113-132.
  29. Drieskens, M., Peeters, R., Mullens, J., Franco, D., Lemstra, P. J., and Hristova-Bogaerds, D. G. 2009. Structure versus properties relationship of poly(lactic acid). I. Effect of crystallinity on barrier properties. *J. Polym. Sci.* 47: 2247-2258.
  30. Kim, J., Kim, M. S., and Kim, B. W. 2011. Study on isothermal crystallization behavior and surface properties of non-oriented PLA film with annealing temperature. *Kor. Chem. Eng. Res.* 49: 611-616.
  31. Perkins, W. 1988. Effect of molecular weight and annealing temperature on the oxygen barrier properties of oriented PET film. *Polym. Bull.* 19: 397-401.

투고: 2018.04.18 / 심사완료: 2018.07.05 / 게재확정: 2018.07.13