지능형 식품 포장

Intelligent Food Packaging

정승원[1,2], 이승주[1,2*]

Seung Won Jung[1,2], Seung Ju Lee[1,2*]

[1]동국대학교 식품생명공학과

[2]지능형 농식품 포장 연구센터, 농림축산식품연구센터 ARC

[1]Department of Food Science and Biotechnology, Dongguk University, Goyang 410-820, Republic of Korea

[2]Center for Intelligent Agro-Food Packaging (CIFP), Goyang 410-820, Republic of Korea

서 론

식품을 외부 영향이나 손상으로부터 보호하여 안전하게 소비자에게 운송 및 배송하고 성분과 영양에 대한 정보 등을 제공하기 위하여 포장이 필요하게 된다. 즉, 식품포장(Food Packaging)의 첫째 목적은 내용물의 안전성(Safety), 건전성(Wholesomeness)과 품질(Quality)을 지속적으로 유지시키는데 있다(Paine, 1991; Robertson, 1993).

최근 식품의 유통과 소비에서 많은 변화가 있었고, 소비자들은 보다 많이 식품의 안전성과 품질에 관심을 가지게 되었으며, 식품 판매와 소비의 형태에도 많은 변화가 발생하였다. 이에 소비자에게 부가적인 기능을 제공하는 새로운 포장의 개념이 식품 유통과 식품 산업에서 중요한 하나의 이슈(issue)로 자리잡게 되었다(Hunt et al., 2005). 이러한 새로운 포장의 개념은 전통적인 식품 포장의 기능에 부가적으로 식품의 품질 유지, 보존 향상 및 다양한 정보전달의 역할을 수행하는 기능을 포함한다. 이러한 개념은 그림 1로서 잘 표현되며, 능동적 포장(Active Packaging)이란 식품포장의 보존적인 기능을 향상시킨 포장의 형태를 의미하고, 지능형 포장(Intelligent Packaging)은 정보전달의 기능, 유통 및 소비의 편이성, 특수 기능을 포함하는 첨단 포장을 의미한다(Lee, 2006).

그림 1. 능동적 식품 포장과 지능형 식품 포장의 기능과 역할(Yam, 2005)

* Correspondence to: Seung Ju Lee
Department of Food Science and Biotechnology, Dongguk University, Yoyang 410-820, Republic of Korea.
Tel: 82-31-961-5139 Fax: 82-31-961-5655 E-mail: Lseungju@dongguk.edu

그러나 그림 1과 같은 분류는 고정적인 것이 아니며, 경계가 모호한 경우가 많다. 이 글에서는 현재 이용되고 있는 지능형 식품 포장과 지능형 농식품포장 연구센터(CIFP)의 개발 현황에 대하여 소개하고자 한다.

지시계(Indicators) 및 센서(Sensors)

지시계(Indicators)는 어떤 물질의 존재 유무에 대한 정보 또는 두 물질 간의 반응 정도를 색 변화와 같은 형태로 나타내어주는 도구이다. 센서(Sonsors)와 지시계(Indicators)의 차이점은 후자에는 수용기(Receptor)와 변환기(Transducer) 구성 요소가 없으며 직접적인 시각적 변화를 통해 정보를 전달한다는 것이다(Kuswandi et al., 2011). 표 1은 지능형 포장의 종류와 각각의 장·단점을 요약하여 설명하고 있다.

시간-온도 이력지시계(Time-Temperature Indicators; TTI)

시간-온도 이력지시계는 식품의 제조에서부터 최종 소비단계까지의 전체 혹은 부분적인 온도 이력의 전체적인 효과를 감시, 기록하고, 누적하여 나타낼 수 있는 간단하고, 저렴하면서 사용하기 쉬운 장치이다(Taoukis and Labuza, 1989). 시간-온도 이력지시계의 작동 원리는 기계적, 화학적, 효소적, 미생물학적 및 광색성 비가역적 변화이며, 이러한 변화들은 기계적 변형, 색 발현 또는 색의 이동 등과 같은 형태의 가시적 반응으로 표현된다. 변화의 속도는 온도 의존적이며, 온도가 높을수록 식품의 품질 저하를 일으키는 반응 속도는 증가한다. 그러므로 이러한 가시적 변화는 시간-온도 이력지시계가 노출된 저장 온도를 누적하여 반영할 수 있다(Kerry and Butler, 2007). 현재 상업적으로 이용 가능한 제품으로는 확산형(Diffusion-based TTI), 고분자형(Polymer-based TTI), 효소형(Enzyme-based TTI), 미생물형(Microbial-based TTI) 그리고 광색성형(Solid State Photochromic TTI: OnVu™)이 있다(Taoukis, 2001;

표 1. 지능형 포장의 종류와 기능(Mohebi and Marquez, 2015)

종 류	이 점	단 점
시간-온도 이력지시계 (Time-Temperature Indicators)	포장에 부착하기 쉬움, 육안으로 확인 가능, 저렴하고 경제적임, 기기로도 측정가능	식품 품질에 대한 직접적 정보는 없음, 사용 전 활성화 필요, 식품과 접촉이 없음.
가스 지시계 (Gas Indicators)	필름에 부착 가능, 육안으로 확인 가능, 저렴하고 경제적, 전자기기로 측정가능	가스 농도에 대한 정보가 없음, 포장 내부에 부착 해야 함, 염료가 식품의 품질에 영향을 미칠 가능성이 있음.
신선도 지시계 (Freshness Indicators)	민감함, 육안으로 확인 가능, 저렴하고 경제적임, 기기로도 측정 가능	False negative(가음성반응) 결과가 나타남, 포장 내부에 부착되어 식품의 품질에 영향을 미칠 가능성이 있음.
RFID tags	정확함, 바코드에 부착 가능, 무선 기술, 다양한 상품을 한번에 읽을 수 있음, 빠름	신호 오류 발생할 수 있음, 상업화하기에 비용이 비싸다.
가스 센서 (Gas sensors)	민감함, 포장 필름에 부착할 수 있음, 높은 공간해상도, 육안 및 광학기기로 확인 가능, 열, 전자기, 교반에 의해 영향 받지 않음.	없음
바이오센서 (Biosensors)	포장 필름에 부착할 수 있음, 육안으로 확인 가능함, 저렴하며 경제적임, 전자기기 및 병원균과 미생물학적 검출로 측정이 가능.	낮은 농도의 오염물질은 검출할 수 없음, 식품에 화학적인 영향을 줄 수 있음.
형광기반 산소 센서 (Fluorescence-based oxygen sensors)	민감함, 산소농도는 광학적 기기로 확인가능, headspace 또는 액체에서 사용 가능함, 빠르고 신뢰할 수 있음	육안으로 확인할 수 없음

Taoukis and Labuza, 2003).

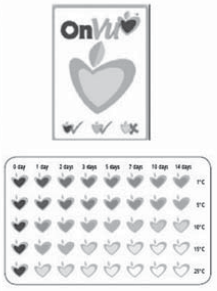
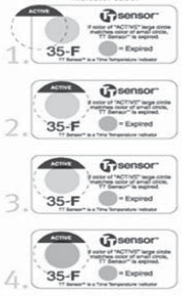
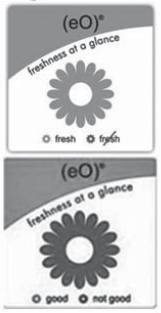
확산형 TTI(Diffusion-based TTI): 미국 3M의 Monitor Mark®는 점성 물질(예; fatty acid ester)가 종이 pad의 공극을 통하여 확산되는 속도의 온도의존성에 기초하여 제조된 대표적인 확산형 TTI이다. 최근 개발된 Avery Dennison의 TT Sensor™은 두개의 고분자층 사이에 있는 극성물질이 농도차이에 의하여 온도의존적으로 확산하는 원리를 이용한 것으로 지시 라벨에 투명 활성화 라벨을 붙여서 활성화 시켜서 온도에 따라 노란색에서 핑크색으로 비가역적 색 변화를 나타낸다.

고분자형 TTI(Polymer-based TTI): 미국의 Lifelines Technology의 Fresh-Check®과 Freshness Monitor®)은 diacetylenic monomer가 중합되는 반응이 온도에 따라 속도가 달라지며, 반사율(reflectance)이 감소되는 원리에 기초하여 개발된 대표적인 고분자형 TTI이다. 색 변화 판정은 제품 중앙의 붉은색 반점(active)과 반점을 둘러싼 회색 고리(reference ring)의 색을 비교한다. 사용전의 고분자형 TTI는 고분자의 중합반응을 방지하기 위하여 반드시 냉동보관(-18℃ 이하)하여야 한다.

효소형 TTI(Enzyme-based TTI): 스웨덴의 Vitsab사에 의하여 개발된 CheckPoint®은 지방의 가수분해에 의하여 발생되는 pH저하에 의하여 녹색에서부터 노란색을 걸쳐 주황색으로 변하는 반응을 이용하였다. 사용 전, 효소와 기질은 각각 분리되어 있으며 분리 격막을 파열하므로써 효소-기질 반응이 시작된다. 효소형 TTI는 기질 및 효소의 양과 종류를 달리하여 온도의존성을 조절할 수 있는 장점이 있다.

미생물형 TTI(Microbial-based TTI): 미생물형 TTI는 pH지시약의 색 변화를 점증적으로 유도하는 특정 유산균의 성장에 따른 산성화(acidification)에 기반을 둔 비가역적 지시계이다. 이들은 미생물의 생육에 의하여 발생되는 식품의 변질 정도를 지시계의 반응계에 존재하는 특정 미생물 생육이나 대사산물로 지시계의 비가역적 변화를 나타낼 수 있도록 고안되었다. 미생물형 시간-온도 이력지

표 2. 시간-온도 이력지시계의 종류와 특성

제품명	CheckPoint® Types M, L (Vitsab, Sweden)	Fresh-Check® (Temptime, USA)	OnVu TM (Ciba Specialty Chemicals, Switzerland)	TT SensorTM (Avery Denison, USA)	eO (Cryolog, France)
원리	Enzymatic	Polymeric	Photochemical	Diffusion	Microbiological
반응 형태	green to yellow to red	colorless to blue	dark blue to colorless 	yellow to pink 	green to red 
E_A 범위 (kJ/mol)	70 ~ 170	80 ~ 90	90 ~ 150	115 ~ 125	100 ~ 110
Activatable	Yes	No	Yes	Yes	No
가격(cents)	5 ~ 15	1 ~ 5	1 ~ 5	5 ~ 15	5 ~ 15

시계에는 TRACEO®, TRACEO RESTAURATION® and eO®이 있으며, 다른 형태의 시간-온도 이력지시계에 비하여 식품의 품질을 잘 대변할 수 있다(Vaikousi et al., 2008).

광색성형 TTI(Solid State Photochromic TTI): 스위스의 Ciba Chemicals는 고체상태의 유기안료(organic pigments)의 색 변화가 온도에 따라 속도가 달라지는 원리에 기초하여 광색성형 TTI인 OnVu™을 개발하였다. 고체상태의 유기안료는 자외선이 조사되면 활성화되어 색 변화가 시작된다. 그러나 색 변화 시, 자외선에 의한 재활성화를 방지하기 위하여 반드시 필터(Filter)가 필요하다. OnVu™ TTI는 자외선을 조사하면 중앙의 heart 부분의 색이 짙은 파란색으로 활성화되며 자외선 차단 필름을 필터로 이용하여 재활성화를 방지하면서 색 변화를 유도한다. 현재 OnVu™ TTI는 라벨 형태 및 포장재에 직접 프린트하여 생산하고 있다.

CIFP의 TTI 개발 현황

TTI를 상용화하고 있는 선진국의 추세에 발맞추어 국내에서도 TTI의 개발과 사용이 필요하나 TTI 개발과 관련된 기술적 한계 등으로 사회적 요구를 충분히 반영하지 못하고 있다. 게다가 TTI를 수입하여 국내에서 식품에 성공적으로 사용한 예도 드물고 사용의 필요성에 대한 인식이 낮은 실정이다. 근래에 식품안전과 관련한 많은 규격들이 개발되어 국제적으로 운영되고 있다. 따라서 이 부문에서 국제적인 공조를 위해 국산 TTI의 개발과 식품산업에의 적용 확대가 시급하다. 이에 동국대학교 지능형 농식품포장연구센터에서는 농림축산식품부의 농림축산식품연구센터 지원사업으로 국산 TTI를 개발하였다.

ARCzyme® TTI: ARCzyme® TTI는 산화-환원효소 기반의 시간-온도 이력지시계이다. 대표적인 효소형 TTI인 CheckPoint®은 지방의 가수분해에 의한 pH 저하에 따라 지시약(pH indicator)의 색이 변하는 원리를 이용하고 있다. 그러나 가수분해가 진행될수록 pH의 저하에 의하여 효소반응이 저해되는 단점을 가지고 있다. 또한 지방의 sn-1, 2, 3 위치의 지방산마다 반응속도가 다르기 때문에 효소반응속도를 해석하는데 어려움이 있다(Kim et al., 2012 a).

그림 2에서와 같이 ARCzyme® TTI는 ARCzyme (Laccase)와 기질(ABTS)의 산화-환원반응을 적용한 새로운 형태의 효소형 TTI로써 pH 저하에 의한 효소반응이 저해를 받지 않으며, 효소-기질 반응 및 TTI 보관 중 효소의 안정화를 위하여 PEGlation 기법을 적용하였다(Kim et al., 2012 d ; Kim et al., 2013). 또한 기질 자체가 색을 발현할 수 있는 ARCzyme을 사용하였기 때문에 색을 나타내는 별도의 지시약이 필요하지 않다. 식품의 유통·저장 중, 발생되는 품질 변화를 TTI를 이용하여 정확하게 예측하기 위하여 식품의 활성화 에너지(Activation Energy; E_{a-Food})와 TTI의 활성화 에너지(Activation Energy; E_{a-TTI})가 일치하여야 한다. ARCzyme® TTI는 기질 및 효소의 변화를 통하여 다양한 활성화 에너지를 창출할 수 있으며, 이를 이용하여 소고기, 돼지고기 및 닭고기 등의 저장 중 품질변화 예측에 활용되었다(Han et al., 2012; Kim et al., 2012 b; Park et al., 2013 a). ARCzyme® TTI는 효소와 기질이 압력에 의하여 손쉽게 파열되는 격막에 의하여 각각 분리된 공간에 존재하고 있으며 사용 전, 격막을 파열시켜 효소-기질반응이 유도되면 무색에서 녹색으로 점진적 색 변화를 나타낸다.

CUS® MT-1 TTI: CUS® MT-1 TTI는 온도의존성이 있는 식품 유래 내냉성유산균(Psychrotropic lactic acid bacteria)의 glucose 소비에 따른 pH 저하를 지시약의 비

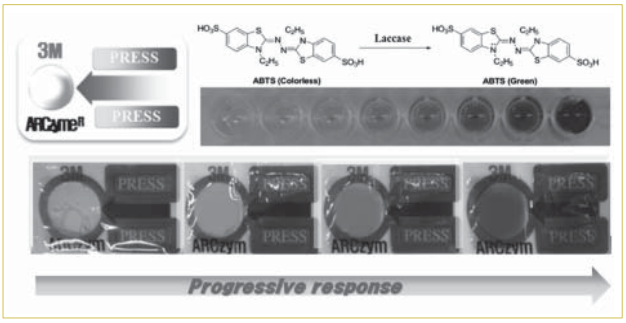


그림 2. ARCzyme® TTI 시제품 및 색 변화

가역적 색 변화로 식품의 품질을 예측하는 인쇄기법을 적용한 새로운 형태의 미생물형 시간-온도 이력지시계이다(Choi et al., 2014). 유산균은 산성환경, 동결 및 냉장 보관 중, 사멸 또는 생육에 영향을 받기 때문에 CUS® MT-1 TTI는 sodium alginate를 이용한 미세고정화(Micro-encapsulation)로 유산균을 안정화시켜 보관 및 사용 시, TTI의 정확한 반응을 유도할 수 있다. 또한 유산균이 고정화된 미세 비드(micro-beads)의 양을 조절함으로써 온도의존성과 Shelf-life를 조절할 수 있어 소고기와 닭고기의 품질 변화 예측에 활용되었다(Kim et al., 2012 f; Park et al., 2013 b; Rahman et al., 2015).

기존의 미생물형 TTI인 eO® TTI는 녹색에서 적색으로 색 변화가 유도되어 역가(Threshold)에 도달하기 직전의 정보를 알 수 없지만 CUS® MT-1 TTI는 혼합지시약(Dye mixture)를 이용한 점진적 색 변화가 유도되어 종말점(End-point)에 도달하기 전의 정보를 파악할 수 있다. 혼합지시약을 이용한 경우, TTI의 색 변화를 직선형태의 0차 또는 1차 함수로 표현할 수 있기 때문에 TTI 반응속도 및 온도의존성을 해석하는데 편리하다(Kim et al., 2012 e; Rahman et al., 2013).

인쇄형 TTI(Printable Time-Temperature Indicator): 인쇄형 TTI는 산화-환원 염료의 산화형과 환원형의 색깔이 다른 점을 원리로 하는 시간-온도 이력지시계로서 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. 인쇄형 TTI의 반응속도는 그림 4에서와 같이 Cover film의 종류 및 두께를 이용하여 조절되어진다(Jung et al., 2016). 또한 TTI의 단가를 낮추기 위한 대량 생산 방법으로 산화-환원 염료를 지지체에 전이하는 방법으로 인쇄 방식이 적용되었다.

현재까지 개발된 산화-환원 염료를 기반으로 한 지시계들은 가역적이며 포장에 사용되기 전에 색이 변화하는 치명적인 단점을 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하고자 최근 자외선 활성화(UV-activated) 기술이 연구되고 있으며 그 작동 메커니즘은 그림 4와 같다(Vu and Won, 2013).

반도체(semiconductor, SC)는 밴드 갭(band gap) 에너지(Ebg)보다 높은 에너지를 가진 빛을 흡수함으로써 활성화되어 정공(h+)과 전자(e-)를 생성한다(1 단계). 생성된 정공은 주위의 전자공여체(sacrificial electron donor, SED)를 비가역적으로 산화시킴으로써 전자를 공급받는다(2 단계). 한편, 광 생성된 전자는 산화환원 지시약(dye, D)으로 전달되며(3 단계), 이렇게 환원된 산화-환원 염료(일반적으로 무색)는 산소가 존재 시 산화된 원래 형태로 돌아가면서 색을 다시 띠게 된다(4 단계). 반도체로는 TiO_2, SnO_2 등을 사용할 수 있고, 전자공여체와 산화환원 지시약으로는 주로 글리세롤(glycerol)과 메틸렌 블루(methylene blue)가 이용되고 있다.

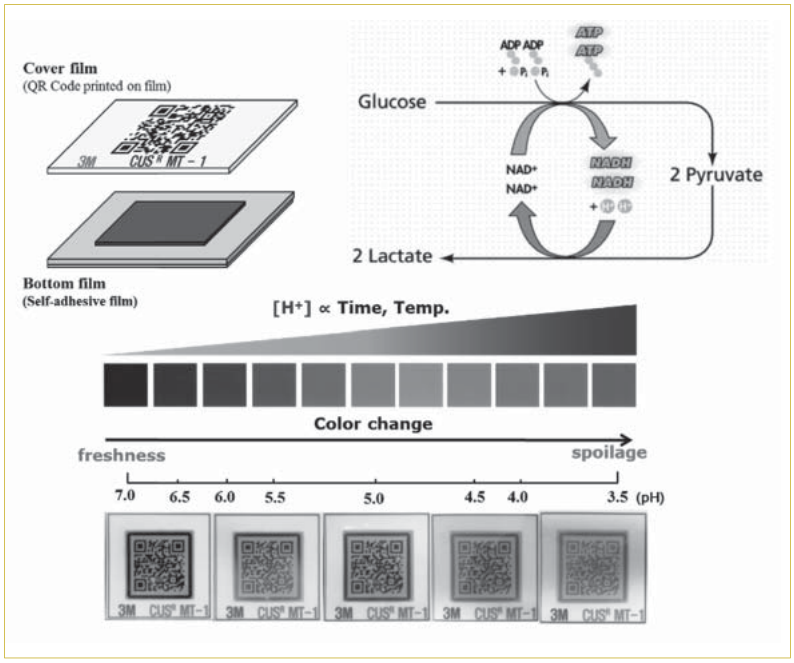


그림 3. CUS® MT-1 TTI의 색 변화 원리 및 시제품

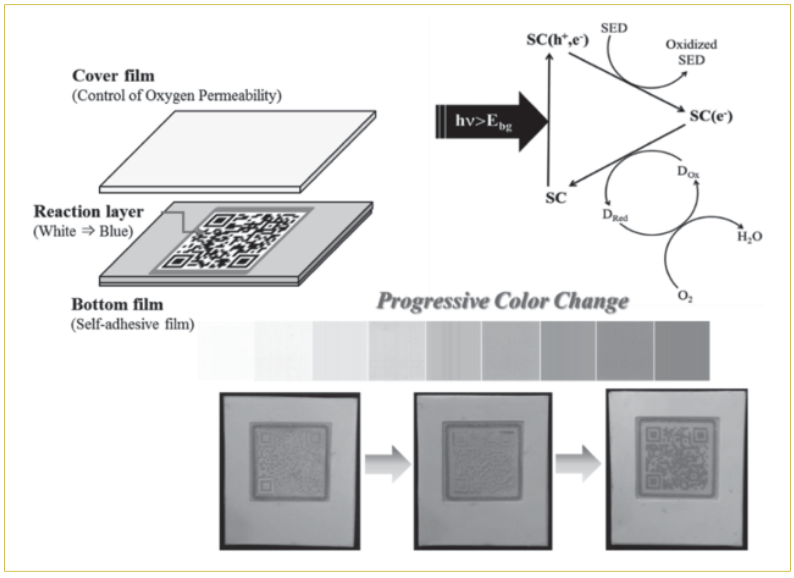


그림 4. 인쇄형 TTI 구성 요소 및 색 변화 원리

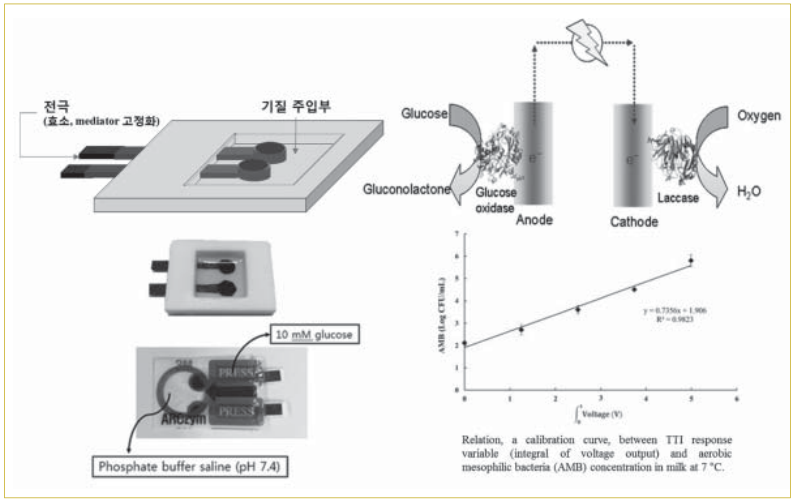


그림 5. 전지형 TTI 및 발생 전압과 미생물 농도와의 상관관계

전지형 TTI(Self-powered Time-Temperature Indicator): 전지형 TTI는 RFID tag와 융합될 수 있는 센서 형태로 TTI 내의 용액 중 화학물질이 효소 등에 반응하여 얻어진 화학물질의 변화량을 전기신호로 바꾸는 원리에 기반한 시간-온도 이력지시계 이다. 그림 5에서와 같이 전지형 TTI는 두 개의 전극과 기질이 녹아있는 용액 상태의 전해질로 구성되어있다. 일반적으로 산화-환원효소에 의해 anode에서 산화반응이 일어나면 기질로부터 나온 전자가 cathode로 이동하게 되어 산소를 물로 환원시키는 메커니즘으로 작동한다.

한편 전기적인 센서는 크게 물리적 변수에 따라 저항이 변하거나 전압(또는 전류)이 생성되는 종류가 있다. 포도당 바이오 센서는 전자의 경우에 속하며 바이오 셀은 센서로 사용되지는 않지만 구성 물질의 반응에 따라 전압이 생성되는 경우이다. 만약 전지형 TTI에서 출력되는 전압이 특정한 변수를 대변할 수 있다면 TTI로서 식품의 품질을 대변할 수 있다. 여기서 전압은 반응으로부터 생성 전류가 반영된 결과로서 전류(the rate of one coulomb per second)는 시간당 생성되는 전자의 양이므로 반응속도에 해당한다. 그림 5에서와 같이 전지형 TTI에서 발생되는 전압과 우유의 품질 지표인 일반 세균수 사이에는 매우 높은 상관성이 있는 것으로 파악되었다(Kim et al., 2016).

가스 지시계(Gas Indicators)

지질 산화(Lipid oxidation) 및 미생물 부패(Microbial spoilage) 등으로 인해 생성되는 기체는 포장 내부의 기체 조성을 변화시킬 수 있다. 따라서 라벨 형태 또는 포장 필름에 인쇄 된 가스 지시계는 포장 내부의 가스 변화를 모니터링하고 식품의 안전성과 품질에 대한 정보를 제공할 수 있다. 이러한 가스 지시계는 화학적 또는 효소적 반응으로 인해 색이 바뀌어 산소 또는 이산화탄소의 유무에 대한 정보를 제공한다. 가스 지시계는 일반적으로 포장 내부에 인쇄되거나 고정되어 식품의 품질 변화 중에 생성되는 가스와 직접 접촉한다(Brody, 2001; De Jong et

al., 2005; Yam et al., 2005).

가스치환포장(Modified Atmosphere Packaging; MAP)은 진공포장에 대한 개선책으로 개발된 방법으로 포장용기 내의 공기를 모두 제거한 후 인위적으로 조성된 가스를 주입하여 내용물의 호흡속도를 늦추고, 미생물 성장을 감소시켜 저장기간을 연장하는 포장기법으로 주입 가스의 각 구성 요소의 비율은 고정되어 있지만 저장 중에 더 이상의 제어가 수행되지 않는다. 산소(O_2)와 이산화탄소(CO_2)는 MAP 제품에 주입되는 주된 가스이기 때문에 가스 지시계를 사용하면 저장 중, 지속적으로 가스의 조성을 모니터링 할 수 있다(Mohebi and Marquez, 2015).

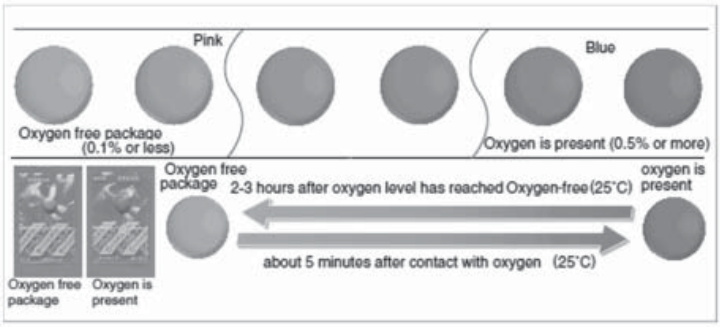


그림 6. Ageless Eye™ 산소 지시계의 형태와 색 변화

산소는 호기성 미생물의 생육, 과일 및 야채의 효소적 갈변, 비타민 C, 지질 및 다양한 향기 성분의 산화 등에 영향을 주기 때문에 대부분의 식품에서 부패를 일으키는 주요 요인이다(Rooney, 1995; Brody, 2001). 이러한 이유로 다양한 유형의 가스 지시계 중에서 산소 지시계가 식품 포장에 가장 많이 이용되고 있다(Krumhar and Karel, 1992; Inoue et al., 1994; Ahvenainen et al., 1997; Smiddy et al., 2002). 대부분의 일반적인 산소 지시계의 작동 메커니즘은 (i) 산소 결합 반응; (ii) 산화-환원 반응; 또는 (iii) 광활성화 산화-환원 반응이며, 라벨(Label), 인쇄 레이어(Printed layer) 또는 타블렛(Tablet) 형태로 사용하거나 폴리머 필름에 직접 라미네이트 할 수 있다. IMPAK Corporation은 'Tell-Tab'으로 알려진 알약형태의 산소 지시계를 개발하였다. 이 산소 지시계는 OAP's (Oxygen Absorbing Packets; 산소 흡수 패킷) 처리가 되어 있으므로 사용 전에는 낮은 온도의 암실에 보관하면 된다. 포장 내부에 산소가 있는 경우, 핑크색에서 청색으로 변하고 산소 레벨이 감소하면 원래의 핑크 색상이 복원된다. 또한 산소 제거 소화물(Oxygen-scavenging sachets)인 Ageless의 생산자인 Mitsubishi Gas Chemical Corporation은 타블렛 형태의 Ageless Eye™ 산소 지시계를 개발하였으며, 산소가 포장 시스템에 없으면 (0.1 % 이하) 분홍색이고, 산소가 시스템에 존재하면 (≤0.5 %) 청색으로 변한다(Ahvenainen and Hurme 1997).

화학 염료를 기반으로 한 가시적 이산화탄소 지시계(Carbon Dioxide Indicator)가 고분자 필름(Polymeric films) 형태로 개발되어 김치포장에 적용되었다. 이 같은 비파괴형 필름(Non-destructive film)은 김치포장 내의 이산화탄소 농도에 대한 정보를 제공 할뿐만 아니라 초기 부패의 정도를 감지할 수 있다. 이 시스템은 온도와는 관계없이 pH 의존적인 색 변화를 기반으로 CO_2의 농도가 변화함에 따라 pH가 변하여 결과적으로 지시계의 색 변화가 유도된다(Hong and Park, 2000).

CIFP의 가스 지시계 개발 현황

어류제품용 가스 지시계: 우리나라의 어류 발효 식품의 소비를 촉진시키고 품질에 대한 정보를 쉽게 접할 수 있게 제공함으로써 소비자들의 신뢰를 높이기 위하여 개발된 가스 지시계는 홍어(Skate; *Raja kenojei*)가 발효되면서 생성되는 ammonia 검출에 기반을 두고 있다(Chun et al., 2014).

Bromothymol blue-Phenol red 혼합 염료를 흡수시킨 패드를 PET substrate에 부착하고 hydrophobic gas permeable membrane을 코팅하여 홍어의 발효과정에서

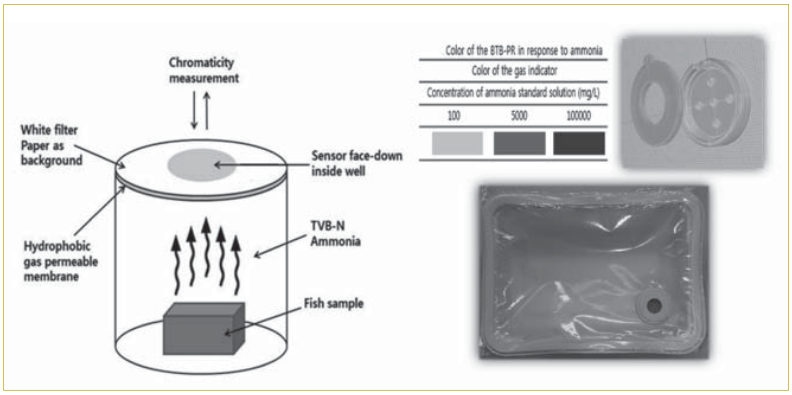


그림 7. 어류제품용 가스지시계

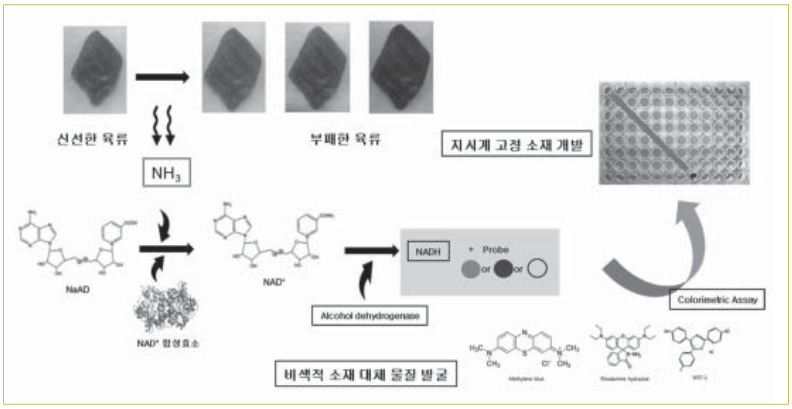


그림 8. 암모니아 의존성 NAD^+ 합성 효소 기반 가스 지시계

생성되는 ammonia의 양을 정량적으로 검출하는 가역적 가스 지시계로 재사용이 가능하여 경제적이다. 그림 7에서와 같이 혼합 염료의 색 변화는 용기 내부의 ammonia의 양과 높은 상관성이 있으며 온도의존적으로 색이 변하기 때문에 홍어제품 이외에도 다양한 어류제품에 이용이 가능하다.

암모니아 의존성 NAD^+ 합성 효소 기반 가스 지시계: 암모니아 의존성 효소가 NAD^+를 합성하기 위해 필요한 질소계 화합물을 얻기 위해 특이적으로 암모니아만을 이용하는 것을 원리로 하는 가스 지시계이다. 질소 함유 유기물은 각종 세균으로 인한 부패에 취약하고, 유통기간이 지나 부패된 것을 섭취하는 경우 질병의 원인이 되므로 그 변질을 확인하여 안전한 섭취를 위한 정보를 제공하는 방법이 필요하다. 암모니아 의존성 NAD^+ 합성 효소 기반 가스 지시계는 기존에 개발된 신선도 측정을 위한 화학적 반응의 개념을 넘어서서 생물학적 생화학 반응을 이용하여 높은 민감도로 적은 양의 암모니아를 선택적으로 감지할 수 있다(Park et al., 2014).

그림 8과 같이 Alcohol dehydrogenase를 이용하여 couple reaction을 통하여 합성된 NAD^+를 NADH로 전화시키는 산화-환원 반응은 비색적 소재(tetrazolium salt 계열의 산화-환원 indicator)의 도입으로 암모니아 검출 여부를 가시적으로 표현할 수 있으며 효소반응을 통하여 미량의 암모니아가 발생하여도 그 반응을 증폭시키는 효과를 얻을 수 있으며, 이는 암모니아 발생원으로부터 지시계가 멀리 떨어져 있어도 충분히 색 변화를 일으킬 수 있다.

On/Off type 키토산 기반 비가역 이산화탄소 지시계: 키토산 기반의 이산화탄소 지시계는 pH 의존적으로 용해도가 변화하는 키토산을 이용하여 제작되었다(Jung et al., 2012; Jung et al., 2013; Meng et al., 2015). 키토산은 고체상태에서 semicrystalline 상태이기 때문에 중성 용액에 분산되어 탁한 용액을 만드는 반면, 산성의 조건에서 양성자화 정도가 증가하기 때문에 쉽게 용해되는 경향이 있다. 이러한 원리로, 식품포장 내부에서 이산화탄소가 발생되면, 중성의 키토산 분산액은 pH가 낮아짐에 따라 투과도가 증가하여 이산화탄소를 감지하는데 사용할 수 있다. 따라서, 식품 품질의 실시간 모니터링은 이산화탄소 농도에 의한 pH의 변화에 따라 키토산 수용액의 투과도의 변화를 통해 인식할 수 있다. 키토산으로 색소를 encapsulation하는 과정을 통해 키토산 기반 이산화탄소 지시계의 비가역화와 시각적 신호 강화를 하였으며, AMP

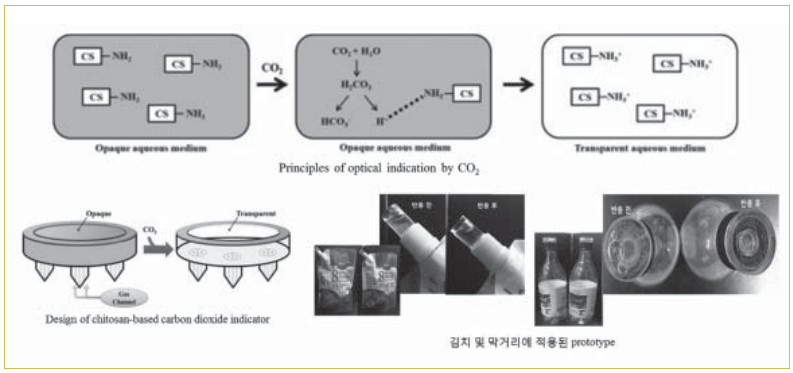
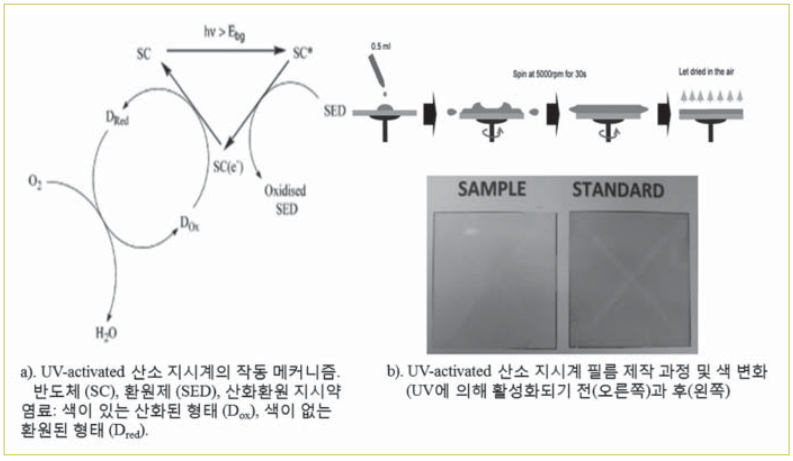


그림 9. 키토산 기반 이산화탄소 지시계의 원리 및 prototype



a). UV-activated 산소 지시계의 작동 메커니즘. 반도체 (SC), 환원제 (SED), 산화환원 지시약 염료: 색이 있는 산화된 형태 (D_{ox}), 색이 없는 환원된 형태 (D_{red}).

b). UV-activated 산소 지시계 필름 제작 과정 및 색 변화 (UV에 의해 활성화되기 전(오른쪽)과 후(왼쪽)

그림 10. 비가역적 in-pack activation산소 지시계

및 NaCl 첨가를 통하여 반응속도를 조절하여 이산화탄소 지시 성능을 조절하였다. 현재 김치 및 막걸리 등 발효식품의 품질 변화를 파악하기 위하여 이용되고 있다.

비가역적 in-pack activation산소 지시계: 현재 개발된 산소 지시계는 여러 가지 문제점을 가지고 있는데, 이상적인 산소 지시계가 가져야 할 주요 성질은 산소에 대해 비가역적 반응을 보여야 하여, 일반적인 환경에서 긴 보관 수명을 가지도록 포장시에서만 활성화(in-pack activation) 되어야 하며, 물에도 녹지고 무독성이어야 한다. 기존 산소 지시계의 문제점을 해결한 비가역적 in-pack activation 산소 지시계인 UV-activated 산소 지시계는 UV-감광제 (TiO_2, SnO_2, ZnO 등), 산화-환원 지시약 (methylene blue, thionine, safranine, phenosafranine, neutral red, potassium indigosulfonate, indigo carmine 등), 전자공여체 (glycerol, triethanolamine (TEOA), EDTA, glycine, L-tyrosine, D-fructose, D-galactose, sodium citrate 등)로 구성되어 있다(Jang and Won, 2014; Vu and Won, 2013; Vu and Won, 2014).

UV-activated 산소 지시계의 메커니즘을 그림 10 (a)에 표시하였다. 먼저, 탈색 과정에서 반도체 내의 밴드 갭 에너지(E_{bg})보다 높은 에너지를 갖는 자외선(UV)에 노출 시, 반도체는 전자와 정공(hole) 쌍을 만들면서 빛을 흡수하는 감광제(photosensitizer)로서 작용한다. 전자와 정공 쌍이 생성된 뒤에 정공은 즉시 비가역적으로 외부의 전자 공여체(Sacrificial Electron Donor; SED)로부터 전자를 공급받고, 빛에 의해 만들어진 반도체의 자유 전자(e^-)는 색을 띠는 산화된 형태의 염료(D_{ox})로 전달되어 색이 없는 환원된 형태(D_{red})를 만들어준다. 환원된 형태(D_{red})는 산소에 노출되었을 때, 즉시 산화된 형태(D_{ox})로 되어 다시 색을 띠게 된다. 이러한 모든 구성 요소는 캡슐화 고분자(encapsulation polymer)에 분산되어 있거나 녹아 있다. 이러한 형태의 산소 지시계는 UV 조사 시에만 작동되고, 산화환원 지시약이 환원되어 색이 없는 상태로 돌아가는 비가역적 지시계이다.

자가발전형 비색 산소 지시계: 자가발전형 비색 산소 지시계는 동시에 센서의 기능을 갖는다. 비색 산소 지시계는 산소에 의해 색이 변할 뿐만 아니라 동시에 산소 농도에 비례하여 전기적 신호를 발생시킬 수 있어, 산소의 유입 여부를 육안으로 쉽게 확인할 수 있으며, 유입된 산소의 농도를 정량적으로 측정할 수 있다. 추후 RFID (Radio-Frequency Identification)와 연결하여 언제 어

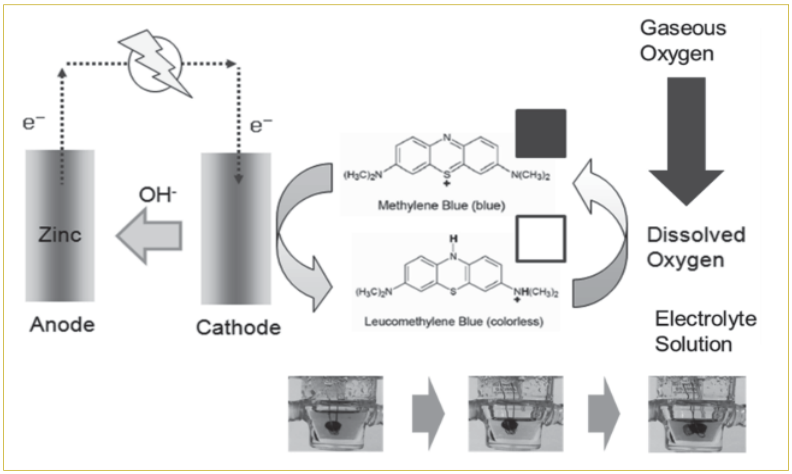


그림 11. 자가발전형 비색 산소 지시계

그림 12. RipeSense® 신선도 지시계(a)와 색 변화(b)

디서나 농축산식품 포장 내 산소 농도를 확인하고 전송할 수 있다는 장점을 가지고 있으므로 농축산식품 신선도 정보를 소비자들에게 보다 빠르고 효과적으로 알릴 수 있는 좋은 수단이 될 것으로 판단된다.

신선도 지시계(Freshness Indicators)

신선도 지시계는 포장된 식품의 미생물학적 품질을 나타내는 대사산물을 직접 감지하여 식품의 품질 변화를 실시간으로 나타낸다(Smolander, 2003). 신선도와 관련되어서 감지될 수 있는 물질은 포도당, 유기산(젖산, 초산 등), 에탄올, 휘발성 염기질소(ammonia, dimethyl-amine, trimethylamine), 아민류(histamine), 이산화탄소, ATP 분해 산물, 유황화합물(H_2S) 등이 있다. 따라서 밀러 (Miller et al., 2006) 등이 기술 한 것과 같이 포장재가 통기성 또는 가스 투과성이 아닌 경우, 신선도 지시계는 일반적으로 식품 포장재 안에 배치해야 한다. 신선도 지시계를 성공적으로 개발하려면 품질 변화를 대변할 수 있는 대사 산물에 대한 지식을 갖추는 것이 중요하며, 신선도 지시계는 이러한 화합물에 고감도로 반응 할 수 있어야 한다. 또한 신선도 지시계 시스템은 식품과 직접 접촉하거나 headspace와 접촉하므로 관련 법규를 준수해야 한다(Smolander, 2008).

RipeSense®는 배의 숙성 과정에서 방출되는 대사산물인 aromas에 반응하여 배의 숙성도를 색 변화로 나타내는 세계 최초의 지능형 신선도 라벨이다. RipeSense®의 초기 색은 빨간색으로 점차 주황색으로 바뀌고 마지막으로 노란색으로 바뀐다. 일단 지시계가 원하는 성숙한 색에 도달하면, 과일을 냉장시켜 숙성 과정을 상당히 늦출 수 있다. 이 기술은 키위, 멜론, 망고, 아보카도 및 석류 등과 같은 다른 과일에도 적용되고 있다.

Vanprob company에서 개발한 Food Fresh™ 신선도 지시계는 개봉한 식품을 일정 시간 내에 섭취하도록 설정할 수 있는 일종의 타이머로써, 개봉 후에 음식을 저장하는 문제에 대한 비용 효율적인 해결책이다. 두께 50 μm 미만의 PET 재질로 만들어진 Food Fresh™ 는 유리병, 진공 포장 또는 종이 팩과 같은 제품에 적용 할 수 있다.

센서(Sensors)

센서는 수용기(Receptor)와 변환기(Transducer)로 구성된 연속적인 출력 신호를 전송할 수 있는 장치이다. 수용기는 물리적 또는 화학적 정보를 에너지의 형태로 변환하는 반면, 변환기는 이 에너지를 유용한 분석 신호, 즉 전기적 신호로 변환시킨다. 센서는 생체 의학 및 환경 응용

그림 13. Food Fresh™ 신선도 지시계(a)와 색 변화(b)

그림 14. Food Sentinel Systems® Barcode. (a) 사용전, (b) 균에 노출되었을 때

분야에서 널리 사용되고있으나 안전성 문제로 인해 식품 포장에는 적용되지 않고 있다. 또한 높은 개발 비용과 제한된 수요는 센서의 광범위한 상업적 생산과 식품 포장 산업에서의 채택에 걸림돌이 되고 있다.

가스 센서(Gas Sensors): 가스 센서는 센서의 물리적 매개변수(Physical parameters)를 변화시키면서 가스 분석물에 가역적이고 정량적으로 반응하는 장치로써 별도의 외부 장치를 이용하여 모니터링 된다(Kerry et al., 2006). 인광성 연료(Phosphorescent reporter dye)와 비색 pH 지시약을 사용하는 광화학적인 CO_2 센서(Borchert et al., 2013)는 이산화탄소에 대한 강력한 광학반응을 보인다. 이러한 센서는 고기를 포장할 때 적용될 수 있도록 필름에 코팅되어 제작된다.

대부분의 가스 센서들은 분석물(예; 산소)에 민감하며 (Trettnak et al., 1995), 광학적인 산소 센서의 경우 금속 산화물 반도체 트랜지스터, 유기 전도성 고분자 및 압전결정체(Piezoelectric crystyal) 등을 이용한 기존의 전기화학적 센서보다 뛰어나다. 산소를 소모하지 않는 광학 산소 센서는 전자기 간섭을 받지 않고, 높은 해상도를 가지며, 원격 측정이 가능하여 위험지역에서 이용되고 있으며, 기체와 액체 상태에서도 측정이 가능하다. 분자형태의 산소에 의해 색이 변하는 인광성 염료를 이용하는 가역적인 광학 센서들이 MAP 와 진공포장을 적용한 고기 포장에 이용되고 있다(Smiddy et al., 2002a; Smiddy et al., 2002b; Smiddy et al., 2002c).

바이오 센서(Bio-sensors): 바이오 센서는 데이터 획득 및 처리 시스템에 연결된 생물학적 인식 요소(예: 항체, 효소, 렉틴, 수용체 및 미생물 세포) 및 신호 전달 요소(예: 광학 전류 측정, 음향 및 전기화학)로 구성되어 있으며, 생물학적 인식 요소로부터의 신호는 전기 신호로 변환된다. 변환기(Transducer)는 전기화학형(암페어, 전위차 또는 전도도/임피던스), 광학형, 압전형 또는 열량형이 이용된다. 이상적인 바이오 센서는 감도, 정밀도 및 정확성이 높아야 하며, 경제적이고 크기가 작고 작동 및 해석이 용이해야 한다.

바이오 센서는 식품 가공 산업, 환경 진단, 의료(임상 및 실험실 사용 모두), 보안 및 방위, 생명 공학 등과 같은 다양한 분야에 적용되고 있다. 바이오 센서는 식품 포장 산업에서 병원체 탐지 및 안전 시스템에 이용되며, 특히 생선류 및 육류의 신선도 판정에 효과적으로 이용되고 있다(Alocilja and Radke, 2003). 바이오 센서는 생물학적 아민을 검출하기 위해 육류 포장에 이용될 수 있다. 또한 가금류의 보관 중, 증가하는 디아민(Diamines)은 전류 측정용 과산화수소 전극과 결합 된 putrescine oxidase reactor로 검출 할 수 있다(Ahvenainen, 2003).

SIRA Technologies는 포장 육류에서 병원균 검출을 위하여 바코드 라벨 형태의 바이오센터인 Food Sentinel Systems®을 개발하였다. 이 시스템은 그림 14와 같

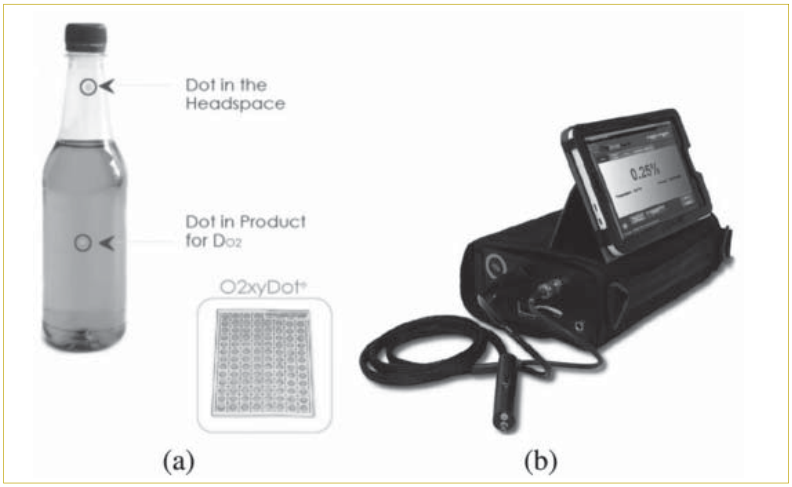


그림 15. O2xyDot®. (a)와 휴대용 리더기(b)

O2xyDot®은 OxySense®에 의해 개발된 상용 형광 기반 산소 센서이다. 이 센서는 내용물 충진 전에 포장 시스템 내부에 부착되며 외부에서 비파괴적 방법으로 정보를 확인할 수 있으며, headspace 또는 액체와 같은 제품과 접촉하여 사용할 수 있다. 그림 15 a에서와 같이 붉은색 원으로 표시된 부분에 LED로부터 빛이 비추어지면 청색광은 점으로 흡수되고, 방출된 적색광은 검출기에 의해 검출된다.

이 특정 병원균의 항체가 바코드 시스템의 일부를 형성하는 막에 적용되어서 *Salmonella spp.*, *Escherichia coli* O157:H7, *Listeria monocytogenes*같은 균에 노출되었을 때 막 위에 국부적인 dark bar를 형성하여 UPC(Universal Product Code)가 스캔되지 못하게 하는 원리이다.

형광 기반 산소 센서(Fluorescence based oxygen sensors): 특수 염료의 분자는 빛을 흡수하면 특정파장에서 들뜬 상태(excited state)가 되어 방사선을 방출한다. 이 들뜬 상태의 발광 염료(Luminescent dye)의 quenching은 산소분자와 충돌하는 동안 발생될 수 있다(Eggins, 2002). 이 에너지 전달 기작으로 인해, 시간에 따라 발광 강도가 감소하고, quenching의 정도는 시스템 내에 있는 산소의 농도에 비례한다. 형광 기반 산소 센서는 이러한 원리로 개발되었다. 형광 기반 산소 센서는 고체 고분자 marix에 형광성 또는 인광성 염료를 고정화시킨 후, 광섬유와 같은 장치에 얇은 필름 형태로 부착되어 제작된다. 포장재 내부의 산소분자는 단순확산에 의해 센서와 반응하고, 산소 농도는 발광 파라미터의 변화 정도에 기초하여 추정된다(Papkovsky et al., 2002). 이 과정은 가역적이며 광화학적 반응에서 염료나 산소의 소모가 없고, 부산물도 발생하지 않는다.

정보통신기술(Information Technology; IT) 융합 포장

식품포장 유통의 성공 유무는 효과적인 보관, 적절한 출하 시기 및 장소 결정에 있다. 즉 식품이 포장되고 생산지, 유통 지점, 소비 지점, 운송 차량에서 보관이 될 때 온도, 빛 및 습도와 같은 환경변수가 최적으로 유지될 때 포장 식품의 품질이 유지 될 수 있다. 또한 상기와 같은 보관 장소에 입고되고 출고될 때 그 시점 및 보낼 질 장소를 최적으로 운영할 때 포장 식품의 품질을 최적으로 유지할 수 있고 또한 생산부터 최종 소비되는 과정에서 발생하는 식품의 폐기를 최소화할 수 있다.

한편 일반적인 생산품의 유통관리에 바코드 및 RFID를 부착하여 IT 기술과 접목하는 최신 기법이 적용되고 있다. 스마트 RFID에는 각종 센서가 부착될 수 있어 생산품의 경험하는 환경 변수의 in-line 측정이 가능하여 dynamic한 조건이 반영된 유통관리 시스템이 가능하다. 포장식품에 이 기법이 적용될 때 매우 효과적인 유통이 가능하게 된다. 즉 기존의 창고 재고관리 수준과 비교하여 스마트 RFID로부터 얻어지는 환경 조건을 반영하여 유통 관리가 수행될 수 있다. 그러나 포장식품에 적용할 경우에 넘어야 할 여러 장애 요소가 존재한다. 즉, RFID reader로

그림 16. RFID tag(좌), 일차원 바코드(중앙), 이차원 바코드(우)

부터 RFID가 인식될 때 식품은 수분을 많이 함유하고 또한 현장에서 적재, 입고 및 출고될 때 그 수량이 너무 많아 RFID reader에 위치적으로 접근하는데 어려움이 있어 인식률이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 식품에 적용하기 위해서는 RFID의 인식률이 향상되어야 한다.

본 장에서는 상기와 같은 IT 융합 기술 요소에 대하여 기술하고자 한다.

Barcodes and Radio Frequency Identification (RFID) tag

바코드(Barcodes): 바코드는 가장 값싸고 대중적인 정보 전송의 형태이다. 일차원 또는 선형 바코드는 1970년대에 도입되었고 그 이후로, 재고 관리, 주식 정렬 및 체크 아웃을 용이하게 하기 위하여 식품 현장에서 적용되고 있다. 선형 바코드는 12개 digits 데이터를 bars와 공간의 패턴으로 나타낸 라벨이다. 스캐너가 더 강력해지고 저렴해짐에 따라 이차원 바코드(PDF 417 및 QR 코드)가 인기를 얻고 있다. 일차원인 선형 바코드에 비하여 이차원 상에 더 많은 정보를 포함할 수 있어서 영양 정보, 조리 방법, 제조사의 웹사이트 주소와 심지어 그래픽과 같은 선형 바코드와 함께 할 수 없는 추가적인 정보처리가 가능하다.

무선 주파수 식별(Radio Frequency Identification; RFID) tag: RFID는 이전의 수동 추적 시스템 또는 바코드를 개선한 것으로 무선 통신으로 판독 거리가 더 길고, 극한의 온도에서도 작동하며, 100m 이상의 거리에서 많은 태그를 동시에 읽을 수 있다(Abad et al., 2009). 이 시스템은 온도 센서와 함께 육류와 같은 부패하기 쉬운 식품의 온도 모니터링에 사용 된다(Montanari, 2008; Liu et al., 2010). 또한 이러한 부패하기 쉬운 제품의 배달 시스템을 지원하기 위하여 RFID가 실시간 모니터링 및 온라인 의사 결정 지원 시스템에 적용되었다(Wang et al., 2010). 품질에 대한 경보 신호가 보내지면 사용자에게 의사 결정 모듈이 제공되어 사용자는 적절한 대처를 할 수 있다. 이러한 시스템은 운송 중, 발생되는 손실을 줄이기 위한 효율적인 수단으로 cold chain system에 적용될 수 있다. RFID 기술의 여러 장점에도 불구하고 바코드와 같은 전통적인 기술에 비하여 가격이 비싸며, 개별 패키지에 사용할 수 없다는 단점 때문에 실제 적용된 사례가 드물다(Roberts, 2006). 또한, 물 분자는 마이크로파를 흡수 하여 신호 손실이 발생될 수 있기 때문에 식품과 같은 많은 양의 수분을 함유한 일부 제품에서는 RFID 태그의 사용이 제한된다.

이력 추적 시스템(Traceability Systems)

첨단 식품 유통 관리 시스템으로 IT기술의 접목을 들 수 있다. 즉 각 식품의 포장 객체에 바코드 또는 RFID를 부착하여 관련된 정보를 서로 연결시켜 보관, 유통 및 판매 과정에서 그 정보를 활용할 수 있다. 바코드를 사용할 때는 스캔 하는 접촉식 방식으로 인식되며 RFID 사용 경우에는 비 접촉식으로 이루어지는 차이가 있다. 여기서 연결되는 정보의 입력 및 활용은 유통 목적에 따라 다르게 이루어 진다. 소고기 이력 추적 시스템의 경우 소비자가 구입 과정에서 포장 소고기의 생산 정보, 품질 정보, 판매자 정도 등을 확인하는 데 쓰인다면 정보 입력은 off-line으로 관리자에 의하여 단말기를 통하여 이루어질 수 있다. 이에 비하여 유통 중 경험한 시간-온도 이력 등과 같이 in-line 정보의 경우에는 on-line 방식으로 입력된다. 이 때는 추가적인 in-line 온도 측정 장치 등이 연동되어야 한다.

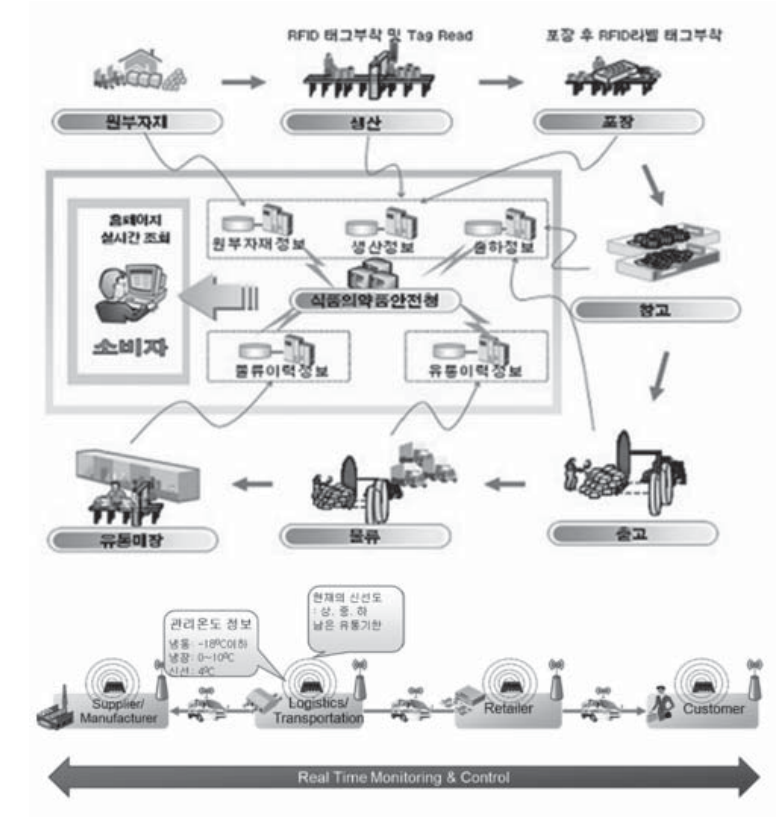


그림 17. IT 융합 식품 유통 관리시스템

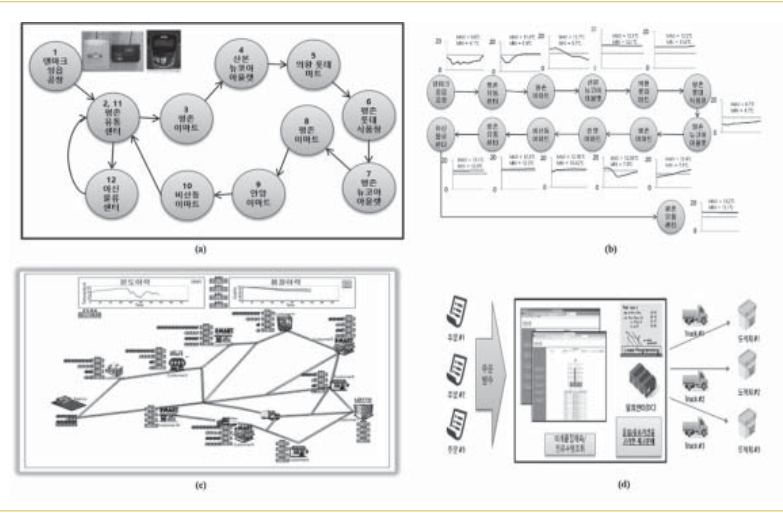


그림 18. IT 융합 포장우유 유통 관리시스템. (a) 유통 경로 구성, (b) 온도 실시간 측정, (c) 유통 경로 실시간 모니터링, (d) 최적 배송 경로 및 시간 지시

CIFP의 IT 융합 포장 개발 현황

RFID 의 reader기에 의한 인식률을 높이기 위하여 근거리 및 원거리 인식이 가능한 13.56MHz 및 915MH를 모두 사용할 수 있는 듀얼 밴드 안테나를 갖는 RFID를 개발하였다. 또한 센서의 기능을 갖는 스마트 RFID를 개발하여 산소, 이산화탄소, 온도, 습도, pH를 in-line상에서 측정이 가능케 되었다(Eom et al., 2011; Eom et al., 2012; Eom et al., 2014; Eom et al., 2016; Lin et al., 2014).

지능형 포장 RFID/USN 시스템을 개발하였다. RFID-센서 코드체계, EPCglobal 표준 확장 모델 개발, 식품 유통 이력 추적 시스템 (APLUS) 개발 (식품 이동 및 온도 추적 알고리즘 개발; 유통망 프로세스 모델러 개발; 이동 이력 추적, 온도 이력 추적, 기준 온도 이탈 구간 탐색 GUI 구현), RFID 센서 태그 기반 콜드체인 시뮬레이터 개발하였다(Kang et al., 2012; Kang and Lee, 2013). 이를 기반으로 하여 횡성축협 한우 이력 추적 시스템, 덴마크 우유 정읍 공장 및 이마트 이력 추적 및 관리 시스템을 개발하였다. 변온 상황에서의 우유 품질을 예측하고 우유 유통 계획 시뮬레이션하여 최적의 재고 분배 계획을 구현하였다. 즉, 식품의 미래품질 예측하여, 잔류수명 조회를 통하여 품질의 악화 및 위험, 재고의 빠른 재고 처리, 고객의 요구에 맞는 품질을 충족시킬 수 있는 유통 관리 시스템을 완성하였다(Kang et al., 2013 a; Kang et al., 2013 b; Kang et al., 2013 c; Kang et al., 2016).

지능형 포장재 및 포장용기

포장재 및 용기의 지능화는 크게 식품의 유효기간(shelf-life) 연장, 식품 품질 및 안전 모니터링을 위한 지시계, 재밀봉가능(resealable) 포장, 배출용이(easy-out) 포장, 소형화 포장, 편이화(convenience) 포장, 기능성(functionality) 포장, 기호성(fancy) 포장, 개봉검사(tamper-evidence) 포장 등이 속한다. 이들의 공통적인 목적은 크게 품질 및 안전성을 보장하여 최상의 식품 제공 및 식품 폐기 최소화에 있고, 또한 포장을 다룰 때 편리함을 추구하는데 있다. 본 장에서는 가장 큰 목적인 식품 유효기간 연장을 위하여 포장 식품의 품질을 열화시킬 수 있는 요소인 미생물, 온도, 산소, 빛 등으로부터 보호하기 위하여 지능적으로 개발된 포장재, 포장용기 및 시스템을 다루었다. 지시계는 이미 언급되었고 그 밖의 지능화된 포장은 소개 수준으로 언급된다.

가스 흡수/발산제

식품 품질 변화 및 부패에 산소의 존재는 매우 큰 영향을 미친다. 따라서 포장 내 산소를 제거하는데 진공 포장이나 산소 흡수제가 적용된다. 그러나 진공 포장은 엄밀히 산소를 완전히 제거할 수 없기 때문에 산소 흡수제가 사용되어야 진정한 무 산소 상태가 된다.

이산화탄소 발산제는 미생물의 생육을 억제를 위하여 사용된다. 이에 반하여 발효 식품의 경우 과도한 이산화탄소의 발생으로 인한 포장의 변형 및 파괴를 방지하기 위하여 이산화탄소 흡수제가 사용된다.

그림 19. 산소 흡수제(좌), 이산화탄소 발산제(우)

수분 흡수제는 포장 내 습도 제어 및 드립(drip) 발생시 제거를 위하여 활용된다. 주로 포장용기의 격리된 공간에 패드 형태로 제공된다. 그 밖에 에틸렌가스 흡수제는 포장 과채류의 후숙(ripening)을 억제하기 위하여 사용된다.

수식 기체 포장(modified atmosphere, MAP)

과채류가 저장, 유통, 판매 중 품질이 열화되는 것을 억제하여 유효기간을 연장하는데 MAP가 적용된다. MAP의 기체 조성은 대상 식품에 따라 바뀌는데 특히 호흡에 의하여 후숙되는 과채류의 경우 이산화탄소의 비율이 높고 산소 비율을 적절히 낮게 유지하는 것이 필요하다. 만약 완전한 혐기적 상태가 되면 부패가 되므로 이에 주의해야 한다. 그 밖에 식품의 경우 일반적으로 무 산소, 고 이산화탄소의 기체 조성이 바람직한데 이때 질소를 병행하여 사용한다.

포장 내 기체 조성은 포장재의 기체 투과도 및 식품 자체의 기체 소모 또는 발생에 따라 결정되므로 식품의 생리적 성질에 맞게 최적의 기체 투과성질을 갖는 포장재의 선택이 중요하다. 특히 호흡하는 식품일 경우 산소는 소모되고 이산화탄소는 지속적으로 발생하므로 특정 기체 조성을 유지하기 위한 맞춤형 포장 설계가 필요하다.

항균/빛 차단 포장재

항균성 포장재는 항균물질의 포장재와의 병합에 의하여 제조된다. 그 방식에는 코팅, 혼합(incorporation), 고정화 등이 가용하다. 항균 효과는 항균물질이 포장재로부터 직접 식품표면에 전이되거나, 직접 접촉하지 않고 방사 방식을 통하여 발생한다. 주로 항균물질로는 알코올, 박테리오신(bacteriocins), 킬레이트(chelators), 효소, 유지산, 다당류 등이 사용된다. 포장재의 사용 없이 직접 항균물질 혼합물을 식품에 코팅하는 가식성 필름(edible coating film)도 같은 기능을 갖는다.

식품이 빛에 노출되면 비타민, 지방, 단백질 등이 변질될 수 있다. 이를 방지하기 위하여 빛 차단 포장재가 사용

그림 20. 기호성 포장(좌), 개봉 용이 포장(중앙), tamper-evidence 포장(우)

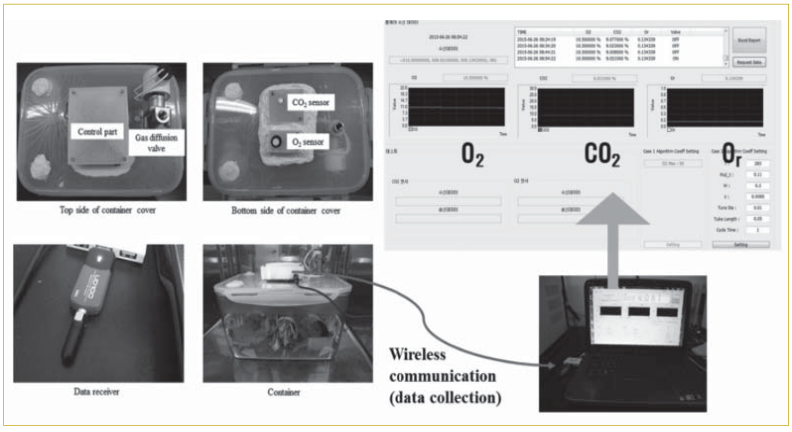


그림 21. 지능형 기체 제어 포장 용기 시스템

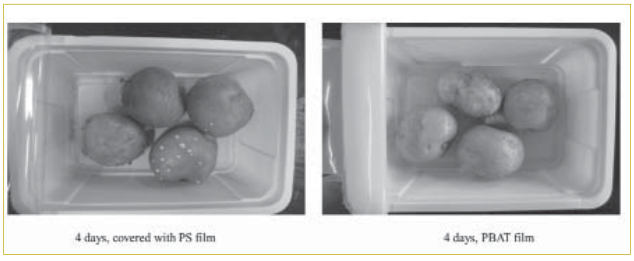


그림 22. 감자 포장. 일반 포장재(좌), 자외선 차단 포장재(우)

된다. 식품의 성분에 따라 민감한 빛의 파장이 결정된다. 비타민은 대부분 자외선 영역, 육류 및 과채류 색소는 적외선 영역, 아스파탐은 형광등과 같이 민감한 고유의 빛 영역이 존재한다. 따라서 해당 빛의 종류를 포장재가 흡수하여 식품에 조사되지 않도록 빛 차단 물질이 포장재에 혼입된다.

그 밖의 지능형 포장

식품 폐기량을 줄이기 위하여 포장을 개봉 후 1회에 다 소비를 못했을 때 재 밀봉이 가능한 포장, 포장 개봉 후 포장 용기 내 식품이 남지 않게 하는 배출이 용이한 포장, 포장의 개봉이 쉬운 편리한 포장, 스스로 냉각 되거나 가열되는 포장, 색이 자가 방출돼서 겉모양이 화려한 기호성 포장, 포장이 이미 개봉되었다면 그 증거를 남기는 포장 등 다양한 지능형 포장이 개발되었다.

CIFP의 지능형 포장재 및 용기 개발 현황

신개념의 신선 농산물 용기 · 포장 시스템이 개발되었다. 먼저 농산물의 호흡특성 (신선농산물 호흡특성 데이터 베이스)과 용기의 기체투과 특성 (용기 포장에서의 기체투과특성 computer model)을 기반으로 1차/2차 연계 포장 배송 시스템 (마스터 포장시스템 개발)을 완성하였다(Jeong et al., 2011; Jeong et al., 2012; Kim et al., 2012 c; An et al., 2014). 최적의 포장재와 이산화탄소 흡수제, 수분 흡수제를 적용하였다(Wang et al., 2015).

또한 포장 용기를 지능화하기 위하여 기체 제어를 포장재, 가수 흡수제에만 의존하지 않고 포장용기에 소형 밸브 개폐 및 센서 기반 자동화 장치를 설치하여 기체 조성을 제어하였다(Jo et al., 2013; Jo et al., 2014; Kwon et al., 2014; Lee et al., 2014).

항균 및 빛 차단성 포장재을 개발하였다. 즉, 생고분자/클레이 나노컴포지트 포장재(Rhim et al., 2011; Rhim, 2011 a), 나노 Ag(Rhim, 2011 b; Kanmani and Rhim, 2014;), 나노 metallic oxides (CuO, ZnO 등)컴포지트 포장재(Kanmani and Rhim, 2014; Shankar et al., 2014), 천연항균/항산화제를 함유하는 생고분자 나노컴포지트 포장재(Rhim et al., 2013; Shankar et al., 2015; Shankar and Rhim, 2015), UV 차단성 나노컴포지트 포장재(PLA/PBAT, AgNPs/PBAT films)을 개발하

였다(Rhim, 2013; Shankar and Rhim, 2016).

감사의 글(Acknowledgement)

이 논문은 농림축산식품부 농림축산식품연구센터 ARC 지원사업(71000-03)에 의해 이루어진 것입니다.

참고 문헌

1. Abad, E., Palacio, F., Nuin, M., De Zárate, A. G, Juarros, A., Gómez, J., and Marco, S. RFID smart tag for traceability and cold chain monitoring of foods: demonstration in an intercontinental fresh fish logistic chain. *J Food Eng* 93: 394 - 399 (2009)

2. Ahvenainen, R. Novel Food Packaging Techniques. Woodhead Publishing in food science and technology, CRC Press (2003)

3. Ahvenainen R., Eilamo, M., and Hurme, E. Detection of improper sealing and quality deterioration of modified-atmosphere-packed pizza by a colour indicator. *Food Control* 8: 177 - 184 (1997)

4. Ahvenainen, R., and Hurme, E. Active and smart packaging for meeting consumer demands for quality and safety. *Food Addit Contam*. 14: 753 - 763 (1997)

5. Alocilja, E. C., and Radke, S. M. Market analysis of biosensors for food safety. *Biosens Bioelectron* 18: 841 - 846 (2003)

6. An, D. S., Lee, J. H., Lee, H. L., and Lee, D. S. Application of master packaging system to fresh shiitake mushroom supply chaing on semi-commercial scale. *Korean J Pack Sci Technol* 20: 71-76 (2014)

7. Borchert, N. B., Kerry, J. P., and Papkovsky, D. B. A CO_2 sensor based on Pt-porphyrin dye and FRET scheme for food packaging applications. *Sensors Actuators B Chem* 176: 157 - 165 (2013)

8. Brody, A. What's active about intelligent packaging. *Food Technol* 55: 75-81 (2001)

9. Choi, D. Y., Jung, S. W., and Lee, S. J. Fabrication and characteristics of microbial time temperature indicators from the bio-paste using screen printing method. *Packag Technol Sci* 27: 303-312 (2014)

10. Chun, H. N., Kim, B. R. and Shin, H. S. Evaluation of a freshness indicator for quality of fish products during storage. *Food Sci Biotechnol* 23: 1719-1725 (2014)

11. De Jong, A.R., Boumans, H., Slaghek, T., Van Veen, J., Rijk, R. & Van Zandvoort, M. Active and intelligent packaging for food: is it the future?. *Food Addit Contam:* Part A 22:975979 (2005)

12. Eom, K. W., Hyun, K. H., Lin, S., and Kim, J. W. The Meat Freshness Monitoring System Using the Smart RFID Tag. *Int J Distrib Sens* N 2014: 1-9 (2014)

13. Eom, K. W., Kim, M. C., Lee, S. J., and Lee, C. W. The vegetable freshness monitoring system using RFID with Oxygen and Carbon dioxide Sensor. *Int J Distrb Sens* N 2012: 1-6 (2012)

14. Eom, K. W., Lee, S. J., Kyung, Y. S., Lee, C. W., Kim, M. C., and Jung, K. K. Improved Kalman Filter Method for Measurement Noise Reduction in Multi Sensor RFID Systems. *Sensors* 11: 10266-10282 (2011)

15. Eom, K. W., Lee, W. G., and Shin, J. W. Integration of an Oxygen Indicator Sensor with a Passive UHF Band RFID Tag. *Contemporary Eng* Sci 9: 889-896 (2016)

16. Eggins, B. Chemical Sensors and Biosensors. Analytical Techniques in the Sciences, Wiley (2002)

17. Han, J. Y., Kim, M. J., Shim, S. D., and Lee, S. J. Application of fuzzy reasoning to prediction of beef sirloin quality using time temperature integrators (TTIs). *Food Control* 24: 148-153 (2012)

18. Hunt, I., Wall, B., Jadgev, H. Applying the concepts of extended products and extended enterprises to support the activities of dynamic supply networks in the agri-food industry. *J Food Eng* 70: 393-402 (2005)

19. Hong, S. I., and Park, W. S. Use of color indicators as an active packaging system for evaluating kimchi fermentation. *J Food Eng* 46: 67-72 (2000)

20. Inoue, Y., Hatakeyama, H., and Yoshino, I. Oxygen indicator. United State Patent 5,358,876. Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. (1994)

21. Jang, N. Y., and Won, K. H. New pressure-activated compartmented oxygen indicator for intelligent food packaging. *Int J Food Sci Technol* 49: 650-654 (2014)

22. Jeong, M. J., An, D. S., Lee, S. J., and Lee, D. S. A master packaging system for preserving strawberries in the fresh produce supply chain. *J Food Agri Environ* 9: 114-117 (2011)

23. Jeong, M. J., An, D. S., Lee, S. J., and Lee, D. S. The Quality of King Oyster Mushrooms Stored with a Master Packaging System Consisting of Inner Individual Packs and an Outer Liner Bag to Be Dismantled at a Retail Display. *Food Sci Technol Res* 18: 535-541 (2012)

24. Jo, Y. H., An. D. S., and Lee, D. S. Effectiveness of real-time oxygen control in fresh produce container equipped with gas-diffusion tube. *Korean J Pack Sci Technol* 19: 119-123 (2013)

25. Jo, Y. H., An, D. S., and Lee, D. S. Active air flushing in a sensor-controlled fresh produce container system to maintain the desired modified atmosphere. *Biosyst Eng* 125: 122-127 (2014)

26. Jung, J. H., Puligundla, P., and Ko, S. H. Proof-of-concept study of chitosan-based carbon dioxide indicator for food packaging applications. Food Chem 135: 2170-2174 (2012)

27. Jung, J. H., Lee, K. H., Puligundla, P., and Ko, S. H. Chitosan-based carbon dioxide indicator to communicate the onset of kimchi ripening. LWT-Food Sci Technol 54: 101-106 (2013)

28. Jung, S. W. Won, K. H., and Lee, S. J. Printing ink composition for UV-activated time temperature integrator and Method for preparing UV-activated time temperature integrator using the same. Korean Patent 10-2016-0001059. Dongguk Universtiy (2016)

29. Kang, Y. S., Jin, H. J., Ryou, O. H., and Lee, Y. H. A simulation approach for optimal design of RFID sensor tag-based cold chain systems. *J Foo Eng* 113: 1-10 (2012)

30. Kang, Y. S., Lee, K. H., Lee, Y. H., and Chung, K. Y. RFID-based Supply Chain Process Mining for Imported Beef. *Korea J Food Sci* An Res 33: 463-473 (2013 a)

31. Kang, Y. S., and Lee, Y. H. Development of generic RFID traceability services. *Comput Ind* 64: 609-623 (2013 b)

32. Kang, Y. S., Park, I. H., Rhee, J. T., and Lee, Y. H. MongoDB-based repository design for IoT-generated RFID/Sensor big data. *IEEE Sens J* 16: 485-497 (2016)

33. Kang, Y. S., Yun, J. H., Jin, H. J., Lee, Y. H., and Rhee, J. T. Current status and future research issues of RFID sensor tag for food safety. *J Food Agri Environ* 11: 359-362 (2013 c)

34. Kanmani, P., and Rhim, J. W. Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. *Carbohydr Polym* 106: 190-199 (2014)

35. Kanmani, P., and Rhim, J. W. Physical, mechanical and antimicrobial properties of gelatin based active nanocomposite films containing AgNPs and nanoclay. *Food Hydocol* 35: 644-652 (2014)

36. Kerry, J. and Butler, P. Application of time-temperature integrators for monitoring and management of perishable product quality in the cold chain. In: Kerry, J., Butler, P. (Eds.), Smart packaging technologies for fast moving consumer goods. John Wiley & sons Ltd., Chichester, UK, pp. 61-74. (2007)

37. Kerry, J. P, O'Grady, M. N., and Hogan, S. A. Past, current and potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: a review. *Meat Sci* 74:113 - 30 (2006)

38. Kim, E. J., Kim, K. H., and Lee, S. J. Potential use of natural pigments on laccase-based TTI Prototype: Substrate specificities and variations in Arrhenius activation energy. Food Sci Biotechnol 21: 1451-1456 (2012 a)

39. Kim, E. J., Kim, K. H., Jung, S. W., Chung, K. Y., and Lee, S. J. Selection of Beef Quality Factors Represented by Time-Temperature Integrator (TTI). *Korean J Food Sci An* 32: 598-603 (2012 b)

40. Kim, W. K., An, D. S., Lee, S. J., and Lee, D. S. Dependence of individual primary package atmosphere on retail display temperature and microperforations in master packaging system of chestnuts. *J Food Agri Environ* 10: 168-172 (2012 c)

41. Kim, K. H., Kim, E. J., and Lee, S. J. New enzymatic time-temperature integrator (TTI) that uses laccase. *J Food Eng* 113: 118-123 (2012 d)

42. Kim, M. J., Jung, S. W., Park, H. R., and Lee, S. J. Selection of an optimum pH-indicator for developing lactic acid bacteria-based time-temperature integrators (TTI). *J Food Eng* 113: 471-478 (2012 e)

43. Kim, M. J., Shin, H, W., and Lee, S. J. A novel self-powered time-temperature integrator (TTI) using modified biofuel cell for food quality monitoring. *Food Control* 70: 167-173 (2016)

44. Kim, T. J., Choi, D. Y., Yoon, K. H., Kim, K. H., and Lee, S. J. Application of mixture rule to determine arrhenius activation energy of time temperature integrator using mixture of laccase from *Pleurotus ostreatus* and PEGylated laccase from *Trametes versicolor*. *J Korean Soc Appl Biolog Chem* 56: 419-425 (2013)

45. Kim, Y. A., Jung, S. W., Park, H. R., Chung, K. Y., and Lee, S. J. Application of a prototype of microbial time temperature indicator (TTI) to the prediction of ground beef qualityes during storage. *Korean J Food Sci An* 32: 448-457 (2012 f)

46. Krumhar, K. C., and Karel, M. Visual indicator system. US Patent 5096813 (1992)

47. Kuswandi, B., Wicaksono, Y., Jayus Abdullah, A., & Heng, L. Smart packaging: sensors for monitoring of food quality and safety. *Sens Instrum Food Qual Saf* 5: 137-146 (2011)

48. Kwon, M. J., An, D. S., and Lee, D. S. Development of a novel modified atmosphere container with a cycle-time-controlled perforation for enoki mushroom preservation. *Int J Food Sci Technol* 49: 2399-2408 (2014)

49. Lee, D. S. Smart food packaging. *Food Ind Nutr* 11: 34-41 (2006)

50. Lee, D. S., Jo, Y. H., Kwon, M. J., and An, D. S. Strategy and software application of fresh produce package design to attain optimal modified atmosphere. *Math Probl Eng* 2014: 1-8 (2014)

51. Lin, S., Hyun, K. H., Kim, J. W., Shin, J. W., and Eom, K. H. A Design of Smart RFID System for Toxic Gases Monitoring. *Adv Sci Technol Lett* 49: 144-148 (2014)

52. Liu, L., Hu, J., Zhang, J., Fu, Z., and Zhang, J. Development of time-temperature data collection program for frozen fish in the cold chain. *Sensor Lett* 8: 47-51 (2010)

53. Miller, D., Wilkes, J., and Conte, E. With indicator calorimetrically responsive at freezing temperatures to volatile bases generated by food decomposition. US Patent 7,014, 816 (2006)

54. Meng, X. P., Lee, K. H., Kang, T. Y., and Ko, S. H. An irreversible ripeness indicator to monitor the CO2 concentration in the headspace of packaged kimchi during storage. *Food Sci Biotechnol* 24: 91-97 (2015)

55. Mohebi, E. and Marquez, L. Intelligent packaging in meat industry: An overview of existing solutions. J *Food Sci Technol* 52: 3947-3964 (2015)

56. Montanari, R. Cold chain tracking: a managerial perspective. *Trends Food Sci Tech* 9: 425-431 (2008)

57. Paine, F. A. The packaging user's handbook. New York: AVI, Van Nostrand Reinhold. 158 p (1991)

58. Papkovsky, D., Smiddy, M., Papkovskaia, N., and Kerry J. Nondestructive measurement of oxygen in modified atmosphere packaged hams using a phase-fluorimetric sensor system. *J Food Sci* 67: 3164-3169 (2002)

59. Park, H. R., Kim, K. H., and Lee, S. J. Adjustment of Arrhenius activation energy of laccase-based time-temperature integrator (TTI) using sodium azide. *Food Control* 32: 615-621 (2013 a)

60. Park, H. R., Kim, Y. A., Jung, S. W., Kim, H. C., and Lee, S. J. Response of microbial time temperature indicator to quality indices of chicken breast meat during storage. *Food Sci Biotechnol* 22: 1145-1152 (2013 b)

61. Park, Y. W., Yeo, H. K., and Lee, J. Y. Structural Analysis of the NH3-dependent NAD+ synthetase from Deinococcus radiodurans. *Bull Korean Chem Soc* 35: 2863-2866 (2014)

62. Rahman, A. T. M., Jung, S. W., Choi, D. Y., Ko, S. H., and Lee, S. J. Investigation of the Temperature Dependence of Encapsulated Microbial Cells Based TTI by Applying a Variety of Color Parameters. *Food Sci Biotechnol* 22: 1325-1333 (2013)

63. Rahman, A. T. M., Lee, S. J., and Jung, S. W. Evaluation of Time-Temperature Integrators (TTIs) with Microorganism-Entrapped Microbeads Produced Using Homogenization and SPG Membrane Emulsification Techniques. *J Microbiol Biotechnol* 25:

2058–2071 (2015)

64. Rhim, J. W. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar–based nanocomposite films. *Carbohydr Polym* 86: 691–699 (2011 a)

65. Rhim, J. W. Water vapor adsorption isotherms of agar–based nanocomposite films. *J Food Sci* 76: N68–N72 (2011 b)

66. Rhim, J. W. Effect of PLA lamination on performance characteristics of agar/κ–carrageenan/claybio–nanocomposite film. *Food Res Int* 51: 714–722 (2013)

67. Rhim, J. W., Lee, S. B., and Hong, S. I. Preparation and characterization of agar/clay nanocomposite films: The effect of clay type. *J Food Sci* 76: N40–N48 (2011)

68. Rhim, J. W., Wang, L. F., and Hong, S. I. Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity. *Food Hydorcol* 33: 327–335 (2013)

69. Roberts, C. Radio frequency identification (RFID) *Comput Secur* 25: 18 – 26 (2006)

70. Robertson, G. L. Food packaging: principles and practice. Marcel Dekker, New York. 686 p (1993)

71. Rooney, M. L. Active packaging in polymer films. In: Rooney, M. L. (Eds.), *Active food packaging*. Glasgow: Blackie Academic & Professional. pp. 74 – 110 (1995)

72. Shankar, S., Reddy, J. P., Rhim, J. W., and Kim, H. Y. Preparation, characterization, and antimicrobial activity of chitin nanofibrils reinforced carrageenan nanocomposite films. *Carbohydr Polym* 117: 468–475 (2015)

73. Shankar, S., and Rhim, J. W. Amino acid mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial agar/silver nanoparticles composite films. *Carbohydr Polym* 130: 353–363 (2015)

74. Shankar, S., and Rhim, J. W. Tocopherol–mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films. *LWT – Food Sci Technol* 72: 149–156 (2016)

75. Shankar, S., Teng, X., and Rhim, J. W. Effect of concentration of ZnO nanoparticles on mechanical, optical, thermal, and antimicrobial properties of gelatin/ZnO nanocomposite films. *Korean J Pack Sci Technol* 20: 41–49 (2014)

76. Smiddy, M., Fitzgerald,M., Kerry, J. P., Papkovsky, D. B., O'Sullivan, C. K., & Guilbault, G. G. Use of oxygen sensors to nondestructively measure the oxygen content in modified atmosphere and vacuum packed beef: impact of oxygen content on lipid oxidation. *Meat Sci* 61: 285 – 290 (2002)

77. Smiddy, M., Papkovskaia, N., Papkovsky, D., and Kerry, J. Use of oxygen sensors for the non–destructive measurement of the oxygen content in modified atmosphere and vacuum packs of cooked chicken patties; impact of oxygen content on lipid oxidation. *Food Res Int* 35: 577 – 584 (2002)

78. Smiddy, M., Papkovsky, D., and Kerry, J. Evaluation of oxygen content in commercial modified atmosphere packs (map) of processed cooked meats. *Food Res Int* 35: 571 – 575 (2002)

79. Smolander, M. The use of freshness indicators in packaging. In Ahvenainen, R., (Eds.) N*ovel Food Packaging Techniques*. Woodhead Publishing, Cambridge, UK. pp. 126–143 (2003)

80. Smolander, M. Freshness indicators for food packaging. Wiley, Ltd, UK, pp. 111 – 127 (2008)

81. Stauffer, J. E. Radio frequency identification. *Cereal Food World* 50: 86 – 87 (2005)

82. Taoukis, P. S. and Labuza, T. P. Applicability of time – temperature indicators as shelf life monitors of food products. J Food Sci 54: 783 – 788 (1989)

83. Taoukis, P. S. and Labuza, T.P. Time – temperature indicators (TTIs). In: Ahvenainen, R. (Eds.), Novel food packaging techniques.Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, pp. 103 – 126 (2003)

84. Taoukis, P.S. Modelling the use of time–temperature indicators in distribution and stock rotation. In: Tijkskens, L.M.M., Hertog, M.L.A.T.M., Nicolaï, B.M. (Eds.), Food process modelling. CRC Press, Washington, DC, USA, pp. 402 – 432 (2001)

85. Trettnak, W., Gruber, W., Reininger, F., and Klimant, I. Recent progress in optical oxygen sensor instrumentation. Sensors Actuators B Chem 29(13):219 – 225. proceedings of the 2nd European

Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors (1995)

86. Vaikousi, H., Biliaderis, C. G., & Koutsoumanis, K. P. Development of a microbial time/temperature indicator prototype for monitoring the microbiological quality of chilled foods. *Appl Environ Microbiol* 74: 3242–3250 (2008)

87. Vu, C. H., and Won, K. H. Novel water-resistant UV-activated oxygen indicator for intelligent food packaging. *Food Chem* 140: 52-56 (2013)

88. Vu, C. H., and Won, K. H. Leaching-resistant carrageenan-based colorimetric oxygen indicator films for intelligent food packaging. *J Agric Food Chem* 62: 7263-7267 (2014)

89. Wang, H. J., Jo, Y. H., An, D. S., Rhim, J. W., and Lee, D. S. Properties of agar-based CO_2 absorption film containing Na_2CO_3 as active compound. *Food Packag Ser* 4: 36-42 (2015)

90. Wang, L., Kwok, S., and Ip, W. A radio frequency identification and sensor-based system for the transportation of food. *J Food Eng* 101: 120–129 (2010)

91. Yam, K. L. Intelligent packaging for future smart kitchen. *Packag Technol Sci* 13: 83-85 (2000)

92. Yam, K. L., Takhistov, P. T., & Miltz, J. Intelligent packaging: concepts and applications. *J Food Sci* 70: 1–10 (2005).