

황화수소 및 상대습도 발색 신선도 지시계의 작동 원리 및 식품 신선도 지시능력 평가

김별이 · 민세철*

서울여자대학교 식품공학과

Mechanisms and Food Freshness-Indicating Capabilities of Hydrogen Sulfide and Relative Humidity Colorimetric Indicators

Byeol Yi Kim and Sea C. Min*

Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University

Abstract

This study investigated the operating principles of colorimetric freshness indicators, particularly those for relative humidity (RH) and hydrogen sulfide (H₂S), and evaluated the applicability of commercially available indicators for food use. The findings not only provide a deeper understanding of how these indicators respond to substances, such as carbon dioxide, volatile basic nitrogen, sulfides, water activity, and ethylene gas, which are produced during quality changes in food, but also pave the way for the development of new food safety technologies. The RH indicator functions by utilizing a dye that undergoes a chemical structural change when reacting with moisture. The H₂S indicator uses a dye that changes color upon detecting H₂S or volatile basic nitrogen produced when food spoils. Commercial RH indicators effectively indicated changes in the water activity of almonds, pastries, and red pepper powder; however, their ability to predict them diminished during storage. Commercial H₂S indicators exhibited a stronger correlation between color change and volatile basic nitrogen levels in exposure to light than without light, as demonstrated when applied to mackerel and clam. Additionally, at the point of spoilage, the degree of color change in the H₂S indicators was more distinct in clam than mackerel. Although commercial RH and H₂S indicators are available, they must be sensitive, accurate, and irreversibly developed in response to changes in the target food for effective application.

Key words: freshness indicator, relative humidity, hydrogen sulfide

서 론

최근 건강에 대한 관심이 높아지면서 육류, 과일, 수산물 등을 포함한 고품질 신선식품의 수요가 증가하고 있다(Kang et al., 2022; Qu et al., 2022). 하지만 신선식품 특성상 생물학적 품질 저하가 일어나기 쉽기 때문에 소비자는 이러한 식품을 소비할 때 그 신선도에 대해 확인을 하고 싶어한다(Jiang et al., 2018; More et al., 2020). 소비자는 소비기한을 기준으로 식품의 신선도를 확인하는 경우가 많지만 소비기한은 그 식품의 실제 부패 시점을 반영하지 못하는 것이 사실이다(Zielinska et al., 2020). 게다가 가정이나 사업장에서는 소비기한이 경과된 식품을 식용 가능 여부와 관계없이 폐기하고 있고, 이로 인해 상품성이 있음에도 불구하고 폐기

되는 음식물로 인한 쓰레기 발생이 상당히 크다. 음식물 쓰레기를 20-25%까지 줄이면 세계적으로 연간 약 1,200억 달러에서 3,000억 달러를 절감할 수 있고, 온실가스 배출을 줄여 환경 보호에 기여할 수 있다고 보고된 바 있다(World Resource Institute, 2021). 따라서 식품의 부패 시점을 각 식품마다 적절히 가리켜 식품의 무분별한 폐기를 억제시키는 방법의 개발이 요구된다(ReFED, 2024).

식품의 신선도를 파악하기 위해 사용되는 기존의 방법으로는 물리 화학적 검출, 미생물 분석, 그리고 감각 평가 등이 있지만 이 방법들은 대체적으로 번거로운 조작, 긴 검출 시간, 높은 비용 등이 요구된다(Shao et al., 2021). 지능형 포장 제품은 제품의 외부 또는 내부에서의 식품 품질 및 안전과 관련된 변화를 감지하고, 소비자에게 이와 관련된 정보를 제공한다(Sohail et al., 2018). 지능형 포장에는 발색 신선도 지시계(freshness indicator), 데이터 캐리어 지시계(data carrier indicator), 시간-온도 지시계(time-temperature indicator, TTI) 등이 있는데, 소비자가 포장을 통해 식품의 신선도를 쉽게 판단할 수 있는 발색 신선도 지시계에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다(Liu et al., 2022; Sudharsan et al., 2023). 발색 신

*Corresponding author: Sea C. Min, Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University, Seoul 01797, Republic of Korea
Tel: +82-2-970-5635; Fax: +82-2-970-5977
E-mail: smin@swu.ac.kr
Received June 13, 2024; revised August 3, 2024; accepted August 5, 2024

선도 지시계는 식품의 품질 변화에 따라 실시간으로 변하는 이산화탄소, 휘발성 염기질소, 황화물, 그리고 에틸렌 가스 등(Her et al., 2010; Shao et al., 2021)의 지표 대사산물이 특정 농도 이상으로 존재할 때 색이 변하고 그 색 변화로 지표 대사산물과 관련된 식품의 상태를 소비자에게 알려준다(Dodero et al., 2021).

발색 지시계는 염료의 종류에 따라 화학 색소 지시계와 천연 색소 지시계로 구분된다. 화학 색소 지시계에 사용되는 염료에는 브로모티몰 블루, 메틸 레드, 과망간산 칼륨, 암모늄 폴리브레이트 등이 있다(Rukchon et al., 2014; Putri et al., 2019; Shin et al., 2023). 화학적 색소는 반응이 빠르고 색상이 뚜렷하며 안정성이 좋은 장점이 있다. 하지만 생태 환경 및 유해성에 대한 잠재적 위협으로 인해 상업적 적용이 제한적이다(Shao et al., 2021). 천연 색소 지시계의 발색제로는 안토시아닌, 카로티노이드, 그리고 커큐민 등이 있다(Bhargava et al., 2020). 천연 색소 지시계는 안전성이 높고 환경 보호의 장점이 있기 때문에 주목을 받고 있다(Dainelli et al., 2008). 하지만 이러한 천연 색소는 상대적으로 불안정하여 보존 시간과 사용 수명이 상대적으로 짧다. 따라서 천연 색소의 안정성을 향상시키는 연구가 진행되어야 할 것이다(Shao et al., 2021). 본 총설의 목적은 발색 신선도 지시계 중 상대습도 지시계와 황화수소 지시계의 작동 원리를 소개하고, 현재 상업적으로 판매되고 있는 상대습도 지시계와 황화수소 지시계의 식품 적용 연구를 통해 그들의 식품 산업 적용에 대한 가능성을 전망하는 것이었다.

본 론

상대습도 지시계 작동원리

발색 식품 신선도 지시계 중 하나로 식품 수분활성도에 반응하는 상대습도 지시계가 있다. 일반적으로 식품의 자유수가 많아져 수분활성도가 높아지면 식품 내 생물학적·화학적 반응과 미생물 성장 등 생물학적 반응이 더 잘 일어난다. 또한 수분활성도가 높아지면 육류 제품이나 건조 제품에 수분이 응축되어 그들의 저장성이 떨어질 수 있고(Reddy et al., 2017), 또한 분말 식품의 경우에는 수분활성도가 높아지면 케이킹 등 물리적인 품질저하도 생겨날 수 있다(Reddy et al., 2017). 습도에 반응하여 색이 변하는 지시계를 식품 포장재에 적용하여 식품 내 상대습도가 그 제품에 요구되는 상대습도인지를 가리키는 상대습도 지시계가 사용되면 소비자가 식품의 수분 환경 적합성을 예상하여 식품의 소비 적합 정도를 용이하게 판단할 수 있을 것이다.

상대습도 지시계에는 특정 상대습도에서 특정 색을 보이는 지시계가 포함되는데 그 중에는 염화 코발트(II)(cobalt(II) chloride)가 함침된 종이 형태의 것도 있고, 메틸렌 블루(methylene blue)가 색소로 사용된 필름 형태도 있다(Ishizaki et al., 2016). 염화 코발트(II)는 주변의 습도가 낮은 상태에서

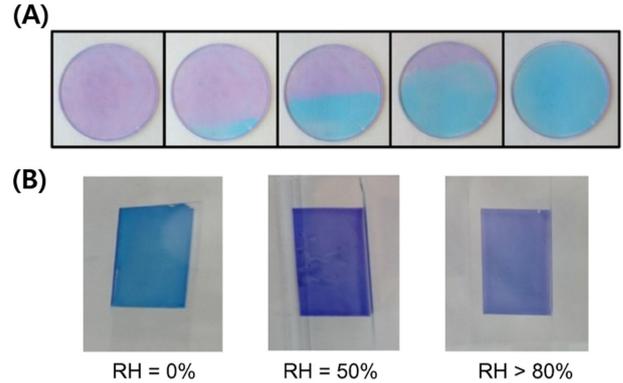


Fig. 1. Color changes in the (A) methylene blue/urea/hydroxy ethyl cellulose humidity indicator and (B) methylene blue based humidity indicator at different relative humidities (RHs). Reproduced with permission from Elsevier, License no: 1491370 and License no: 5801980340244.

는 파란색을 띄다가 습도가 높아지면 핑크색으로 색이 변한다(Kan et al., 2021). 그리고 메틸렌 블루는 파란색을 띄다가 주변의 습도가 높아지면 류코 메틸렌 블루가 되어 파란색이 사라지게 된다(Ratautaite et al., 2021). Mills et al. (2010)은 메틸렌 블루를 요소(urea)와 함께 히드록시에틸 셀룰로오스(hydroxy ethyl cellulose)에 캡슐화한 소재를 필름에 혼입하여 상대습도 지시계를 개발하였다. 개발된 필름 지시계는 메틸렌 블루와 요소의 비율이 1:20이 되도록 혼입하여 제작되었는데, 메틸렌 블루의 색이 파란색이지만 주변 상대습도가 60% 이하인 환경에서는 메틸렌 블루가 요소에 의해 삼량체 형태로 캡슐화되면서 분홍색을 갖게 되어 그 지시계는 분홍색 필름이 되고, 85% 이상의 상대습도 조건에서는 요소 결정이 용해되어 메틸렌 블루의 파란색이 보여 그 지시계는 파란색의 필름이 된다(Fig. 1A; Mills et al., 2010).

Ishizaki et al. (2016)은 메틸렌 블루를 혼입한 이산화타이타늄 나노 다공성 필름으로 상대습도 지시계를 개발하였는데, 사용된 나노 다공성 입자가 큰 비표면적을 가지기 때문에 필름 표면의 분산되는 전하의 양이 크고, 이에 따라 쿨롱 상호작용이 강해져 메틸렌 블루가 필름 표면에 더 잘 고정될 수 있다고 보고하였다. 그들이 제작한 습도 감지 필름의 색은 상대습도가 0%일 때 하늘색, 50%일 때 보라색, 그리고 >80%일 때 옅은 파란색을 띄었다(Fig. 1B; Ishizaki et al., 2016).

상대습도 지시계의 염료에는 메틸렌 블루 외에도 크리스탈 바이올렛(crystal violet), 브로모티몰 블루(bromothymol blue), 브릴리언트 블루(brilliant blue), 그리고 뉴트럴 레드(neutral red)가 있다(Fig. 2). Uryu et al. (2017)은 크리스탈 바이올렛, 브로모티몰 블루, 브릴리언트 블루, 그리고 뉴트럴 레드 각각을 폴리스티렌 설폰산(polystyrene sulphonic acid, So_3H)과 결합시켜 필름 형태의 지시계를 제작하였다. 뉴트럴 레드 기반 필름은 저습도에서 고습도가 될 때 청색에서

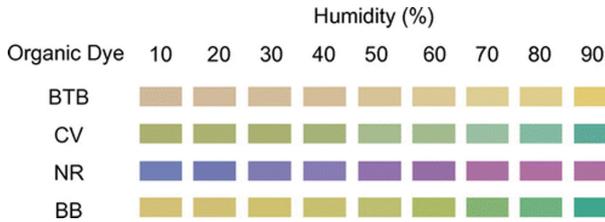


Fig. 2. Color of the indicators prepared with bromothymol blue (BTB), crystal violet (CV), neutral red (NR), and brilliant blue (BB) at various relative humidities (Uryu et al., 2017).

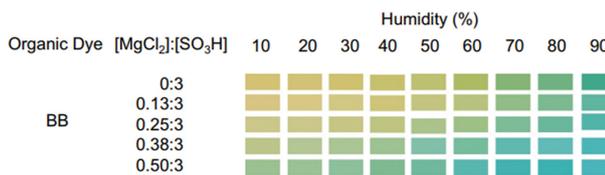


Fig. 3. Color of the relative humidity (RH) indicators made of magnesium chloride (MgCl₂) and sulfonic acid (SO₃H) with different ratios at various RHs (Uryu et al., 2017).

분홍색이 되었고, 크리스탈 바이올렛과 브릴리언트 블루 기반 필름은 노란색에서 녹색으로 색 변화를 보였다(Fig. 2). 상대습도 차이에 따른 가시성을 평가하기 위해 10-90% 상대습도에서 ΔE 값을 구한 결과, 브릴리언트 블루 기반 필름이 4가지 필름 중 50% 상대습도 이상의 상대습도 환경에서 색 변화가 가장 뚜렷했다(Fig. 2).

Uryu et al. (2017)은 특정 상대습도를 가리키는 상대습도 지시계를 제작하기 위해 염화 마그네슘(magnesium chloride)으로 지시 염료의 수화를 제어하여 염료의 색 변화를 조절하였다. 염화 마그네슘을 첨가하지 않은 브릴리언트 블루 필름의 경우 상대습도가 10%에서 60%로 증가함에 따라 색이 노란색에서 초록색으로 변화했다(Fig. 3). 반면 염화 마그네슘을 첨가하여 제작한 필름은 10%에서 60%까지의 상대습도 환경에서 지시계의 색이 모두 초록색이었다(Fig. 3). 지시계 내 노란색의 브릴리언트 블루는 필름 내로 이동한 물과 반응하면 초록색을 보였다. 지시계 내에 존재하는 염화 마그네슘은 낮은 상대습도 환경에서도 주변으로부터 수분을 필름 내로 끌어오므로 지시계는 낮은 상대 습도(10%)에서도 필름 내로 들어온 수분이 브릴리언트 블루와 반응하여 초록색을 띄었다(Fig. 3; Uryu et al., 2017).

상대습도 지시계의 독성 여부는 지시계의 식품 적용 가능성을 결정하는 데에 중요한 요소가 된다. 메틸렌 블루 기반 상대습도 지시계의 경우 메틸렌 블루가 무독성이기 때문에 습도에 민감한 식품 포장재에 적용 가능성이 높다(Ishizaki et al., 2016). 또한 브릴리언트 블루는 General Standard of Food Additives (GSFA)에 따르면 50-500 mg/kg 까지의 농도로 아이스크림, 과자, 음료 등 식품에 착색제로 허용되기 때문에(CODEX STAN 192-1995, 2016) 브릴리언트 블루를 사

용한 상대습도 지시계는 허용 농도 이하에서 식품 포장재에 적용될 수 있을 것이다. 반면 염화 코발트(II)의 경우 사람에게 암을 유발할 수 있기 때문에(International Agency for Research on Cancer, 60 mg/kg bw) 이것은 식품과 직접 접촉하거나 식품으로 유입 가능성이 있게 제작된 상대습도 지시계에 사용될 수는 없다(Uryu et al., 2016).

황화수소 지시계 작동원리

황 화합물에 반응하는 황화수소 지시계는 식품이 부패할 때 미생물 성장과 단백질 분해에 의해 발생하는 황화수소 또는 휘발성 염기질소와 반응하면 색이 변하는 물질을 사용해 색 변화를 보여준다(Zhai et al., 2019; Xiao et al., 2021; Huang et al., 2022). 황화수소 가스는 고기가 부패하는 동안 황 함유 아미노산의 분해로 생성되기 때문에(Varlet & Fernandez, 2010) 그 양으로 육류의 부패를 평가할 수 있다(Koskela et al., 2015; Chow et al., 2017). Zhai et al. (2019)은 질산은(AgNO₃)을 겔라틴(GG) 매트릭스에 혼입하여 은 나노 입자(AgNPs) 기반의 황화수소 지시계를 제작하였다. 은 나노 입자(노란색)는 황화수소 가스와 반응하면 황화 은(Ag₂S, 무색)을 형성하여 지시계의 색 변화를 가져온다(Yang et al., 2015; Shanmugaraj & Ilanchelian, 2016). 황화수소 가스 농도에 따른 은 나노 기반 황화수소 지시계의 색 변화를 관찰했을 때 황화수소 가스 농도가 증가함에 따라 지시계의 노란색이 얼어져 R, G, B 값 중 B 값이 증가했다(Zhai et al., 2019). 고기 부패를 모니터링하기 위해 은 나노 기반 황화수소 지시계를 닭 가슴살과 은어에 적용하여 저장했을 때 시간이 지날수록 황화수소 지시계의 색이 노란색에서 무색으로 변하며 B 값이 증가하였다(Zhai et al., 2019).

반면 Sukhavattanukul et al. (2021)은 은 나노 입자가 혼입된 세균성 셀룰로오스 나노 결정(bacterial cellulose nanocrystal, BCNCs)과 알지네이트-몰리브덴 삼산화물(alginate-molybdenum trioxide, MnO₃NPs)을 첨가한 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET) 필름으로 지시계를 제작하였다. 지시계에 포함된 몰리브덴 삼산화물(MoO₃)은 황화수소와 반응했을 때 갈색을 띄는 몰리브덴 디옥사이드(MoO₂)를 형성하고 뒤따라 검은색을 띄는 몰리브덴 디설파이드(MoS₂)를 형성하며 흰색-노란색-검은색의 순서로 지시계의 색을 더욱 어둡게 만들었다. 이러한 색변화를 통해 제작된 필름이 황화수소 발색 지시계로 작동할 수 있게 된다(Sukhavattanukul et al., 2021). 제작한 필름을 돼지고기가 담긴 바이알 내부 표면에 부착하고 온도 4°C에서 24일간 저장하면서 바이알 내의 황화수소 가스 농도와 필름의 색 변화를 관찰하였을 때 황화수소 가스가 10.34 ppm으로 관찰되는 8일차에 필름의 색이 투명한 연회색에서 얼은 노란색으로 색상 변화를 보였음을 보고하였다(Fig. 4A) (Sukhavattanukul et al., 2021).

Smolander et al. (2002)은 황화수소 가스가 고기의 미오글

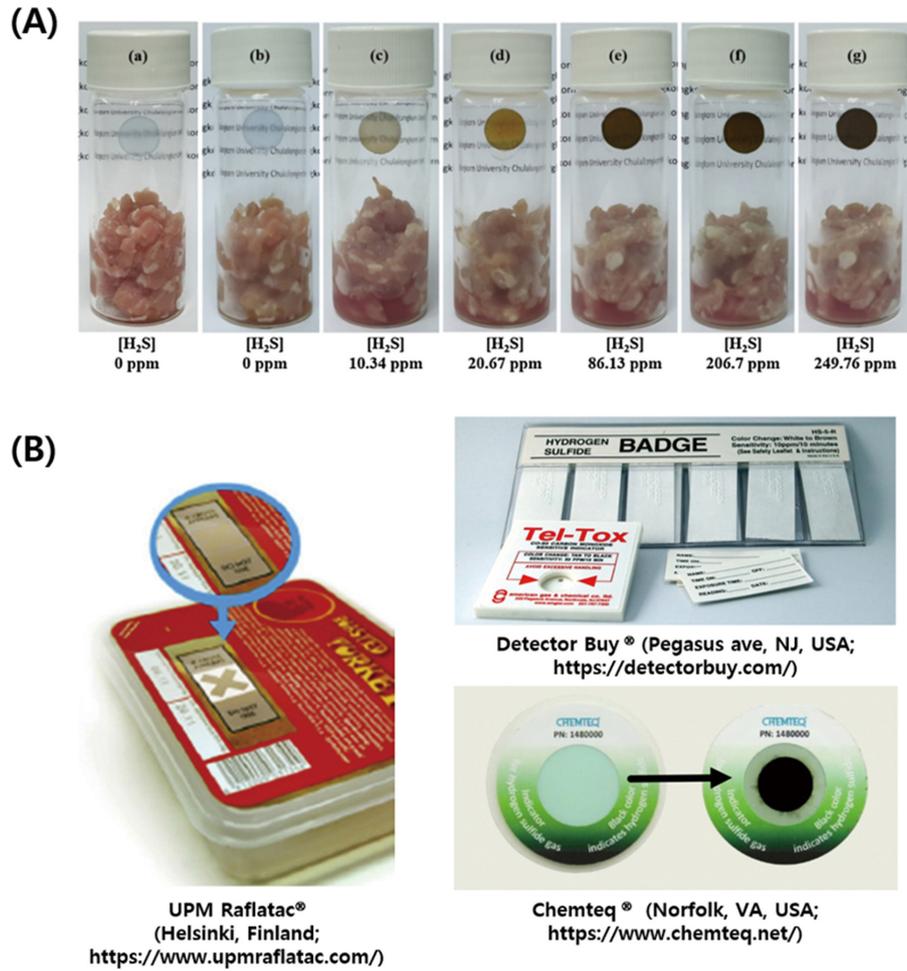


Fig. 4. Hydrogen sulfide (H₂S) indicators reported in literature (A) and those commercially available (B). Reproduced with permission from Elsevier, License no: 5801871449572.



Fig. 5. Myoglobin-based films that change their colors from brown to red at ≥ 0.13 mg/L of hydrogen sulfide concentration. Reproduced with permission from Elsevier, License no: 5801981452986.

로빈과 결합했을 때 녹색 염료인 설프미오글로빈이 형성되는 원리를 이용하여 황화수소 지시계를 개발하였다. 지시계는 닭고기의 미생물 부패 과정에서 발생하는 황화수소 가스와의 반응하여 갈색에서 빨간색으로 색이 변하였다(Fig. 5; Smolander et al., 2002).

상용 상대습도 지시계와 황화수소 지시계의 식품 적용 연구

상대습도 지시계 식품 적용 연구

비록 식품 적용 제품은 아니지만 반도체 적용을 위해 주변 환경의 상대습도를 지시하여 색이 변하는 상대습도 지시계가 미국과 일본에서 상업적으로 판매되고 있다. 미국의 Multicomp^{PRO} (Dellas, TX, USA)와 SCS[®] (Sanford, NC, USA)는 염화 코발트(II)를 사용한 상대습도 지시계를 판매하고 있고, 두 지시계 모두 특정 상대습도에 노출되면 해당 상대습도를 나타낸 부분의 색이 파란색에서 핑크색으로 변한다(Fig. 6). 일본의 As One[®]에서는 인체 유해성이 높은 염화 코발트(II)가 함유되지 않은 상대습도 지시계를 판매하고 있

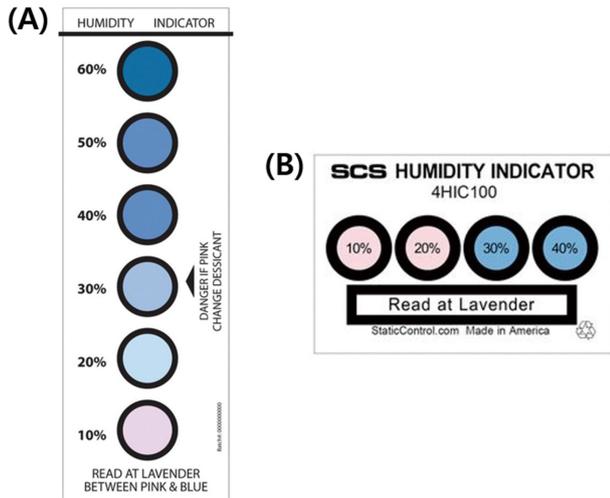


Fig. 6. Commercial relative humidity indicators using cobalt chloride; Multicomp^{PRO} (A; <https://multicomp-pro.com/>) and SCS[®] (B; <https://staticcontrol.descoindustries.com/>).

다. 해당 지시계는 주변 환경의 상대습도가 10, 20, 30, 40, 50, 그리고 60% 일 때를 색의 변화로 가리키는 도트가 있고, 해당 상대습도 일 때 도트의 색이 노란색에서 초록색으로 변한다(Fig. 7). 예를 들어 10%의 상대습도 환경인 경우

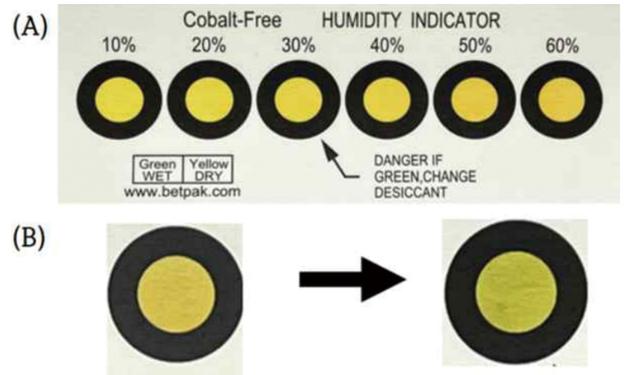


Fig. 7. Images of relative humidity (RH) indication by a commercial cobalt chloride free humidity indicator (As One[®]; A) and color change of the indicator at 40% RH (B).

10% 도트만이 색이 노란색에서 초록색으로 변하고, 60%의 상대습도 환경인 경우 10, 20, 30, 40, 50, 그리고 60%를 가리키는 도트 모두가 초록색이 된다. 이 제품의 작동 원리는 제조사로부터 확인할 수 없었지만, 이러한 지시 방식을 보았을 때 As One[®]의 상대습도 지시계는 앞서 소개한 브릴리언트 블루 기반 필름(Uryu et al., 2017)과 유사한 시스템이 사용되었을 것으로 생각되었다.

Table 1. Images of the dots in the commercial relative humidity (RH) indicators that correspond to specific values for RHs (corresponding to water activities (a_w) of food)

Target food	Storage time (day)	Water activity (a_w)	Relative humidity (RH) corresponding to a_w of food	Image of the dot corresponding to RH
Almond	1	0.30±0.01	30%	
	2	0.34±0.01	30%	
	5	0.40±0.01	40%	
	7	0.47±0.01	50%	
Pastry	1	0.81±0.01	80%	¹⁾
	2	0.77±0.02	80%	¹⁾
	5	0.38±0.00	40%	
	7	0.34±0.01	30%	
Red pepper powder	1	0.55±0.00	60%	
	2	0.54±0.01	50%	
	5	0.38±0.00	40%	
	7	0.34±0.01	30%	

¹⁾The dot does not exist within the specified water activity range.

본 총설에서는 As One[®]에서 판매중인 상대습도 지시계를 사용하여 식품 적용 연구를 하였다. 상대습도 지시계를 아몬드, 페스츄리, 그리고 고춧가루 패키지에 적용한 후 25°C에서 7일간 저장하며 변하는 식품의 수분활성도에 따른 상대습도 지시계의 색 변화를 관찰했다. 아몬드의 경우 저장 2일차까지는 아몬드의 수분활성도인 40%에 해당하는 지시계의 도트 색이 노란색에서 초록색으로 변하였다. 하지만 5일차부터 아몬드의 수분활성도가 높아짐에도 불구하고 상대습도 지시계의 색은 다시 노란색으로 돌아왔다. 페스츄리의 경우 5일차와 7일차에 페스츄리의 수분활성도가 0.38과 0.34일 때 30%에 해당하는 지시계의 도트 색이 노란색에서 초록색으로 변할 것이 기대되었지만 상대습도 지시계의 해당 상대습도의 도트는 색 변화없이 노란색을 유지하였고, 따라서 지시계가 페스츄리의 수분활성도 변화에 민감하게 대응하지 못하는 것을 알 수 있었다. 고춧가루의 경우에도 저장 1일차부터 7일차까지 고춧가루의 수분활성도가 0.55±0.00에서 0.34±0.01로 감소하였는데 지시계는 그 변화를 보여주지 못했다(Table 1). 이를 통해 상대습도 지시계는 아몬드의 경우 저장 기간이 5일 이상이면 식품 수분활성도에 대한 지시성이 떨어지고, 페스츄리와 고춧가루의 경우 그들의 수분활성도 변화를 민감하게 지시하지 못함을 알 수 있었고, 이로써 본 연구에 사용한 상용 상대습도 지시계는 적용 대상 식품의 품질 변화를 지시하는데 적합하지 않

음을 확인할 수 있었다.

황화수소 지시계 식품 적용 연구

황화수소 가스에 반응하여 색 변화를 내는 지시계는 핀란드와 미국에서 판매되고 있다. UPM Raflatrac[®] (Helsinki, Finland)에서 판매중인 Raflatrac 황화수소 지시계는 은 나노소재를 사용한 지시계로서 황화수소 가스에 반응했을 때 황화 은이 형성되어 연한 갈색에서 투명색으로 색이 변한다. Raflatrac 황화수소 지시계는 가금류 포장재에 적용되어 신선도를 판별하는 용도로 사용되는 제품이다(Taoukis et al., 2016). Detector Buy[®] (Northvale, NJ, USA)에서 판매중인 HS-5K hydrogen sulfide color change badge kit는 황화수소 가스를 감지했을 때 그 지시계의 색이 하얀색에서 갈색이 된다(Fig. 4B). 그리고 Chemteq[®] (Norfolk, VA, USA)의 BTIS 황화수소 지시계는 황화수소 가스에 노출되었을 때 필터의 색이 하얀색에서 검은색으로 변한다(Fig. 4B). HS-5K hydrogen sulfide color change badge kit와 BTIS 황화수소 지시계의 경우 식품의 신선도를 감지하기 위한 용도보다는 산업현장이나 하수구의 황화수소 가스를 감지하기 위한 목적으로 생산된 제품이다.

본 총설에서는 Chemteq[®] (Norfolk, VA, USA)의 BTIS 황화수소 지시계를 연구에 사용하였고, 고등어와 관자를 적용 대상 식품으로 선정하였다. 황화수소 지시계를 고등어와

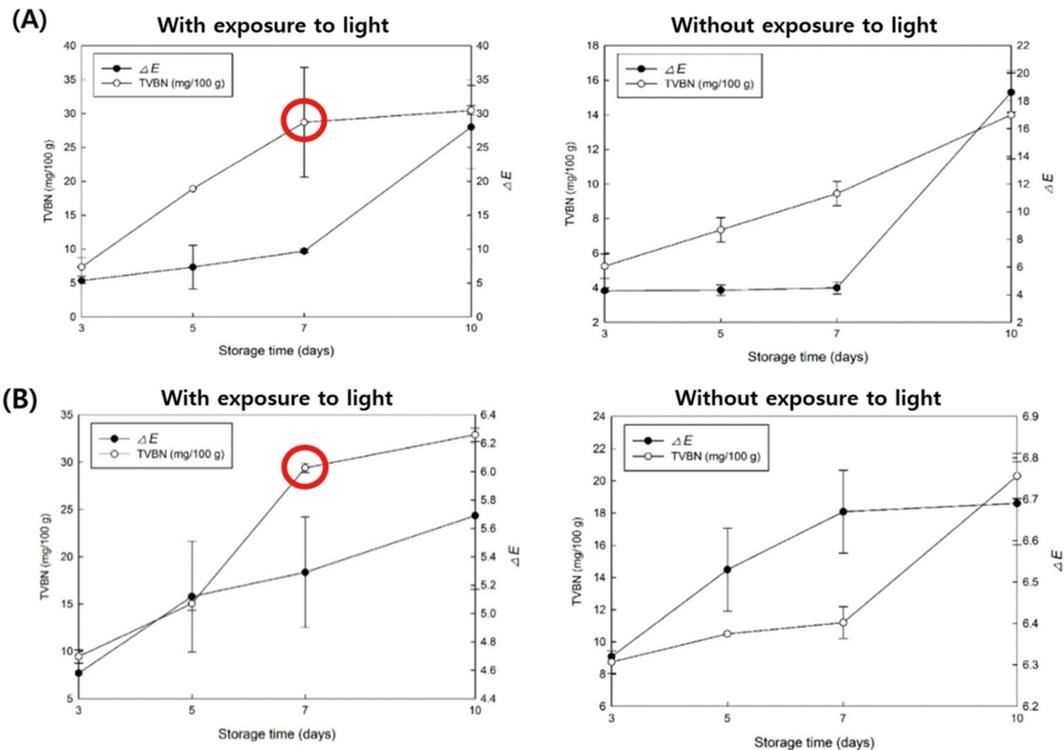


Fig. 8. Total volatile basic nitrogen (TVBN) values for clam (A) or mackerel (B) and the ΔE value of hydrogen sulfide indicators stored with clam (A) or mackerel (B) during storage for 10 days at 4°C.

관자 패키지에 적용한 후 4°C에서 10일간 저장 시 황화수소 지시계 작동에 빛이 미치는 영향을 파악하고, 고등어 또는 관자의 total volatile basic nitrogen (TVBN) 값과 황화수소 지시계 작동과의 상관관계를 분석하였다. 저장 중 빛 유무에 관계없이 황화수소 지시계의 ΔE 값과 TVBN 값 모두 증가하는 경향을 보였다. 빛이 있는 환경에서 저장된 고등어와 관자 각각 ΔE 값과 TVBN 값 사이에 높은 상관관계($R^2 = 0.8501$ 와 0.8849)를 보였으나(data not shown), 빛에 노출되지 않은 환경에서 저장한 고등어와 관자 모두 저장 7일차부터 10일차까지의 TVBN 값 증가 추세와 황화수소 지시계의 ΔE 값 증가 추세 사이의 상관관계가 낮았다($R^2 = 0.8501$ 와 0.8849). 따라서 본 지시계는 빛이 있는 경우에 적용하는 것이 고등어와 관자의 부패를 지시하는데 있어서 바람직하다고 판단되었다(Fig. 8). 일반적으로 TVBN 값이 30-40 mg/100 g일 때 초기 부패 어육이라고 판단하는데(Stephan et al., 1997), 실제 관자가 부패하기 시작한 시점(TVBN = 30.5 mg/100 g)에서 지시계의 색이 크게 변하여($\Delta E = 13.16$) 관자 신선도 지시를 위한 황화수소 지시계의 적용 가능성을 확인할 수 있었다(Fig. 8A). 반면 빛이 있는 상태에서 황화수소 지시계를 고등어에 적용한 경우 고등어가 부패하기 시작한 시점(TVBN = 30.8 mg/100 g)에서의 지시계의 색 변화($\Delta E = 5.29$)가 미미했기 때문에 고등어 신선도 지시를 위한 그 적용성은 낮다고 판단되었다(Fig. 8B).

결 론

발색 신선도 지시계는 식품 포장재에 적용이 쉽고 소비자가 육안으로 색 변화를 확인하여 신선도를 쉽게 구분할 수 있다는 점에서 지능형 포장 중 식품 적용성이 높다. 발색 신선도 지시계 중 상대습도 지시계는 주변 습도에 따라 화학적 구조가 변함과 동시에 색 변화를 내는 염화 코발트(II), 메틸렌 블루, 크리스탈 바이올렛, 브로모티몰 블루, 브릴리언트 블루, 뉴트럴 레드 등을 사용하여 개발되었다. 그리고 황화수소 지시계는 황화수소 가스와 반응했을 때 발생하는 금속의 산화 환원 반응을 이용한 은 나노 입자 기반의 지시계와, 황화수소 가스와 반응했을 때 화학적 구조가 변하며 색이 변하는 미오글로빈이 사용되어 개발되었다. 현재 판매되고 있는 상대습도 지시계와 황화수소 지시계를 식품에 적용하여 연구를 진행한 결과 상대습도 지시계는 주변 환경의 상대습도에는 올바르게 반응하여 색 변화를 보였지만, 식품의 수분활성도 변화에는 적절히 반응하지 않았기 때문에 식품 적용 가능성이 낮다는 것을 알 수 있었고, 황화수소 지시계의 경우 고등어와 관자에 적용했을 때 그들의 부패에 따라 색 변화를 보였기 때문에 이들 식품에 대한 적용 가능성을 확인할 수 있었지만, 빛의 유무와 같은 환경 변수가 황화수소 지시계의 식품 부패 지시능력에 영향을 크게 주었기 때문에 유통 및 전시 과정에서 빛의 노출이 필연적

인 식품에 적용하기에는 지시 안정성 문제로 인해 어려울 것으로 판단되었다.

식품의 품질 변화를 실시간으로 확인할 수 있는 지능형 지시계가 다양한 종류로 개발되며 발전하고 있다. 지능형 지시계를 식품 포장재에 적용했을 때 지시계로부터 용출되는 물질(예, 지시 염료)이 인체에 유해한 경우 그 물질이 식품으로 이행된다면 그 지시계는 식품에 적용될 수 없다. 그리고 식품에 적용되는 포장재는 일반적으로 단가가 높지 않기 때문에 지시계의 제작 비용도 지시계의 식품 적용에 중요한 요소가 된다. 또한 지시계 제작에 사용되는 지시 염료는 온도, 빛 등 외부 요인에 의해 구조가 변해 반응 물질에 대한 지시성을 잃을 수 있고, 이에 의해 소비자에게 잘못된 신선도 정보를 줄 수 있다. 따라서 지시 염료를 사용하는 발색 신선도 지시계가 더 많이 제품화가 되기 위해서는 개발되는 지시계가 높은 민감도와 재현성뿐만 아니라 향상된 안전성, 비용 효율성, 그리고 지시 안정성을 가져야 할 것이고, 이를 위해 앞으로도 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.

요 약

발색 신선도 지시계는 식품의 품질 변화에 따라 발생하는 이산화탄소, 휘발성 염기질소, 황화수소, 수분활성도 등의 물질과 반응하여 색이 변함으로써 소비자에게 식품의 상태를 알려준다. 상대습도 지시계는 염료가 수분과 반응하여 화학 구조를 변화시켰고, 황화수소 지시계는 부패 시 발생하는 황화수소나 휘발성 염기질소를 감지하여 색이 변하는 원리를 이용하였다. 상용 상대습도 지시계는 아몬드, 페스츄리, 고춧가루의 수분활성도 변화에 따라 색 변화를 보였으나, 저장 기간이 길어지면 감지 능력이 저하되었다. 상용 황화수소 지시계는 고등어와 관자에서 부패 시 색 변화를 보였으며, 특히 빛에 노출된 환경에서 TVBN 값과 높은 상관관계를 나타냈다. 본 연구는 상대습도 및 황화수소 발색 신선도 지시계의 식품 적용 가능성을 보여주었다. 하지만 발색 신선도 지시계를 식품 포장재에 적용하여 상용화하기 위해서는 지시계의 민감도, 정확성, 환경 변수에 대한 안정성을 개선하는 추가 연구가 필요할 것이다.

감사의 글

본 연구는 2024년도 식품의약품안전처의 연구개발비(22193생산인468)와 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획평가원의 고부가가치식품기술개발사업(321048-04)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

Bhargava N, Sharanagat VS, Mor RS, Kumar K. 2020. Active and

- intelligent biodegradable packaging films using food and food waste-derived bioactive compounds: A review. *Trends Food Sci. Technol.* 105: 385-401.
- Chow CF, Ho PY, Sun D, Lu YJ, Wong WL, Tang Q, Gong CB. 2017. Development of sensitive and selective food sensors using new Re (I)-Pt (II) bimetallic complexes to detect volatile biogenic sulfides formed by meat spoilage. *Food Chem.* 216: 382-389.
- Dainelli D, Gontard N, Spyropoulos D, Zondervan-van den Beuken E, Tobback P. 2008. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. *Trends Food Sci. Technol.* 19: S103-S112.
- Dodero A, Escher A, Bertucci S, Castellano M, Lova P. 2021. Intelligent packaging for real-time monitoring of food-quality: Current and future developments. *Appl. Sci.* 11: 3532.
- Her JY, Lee SM, Kim SW, Lee KG. 2010. Smart packaging technology: Time-temperature indicator and freshness indicator. *Food Sci. Ind.* 43: 2-13.
- Huang X, Sun W, Li Z, Shi J, Zhang N, Zhang Y, Zou X. 2022. Hydrogen sulfide gas sensing toward on-site monitoring of chilled meat spoilage based on ratio-type fluorescent probe. *Food Chem.* 396: 133654.
- Ishizaki R, Katoh R. 2016. Fast-response humidity-sensing films based on methylene blue aggregates formed on nanoporous semiconductor films. *Chem. Phys. Lett.* 652: 36-39.
- Jiang H, Zhang M, Bhandari B, Adhikari B. 2018. Application of electronic tongue for fresh foods quality evaluation: A review. *Food Rev. Int.* 34: 746-769.
- Kan Y, Meng J, Guo Y, Li X, Gao D. 2021. Humidity sensor based on cobalt Chloride/Cellulose Filter-paper for respiration monitoring. *J. Electroanal. Chem.* 895: 115423.
- Kang HS, Chun JY. 2022. Effect of simulated refrigerated distribution environment on the quality of green lettuce and ground meat. *Food Eng. Prog.* 27: 19-30.
- Koskela J, Sarfraz J, Ihalainen P, Määttänen A, Pulkkinen P, Tenhu H, Peltonen J. 2015. Monitoring the quality of raw poultry by detecting hydrogen sulfide with printed sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 218: 89-96.
- Liu D, Zhang C, Pu Y, Chen S, Liu L, Cui Z, Zhong Y. 2022. Recent advances in pH-responsive freshness indicators using natural food colorants to monitor food freshness. *Foods* 11: 1884.
- Mills A, Grosshans P, Hazafy D. 2010. A novel reversible relative-humidity indicator ink based on methylene blue and urea. *Analyst* 135: 33-35.
- More AS, Ranadheera CS, Fang Z, Warner R, Ajlouni S. 2020. Biomarkers associated with quality and safety of fresh-cut produce. *Food Biosci.* 34: 100524.
- Putri VJ, Warsiki E, Syamsu K, Iskandar A. 2019, November. Application nano zeolite-molybdate for avocado ripeness indicator. In *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 347: 012063.
- Qu P, Zhang M, Fan K, Guo Z. 2022. Microporous modified atmosphere packaging to extend shelf life of fresh foods: A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 62: 51-65.
- Ratautaite V, Boguzaitė R, Mickeviciute MB, Mikoliunaite L, Samukaite-Bubniene U, Ramanavicius A, Ramanaviciene A. 2021. Evaluation of electrochromic properties of polypyrrole/poly (methylene blue) layer doped by polysaccharides. *Sens.* 22: 232.
- Reddy SM, Girisham S, Babu GN. 2017. *Applied Microbiology (agriculture, environmental, food and industrial microbiology)*. Scientific Publishers.
- ReFED. 2024. *Date Labeling Regulations: ReFED | Rethink Food Waste*.
- Rukchon C, Nopwinyuwong A, Trevanich S, Jinkarn T, Suppakul P. 2014. Development of a food spoilage indicator for monitoring freshness of skinless chicken breast. *Talanta* 130: 547-554.
- Shanmugaraj K, Ilanchelian M. 2016. Colorimetric determination of sulfide using chitosan-capped silver nanoparticles. *Microchim. Acta* 183: 1721-1728.
- Shao P, Liu L, Yu J, Lin Y, Gao H, Chen H, Sun P. 2021. An overview of intelligent freshness indicator packaging for food quality and safety monitoring. *Trends Food Sci. Technol.* 118: 285-296.
- Shin DU, Park BJ, Cho HW, Kim SW, Kim ES, Jung YW, Lee SJ. 2023. Potassium permanganate-based ethylene gas indicator of kiwifruit ripeness. *Postharvest Biol. Technol.* 200: 112330.
- Smolander M, Hurme E, Latva-Kala K, Luoma T, Alakomi HL, Ahvenainen R. 2002. Myoglobin-based indicators for the evaluation of freshness of unmarinated broiler cuts. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 3: 279-288.
- Sohail M, Sun DW, Zhu Z. 2018. Recent developments in intelligent packaging for enhancing food quality and safety. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 58: 2650-2662.
- Stephan R, Stierli F, Untermann F. 1997. Chemical attributes characterizing sticky post-mortem ageing in beef. *Meat Sci.* 47: 331-335.
- Sudharsan MS, Mani H, Kumar L, Pazhamalai V, Hari S. 2023. Pectin based colorimetric film for monitoring food freshness. *Curr. Res. Nutr. Food Sci. J.* 11: 941-953.
- Sukhavattanakul P, Manuspiya H. 2021. Influence of hydrogen sulfide gas concentrations on LOD and LOQ of thermal spray coated hybrid-bacterial cellulose film for intelligent meat label. *Carbohydr. Polym.* 254: 117442.
- Taoukis P, Tsironi T. 2016. Smart packaging for monitoring and managing food and beverage shelf life. In: *The stability and shelf life of food*. Woodhead Publishing, pp. 141-168.
- Uryu Y, Uno T, Itoh T, Kubo M. 2017. A ternary composite based on polystyrene sulphonic acid, organic dye and hygroscopic inorganic salt for cobalt-free humidity indicating agent. *Mater. Res. Innov.* 21: 331-335.
- Varlet V, Fernandez X. 2010. Sulfur-containing volatile compounds in seafood: occurrence, odorant properties and mechanisms of formation. *Food Sci. Technol. Int.* 16: 463-503.
- World Resources Institute. 2021. *The global benefits of reducing food waste — and how to do it*. Available from: <https://www.wri.org/insights/reducing-food-loss-and-food-waste>.
- Xiao P, Liu J, Wang Z, Tao F, Yang L, Yuan G, Zhang X. 2021. A color turn-on fluorescent probe for real-time detection of hydrogen sulfide and identification of food spoilage. *Chem. Commun.* 57: 5012-5015.
- Yang X, Ren Y, Gao Z. 2015. Silver/gold core-shell nanoprism-based plasmonic nanoprobe for highly sensitive and selective detection

of hydrogen sulfide. *Chem. Eur. J.* 21: 988-992.

Zhai X, Li Z, Shi J, Huang X, Sun Z, Zhang D, Wang S. 2019. A colorimetric hydrogen sulfide sensor based on gellan gum-silver nanoparticles bionanocomposite for monitoring of meat spoilage in intelligent packaging. *Food Chem.* 290: 135-143.

Zielińska D, Bilka B, Marciniak-Łukasiak K, Lepecka A, Trzaskowska M, Neffe-Skocińska K, Kołożyn-Krajewska D. 2020. Consumer understanding of the date of minimum durability of

food in association with quality evaluation of food products after expiration. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 17: 1632.

Author Information

Byeol Yi Kim: Seoul Women's University, Graduate Student

Sea C. Min: Seoul Women's University, Professor