

활성화에너지 분석을 통한 마이야르 반응 기반 TTI (Time-Temperature Indicator)의 고온 건조에서의 수분변화 가시화 가능성 검토

이정현*

충북대학교 바이오시스템공학과

Exploring the Potential of Maillard Reaction-Based Time-Temperature Indicators (TTI) to Visualize Moisture Variations During High-Temperature Drying Using Activation Energy Analysis

Jung-Hyun Lee*

Department of Biosystems Engineering, Chungbuk National University

Abstract

In this study, we explored the potential of the Maillard reaction-based time-temperature indicators (TTI) as a tool for predicting and visualizing moisture variations during high-temperature drying. Using activation energy analysis, we found that the Maillard reaction-based TTI could not only visualize but also predict changes in moisture contents during high-temperature drying of 60-80°C. The color changes of the Maillard reaction solutions were distinct enough to be discerned with the naked eye, transitioning from colorless to black via the shift of yellow, light brown, brown, and dark brown. The dynamic characteristics for the color change in the Maillard reaction solutions and the moisture changes in the drying of thin-layer apples could be expressed with high suitability using a logistic model. This suggests that the Maillard reaction-based TTI can potentially be a practical and reliable tool for predicting the moisture changes for the high-temperature drying of thin-layer apples, offering a promising avenue for future research and applications.

Key words: time-temperature indicators, drying, Maillard reaction, activation energy

서 론

식품의 수분변화, 성분변화, 숙성수준과 같은 다양한 품질변화는 육안으로 확인하기 힘들므로 이러한 변화를 가시화하고 예측하여 최선의 품질에서 식품을 이용할 수 있도록 하는 다양한 기술이 개발되어 왔다. 시간-온도 표시기 (TTI, time-temperature indicator)는 시간 및 온도의 적산에 따라 변색, 확산 등의 시각적인 변화를 통해 식품의 품질변화에 대해 간접적인 정보를 제공하는 장치이다(Lee et al., 2010; Yang & Xu, 2021). TTI는 동일한 환경에서 저장, 건조, 숙성 등 시간 및 온도의존적인 작용에 따라 변화되고 있는 식품의 품질을 시각적으로 표현하여 육안으로 확인하기 힘든 정보를 육안으로 확인하고, TTI가 변화된 정도에 따라 품질을 예측할 수 있도록 돕는 간단하고 저렴한 소형장치이다. 화학적, 물리적, 효소적, 미생물 등 다양한 방법을 이

용하여 TTI를 개발하는 연구가 진행되어 왔으나 식품의 품질 관리에 TTI 시스템을 적용하기 위해서는 시간 및 온도에 따른 비가역적 반응, 높은 가시성, 소형, 저렴한 비용, 간단한 메커니즘, 일관성, 품질 변화와의 우수한 연관성, 무독성 등과 같은 여러 요소를 같이 고려해야한다(Pandian et al., 2021; Hao et al., 2022).

이와 같은 주요 요건을 만족하는 소재로서 마이야르 반응(Maillard reaction)에 주목하였다. 마이야르 반응은 환원당과 아미노산의 반응으로 갈색물질인 멜라노이딘이 발생하는 과정으로 커피의 로스팅, 구운 고기, 빵의 제조 등에서도 관찰할 수 있는 갈변반응이 마이야르 반응의 결과이다(Maillard, 1912; Martins et al., 2000). 마이야르 반응은 식품 내에서도 발생하는 무독성의 비가역적인 반응이며, 갈변이라는 우수한 가시성을 갖고 있고, 반응에 활용되는 물질이 매우 저렴하여 TTI의 소재로서 매우 높은 적합성을 보였다. 이러한 장점으로 이전의 연구에서 마이야르 반응 기반의 TTI에 대한 연구가 이루어져 왔으며, 조리 온도 모니터링, 멜론 재배 성숙도 예측, 냉장 쇠고기의 장기 저장 품질 변화 모니터링, 유통 중 냉동식품의 품질 변화 모니터링, 저온 저장 중 딸기의 품질변화 가시화 등 광범위한 분야에 있어

*Corresponding author: Jung-Hyun Lee, Department of Biosystems Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Republic of Korea
Tel: +82-43-261-2583; Fax: +82-43-271-4413
E-mail: leejh2007@chungbuk.ac.kr
Received June 4, 2024; revised June 21, 2024; accepted June 25, 2024

서 높은 활용성을 보였다(Lee et al., 2018a; Lee et al., 2018b; Lee et al., 2018c; Sakai et al., 2020; Cho & Lee, 2022). 또한 마이야르 반응은 반응물질인 환원당과 아미노산의 종류, 농도, pH, 반응 촉매제의 활용 등과 같은 요소의 조절을 통해 다양한 반응속도를 보이므로 활용 범위는 더욱 넓어질 수 있을 것으로 판단되었다.

다양한 마이야르 반응 기반 TTI의 활용 연구 중에서 60°C 이상의 고온환경에 대한 건조에서 피건조물의 품질변화 가시화를 위해 활용될 가능성에 관한 연구는 전무하다. 식품의 건조에 있어 수분변화는 가장 기본적인지만 매우 중요한 요소이다. 수분 변화에 연계되어 식품의 저장성, 품질 변화 등 식품의 상품성에 영향을 주며, 특정 임계 수분량을 기준으로 건조시간에 대해 조절할 수 있다(Lee et al., 2022). 그러므로 실제 TTI의 활용성 검토를 위해 우선적으로 TTI가 수분변화에 대해 충분한 연관성을 가졌는지 검토할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 마이야르 반응 기반 TTI의 고온 건조에서의 활용 가능성을 검토하기 위한 기초자료로서 마이야르 반응 용액의 색상 변화와 피건조물의 수분변화에 대한 특성을 비교하였다. 이를 위해 다양한 농도에 대한 마이야르 반응 용액의 색상변화 및 다양한 중량에서 피건조물의 수분 변화를 측정하여 동역학적 특성을 분석하고 이를 기반으로 온도의존성에 대한 유사성을 검토하였다.

재료 및 방법

마이야르 반응용액의 색상변화 분석

마이야르 반응 물질은 Lee et al. (2018c)에 따라 높은 반응성, 많은 반응물(멜라노이드) 생성을 통한 명확한 색상변화, 반응물의 가격 등을 고려하여 환원당으로서는 D-xylose (Samchun Chemical Co., Ltd., Seoul, Korea) 아미노산으로서는 glycine (Samchun Chemical Co., Ltd., Seoul, Korea)를 사용하였다.

색변화를 측정하기위한 반응용액은 D-xylose 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 M, glycine은 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 M를 제조하여 각 농도별로 체적비 1:1로 혼합하여 총 24종류의 혼합물을 제조하였다. 제조된 반응용액은 96-Well 마이크로 플레이트에 농도별로 투입하고 반응용액 표면에 미네랄 오일 층을 만들어 반응액의 수분 증발을 방지하였다.

또한 반응액은 혼합과 동시에 반응을 시작하므로, 96-Well 마이크로 플레이트에 반응액이 투입되고 10분 이내에 60, 70, 80°C의 실험용 건조기(OF3-15, JEIO TECH, Daejeon, Korea)에 넣어 반응을 시작하였으며, 12시간 동안 측정하였다. Fig. 1은 70°C에서 146분 동안 반응시킨 용액에 대한 마이크로 플레이트의 이미지로서 Fig. 1에 나타난 바와 같이 A-D행, 1-6열에는 1열부터 D-xylose 1.0-6.0 M 농도별 glycine 0.5 M의 혼합용액이 투입되었으며, A-D행, 7-12열에는 7열부터 D-xylose 1.0-6.0 M의 각 농도에 따라 glycine 1.0 M의

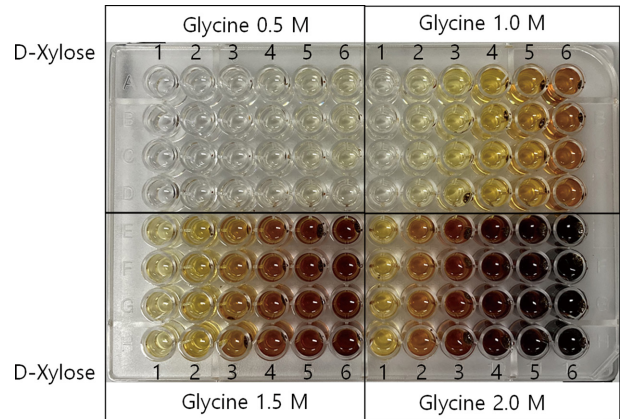


Fig. 1. A digital image of 96-well microplate used for color variation analysis of solutions with reacted during 146 min at 70°C.

혼합용액, E-H행의 1-6열 및 7-12열에는 각각 D-xylose 농도에 따라 glycine 1.5, 2.0 M의 혼합용액을 투입하여 동일한 온도에서 동시에 반응시켰다. 각 조건별 반응용액은 수분 증발에 따른 색변화의 오차 제거 및 실험반복을 위해 Fig. 1에 나타난 바와 같이 4개의 웰에 같은 농도의 용액을 넣어 반응시켰다.

마이야르 반응 용액의 반응시간 경과에 따른 색변화의 분석을 위해 반응용액이 담긴 마이크로 플레이트를 30분 간격으로 디지털카메라(iPhone SE 2nd generation, ver. 14.6, Apple Inc., CA, USA)를 통해 촬영하였으며, 동일한 광원 및 위치(마이크로 플레이트 중심 및 중심위치 기준 150 mm 높이)에서 촬영하여 광원에 의한 차이를 최소화하였다. 촬영된 이미지는 RGB 색공간(R (red), G (green), B (blue))을 기반으로 분리 및 각 RGB 채널별로 시간경과에 따른 색상 변화를 나타내었다. 색상값은 각 이미지에서 광원의 반사에 의한 오류부분을 제외한 픽셀에 대해 평균값을 계산하여 표현하였다.

박층 사과의 건조 중 함수율 변화

농산물의 고온 건조 중 수분변화의 가시화가 가능한 마이야르 반응기반 TTI의 활용가능성을 검토하기 위해 박층 사과를 고온 건조하여 수분변화를 측정하고 마이야르 반응에 따른 색상변화와 비교 검토하였다. 건조시료로 사용될 사과는 2024년 1월 청주지역의 청과물매장에서 부사 품종을 구입하였으며, 4°C의 일반형 냉장고(R-B425GB, LG, Seoul, Korea)에 저장하여 사용하였다. 사과의 초기 함수율은 상압 정온건조법(MFDS, 2024)을 이용하여 측정하였으며, 습량기준 함수율(w.b.) 85±0.5%로 나타났다. 건조시료는 사과를 4등분하여 껍질과 씨를 제거하고, 0.5 mm 두께로 박층 절단하였다. 절단된 시료는 수분분석기(MB95, OHAUS Corp., NJ, USA)를 이용하여 시료중량 20, 40, 60 g, 건조온도 60, 70, 80°C의 총 9개 조건으로 건조하고, 5초 간격으로 중량변

화를 측정하였다. 각 조건에 따라 3회 반복 측정 후 평균값으로 나타냈으며, 반복에 따른 차이는 나타나지 않았다. 함수율 변화는 측정된 중량을 기반으로 식(1)을 통해 함수율로 환산하여 나타내었다.

$$MC_t = \frac{W_t - W_0(1 - MC_0)}{W_t} \quad (1)$$

여기서, MC_t: t 시간에서의 함수율(w.b., 소수),
 MC₀: 초기 함수율(w.b., 소수),
 W_t: t 시간에서의 중량(g),
 W₀: 초기 중량(g)

마이아르 반응 용액의 색변화 및 사과와 건조 함수율 곡선에 대한 동역학적 특성

마이아르 반응 용액의 색변화 및 사과와 건조 함수율의 측정결과로 나타난 곡선의 동역학적 특성을 나타낼 수 있는 모델식을 검토하기 위해 대표적인 동역학적 모델식에 적용하여 적합도를 분석하였다. 분석에 사용된 동역학적 모델식으로서 벼, 옥수수 등의 박층 건조모델로서 많이 활용되는 Page (1949) 건조모델, Newton의 냉각법칙을 기반으로 박층건조의 모델로 사용되며, 식품의 소비기한 측정에 있어 비선형 품질곡선에 대한 모델식으로도 활용되는 Lewis (1921) 건조모델, 개체군의 성장 및 변화율을 S자 형태로 표현하는 로지스틱(Verhulst, 1838) 모델을 각각 적용하여 비교하였으며, 활용된 식은 아래와 같다(Faal et al., 2015; Park et al., 2016; MFDS, 2023).

$$\text{Page model: } VS = \exp(-Pt^Q) \quad (2)$$

$$\text{Lewis model: } VS = \exp(-At) \quad (3)$$

$$\text{Logistic model: } VS = \frac{1}{1 + \exp(Bt + C)} \quad (4)$$

여기서, VS: Value scaler (무차원)
 P, Q, A, B, C: 실험상수
 t: 반응 및 건조시간(hr)

VS (value scaler)는 데이터의 모델링에서 스케일의 차이에 따른 모델링 오차를 방지하기 위해 색변화 및 함수율 데이터에 대해 값의 범위를 0-1 사이의 값으로 조정한 것으로서, 아래의 식을 이용하여 환산하였다.

$$VS = \frac{V_t}{V_m} \quad (5)$$

여기서, V_t: t 시간에서의 측정값,
 V_m: 최대값

VS (value scaler)는 건조모델에서는 본래 함수율비(MR, moisture ratio)로서 나타내고 일반적으로 아래의 식(6)으로서

나타내나, 평형함수율을 나타내는 M_e 값의 적용에 따른 차이가 적어 식(7)로서 간소화할 수 있다(Faal et al., 2015). 또한 건조모델뿐만 아니라 마이아르 반응용액의 색변화에 대한 모델식으로서 활용되어야 하므로, VS로서 표현하였다.

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \quad (6)$$

$$MR = \frac{M_t}{M_0} \quad (7)$$

여기서, MR: 함수율비(무차원)
 M_t: t 시간에서의 함수율(w.b., 소수)
 M₀: 초기 함수율(w.b., 소수)
 M_e: 평형 함수율(w.b., 소수)

마이아르 반응 용액의 색변화 및 사과와 건조 함수율 변화에 대한 동역학적 모델식의 적합성은 아래의 식(8)을 통해 결정계수(R²)를 산출하고, 결정계수가 높을수록 높은 적합성을 보이므로, 결정계수가 가장 높은 동역학적 모델식을 적합한 모델식으로 선정하였다.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (X_{pre,i} - X_{exp,i})^2}{\sum_{i=1}^N (X_{exp,i} - X_{exp,ave})^2} \quad (8)$$

여기서, R²: 결정계수
 X_{exp,i}: 측정값
 X_{exp,ave}: 측정값의 평균
 X_{pre,i}: 예측값

활성화에너지 분석

활성화에너지(Ea)는 반응속도에 대한 온도의존도를 나타내는 아레니우스 방정식(Arrhenius equation)인 식(9)를 이용하여 기울기(Ea/R) 및 사전지수인자 D를 선형회귀를 통해 산출하고, 산출된 기울기에 기체상수를 곱하여 활성화에너지 값을 산출하였다.

$$\ln K = \frac{E_a}{RT} + \ln D \quad (9)$$

여기서, K: 적합한 동역학적 모델식에 대한 기울기(비례상수)
 D: 사전 지수인자
 Ea: 활성화에너지(kJ/mol)
 R: 기체상수(8.3144 J/K · mol)
 T: 건조온도 및 반응온도(K)

분석환경

색상분석, 동역학적 특성 분석 및 활성화에너지 분석을 위해 Python (ver. 3.12) 및 통합개발환경으로서 PyCharm

Community Edition (ver. 2024. 1.1, JetBrains, Czech Republic.)을 기반으로 Python 라이브러리로 NumPy (ver. 1. 26. 4), Pandas (ver. 2.2.2), Scikit-learn (ver. 1.4.2)을 이용하였다.

결과 및 고찰

마이야르 반응용액의 색상변화

마이야르 반응용액의 색상변화는 높은 가시성을 나타냈으며, 온도 및 용액의 농도 증가에 따라 반응속도가 증가하였다. Fig. 2는 분석조건에 따른 색상값의 변화를 비교하여 나타낸 것으로 (a) RGB 채널에 따른 비교, (b) 온도에 따른 비교, (c) D-xylose 농도에 따른 변화, (d) glycine 농도에 따른 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에 보이는 바와 같이 마이야르 반응 용액의 색상변화는 명확한 색상 변화를 나타냈으며, 동일한 농도조건에서도 RGB 채널에 따른 색상값 변화의 차이를 보였다. 마이야르 반응용액의 색상변화는 무색에

서부터 노란색, 갈색, 흑갈색, 검은색과 같은 색상변화를 보여 육안으로도 명확한 차이를 확인 가능하였다. 이러한 결과는 마이야르 반응의 결과물로 멜라노이딘이라고 불리는 갈색물질이 생성되고, 갈색물질의 생성량에 따라 황색의 농도가 짙어지며 나타난 것으로 판단된다. 따라서 마이야르 반응 기반으로 제작된 TTI에 있어서 육안을 통해 TTI의 색상변화를 확인하는 것으로 농산물 건조물에서 육안으로 알 수 없는 수분변화에 대해 예측 가능할 것으로 판단되었다.

한편, Fig. 2(a)는 RGB Channel에 따른 차이를 나타내기 위해 대표적으로 반응온도 70°C에서 D-xylose 1.0 M과 glycine 2.0 M 혼합용액의 색상변화를 표현한 것으로 같은 반응조건임에도 color channel에 따라 변화속도의 차이를 보였다. Red channel의 변화속도가 가장 느리고, blue channel의 변화가 가장 빠르게 나타났으며, color channel의 값이 20에 도달하는 시간을 고려하면, red channel은 약 10시간, green channel은 6시간, blue channel의 경우는 약 3시간 수준으로

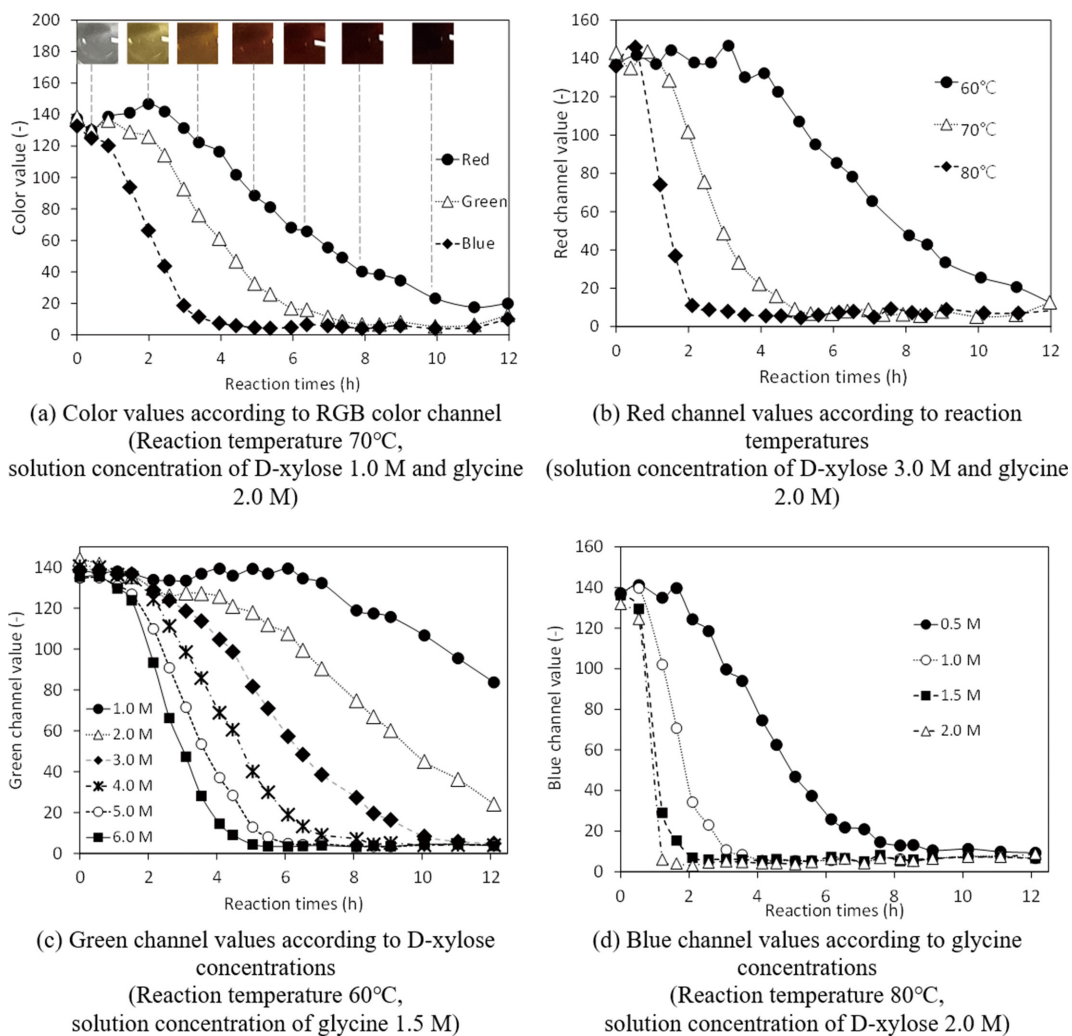


Fig. 2. Comparison of color value variation according to analysis conditions such as color channel, reaction temperature, D-xylose concentration, and glycine concentration.

판단되었다. 이러한 결과는 육안을 통해서도 색상의 변화에 대해 확인할 수 있으나, 디지털 이미지의 분석을 통한 RGB channel의 분석은 더욱 다양한 반응속도 및 명확한 반응시간 판단이 가능하다는 것을 시사할 수 있다. 즉, 피건조물의 수분변화에 대한 예측을 육안을 통한 TTI의 관찰로 단순히 노란색, 갈색, 검은색 등으로 판단하는 것보다 각 color channel 값에 대해 측정값 또는 최소값 수준이 나타나는 시간을 기준으로 판단하는 것이 더욱 명확한 분석 및 예측이 가능할 것으로 판단된다. 또한 피건조물의 건조완료에 대한 판단에 TTI를 활용하는 것을 고려하면, 육안을 통해서 색상이 변화가 검은색수준이 되는 것을 기준으로 할 수 있으나, color channel 값을 기준으로 판단하면 red, green, blue channel에 따라 특정 임계값을 설정하거나 각 channel 값이 최소값에 도달하는 수준으로 판단하면 더욱 다양한 시간대에 대한 활용이 가능할 것으로 사료된다.

Fig. 2(b)는 반응온도 따른 차이를 나타내기 위해 대표적으로 D-xylose 3.0 M과 glycine 2.0 M 혼합용액에 대한 색상 변화에서 red channel의 변화를 표현한 것으로 반응온도가 높을수록 기울기가 증가하고, 반응속도가 빠른 경향을 보였

다. 이러한 경향은 마이야르 반응의 반응온도가 낮은 10°C 이하의 저온에서도 반응온도가 높을수록 반응속도가 빠른 경향을 보이는 것으로 보고되어 있다(Sakai et al., 2020).

Fig. 2(c) 및 (d)는 반응농도에 따른 차이를 비교하기 위해 각각 반응온도 60°C, glycine 1.5 M 농도에서 D-xylose 농도에 따른 green channel의 변화 및 반응온도 80°C, D-xylose 2.0 M 농도에서 glycine 농도에 따른 blue channel의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2(c) 및 (d)에 보이는 바와 같이 농도가 높을수록 반응속도가 증가하는 경향을 보였으며, 반응속도의 증가율은 농도가 높아짐에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 주된 기울기를 보이는 직선구간에 대해 단순선형회귀를 통한 기울기를 분석한 결과, Fig. 2(c)의 반응온도 60°C, glycine 1.5 M 농도에서 D-xylose 농도가 증가할수록 기울기가 각각 8.9, 13.4, 17.9, 26.1, 30.8, 39.2로 나타났다. 또한 반응온도 80°C, D-xylose 2.0 M 농도에서 glycine 농도에 따른 기울기는 22.2, 53.2, 107.9, 106.7을 보였다. 즉, 높은 농도에서 높은 기울기가 나타나 최소값이 나타나는 시간이 단축되었으며, 농도의 증가에 따라 기울기의 증가율도 증가하는 경향을 보이다가 D-xylose 농도 3.0 M와 4.0 M 및 glycine

Table 1. Reaction completion time (color value under 20) according to reaction conditions (temperature, concentration) of Maillard reaction solution (-: Conditions in which the RGB channel value does not appear below 20 even after 12 h of reaction)

D-Xylose (M)	Glycine (M)	Red channel			Green channel			Blue channel		
		60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
1.0	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	12.1
	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	8.6
	1.5	-	-	-	-	-	11.1	-	12	6.2
	2.0	-	-	12.1	-	-	8.2	-	8.4	4.6
2.0	0.5	-	-	11.1	-	-	6.6	-	7.4	3.6
	1.0	-	-	8.6	-	12	5.6	-	6.4	3.6
	1.5	-	-	-	-	-	11.1	-	11	5.6
	2.0	-	-	11.1	-	12	6.2	-	6.4	3.6
3.0	0.5	-	-	6.6	-	8.4	4.6	10.1	4.9	2.6
	1.0	-	11	5.1	12.1	6.4	3.6	8.1	4	2.1
	1.5	-	8.4	4.6	12.1	5.4	3.1	6.1	3.4	2.1
	2.0	-	7	3.6	9.1	4.4	2.6	5.1	2.4	1.6
4.0	0.5	-	-	8.2	-	11	5.1	12.1	5.4	3.1
	1.0	-	-	7.1	-	7	3.6	8.6	4.4	2.6
	1.5	-	7.9	4.1	11.1	4.9	2.6	5.5	3	1.6
	2.0	12.1	6	3.1	7.1	4	2.1	4.1	2.4	1.6
5.0	0.5	10.1	4.9	2.6	5.5	3.4	2.1	3.1	2	1.6
	1.0	8.1	4	2.6	5.1	3	1.6	2.6	2	1.6
	1.5	-	-	7.1	-	7.4	4.1	1.5	4	2.1
	2.0	-	7.4	4.1	12.1	4.4	2.6	1.5	3	1.6
6.0	0.5	12.1	5.4	2.6	8.6	3.4	2.1	4.5	2.4	1.6
	1.0	9.1	4	2.1	5.5	2.4	1.6	3.6	2	1.6
	1.5	8.1	3	2.1	4.5	2.4	1.6	2.6	2	1.6
	2.0	6.1	2.4	1.6	4.1	2	1.6	2.6	1.5	1.2

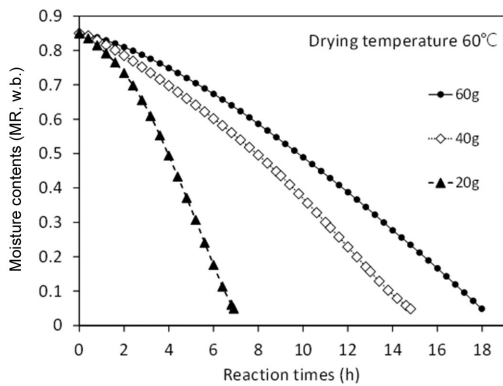
농도 1.0 M와 1.5 M에서 최대 증가량을 보인 후 다시 감소하였다. 특히, Fig. 2(d)에서 glycine 1.5 M과 2.0 M의 변화곡선이 매우 유사하여 큰 차이가 없었다. 이러한 결과에 따라 동일한 반응온도에 있어서도 농도의 조절에 따라 다양한 반응속도를 얻을 수 있으므로, 마이야르 반응 기반의 TTI 제작에 있어 농도의 적절한 조절을 통해 다양한 건조속도를 가지는 농산물의 건조에 있어서도 적용 가능할 것으로 사료되었다.

Table 1은 마이야르 반응용액의 반응조건(온도, 농도)에 따른 반응 완료시간을 나타낸 것으로 각 RGB channel 값이 20 이하에 도달한 시간을 기준으로 반응 완료시간을 판단하였다. Table 1에 보이는 바와 같이 반응 완료시간은 1시간에서 12시간 사이의 다양한 시간을 보였으며, (-)로서 표시된 부분은 RGB channel 값이 반응 12시간 후에도 20이하의 값이 나타나지 않은 조건으로 실제로는 12시간 이상 반응 시간이 소요될 것으로 예상되므로 농도의 조절에 따라 1시간에서 12시간 이상 수분변화의 표현이 가능한 TTI의 제작이 가능할 것으로 판단되었다. 단, 가장 낮은 온도인 60°C에서는 가장 높은 농도에도 불구하고 red, green, blue channel

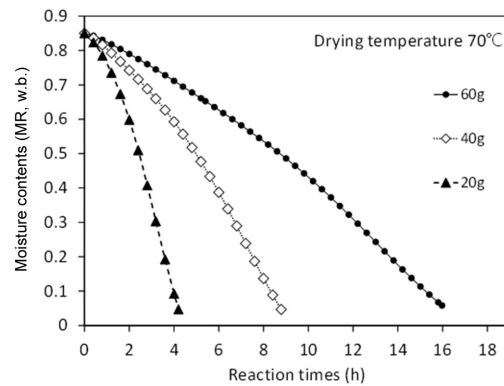
에 따라 각각 6.1, 4.1, 2.6시간을 보여 color channel의 선택에 따라 측정가능한 최소시간에 대한 차이가 존재하였으며, 최소시간 이내의 예측 및 분석을 위해서는 검은색이 아닌 짙은 갈색 수준으로 종료시간을 판단하거나 임계치의 값을 20보다 높이는 방안이 필요할 것으로 사료되었다.

박층 사과의 건조 중 함수율 변화

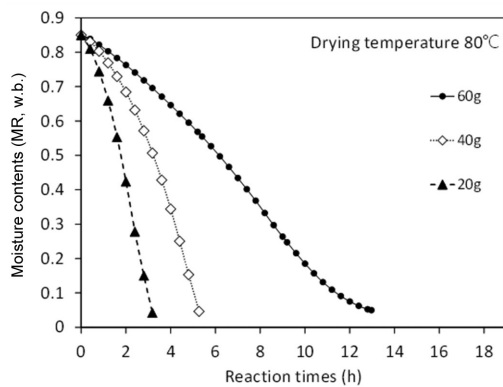
미야르 반응 기반의 TTI의 실질적인 활용가능성을 확인하기 위해 마이야르 반응용액 색상변화에 대한 결과를 실제 농산물의 건조 시 수분변화 특성과 비교하였다. Fig. 3은 건조온도 및 피건조물의 중량에 따른 함수율의 변화곡선을 나타낸 것으로 각 건조온도 (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C에 따른 비교 및 (d) 건조중량 40 g의 피건조물에 대해 건조온도에 따른 차이를 표현하였다. Fig. 3에 보이는 바와 같이 건조중량이 가볍고, 건조온도가 높을 수록 건조속도가 빠르고 건조함수율 최저 수준까지 도달하는 시간도 단축되는 것으로 나타났다. 박층사과의 건조에 있어 건조종료시간을 함수율 0.2 수준으로 판단한 경우, Fig. 3에 보이는 바와 같이 건조시간은 2시간에서 16시간 정도의 범위로 나



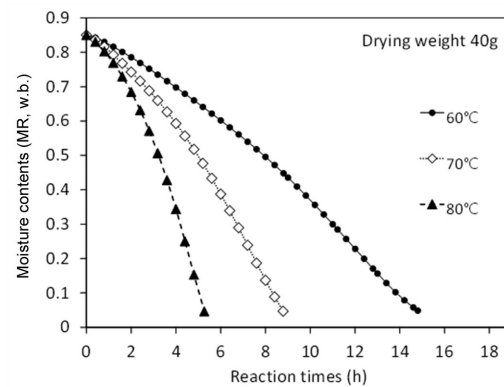
(a) Moisture contents variation according to drying weight at drying temperature 60°C



(b) Moisture contents variation according to drying weight at drying temperature 70°C



(c) Moisture contents variation according to drying weight at drying temperature 80°C



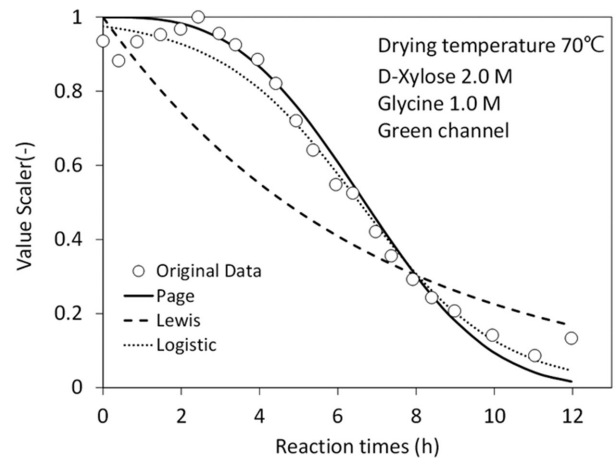
(d) Moisture contents variation according to drying temperatures at drying weight 40g

Fig. 3. Comparison of moisture contents variation according to analysis conditions such as drying weight and drying temperature.

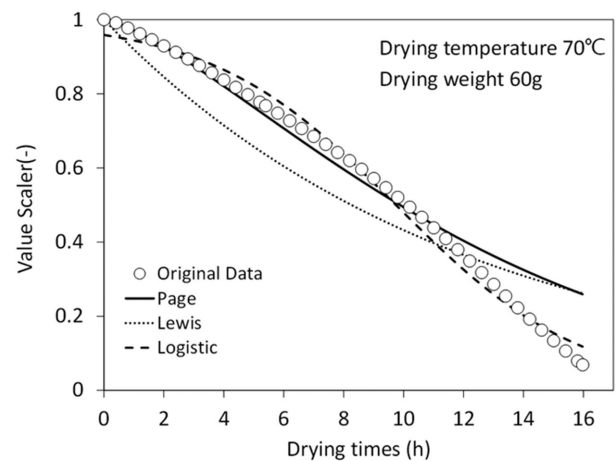
타났으며, 이러한 범위는 마이야르 반응 용액의 색상변화에 대한 반응종료시간과 비교하여도 비슷한 범위를 보였다. 또한 동일한 온도에 대해 비교한 경우에도, 측정된 건조종료 시간에 대한 값을 마이야르 반응 용액에 대한 농도 조절 및 색상변화에 대한 color channel의 선택에 따라 충분히 예측 가능할 것으로 판단되었다. 다만, 건조물의 중량을 고려하였을 때 중량의 증가에 따라 건조시간도 증가하므로 60 g 이상의 피건조물에 대해서는 마이야르 반응기반의 TTI를 활용하지 못할 것으로 판단될 수 있다. 그러나 Park et al. (2016)은 함수율 28%의 콩을 45°C로 열풍건조한 경우 건조시간 300분 후 10% 함수율을 나타낸 것으로 보고하였으며, Lee et al. (2017)은 초기함수율 68%의 증자된 고구마 4 kg를 25%까지 건조하는데, 가장 느린 건조시간이 나타난 조건인 건조두께 10 mm, 건조온도 60°C, 송풍속도 0.6 m/s의 조건에서도 417분이 나타났다고 발표하였다. 따라서 이와 같은 연구와 비교하면 건조방식 및 피건조물의 전처리 상태에 따라 중량 또는 조건이 변화하더라도 60, 70, 80°C의 건조온도 범위에서 건조시간이 마이야르 반응 기반 TTI의 반응시간 범위 이내이거나 유사한 결과를 보여 고온의 온도범위에서의 활용가능성이 높을 것으로 사료될 수 있다.

활성화에너지 분석

아레니우스 방정식 활성화에너지는 반응이나 변화에 대한 온도의존성을 검토할 수 있으며, 온도 및 시간의 적산값에 대해 나타내는 TTI에 있어 예측 정확도의 판단을 위해 주로 사용되는 방법이다(Yang & Xu, 2021). 즉, 농산물 품질 변화에 있어서의 활성화에너지와 TTI의 색상변화에 대한 활성화에너지가 비슷한 경우 TTI의 색상변화를 통해 농산물의 품질변화에 있어서도 예측 가능한 것으로 판단한다. 따라서 마이야르 반응용액의 색상변화와 박층 사과와 함수율변화에 대한 활성화에너지 분석 및 비교가 필요하나, 활성화에너지의 산출을 위해서는 비례상수 K 값이 필요하므로 곡선의 동역학적 특성에 대한 검토가 필요하다. 마이야르 반응용액의 색변화에 대한 동역학적 특성은 적합한 비례상수 K의 값을 얻을 수 있도록 충분히 색상이 변화된 조건 즉, VS 값이 0.4 이하까지 감소한 조건에 대해서만 분석



(a) Comparison of measured and predicted value scaler variation in color value variation of Maillard reaction solution



(b) Comparison of measured and predicted value scaler variation in moisture contents variation during drying of thin-layer apples

Fig. 4. Comparison of measured and predicted value scaler by Page model, Lewis model, and Logistic model.

하였다.

Fig. 4는 각 모델식에 따른 실제 값과의 적합도를 확인하기 위해 측정값과 각 모델에 대한 곡선을 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 4(a)는 마이야르 반응용액의 색변화에 대한

Table 2. Coefficient of determination (R²) value by the results for kinetic modeling according to RGB color channel of reaction solutions and drying weight of thin-layer apples

Temperature	60°C			70°C			80°C		
	Page	Lewis	Logistic	Page	Lewis	Logistic	Page	Lewis	Logistic
Red color channel	0.9733	0.7283	0.9761	0.9831	0.8315	0.9756	0.9651	0.8400	0.9662
Green color channel	0.9853	0.7303	0.9835	0.9861	0.8086	0.9853	0.9695	0.8112	0.9724
Blue color channel	0.9876	0.7749	0.9888	0.9864	0.8128	0.9851	0.9768	0.8074	0.9766
Drying weight 20 g	0.9914	0.7814	0.9952	0.9834	0.6748	0.9945	0.9847	0.6068	0.9926
Drying weight 40 g	0.9903	0.8451	0.9897	0.9951	0.9128	0.9966	0.9838	0.7377	0.9924
Drying weight 60 g	0.9964	0.8574	0.9915	0.9672	0.8662	0.9892	0.9950	0.9258	0.9949

것으로 대표적으로 건조온도 70°C, D-xylose 2.0 M, glycine 1.0 M 조건에 대한 green channel의 색상변화에 대한 측정값 곡선과 선형회귀분석을 통해 산출된 값으로 표현한 각 모델의 예측곡선을 비교하여 나타낸 것이다. 또한 Fig. 4(b)는 박층 사과와 수분변화에 대한 것으로 대표적으로 건조온도 70°C, 건조중량 60 g의 조건으로 건조된 박층사과의 함수율 변화에 대한 측정값의 곡선과 각 모델의 예측곡선을 비교하여 표현하였다. Fig. 4에 보이는 바와 같이 측정값에 대한 곡선과 비교하여 Page model 및 Logistic model의 경우는 유사한 곡선을 나타내었으나 Lewis model은 곡선의 유사도가 비교적 낮은 경향을 보였다. 결정계수(R²)의 결과에서도 Page model 및 Logistic model의 결정계수는 0.97 이상인 매우 높은 값을 나타내었으나, Lewis model은 0.80 수준의 낮은 값이 나타나 적합성이 낮았다. Table 2는 마이야르 반응 용액의 색변화와 박층사과의 함수율 변화에 대해 각 동역학적 모델식을 적용한 경우 나타난 결정계수(R²) 값을 나타낸 것으로 Table 2에 보이는 바와 같이 Lewis model의 결정계수가 가장 낮은 값을 보였고, Page model 및 Logistic model의 결정계수는 유사한 수준의 높은 값이 나타났다. Lewis model은 평균 0.7974 였으며, Page model 및 Logistic model의 평균값은 각각 0.9834, 0.9859의 값을 보였다. 이러한 경향은 실제 측정값의 변화속도 및 변화 곡선의 형태에 의한 것으로 판단되며, 반응 및 건조 초기에는 측정값의 변화가 느리게 진행되다가 점차 변화속도가 증가하여 일정한 속도로 변화가 진행된 후 변화속도가 다시 느려지는 역 S 형태의 곡선이 나타나고 있으나 Lewis model 식은 변화 초기의 변화에 대해 명확하게 표현하지 못하고 측정값과의 차이가 발생하여 전체적으로 적합성이 낮아진 것으로 사료된다. Page model와 Logistic model을 비교할 경우 전반적으로 높은 적합도 및 결정계수를 보였으나 Page 모델의 경우 Fig. 4(b)에 나타낸 것처럼 낮은 적합성을 보인 일부 조건이 존재하였으며 Table 2의 건조온도 70°C, 시료 중량 60 g의 조건에서 Logistic model은 0.9892의 값을 보였으나 Page model에서는 0.9672의 다소 낮은 값을 보여 전체적인 조건에 대해 높은 적합성을 보인 Logistic model이 더 적합한 것으로 판단되었다.

따라서 활성화에너지 분석을 위한 비례상수 K는 Logistic model을 기준으로 산출되었으며, 기울기에 대한 부분인 실험상수 B 값을 기준으로 활성화에너지를 산출하였다. Table 3은 마이야르 반응용액의 색상변화에 대한 활성화에너지 산출 결과이며, Table 4는 박층 사과건조에서 수분변화에 대한 활성화에너지이다. Table 3에 나타낸 바와 같이, 마이야르 반응용액의 색상변화에 대한 활성화에너지의 범위는 red channel, green channel, blue channel에 따라 각각 43-111, 56-107, 27-113 kJ/mol·K의 범위를 나타냈으며, 박층 사과건조에서 수분변화에 대한 활성화에너지와 유사한 범위를 보였다. 따라서 마이야르 반응 용액은 사과건조의 수분변화와 유사

Table 3. Arrhenius activation energy (Ea) of the color variation according to color channel and concentration of reaction solution

	D-Xylose (M)	Glycine (M)	Ea	Ln A	R ²
Red channel	1.0	2.0	43.35	14.36	0.9689
	2.0	1.5	29.70	9.69	0.6517
	2.0	2.0	53.43	18.56	0.9917
	3.0	1.5	61.78	21.47	0.9902
	3.0	2.0	84.67	29.87	0.9985
	4.0	1.5	73.05	25.69	0.9997
	4.0	2.0	111.31	39.73	0.9921
	5.0	1.0	62.23	21.53	0.9792
	5.0	1.5	70.89	25.16	0.9993
	5.0	2.0	102.47	36.86	0.9995
Green channel	6.0	1.0	73.24	25.61	0.9993
	6.0	1.5	65.25	23.38	0.9657
	6.0	2.0	90.38	32.80	0.9531
	1.0	1.5	65.49	22.59	0.9996
	1.0	2.0	56.80	19.73	0.9900
	2.0	1.5	71.71	25.07	0.9932
	2.0	2.0	84.33	29.89	0.9883
	3.0	1.0	61.44	21.39	0.9987
	3.0	1.5	73.99	26.27	0.9955
	3.0	2.0	107.68	38.65	0.9925
Blue channel	4.0	1.0	66.80	23.49	0.9978
	4.0	1.5	84.40	30.36	0.9980
	4.0	2.0	93.90	34.12	0.9985
	5.0	1.0	70.57	24.91	0.9949
	5.0	1.5	76.21	27.68	1.0000
	5.0	2.0	76.84	28.17	0.9687
	6.0	1.0	75.12	26.76	0.9995
	6.0	1.5	87.73	32.00	0.9858
	1.0	1.0	61.89	21.19	0.9973
	1.0	1.5	92.30	32.75	0.9996
Blue channel	1.0	2.0	113.13	40.22	1.0000
	2.0	1.0	68.26	23.89	0.9927
	2.0	1.5	84.28	29.96	0.9900
	2.0	2.0	105.76	38.16	0.9999
	3.0	0.5	40.66	13.87	0.9054
	3.0	1.0	76.16	27.04	0.9973
	3.0	1.5	90.95	33.05	0.9986
	3.0	2.0	76.74	28.15	0.9949
	4.0	0.5	62.86	21.83	0.9936
	4.0	1.0	100.71	36.12	0.9769
Blue channel	4.0	1.5	64.64	24.00	0.9981
	4.0	2.0	41.71	15.98	0.7679
	5.0	0.5	78.38	27.48	0.9953
	5.0	1.0	87.87	31.70	0.9920
	5.0	1.5	44.22	16.99	0.9448
	6.0	0.5	71.63	25.17	0.9954
	6.0	1.0	82.05	29.93	0.9979
	6.0	1.5	27.12	11.06	0.8901

Table 4. Arrhenius activation energy (Ea) of the moisture contents according to drying weight of thin-layer apples

Drying weight (g)	Ea	Ln A	R ²
20	37.97	13.59	0.9816
40	53.97	18.47	0.9995
60	24.27	7.43	0.9626

한 온도의존성을 가지는 것을 알 수 있으며, 이는 마이야르 반응 기반의 TTI의 활용은 박층 사과건조의 수분변화의 가시화 및 예측에 있어 충분히 활용 가능할 것을 시사하였다. 또한 Taoukis et al. (2001)은 활성화에너지의 차이가 ± 25 kJ/mol·K 이내인 경우 품질변화의 오차는 15% 이하인 것으로 보고하였으며, 이를 바탕으로 고려할 경우 선택 가능한 농도의 범위는 더욱 증가할 것으로 사료된다.

이와 같은 결과를 바탕으로 박층 사과의 각 건조증량에 따른 적절한 농도조건 및 color channel을 박층 사과의 증량별 건조 종료시간, 각 RGB color channel의 색상변화 및 활성화에너지 값의 유사도를 기준으로 하여 검토하였다. 박층 사과의 건조종료시간은 함수율 0.2 이하로 판단하였으며, 각 RGB color channel의 색상변화는 20 이하의 값이 나타난 시점을 검은색이 나타난 반응종료 시간으로 고려하였고, 활성화에너지의 유사도는 Taoukis et al. (2001)에 따라 ± 25 kJ/mol·K 이내인 수준으로 판단하였다. 따라서 활성화에너지의 차이가 ± 25 kJ/mol·K인 조건 중 건조 및 색상변화의 종료시간이 유사한 조건을 기준으로 사과의 각 건조증량에 따른 적절한 농도조건 및 color channel을 검토하였다. 그 결과, 건조증량 20 g에서는 D-xylose 4.0 M, glycine 2.0 M 용액에 대한 색상변화의 blue channel을 이용하는 것이 적절할 것으로 판단되었으며, 건조증량 40 g 및 건조증량 60 g에서는 각각 D-xylose 3.0 M, glycine 1.0 M의 green channel 및 D-xylose 1.0 M, glycine 2.0 M의 red channel을 활용할 경우 수분변화에 대해 높은 정확도로 예측이 가능할 것으로 사료되었다.

요 약

미야르 반응 기반 TTI가 고온 건조되고 있는 피건조물의 수분변화에 대한 가시화 및 예측의 가능성을 검토하기 위해, 마이야르 반응 용액의 색상변화에 대해 외관을 관찰하고, 디지털이미지를 획득하여 red, green, blue color channel에 대해 분석하였다. 또한, 박층 절단된 사과의 고온건조를 통해 수분변화를 측정하고 곡선 변화에 대한 동역학적 특성 및 활성화에너지를 비교하였다. 그 결과 마이야르 반응 기반의 TTI는 60-80°C의 고온 건조에 있어 피건조물의 함수율 변화를 시각화하고 예측할 수 있는 것으로 나타났다. 마이야르 반응 용액은 60, 70, 80°C의 고온에 있어서도 명확한 색상변화를 나타내 육안을 통한 색상구분을 통해 수분변화

의 예측이 가능할 것으로 나타났으며, RGB channel에 따른 색상분석을 통해 더욱 심도 깊고 넓은 범위의 예측이 가능한 것을 시사하였다. 마이야르 반응용액의 색상변화에 대한 RGB channel 값의 변화와 박층 사과 건조에 대한 수분변화에 있어 Logistic model을 통해 높은 적합도로 동역학적 특성을 표현 가능할 것으로 나타났다. 또한 Logistic model 기반 동역학적 특성 모델의 기울기를 비례상수로서 산출한 활성화에너지에 있어서도 마이야르반응 용액과 건조 사과 수분변화에 대해 유사한 범위의 값을 보여 온도의존성이 유사한 결과를 보였으므로 마이야르 반응기반 TTI의 활용은 고온 건조에 있어 수분변화의 가시화에 있어서도 적합성이 높을 것으로 판단되었다. 그러나 건조물의 수분변화 외에도 색상, 성분 변화, 관능적 변화 등 피건조물의 품질을 결정하는 요인이 다양하므로 TTI의 활용도를 더욱 높이기 위해서는 다양한 품질요인에 대해서도 측정 및 분석이 필요할 것으로 판단된다. 마이야르 반응 용액의 색상변화에 대한 동역학적 특성 및 활성화에너지를 고려할 경우, 농도의 조절 및 적절한 color channel의 선정에 따라 넓은 범위의 값을 나타내므로 함수율 외의 다른 품질요인에 대해서도 활용 가능성이 높을 것으로 예상되며, 사과 외의 다른 농산물에 대해서도 폭넓게 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의글

이 논문은 2020학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2020).

References

- Cho BH, Lee JH. 2022. Consideration of Maillard reaction-based time-temperature Indicator (TTI) to visualize shelf life of cold-stored strawberries. *Horticultrae* 8: 979.
- Faal S, Tavakoli T, Ghobadian B. 2015. Mathematical modelling of thin layer hot air drying of apricot with combined heat and power dryer. *J. Food Sci. Technol.* 52(5): 2950-2957.
- Hao C, Hao X, David JMC, Long C, Aiquan J, Yaoqi T, Ming M, Zhengyu J. 2022. Recent advances in intelligent food packaging materials: Principles, preparation and applications. *Food Chem.* 375: 131738.
- Lee DI, Lee JH, Cho BH, Lee HS, Han CS. 2017. The far-infrared drying characteristics of steamed sweet potato. *Food Eng. Prog.* 21(1): 42-48.
- Lee JH, Harada R, Kawamura S, Koseki S. 2018a. Development of a novel time-temperature integrator/indicator (TTI) based on the Maillard reaction for visual thermal monitoring of the cooking process. *Food Bioprocess Technol.* 11: 185-193.
- Lee JH, Kawamura S, Koseki S. 2018b. Quantitative evaluation of changes in color during Maillard reaction for development of

- novel time-temperature integrators/indicators. *Food Sci. Technol. Res.* 24: 283-287.
- Lee JH, Morita A, Kuroshima M, Kawamura S, Koseki S. 2018c. Development of a novel time-temperature integra-tor/indicator (TTI) based on the Maillard reaction for visual monitoring of melon (*Cucumis melo* L.) maturity during cultivation. *Food Meas.* 12: 2899-2904.
- Lee JY, Lee SJ, Hong KW. 2010. Use of commercial enzymatic time temperature integrator for monitoring spoilage of ground beef. *Food Eng. Prog.* 14(3): 229-234.
- Lee SH, Lee MY, Ko EY, Lee HB, Choi MJ. 2022. Analysis of the quality characteristics of napa cabbage and lettuce according to hot air drying conditions. *Food Eng. Prog.* 26(4): 268-276.
- Lewis WK. 1921. The rate of drying of solid material. *J. Ind. Eng.* 13: 427-443.
- Maillard LC. 1912. Action des acides amines sur les sucres : formation des melanoidines par voie methodique, *CR Acad. Sci.* 154: 66-68.
- Martins SIFS, Jongen WMF, Boekel MAJS. 2000. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends Food Sci. Tech.* 11: 364-373.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2024. Food code. Available from: <https://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/ext/Document/FC?itemCode=FC0A085004005A086>. Accessed Jun. 3. 2024.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2023. Guidelines of shelf-life setup experiment for food, livestock products, and health functional foods. Available from: https://www.mfds.go.kr/brd/m_1060/view.do?seq=15279. Accessed Jun. 3. 2024.
- Page CE. 1949. Factors influencing the maximum rates of the air drying shelled corn in thin layers. MS. Thesis, Purdue Univ., W. Lafayette, IN.
- Pandian, AT, Chaturvedi S, Chakraborty S. 2021. Applications of enzymatic time-temperature indicator (TTI) devices in quality monitoring and shelf-life estimation of food products during storage. *Food Meas.* 15: 1523-1540.
- Park HW, Kim ST, Choung MG, Han WY, Yoon WB. 2016. Effect of air velocity and drying temperature on drying characteristics of soybean (glycine max) using hot air drying. *Food Eng. Prog.* 20(2): 128-134.
- Sakai K, Lee JH, Kocharunchitt C, Ross T, Jeon I, Koayama K, Koseki S. 2020. Development of a Maillard reaction-based time-temperature integrator/indicator (TTI) for visual monitoring of chilled beef during long-term storage and distribution. *Food Bioproc. Technol.* 13: 2094-2103.
- Taoukis PS. 2001. Modelling the use of time-temperature indicators in distribution and stock rotation. In *Food Process Modelling*; Tijkskens, L.M.M., Hertog, M.L.A.T.M., Nicolai, B.M., Eds.; Woodhead Publishing: Amsterdam, The Netherlands, pp. 402-431.
- Verhulst PF. 1838. Notice sur la loi que la population poursuit dans son accroissement. *Corresp. Math. Phys.* 10: 113-121.
- Yang, J, Xu Y. 2021. Prediction of fruit quality based on the RGB values of time-temperature indicator. *J. Food Sci.* 86: 932-941.

Author Information

이정현: 충북대학교 바이오시스템공학과