

# 전자코를 이용한 쇠고기의 신선도 예측

## Estimation of Beef Freshness with Electronic Nose

김기영\*      이강진\*      최규홍\*      최동수\*      손재룡\*

정희원      정희원      정희원      정희원      정희원

G. Kim      K. J. Lee      C. K. Choi      D. S. Choi      J. R. Shon

### 1. 서론

국민소득의 증대와 함께 소비자의 고품질 농축산물에 대한 수요와 관심이 날로 증가하고 있다. 이에 따라 안전하며 고품질인 농축산물을 소비자에게 공급하기 위하여 안전한 농축산물의 생산, 신선도 유지를 위한 유통구조의 개혁, 품질 및 안전성 평가기술개발을 위한 노력이 보다 더 요구되고 있다. 소비자가 믿고 구매하기 위해서는 농축산물에 대한 품질보증이 필수적이며 이를 위해서는 신속하고 정확한 품질 및 유해물질의 판정기술 개발이 필요하다.

많은 농축산물에 있어서 주요 품질인자인 숙도 및 신선도의 변화는 휘발성 화학물질로 이루어진 냄새의 변화로 나타나므로 이를 측정하여 품질 및 안전성을 간접적으로 판정할 수 있다. 기존의 냄새에 의한 품질 판정은 판별전문가에 의한 관능평가법 또는 GC(Gas Chromatography)나 GC/MS(Gas chromatograph mass spectrometer)에 의하여 주로 이루어져 왔다. 하지만, 관능평가법의 경우 판별전문가의 개인적인 차이, 피로, 건강상태 등에 따라 판정의 객관성이 떨어질 우려가 있고, GC나 GC/MS를 이용할 경우 냄새분석에 많은 시간과 노력이 소요되는 문제점이 있다.

최근 식품산업분야에서 많은 관심을 끌고 있는 전자코는 여러 개의 가스센서의 배열을 이용하여 짧은 시간 내에 냄새를 구성하는 여러 가지 화학물질의 분석이 가능하고 반복성이 뛰어나 농축산물의 객관적이며 신속한 품질판정을 수행할 수 있는 기술이다. Blixt 와 Borch (1999)는 전자코를 이용하여 진공포장된 쇠고기의 오염을 조사하였는데, 전자코를 이용하여 측정한 오염정도와 전문가들에 의한 오염정도 판별결과 사이에 큰 상관관계가 있었다. Natale 등(2001)은 대구의 신선도를 전자코를 이용하여 측정하였다. 포획에서부터 17일이 경과할 때까지 냉장보관을 하면서 냄새의 변화를 전자코를 이용하여 측정하였는데 전자코를 이용한 신선도 예측값과 냉장기간으로 표현된 신선도 사이에 높은 상관관계가 있었다. 또한 McEntegart 등(2000)은 식중독을 일으키는 여러 가지 병원균을 인위적으로 배양시키고 이로부터 발생되는 냄새를 전자코로 분석하여 병원균의 종류를 판별할 수 있었다. 식품 오염을 판정하기 위하여 기존에 사용하던 병원균을 배양하고 군락을 세는 방법은 3일 이상 시간이 소요되었으나 전자코를 이용하여 병원균을 판별하는데 걸리는 시간은 수 시간에 불과하였다. 식품의 부패시키는 곰팡이에 의해 발생되는 독소와 휘발성 화학물질 휘발성 화학물질을 Schnurer(1999)등이 전자코를 이용하여 분석하였는데 분석결과를 이용하여 곡물의 품질을 저하시키는 곰팡이와 독소의 발생여부를 판별할 수 있었다. Arnold와 Senter(1998)는 식품의 안전성에 영향을 미치는 박테리아의 냄새를 GC/MS로 분석하여 돈육가공과정에

\* 농업기계화연구소

서 발생할 수 있는 오염 및 오염원 구분 가능성을 제시하였으며, Keshi 등(1998)은 곰팡이를 배양시켜 이들로부터 발생하는 냄새를 이용하여 6종류의 곰팡이의 종류를 빠른 시간 내에 구분할 수 있었다.

전자코를 이용한 연구는 식품가공분야를 중심으로 시작단계에 있으나 농축산물을 대상으로 한 연구는 아직 미흡하여 이를 대상으로 한 연구가 절실히 요구되고 있다. 본 연구에서는 전자코를 이용한 축산물의 품질판정 기술을 개발하기 위하여 냉장 기간에 따른 축산물의 신선도 변화를 전자코를 조사 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 가. 전자코 시스템

실험에 사용한 전자코 시스템(zNose 7100, Electronic Sensor Technology, USA)은 GC기능과 SAW(surface acoustic wave)센서를 이용한 것으로 센서에 도달하는 화학물질의 종류와 양을 SAW센서의 진동수 변화를 이용하여 측정한다. GC/SAW 전자코의 냄새측정은 6포트의 회전밸브에 의해서 결정되는 두 과정에 의해서 이루어진다. 첫 번째는 시료를 채취하는 과정으로 그림 1(a)에서처럼 대기나 물, 농산물 등에서 발생하는 냄새나 휘발성 화학물질이 온도조절이 가능한 흡입구를 통하여 정해진 시간동안 펌프에 의해 빨아들여진 다음 트랩(Trap)에서 농축된다. 시료채취과정에서는 순수한 헬륨(He)가스 만이 GC모관을 통하여 SAW센서로 보내진다. 두 번째 과정에서 밸브의 위치가 바뀌면 헬륨가스가 온도가 상승된 트랩으로 흐르면서 갇혀있던 화학물질을 프로그램에 따라 온도를 조절할 수 있는 모관으로 이동시킨다(그림 1(b)). 상대적으로 온도가 낮은 모관의 앞부분에서 다시 농축된 화학물질은 모관의 온도를 설정 최고온도까지 선형적으로 상승시키면 화학물질의 종류에 따라 순차적으로 모관을 이동하여 SAW센서에 도달한다.

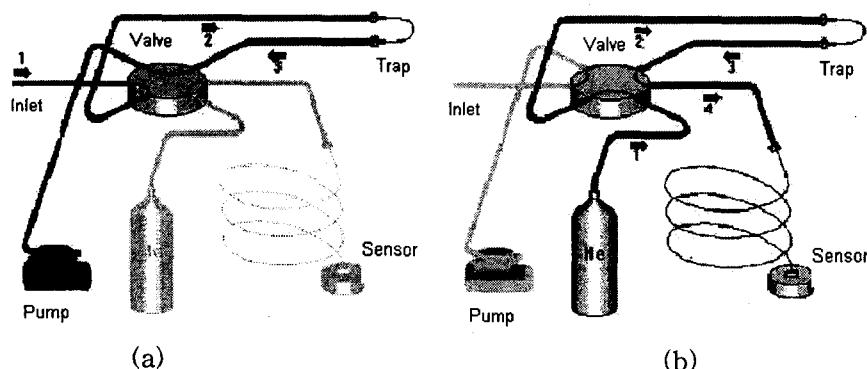


Fig. 1. (a) Step 1: Sample collection step preconcentrates vapors in a trap while maintaining helium flow through the GC column to the SAW detector. (b) Step 2: Vapor analysis injects trapped vapors into the helium carrier gas. Released vapors travel through the column and their retention time and frequency are measured by the SAW detector.

SAW 센서의 수정진동자에는 소형 펠티어(Peltier) 열펌프가 달려있어 수정진동자의 온도를 정확하게 조절할 수 있다. 그림 2에서처럼 수정진동자위의 마이크로 노즐로부터 유입된 냄새성분은 온도가 낮은 수정진동자의 표면에 흡착되어 진동수의 변화를 유발한다. 진동수 변화의 측정이 끝나면 짧은 순간에 다시 수정진동자의 온도가 상승하여 표면의 화학물질을 탈착시킨 다음 다시 온도를 내려 다음 화학물질을 흡착하고 측정하는 과정을 설정된 측정시간 동안 반복한다. 이와같은 방법에 의하여 10초정도의 짧은 시간에 GC에서와 같은 화학물질에 대한 크로마토그램을 얻을 수 있다.

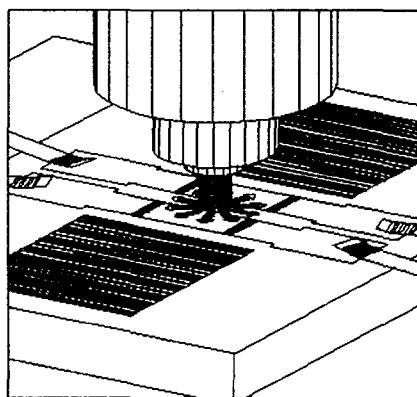


Fig. 2. GC/SAW nozzle interface showing interaction of column and acoustic cavity.

GC/SAW 전자코의 냄새측정은 SAW센서온도, 모관온도, 밸브온도, 흡입구온도와 측정시간에 따라서 달라지는데, 이 연구에서는 전자코 제작회사의 휘발성물질 권장 분석 조건에 따라 설정온도들을 30°C, 60°C, 120°C, 150°C로 각각 맞추었고, 측정시간은 10초로 하였다.

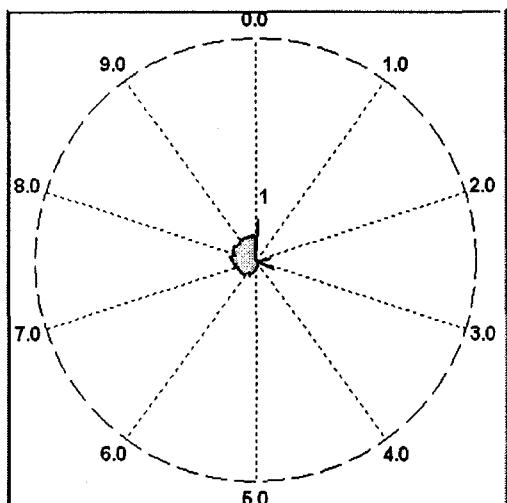
#### 나. 쇠고기 시료

냄새측정 시료로 사용한 쇠고기는 2002년 6월 8일 경기도 수원시에 위치한 신원 도축장에서 도축한 중등급의 수 한우 도체에서 채취한 것을 사용하였다. 수원 농협 하나로마트 육류 가공장에서 부위별로 해체된 쇠고기중 근육부위가 많아 축산물의 품질판정시에 일반적으로 사용되는 등심부위를 스테이크 두께(약 1cm)로 잘라 진공 포장한 후 냄새측정 실험 장소로 옮겨왔다. 쇠고기 시료를 다시 약 5g 정도가 되는 양으로 자른 후 냄새를 포집할 수 있는 용기(50 ml vial)에 넣은 후 5°C로 실내온도가 유지되는 냉장실에 저장하였다.

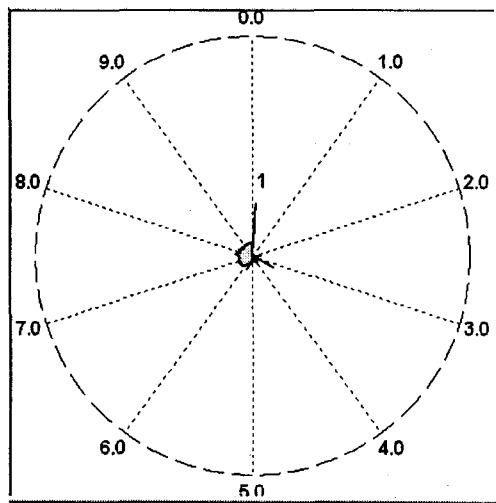
냄새 측정은 도축 후 4일이 지난 2002년 6월 12일부터 시작하여 3일 간격으로 하루에 3개의 시료용기를 이용하여 3회씩 반복 측정하였다. 용기내 휘발성 화학물질의 평형을 위하여 냉장실에서 꺼낸 시료는 30분이 경과한 후 냄새를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

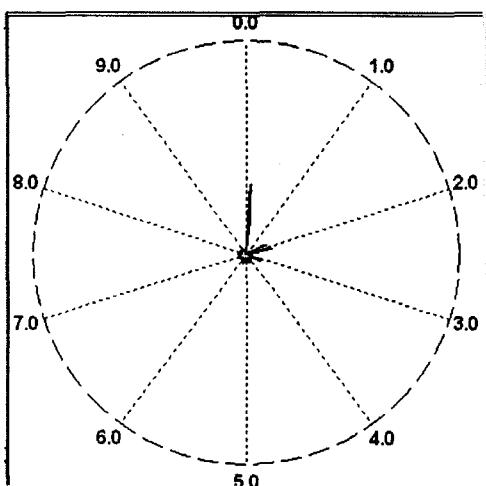
쇠고기 시료의 시간에 따른 냄새의 변화를 그림 3에 나타내었다. 저장 기간이 경과함에 따라 냄새가 크게 변화하지는 않지만 원의 상부 방향으로 신호가 점차 증가하고, 지연시간 (Retention time) 2 sec와 근방에 새로운 피크가 나타나 저장 기간에 따른 냄새의 변화가 발생함을 나타내고 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Derivative VaporPrint for smell of the beef stored (a) 4 day (b) 7 day (c) 10 day

시간의 경과에 따른 냄새의 변화를 보다 명확히 나타내고자 측정 구간 5초에 대한 미분 크

로마토그램을 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 저장기간 7일 까지는 냄새의 변화가 거의 없다가 10일이 경과하면서 자연시간 2초 근방에 새로운 신호가 나타났다.

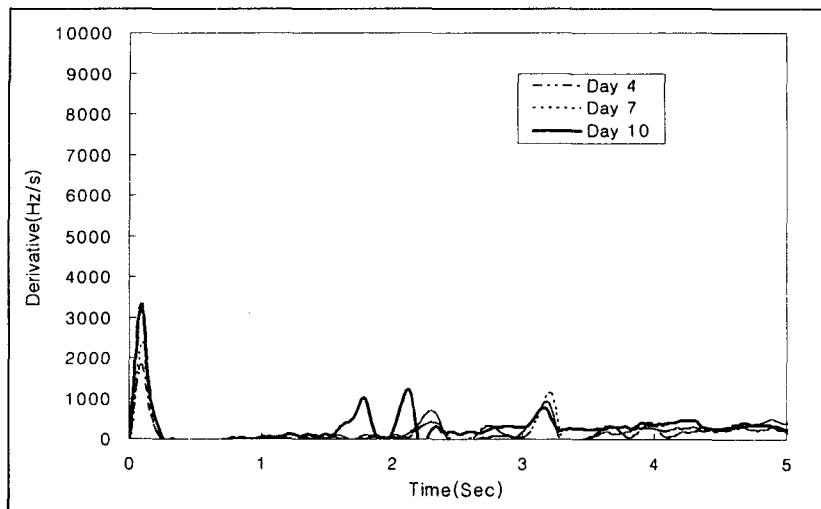


Fig. 4. Chromatograms of beef smells for different storage period.

전자코의 측정 반복성을 조사하기위해 저장 기간이 같은 서로 다른 시료의 냄새를 분석 결과 그림 5의 예에서 보는바와 같이 차이가 거의 나타나지 않았다.

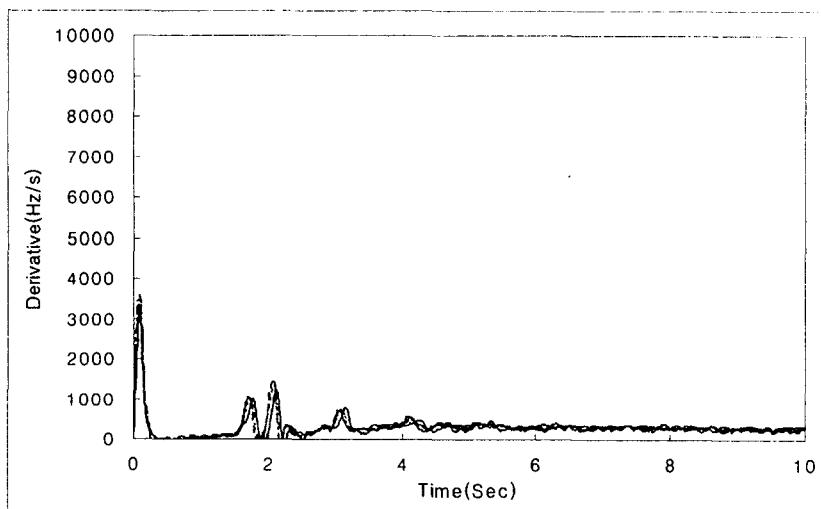


Fig. 5. Chromatograms of beef smells for same storage day (day 10).

다른 저장 기간에 대한 냄새 분석 결과도 마찬가지로 저장 기간이 같을 땐 냄새의 차이가

크지 않아 그림 4의 냄새차이가 저장기간에 따른 품질변화에 기인한 것이라고 판단된다. Yano 등(1996)의 연구결과에서도 HPLC를 이용하여 육류의 저장기간이 경과함에 따라 크산틴(Xanthine)이나 하이포크산틴(Hypoxanthine)의 함량이 증가하는 것으로 나타나 냄새중의 화학물질 분석을 통하여 저장기간과 같은 축산물의 품질판정이 가능할 것으로 판단된다. 하지만 냉장육의 유통기간이 보통 60일을 넘는 것을 고려할 때 보다 장기간에 걸친 실험과 다양한 시료에 대한 냄새분석 실험이 수행되어져야 할 것이다.

#### 4. 요약 및 결론

본 연구에서는 냄새 분석을 통한 축산물의 품질판정 기술을 개발하기 위하여 냉장 기간에 따른 쇠고기의 신선도 변화를 SAW센서를 바탕으로 한 전자코를 이용하여 조사 분석하였다. 냄새측정을 위하여 전자코의 SAW센서온도, 모관온도, 밸브온도, 흡입구온도를 전자코 제작회사의 권장 휘발성물질 분석조건에 따라 각각 30°C, 60°C, 120°C, 150°C로 설정하였다. 쇠고기의 저장기간이 경과하면서 냄새의 변화가 조금씩 나타나 냄새의 분석에 의해 저장기간의 예측이 가능함을 알 수 있었으나 보다 많은 실험에 의한 데이터의 축적이 필요한 것으로 판단되었다.

#### 5. 참고문헌

1. Arnold, J. W., S. D. Senter. 1998. Use of digital aroma technology and SPME GC-MS to compare volatile compounds produced by bacteria isolated from processed poultry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 78(3): 343-348
2. Blixt, Y., E. Borch. 1999. Using an electronic nose for determining the spoilage of vacuum-packaged beef. *International Journal of Food Microbiology* 46, 123-134
3. Keshri, G., N. Magan, P. Voysey, 1998, Use of an electronic nose for early detection and differentiation between spoilage fungi, *Letters in Applied Microbiology* 27(5): 261-264
4. McEntegart, C. M., W. R. Penrose, S. Strathmann, J.R. Stetter. 2000. Detection and discrimination of coliform bacteria with gas sensor arrays. *Sensors and Actuators B* 70, 170-176
5. Natale,C. D., G. Olafsdottir, S. Einarsson, E. Martinelli, R. Paolesse, A. D'Amico. 2001. Comparison and integration of different electronic noses for freshness evaluation of cod-fish fillets. *Sensors and Actuators B* 77, 572-578
6. Schnurer, J., J. Olsson, T. Borjesson. 1999. Fungal volatiles as indicators of food and feeds spoilage. *Fungal Genetics and Biology* 27, 209-217
7. Yano, Y., N. Miyaguchi, M. Watanabe, T. Nakamura, T. Youdou, J. Miyai, M. Numata, Y. Asano. 1996. Monitoring of beef aging using a two-line flow injection analysis biosensor consisting of putrescine and xanthine electrodes. *Food Research International*, 28(6):611-617