

SPME-GC/MS와 전자코(Electronic Nose)를 이용한 재래흑돼지와 개량종 돼지 가열육의 휘발성 향기 성분 및 향기 패턴 비교

강선문 · 이성기*

강원대학교 동물식품응용학과

서 론

제품의 개발 동안 향기 분석은 일반적으로 전문요원에 의한 관능검사를 통해 이루어져 왔다. 사람에게 의한 향기 평가는 정확하지만, 비용과 시간이 많이 소비되는 단점이 있다(Masila *et al.*, 1999). 게다가, 질병과 피로와 같은 외부적인 요인들에 의해 좋지 않은 영향을 받을 수 있으며, 유독하거나 비위가 상하는 물질들은 제한받게 된다. SPME(Solid-phase microextraction)는 Pawliszyn 등(Arthur and Pawliszyn, 1990)에 의해 개발된 흡착 기술로서 상업적으로 유용하게 이용되고 있다. SPME의 주요 성분은 polydimethyl-siloxane과 같은 흡착 물질로 코팅된 fused silics fiber이다. SPME fiber를 액체 시료에 담갔을 때, 액체상과 fiber 표면 사이에서 시료 성분의 분할이 일어나게 되며, 이 흡착된 성분들은 고온의 GC 주입구에 탈착시켜 분석할 수 있다. 이 기술은 초기에는 주로 수질 오염 물질을 측정하는데 이용되었으나(Arthur *et al.*, 1992b), 현재에는 mass spectrometry와 접목하여 칠면조 가열육의 냉장중 hexanal 함량(Brunton *et al.*, 2000), cheese(Lecanu *et al.*, 2002), chilli(Mazida *et al.*, 2005), Iberian(Andrés *et al.*, 2002), Spanish Serrano(Flores *et al.*, 1997), French(Sánchez-Peña *et al.*, 2005), Italian(Careri *et al.*, 1993) dry-cured ham 등의 향기 성분 분석에 많이 응용되고 있다. 전자코(Electronic nose)는 multi-sensor array 기술을 이용하여 특정 향기 성분이 각각의 sensor에서 전기 화학적으로 반응을 일으켜 전기적인 신호로 변환시키며, S/W에서 계량 화학 분석을 통해 정성, 정량을 빠르고 신뢰적으로 수행한다(Insung, 1999). 일반적으로 향기 패턴의 분석 방법으로 principal component analysis와 partial least squares를 이용하며, 현재 까지 가열한 닭고기(Siegmund and Pfannhauser, 1999), 진공 포장한 쇠고기(Blixt and Borch, 1999)의 향기 및 돼지고기의 boar taint (Annor-Frempong *et al.*, 1998)와 wormed-over flavour (Grigioni *et al.*, 2000) 등에서 광범위하게 이용되고 있다. 따라서 본 연구는 재래흑돼지와 개량종 돼지 가열육의 SPME-GC/MS와 전자코를 이용한 휘발성 향기 성분 및 향기 패턴 비교를 구명하고자 실시하였다.

재료 및 방법

평균 생시체중이 70 kg인 재래흑돼지(거세돈) 5두와 103 kg인 개량종(Landrace× York-

shire, 거세돈) 돼지 5두를 도축후 2℃에서 24시간 동안 예냉하고 발골하였다. 뒷다리 부위에 붙어있는 피하지방과 결체조직을 위생적으로 제거한 다음 살코기 부분을 본 실험에 이용하였다. 실험 방법으로 SPME-GC/MS에 의한 휘발성 향기 성분은 시료 3 g을 50 mL serum type reaction vial(33108-U, Supelco, Bellefonte, PA, USA)에 넣고 가정용 전자레인지(MR-S503, LG, Korea)로 25초 동안 가열한 다음 PTFE/bubber septum과 aluminium cap으로 즉시 capping하였다. Brunton 등(2000)의 보고에 따라 SPME fiber중 가장 감도가 높은 CAR/PDMS(75 μm, Supelco, Bellefonte, PA, USA)를 이용하여 65℃ Dry oven에서 30분 동안 향기 성분들을 흡착하였다. 이후 분석 조건은 Table 1과 같으며, 휘발성 향기 성분들은 NIST/NISTREP/WILLET 6 libraries에 의한 mass spectra 및 문헌에 제시되어 있는 Kovats index와 비교하여 정성하였으며, 그 결과치는 ABS area× 10⁵로 각각 나타내었다. 전자코에 의한 향기 패턴은 시료 1 g을 10 mL headspace vial(125X10-CV, Chromatocol, Ltd, UK)에 넣고 PTFE/bubber septum과 aluminium cap으로 capping한 다음 55초 동안 가열한 다음 PTFE/bubber septum과 aluminium cap으로 즉시 capping하였으며, 전자코(FOX 3000, Alpha MOS, Toulouse, France)의 autosampler(HS 100, Alpha MOS, Toulouse, France)에 의해 65℃, 500 rpm에서 300초 동안 향기 성분을 추출한 후 분석하였다. 이때 data는 PCA(principal component analysis, Alpha soft version 8.01 software, Alpha MOS, Toulouse, France)에 의해 처리하였다. SPME-GC/MS에 의한 휘발성 향기 성분의 결과는 SAS program (1999)의 GLM procedure에 의해 처리되었으며, 각 처리구간에 유의성 검증을 위해 분산 분석을 실시한 후 Duncan's multiple range test로 유의성 차이를 검증하였다.

결과 및 고찰

Table 1. Analysis method of the volatile compounds using SPME-GC/MS

| Experimental conditions GC | |
|----------------------------|--|
| GC instrument | 8000 top series (CE instrument, USA) |
| Column | Supelcowax 10 (30 m length× 0.32 mm id× 0.25 μm thickness, Supelco, Bellefonte, PA, USA) |
| Desorption | In inlet port for 5 min at 280℃ |
| Split mode/carrier | Splitless/Helium at 1.5 mL/min |
| Oven temperature | 40℃ for 5 min 40~230℃ at 4℃/min 230℃ for 2 min |
| Experimental conditions MS | |
| MS instrument | Autospec 365 series (Micromass, UK) |
| Transfer line temperature | 250℃ |
| Ion source/voltage | EI/70 eV |
| Scan range | 50~500 m/z |

SPME-GC/MS을 이용하여 재래흑돼지와 개량종 돼지 가열육의 휘발성 향기 성분을 비교한 결과는 Table 2와 같다. Alcohol로는 6-methyl-1-heptanol, 1-octen-3-ol, n-pentanol이 검출되었으며, 특히 6-methyl-1-heptanol의 경우 재래흑돼지육에서만 검출되었고, 1-octen-3-ol의 경우 재래흑돼지육이 개량종 돼지육보다 유의적으로 높았다($p < 0.05$). Aldehyde로는 benzaldehyde, 2-decenal, n-heptenal, n-hexanal, 4-methyl hexanal, n-nonanal, 2-nonenal이 검출되었으며, benzaldehyde에서 재래흑돼지육이 개량종 돼지육보다 유의적으로 높았다($p < 0.05$). Aromatic hydrocarbon과 furan으로 *m*-xylene과 *n*-pentyl furan이 검출되었으며, 이 두 휘발성 성분들에서는 두 품종간에 유의적인 차이가 나타나지 않았다. 전자코의 PCA에 의한 재래흑돼지와 개량종 돼지 가열육의 향기 패턴을 비교한 결과는 Fig. 1과 같다. Discrimination index가 양의 수로 높아질수록 향기 패턴의 차이가 크게 증가하게 되는데, 이 결과에서 discrimination index가 -32로서 재래흑돼지와 개량종 돼지 가열육의 향기 패턴간에 큰 차이를 보이지 않았지만 전자코에 의해 품종이 다른 두 가열 돈육의 향기 패턴을 명확히 분별할 수 있었다.

Table 2. Comparison of the volatile compounds (ABS area $\times 10^5$) of cooked Korean native black pork and modern genotype pork using SPME-GC/MS

| Compounds | Sensory characterization | ID ²⁾ | Treatments ³⁾ | | SEM ¹⁾ |
|------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|-------------------|
| | | | KNP | MGP | |
| Alcohol | | | | | |
| 6-Methyl-1-heptanol | - | MS | 142 | ND | - |
| 1-Octen-3-ol | - | MS | 790 ^a | 478 ^b | 86.1 |
| <i>n</i> -Pentanol | Fruit | MS/KI | 205 | 150 | 47.3 |
| Aldehyde | | | | | |
| Benzaldehyde | Almond, Burnt sugar | MS/KI | 826 ^a | 469 ^b | 97.8 |
| 2-Decenal | Tallow | MS/KI | 38 | 24 | 7.7 |
| <i>n</i> -Heptenal | Soap, fat, almond | MS/KI | 46 | 33 | 5.4 |
| <i>n</i> -Hexanal | Grass, tallow, fat | MS/KI | 2680 | 3490 | 604.0 |
| 4-Methyl hexanal | - | MS | 592 | 680 | 57.1 |
| <i>n</i> -Nonanal | Fat, citrus, green | MS/KI | 983 | 950 | 127.8 |
| 2-Nonenal | Paper | MS/KI | 105 | 97 | 12.2 |
| Aromatic hydrocarbon | | | | | |
| <i>m</i> -Xylene | Plastic | MS/KI | 1332 | 1108 | 101.7 |
| Furan | | | | | |
| <i>n</i> -Pentyl furan | Green bean, butter | MS/KI | 474 | 316 | 56.8 |

^{a-b} Means in same row with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$); $n=5$, respectively.

¹⁾ Standard error of the means.

²⁾ MS: Mass spectrum tentatively identified using NIST/NISTREP/WILLEY 6 libraries, KI: Kovats index in agreement with literature values.

³⁾ KNP: Korean native black pork, MGP: Modern genotype pork.

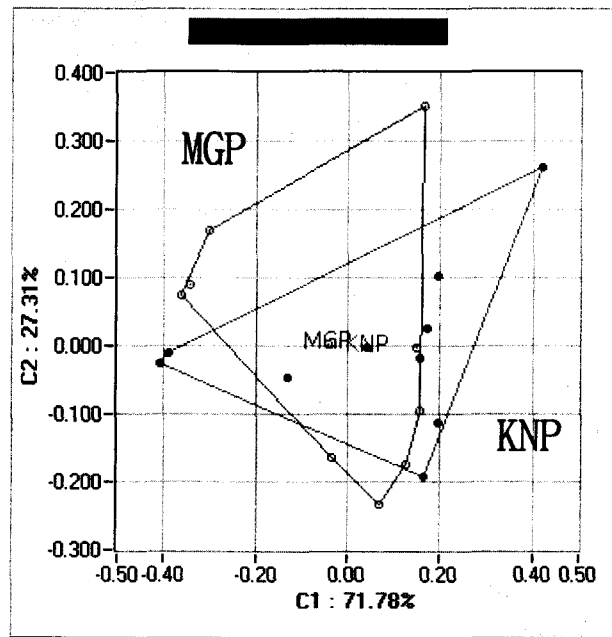


Fig. 1. Principal component analysis of aroma pattern of cooked Korean native black pork and modern genotype pork using electronic nose.

요 약

본 연구는 재래흑돼지와 개량종 돼지 가열육의 SPME-GC/MS와 전자코를 이용한 휘발성 향기 성분 및 향기 패턴 비교를 구명하고자 실시하였으며, 평균 생시 체중이 70 kg인 재래흑돼지(거세돈) 5두와 103 kg인 개량종 돼지(Landrace×Yorkshire, 거세돈) 5두를 도축후 뒷다리 부위를 시료로 이용하였다. SPME-GC/MS를 이용한 휘발성 향기 성분에서 6-mehtyl-1-heptanol이 재래흑돼지육에서만 검출되었고, 1-octen-3-ol과 benzaldehyde가 재래흑돼지육이 개량종 돼지육보다 유의적으로 높았다($p < 0.05$). 전자코의 PCA에 의한 향기 패턴은 두 품종간에 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 재래흑돼지 가열육이 개량종 돼지 가열육보다 높은 6-mehtyl-1-heptanol, 1-octen-3-ol, benzaldehyde를 가졌으며, SPME-GC/MS와 전자코에 의해 품종이 다른 가열 돈육의 휘발성 향기 성분과 패턴을 성공적으로 분별하였다.

참고문헌

1. Andrés, A. L. *et al.* (2002) *J. Chromatogr.* 963, A83-A88.
2. Annor-Frempong, I. E. *et al.* (1998) *Meat Sci.* 50, 139-151.
3. Arthur, C. L. and Pawliszyn, J. (1990) *Anal. Chem.* 62, 2145-2148.
4. Arthur, C. L. *et al.* (1992b) *Environ. Sci. Technol.* 26, 979-983.
5. Blixt, Y. and Borch, E. (1999) *International Journal of Food Microbiology* 46, 123-134.

6. Brunton, N. P. *et al.* (2000) *Food Chemistry* 68, 339–345.
7. Careri, M. *et al.* (1993) *J. Food Sci.* 58, 968–972.
8. Flores, M. *et al.* (1997) *J. Agric. Food Chem.* 45, 2178–2186.
9. Grigioni, G. M. *et al.* (2000) *Meat Sci.* 56, 221–228.
10. Insung (1999) Insung, Seoul, Korea, pp. 3–6.
11. Lecanu, L. *et al.* (2002) *J. Agric. Food Chem.* 50, 3810–3817.
12. Masila, M. *et al.* (1999) 5th International Symposium on Olfaction and the Electronic
–Nose, Technomic Publishing Company, Inc., pp. 27–42.
13. Mazida, M. M. *et al.* (2005) *Journal of Food Composition and Analysis* 18, 427–437.
14. SAS (1999) SAS Institute Inc., Cary, NC, USA.
15. Siegmund, B. and Pfannhauser, W. (1999) *Food Research and Technology* 208, 336–
341.