

## 전자코를 이용한 쇠고기의 신선도 변화에 따른 냄새 분석

김기영 이강진 최규홍 최동수 손재룡 강석원 장영창

### Odor Analysis for Beef Freshness Estimation with Electronic Nose

G. Kim K. J. Lee K. H. Choi D. S. Choi J. R. Son S. Kang Y. C. Chang

#### ABSTRACT

This study was conducted to evaluate the feasibility of identifying freshness of beef using a surface acoustic wave (SAW) sensor based electronic nose. The beef was stored at 5 °C and aroma was measured with the passage of time. Chromatographic analysis of the odor showed that number of volatile components and their amounts were rapidly increased after 19 days of storage. Classifying beefs according to their storage days was possible using principle component analysis (PCA). Classifying beefs processed from four different origins was also possible with PCA analysis of odor. This study shows that electronic nose can be applied to beef freshness evaluation and classification of its origin.

**Keywords** : Electronic nose, SAW sensor, Beef freshness.

#### 1. 서 론

국민소득의 증대와 함께 소비자의 고품질 농축산물에 대한 수요와 관심이 날로 증가하고 있다. 이에 따라 안전하며 고품질의 농축산물을 소비자에게 공급하기 위하여 안전한 농축산물의 생산, 신선도 유지를 위한 유통체계의 개선, 품질 및 안전성 평가기술개발을 위한 노력이 보다 더 요구되고 있다. 소비자가 믿고 구매하기 위해서는 농축산물에 대한 품질보증이 필수적이며, 이를 위해서는 현재의 관능검사에 의존한 등급판정 이외에 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. Blixt와 Borch (1999)는 전자코를 이용하여 진공 포장된 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 냉장 보관 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 발생하는 냄새를 전자코로 분석하여 병원균의 종류를 판별할 수 있었다. 식품오염을 판정하기 위하여 기존에 사용하던 병원균을 배양하고 균락을 세는 방법은 3일 이상 시간이 소요

This study was conducted by the international research fund supported by Rural Development Administration(RDA). The article was submitted for publication in June, 2004; reviewed and approved for publication by the editorial board of KSAM in August, 2004. The authors are Giyoung Kim, KSAM Member, junior researcher, Kang Jin Lee, senior searcher, Kyu Hong Choi, senior researcher, Dong Soo Choi, Jae Ryung Son, Sukwon Kang, junior researcher, National Institute of Agricultural Engineering, RDA; Youngchang Chang, part-time instructor.

Corresponding author : Giyoung Kim, junior researcher, National Institute of Agricultural Engineering, RDA, Suwon, Korea 441-100  
E-mail : <giyoung@rda.go.kr>

되었으나 전자코를 이용하여 병원균을 판별하는데 걸리는 시간은 수 시간에 불과하였다. 식품을 부패시키는 곰팡이에 의해 발생하는 독소와 휘발성 화학물질을 Schnurer 등(1999)이 전자코를 이용하여 분석한 결과 곡물의 품질을 저하시키는 곰팡이와 독소의 발생여부를 판별할 수 있었다. Arnold와 Senter(1998)는 식품의 안전성에 영향을 미치는 박테리아의 냄새를 GC/MS로 분석하여 돈육가공공정에서 발생할 수 있는 오염 및 오염원 구분 가능성을 제시하였으며, Keshi 등(1998)은 곰팡이를 배양시켜 이들로 부터 발생하는 냄새를 이용하여 6종류의 곰팡이를 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. 따라서 본 연구에서는 전자코를 이용한 축산물의 품질판정 기술을 개발하기 위하여 냉장 기간에 따른 축산물의 신선도 변화를 SAW 센서에 기반한 전자코를 이용하여 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 SAW 센서의 진동수 변화를 이용하여 측정한다. 전자코 시스템의 SAW 센서는 500 MHz로 작동하며, 센서의 표면은 초기의 SAW 가스센서와 달리 화학물질의 흡착을 위하여 특별한 코팅이 되어있지 않아 반복적인 사용이 가능하다. GC/SAW 전자코의 냄새측정은 두 과정에 의해서 이루어진다. 첫 번째는 시료를 채취하는 과정으로 대기나 물, 농산물 등에서 발생하는 냄새나 휘발성 화학물질이 온도조절이 가능한 흡입구를 통하여 정해진 시간동안 펌프에 의해 빨아들여진 다음 트랩(trap)에서 농축된다. 두 번째 과정에서 캐리어가스(헬륨)가 온도가 상승된 트랩으로 흐르면서 갇혀있던 화학물질을 프로그램에 따라 온도를 조절할 수 있는 모관으로 이동시킨다. 상대적으로 온도가 낮은 모관의 앞부분에서 다시 농축된 화학물질은 모관의 온도를 설정 최고온도까지 선형적으로 상승시키면 화학물질의 종류에 따라 순차적으로 모관을 이동하여 SAW 센서에 도달한다.

SAW 센서의 수정진동자에는 소형 펠티어(Peltier) 열

펌프가 달려있어 수정진동자의 온도를 정확하게 조절할 수 있다. 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. 이와 같은 방법에 의하여 10초 정도의 짧은 시간에 GC에서와 같은 화학물질에 대한 크로마토그램을 얻을 수 있다(Staples, 1998).

GC/SAW 전자코의 냄새 측정은 SAW 센서온도, 컬럼 온도, 밸브온도, 흡입구온도와 측정시간에 따라서 달라지는데, 이 연구에서는 전자코 제작회사의 휘발성물질 권장 분석 조건에 따라 설정온도를 30℃, 60℃, 120℃, 150℃로 각각 맞추었고, 컬럼의 온도상승 비율은 5℃/sec, 측정시간은 10초로 하였다.

### 나. 쇠고기 시료의 냄새 측정

쇠고기 신선도 변화에 따른 냄새 변화를 분석하기 위하여 2회에 걸친 냄새 측정 실험을 수행하였다. 첫 실험은 한우를 24일 동안 냉장 저장하면서 저장기간의 변화에 따른 냄새 변화를 분석하였고, 두 번째 실험은 한우와 수입산 쇠고기에 대하여 비교적 장기간에 걸쳐 저장기간의 변화에 따른 냄새 변화를 분석하였다. 한우 시료는 경기도 수원시에 위치한 도축장에서 도축한지 일주일도 지나지 않은 쇠고기를 시중에서 구입하여 실험에 이용하였으며, 수입산은 호주산과 미국산으로서 진공포장 되어 냉장 운송된 쇠고기를 대형 유통점에서 구입하여 사용하였다. 쇠고기 시료는 근육부위가 많아 축산물의 품질판정시에 일반적으로 사용되는 등심부위만을 스테이크 두께(약 2cm)로 잘라 비닐 포장한 후 실험에 사용할 때까지 5℃로 실내온도가 유지되는 냉장고에 저장하였다.

일정한 저장기간 후 쇠고기 시료를 약 5 g 정도가 되는 양으로 잘라 냄새를 포집할 수 있는 용기(40 ml vial)에 넣고 전자코를 이용하여 냄새를 측정하였다. 첫 실험에서는 저장 후 3, 7, 10, 24일이 지난 다음 냄새를 측정하였고, 두 번째 실험에서는 5, 19, 52일 후 냄새를 측정하였다. 시료는 쇠고기 종류에 따라 동일 시료를 3개씩 준비하였고, 냄새 측정은 동일 시료에 대하여 3회 반복 측정하였다. 또한 용기 내 휘발성 화학물질의 평형을 위하여 냉장고에서 꺼낸 시료는 30℃로 설정된 온도조절블록에 넣어 30분이 경과한 후 냄새를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 단기저장 실험

쇠고기의 저장 기간에 따른 냄새 변화는 전자코와 함께 제공된 스펙트럼 분석 소프트웨어와 VaporPrints 프로그램(Electronic Sensor Technology, USA)을 이용하여

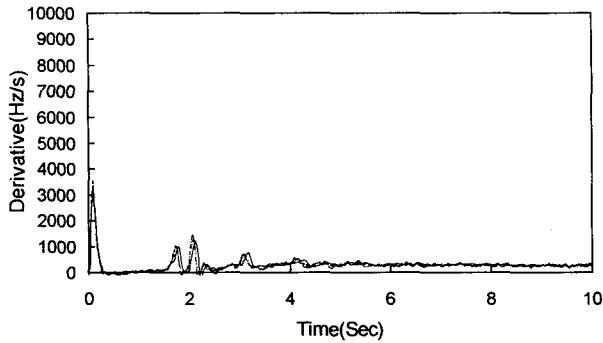


Fig. 1 Chromatogram of beef smells for same storage day(day 10).

분석하였다. 스펙트럼 분석 소프트웨어는 GC의 크로마토그래프와 유사한 방법으로 냄새를 구성하는 화학물질의 종류와 양을 표시한다. 한우 등심을 이용한 첫 번째 실험에서 저장기간이 10일 짜인 쇠고기 시료들의 냄새 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 같은 시료의 3반복 냄새 측정 사이에서는 냄새의 차이를 찾아 볼 수 없었고, 다른 시료에서도 화학물질의 종류에 따라 변하는 RT (retention time)와 화학물질의 양을 나타내는 세로 축의 진동수 미분값이 Fig. 1에서와 같이 유사한 패턴을 나타내었다.

첫 번째 실험에서 한우의 저장기간에 따른 냄새의 변화 VaporPrint를 Fig. 2에 나타내었다. VaporPrint는 전자코의 측정신호를 이차원상의 패턴으로 표현하는 분석 프로그램으로서, 쇠고기의 신선도 변화에 따른 냄새 변화를 보다 명확하게 비교하게 해준다. Fig. 2에서 저장기간 10일 까지는 냄새가 크게 변화하지 않았으나, 저장기간이 24일이 되었을 때 세 시 방향으로 높은 피크가 나타나 저장기간에 따른 냄새의 변화가 발생함을 나타내고 있었다.

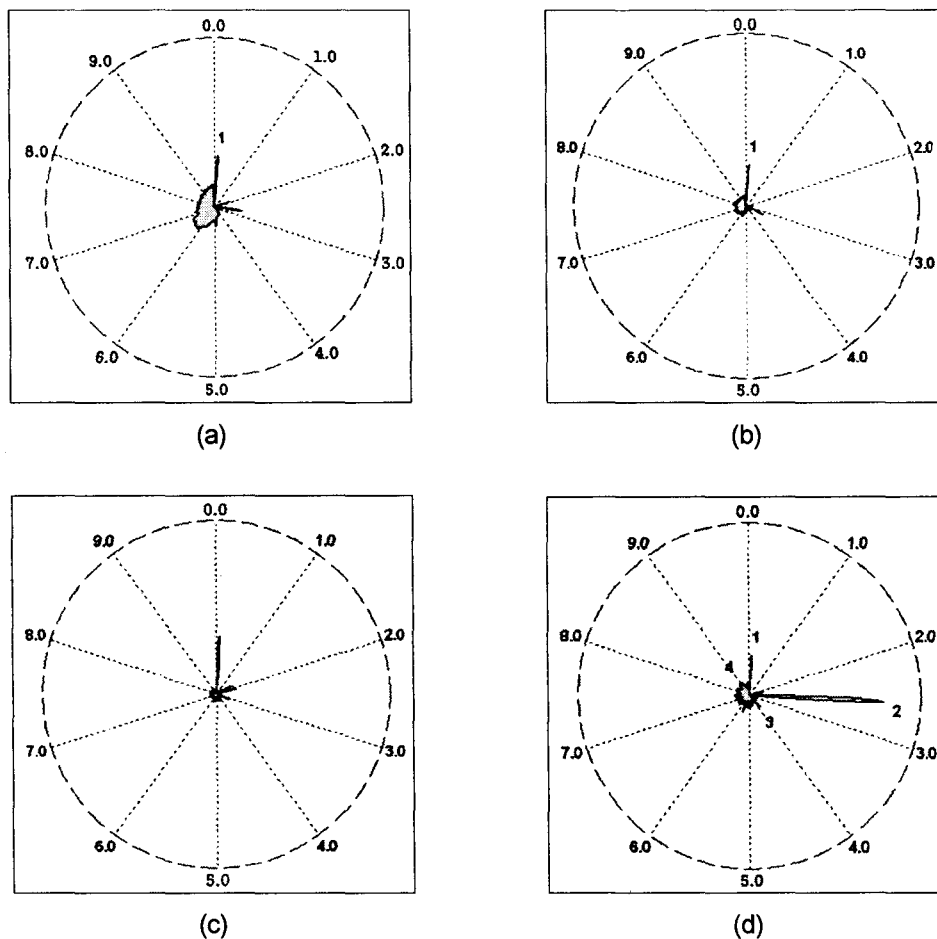


Fig. 2 Derivative VaporPrint for smell of the beef stored (a) 4 days (b) 7 days (c) 10 days (d) 24 days.

나. 장기저장 실험

두 번째 쇠고기 신선도 검사 실험은 두 종류의 한우와 미국과 호주에서 수입된 쇠고기 등심을 대상으로 실시하였다. 첫 번째 실험에서와 마찬가지로 쇠고기 시료는 비닐 포장하여 5°C로 설정된 냉장고에 보관하였다. 저장 초기인 5일이 경과하였을 때의 쇠고기 냄새 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 스펙트럼에서 검출되는 피크의 크기가 작아 아직 휘발성 화학물질의 발생이 미약함을 알 수 있었다.

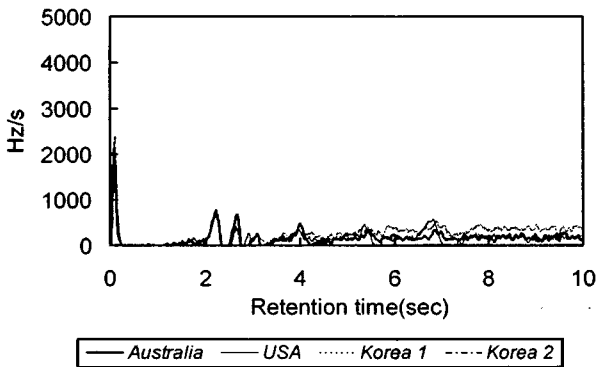


Fig. 3 Odors of differently originated beef samples at early days of storage(day 5).

저장 기간이 증가하면서 휘발성 화학물질의 발생도 증가하였다. Fig. 4의 미국산 수입 쇠고기 냄새 스펙트럼에서 보듯이 RT 3초 부근에서 저장 19일 제 특이 피크가 나타나기 시작하여 저장 후 52일이 경과한 뒤에는 신호의 세기가 6배 정도로 증가하였다.

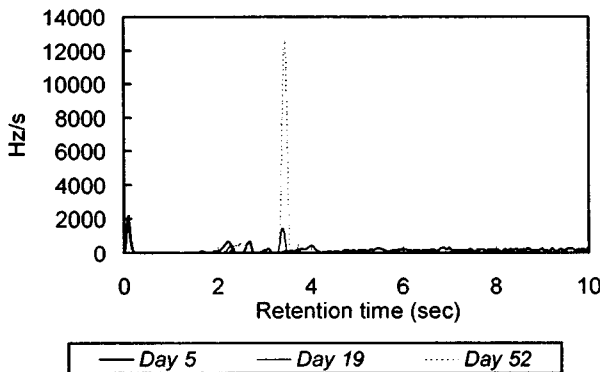


Fig. 4 Odor changes of USA beef samples according to changes of storage day.

저장기간이 경과하면서 원산지에 따른 냄새 차이도 증가하였다. Fig. 5는 저장기간이 19일이 지났을 때의 냄새 크로마토그램으로서, 원산지에 따라 새로운 신호 피크가 나타나 냄새 차이로 원산지를 구별할 수 있었다.

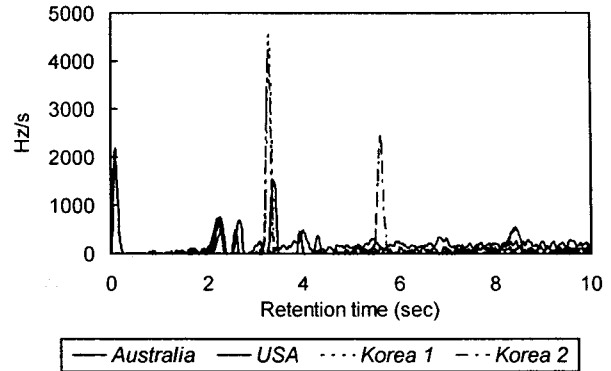


Fig. 5 Odor differences between samples having different origin.

전자코 신호의 보다 명확한 분석을 위하여 쇠고기 냄새 데이터를 대상으로 주성분 분석(Principle component analysis, PCA)을 수행하였다. Fig. 6은 시료의 원산지 구분 없이 저장기간에 따라 주성분 세 개(PC1, PC2, PC3)를 이용하여 냄새를 분석한 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 원산지에 상관없이 쇠고기의 저장기간에 따라 냄새의 구분이 가능하였다.

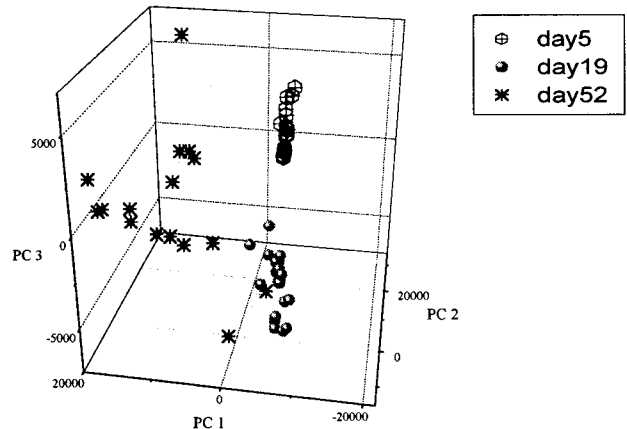


Fig. 6 Freshness classification for all samples with three PCs.

각 원산지 별로 냄새 신호에 대한 주성분 분석을 한 결과, 미국산 쇠고기는 PC1과 PC2, 한우와 호주산 쇠고기는 PC1과 PC3의 두 개의 주성분만으로 저장기간을 구분할 수 있었다(Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9).

원산지에 따른 쇠고기 냄새 데이터를 주성분 분석한 결과, Fig. 10과 같이 PC2와 PC4를 이용하여 한우와 수입쇠고기 간의 차이를 확인할 수 있었다. 한우는 두 종류의 도체에서 채취한 시료 모두 PC2의 중심부에 데이터들이 위치하여 PC2의 우측에 분포하고 있는 미국 및 호주산 쇠고기와 차이가 있는 것으로 나타났다.

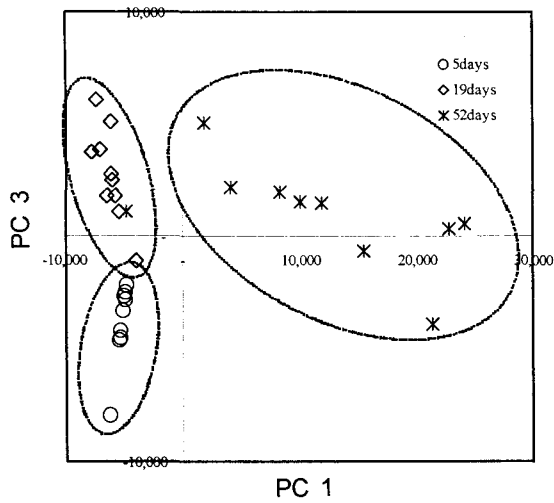


Fig. 7 PCA classification of Korean beefs with PC1 and PC3.

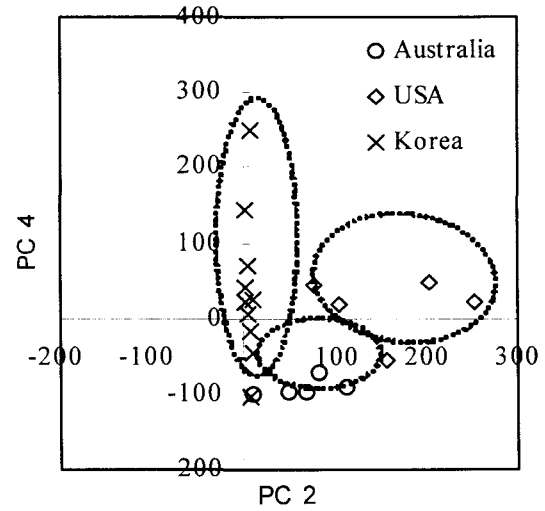


Fig. 10 Classification of beefs from different origins.

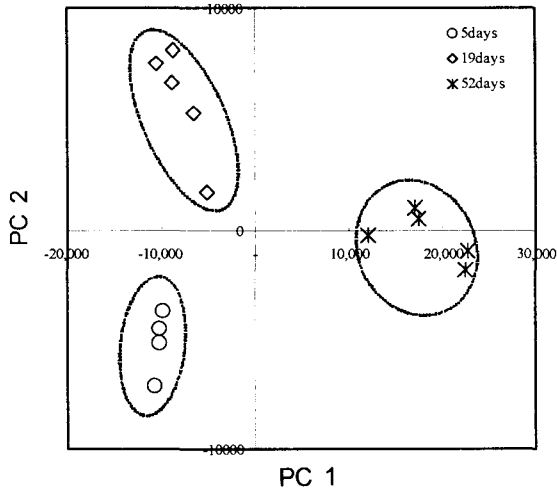


Fig. 8 PCA classification of USA beef with PC1 and PC2.

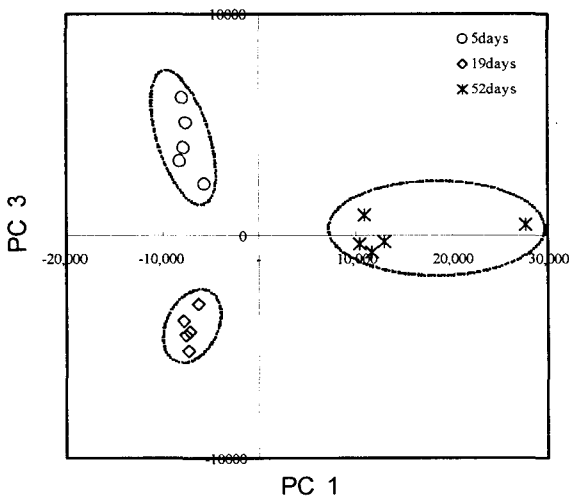


Fig. 9 PCA classification of Australian beef with PC1 and PC3.

저장 기간에 대한 냄새 분석 결과 저장 기간이 같은 시료 사이에서는 냄새의 차이가 크지 않았으며, 저장기간이 경과하면서 발생한 신선도의 변화에 따라 냄새의 차이가 발생하였다. Fig. 7~9에서 살펴보면 부패 냄새가 나는 저장기간 52일 제의 냄새 데이터가 PC1의 우측에 모두 분포하고 있어, PC1이 부패가 진행하면서 발생하는 화학물질과 관련이 있는 것으로 예상된다. 냄새 분석을 통하여 저장기간으로 표시되는 쇠고기 신선도 차이를 판별할 수 있을 것으로 판단되며, 기존의 화학분석기를 이용한 기존 연구에서도 신선도의 변화와 냄새 변화 사이에 관계가 있음을 보여주고 있다. HPLC를 이용한 Yano 등(1996)의 연구에서도 육류의 저장기간이 경과함에 따라 크산틴(Xanthine)이나 하이포크산틴(Hypoxanthine)의 함량이 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과를 볼 때 냄새 중의 화학물질 분석을 통하여 축산물의 신선도와 품질판정이 가능할 것으로 판단된다. 하지만 냉장육의 유통기간이 보통 60일을 넘는 것을 고려할 때 보다 장기간에 걸친 실험과 다양한 시료에 대한 냄새 분석실험이 수행되어야 할 것이다.

#### 4. 요약 및 결론

본 연구에서는 냄새 분석을 통한 축산물의 품질판정 기술을 개발하기 위하여 냉장 기간에 따른 쇠고기의 신선도 변화를 SAW 센서를 바탕으로 한 전자코를 이용하여 조사 분석하였다. 냄새 측정을 위하여 전자코의 SAW 센서온도, 모관온도, 밸브온도, 흡입구온도를 전자코 제작회사의 권장 휘발성물질 분석조건에 따라 각각 30℃,

60℃, 120℃, 150℃로 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.

### 참 고 문 헌

1. Arnold, J. W. and 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. and 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 and 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 and 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 and 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 and T. Borjesson. 1999. Fungal volatiles as indicators of food and feeds spoilage. *Fungal Genetics and Biology* 27, 209-217.
7. Staples, E. J., T. Matsuda and S. Viswanathan. 1998. Real Time Environmental Screening of Air, Water and Soil Matrices Using a novel Field Portable GC / SAW System. *Environmental Strategies for the 21st Century, Asia Pacific Conference*, 8-10 April 1998, Singapore..
8. Yano, Y., N. Miyaguchi, M. Watanabe, T. Nakamura, T. Youdou, J. Miyai, M. Numata and 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.