



전자 코를 이용한 한우 등심육의 냉장저장 중 향기 패턴 분석

이성기* · 김주용¹ · 김용선²

강원대학교 축산식품학과, ¹매일유업주식회사, ²강원대학교 동물자원공동연구소

Aroma Pattern Analysis of Hanwoo Beef (*M. longissimus*) using Electronic Nose during Refrigerated Storage

Sung Ki Lee*, Ju Yong Kim¹, and Yong Sun Kim²

Dept. of Food Science and Technology in Animal Resources, Kangwon National University

¹Maeil Dairy Industry Co., LTD

²Institute of Animal Resources, Kangwon National University

Abstract

This study was carried out to investigate aroma patterns of Hanwoo (Korean cattle) beef using electronic nose during refrigerated storage, and to compare these results with chemical quality (pH, TBARS). The *M. longissimus* muscle from Hanwoo carcasses after 24 hrs postmortem was obtained and stored at 5±1°C for 7 days. Sensitivity (dR/RO) values among electronic nose data were changed differently during refrigerated storage, and showed significant difference on the 7th day of storage (p<0.01). The dR/RO from SY/G, SY/AA, SY/Gh, SY/gCT1, SY/gCT decreased but those from SY/LG, T30/1, P10/1, P10/2, P40/1, T70/2, PA2 increased during storage for 7 days. Mapping these data using PCA (principal component analysis) showed that the 1st day data were present in the middle of the right side, the 3rd day data were present in bottom part of this area and the 7th day data spread out more widely on the left side. In case of DFA (discriminant factor analysis), the flock clustered round and located in different side clearly comparing with PCA plot. In analysis of correlation coefficients among electronic nose data and chemical quality data, there was significant correlation among sensor data (p<0.001). But pH and TBARS were not significantly correlated with electronic nose data. Consequently, PCA and DFA plot by electronic nose data showed difference during refrigerated storage and there were significant correlations among sensors. Therefore it will be possible to detect separate aroma patterns of Hanwoo beef using electronic nose.

Key words : electronic nose, Hanwoo beef, aroma, PCA, DFA

서 론

쇠고기의 육 향기는 저장기간에 따라 변하지만(MacLeod, 1994), 소비자가 쇠고기를 선택하게 하는 중요한 품질요인이기도 하다. 쇠고기의 향기를 측정하는 방법으로는 관능검사와 GC/MS 방법이 주로 이용되고 있다. 잘 훈련된 관능요원을 통해 검사를 실시하면 향의 강도와 같은 특징을 가려낼 수 있다. 그러나 독성을 가지고 있는 특정 향기성분에 대한

분석이 불가능하며 또 후각세포가 향기에 장시간 노출될 경우 순응현상이 일어나기 쉽고, 개인의 차이가 나타날 수 있다(Vincent, 1999). GC/MS의 경우 정성·정량 분석이 가능하고 향에 관여하는 여러 성분의 종류와 농도를 알아낼 수는 있지만 각 성분간의 상호작용에 의한 향 특성을 표현해 낼 수 없으며(Masila et al., 1999) 복잡한 전처리 과정이 뒤따르고 성분에 따라 컬럼을 교체해야 하며 기준물질을 설정하기 쉽지 않다는 단점을 가지고 있다. 이런 단점을 극복하기 위하여 사람의 후각체계를 모방한 기계에 대한 접근이 시도되었고, 센서 기술과 패턴 인식 시스템의 발전으로 인하여 전자코 시스템이 탄생하게 되었다(David et al., 1998). 전자코(electronic nose) 시스템이란 multi-sensor array 기술을 이용

* Corresponding author : Sung Ki Lee, Dept. of Food Science and Technology in Animal Resources, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea. Tel: 82-33-250-8640, Fax: 82-33-244-2198, E-mail: skilee@kangwon.ac.kr

하여 특정 향기 또는 냄새성분이 각각의 센서에서 전기 화학적 반응을 일으켜 전기적인 신호로 변환되며, 이것을 S/W 상에서 처리하여 분석하는 장치를 말한다(인성(주), 2001).

전자 코 시스템에 의한 결과 도출은 쇠고기의 향기성분이나 함량을 검출하는 것이 아니고, GC/MS로 동정한 향기성분의 강도와 어떤 상관성도 가지고 있지 않다(Harper, 2000). 따라서 전자 코로 식육의 향기성분의 변화를 정량 분석하는 것이 아니라 차이를 식별하는 것이 주목적이라고 할 수 있다.

Grigioni 등(2000)은 목초와 곡류를 급여하여 사육한 소를 도축하여 냉장저장 중 전자 코(AromaScan A32/50S, Osmetech UK)로 측정된 결과 식육의 향기를 판별할 수 있었다고 하였다. 전자 코를 이용한 육류식품에 대하여 식육검사(Hall, 1997), 진공포장육의 변질(Blixt and Borch, 1999), 닭고기 변질(Arnold and Senter, 1999), 어육의 품질이나 신선도(Neuman et al., 1999) 등에 일부 연구가 시도되었을 뿐 아직 초기 단계에 있다.

본 연구는 전자 코를 이용하여 냉장 저장기간에 따른 한우 등심육의 향기 변화와 차이를 보다 빠르게 객관적으로 판별해 보고자 실시하였다.

재료 및 방법

시료의 처리

도축 후 24 시간이 경과된 한우(거세우 5두, 24 개월령)의 등심부위(*M. longissimus*)를 사용하여 각각 1.0 cm 두께로 절단하여 polyethylene wrap film(oxygen transmission rate

35,273 cc/m² · 24 hr · atm, thickness 0.01 mm, 3M Co., Korea)으로 포장한 후 향온함습기(Climatic test chamber, VC2057, Vötsch Industrietechnik, Germany)에서 7일간 저장(5±1°C, 90% RH)하였다. 도축 후 24시간 경과한 시료를 저장 0일로 하여 저장 1, 3, 7일에 시료를 분석하였다. 분석용 시료를 지름 1 mm 크기의 plate가 장착된 만육기(meat grinder)를 이용하여 분쇄한 후 실험에 사용하였다. 그 중 시료 1 g을 120 mL vial에 담은 후 전자 코 측정용 시료로 사용하였다.

전자 코를 이용한 향기 패턴 분석

전자 코(Fox 3,000, 12 metal oxide sensor, Alpha MOS Co., France)를 이용하여 한우육의 향기를 측정하였으며(Table 1), 분석조건은 Table 2와 같다. 데이터는 센서에 발생한 전기저항의 변화와 전위차를 두 개 이상의 독립변수로 하며 다

Table 2. Operating condition of electronic nose for analysis of Hanwoo beef (*M. longissimus*)

Items	Condition
Sample	1 g
Sampling chamber	40°C
Acquisition time	150 sec
Acquisition period	0.5 sec
Delay time	600 sec
Start injection time	15 sec
Injection time	60 sec

Table 1. Metal oxide sensors of electronic nose (Anonymous, 2001)

Sensor Name	Sensor Type ¹⁾	Description	Application
SY/LG	SY	Fluoride, chloride	Environment, Packing, TCA
SY/G	SY	Ammonia, sulphur	Meat and fish freshness, environment
SY/AA	SY	Organic solvents; polar compounds, ethanol	Liquors, beers, alcoholic perfumes, fermentation
SY/Gh	SY	Ammonia, sulphur	Meat and fish freshness, environment
SY/gCT1	SY	Ammonia, sulphur	Environment, THT in butane
SY/gCT	SY	Non polar volatiles	Cooking, roasting of coffee, petrochemistry
T30/1	T	Organic solvents; polar compounds, ethanol	Liquors, beers, alcoholic perfumes, fermentation
P10/1	P	Non polar volatiles	Cooking, roasting of coffee, petrochemistry
P10/2	P	Non polar volatiles	Cooking, roasting of coffee, petrochemistry
P40/1	P	Fluoride, chloride	Environment, packing, TCA
T70/2	T	Cooking control (food aroma and volatile)	Petrochemistry
PA2	P	Organic solvents; alcohol, solvents	Liquors, beers, alcoholic perfumes, fermentation

¹⁾ T, a conventional sensor using a high quality alumina tube gold printed electrodes connecting gold alloy wires and reliable iron chrome alloy heater; P, a plane type of sensors using thick film technology on a small and thin alumina substrate; SY, a sensor which incorporates a thick film material deposited on interdigitated electrodes on a alumina substrate with the platinum alloy thick heater.

변량 통계분석(multivariate statistics analysis) 프로그램(Alpha MOS Co., France)을 이용하여 센서의 감응도(sensors sensitivity, dR/R0), 주성분 분석법(principal component analysis, PCA)과 판별분석법(discriminant factor analysis, DFA)으로 도식화하였다.

1) 센서의 감응도(dR/R0)

센서의 감응도는 아래와 같은 공식으로 산출되었다.

dR/R0 : Value of the sensors in relative resistance change.

$$dR/R0 = \frac{R0 - R}{R0}$$

R0 : Resistance at t = 0 (baseline resistance).

R : Resistance at selected time.

2) 주성분 분석법(Principal component analysis, PCA)

짧은 시간내에 센서 어레이로부터 발생된 많은 데이터를 2차 혹은 3차원의 데이터로 축약하여 고유치가 가장 큰 벡터에 내적인 주성분의 값들을 제 1주성분(first principal component), 그 다음으로 큰 고유 벡터에 대한 주성분의 값들을 제 2 주성분(second principal component)으로 계산하였다.

$$Vari(\%) = \frac{\lambda_i}{\sum_{j=1}^m \lambda_j} \times 100$$

Var_i : Variance which is described by the ith eigen vector

λ_i : The ith eigen value

센서 어레이에서 발생하는 신호 변이의 대부분을 제 1, 2 주성분으로 설명할 수 있기 때문에 그 주성분 공간상에 각 센서 어레이의 신호를 표현할 수 있으며, 데이터 처리에서의 직관적인 분석을 실시하였다.

3) 판별 분석(Discriminant factor analysis, DFA)

주성분 분석을 토대로 집단간의 차이를 분석하였다. 다차원의 센서 어레이의 신호를 고려할 때 다변량 해석이 가능한 함수를 이용하여 여러 개의 서로 상관된 연속 변수와 사전에 정의된 하나의 집단 변수를 가지고 있는 다변량 자료를 대상으로 하여 각 개체의 특정 향기를 분류하였다.

이화학적 분석

pH는 시료 10 g에 100 mL의 증류수를 가하여 8,000 rpm에서 1분간 균질한 후 pH meter(F-12, Horiba, Japan)로 측정

하였으며, TBARS(thiobarbituric acid reactive substances)는 Sinnhuber와 Yu(1977)의 방법에 의하여 실시하였다.

통계분석

통계분석은 SAS(1995) program을 이용하여 유의성 검증을 위해 분산분석을 한 후 Duncan 검정법(평균간 다중검정법)을 이용하였다. 각 실험 항목간의 상관성은 Pearson's correlation에 의해 분석하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 등심육을 5°C에서 1, 3, 7일간 저장 중 센서의 감응도(dR/R0) 변화를 나타내고 있다. 저장 기간이 증가함에 따라 SY/G, SY/AA, SY/Gh, SY/gCT1, SY/gCT 센서의 감응도는 감소하는 경향을 보였으며, 반면 SY/LG, T30/1, P10/1, P10/2, P40/1, T70/2, PA2 센서의 감응도는 증가하였다. 저장 1일과 3일째에서는 dR/R0 값이 SY/AA, T70/2 센서에서만 유의적인 차이를 보였으나(p<0.05), 저장 7일째에는 12개 센서 모두 유의적(p<0.05)인 차이를 나타냈다.

Fig. 2는 등심육의 저장 중 센서의 감응도 변화를 주성분 분석법을 이용하여 도식화한 것이다. 저장기간 동안 향기성분이 센서 어레이에 발생된 데이터를 축약하여 주성분을 다차원 공간에서 변이를 분산시킨 것이다. 저장 1일에 그래프의 오른쪽 중간, 3일에 오른쪽 하단, 7일에 그래프의 왼쪽에 길게 퍼져 군락이 형성되었다. 따라서 전자 코가 저온(5±1°C) 저장 중의 향기 변화를 측정할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 등심육의 저장 중 센서의 감응도 변화를 판별 분석법을 이용하여 도식화 한 것이다. 왼쪽 하단에 저장 1일째

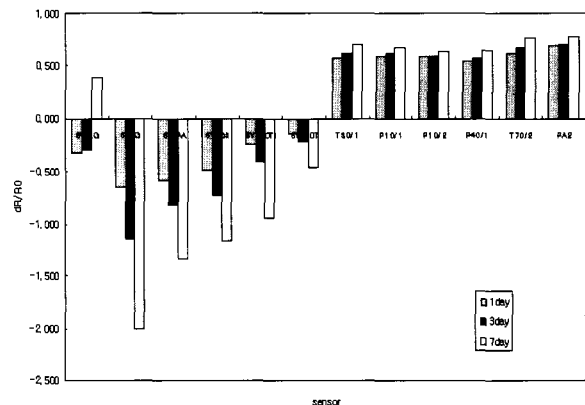


Fig. 1. Changes in sensitivity (dR/R0) of electronic nose sensors on Hanwoo beef (*M. longissimus*) during refrigerated storage (5±1°C). dR/R0: Value of the sensors in relative resistance change.

$$dR/R0 = \frac{R0 - R}{R0}$$

R0 : resistance at t = 0 (baseline resistance). R : resistance at selected time.

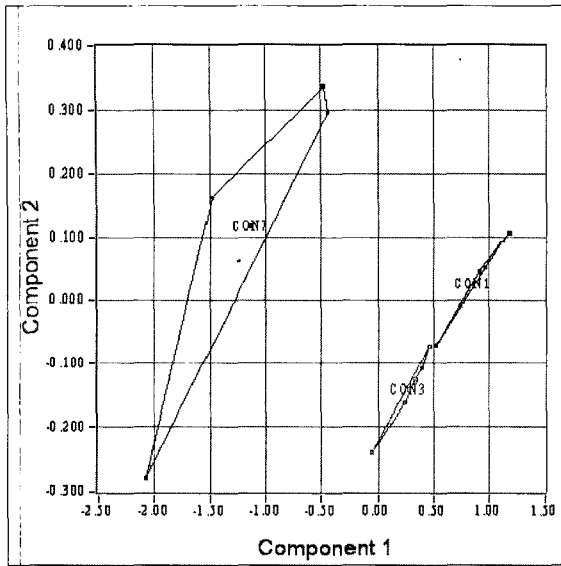


Fig. 2. PCA (principal component analysis) plot of Hanwoo beef (*M. longissimus*) aroma pattern during refrigerated storage by electronic nose.

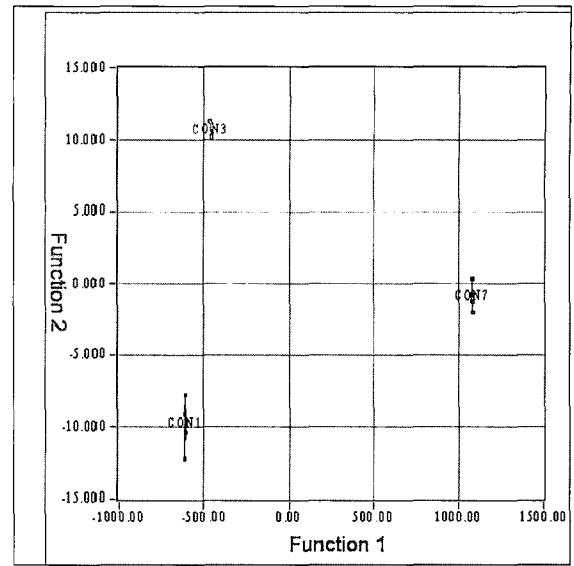


Fig. 3. DFA (discriminant factor analysis) plot of Hanwoo beef (*M. longissimus*) aroma pattern during refrigerated storage by electronic nose.

의 데이터가, 왼쪽 상단에 저장 3일째의 데이터가 분포하였으며 저장 7일째의 데이터는 오른쪽 중앙 부위에 군락을 형성하였다. 판별분석법에 의해 분산된 군락은 집단끼리 명확하게 분리되어 형성되었다. 따라서 전자 코를 이용한 쇠고기 등심육의 저장 중의 향기 변화를 주성분 분석법보다 뚜렷하게 분석해 낼 수 있었다.

전자 코에서 얻어진 데이터와 상관관계를 확인하기 위해서 저온 저장기간 중에 육의 이화학적 성분의 변화를 조사하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 pH는 저장 7일째는 유의

Table 3. Changes in pH and TBARS of Hanwoo beef (*M. longissimus*) during refrigerated storage at 5±1°C

	Storage period (day)		
	1	3	7
pH	5.61±0.04 ^b	5.59±0.07 ^b	5.76±0.06 ^a
TBARS (mg MA/kg)	0.262±0.034 ^b	0.298±0.025 ^b	0.369±0.061 ^a

^{a-b} Means in the same row with different superscripts are significantly different (p<0.05).

Table 4. Correlation coefficients among pH, TBARS and sensors

	pH	TBARS	SY/LG	SY/G	SY/AA	SY/Gh	SY/gCTI	SY/gCT	T30/1	T10/1	P10/2	P40/1	T70/2	PA2
pH	1.000													
TBARS	0.017	1.000												
SY/LG	0.373	0.329	1.000											
SY/G	-0.167	-0.456	-0.834 ^{***}	1.000										
SY/AA	-0.241	-0.419	-0.915 ^{***}	0.977 ^{***}	1.000									
SY/Gh	-0.216	-0.439	-0.879 ^{***}	0.987 ^{***}	0.996 ^{**}	1.000								
SY/gCTI	-0.191	-0.407	-0.852 ^{***}	0.988 ^{***}	0.964 ^{***}	0.966 ^{**}	1.000							
SY/gCT	-0.183	-0.408	-0.832 ^{***}	0.986 ^{***}	0.953 ^{***}	0.958 ^{***}	0.999 ^{***}	1.000						
T30/1	0.251	0.448	0.841 ^{***}	-0.991 ^{***}	-0.971 ^{***}	-0.977 ^{***}	-0.989 ^{***}	-0.988 ^{***}	1.000					
T10/1	0.231	0.431	0.803 ^{***}	-0.973 ^{***}	-0.936 ^{***}	-0.941 ^{***}	-0.985 ^{***}	-0.988 ^{***}	0.990 ^{***}	1.000				
P10/2	0.225	0.403	0.843 ^{***}	-0.969 ^{***}	-0.941 ^{***}	-0.940 ^{***}	-0.989 ^{***}	-0.990 ^{***}	0.985 ^{***}	0.994 ^{***}	1.000			
P40/1	0.223	0.434	0.811 ^{***}	-0.977 ^{***}	-0.942 ^{***}	-0.947 ^{***}	-0.988 ^{***}	-0.991 ^{***}	0.992 ^{***}	1.000 ^{***}	0.994 ^{***}	1.000		
T70/2	0.222	0.459	0.844 ^{***}	-0.994 ^{***}	-0.982 ^{***}	-0.993 ^{***}	-0.973 ^{***}	-0.970 ^{***}	0.990 ^{***}	0.964 ^{***}	0.960 ^{***}	0.967 ^{***}	1.000	
PA2	0.204	0.431	0.791 ^{***}	-0.970 ^{***}	-0.934 ^{***}	-0.938 ^{***}	-0.981 ^{***}	-0.983 ^{***}	0.985 ^{***}	0.996 ^{***}	0.984 ^{***}	0.996 ^{***}	0.958 ^{***}	1.000

***: p<0.001.

적으로 증가하는 경향을 보였으며($p < 0.05$), TBARS는 저장기간이 길어질수록 증가하여 저장 3일까지는 유의적인 차이를 보이지 않았으나 저장 7일에는 유의적으로 높은 TBARS값을 나타내었다($p < 0.05$).

Table 4는 등심육의 저장 중 pH, TBARS 값과 센서 값의 상관성을 비교 분석한 것이다. pH와 TBARS는 모두 어떤 항목과도 상관성을 보이지 않았다. 이는 쇠고기를 냉장 20일간 저장하였을 때 전자 코에 의한 데이터와 TBARS와 상관성이 있었다는 Grigioni 등(2000)의 결과와 다르나 본 연구에서는 저장기간이 7일밖에 되지 않아 지방 산화가 미미하게 진행되었기 때문으로 생각된다. 그러나 전자 코의 SY/LG 센서는 SY/G, SY/AA, SY/Gh, SY/gCT1, SY/gCT 센서와는 역의 상관성을 보였으며($p < 0.001$), T30/1, P10/1, P10/2, P40/1, T70/2, PA2 센서와는 정의 상관성을 보였다($p < 0.001$). 그리고 전자 코의 모든 센서가 각각 정 또는 역의 높은 상관성을 가지고 있었다($p < 0.001$).

요 약

본 연구는 전자 코 시스템을 이용하여 센서의 감응도, 주 성분 분석, 판별분석을 통해 한우육의 향기 패턴을 구명하고, 이를 pH 및 TBARS 값과 비교함으로써 쇠고기의 신속한 향기 평가방법의 가능성을 모색하기 위해 실시하였다. 시료는 도축 후 24시간이 경과한 쇠고기의 등심을 $5 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 7일간 저장하면서 실험에 사용하였다. 저장기간이 증가함에 따라 SY/G, SY/AA, SY/Gh, SY/gCT1, SY/gCT 센서의 감응도(dR/R0) 값은 감소하였으나, SY/LG, T30/1, P10/1, P10/2, P40/1, T70/2, PA2 센서의 dR/R0 값은 증가하였다. 저장 1일과 3일째에서는 dR/R0 값이 SY/AA#, T70/2 센서에서만 유의적인 차이를 보였으나($p < 0.05$), 저장 7일째에서 저장 1일과 비교하였을 때 12개의 센서가 모두 유의적인 차이를 보였다($p < 0.05$). 감응도의 결과를 주 성분 분석으로 mapping 하였을 때 저장 1일에 오른쪽 중간, 3일에 오른쪽 하단, 7일에 왼쪽에 길게 퍼져 군락이 형성되었다. 다시 판별분석으로 mapping을 하면 동일 저장기간내 군락이 집중되고, 저장기간별 군락군이 분산되어 뚜렷하게 구별되었다. 저장기간동안 육의 pH와 TBARS는 모두 어떤 항목과도 상관성을 보이지 않았으나, 모든 센서의 값이 각각 정 또는 역의 높은 상관성을 가지고 있었다($p < 0.001$).

감사의 글

본 연구는 2001년도 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구과제(KRF-01-005-G20006)로 수행된 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Anonymous (2001) Semi-conduct Sensors. Alpha MOS Co. France.
2. Arnold, J. W. and Senter, S. D. (1998) Use of digital aroma technology and SPME GC-MS to compare volatile compounds produced by bacteria isolated from processed poultry. *J. Sci. Food & Agric.* **78**, 343-348.
3. Blixt, Y. and Borch, E. (1999) Using an electric nose for determining the spoilage of vacuum-packaged beef. *International J. Food Microbiol.* **46**, 123-134.
4. David, C. L., Don, A. B., and Graham, A. B. (1998) Electronic noses. In: Prospects for applications in Australian industry. Jain, L. C. and Jain, R. K.(eds), Proceeding of the Second International Conference on Knowledge- Based Intelligent Electronic Systems, 21-23 April 1998. pp. 126.
5. Grigioni, G. M., Margaria, C. A., and Pensel, N. A. (2000) Aroma of fresh and processed meat assessed by an electronic nose. Proceed. 46th Int. Cong. Meat Sci. Technol., Buenos Aires, Argentina, Vol. 2, pp. 591.
6. Hall, M. (1997) Assistance of electric noses at meat inspection. *Svensk-Veterinartidning* **49(8/9)**, 375-378.
7. Harper, W. J. (2000) Newer methods in sensory analysis. Proceed. 46th Int. Cong. Meat Sci. Technol., Buenos Aires, Argentina, Vol. 2, pp. 582-589.
8. MacLeod, G. (1994) The flavor of beef. In: Flavor of meat and meat products. Shahidi, F. (ed), Blackie Academic & Professional, London, pp. 4-37.
9. Masila, M., Breimer, M., and Sadik, O. A. (1999) Strategies for improving the analysis organic compounds using GC-Based electronic nose. In: Electronic nose and sensor array based systems. Hurst, W. J. (ed), Proceedings of 5th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose, pp. 27.
10. Neuman, D. J., Luzuriage, D. A., and Balaban, M. O. (1999) Odor and microbiological evaluation of raw tuna. In: Electronic noses and sensor array based systems - Design and application. Technomic Publishing Company, Lancaster, Basal, pp. 170-176.
11. SAS (1995) SAS/STAT Software for PC. Release 6.11, SAS Institute Inc., NC, USA.
12. Sinnhuber, R. O. and Yu, T. C. (1977) The 2-thiobarbituric acid reaction, and objective measure of the

- oxidative deterioration occurring in fats and oils. *J. Jap. Soc. Fish. Sci.* **26**, 259-267.
13. Vincent, D. (1999) Electronic nose: principal and application. *Nature* **402**, 351-352.
14. 인성(주) (2001) 전자 코/전자 혀 system의 원리와 응용. Workshop 자료. 서울.
-
- (2004. 7. 9. 접수 ; 2004. 9. 3. 채택)