

다변량 해석을 이용한 레토르트 파우치 계육 모형식품의 휘발성분 분석

최준봉 · 김정환* · 문태화**

제일제당 식품연구소, *서울보건전문대학 전통조리과, **서울대학교 식품공학과

Analysis of Volatile Components of a Chicken Model Food System in Retortable Pouches Using Multivariate Method

Jun-Bong Choi, Jung-Hoan Kim* and Tae Wha Moon**

Foods R&D Center, Cheiljedang

*Department of Traditional Cuisine, Seoul Health Junior College

**Department of Food Science and Technology, Seoul National University

Abstract

The changes in volatiles of the model system were analyzed by GC and GC-MS before and after retorting. The GC data were analyzed statistically by applying the analysis of variance, and 42 peaks were selected at 5% significance level. Multivariate statistical analysis was performed with these 42 peaks as independent variables. Through the stepwise discriminant analysis, 8 peaks, which corresponded to the compounds such as 2-heptanone, cis-3-hexenal, 2-pentyl-furan, 1-methyl-trans-1,2-cyclohexanediol, 2-hexanone, 3-octanone, trans, trans-nona-2,4-dienal and 1-octen-3-ol, were obtained in sequence to distinguish the samples with and without retorting. The principal component analysis of a set of 8 independent variables resulted in 3 principal components which accounted for 96.1% of the variance, while the first principal component (PC 1) explained 76.5% of the total variance. In addition, through the factor analysis of the principal components, the peaks 11, 20 and 21 could be grouped together in accordance with the direction and the size while the peaks 9, 33 and 39 constituted the second group in the direction.

Key words: retort sterilization, volatile component, retort flavor, stepwise discriminant analysis, principal component analysis

서 론

식품의 향에 대한 연구는 상당히 복잡하고 어려우며 그 해석이 난해한 경우가 많다. 최근까지만 해도 식품의 휘발성 향기성분의 GC분석 데이터를 해석하고자 할 때 여러 성분들 중에서 단지 한 가지 성분을 이용하거나 2~3가지 성분들의 상대적인 비율을 이용하여 왔다. 그러나, 식품의 향기특성은 한 가지나 두, 세 가지의 화학성분에 의해 좌우되지 않고 오히려 수십, 수백 가지의 화학성분들이 관여된 이상 기기분석에 의한 복잡한 데이터로부터 유용한 결과를 도출하는데 다변량 통계분석^(1,2)이 필수적이다. 다변량 통계분석은 여러 변수 중 어느 변수가 식품의 품질에 중요한지를 결정하는데 도움을 주며, 측정 변수의 측정치

로부터 몇 개의 내재 변수를 도출할 수 있고 단순한 좌표상에 시료나 변수를 도식화할 수 있으므로 시료나 변수간의 유의성이나 차이점에 관한 정보를 제공하는 등의 많은 장점을 지니고 있다. Aishima 등⁽³⁾은 간장 8종을 구별짓기 위해 간장의 향기성분을 GC로 분석한 데이터를 단계적 판별분석법(stepwise discriminant analysis: SDA)으로 처리하여 8개의 GC peak를 선택하였으며, GC 데이터를 주성분 분석법(principal component analysis: PCA)으로 처리하여 8종의 간장을 분류할 수 있었다고 보고한 바 있다. 그 외에도 Aishima와 Nakai⁽⁴⁾는 치즈의 종류를 분류하기 위해 치즈의 향기성분을 GC로 분석하여 SDA방법으로 설명하였으며, Headley와 Hardy⁽⁵⁾는 위스키를 분류하기 위해 GC 데이터에 PCA방법을 적용하였고, Buckholz 등⁽⁶⁾은 땅콩의 볶음시간이 관능적 품질에 미치는 영향을 알아 보기 위하여 GC 데이터와 관능검사 결과를 다중회귀분석법(multiple regression analysis: MRA)

Corresponding author: Jun-Bong Choi, Foods R&D Center, Cheiljedang Co., 636 Guro-dong, Guro-ku, Seoul 152-050, Korea

으로 해석하였다.

본 연구에서는 전보¹⁾에서와 같은 방법으로 닭고기 가슴살만으로 만든 모형식품을 구성하고 가열 살균에 따른 휘발성 향기성분을 GC 및 GC-MS로 분리, 동정하여 얻은 GC 데이터를 다변량 통계분석법으로 해석함으로써 살균시 문제가 되는 레토르트취에 끼치는 영향이 큰 물질이 무엇인지를 예측할 수 있는 도구로서 GC 데이터의 활용 가능성을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

모형식품의 제조 및 살균

전보¹⁾에서와 같이 닭가슴살, 소금과 육수로 구성된 모형식품을 제조하여 일부는 즉시 -18°C 냉동고에서 분석 전까지 비살균 시료로 보관하였고, 살균시료는 열수식 레토르트 살균기로 살균치(F₀-value) 15가 되게 살균한 후 냉동고에 보관하면서 분석시료로 사용하였다.

모형식품의 휘발성분 분석

전보¹⁾에서와 같은 방법과 조건으로 냉동 보관 중인 시료를 전처리한 여액에서 NPT (nitrogen purge and trap) 방법으로 향을 포집한 후 TDU (thermal desorption unit) 장치로 포집된 휘발성분을 GC로 흘러 보내 휘발성분을 분석하였고, GC-MS로 휘발성분을 동정하였다. 분석은 살균, 비살균 시료 각각 30개씩을 시료당 2회 반복하여 시행하였다.

GC 데이터의 통계분석

비살균 및 살균 시료의 GC 데이터로부터 유효한 peak들을 선택한 후 각 peak의 면적을 기초자료로 살균 유무에 따른 차이를 가장 잘 설명할 수 있는 peak가 무엇인지를 단계적 판별분석법(stepwise discriminant analysis: SDA)으로 분석하였다. 또한, SDA로 선택된 GC peak들에 대하여 SAS (Statistical Analysis System) 분석법을 활용하여 peak 상호간의 관계 등을 분석하였다.

결과 및 고찰

전보¹⁾의 살균에 따른 GC 및 GC-MS 데이터로부터 두 집단을 구분할 수 있는 화합물을 선별하기 위해 GC profile의 각 peak를 독립변수로 하는 다변량 통계분석을 하였다.

먼저, 살균 전후 시료 각 30개씩에 대한 GC분석 반복 데이터로부터 두집단에서 각각 반복적으로 나타나

Table 1. Probability test of each peaks by ANOVA procedure

Peak No.	Retention time (min)	F-value	Probability
1	2.73	138.53	0.0001
2	2.87	0.51	0.4794
3	4.81	4.73	0.0379
4	5.00	0.07	0.7973
5	5.22	21.89	0.0001
6	6.22	2.84	0.1029
7	6.64	345.26	0.0001
8	6.82	302.77	0.0001
9	7.94	1244.02	0.0001
10	8.31	52.27	0.0001
11	8.75	2993.49	0.0001
12	9.00	14.87	0.0006
13	9.12	6.37	0.0176
14	9.26	1685.94	0.0001
15	10.22	389.26	0.0001
16	10.34	2.37	0.1349
17	10.55	1.08	0.3078
18	10.74	26.27	0.0001
19	10.82	532.44	0.0001
20	10.91	2319.75	0.0001
21	11.03	3193.95	0.0001
22	11.25	1.92	0.1763
23	11.38	549.09	0.0001
24	11.85	0.45	0.5089
25	11.94	140.66	0.0001
26	12.00	15.30	0.0005
27	12.21	97.82	0.0001
28	12.47	168.33	0.0001
29	12.63	271.80	0.0001
30	12.71	3.96	0.0561
31	13.10	1.94	0.1739
32	13.22	164.23	0.0001
33	13.28	235.12	0.0001
34	13.45	163.73	0.0001
35	14.62	195.40	0.0001
36	15.30	13.12	0.0011
37	15.44	145.02	0.0001
38	15.54	17.47	0.0002
39	15.72	275.64	0.0001
40	16.65	266.23	0.0001
41	17.02	119.64	0.0001
42	17.18	337.50	0.0001
43	17.27	60.97	0.0001
44	17.36	97.75	0.0001
45	17.45	339.86	0.0001
46	17.70	176.24	0.0001
47	17.87	247.93	0.0001
48	18.31	1231.73	0.0001
49	18.56	301.82	0.0001
50	18.81	112.70	0.0001
51	19.18	0.84	0.3668
52	19.34	1.45	0.2381
53	20.89	42.84	0.0001

는 peak를 선택하고, 머무는 시간별로 정리하여 53개 peak를 선택하였다. 이렇게 선택된 53개 peak가 살균 유무를 잘 구별할 수 있는 판별분석의 기초자료로 가치가 있는지를 판단하기 위해 각 peak의 살균 전후의 유의차 검정을 분산분석(analysis of variance)과정으로 진행하였는데, 그 결과는 Table 1과 같았다. 표에서 볼 수 있듯이 유의차 검정 결과 42개 peak만이 5% 유의수준에서 차이가 있는 것으로 나타났으며, 나머지 11개 peak는 살균 전후에 별 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 살균 전후 두 집단을 구별하는 데 유용한 peak가 무엇인지를 알아보기 위한 다변량 통계분석의 기초자료로 42개 peak를 독립변수로 채택하였다.

단계적 판별분석

42개 peak를 독립변수로 하여 어떤 peak들이 살균 전후 두 집단의 특성을 가장 잘 구분지을 수 있는지를 조사하기 위하여 단계적 판별분석법으로 통계처리하였다.

컴퓨터의 통계 프로그램(SAS) 중 단계적 판별분석법에서는 42개 독립변수에 대한 변수분석 과정을 거쳐 42개 변수 중 가장 F-치가 높은 1개의 변수가 선택되고, 선택된 변수가 고려된 상태에서 선택된 변수와 상관관계가 가장 작으면서 F-치가 가장 높은 제2의 변수가 채택되며, 그 다음 단계에서는 앞서 선택된 2개 변수를 고려한 상태에서 두 집단의 특성을 잘 구분하는 제3의 변수를 채택하면 다음 단계로 넘어가는 방식으로 진행된다. 이런 과정은 앞서 채택된 모든 변수를 고려했을 때 그 다음 변수가 통계적으로 의미가 없을 때까지 반복되게 된다. 본 실험의 통계분석에서는 유의수준이 15%이상 될 때까지 단계적 판별분석을 행하였으며, 그 중 유의수준 5%이하 되는 선택된 변수들 중에서 변수의 숫자를 고려하여 다음 Table 2와 같이 단

Table 2. Selection of peaks by stepwise discriminant analysis

Step No.	Peak No.	Compound	F-value to enter	Probability
1	11	2-Heptanone	3428.06	0.0001
2	9	cis-3-Hexenal	28.66	0.0001
3	21	2-Pentyl-furan	18.31	0.0001
4	32	1-Methyl-trans-1,2-cyclohexanediol	7.75	0.0073
5	3	2-Hexanone	5.04	0.0289
6	20	3-Octanone	4.40	0.0408
7	39	trans,trans-Nona-2,4-dienal	8.50	0.0052
8	18	1-Octen-3-ol	6.58	0.0133

계적으로 판별력있는 중요한 변수들을 채택하였다.

표에서 보듯이 가장 판별력이 높은 화합물로는 2-heptanone이 선택되었는데 전보¹⁷⁾의 결과에 의하면 살균에 따라 그 양이 8.5배 증가하는 것으로 나타났고 2-pentyl-furan, 2-hexanone 및 3-octanone이 판별력이 높으면서 증가하는 화합물로, cis-3-hexenal, 1-methyl-trans-1,2-cyclohexanediol, trans,trans-nona-2,4-dienal 및 1-octen-3-ol이 판별력이 높으면서 감소하는 화합물로 나타났다.

한편, 선택된 8개 화합물의 향기특성을 문헌¹⁸⁾에서 조사한 결과는 다음 Table 3과 같았다. 2-heptanone 등 레토르트 살균에 의해 증가한 화합물들은 "sickly, pungent" 등으로 표현되는 좋지 못한 냄새특성을 갖는 것으로 나타났으며, Persson 등¹⁸⁾에 의해 레토르트 식품에서 발견된 바 있는 화합물들이었다. 감소한 화합물들은 cis-3-hexenal 등 "green"으로 표현되는 풀냄새와 같은 풋내를 갖는 향기특성을 지니는 것이었다. 따라서, 모형식품은 레토르트 살균에 의하여 원료 닭고기에서 유래되는 비린내 등은 감소하는 반면, 주로 ketone화합물에서 유래되는 것으로 보이는 자극적이고 불쾌한 냄새가 증가하여 제품의 기호성이 떨어지는 것으로 추정된다.

이상의 단계적 판별분석 결과로 볼 때 레토르트취

Table 3. Aroma properties of selected volatile compounds by stepwise discriminant analysis

Compound	Aroma ^a properties ¹⁾
2-Heptanone	green, pungent, sickly, cinnamon-like, chemical odor
cis-3-Hexenal	deep green, leafy odor
2-Pentyl-furan	green, pungent, sweet, undesirable odor
1-Methyl-trans-1,2-cyclohexanediol	
2-Hexanone	sweet-fruity, ethereal, pungent, chemical, sharp odor
3-Octanone	pungent, herbaceous-fruity, spicy-buttery, warm odor
trans,trans-Nona-2,4-dienal	green-vegetable, oily-green, cucumber-like
1-Octen-3-ol	sickly, sweet-earthy, buttery and fermented-like odor

¹⁾Aroma properties described in references 8 and 9

Table 4. Correlation matrix of 8 peaks selected by stepwise discriminant analysis

	X1 ¹⁾	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
X1	1.000							
X2	-0.249	1.000						
X3	0.302	-0.966	1.000					
X4	0.081	0.661	-0.543	1.000				
X5	0.323	-0.966	0.989	-0.527	1.000			
X6	0.324	-0.967	0.989	-0.570	0.981	1.000		
X7	-0.156	0.927	-0.861	0.652	-0.851	-0.852	1.000	
X8	-0.190	0.937	-0.896	0.635	-0.872	-0.890	0.932	1.000

¹⁾X1=peak 3, X2=peak 9, X3=peak 11, X4=peak 18, X5=peak 20, X6=peak 21, X7=peak 32, X8=peak 39

에 관여하는 화합물은 2-heptanone을 비롯한 ketone화합물이 분명한 것으로 판단된다. 이는 Reineccius¹⁰⁾가 쇠고기의 레토르트취 원인 물질이 aldehyde류와 황화합물이라고 한 것과는 다른 결과인데, 닭고기 가슴살을 가열하였을 때는 다리살을 가열한 것보다 훨씬 적은 양의 H₂S를 생성한다는 보고¹¹⁾와 본 실험에서는 모형식품의 향을 NPT방법으로 포집한 후 GC분석한 결과 황화합물이 전혀 생성되지 않으며 aldehyde류도 양이 감소하는 것으로 보아 쇠고기와 닭고기의 원료 차이 및 향의 포집방법 등 실험 조건 차이 등에 기인한 것으로 생각된다.

주성분 분석

단계적 판별분석에서 선택된 8개 peak를 독립변수로 전체적인 현상을 보다 알기 쉽게 차원을 낮추어 해석하기 위하여 8개 변수를 이용한 주성분 분석을 행하였다.

주성분 분석을 위하여 먼저 각 독립변수들 간의 상관관계를 산출한 결과는 Table 4와 같았다. 휘발성분 X2는 휘발성분 X7 및 X8과는 양의 상관, 휘발성분 X3, X5 및 X6과는 음의 상관관계가 깊은 것으로 나타났으며, 휘발성분 X3은 휘발성분 X5 및 X6과는 양의 상관관계가 높고 휘발성분 X7 및 X8과는 음의 상관관계가 높은 것으로 나타났다. 또한, 휘발성분 X5 및 X6은 모두 휘발성분 X7 및 X8과는 음의 상관관계를 보였으며, 휘발성분 X7은 X8과 양의 상관관계가 높은 것으로 나타났다. 그러나, 휘발성분 X1과 X4는 어떠한 휘발성분과도 상관관계가 낮은 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터 모형식품을 살균함에 따라 휘발성분 X2, X7 및 X8은 같은 경향을 가지며, 휘발성분 X3, X5 및 X6도 같은 경향을 가지면서 변화한다는 것을 알 수 있고, 휘발성분 X2, X7 및 X8 그룹과 휘발성분 X3, X5 및 X6 그룹 간에는 반대 경향으로 변화한다는 것을 알 수 있다.

주성분 분석에 있어서, 주성분(PC)은 8개 독립변수의 선형결합으로 이루어진 새로운 변수들로서 모두

Table 5. Results of principal component analysis for 8 peaks selected by SDA

	Eigenvalue	Proportion	Cumulative
PC 1	6.11884	0.764855	0.764855
PC 2	1.10943	0.138679	0.903534
PC 3	0.45782	0.057227	0.960761

8개가 가능했으나, 각 주성분의 고유값(eigenvalue)을 기준으로 하는 Cattell의 Scree Plot방법에 따라서 기여도가 높은 3개를 주성분으로 선택하였다. 이렇게 선택된 주성분들은 서로 상관관계가 없는 것이 특징이다. 이에 따라 3개의 주성분으로 주성분 분석을 한 결과는 Table 5와 같았다.

표에서 알 수 있듯이 PC 1만으로도 살균 유무에 따른 구분은 76.5%나 할 수 있으며 PC 2로는 13.9%를 PC 3로는 5.7%를 구별할 수 있는 것으로 나타나 3개 주성분을 모두 사용한다면 96.1%나 되는 높은 판별이 가능하였다. 이를 바탕으로 GC로 분석한 60개 시료에 대하여 그 분포를 주성분 값에 따른 직교좌표로 도시하면 Fig. 1 및 Fig. 2와 같았다.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 PC 1과 PC 2로 구성된 평면직교좌표상에서 살균한 집단인 s집단(sterilized)과 살균하지 않은 집단인 u집단(not sterilized)은 아주 잘 구분되는 것을 알 수 있으며, 마찬가지로 Fig. 2에서도 PC 1과 PC 3로 구성된 평면직교좌표상에 두 집단이 잘 구분되어 표시되는 것을 알 수 있었다.

그러므로 모형식품의 레토르트 살균에 따른 향기성분 변화는 단계적 판별분석에 의해 선택된 8개 peak의 선형결합으로 표시되는 3개 주성분으로 충분히 설명되는 것으로 판단된다.

요인분석(Factor Analysis)

단계적 판별분석으로부터 선택된 8개 peak 상호간의 방향성, 크기 등 관련성을 분석하기 위하여 주성분을 이용한 요인분석을 실시하였다.

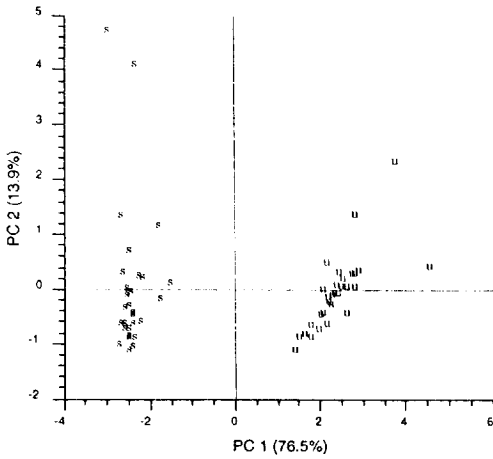


Fig. 1. Plot of PC1 vs. PC2 from principal component analysis s:sterilized, u:unsterilized

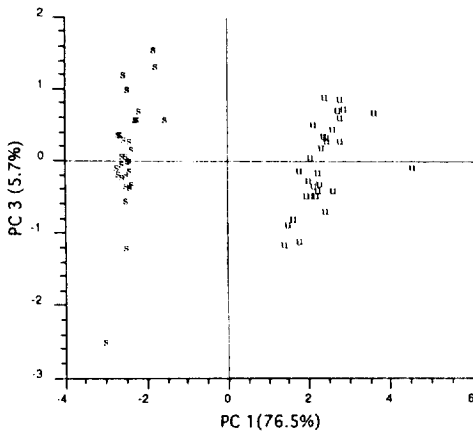


Fig. 2. Plot of PC1 vs. PC3 from principal component analysis s: sterilized, u: unsterilized

요인의 갯수는 주성분 갯수와 같은 방법으로 3개가 선택되었으며, 요인들 간에는 서로 상관관계가 없는 특징이 있다. 이 3개 요인들에 해당되는 8개 peak들의 값을 직교좌표상에 도시하면 각 peak간의 상호 관련성을 판단할 수 있으나, 이 값들만의 plot으로는 경향을 정확히 설명하기 어려우므로 그 방향성을 해석하기 쉽도록 직교좌표의 축을 직교상태를 유지하면서 회전시켜 peak 상호간의 방향성을 쉽게 이해하도록 나타낼 수 있다. 이에 따라 3개 요인을 기준으로 각각 상호간의 factor pattern을 도시하면, Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5와 같았다.

그림에서 알 수 있듯이 11번(c), 20번(e) 및 21번(f) peak는 그 방향성이 같고 그 변화 크기도 비슷한 것으

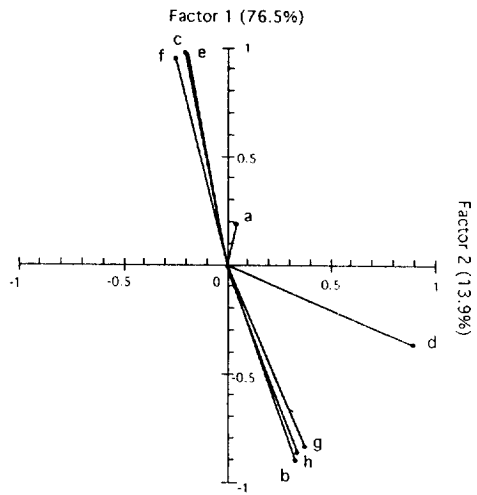


Fig. 3. Plot of factor pattern for Factor 1 and Factor 2 a=peak 3, b=peak 9, c=peak 11, d=peak 18, e=peak 20, f=peak 21, g=peak 32, h=peak 39

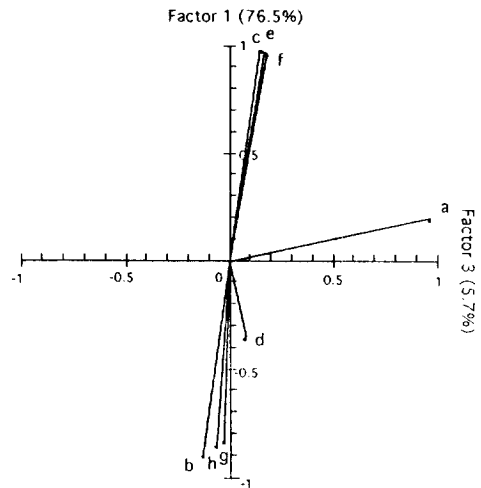


Fig. 4. Plot of factor pattern for Factor 1 and Factor 3 a=peak 3, b=peak 9, c=peak 11, d=peak 18, e=peak 20, f=peak 21, g=peak 32, h=peak 39

로 나타났으며, 9번(b), 32번(g) 및 39번(h) peak도 그 방향성 및 크기가 비슷한 것으로 나타났다. 그러나, c, e 및 f peak그룹과 b, g 및 h peak그룹은 그 방향이 정반대이며 크기도 매우 큰 것을 알 수 있었다. 즉, 모형식품을 살균함에 따라 11번, 20번 및 21번 peak가 증가하고 그 증가 정도도 세 peak가 비슷하나, 반대로 살균에 따라 9번, 32번 및 39번 peak는 감소하며 감소 정도가 비슷한 것을 알 수 있었다. 또한, 9번, 11번, 20번, 21번, 32번 및 39번 peak는 요인1의 영향을 많

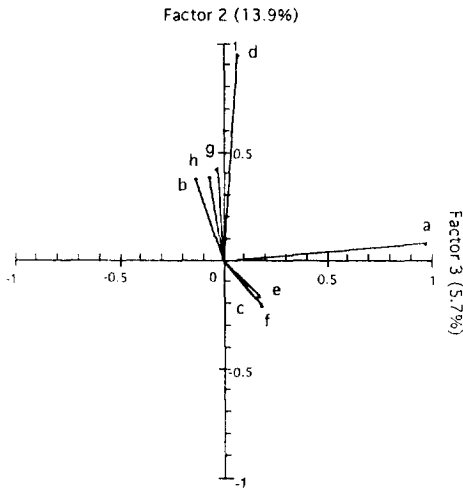


Fig. 5. Plot of factor pattern for Factor 2 and Factor 3
a=peak 3, b=peak 9, c=peak 11, d=peak 18, e=peak 20,
f=peak 21, g=peak 32, h=peak 39

이 받으며, 3번(a) peak는 요인3에 의해, 18번(d) peak는 요인2에 의해 각각 영향을 많이 받는 것으로 나타났다.

요 약

레토르트 살균처리시 일어나는 계육 모형식품의 휘발성분 변화를 GC 및 GC-MS로 분석한 후 그 데이터를 활용하여 통계분석을 행하였다. 먼저, 분산분석으로 통계적으로 유의한 42개 peak를 선택하였으며 이를 독립변수로 하여 다변량 통계분석을 실시하였다. 단계적 판별분석법으로 두 시료집단의 차이를 명확히 구분하는 GC peak로서 2-heptanone 등 8개 peak를 순차적으로 얻었다. 이어서 선택된 8개 peak를 독립변수로 주성분 분석을 한 결과, 3개 주성분으로 96.1%의 높은 판별이 가능함을 알 수 있었으며, 특히 PC1은 76.5%의 판별이 가능한 것으로 나타났다. 또한, 주성

분을 이용한 요인분석(Factor Analysis)을 행하여 8개 peak 상호간의 관계를 검토한 결과 11, 20, 21번 peak는 그 방향성 및 크기가 거의 같았고, 9, 32, 39번 peak도 그 방향성 및 크기가 거의 같았으며, 11, 20, 21번 peak 그룹과 9, 32, 39번 peak 그룹은 방향성이 서로 반대이며 크기도 매우 큰 것으로 밝혀졌다.

문 헌

1. 윤희남: 다변량 통계분석이란? 식품과학과산업, **26**, 11 (1993)
2. Resurreccion, A.V.A.: Applications of multivariate methods in food quality evaluation. *Food Technol.*, **42**, 128 (1988)
3. Aishima, T., Nagasawa, M. and Fukushima, D.: Differentiation of the aroma quality of soy sauce by statistical evaluation of gas chromatographic profiles. *J. Food Sci.*, **44**, 1723 (1979)
4. Aishima, T. and Nakai, S.: Pattern recognition of GC profiles for classification of cheese variety. *J. Food Sci.*, **52**, 939 (1987)
5. Headley, L.M. and Hardy, J.K.: Classification of whiskies by principal component analysis. *J. Food Sci.*, **54**, 1351 (1989)
6. Buckholz Jr., L.L., Daun, H., Stier, E. and Trout, R.: Influence of roasting time on sensory attributes of fresh roasted peanuts. *J. Food Sci.*, **45**, 547 (1980)
7. 최준봉, 정하열, 공윤영, 문태화: 레토르트 파우치 계육 모형식품의 휘발성분 분석. 한국식품과학회지, **28**, 772 (1996)
8. Persson, T. and von Sydow, E.: Aroma of canned beef: Gas chromatographic and mass spectrometric analysis of the volatiles. *J. Food Sci.*, **38**, 377 (1973)
9. Steffen, A.: *Perfume and Flavor Chemicals*. Vol. I, II Montclair, N.J., USA (1969)
10. Reineccius, G.A.: Symposium on meat flavor: Off-flavors in meat and fish-A Review. *J. Food Sci.*, **44**, 12 (1979)
11. Pippen, E.L. and Mecchi, E.P.: Hydrogen sulfide, a direct and potentially indirect contributor to cooked chicken aroma. *J. Food Sci.*, **34**, 443 (1969)

(1996년 9월 18일 접수)