

전자코에 의한 장마, 단마, 대화마의 향기패턴 분석

이부용 · 양영민
한국식품개발연구원

Analysis of Aroma patterns of Nagaimo, Ichimo and Tsukuneimo by the Electronic Nose

Boo-Yong Lee and Young-Min Yang
Korea Food Research Institute

This study was performed to analyse aroma patterns of Nagaimo, Ichimo and Tsukuneimo by the electronic nose with 32 conducting polymer sensors. Response by the electronic nose was analysed by the principal component analysis(PCA). Sensory evaluation also for organoleptic taste and odor of Nagaimo, Ichimo and Tsukuneimo was performed. Nagaimo was very crunchy and sweet. Tsukuneimo was roasted nutty, hard, viscid taste and sticky. Ichimo had intensive unique yam flavor and moderate hardness between Nagaimo and Ichimo. Intensity of Ichimo for unique yam flavor by the electronic nose was the strongest. The quality factor(QF) of PCA for normalized pattern by thirty two sensors showed less than 2, and so aroma pattern of three yam cultivars had no difference. But when the PCA was performed for normalized pattern by eight selected sensitive sensors, the QF for Nagaimo and Tsukuneimo is 2.057. Thus aroma pattern between Nagaimo and Tsukuneimo could be distinguished.

Key words : Nagaimo, Ichimo, Tsukuneimo, electronic nose, aroma analysis

서론

최근 국민의 소득 수준이 향상됨에 따라 식생활에 있어서 기호 식품이나 건강보조식품의 소비가 증가하고, 각종 생약류나 전통식품의 중요성에 대한 관심이 높아져 가고 있다. 마는 마(*Dioscorea*)과에 속하는 다년생 덩굴 초본으로 국내에서는 건강보조식품의 주재료로서 생식하거나 한약재로 주로 이용되어 왔다. 장(長)마(Nagaimo), 단(短)마(Ichimo), 대화(大和)마(Tsukuneimo)가 주로 식용되는데⁽¹⁾ 장마와 단마는 우리 나라에 전역에 걸쳐 오래 전부터 재배되어 왔고, 대화마는 최근 일본에서 도입되어 식용으로 재배, 보급되고 있는 품종이다. 지금까지 마의 연구를 살펴보면, 마 종류별 당질 분석⁽¹⁾, 이화학적 특성에 관한 연구⁽²⁾, 마의 성분과 물리적 성질에 관한 연구⁽³⁾, 마 품종별 리올리지 특성에 관한 연구⁽⁴⁾, 참마의 풍미 성분에 관한 연구⁽⁵⁾등이 있다. 생마는 생마의 품질을 결정하는 주요한 품질특성으로 인식되는 고유의 독특한 향기를 지니고 있으며, 그 향기는 품종에 따라 상당히 다

르다. 한편, 이상과 같이 마에 대한 여러 가지 연구보고가 있지만, 일본에서 최근에 국내에 도입되어 재배되기 시작한 대화마와 국내에서 오랫동안 재배되고 있는 장마, 단마 사이의 품종별 향기 패턴을 비교 분석한 연구는 거의 전무하다.

최근 관심을 끌고 있는 전자코는 화학 센서가 내장된 것으로 휘발성 물질과 반응하여 특징적 향기 패턴(fingerprint)을 보여준다. 전자코는 신속하고 편리한 비파괴적 분석 방법으로 판별분석(discriminant analysis), 주성분 분석(principal component analysis), 신경회로망 분석(neural network analysis)등의 패턴 인식 소프트웨어를 사용하여 시료간의 분별이 가능하다. 전자코의 연구 현황을 보면 전자코는 농산물의 원산지를 매우 효율적으로 분별하였고⁽⁶⁾, 종류가 다른 커피향, 정유성분, 휘발성 화합물을 분별 할 수 있었고⁽⁷⁾, 산중독증(ketosis)에 감염된 소를 분별하는 데 사용되기도 하였다⁽⁸⁾. 또 포도주의 코르크 병마개에서 나는 불쾌한 냄새를 전자코에 의해 감지하여 냄새의 종류에 따라 허용 가능 범위를 제시한 연구⁽⁹⁾, metal oxide센서를 사용하여 우유의 신선도를 예측한 연구⁽¹⁰⁾ 등이 있다.

따라서 본 연구는 품종별 향의 패턴을 인식하여 분별(discrimination)이 가능한 전자코를 이용하여 최근 국내에 도입된 대화마와 국내에서 오랫동안 재배되어온 장마 및 단마의 향기패턴을 분석하여 향기의 차이를 알아보고, 그 차이를 관능평가 결과와도 비교, 분석하여 가공에 필요한 마의 기초

Corresponding author : Boo-Yong Lee, Korea Food Research Institute, San 46-1 Backhyun-dong, Bundang-gu, Seongnam-si, Kyonggi-do 463-420, Korea
Tel : 82-31-780-9074
Fax : 82-31-780-9234
E-mail : lbyong@kfri.re.kr

적인 식품학적 자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 마는 1998년 12월에 수확한 생마로 진주 지방에서 재배한 장마, 단마와 경기도 연천에서 재배한 대화마 이었다.

관능 평가

장마, 단마, 대화마의 맛과 향에 대한 profile test를 실시하여 아삭아삭함(crunchiness), 끈적거림(stickiness), 단단함(hardness), 고소한 맛(roasted nutty), 단맛(sweetness), 끈적거리며 느끼한 맛(viscid taste), 마 고유의 냄새(unique yam flavor)의 7가지 관능적 특성을 선정하였다. 제시된 관능적 특성에 대하여 훈련된 20명의 관능 검사요원을 대상으로 강하다(++++), 보통이다(+++), 약하다(+),의 5단계 강도로 평가하도록 하였다.

향기패턴 분석

장마, 단마, 대화마의 향기패턴 분석에 사용한 conducting polymer 센서가 내장된 전자코(AromaScan A32, Aromascan Co. UK)의 기계적 구성요소는 Fig. 1과 같다. 유입되는 외부 공기의 습도에 의해 센서가 영향받는 것을 최소화하기 위해 실리카겔을 넣은 유리관을 통과하여 외부공기가 유입되도록 하였다. 전자코의 향기 측정 순서는 외부 공기(reference)의 측정, 시료의 향기 측정, 신선한 공기에 의해 센서에 묻어 있는 이물질들을 제거하는 세척, 다시 외부 공기(reference) 측정으로 이루어진다. 본 실험은 외부 공기를 60초, 시료의 향기 120초, 신선한 공기 180초, 다시 외부 공기 120초를 3-way valve를 통해 흘려 보내는 방법을 사용하여 시료 하나를 분석하는데 8분이 소요되었다. 데이터 수집 간격은 1초로 하였으며 공기가 이동 중 새어나가는지 확인하기 위해 flowmeter를 사용하였다. 센서의 동작 온도는 30°C를 넘지 않도록 하였으며 상대 습도는 50%로 하였다. 향기 분석을 위한 시료의 조제는 생마 15 g을 2 mm이하로 절단하여 튜브가 연결된 유리병에 넣고 35°C의 향온 항습조(Aroma Scan sample Station A8S, Co. UK)에서 40분 동안 평형에 도달한 후 측정하였고 각 시료에 대해 5번씩 반복 측정하였다. 향의 분석은

dynamic head space 방법으로 하였으며, 각 센서의 감응도는 RS232C를 통하여 전자코내의 소프트웨어로 보내져 다변량 통계분석의 하나인 주성분 분석을 실시하였다⁽¹⁾.

결과 및 고찰

관능 평가

장마, 단마, 대화마의 맛과 향에 대한 관능적 특성을 평가한 결과는 Table 1과 같다. 장마는 아삭아삭함과 단맛의 강도가 가장 높아 배와 유사한 조직감을 나타내었고, 대화마는 단단함과 고소함이 단마보다 강하여 고구마의 조직감과 유사하였다. 단마는 장마보다 아삭아삭함의 강도는 약하고, 단단함의 강도도 대화마보다 약하여 배와 고구마의 중간 정도 되는 무와 같은 조직감을 나타내었다. 생마 고유의 향은 단마가 가장 강했고 대화마에서 가장 약한 것으로 나타났다. 조직감이나 다른 맛의 특성차이가 관능평가에서 뚜렷하게 구별되었으며, 마고유의 향도 품종간에 상당한 차이가 있는 것으로 나타났다. 한편, 이와 같이 장마, 단마, 대화마의 관능적 특성이 각각 다르다는 점을 고려할 때, 생마를 이용한 제품 가공시 최종 제품의 특성에 적합한 품종의 마를 선정하여 식품 소재화하는 것이 바람직 할 것으로 사료된다.

향기패턴 분석

대화마, 장마, 단마에 대한 센서의 감응도(dR/R%) 변화를 보면 Fig. 2와 같다. 전자코의 감응도는 32개 conducting polymer 센서의 저항 변화를 나타낸다. 즉 감응도(intensity)는 센서가 시료의 향에 노출되기 이전의 센서 저항값에 대하여 시료 공기(head space)에 노출되었을 때의 상대적인 저항값의 변화율이다. Fig. 2에서 각 품종마다 센서 감응도를 보면 단마 1.100~1.616%, 장마 0.906~1.386%, 대화마 0.960~1.338%로 나타나 단마에서 가장 높고, 대화마에서 가장 낮은 감응도를 나타내었다. 이것은 단마가 마 고유의 냄새가 가장 강하고 대화마가 가장 약하다는 관능 평가의 결과와도 일치하여 사람이 감지하는 만큼 전자코도 예민하게 반응하고 있음을 알 수 있다. 한편 분석에 사용된 32개 센서들은 여러 가지 향기물질들에 따라 감응도가 모두 다르다⁽²⁾. Fig. 2에서 보면 3, 4, 7, 8, 19, 20, 30, 31번의 센서가 다른 센서에 비해 높은 저항값을 나타내어 마 고유의 향기에 민감하게 반응하는 것을 알 수 있었다. 따라서 마의 향기 성분

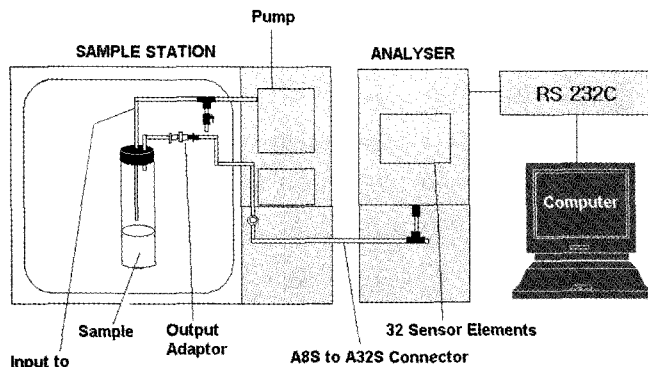


Fig. 1. Schematic diagram of electronic nose system

Table 1. Evaluation of organoleptic characteristics of Nagaimo, Ichoimo and Tsukuneimo

Organoleptic characteristics	Cultivars		
	Nagaimo	Ichoimo	Tsukuneimo
Crunchiness	++++ ¹⁾	+++	+
Stickiness	+	++	++++
Hardness	+	+++	++++
Roasted nutty	+	+++	+
Sweetness	++++	++++	+
Viscid taste	+	++	++++
Unique yam flavor	++	++++	+

¹⁾Weak: +, Moderate: ++, Strong: ++++

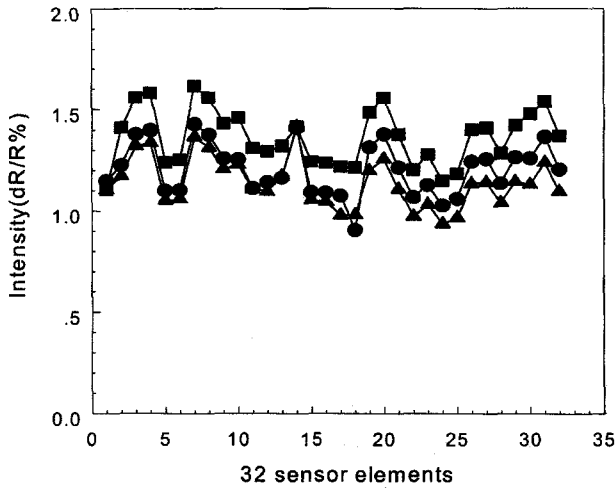


Fig. 2. Intensity of Nagaimo, Ichoimo and Tsukuneimo by thirty two sensor elements
 ●: Nagaimo, ■: Ichoimo, ▲: Tsukuneimo

Table 2. Quality factor for normalized patterns of Nagaimo, Ichoimo and Tsukuneimo by thirty two conducting polymer sensor elements

Cultivars	Quality factor
Tsukuneimo : Ichoimo	0.612
Tsukuneimo : Nagaimo	1.995
Ichoimo : Nagaimo	1.692

분석에는 다른 센서들 보다 3, 4, 7, 8, 19, 20, 30, 31번과 같은 센서들이 적합하다고 판단된다. 주성분분석이나 판별분석 및 Sammon map과 같이 mapping에 의해 구분된 집단간의 차이를 정량화하기 위해 Mahalanobis distance를 사용하여 Table 2와 같이 품질특성값(quality factor)을 계산하였다. 품질특성값은 시료가 분별화 되는지의 여부를 판단하는 기준으로서 그 값이 2이상 일 때 시료들 간 향기 패턴의 차이가 있다고 판단하는데⁽¹³⁾, Fig. 2와 같이 32개의 센서 모두의 감응도를 고려했을 경우에는 2 미만의 값을 나타내어 마 품종간의 향기 패턴의 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 장마, 단마, 대화마의 향기 패턴의 차이를 보기 위해 각 센서의 표준화된(normalized) 감응도에 대하여 주성분 분석을 실시한 결과는 Fig. 3과 같다. 기여율(proportion)의 의미라 할 수 있는 고유값(eigen value)도 제1주성분 33%, 제2주성분 16%로 낮은 값을 기록하여 제1주성분과 제2주성분만으로는 분별화에 필요한 정보를 표현하기에 충분하지 않음을 나타내었다. 위와 같이 마의 고유한 향기에 민감한 센서의 선정 없이 32개 센서의 감응도 모두를 포함하여 주성분분석했을 경우에는 마 품종간의 향기 패턴의 차이를 나타내지 않아, 감응도가 높은 8개의 센서들만을 선정하여 주성분분석을 하였다. 앞서 언급한 바와 같이 3, 4, 7, 8, 19, 20, 30, 31번의 센서는 감응도가 1.122~1.561로 높은 값을 나타내어 다른 센서에 비해 상대적으로 더 민감하였다. 따라서 8개의 민감한 센서들의 감응도에 대해서 주성분분석한 결과와 이에 따른 장마, 단마, 대화마의 향기 패턴 차이를 판단하기 위한 품질 특성값은 Fig. 4 및 Table 3과 같다. Table 3에서 품질 특성

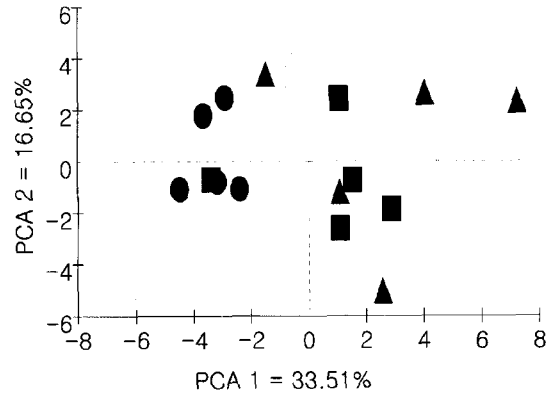


Fig. 3. Principal component analysis for normalized pattern of Nagaimo, Ichoimo and Tsukuneimo by thirty two sensor elements
 ●: Nagaimo, ■: Ichoimo, ▲: Tsukuneimo

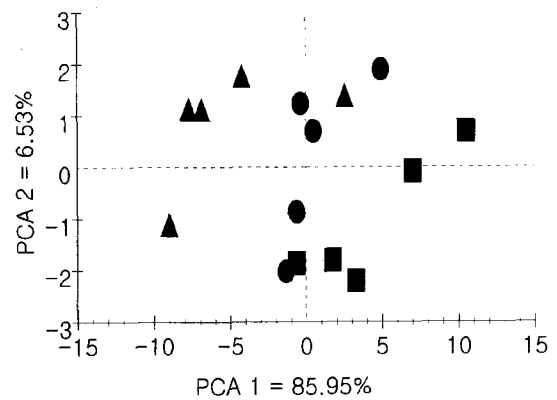


Fig. 4. Principal component analysis for normalized pattern of Nagaimo, Ichoimo and Tsukuneimo by eight sensitive sensor elements
 ●: Nagaimo, ■: Ichoimo, ▲: Tsukuneimo

Table 3. Quality factor for normalized patterns of Nagaimo, Ichoimo and Tsukuneimo by eight sensitive conducting polymer sensor elements

Cultivars	Quality factor
Tsukuneimo : Ichoimo	2.057
Tsukuneimo : Nagaimo	1.522
Ichoimo : Nagaimo	1.066

값은 대화마와 단마 사이에는 2.057로 향기패턴의 차이가 있는 것으로 나타났고, 다른 품종들 간에는 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 Fig. 4에서는 제1주성분의 고유값도 85.95%로 매우 높게 나타나 제1주성분만으로도 분별화에 필요한 정보가 충분하다는 것을 보여주었다. 위의 결과 즉 8개의 민감한 센서가 보여준 주성분분석 결과는 전자코가 3가지 마 품종 사이에 존재하는 미세한 향기의 차이까지 감지하지는 못하지만 관능 평가에서 가장 확연히 구분되는 마고유의 향기가 가장 강한 단마와 가장 약한 대화마사이의 향기패턴에서는 분명한 차이를 나타내어 전자코에 의한 마의 품종 분별이 가능하다는 것을 보여주었다.

한편, 본시험에서는 전자코에 의해 분석한 결과만을 주성

문 헌

분석하여 마 품종간의 차이를 판별하였으나 전자코에 의한 분석 결과와 함께 GC나 관능평가 등의 기존의 일반적인 방법에 의한 결과를 함께 통계분석 하는 경우 보다 높은 신뢰도를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. Conducting polymer 센서는 선택성(selectivity)은 좋으나 감응도(sensitivity)는 낮은 것으로 알려져 있다⁽¹⁾. 선택성은 낮으나 감응도는 좋은 metal oxide 센서 등을 병용하여 향기패턴 등을 분석한다면 선택성과 감응도가 다같이 개선될 수 있어 보다 신뢰 할 수 있는 데이터를 확보할 수 있을 것이다.

또한 전자코에 의해 장마, 단마, 대화마의 향기패턴을 측정하여 얻어진 자료를 전자코가 인식할 수 있도록 학습시키면 미지의 마 품종의 판별도 가능할 것으로 사료된다. 더 나아가 전자코는 농산물의 수입 개방으로 야기되는 산지나 품종을 알 수 없는 미지 시료의 무분별한 도입에 대해 산지나 품종의 신속하고 편리한 판별에도 활용이 가능할 것으로 전망된다.

요 약

Conducting polymer 센서가 부착된 전자코를 이용하여 장마, 단마, 대화마의 향기 패턴을 분석하였고, 관능평가도 병행하여 3가지 마 품종의 관능적 특성을 비교하여 보았다. 관능평가 결과, 장마는 아삭아삭한 조직감과 단맛이 강했고, 대화마는 끈적거리고 느끼하지만 고소함과 조직감이 단단하였으며, 단마는 마고유의 향이 강하고 장마와 대화마 중간 정도의 조직감을 보여주었다. 마의 향기에 대한 전자코의 감응도(intensity)는 단마에서 가장 높았고 대화마에서 가장 낮은 값의 변화를 보여주었다. 32개 센서의 표준화된 감응도에 대해서 주성분 분석을 실시했을 때 품종들 사이의 품질특성값은 모두 2미만의 값을 나타내어 각 품종들 간에 향기패턴의 차이가 없는 것으로 나타났고 제 1주성분과 제2주성분의 고유값도 각각 33%, 16%로 매우 낮았다. 그러나 감응도 변화가 1.216~1.561로 상대적으로 높은 8개의 민감한 센서만을 선택하여 주성분분석한 결과 단마와 대화마 사이의 품질특성값은 2.057로 향기패턴의 차이가 있는 것으로 나타났으며, 제1주성분의 고유값도 85.95%로 매우 높았다.

- Hotta, M.K., Ogata, K., Nitta, A., Hosikawa, K. and Yanagi, M. and Yamazaki, K. Useful plant of the world(in Japanese). Heibonsha Ltd Press, Tokyo Japan (1989)
- Kim, W.S., Kim, S.S., Park, Y.K. and Seog, H.M. Physicochemical properties of several Korean yam starches(in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 23: 554-560 (1991)
- Kwon, J.H., Lee, G.D., Lee, S.J. and Choi, J.U. Change in chemical components and physical with freeze drying and hot air-drying of *Discorea batatas*(in Korean). J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 27: 908-913 (1998)
- Lee, B.Y., Lee, Y.C., Kim, C.J. and Park, M.H. Rheological properties of the gelatinized yam starch solution(in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 24: 619-622 (1992)
- Lee, M.S. and Choi, H.S. Volatile flavor components of *Discorea japonica*(in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 26: 68-73 (1994)
- Noh, B.S. and Ko, J.W. Discrimination of the habitat for agricultural products by using electronic nose(in Korean). Food Eng. Progress 1: 103-106 (1997)
- Aishima, T. Aroma discrimination by pattern recognition analysis of responses from semiconductor gas sensor array. J. Agric. Food Chem. 39: 752-759 (1991)
- Elliott-Martin, R.J., Mottram, T.T., Gardner, J.W., Hobbs, P.J. and Bartlett, P. N. Preliminary investigation sampling as a monitor of health in dairy cattle. J. Agric. Eng. Res. 67: 267-275 (1997)
- Roche, S., Delgadillo, I. F., Correia, A. J., Barros, A. and Wells, P. Application of electronic aroma sensing system to cork stopper quality control. J. Agric. Food Chem. 46: 145-150 (1998)
- Yang, Y.M., Noh, B.S. and Hong, H.K. Prediction of flesh for milk by the portable electronic nose(in Korean). Food Eng. Progress 3: 45-50 (1999)
- Hodgins, D. The Electronic Nose: Sensor array-based instruments that emulate the human nose. pp. 338-371. In: Techniques for Analyzing Food Aroma. Marsili, R.(ed.). Marcel Dekker Inc, New York, USA (1997)
- Lee, B.Y. Application of electronic nose for aroma analysis of persimmon vinegar concentrates(in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 31: 314-321 (1999)
- Kim, S.R. Aroma analysis of food by electronic nose(in Korean). Food Science and Industry 30: 126-133 (1997)

(2000년 9월 1일 접수)