

연구노트

수입 참깨로 착유된 브랜드별 참기름의 전자코를 이용한 향 구분 및 혼합참기름의 판별연구

신정아 · 이기택*

충남대학교 식품공학과

Discrimination of Sesame Oils from Imported Seeds and Their Blended Ones Using Electronic-Nose System

Jung-Ah Shin and Ki-Teak Lee*

Department of Food Science and Technology, Chungnam National University

Electronic-nose system was used to discriminate commercial sesame oils (A-F) extracted from imported seeds. Response ($\Delta R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$) of sensors gained from electronic nose was analyzed by principal component analysis (PCA). Flavor pattern of sesame oil A was similar to those of sesame oils B, C, and D. Sesame oils blended with corn oil at the ratio of 95:5, 90:10 and 80:20% (sesame oil/corn oil, w/w) could be discriminated from each genuine sesame oil.

Key words: commercial sesame oil, electronic nose, flavor discrimination, principal component analysis

서 론

참깨(*Sesamum indicum* L.)는 호마 과(*Pedaliaceae*) 호마 속(*Sesamum*)에 속하는 열대 혹은 아열대지역에서 자라는 초본식물의 종자이고, 참기름은 이를 참깨를 볶아서 또는 그대로 압착 추출하여 착유한 것으로서, 독특한 고유의 향과 맛으로 인하여 우리나라와 인도 등 아시아에서 오래 전부터 식품조미로서 많이 애용되고 있는 식용 유지이다. 참기름의 향은 pyrazine류, pyrrole류, pyridine류 등의 화합물로 이루어져 있는데, 이를 중 대부분을 차지하는 pyrazine류는 참깨를 볶는 공정 중 당과 단백질에 의한 Maillard 반응에 의하여 생성된다(1,2). 용매 추출하는 대부분의 다른 식물유지와는 달리 압착 추출하기 때문에 독특한 향을 그대로 유지하며, 참깨의 볶는 온도가 높을수록 pyrazine화합물들이 증가함을 제시한 Shimoda등(3)이 보고한 내용에서 볼 수 있듯이 착유조건(볶음 온도, 시간, 착유방법 등)에 따라 향의 강도가 다를 수 있다.

참깨는 중국, 인도, 수단 등에서 주로 생산되고 있는데, 이를로부터 수입된 참깨는 국내산 참깨에 비해 품질이 떨어지며, 상대적으로 국내산 참깨가 고가이다. 일부에서는 수입산 참기름을 고가인 국내산으로 판매하거나, 혹은 참기름에 값싼 다른 식용 유지를 첨가하여 부정하게 유통하는 등 사회적 문제를 일

으키는 사례가 보고되고 있다. 따라서 순수한 참기름과 혼합참기름의 판별기준 확립이 요구되고 있으며 간편한 분석방법의 필요성 또한 절실히 요구되고 있다. 이에 Hwang 등(4)과 Ro와 Lee(5)는 Infra-red spectrometry, mass-spectrometry(MS)와 gas chromatography(GC) 등을 이용, 참기름의 순도 분석법을 보고한 바 있으나, 위에서 제시한 기기 분석적 방법은 비교적 복잡한 전처리 과정이 요구되거나, 많은 시간이 소요되어 신속하고 대량의 분석 판별 법으로의 사용에는 애로사항이 있었다.

전자코는 GC 혹은 GC/MS에서처럼 하나의 향기 성분을 분리 동정하는 것이 아니라 시료 전체의 향을 감지하여 시료간의 분별을 가능하게 한다. 최근 홍삼분말의 저장 중 향기패턴(6)과 우유의 신선도 예측(7), oil의 oxidation 분석(8) 등에 보고된 전자코(electronic-nose)는 비파괴적인 분석 방법으로, GC나 GC/MS와 달리 전처리 과정을 필요로 하지 않고 신속하고 편리하게 향의 분석이 이루어 질 수 있어 주목 받고 있다. Kwon 등(9)은 국산참기름과 중국산 참기름의 휘발성 성분을 채배지간, 품종간의 차이를 전자코 장치를 이용하여 판별하였으며, Shin과 Lee(10)는 순수참기름에 옥수수유를 함유한 혼합참기름의 판별을 전자코, GC/MS와 지방산조성 분석을 위한 GC를 비교하여 전자코의 판별능력을 검증하였다. 이와 같이 전자코는 식품 류의 품질관리 및 평가, 숙성 평가 등을 목적으로 식품업계 등에서 활용 될 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구의 목적은 Shin과 Lee(10)의 보고와 같이 전자코를 이용한 혼합참기름의 판별이 가능하다는 결과를 바탕으로 유통중인 브랜드별 참기름 중 원료가 수입산으로 표기된 제품들에 대하여 제품들간의 향 구분을 실시하였고, 이들을 사용한 혼합참기름의 판별을 실시하였다. 이를 위하여 시중에서 유통

*Corresponding author: Department of Food Science and Technology, Chungnam National University, Gung-Dong 220, Yusung-Gu, Daejon, 305-764, Korea
Tel: 82-42-821-6729
Fax: 82-42-822-6729
E-mail: ktlee@cnu.ac.kr

되고 있는 6 개사의 참기름을 구입하여 각각의 향기 패턴을 전자코를 이용하여 구분하여 보았고, 옥수수유를 각각 95:5, 90:10와 80:20(참기름/옥수수유, w/w)의 비율로 혼합참기름을 제조한 후, 순도별 향기 패턴을 전자코로 분석하고 얻어진 데이터를 주성분 분석하여 이들로부터 만들어진 혼합참기름을 판별하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 재료는 수입산으로 표기된 압착 촉유한 6개사의 유동기한이 유사한 참기름(A, B, C, D, E, F)을 각 브랜드별로 구입하였고, 혼합참기름의 제조를 위한 옥수수유(J사, 배아 100%)는 대전시 유성구 대형 할인점에서 구입하였다. 제조연도는 각각 A(2005년 5월), B(2005년 12월), C(2005년 10월), D(2006년 9월), E(2005년 12월), F(2005년 11월)이였다. 각 브랜드별로 구입한 순수참기름(100%) 6개와 순수참기름에 옥수수유를 각각 95:5, 90:10와 80:20(참기름/옥수수유, w/w)의 비율로 혼합하여 혼합참기름을 제조하였다. 순수참기름과 제조한 혼합참기름을 각각 6반복씩 전자코 분석을 실행하여 향기 패턴 구분을 하였다.

전자코에 의한 향기패턴분석

향기 패턴 분석에 이용된 전자코는 α -FOX 3000 Electronic Nose System(Alpha M.O.S., Toulouse, France)으로 12개의 metal oxide sensor(MOS)로 구성되어 있다. 특히 본 실험에 사용된 전자코는 multi-sensor array 기술을 이용, 특정향기 또는 냄새 성분이 각각의 센서에서 전기 화학적 반응을 일으켜 전기적인 신호로 변환되는 원리를 이용한다. 이들 센서들로부터 얻어진 감응값은 사람의 후각인지 체제를 모방한 판별분석, 주성분분석 등의 분석을 통하여 패턴 지어져 냄새를 구분한다(11). 분석조건은 dry air/humid air의 비율이 20%가 되도록 온도는 36°C, 압력은 5 psi. 공기 흐름은 150 mL/min으로 air conditioning unit를 활용하여 설정하였다. 향기성분은 20 mL vial에 시료 1 g을 취하여 incubation 시간은 5분, 온도는 40°C, 진탕은 500 rpm으로 하여 head space로부터 획득하였다. 여기서 얻은 향기성분 2.5 mL의 용량을 자동 시료 채취기 및 주입기를 사용하여 45°C 유지되는 주사기에 취해서 0.5 mL/sec의 속도로 injection port에 주입하였다. 분석 간격은 10분으로 센서가 충분히 안정화를 이룬 다음 분석을 실행하였다.

통계처리

전자코 향기패턴분석 결과 얻은 각 센서의 감응도($\Delta R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$) 즉, 공기 저항값(R_{air})에 대한 시료 휘발성 성분의 저항값(R_{gas})의 변화율로 주성분분석(Principal Component Analysis; PCA)을 실행하여 제1주성분 값 및 제2주성분 값을 구하였고, 각 12개의 센서 값들은 2000 Statistical Analysis System S/W Package(SAS Institute Inc., NC, USA)를 이용하여 95% 신뢰구간에서 Multivariate Analysis of Variance(MANOVA) 통계처리로 각 센서별 유의성을 검증하였다(12).

결과 및 고찰

전자코를 이용한 향기패턴분석을 통한 구별

본 연구에 활용된 12개의 MOS가 장착된 전자코는 각 12개

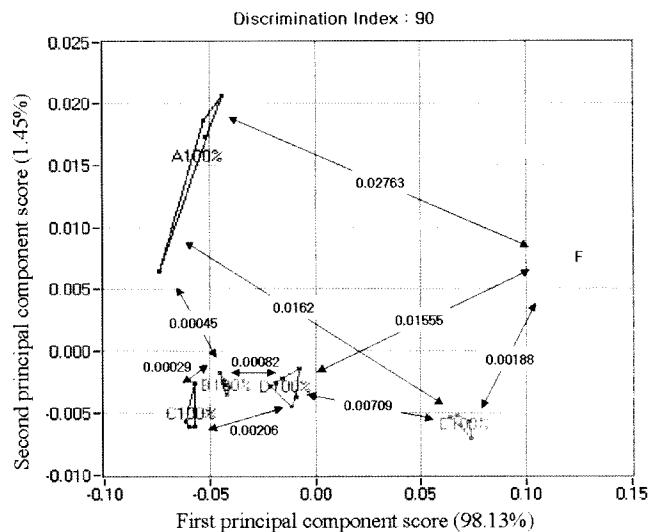


Fig. 1. Principal component analysis plot of the obtained response from the electronic-nose on 6 different brands of commercial sesame oils.

의 센서마다 적용할 수 있는 휘발 성분들이 다르다. 크게 SY 유형과 P유형, T유형의 세 유형으로 구성되어 있으며 향기 패턴구별을 위한 각 센서들 중 P10/1, P10/2, SY/AA, SY/gCT 센서들은 비극성 휘발성분을, PA2, T30/1, SY/gCT센서들은 유기 용매들을 감지하며, SY/G 센서는 암모니아와 황 화합물을, T70/2 센서는 식품향기와 휘발 성분들을 감지한다. 이들 센서별 감응도로 순수참기름과 혼합참기름의 향기패턴에 대한 기여율(proportion)을 구하였다. 또한, 비교되는 그룹간의 euclidean distance(group distance)를 구하여 그룹간의 거리최적도를 비교하였다. Fig. 1은 시중에서 유통되고 있는 6개사의 참기름(A, B, C, D, E, F) 향기패턴을 살펴본 주성분분석(PCA) plot이다. 향 구별을 위한 제1주성분 값의 기여율은 98.15%이였고 제2주성분 값의 기여율은 1.49%이였다. 따라서 제1주성분 값이 향기 패턴이 구분에 크게 영향을 미침을 알 수 있었으며, 향의 구분을 보다 용이하게 하기 위하여 제2 주성분 값의 interval을 0.005로 하였다. 또한, PCA의 전체적인 구별정도를 설명하는 discrimination index는 90을 보이며, 각 그룹별로 구별됨을 알 수 있다. 이에 따라 A, B, C와 D 사의 참기름, E 사의 참기름, 그리고 F 사의 참기름으로 3개 그룹으로 구분 할 수 있었다(Fig. 1). 이들 6개사 참기름 중 특히 F 사 참기름과 C와 A 사 참기름이 가장 큰 향의 차이를 보였다. 한 PCA상에서 그룹간의 euclidean distance가 크면 클수록 향의 구별이 더 명확함을 나타낸다. 유사한 향으로 구분된 A, B, C, D사의 참기름 사이에서도 B와 C사 참기름간의 euclidean distance가 다른 시료간보다 작은 0.00029의 값을 보였다. 따라서 분석된 6개사 참기름 중 B와 C 사 참기름의 향 차이가 가장 작았다. A-D의 4개사 참기름과 E와 F사의 참기름은 비교적 큰 향기 패턴의 차이를 보였다. 특히, E와 F사 참기름간의 euclidean distance가 0.00188의 값을 보이며, Fig. 1에서도 구분되어 E 사와 F사 참기름간에도 향의 구별이 있음을 확인하였다. 이와 같은 구분은 MANOVA 통계 처리한 Table 1에서 보여주듯이 E와 F사 참기름과 나머지 참기름들 사이에서 SY/gCT센서를 비롯한 대부분의 센서들에서 반응 값의 유의적 차이를 나타냄으로써 확인 할 수 있었다. 한편, 위의 결과를 유추하면, 용기포장과 유통과정의 적절함으로 제조일자는 향 변화 가능성에 큰 영향을 미치지 않은

Table 1. Response of each sensor on commercial sesame oils (A, B, C, D, E and F) by the electronic-nose

Sensor model	Response of each sensor ¹⁾					
	A	B	C	D	E	F
SY/LG	0.0308 ^{c2)}	0.0186 ^c	0.0137 ^f	0.0247 ^d	0.0458 ^b	0.0597 ^a
SY/G	-0.0344 ^b	-0.0348 ^b	-0.0263 ^a	-0.0453 ^c	-0.0671 ^d	-0.0928 ^e
SY/AA	-0.0061 ^c	-0.0033 ^a	-0.0027 ^a	-0.0047 ^b	-0.0085 ^d	-0.0120 ^e
SY/Gh	-0.0116 ^c	-0.0100 ^b	-0.0078 ^a	-0.0135 ^d	-0.0225 ^e	-0.0314 ^f
SY/gCTI	-0.0109 ^b	-0.0076 ^a	-0.0058 ^a	-0.0107 ^b	-0.0206 ^c	-0.0270 ^d
SY/gCT	-0.0060 ^a	-0.0055 ^a	-0.0050 ^a	-0.0084 ^a	-0.0134 ^b	-0.0187 ^c
T30/1	0.0358 ^c	0.0435 ^d	0.0367 ^e	0.0516 ^c	0.0772 ^b	0.0900 ^a
P10/1	0.0218 ^c	0.0247 ^d	0.0219 ^e	0.0302 ^c	0.0476 ^b	0.0522 ^a
P10/2	0.0250 ^d	0.0256 ^d	0.0226 ^e	0.0320 ^c	0.0542 ^b	0.0641 ^a
P40/1	0.0181 ^c	0.0208 ^d	0.0186 ^e	0.0258 ^c	0.0396 ^b	0.0456 ^a
T70/2	0.0357 ^c	0.0430 ^d	0.0371 ^e	0.0510 ^c	0.0808 ^b	0.0920 ^a
PA2	0.0809 ^f	0.0964 ^d	0.0871 ^e	0.1168 ^c	0.1753 ^b	0.1959 ^a

¹⁾Response of each sensor is expressed by delta R_{gas}/R_{air}. R is resistance values of the sensors.

^{2)a-f} Means in the same row with different superscripts are significantly different at p < 0.05 by MANOVA.

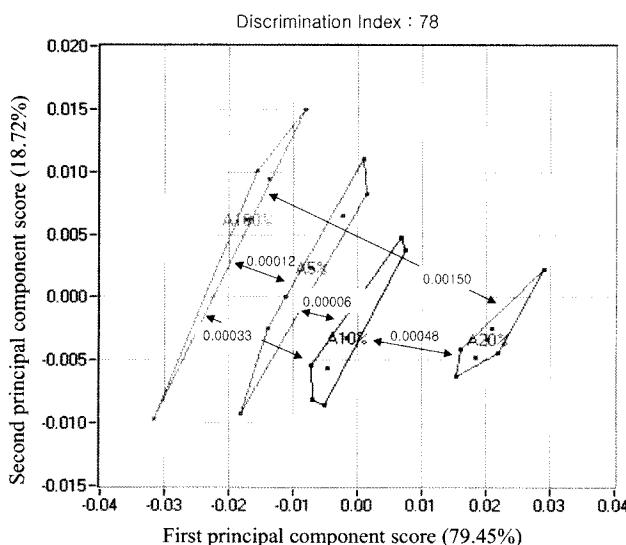


Fig. 2. Principal component analysis plot of the obtained response from the electronic-nose on sesame oil A and its blended sesame oils.

A 100% : 100% sesame oil A, A 5% : 95% sesame oil A + 5% corn oil, A 10% : 90% sesame oil A + 10% corn oil, A 20% : 80% sesame oil A + 20% corn oil.

것으로 사료된다.

같은 그룹으로 구분되었던 A, B, C, D사의 참기름들은 옥수수유를 혼합하였을 때, PCA plot상에서 유사한 경향을 보이면서 순수참기름(참기름 100%)과 5% 혼합참기름(95% 참기름 +5% 옥수수유)이 구분되었으며, 이들 4개사의 참기름 중 A사 참기름과 옥수수유를 각각 95:5, 90:10, 80:20%, (w/w)로 혼합한 후의 결과를 Fig. 2에 제시하였다. PCA결과, 제 1주성분 값의 기여율은 79.45%이었고 제 2주성분 값의 기여율은 18.72 %를 나타내었다. 이 두 주성분 값에 의하여 순수참기름과 20% 혼합참기름은 물론이고 5% 혼합참기름까지도 유의적으로 구분되었다(p < 0.05). 한편, E사의 참기름을 옥수수유의 혼합비율별 (5, 10, 20%)로 향기패턴을 분석한 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 결과는 역시 E사의 참기름과 20% 옥수수유를 함유한 혼합참기름은 물론이고, 5% 혼합참기름까지도 향기패턴이 구분되었다.

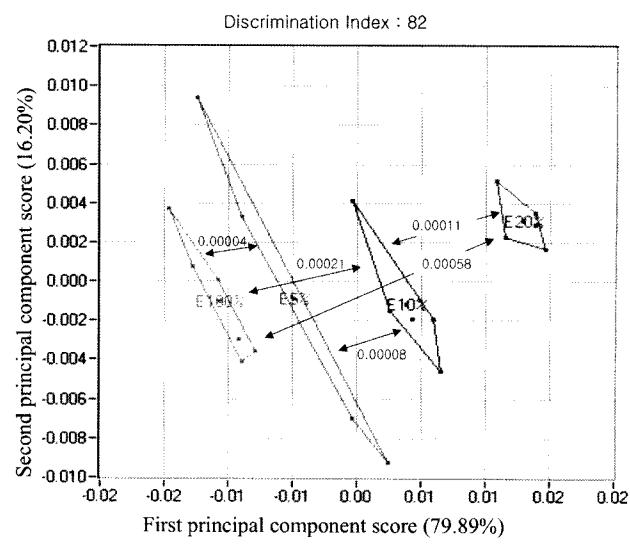


Fig. 3. Principal component analysis plot of the obtained response from the electronic-nose on sesame oil E and its blended sesame oils.

E 100% : 100% sesame oil E, E 5% : 95% sesame oil E + 5% corn oil, E 10% : 90% sesame oil E + 10% corn oil, E 20% : 80% sesame oil E + 20% corn oil.

또한, 옥수수유의 혼합비율이 높을수록 역시 제 1주성분 값이 negative값에서 positive 값으로 이동하는 경향을 보였다. Fig. 4는 F사의 참기름을 옥수수유의 혼합 비율 별로 향기패턴을 분석한 결과이다. F사의 참기름과 5% 혼합 참기름간의 euclidean distance는 0.00004, 5% 혼합참기름과 10% 혼합 참기름간에는 0.00005, 10%와 20% 혼합 참기름간에는 0.00036을 보이면서 각각 향기패턴이 구분됨을 보여주었다. Table 2에서는 각 브랜드별 참기름의 혼합비율별로 전자코로 분석한 후 얻은 결과를 MANOVA통계 처리하여 유의적 차이를 보이며 구분되는 센서의 수를 나타내었다. 옥수수유를 많이 함유하면 할수록 구분이 가능한 센서의 수가 증가하였고, 특히, 옥수수유를 20% 혼합하였을 때 5개(A사)에서 10개(F사)의 센서들이 유의적 차이를 보여 향의 차이가 있음을 보여주었다. Fig. 5는 각 브랜드별 순수 참기름과 혼합참기름 전체의 향기패턴을 하나의 PCA에 나타내었다. 제 1주성분 값은 96.66% 을 보이며 전체적인 향기

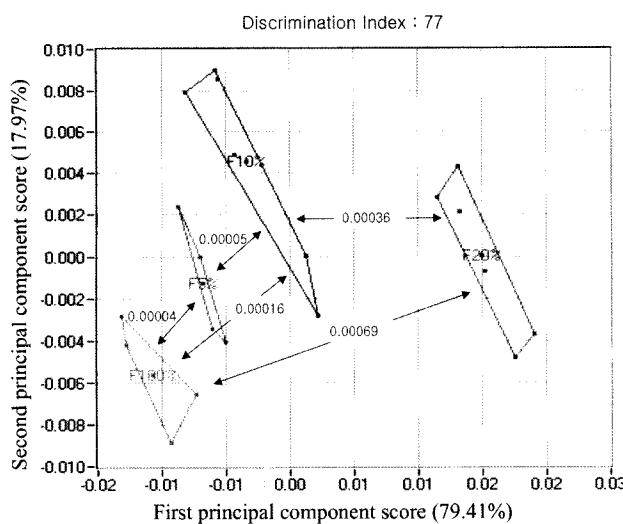


Fig. 4. Principal component analysis plot of the obtained response from the electronic-nose on sesame oil F and its blended sesame oils.

F 100% : 100% sesame oil F, F 5% : 95% sesame oil F + 5% corn oil, F 10% : 90% sesame oil F + 10% corn oil, F 20%: 80% sesame oil F + 20% corn oil.

패턴이 구분되었으며, 옥수수유의 혼합비율이 높을수록 제2 주성분 값이 negative에서 positive로 이동하는 경향을 보이며 혼합참기름이 구별되었다. 본 연구결과, 전자코 분석을 통하여 수입산으로 표기된 암착 착유한 각 브랜드별 6개사의 참기름(A, B, C, D, E, F)중 A, B, C, D 사의 참기름은 향 패턴이 유사하였음을 알 수 있었고, E와 F사의 참기름은 서로 다른 향 패턴을 가지면서 A, B, C, D 사의 참기름과도 구분되는 향 패턴을 보임을 관찰하였다. 이와 같은 구분은 원료로 사용된 참깨 원료의 품질차이, 암착 착유시의 온도 및 착유방법 등이 영향을 미쳤을 것으로 사료된다. 이들을 이용하여 제조된 각각의 혼합참기름은 전자코를 이용하여 5% 혼합까지도 향기패턴을 구분할 수 있었다. 앞서 보고된 결과에서는 혼합참기름의 판별을 위하여 전자코의 결과와 다른 기기분석 결과와의 상관성을 보여주어, 판별방법으로서의 유용성을 제시하였고, 전자코는 옥수수유를 5% 함유한 혼합참기름까지도 유의적 차이를 보이며 구분하였다(10). 본 실험에서는 전자코를 이용하여 시중에서 유통 중인 6개사 참기름의 향기패턴이 구분됨을 제시하였으며, 이들 6개 시료를 이용하여 옥수수유를 혼합하였을 때 어떠한

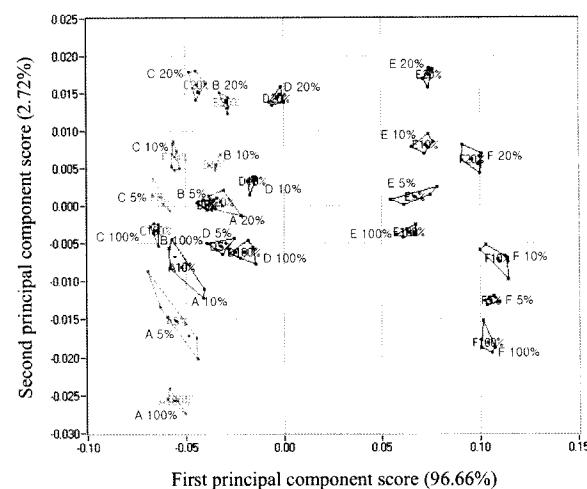


Fig. 5. Principal component analysis plot of the obtained response from the electronic-nose on genuine sesame oils and those blended sesame oils.

* See legends of Fig. 1-4 for notation

원료 참기름이 사용되더라도 5% 옥수수유를 함유한 혼합참기름까지도 구분됨을 확인하였다. 이에 따라 전자코를 사용하여 간편하고 신속하게 혼합참기름 판별을 유용하게 할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 대전지방 식품의약품안전청 기본사업 (KFDA2005-3321) 지원의 일부로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

문 헌

- Shimoda M, Shiratsuchi H, Nakada Y, Wu Y, Osajima Y. Identification and sensory characterization of volatile flavor compounds in sesame seed oil. *J. Agric. Food Chem.* 44: 3909-3912 (1996)
- Koehler PE, Mason ME, Newell JA. Formation of pyrazine compounds in sugar-amino acid model system. *J. Agric. Food Chem.* 17: 393-396 (1969)
- Shimoda M, Nakada Y, Nakashima M, Osajima Y. Quantitative comparison of volatile flavor compounds in deep-roasted and light-roasted sesame seed oil. *J. Agric. Food Chem.* 45: 3193-3196 (1997)
- Hwang KS, Hawer WS, Nam YJ, Min BY. Fatty acid composition and its application to the detection of the adulterated sesame

Table 2. The number of sensors for discrimination between sesame oils (100%) and their blended sesame oils

Sesame oil	The number of differential sensors ¹⁾				
	Se 100 ²⁾ -Co 5%	Se 100-Co 10%	Se 100-Co 20%	Co 5-Co 10%	Co 10-Co 20%
A	1	2	5	1	4
B	6	7	9	2	8
C	1	5	7	5	6
D	8	5	10	8	6
E	1	6	7	3	5
F	1	4	9	2	11

¹⁾The number of differential sensors means the number of sensors for discrimination among samples.

²⁾Se 100%: sesame oil 100%.

Co 5%: 5% corn oil + 95% sesame oil.

Co 10%: 10% corn oil + 90% sesame oil.

Co 20%: 20% corn oil + 80% sesame oil.

- oil. J. Korean Agric. Chem. Soc. 26: 157-162 (1983)
5. Ro IH, Lee MS. Studies on the contents of special components and estimation of purity in sesame oil. Korean J. Nutr. 16: 107-114 (1983)
6. Shin JA, Kwon JH, Lee KT. Aroma analysis by the electronic nose on red ginseng powder treated with gamma radiation, methyl bromide and phosphine. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 825-829 (2003)
7. Yang YM, Noh BS, Hong HK. Prediction of freshness for milk by using electronic nose. Food Eng. Prog. 3: 45-50 (1999)
8. Yang WM, Han KY, Noh BS. Analysis of lipid oxidation of soybean oil using the portable electronic nose. Food Sci. Biotechnol. 9: 146-150 (2000)
9. Kwon YJ, Lee JG, Deng KY, Lee GH, Oh MJ. The odor discriminants analysis and the comparison of flavor components in Korean and Chinese sesame oils. Korean J. Postharvest Sci. Technol. 6: 200-205 (1999)
10. Shin JA, Lee KT. The identification of blended sesame oils by electronic nose. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 648-652 (2003)
11. Intelligent Electronic Nose. FOX User Manual. 2nd ed. Alpha M.O.S., Toulouse, France. (1998)
12. SAS Institute Inc. SAS User's Guide. Statistical Analysis Systems Institute, Cary, NC, USA. (2000)

(2005년 6월 11일 접수; 2005년 8월 3일 채택)