

전자코와 GC/MS를 이용한 포도 품종별 저장 조건에 따른 휘발성 향기 성분 연구

이운정 · 이기택[†]

충남대학교 식품공학과

Identification of Volatile Compounds of 4 Grape Species by Storage Conditions

Yun-Jeung Lee and Ki-Teak Lee[†]

Dept. of Food Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

Abstract

Volatile flavor compounds of 4 grape species (Campbell, Sheridan, Red globe, and Meoru) were identified during 3-day storage at either 4°C or room temperature. Each sample was analyzed by solid-phase micro-extraction (SPME) method combined with gas chromatography-mass spectrometry. Also electronic nose composed of 12 different metal oxide sensors was used to differentiate flavors of grapes. Sensitivities ($\Delta R_{gas}/R_{air}$) of sensors from electronic nose were obtained by principal component analysis (PCA). Proportion of the first principal component was 99.30% at 4°C and 99.36% at room temperature, respectively. In our result, flavor patterns of grape can be differentiated according to the storage period. The major volatile flavor compounds were 1-hexanol, hexanoic acid and its ethyl ester, and phenylethyl alcohol with the presence of butanoic acid and its ethyl ester, acetic acid, benzenoacetic acid and its ethyl ester.

Key words: grape, flavor, electronic nose, GC/MS, solid-phase microextraction (SPME)

서 론

최근 웰빙(well-being) 식품으로 각광받고 있는 포도는 비타민과 유기산, 구연산 등의 각종 영양소가 풍부하며 몸속의 독소를 분해하는 효과가 있을 뿐만 아니라 신체 내 노폐물과 독성을 배출시키고 병든 세포를 제거하여 깨어진 몸의 균형을 되찾아 주는 등 체질 개선에 도움을 준다. 또한 포도에 다량 함유되어 있는 flavonoid는 혈전생성억제와 심장병 예방 기능(1)을 가지며 polyphenol은 low density lipoprotein(LDL) oxidation을 방지한다고 보고되었다(2).

포도는 국내 생산량의 93% 이상을 생과로 소비되고 나머지 약 7%는 가공 수요로 소비되고 있다(3). 대표적인 포도 가공품은 포도 주스와 포도주로서 Lee 등(4)은 세레단 품종을 사용하여 보당 과당 없이 역삼투압을 통해 얻은 포도 착즙액 중 수분을 제거함으로써 자체적으로 높은 당도를 가진 포도주를 제조하여 이화학적 성분과 휘발성 향기 성분의 변화를 연구하였다. 또한 Park과 Kim(5) 및 Rosillo 등(6)은 블랙올림피아, 캠벨, 델라웨어, 모나스트렐 등 다양한 포도를 통해 휘발성 향기 성분을 분석하여 포도의 alcohols, esters, acids, terpenes 등 다양한 휘발성 향기 성분에 대해 보고함으로써 소비자들의 요구를 만족시키고자 품질 특성에 크게 기여하는 휘발 성분에 관하여 지속적인 연구가 진행 중이다.

Gas chromatography-Mass spectrometry(GC-MS) 분석을 위한 휘발성 향기 성분의 추출법은 simultaneous distillation extraction(SDE)법과 solid phase microextraction(SPME)법 등이 있다. SDE법은 휘발 성분 추출 시 가열 취가 생성되는 단점을 가지고 있어 이를 보완하여 최근에는 SPME법을 주로 사용한다.

휘발 성분을 비파괴적으로 분석할 수 있는 전자코(electronic nose)는 신속하고 편리하게 향을 분석할 수 있다. 일반적인 전자코의 센서 유형은 metal oxide sensor(MOS), conducting polymer sensor(CP), quartz crystal micro-balance(QCM) 등이 이용되고 있다.

본 연구는 품종에 따른 포도[캠벨(Campbell), 세레단(Sheridan), 레드글로브(Red globe), 머루(Meoru)]를 이용하여 3일간 실온과 4°C에 각각 저장함에 따른 휘발 성분을 SPME-GC/MS를 통하여 분리 동정하였고 시료간의 전체적인 향의 패턴을 전자코를 통하여 분석하였다.

재료 및 방법

실험 재료

본 실험에 사용된 재료는 시중에 유통되고 있는 총 4종의 포도(캠벨, 세레단, 레드글로브, 머루)로서 2005년 10월에 대

[†]Corresponding author. E-mail: ktleec@cnu.ac.kr
Phone: 82-42-821-6729, Fax: 82-42-822-6729

전 유성구 대형 할인점(C사, E사)에서 구입하여 휘발 성분을 분석하였다. 수세과정을 거치지 않은 포도송이는 구입 시 포장에 사용된 용기와 유사한 위생백(high-density polyethylene)에 넣어 4°C 냉장고와 직사광선이 없는 상태의 실온에서 1, 2, 3일간 각각 보관하였다. 각 재료는 개봉 즉시 과피를 제거하지 않은 포도 알을 gauze로 감싸 직접 압착하여 얻은 과즙을 통해 분석에 이용하였다.

SPME-GC/MS를 이용한 휘발 성분 분석

분석기기는 Saturn 2000 GC/MS(Varian, USA)로 휘발성 성분들은 DB-5MS column(60 mm×0.32 mm id, 0.25 µm film thickness)을 사용하여 분리하였다(4). Column 온도는 40°C에서 10분간 유지 후 5°C/min 비율로 100°C까지 도달 후 3°C/min 비율로 148°C까지 증가시켰다. 다시 165°C까지 2°C/min 비율로, 250°C까지 4°C/min의 비율로 증가시켰다. MS에서 ionization source는 electron ionization(EI mode)으로 전압은 70 eV이었다. Trap과 manifold의 온도는 각각 200, 50°C이고 transfer line의 온도는 180°C로 설정하였다. Injector port의 온도는 260°C로 설정하였으며 이송기체는 헬륨을 사용하였다. 포도즙의 휘발 성분 포집은 SPME 방법을 활용하였다. 분석 시 사용된 fiber는 polydimethyl siloxane(PDMS)/divinylbenzene(DVB)으로 코팅된 것을 사용하였다(7). 시료의 휘발 성분 포집을 위하여 5 mL의 시료를 25 mL vial에 넣은 후 septum과 hole cap을 이용하여 밀폐 후 35°C에서 30분간 휘발 성분의 유도를 촉진시킨 후 head-space로 포집하였다. 휘발 성분을 포집한 fiber는 injector에 5분간 정치시켜 휘발 성분이 column을 통과하도록 하여 chromatogram을 얻었다.

휘발 성분 동정

GC/MS 분석으로 얻은 mass spectrum을 GC/MS의 소프트웨어로 내장된 WILEY Library(Registry of mass spectral data, 6th edition, USA)와 NIST Library(Mass spectral search program, version 4.5, USA)를 함께 이용하였다. 또한 이미 보고된 연구결과들과 비교 분석하여 휘발 성분을 동정하였다(5,8).

Electronic nose에 의한 휘발성 향기 성분 패턴 분석

포도의 휘발성 향기 성분 패턴 분석에 이용된 전자코는 auto injector와 sampler가 부착된 α-FOX 3000 Electronic Nose System(Alpha M.O.S, France)로 12개의 metal oxide sensor(MOS)들로 구성되어 있다. 분석조건은 air conditioning unit를 활용하여 dry/humid air의 비율이 20%가 되도록 온도는 36°C, 압력 5 psi, air 흐름은 150 mL/min으로 설정하였다. 0, 1, 2, 3일간 저장한 포도의 과즙을 20 mL vial에 3 mL를 취하여 분석을 실시하였다. Incubation 시간은 5분, incubation 온도는 35°C, 진탕은 500 rpm으로 head-space로부터 포집하였다. 이로 인하여 얻은 휘발성 향기 성

분 2.5 mL의 volume을 주사기에 취하여 0.5 mL/sec의 속도로 injection port에 주입하였다. 분석 간격은 5분으로 센서가 충분히 안정된 후 다음 분석을 실행하였다. 본 실험에서는 각 처리시료의 3반복 분석이 이루어졌다.

통계처리

휘발성 향기 성분 패턴 분석 결과로부터 얻은 각 센서의 감응도($\Delta R_{gas}/R_{air}$) 즉, 공기 저항값(R_{air})에 대한 시료 휘발성 성분의 저항값(R_{gas})의 변화율로 주성분분석(principal component analysis; PCA)을 실행하여 제 1주성분 값과 제 2주성분 값을 구하였다. 각 12개의 센서 값들은 2000 Statistical Analysis System 소프트웨어(SAS Institute Inc., USA)(9)를 이용하여 95% 신뢰구간에서 Multivariate Analysis of Variance(MANOVA) 통계처리로 각 센서별 유의성을 검증하였다.

결과 및 고찰

SPME-GC/MS를 이용한 휘발성 향기 성분 구별

저장에 따른 포도의 휘발 성분을 동정하기 위하여 휘발 성분 분석에 많이 사용되고 있는 SPME 방법을 통하여 포집된 휘발 성분을 GC/MS 분석을 실행하였다. SPME법은 흡착과 탈착 단계로 추출이 이루어진다. 먼저 silica fiber 지지체에 코팅된 고체상에 분석하고자 하는 수용액상 또는 기체상에 일정시간 노출하여 분석물질이 fiber 지지체에 코팅된 고체상에 대한 친화력에 따라 흡착하여(10) 각각의 휘발성 향기 성분의 분리 동정이 가능한 GC/MS를 통하여 분석할 수 있다. 이 분석법은 분석시간이 빠르고 휘발 성분 추출에 용매가 사용되지 않고 추출과정에서 인공적 산물이 생기지 않는다. 또한 다양한 매질로부터 휘발성 유기물을 분석할 수 있는 장점이 있다(11). SPME에 의한 휘발 성분의 흡착은 fiber의 stationary phase coating 성분에 의해 영향을 받기 때문에(12) 분석 시료에 따른 휘발 성분 흡착에 적합한 fiber 선정이 중요하다고 판단된다. PDMS/DVB fiber의 극성을 띤 작은 분자량을 가진 집단의 흡착 성질의 우수함을 이용해 본 연구에 이용되었다(7,13).

Table 1과 Fig. 1은 캬벨의 분석 결과로 분석 당시 기기 조건에 따른 RT 변화를 감안하여 4°C와 실온에서 저장 기간에 따른 butanoic acid/ethyl ester, 1-hexanol, phenylethyl alcohol 등 총 25가지의 휘발 성분의 area와 chromatogram을 나타낸 것으로 다른 품종들의 결과도 이와 같이 얻을 수 있었다. 이는 각각의 retention time에서 포도의 주요 휘발 성분을 동정한 것으로 캬벨은 다른 품종에 비해 가장 다양한 휘발 성분을 함유하고 있었다. Park과 Kim(5)이 발표한 연구에 따르면 국내에서 생산되며 과즙이 풍부한 캬벨 중에서 ethyl hexanoate, ethyl acetate, ethyl butanoate 등의 ester류와 hexenol, phenylethyl alcohol 등의 alcohol류가 다수

Table 1. Volatile compounds identified in Campbell by SPME-GC/MS

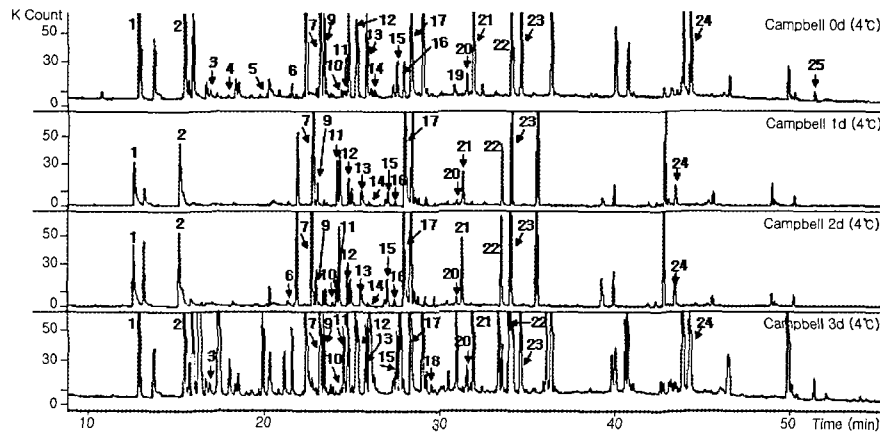
Peak No.	RT ¹⁾	Volatile compounds	Area (total ion counts × 10 ⁴)						
			0 day	1 day		2 day		3 day	
				R ²⁾	4°C	R	4°C	R	4°C
1	12.916	Butanoic acid/ethyl ester	55.6	27.7	19.0	8.2	30.6	5.0	59.8
2	15.529	2-Butenoic acid/ethyl ester	68.9	35.2	20.3	6.8	30.3	6.6	73.8
3	16.963	1-Hexanol	2.5	2.2	nd ³⁾	4.1	nd	nd	2.9
4	17.323	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	0.9	1.2	nd	nd	nd	nd	nd
5	20.136	1R-,alpha-,pinene/3-carene	0.9	0.7	nd	nd	nd	nd	nd
6	21.600	Ethanone/2-hydroxy-1-phenyl	3.6	3.1	nd	0.7	1.6	nd	nd
7	23.233	Hexanoic acid, ethyl ester	234.5	140.6	86.6	53.0	147.5	48.5	328.6
8	23.277	3-Carene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
9	23.433	3-Hexenoic acid, ethyl ester	19.9	10.5	5.8	4.2	8.9	3.4	16.9
10	24.451	Benzene, 1-methyl-4(1-methylethyl)	2.0	1.5	nd	0.9	1.0	5.6	1.7
11	24.575	2-Decene, 8-methyl-(z)/1-dodecanol	1.5	10.8	12.5	10.2	6.1	nd	16.2
12	25.279	2-Hexenoic acid/ethyl ester	18.3	8.4	6.9	3.8	10.7	4.3	26.0
13	25.846	3(2H)-Furanone, 4-methoxy-2,5-dimethyl	26.8	19.1	5.6	6.9	5.8	9.6	18.1
14	26.328	1,2-propanedione,1-phenyl-	1.8	2.4	1.2	1.7	1.1	1.3	nd
15	27.603	Heptanoic acid/ethyl ester	8.3	9.9	3.8	6.0	8.6	4.9	17.7
16	28.003	2-Nonen-1-ol, (E)	8.1	4.9	1.3	0.8	1.7	0.7	nd
17	28.385	Phenylethyl alcohol	141.0	132.4	71.6	61.8	66.3	77.8	173.3
18	29.545	Benzenepropanoic acid, alpha-(hydroxyimino)	nd	11.7	nd	nd	nd	2.0	2.7
19	30.910	1-Nonanol	2.9	13.4	nd	nd	nd	nd	nd
20	31.607	4-Octenoic acid/ethyl ester	6.1	43.2	1.9	2.3	2.9	2.4	9.1
21	31.990	Octanoic acid/ethyl ester	40.0	43.6	10.2	15.2	16.6	12.7	45.4
22	34.126	Benzeneacetic acid/ethyl ester	34.0	46.4	17.0	28.8	26.2	37.7	43.8
23	34.657	Acetic acid, 2-phenylethyl ester	50.0	57.5	38.7	47.5	57.7	37.2	72.9
24	44.317	Ethyl 2,4-decadienoate	39.5	43.5	7.1	17.4	11.0	20.2	28.1
25	50.305	2-Ethylhexyl-2-ethylhexanoate	3.0	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total			770.1	669.9	309.5	280.3	434.6	279.9	937.0

¹⁾RT: retention time (min). ²⁾R: room temperature. ³⁾nd: not detected.

동정됨을 언급한 것과 같이 본 결과에서도 butanoic acid/ethyl ester, hexanoic acid/ethyl ester, octanoic acid/ethyl ester 등 다수의 ester류와 1-hexanol, 1-nonanol 등의 alcohol류가 동정되었다. 뿐만 아니라 다른 품종에서 검출되지 않은 3(2H)-furanone/4-methoxy-2,5-dimethyl, heptanoic acid 등이 검출됨에 따라 다른 품종과의 차별성을 보였다.

대표적인 포도 향 성분은 esters, alcohols, acids, terpenes 등으로 본 실험 결과 butanoic acid/ethyl ester와 1-hexanol, hexanoic acid, phenylethyl alcohol 등이 주요 성분으로 동정되었으며 모든 품종에서 공통적으로 미량의 ethanone/2-hydroxy-1-phenyl, 2-decene, 8-methyl-(z)/1-dodecanol, 2-nonen-1-ol, (E) 등의 성분이 검출되었다. 캠벨을 제외한 나머지 품종 중 세레단은 보다 다양한 종류의 휘발 성분이 동정되었으나 area 면적 비교 시 캠벨에 비해 보다 적은 양의 휘발 성분이 나타났다. 동일한 조건하에 레드글로브와 머루 품종은 1-hexanol, ethanone/2-hydroxy-1-phenyl 등 각각 5, 7가지 미량의 휘발 성분만이 확인되었으며 총 25가지로 선별된 포도의 주요 휘발 성분 중 품종별로 동정된 휘발 성분만을 표기하였다(Table 2-4). 품종별로 동정된 휘발 성분과 peak area가 다르게 나타남에 따라 재배 조건이나 품종의 차이가 휘발 성분에 영향을 준 것으로 사료된다. 저장 기간에 따른 peak의 면적을 비교한 결과 캠벨은 2-

butenoic acid/ethyl ester인 경우 실온에서 저장 시 저장 기간이 지남에 따라 peak area가 68.9에서 6.6으로 점차 감소하는 반면 4°C 저장 시 저장 당일 68.9에서 저장 1일째 20.3으로 감소하였다가 저장 3일째 73.8로 증가함을 보였다. 또한 phenylethyl alcohol인 경우 4°C에서 저장 시 저장 당일 141.0에서 저장 1, 2일째 71.6, 66.3에 비해 저장 3일째 173.3으로 증가하였으며 실온 저장은 저장 기간이 지남에 따라 저장 당일 141.0에서 77.8로 감소하였다. 세레단과 머루는 4°C 저장 2일째에서 1-hexanol은 40.8, 20.8로 보다 높은 peak area 값을 나타낸 후 3일째 1.6, 14.0으로 다시 감소하였고, 레드글로브 품종에서는 4°C 저장 1일째 20.4에서 2일째 14.2로 감소하였다가 저장 3일째 20.1로 다시 증가하는 등 품종 간의 휘발 성분의 뚜렷한 경향성을 찾기 어려웠다(Table 2, 4). 모든 품종에서 4°C 저장 시 2-nonen-1-ol, (E) 성분은 저장 기간이 지남에 따라 peak area가 감소하다가 저장 마지막 날인 3일째에는 거의 검출되지 않았다. 이와 같이 세레단의 ethyl 2,4-decadienoate 성분과 머루의 phenylethyl alcohol 성분이 저장 당일에서 검출되었고 나머지 저장기간 중에는 검출되지 않았으며, 세레단의 hexanoic acid/ethyl ester, phenylethyl alcohol, 1-hexanol 등의 주요 휘발 성분들은 전반적으로 실온 저장한 시료가 4°C 저장한 것에 비해 보다 높은 area 값이 검출되었다. 반면 세레단의 저장 2일, 캠벨의



(a) storage at 4°C



(b) Storage at room temperature

Fig. 1. Volatile profile of modified Campbell by headspace SPME-GC/MS.

Table 2. Volatile compounds identified in Sheridan using SPME-GC/MS

Peak No.	RT ¹⁾	Volatile compounds	Area (total ion counts × 10 ⁴)						
			0 day	1 day		2 day		3 day	
				R ²⁾	4°C	R	4°C	R	4°C
1	12.916	Butanoic acid/ethyl ester	61.1	29.4	33.1	42.1	121.5	53.3	101.9
2	15.529	2-Butenoic acid/ethyl ester	nd ³⁾	0.9	3.5	7.9	6.9	7.2	3.7
3	16.963	1-Hexanol	5.9	13.6	nd	41.1	40.8	22.5	1.6
5	20.136	1R-,alpha-,pinene/3-carene	7.7	5.9	nd	nd	nd	5.8	6.2
6	21.600	Ethanone/2-hydroxy-1-phenyl	4.5	3.7	2.1	2.3	2.7	1.5	1.2
7	23.233	Hexanoic acid/ethyl ester	30.0	12.2	6.3	14.9	39.1	21.1	14.7
9	23.433	3-Hexenoic acid, ethyl ester	2.1	nd	nd	nd	nd	nd	nd
10	24.451	Benzene, 1-methyl-4(1-methylethyl)	1.5	1.2	0.9	1.6	2.3	1.3	1.4
11	24.575	2-Decene,8-methyl-(z)/1-dodecanol	2.4	7.2	4.7	13.7	11.7	8.7	9.7
12	25.279	2-Hexenoic acid/ethyl ester	2.2	nd	nd	1.4	2.3	1.9	0.9
16	28.003	2-Nonen-1-ol, (E)	3.0	nd	0.8	1.0	3.1	1.0	nd
17	28.385	Phenylethyl alcohol	12.9	5.3	nd	12.0	3.8	7.6	1.0
18	29.545	Benzenepropanoic acid, alpha-(hydroxyimino)	nd	nd	nd	2.4	1.2	2.0	0.8
21	31.990	Octanoic acid/ethyl ester	nd	nd	nd	0.7	0.7	0.9	nd
22	34.126	Benzeneacetic acid/ethyl ester	3.5	1.6	nd	6.2	3.5	5.5	0.8
24	44.317	Ethyl 2,4-decadienoate	1.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total			138.1	81.0	51.4	147.3	239.6	140.3	143.9

¹⁾RT: retention time (min). ²⁾R: room temperature. ³⁾nd: not detected.

Table 3. Volatile compounds identified in Red globe using SPME-GC/MS

Peak No.	RT ¹⁾	Volatile compounds	Area (total ion counts × 10 ⁴)						
			0 day	1 day		2 day		3 day	
				R ²⁾	4°C	R	4°C	R	4°C
3	16.963	1-Hexanol	20.6	49.1	20.4	30.3	14.2	107.7	20.1
6	21.600	Ethanone/2-hydroxy-1-phenyl	0.6	1.0	nd ³⁾	nd	nd	nd	nd
11	24.575	2-Decene,8-methyl-(z)/1-dodecanol	2.2	12.4	12.9	9.0	2.9	9.3	9.9
16	28.003	2-Nonen-1-ol, (E)	5.2	6.0	2.8	nd	nd	nd	nd
19	30.910	1-Nonanol	nd	0.9	nd	nd	nd	nd	nd
Total			28.6	69.4	36.1	39.3	17.1	117.0	30.0

¹⁾RT: retention time (min). ²⁾R: room temperature. ³⁾nd: not detected.

Table 4. Volatile compounds identified in Meoru using SPME-GC/MS

Peak No.	RT ¹⁾	Volatile compounds	Area (total ion counts × 10 ⁴)						
			0 day	1 day		2 day		3 day	
				R ²⁾	4°C	R	4°C	R	4°C
2	15.529	2-Butenoic acid/ethyl ester	nd ³⁾	1.4	nd	nd	nd	nd	nd
3	16.963	1-Hexanol	12.3	22.6	9.3	36.1	20.8	23.3	14.0
6	21.600	Ethanone/2-hydroxy-1-phenyl	20.7	24.7	9.5	13.4	3.8	13.2	7.8
7	23.233	Hexanoic acid/ethyl ester	nd	nd	nd	1.1	nd	0.9	nd
11	24.575	2-Decene,8-methyl-(z)/1-dodecanol	2.4	20.9	16.9	14.5	11.8	11.5	13.1
16	28.003	2-Nonen-1-ol, (E)	5.5	3.4	0.9	2.1	1.1	2.6	1.0
17	28.385	Phenylethyl alcohol	1.0	0.7	nd	nd	nd	nd	nd
Total			41.9	73.7	36.6	67.2	37.5	51.5	35.9

¹⁾RT: retention time (min). ²⁾R: room temperature. ³⁾nd: not detected.

저장 2, 3일에 4°C 저장 시 total area가 높게 나타낸다. 이는 각 휘발 성분이 나타내는 향이 다르기 때문이라 판단된다. 풀(grass)향을 띠는 hexanol(13)은 전반적으로 실온 저장에 비해 4°C 저장 시 area가 적게 나타났다. 달콤한 flowery 향을 나타내는 phenylethyl alcohol(14)은 캠벨의 경우 실온 저장 시 저장 기간에 따라 감소하는 반면 4°C 저장 시 저장 3일째 증가함을 확인할 수 있었지만 다른 품종에서는 경향성을 나타내지 않았다. 이에 따라 품종에 따른 적합한 온도에서 저장하는 것이 저장 기간 중 휘발 성분 변화 방지와 품질 유지에 더욱 효과적이라고 사료된다.

Electronic nose에 의한 휘발성 향기 패턴 분석

본 연구에 이용된 MOS type은 전자코의 multi-sensor array 기술을 이용하여 특정 휘발 성분이 각각의 센서에서 전기 화학적 반응을 일으켜 전기적인 신호로 변환되는 원리를 이용한 것으로 사람의 후각인지 체제를 모방한 판별분석(discriminated analysis), 주성분분석(principal component analysis) 등의 패턴 인식 소프트웨어를 사용하여 휘발을 감별함으로써 시료간의 전체적인 향을 감지, 분별을 가능하게 한다(15).

MOS의 12개 센서들 중 PA2, T30/1, SY/gCT1 센서들은 주로 organic solvent를 감지하고, P10/1, P10/2, SY/AA, SY/gCT 센서는 주로 non polar volatiles를 감지한다. SY/G 센서는 주로 ammonia와 sulfur 화합물을, SY/Gh 센서는 주로 aromatic 화합물을 감지한다. T70/2 센서는 식품 향기와

휘발성 성분들을 감지하며 P40/1, SY/LG 센서들은 주로 fluoride와 chloride 화합물을 감지한다. 본 실험에서 사용되는 MOS type은 세라믹 지지체와 이를 통과하는 열선과 지지체를 덮고 있는 반전도성 필름(SnO₂)으로 구성되어 있다. 기기가 작동되면 센서에 산소가 접촉하여 전자를 빼앗아 전기 전도도가 상승되는데, 이때 냄새 성분을 포함한 가스에 환원성 물질 등이 존재하면 전기 전도도의 상승이 감소하게 된다. 이의 감응도를 측정하여 식품 전체의 향을 감지하게 된다(15).

품종별 포도를 4°C와 실온에서 각각 저장하여 저장 기간에 따른 향의 변화는 전자코 분석을 통해 얻은 각 센서별 감응도를 MANOVA 통계 처리하여 유의적 차이를 보이며 구분되는 센서의 수를 나타내었으며(p<0.05), 전반적으로 organic solvent를 감지하는 PA2 센서가 크게 작용하였다. 저장 기간에 따른 센서 변화가 가장 뚜렷했던 캠벨 4°C 저장 결과와 머루 실온 저장 결과를 Table 5와 같이 나타내었으며 다른 품종의 포도도 이와 동일하게 통계 처리하여 품종간의 차별적인 결과를 얻었다. 캠벨은 4°C 저장 결과 총 12개의 센서 중 SY/G, T30/1, P10/1 등 7개의 센서들에서 유의적 차이를 나타내었으나 2, 3일에서 유사한 값을 나타냄에 따라 저장 2일까지 포도의 향이 변화한 후 3일까지 휘발 성분의 변화가 거의 감지되지 않았다. 반면 실온에서 저장한 시료는 SY/G, SY/Gh, SY/gCT1의 센서만이 변화를 보였다. 레드 글로브와 머루는 4°C 저장 시 T30/1, P10/1, T70/2, PA2 등

Table 5. Aroma intensities ($\Delta R/R_0$)¹⁾ of sensors for Campbell at 4°C storage and Meoru at room temperature storage using electronic nose

Sensors	Response of each sensor on Campbell at 4°C storage				Response of each sensor on Meoru at room temp. storage			
	0 day	1 day	2 day	3 day	0 day	1 day	2 day	3 day
SY/LG	0.006±0.000 ^{2)a3)}	0.007±0.001 ^a	0.008±0.001 ^a	0.008±0.000 ^a	0.003±0.005 ^a	0.004±0.001 ^a	0.007±0.001 ^a	0.007±0.001 ^a
SY/G	-0.013±0.001 ^a	-0.015±0.001 ^b	-0.016±0.001 ^b	-0.017±0.000 ^b	-0.004±0.001 ^a	-0.008±0.001 ^b	0.017±0.001 ^c	-0.018±0.002 ^c
SY/AA	-0.004±0.000 ^a	-0.002±0.005 ^a	-0.001±0.004 ^a	-0.001±0.004 ^a	-0.003±0.001 ^a	0.002±0.004 ^a	-0.001±0.004 ^a	-0.003±0.000 ^a
SY/Gh	-0.006±0.001 ^a	-0.007±0.001 ^a	-0.007±0.001 ^a	-0.007±0.001 ^a	-0.003±0.000 ^{ab}	-0.001±0.004 ^a	-0.007±0.001 ^b	-0.007±0.001 ^b
SY/gCTI	-0.005±0.001 ^a	-0.005±0.001 ^a	-0.006±0.002 ^a	-0.006±0.002 ^a	-0.004±0.001 ^a	-0.001±0.003 ^a	-0.006±0.001 ^a	-0.006±0.001 ^a
SY/gCT	-0.002±0.005 ^a	-0.003±0.006 ^a	-0.007±0.002 ^a	-0.007±0.001 ^a	-0.002±0.004 ^a	-0.002±0.005 ^a	-0.008±0.000 ^a	-0.007±0.003 ^a
T30/1	0.573±0.009 ^c	0.649±0.005 ^b	0.684±0.004 ^a	0.681±0.007 ^a	0.040±0.004 ^d	0.147±0.004 ^c	0.362±0.005 ^b	0.414±0.031 ^a
P10/1	0.292±0.007 ^c	0.360±0.005 ^b	0.399±0.004 ^a	0.398±0.009 ^a	0.030±0.003 ^d	0.084±0.002 ^c	0.195±0.001 ^b	0.214±0.020 ^a
P10/2	0.241±0.005 ^c	0.286±0.004 ^b	0.310±0.002 ^a	0.307±0.007 ^a	0.033±0.004 ^c	0.113±0.003 ^b	0.220±0.002 ^a	0.229±0.020 ^a
P40/1	0.272±0.007 ^c	0.340±0.003 ^b	0.376±0.004 ^a	0.376±0.009 ^a	0.026±0.003 ^d	0.070±0.002 ^c	0.172±0.002 ^b	0.194±0.019 ^a
T70/2	0.581±0.009 ^c	0.657±0.004 ^b	0.691±0.004 ^a	0.688±0.007 ^a	0.043±0.004 ^d	0.161±0.004 ^c	0.386±0.005 ^b	0.431±0.031 ^a
PA2	0.688±0.007 ^c	0.751±0.004 ^b	0.778±0.003 ^a	0.778±0.007 ^a	0.083±0.007 ^d	0.274±0.005 ^c	0.528±0.004 ^b	0.570±0.027 ^a

¹⁾ $\Delta R/R_0$ is the sensor response change from reading at starting on acquisition.

²⁾ Values are the means of 3 replicates±SD.

³⁾ Means in the same row with different letters are significantly different by MANOVA.

의 센서에서 유의적 차이를 보였으며 실온에서 저장 결과 P10/2, P40/1 등 보다 많은 센서들이 변화하였고 SY/LG, SY/AA 등 나머지 센서에서는 큰 변화를 나타내지 않았다. 이와 같이 세레단 또한 실온에서 저장한 시료 분석 결과 더 많은 센서의 변화를 나타내었다. 4°C 저장 결과 0, 1일과 2, 3일은 센서의 감응도의 유사함을 보였고 실온 저장 역시 0, 1일의 센서 감응도가 유사함에 따라 휘발 성분이 저장 2일부터 비교적 큰 변화를 확인할 수 있었다. Fig. 2와 3은 principal component analysis(PCA)를 통하여 품종별 포도의 휘발 성분의 변화를 나타내었으며 포도의 저장 기간에 따른 휘발성 향기 패턴에 대한 기여율을 구하였다. 모든 품종을 동시에 PCA로 나타낸 결과 4°C 저장과 실온 저장 시 제 1주 성분 값의 기여율은 전체 향의 차이에 대하여 각각 99.30, 99.36%로 나타났다. 이와 같이 4°C 저장 시 다른 품종에 비해 저장 기간에 따른 레드글로브는 제 1주 성분 값이 -0.50~-0.40 범위에서 변화되어 가장 적은 반면 세레단은 약 -0.40~-0.40 범위에 속해 보다 큰 변화를 보였다. 또한 캠벨은 저장 2, 3일의 휘발성 향기 패턴이 PCA에서 거의 유사한 위치

로 나타났으며 앞에서 언급한 바와 같이 휘발성 향기 변화를 확인할 수 있었다. 실온에서 저장된 포도의 향기 패턴(Fig. 3)은 품종에 따른 차별적인 차이를 제시하였다. 머루와 세레단이 다른 품종에 비해 휘발 성분의 변화가 크고 캠벨과 레드글로브는 제 1주 성분 값이 0.2 범위 안에 속해 큰 변화를 보이지 않았다. 캠벨은 다른 품종과는 달리 실온 저장한 결과가 4°C 저장 시 얻은 포도의 향기 패턴 변화보다 비교적 크게 나타나 다른 품종과의 차별적인 결과를 나타내었다. 전반적으로 모든 품종의 포도는 0일에서 3일로 진행됨에 따라 제 1주 성분 값이 negative에서 positive로 이동하는 경향을 보였으며 품종에 따른 차별적인 향기 성분 패턴을 제시하였다. 또한 4°C 저장 결과 각각의 향기 패턴 변화가 0.1~1.0 범위에 속하나 실온 저장 결과 0.2~1.2 범위에서 변화하는 것을 확인한 결과, 실온 저장에 비해 4°C 저장이 향의 변화가 적음을 알 수 있었다. 이는 품종에 따른 포도의 향기 패턴이 차별적인 변화를 제시하고 저장 온도에 따라 변화하는 경향이 서로 다름에 따라 포도 재배 시 환경요인 중 온도가 크게 영향을 미쳤을 것으로 사료된다.

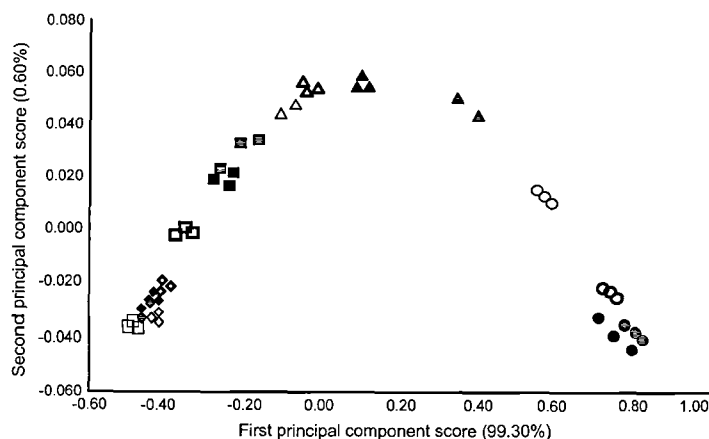


Fig. 2. Principal component analysis (PCA) plot from the obtained data using electronic nose on various grapes during storage at 4°C. Campbell: ○, before storage; ●, 1 day; ●, 2 day; ●, 3 day. Sheridan: △, before storage; △, 1 day; ▲, 2 day; ▲, 3 day. Meoru: □, before storage; □, 1 day; □, 2 day; ■, 3 day. Red globe: ◇, before storage; ◇, 1 day; ◆, 2 day; ◆, 3 day.

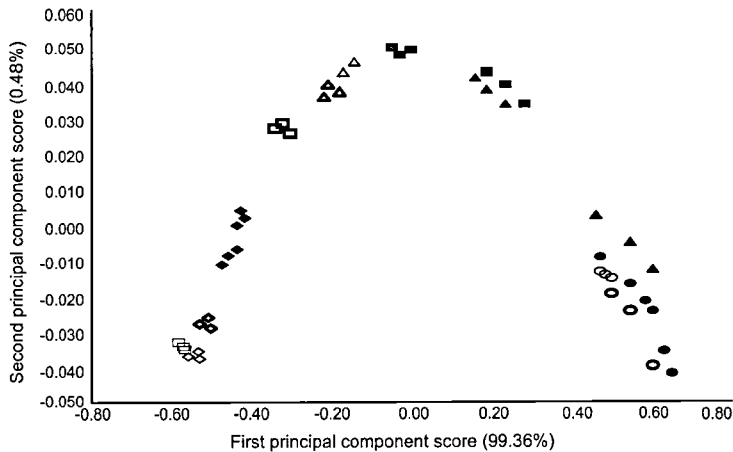


Fig. 3. Principal component analysis (PCA) plot from the obtained data using electronic nose on various grapes during storage at room temperature.

See Fig. 2 for abbreviation.

요 약

품종에 따른 포도를 이용하여 3일 동안 4°C와 실온에 각각 저장함에 따라 변화하는 전체적인 향의 패턴을 전자코를 통하여 분석하였고 SPME-GC/MS 분석 결과를 통하여 휘발성 성분을 분리 동정하였다. 대표적인 포도의 주요 휘발성 성분은 alcohols, esters, acids, terpenes 등으로 GC/MS 분석 결과 butanoic acid/ethyl ester와 1-hexanol, hexanoic acid/ethyl ester, phenylethyl alcohol 등이 주요 성분으로 동정되었다. 캠벨은 다른 품종에 비해 다양한 휘발성 성분이 동정되었고 레드글로브와 머루 품종에서는 1-hexanol, 2-decene, 8-methyl-(z)/1-dodecanol 등을 제외한 나머지 휘발성 성분은 거의 나타나지 않았다. 또한 전자코를 이용하여 휘발성 향기 성분 패턴 분석결과 4°C와 실온 저장한 시료의 제 1주성분 값의 기여율은 각각 99.30, 99.36%로 품종에 따라 구분이 가능하였다. 4°C 저장 시 저장 기간에 따른 제 1주성분 값의 변화 범위는 실온에서 저장한 것에 비해 적었음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국원자력연구원(KAERI) 기관 고유사업의 지원에 의하여 수행된 연구 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

문 헌

- Kanner J, Frankel E, Granit R, German B, Kinsella JE. 1994. Natural antioxidants in grapes and wines. *J Agric Food Chem* 42: 64-69.
- Vinson JA, Yang J, Proch J, Liang X. 2000. Grape juice, but not orange juice, has in vitro, ex vivo, and in vivo antioxidant properties. *J Med Food* 3: 167-172.
- The AF News Press. 2002. The Annual Report of Food Industry. Seoul. p 200-205.
- Lee SY, Lee KH, Chang KS, Lee SK. 2000. The changes of aroma in wine treated with reverse osmosis system. *Korean J Food Sci Tech* 32: 17-24.
- Park ER, Kim KS. 2000. Volatile flavor components in various varieties of grape (*Vitis vinifera* L.). *Korean J Postharvest Sci Technol* 7: 366-372.
- Rosillo L, Salinas R, Garijo J, Alonso GL. 1999. Study of volatiles in grapes by dynamic headspace analysis application to the differentiation of some *Vitis vinifera* varieties. *J Chromatography A* 847: 155-159.
- Bonino M, Schellino R, Rizzi C, Aigotti R, Delfini C, Baiocchi C. 2003. Aroma compounds of an Italian wine (*Ruche*) by HS-SPME analysis coupled with GC-ITMS. *Food Chemistry* 80: 125-133.
- Schreier P, Drawert F, Junker A. 1976. Identification of volatile constituents from grapes. *J Agric Food Chem* 24: 331-336.
- SAS Institute, Inc. 2000. SAS user's guide. Statistical analysis systems institute, Cary, NC, USA.
- Jang MR, Jeong HJ, Lee HK. 2002. Preparation of optimal condition for residual pesticides analysis by solid-phase microextraction in water. *J Korean Soc Water Quality* 18: 421-433.
- Park GB, Lee SG. 2000. Determination of volatile organic compounds (VOCs) in drinking water using solid phase microextraction (SPME). *Anal Sci Technol* 13: 277-281.
- Kataoka H, Lord HL, Pawliszyn J. 2000. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *J Chromatography A* 880: 35-62.
- Kotseridis Y, Baumes R. 2000. Identification of impact odorants in bordeaux red grape juice, in the commercial yeast used for its fermentation, and in the produced wine. *J Agric Food Chem* 48: 400-406.
- Ferreira V, Hernández-Orte P, Escudero A, López R, Cacho J. 1999. Semipreparative reversed-phase liquid chromatographic fractionation of aroma extracts from wine and other alcoholic beverages. *J Chromatography A* 864: 77-78.
- Shin JA, Lee KT. 2003. The identification of blended sesame oils by electronic nose. *Korean J Food Sci Tech* 35: 648-652.