

## 질량분석기 기반 전자코를 이용한 저장 온도별 머스크멜론의 향기 패턴 분석

윤예리 · 노봉수<sup>1</sup> · 김병삼 · 권기현 · 김종훈 · 김상희 · 최덕주<sup>2</sup> · 차환수\*

한국식품연구원, <sup>1</sup>서울여자대학교, <sup>2</sup>인천 재능대학교

### Analysis of Aroma Patterns in Muskmelon at Different Storage Temperatures Using a Mass Spectrometry-based Electronic Nose

Aye-Ree Youn, Bong Soo Noh<sup>1</sup>, Byeong-Sam Kim, Ki-Hyun Kwon, Jong-Hoon Kim, Sang-Hee Kim, Duck Joo Choi<sup>2</sup>, and Hwan-Soo Cha\*

Korea Food Research Institute

<sup>1</sup>Seoul Women's University

<sup>2</sup>JEI University

**Abstract** Changes in the flavor of muskmelons stored at different temperatures were examined to judge aroma patterns during storage. A mass-spectrometry based electric nose was used to distinguish the subtle differences in the muskmelon's volatile compounds. The data were used for a discriminant function analysis (DFA), and then the partial least square algorithm was used for a quantitative analysis. Volatile components in the muskmelons increased with storage, and the first discriminant function score (DF1:  $r^2=99.88\%$ ,  $F=3072.5$ ) moved from a positive position to a negative position as the storage period increased. The proper point of maturity was anticipated as the 28<sup>th</sup> day at 0°C, 21<sup>st</sup> day at 4 and 7°C, and 14<sup>th</sup> day at 10°C. Also, using the DF1 score we could predict the general tendency (vitamin C, stem moisture, acidity) of the muskmelons. The electronic nose revealed that the major volatile compounds that changed during storage of the melons were ethyl ethyl acetate, butyl acetate, nonanol, dodecanoic acid, hexadecanoic acid and tricosane. The amount of volatile compounds detected increased during storage.

**Keywords:** Korean muskmelon (*Cucumis melo* L.), electronic nose, mass spectrometry, storage temperature, discriminant function analysis (DFA)

## 서 론

현대인들에게 과실류는 비타민이나 무기질의 급원으로 영양학적으로 좋은 급원이다. 뿐만 아니라 과실류에 존재하는 향기성분은 미량 존재하지만 기호도 및 저장 중 품질 평가에 중요한 역할을 하므로, 향기성분을 이용하여 적절한 성숙단계를 예측하는 것은 유통 시 중요한 품질 판단척도가 된다. 이처럼 과실의 휘발성분은 식품의 가장 기본적이고 주요한 품질 및 관능적인 면에서 척도가 된다(1). 주로 사용되는 향기분석 방법으로는 정량적 방법인 gas chromatography(GC), gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS)와 주관적 방법인 훈련된 관능검사 요원들을 이용한 기호도 검사와 분석적 관능검사인 묘사분석 등이 있다. GC, GC/MS 방법들은 복잡한 전처리 과정으로 인하여 일부 휘발성분의 손실과 분석 시 많은 시간이 소요되므로 많은 양의 시료를 분석하는 데에 어려움이 많다. 휘발성 향기성분이 완전히 분리되지 않으면 정확한 패턴을 보이지 않아서 경향을 파악하기 힘들기 때문에, 적합한 향추출을 위해서는 합당한 컬럼의 선택과 분

리조건 등의 확립이 중요하다(2-4). 기호도 검사는 많은 시간이 경과한 후 재현성 있는 결과를 얻기가 쉽지 않을 뿐만 아니라 저장 중 변화하는 역겨운 냄새나 독성을 가지고 있는 특성향기에 대한 분석은 불가능할 뿐만 아니라 이런 향기에 오랜 시간 노출될 경우 후각이 쉽게 피로하게 된다. 또한 관능요원들 간에 기호도 차이, 표현방법의 차이 등에 의해 재현성 있는 결과를 도출해 내기 어려운 단점이 있다(5). 일반적인 묘사분석 기법은 제품군에 대해 관능적 특성 용어를 도출, 정의하고 특성강도를 객관적으로 평가하는 방법으로 식품의 관능적 특성을 객관적으로 이해하고자 할때 효과적으로 사용되는 방법이지만, 훈련된 패널이 필요하다(6).

이러한 문제점을 해결하기 위한 방법 중 하나인 전자코 장치는 사람의 후각 조직이 향을 인지하는 방식으로 복잡한 향과 냄새성분을 감지할 수 있는 비파괴적인 분석 방법으로 개발되었다(7). 이는 사람의 기능을 100% 따라 갈 수는 없지만, 시료에 적합한 센서를 선택함에 따라 신속하고 편리하게 휘발성분의 패턴을 분석할 수 있다. 그리고 GC와 같이 성분 하나하나를 분리하여 향을 분석하는 것이 아니라 인간이 감지하는 것처럼 제품에 배합된 전체의 향을 감지하는 특성을 가지고 있기 때문에 식품류의 품질평가 및 관리, 숙성 평가 등에 널리 활용되어 왔다(8). 전자코는 headspace 안의 향에 반응하는 일련의 센서들을 통합하는 센서기술에 기초를 두고 있으며, 센서들과 시료간의 상호작용에 의해서 특징적인 반응을 보인다. 따라서 비슷한 향을 가진 시료는 비슷한 패턴을 보여주고, 다른 향을 가진 시료는 서로

\*Corresponding author: Hwan-Soo Cha, Korea Food Research Institute, Seongnam, Gyeonggi 463-746, Korea  
Tel: 82-31-780-9243  
Fax: 82-31-780-9169  
E-mail: hscha@kfri.re.kr  
Received January 26, 2011; revised April 27, 2011;  
accepted May 17, 2011

다른 패턴을 보여준다(9). 본 연구에 사용된 질량분석기(Mass spectrometer) 기반의 전자코는 ion fragmentation에 의해 mass-to-charge(m/z)의 분포 결과를 분석한 후, 휘발성분의 ion 분포 차를 이용한 시료 간 차이뿐만 아니라 휘발성분에 대한 정확한 정보를 제공한다. 그리고 시료간의 차별성은 물론 정량적인 분석이 가능하며 각 fragment에 대한 기존의 library를 활용하여 예상되는 물질에 대한 동정도 가능하다는 장점이 있다(10).

멜론(*Cucumis melo* LINNE)은 국민의 소득향상과 웰빙식품의 선호와 함께 과실의 독특한 향기와 높은 당도로 인하여 소비자들에게 각광을 받고 있다(11). 하지만 멜론과 같은 후숙과일은 장기간 저장 할 경우 풍미의 변화가 쉽게 일어난다고 알려져 있다고 하여(12), 저장 중 품질변화 정도를 판단하는 것이 중요하다. 또한 멜론과 마찬가지로 후숙과일의 일종인 참다래도 저장온도에 따라 풍미의 변화가 큰 것을 보고(13)함에 따라, 저장온도가 과실의 향기성분에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 현재까지 이루어진 멜론 휘발성 향기성분에 대한 연구의 대부분은 GC와 GC-MS를 이용한 것으로 휘발성 향기성분이 58 종류 정도인 것을 밝혔으며(14,15), Wylie와 Leach(15)와 Kemp 등(16)도 GC, GC/MS등에 의한 기기분석 방법들을 이용하여 서양 품종 멜론의 휘발성 향기성분에 대한 연구들을 하였다. 하지만 전자코를 이용한 멜론 향기성분 분석에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 저장·유통 시 온도차이에 따라 머스크멜론 향기성분의 차이를 사람의 후각조직과 가장 비슷하게 배합된 전체의 향을 감지하는 방법인 질량분석기 기반 전자코를 이용하여 저장 초기의 품질이 유지되는 저장 중 시점을 예측하는 것에 활용하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료 및 저장

특등급의 적숙과 머스크멜론으로 2008년 12월 8일에 전남 나주 지역에서 재배한 착과 후 50일이 된 Thankyou 품종을 실험에 사용하였다. 2.06±0.12 kg 크기의 머스크멜론을 366×275×160 mm 골판지 상자 안에 3개씩 넣어 머스크멜론이 온도에 따른 저온장해가 있는지 알아보기 위한 0°C, 냉장유통 중 변화를 보기 위한 4와 7°C 그리고 실온유통 중 변화를 보기 위하여 10±1°C가 유지되는 저장고(97% RH)에서 저장하였다. 0°C에서는 30일간, 4와 7°C에서는 28일간, 10°C에서는 21일간 보관하며 7일 간격으로, 3회 반복실험 하였다.

### 시료 제조

정상과의 중앙 단면을 기준으로 1 cm 밖으로 절단한 부분의 과즙을 vortex mixer(VXR B, IKA-werke, Staufen, Germany)로 2분간 교반 후 원심분리(3,000 rpm, 15 min)하여 상층액을 여과(Whatman No. 2)하고 Sepak C<sub>18</sub>(Waters, Milford, MA, USA)으로 정제시킨 다음 0.45 µm membrane filter(Millipore Co. Ltd., Billerica, MA, USA)로 여과한 여액을 시료로 사용하였다.

### 질량분석기 기반 전자코에 의한 분석 및 통계처리

과즙 0.5 g을 PTFE/silicone 뚜껑이 있는 10 mL vial(Pharma Fix, Chemmea, Slovakia)에 넣은 후 incubation(80°C, 300 rpm, 5 min)하여 130°C의 주입구 온도를 유지하며 needle을 주입하였다. 이때 사용한 가스는 질소(99.999%)였으며 분당 230 mL의 유속으로 흘려보냈다. 데이터 수집시간은 3분이었으며 분석 후 purge는 3분간 지속되었고 시료 사이에서의 purge도 3분간을 유지하였다.

Syringe purge는 3초를 유지한 후 thermostated tray holder(4)에 놓은 후 head space syringe를 사용하여 2.5 mL 취하였다. 취해진 시료는 자동시료채취기가 연결된 전자코(SMart Nose 300, SMart Nose, Balzers Instruments, Marin-Epagnier, Switzerland)로 분석하였다. 분석에 사용된 전자코는 질량분석기(Quadrupole Mass Spectrometer, Balzers Instruments)가 연결되어 있으며 휘발성 물질들은 70 eV에서 이온화시켜 180초 동안 생성된 이온물질을 사중극자(quadrupole) 질량 필터를 거친 후 특정 질량 범위(10-160 amu)에 속하는 물질을 정수단위로 측정하여 channel수로 사용하였다. 실험분석 초기에 공기 시료를 대조구로 사용하여 5번 반복하여 시행하였고, 각각의 시료는 5번 반복을 실시하였다.

통계 처리는 각기 다른 channel의 intensity는 matrix형태(20×20-30×30)로 기록되었으며 이온화되어 얻어진 분자들의 질량별 검출량을 선택하되 가장 차별성을 높게 표현하는 분자량(m/z)을 갖는 variables 그룹을 20-30개 선정하여 판별함수분석(discriminant function analysis)을 실시하였다. 이때 사용된 소프트웨어는 SMart Nose® statistical analysis software를 사용하였다.

### 적정 산도, 꼭지 수분 함량 및 vitamin C 함량

여과액 10 g에 증류수 20 g을 가하여 희석한 후 0.1 N NaOH 용액으로 pH 8.2까지 적정하여 소비된 량을 citric acid로 환산하여 나타내었다. 꼭지 수분함량은 멜론 꼭지 T자의 끝부분 3곳을 각각 1.5 cm 자른 것과 꼭지 중심부 1.0 cm 자른 것 약 2 g을 식품 공전 일반시험법(17) 중 상압가열건조법에 따라 측정하였다. Vitamin C 함량은 AOAC법(18)에 따라 시료를 원심 분리하여 0.45 µm membrane filter를 통과시키고, 약 10±1°C 정도 된 여액을 HPLC system(Waters)으로 분석하였다. YMC-Pack Polyamine II column (4.6×250 mm, 5 µm, Waters)을 사용하였고, acetonitrile:50 mM NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (v/v, 7:3) 용액을 1.0 mL/min의 속도로 254 nm에서 분석하였다. 측정에 사용한 표준물질인 ascorbic acid는 Sigma-Aldrich(St. Louis, Mo, USA)의 제품을 사용하였다.

## 결과 및 고찰

저장온도 차이에 따른 저장 중 머스크멜론의 전체적인 휘발성 향기성분의 차이를 구분하고자 질량분석기 기반으로 한 전자코를 이용하여 멜론의 저장온도별 저장 중 향기성분의 변화를 보았다. Fig. 1은 머스크멜론의 수출 시 유통 온도(7°C)에서 저장 중 mass spectrum의 변화를 10<sup>-13</sup> 이하의 Y scale을 제외하고 나타내었다. Amu 40 이하인 fragment(m/z)는 주로 공기성분에 해당하는 것이므로 40-160 amu에서의 intensity에 초점을 두어 비교분석하였다. 공기(Fig. 1(a))에 비하여 머스크멜론의 저장기간이 길어질수록(Fig. 1(b)-1(f)) amu값이 90까지 여러 가지 성분들이 검출되고 피크의 높이가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 머스크멜론의 저장 중 휘발성 향기성분의 감응도가 크다는 것을 보여준다. 따라서 머스크멜론의 휘발성 향기 성분으로부터 생성되는 ion fragment중 각 시료 간에 차별성이 높은 fragment(m/z)를 20-30여 개 선택하여 해당 intensity값을 이용하여 판별함수분석을 실시하였다. 이때 가장 차별성을 높게 표현하는 분자량(m/z)을 갖는 variables 그룹 20-30여개 정도를 선정하는 것은 통계프로그램에 의해 자동적으로 선별하였다.

Fig. 2는 저장온도별 머스크멜론을 MS를 바탕으로 한 전자코로 분석하여 ion fragment(m/z)를 선별한 후 data를 판별함수분석을 실시하여 가장 영향력이 큰 판별함수 값인 DF1(discriminant function first score), DF2(discriminant function second score)를

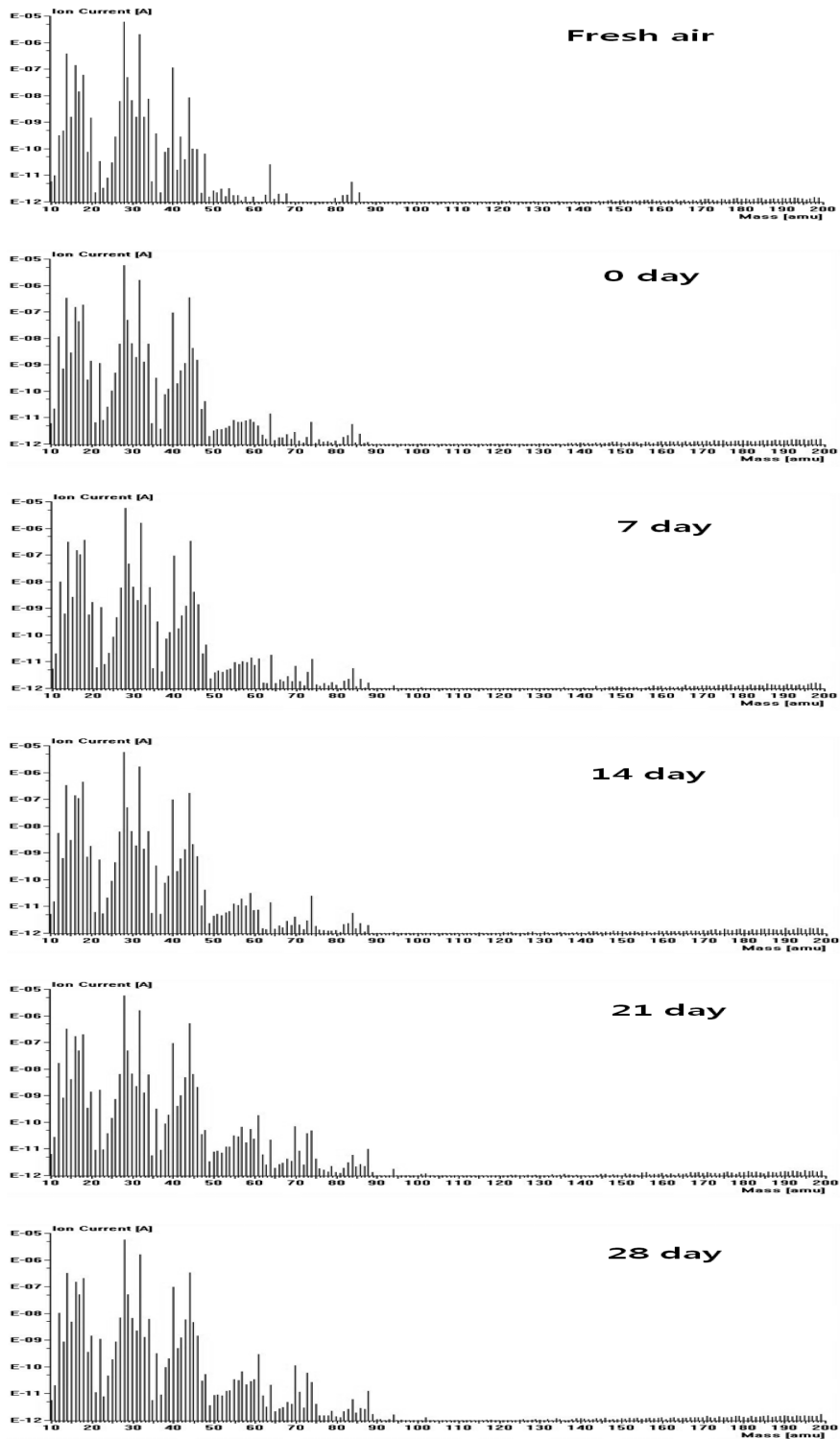
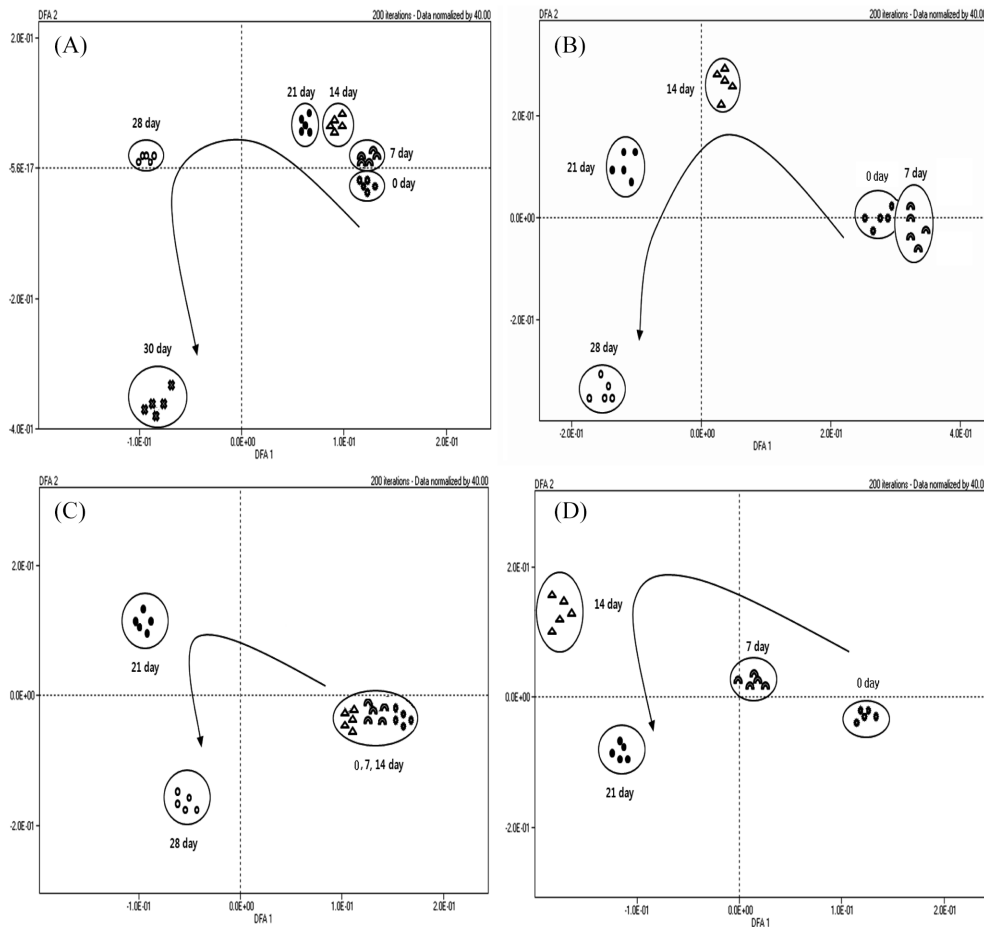


Fig. 1. Mass spectrum of volatile compounds from muskmelon analyzed by an electronic nose based on MS during storage at 7°C.

중심으로 종속변수를 해석하여 저장 중 향기성분 변화를 보았다. 저장온도 차이에 따른 저장 중 머스크멜론의 향기성분의 변화를 알아보기 위해 사용된 DF1과 DF2의  $r^2$ 값은 각각 99.88%와 99.22%로 DF1값이 머스크멜론의 향기성분이 차이를 나타내는 가장 주요한 수치이며, DF2값도 큰 의미를 부여 할 수 있는 수치로 판단된다.

본 연구에서는 머스크멜론의 저장 중 향기성분을 전자코 분석

을 통하여 grouping함으로써 저장 중 전체적인 향기성분 변화 패턴을 알 수 있었다. 0°C에서 30일동안 머스크멜론을 저장하는 것을 분석한 결과 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 저장기간이 길어질수록 DF1은 양에서 음의 방향으로 이동하는 것을 확인 할 수 있었으며, 저장 30일에는 DF1 뿐만 아니라 DF2도 음의 방향으로 이동하였다. Fig. 3은 저장 중 DF1 값의 변화를 나타낸 것으로 초기에 0.12였으며, 저장 21일에는 0.06으로 값이 감소하는 경



**Fig. 2. Discriminant function analysis of the electronic nose data for volatile compounds from muskmelon stored at 0°C (A), 4°C (B), 7°C (C) and 10°C (D).** (DF1:  $r^2$  99.88%, F value 3072.5 and DF2:  $r^2$  99.22%, F value 477.0)

향을 보였지만 양의 값으로 저장 초기에 비하여 향기성분에 큰 변화를 보이지 않았다. 하지만 저장 28일과 30일에는 DF1이 음의 값(-0.09, -0.08)으로 이동되어짐에 따라 저장 중 향기성분이 급격하게 변화하는 것으로 나타났다. 저장기간(x)과 DF1값(y) 간에는  $y = -0.047x + 0.203$  ( $r^2 = 0.833$ ) 관계가 형성되며, 향후 0°C 저장 중인 머스크멜론의 미지의 DF1값을 본 식에 대입하면 초기와 비교하여 품질 정도 예측이 가능하다.

4°C(Fig. 2(b))와 7°C(Fig. 2(c))에서 저장한 머스크멜론의 향기성분을 분석한 결과 DF1이 14일까지는 양의 값에 있다가, 저장 21일에는 음의 방향으로 이동되면서 향기성분의 변화가 일어나기 시작하였다. 그리고 저장 28일 후에는 DF1 뿐만 아니라 DF2도 음의 값으로 변화하면서 저장 초기와는 확연히 다른 향기성분의 변화가 일어난 것으로 판단된다. 전자코를 이용하여 전체적인 향성분을 측정하였을 때, 4와 7°C 저장에서는 저장 초기부터 14일까지 유사한 향이었으나 21일부터 변화하기 시작한 것과 유사하였다. 10°C 저장 머스크멜론은 DF1이 7일까지는 양의 값에 있다가, 저장 14일에는 음의 방향으로 이동되면서 향기성분의 변화가 일어나기 시작하였다(Fig. 2(d)). 저장 21일에는 DF1 뿐만 아니라 DF2도 음의 값으로 변화하였으며, 향이 급격하게 변화하였다. 이는 4와 7°C에서 저장 중 변화 패턴과 유사하였다. 이러한 향기성분의 변화는 머스크멜론이 저장 중 숙기가 지나고 노화가 진행되어지면서 일어난 것으로 유추된다.

Table 1은 0°C 저장 시 머스크멜론의 산도, 꼭지 수분함량 그

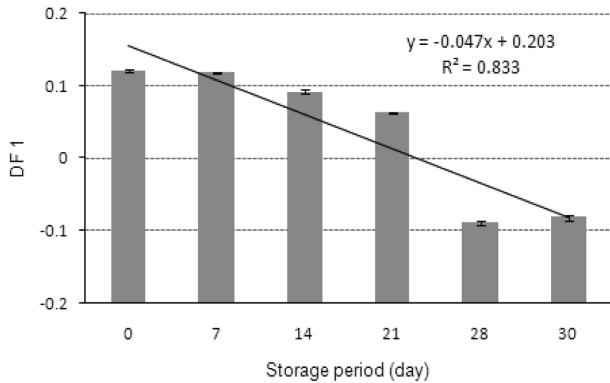
리고 비타민 C 함량의 변화를 나타낸 것이다. 과채류의 신맛을 나타내는 지표로 사용되는 산도는 저장초기 0.48%이었으며, 저장 중 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 저장 7일부터 0.41%로 감소하기 시작하여, 21일 후에는 0.28%로 저장 초기에 비하여 유의적으로 감소하였다( $p < 0.05$ ). 저장 28일 후에는 0.23%로 초기에 비하여 약 50% 정도 감소되었다( $p < 0.05$ ). Koh 등(19)은 제주산 온주밀감을 3과 5°C에서 저온 저장을 하였을 때, 산함량이 호흡작용에 의해 조금씩 감소하는 경향을 보이기 시작했다. 온도에 따라 큰 차이는 보이지 않았다고 보고하였다. 하지만 머스크멜론의 경우에는 0에서 저장할 경우 저온저장으로 인하여 산함량의 변화율이 커짐에 따라 품질 유지에 차이가 있는 것으로 유추된다. 또한 Park 등(20)은 참외의 산도가 저장초기 0.24%로 머스크멜론보다 낮았고 그 함량은 저장 중 감소한다고 보고하였지만, 큰 차이를 보이지는 않았다. 멜론의 상품성에 큰 영향을 주는 멜론의 꼭지는 신선도를 판단하는 기준이 되고 있으며, 꼭지가 시들게 되면 멜론은 상품성은 잃게 되므로 소비자에게 좋지 않은 영향을 미친다. 저장 초기에는 꼭지 수분 함량이 89.0%이었던 것이 14일까지는 81.1%로 초기와 유의적인 차이없이 꼭지 수분이 유지되었다( $p < 0.05$ ). 그러나 저장 21일 부터는 73.9%로 감소하기 시작하여 28일에는 29.6%로 크게 감소하였다( $p < 0.05$ ). 이는 과실을 0°C 저온 저장을 할 경우 경도를 유지시켜 줄 뿐만 아니라 호흡량 및 증산을 감소시켜 과실의 품질을 유지시켜 주지만, ‘신고’배의 경우에도 저온 저장으로 인한 과피 흑변이나 얼

**Table 1. Acidity, Moisture content of muskmelon's stem and vitamin C contents during storage at 0°C**

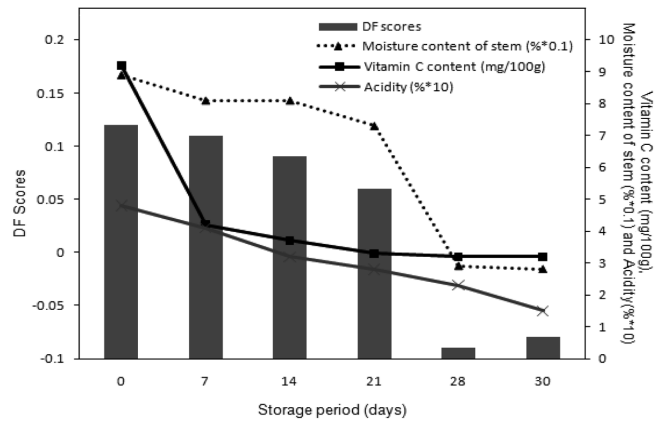
Items	Storage period (day)					
	0	7	14	21	28	30
Acidity	0.48±0.02 <sup>1)a2)</sup>	0.41±0.02 <sup>b</sup>	0.32±0.02 <sup>c</sup>	0.28±0.01 <sup>d</sup>	0.23±0.01 <sup>d</sup>	0.15±0.03 <sup>e</sup>
Moisture content	89.0±2.2 <sup>a</sup>	81.0±1.6 <sup>ab</sup>	81.1±1.8 <sup>ab</sup>	73.9±4.1 <sup>b</sup>	29.6±1.4 <sup>c</sup>	28.8±2.2 <sup>c</sup>
Vitamin C contents	9.21±0.2 <sup>a</sup>	4.29±0.2 <sup>b</sup>	3.79±0.2 <sup>c</sup>	3.35±0.1 <sup>c</sup>	3.28±0.2 <sup>c</sup>	3.29±0.2 <sup>c</sup>

<sup>1)</sup>Average±SD of triplicate determinations.

<sup>2)</sup>Values with different small letters (a-e) among muskmelons of same storage temperature during storage day are significantly different at  $p < 0.05$  based on Duncan's multiple range test.



**Fig. 3. Relationship between DF1 and storage period of muskmelon stored at 0°C.** (DF1:  $r^2$  99.88%, F value 3072.5 and DF2:  $r^2$  99.22%, F value 477.0)



**Fig. 4. Co-presentation between DF first scores of electronic nose and general constituents of muskmelon stored at 0°C.**

록과 같은 장해현상을 발생시키는 것으로 보고 되어진 바(21) 멜론의 꼭지 시늬 현상도 이와 유사한 결과라고 사료되어진다. 머스크멜론의 중요한 영양성분 중 하나인 vitamin C 함량은 저장 초기에 100 g당 9.21 mg이었던 것이, 저장 7, 14일 이후에는 각각 4.29, 3.79 mg으로 유의적인 차이를 나타내었다( $p < 0.05$ ). 또한 21일 이후부터 30일까지는 3.29-3.35 mg으로 저장 초기에 비하여 약 68%의 vitamin C 함량 손실률을 보였다. 이는 질량분석기 기반 전자코를 이용하여 머스크멜론 향기성분의 패턴 분석으로 얻어진 결과를 통하여 저장 중 품질변화를 예측하는 것이 가능하다고 판단된다. Fig. 4는 0°C 저장 중 DF1과 일반성분(비타민 C 함량, 꼭지 수분함량, 산도)과의 관계를 분석한 결과로 저장 초기에 비하여 DF1값은 저장 21일(0.06)에서 28일(-0.09)이 되는 시점이 크게 변화하였다. 이 시점에서 꼭지 수분함량도 7.3%에서 2.9%로 60% 이상 큰 폭으로 감소하였으며, 산도의 경우에도 특히 21일 이후에 가장 큰 폭으로 감소하였다. 그리고 비타민 C 함량은 저장 초기 9.2 mg/100 g이었던 것이 7일부터 4.2 mg/100 g로 큰 폭으로 감소하였으며, 이후에도 계속적으로 감소하였다. 이는 전자코로 분석한 DF1 값을 이용하여 일반성분들의 경향을 예측하는 것이 가능한 것으로 보여진다.

머스크멜론의 숙도 증가 또는 수확 후 저장기간이 경과함에 따라 증가하는 대표적인 향기성분을 GC로 측정된 결과 ethyl acetate, butyl acetate, hexyl acetate와 같은 저급 ester 화합물이 대부분인 것으로 알려져 있다(14,22). Wyllie와 Leach(15) 보고에 의하면 Golden Crispy 멜론으로부터 동정된 저급 ester 화합물 향기성분들은 일반적으로 과실이 완숙 할수록 많이 함유되어 있다고 하였다. 머스크멜론의 7°C 저장 중 향기성분의 변화를 전자코로 분석을 하였을 때 얻을 수 있는 150여개 peak들 중에 머스크멜론 저장 중 가장 민감한 감응도 차이를 보이는 ion fragment들을 백분율로 Table 2에 나타내었으며 예측되는 화합물들을 분류하였

다. 저장 중 뚜렷한 변화를 보인 ion fragment들은 43, 56, 57, 60, 61, 70, 71, 73, 87, 88 amu이었으며, 이 중 가장 큰 변화를 보인 것은 61, 70, 73, 88 amu이었다. 이는 ester류(ethyl acetate, butyl acetate, hexyl acetate, benzyl acetate)의 화합물들의 대표적인 ion fragment들이었다. 이 중 ethyl acetate의 대표적인 ion fragment들 중 저장 중 변화하는 ion fragment들이 71%정도 일치하였으며, butyl acetate는 66%정도 일치함에 따라 hexyl acetate(42%)와 benzyl acetate(17%)에 비하여 머스크멜론 저장 중 큰 변화를 보인 ester 화합물인 것으로 판단된다. 저장 중 변화하는 알코올류에서는 전체 ion fragment들 중 저장 중 큰 변화를 보인 ion fragment들이 nonanol의 경우 62%정도 일치함에 따라 octanol(42%)과 hexanol(40%)에 비하여 머스크멜론의 저장 중 변화하는 대표적인 알코올 화합물인 것으로 판단된다. Acid류에서는 전체 ion fragment들 중 저장 중 큰 변화를 보인 ion fragment들이 dodecanoic acid의 경우 71%정도 일치하였으며, hexadecanoic acid는 67%일치함에 따라 저장 중 변화하는 대표적인 acid류 화합물인 것으로 판단된다. 그 외 hydrocarbons류(tricosane, nonadecane), pyridine 및 benzaldehyde 화합물도 머스크멜론 저장 중 증가하는 것으로 나타났다. 머스크멜론의 저장 중 휘발되는 향기성분을 전자코로 측정 시 여러 화합물들 중에 가장 큰 변화를 보였던 것은 ethyl acetate와 dodecanoic acid 인 것으로 나타났다. Jung과 Jung(23)은 약주의 ethyl acetate 함량이 일정량의 증가 시점까지는 쾌감을 느꼈으나 그 양을 초과하게 되면 쾌감이 감소하는 경향을 보임에 따라, 본 실험에서도 저장 21일 이후부터는 저장 초기에 비하여 ethyl acetate를 나타내는 ion fragment의 intensity가 급격하게 증가함에 따라 불쾌감을 유발 할 수 있을 것으로 판단된다. Yabumoto와 Jennings(24)는 머스크멜론에서 분리 동정한 향기성분들을 국내산 참외와 비교해 보았을 때, 머스크멜론이 국내산 참외보다 많은 종류의 ester 류를 포함하고 있으며 국내산

Table 2. Changes of response at each ion fragment of electronic nose based on mass spectrum of volatile compounds from muskmelons stored at 7°C

amu	Storage period <sup>1)</sup>							Chemical Class																
	7	14	21	28	35	42	49	Esters		Alcohols			Acids			Hydrocarbons			Miscellaneous					
								Ethyl acetate	Butyl acetate	Hexyl acetate	Benzyl acetate	Nonanol	Benzyl alcohol	Hexanol	Octanol	Dodecanoic acid	Hexa decanoic acid	Butanoic acid	Tricosane	Nona decane	Pyridine	Benz aldehyde		
41	-62	-19	-26	-3																				
42	-45	-17	-10	8																				
43	-52	-33	45	87																				
45	-43	-48	-42	-56																				
50	-10	21	60	55																				
51	-11	17	29	39																				
52	-12	12	18	27																				
53	-23	23	37	54																				
54	-10	24	42	58																				
55	-31	13	67	83																				
56	-27	21	60	97																				
57	-17	6	359	398																				
60	-31	-3	140	176																				
61	34	132	1666	2903																				
63	-5	3	104	102																				
65	-7	7	31	21																				
69	-7	18	37	42																				
70	22	79	1104	1915																				
71	-8	16	217	360																				
73	30	98	1096	1915																				
74	18	-50	386	153																				
75	6	-4	198	176																				
77	-4	4	8	1																				
78	-4	-4	16	9																				
79	1	-1	225	143																				
80	-1	7	25	13																				
81	-1	9	40	26																				
84	0	1	4	3																				
85	-2	-2	25	17																				
87	0	3	91	132																				
88	10	26	551	872																				
89	0	8	43	70																				

<sup>1)</sup>[(Response)treatment-Control]×100(%) / Control

<sup>2)</sup>Grey parts mean major ion fragments of each volatile compounds.

참외는 머스크멜론보다 alcohol 류와 aldehyde류가 더 풍부하게 존재함에 따라 머스크멜론의 ester 류의 성분은 전체적인 향기를 나타내는 주요 성분임을 알 수 있었다.

Maul 등(25)과 Gomez 등(26)도 전자코를 이용하여 토마토와 만다린을 저장온도와 저장기간의 차이에 따라 구분하고 저장수명을 예측하였으며, 포도도 저장온도와 기간에 따라 전자코와 관능검사, 색도로 측정하여 높은 구분율을 보였다(27). 오렌지와 사과가 기계적 또는 온도의 영향으로 과피가 손상되었을 때, 이들의 정도 차이를 전자코로 구분(28)함으로써 수확 후 품질관리에 이용함과 동시에 전자코의 활용범위를 넓히는 것에 기여하였다. 본 연구에서도 비파괴적인 분석 방법인 MS-전자코를 이용하여 머스크멜론의 저장 중 전체적인 향기 성분의 변화를 보았으며, 일반성분들에서도 전자코로 측정 시 향이 급격하게 변화하는 시점에서 성분들도 변화하는 것을 알 수 있었다. 이는 전자코 측정으로 전체적인 머스크멜론의 품질을 예측하는 것이 가능하다고 판단된다.

### 요 약

머스크멜론의 저장온도 차이에 따른 저장 중 미세한 향기성분의 변화를 질량분석기 기반 전자코를 이용하여 품질 변화 정도를 판단하였다. 저장기간이 증가함에 따라 향기성분이 변화하면서 휘발성분이 증가하였는데, 판별함수분석 결과 DF1값이 99.8%로 큰 영향을 받았으며 향기성분의 변화가 크게 나타날수록 DF1값이 음의 방향으로 이동하였다. 이후 DF1 뿐만 아니라 DF2도 음의 값으로 변하면서 저장 초기와는 확연히 다른 향기성분의 변화가 일어난 것으로 판단된다. 0°C 저장에서는 28일, 4와 7°C에서는 21일, 10°C에서는 14일까지 저장 초기와 유사한 향기성분을 나타냈으며, 이는 저장 온도가 낮아질수록 휘발성분의 변화가 적게 일어났다. 이러한 향기성분의 변화는 머스크멜론이 저장 중 숙기가 지나고 노화가 진행되어지면서 일어난 것으로 유추된다. 또한 전자코로 분석한 DF1 값을 이용하여 일반성분들(비타민 C 함량, 쪽지 수분함량, 산도)의 저장 중 경향도 예측 가능 하였다. 머스크멜론의 저장 중 변화하는 전자코의 mass spectrum에 나타난 주요 향기성분은 이미 보고된 GC/MS의 분석 결과와 유사한 ethyl acetate, butyl acetate, nonanol, dodecanoic acid, hexadecanoic acid, tricosane과 같은 성분들로 나타났으며, 저장 중 전자코에 감지되는 양은 계속적으로 증가하였다.

### 문 헌

1. Ishikawa Y. Utilization of functional materials in fruits (in Japanese). Fruit in Japan. Kazusa Press, Chiba, Japan. pp. 20-47 (1996)
2. Hodgins D, Simmonds D. Sensory technology for flavor analysis. Cereal Food. World 40: 186-191 (1995)
3. Choi HD. Use and development of sensation sensor. Bull. Food Technol. 8: 122-131 (1995)
4. Kim SL. Flavor analysis of food by electronic nose. Food Sci. Ind. 30: 126-133 (1997)
5. Vincent D. Electronic nose: Principal and application. Nature 402: 351-352 (1999)
6. Chung SJ, Lim CR, Noh BS. Understanding the sensory characteristics of various types of milk using descriptive analysis and electronic nose. Korean J. Food Sci. Technol. 40: 47-55 (2008)

7. Biswas S, Heidselmen K, Wohltjin H, Staff C. Differentiation of vegetable oils and determination of sunflower oil oxidation using a surface acoustic wave sensing device. Food Control 15: 19-26 (2004)
8. Kim KS. Study of discrimination of authenticity for sesame oil and improvement of distribution system. KFDA Research Rep. Korea 8: 2165-2166 (2004)
9. Bartlett PN, Elliott JM, Gardner JW. Electronic nose and their application in the food industry. Food Technol.-Chicago 51: 44-48 (1997)
10. Vinaixa M, Vergara A, Duran C, Llobet E, Badia C, Brezmes J, Vilanova X, Correig X. Fast detection of rancidity in potato crisps using e-noses based on mass spectrometry or gas sensors. Sensor Actuator. 106: 67-75 (2005)
11. Yong SS. Food value of muskmelon. RDA, Suwon, Korea. pp. 1-3 (2008)
12. Jerry NC, Charles RS. Influence of stems, petioles and leaves on the phenolic content of concord and aroma blane juice and wine. J. Food Sci. 53: 173-175 (1988)
13. Rymal KS, Wolford RW. Changes in volatile flavor constituents of canned single-strength orange juice as influenced by storage temperature. Food Technol.-Chicago 22: 1592-1601 (1968)
14. Horvat RJ, Senter SD. Identification of additional volatile compounds from Cantaloupe. J. Food Sci. 52: 1097-1098 (1987)
15. Wyllie SG, Leach DN. Aroma volatiles of *Cucumis melo* cv. Golden Crispy. J. Agr. Food Chem. 38: 2042-2044 (1990)
16. Kemp TR, Knavel DE, Stoltz IP. Characterization of some volatile components muskmelon fruit. Phytochemistry 10: 1925-1928 (1971)
17. Food Code. Korea Foods Industry Association. Moonyongsa Co., Seoul, Korea. pp. 637-643 (1998)
18. AOAC. Official Methods of Analysis. 16<sup>th</sup> ed. Method 967.22. Association of Official Analytical Communities, Arlington, VA, USA (1995)
19. Koh JS, Yang SH, Kim SH. Cold storage of *Citrus unshiu* Marc. var. okitsu produced in Cheju. Korean J. Postharv. Sci. Technol. 3: 105-111 (1996)
20. Park JD, Hong SI, Park HW, Kim DM. Extending shelf-life of oriental melon by modified atmosphere packaging. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 481-490 (2000)
21. Yoon PH, Jung DS, Lee SK. Causal factors of black stain during cold storage of pear (*Pyrus pyrifolia* cv. *Niitaka*) and its postharvest control. Korean J. Food Preserv. 10: 447-453 (2003)
22. Wang Y, Wyllie SG, Leach DN. Chemical changes during the development an ripening of the fruit of *Cucumis melo*. J. Agr. Food Chem. 44: 210-216 (1996)
23. Jung JH, Jung ST. Odor threshold and agreeability of aroma components of *yakju*. J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem. 30: 272-277 (1987)
24. Yabumoto K, Jennings WG. Volatile constituents of cantaloupe, *Cucumis melo*, and their biogenesis. J. Food Sci. 42: 32-37 (1977)
25. Maul F, Sargent SA, Sims CA, Baldw EA, Balaban MO, Huber DJ. Storage temperature affects ripe tomato flavor and aroma (abstract no. 34B-55). In: Abstracts: 98th Institute of Food Technologists. Oct 22-24, Tradeshow conference, Atlanta, USA (1998)
26. Gomez AH, Wang J, Hu G, Pereira AG. Discrimination of storage shelf-life for mandarin by electronic nose technique. LWT-Food Sci. Technol. 40: 681-689 (2007)
27. Tokusoglu O, Balaban MO. Evaluation of odor and color changes of muscadine grape stored at different temperatures by electronic nose and computer vision(abstract no. 39B-18). In: Abstracts: Institute of Food Technologists 2000 annual meeting. Nov 6-10, Tradeshow conference, Dallas, USA (2000)
28. Natale CD, Macagnano A, Martinelli E, Paolesse R, Proietti E, D'Amico A. The evaluation of quality of post-harvest oranges and apple by means of an electronic nose. Sensor. Actuat. B.-Chem. 78: 26-31 (2001)