

전자코를 사용하여 할랄식품 적용을 위한 고추장 중 에탄올 분석

박수원 · 심유신¹ · 최진영² · 박은영³ · 노봉수*

서울여자대학교 식품공학과, ¹한국식품연구원 산업지원연구본부,
²신한대학교 식품조리과학부, ³KC대학교 식품과학부

Electronic Nose Analysis of Ethanol in Gochujang for Halal Food Certification

Su Won Park, You Sin Sim¹, Jin Young Choi², Eun Young Park³, and Bong Soo Noh*

Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University

¹Division of Industry Services, Food Research Institute

²Department of Food Science and Nutrition, Shinhan University

³Department of Food Science and Technology, KC University

Abstract The purpose of this study was to investigate whether the electronic nose can be applied as a primary screening procedure to detect ethanol in gochujang for halal certification. First, ethanol content in 25 traditional gochujang was measured by gas chromatography with flame ion detector, widely accepted as the conventional method of alcohol detection. The content ranged from 0.14 to 2.7%. Then, 8 gochujangs selected from among the initial 25 samples were analyzed by electronic nose. Similar ethanol content patterns were observed between the two detection methods. In addition, commercial gochujang products were examined by electronic nose to ensure that they complied with the required ethanol standard of the halal certification authority. Consequently, it was confirmed that electronic nose analysis can be applied as a primary screening method for halal certification.

Keywords: halal food, gochujang, electronic nose, ethanol

서 론

2015년 3월에 대한민국은 아랍에미리트와 ‘할랄 식품’에 관해 양해각서(memorandum of understanding, MOU)를 체결하면서 할랄 시장에 큰 흥미를 갖는 식품업체들이 많아지기 시작했다(1,2). ‘할랄’의 사전적 의미는 이슬람 율법에 따라 ‘허용된 것’을 말하며 할랄 인증을 받기 위해서는 돼지고기, 개고기, 동물의 피, 맹금류, 알코올 등이 포함되어 있지 않아야 한다(2). 이처럼 할랄 식품은 엄격한 검열과 심사과정을 거친 안전한 식품으로 여겨지고 있기 때문에 비무슬림에게도 인기가 상승하고 있다(3).

할랄 시장 진출을 위해 갖춰야 하는 요건 중 하나는 할랄 인증이다. 현재까지 Jabatan Kemajuan Islam Malaysia (JAKIM), Majelis Ulama Indonesia (MUI)를 포함한 약 200여 개의 할랄 인증기관이 있지만 아직까지 공인된 국제 할랄 표준이 없기 때문에, 이슬람 학파 및 지역 관습에 따라 알코올 함량에 관한 기준에 약간의 차이가 있다(1). 우리나라의 경우 대부분의 식품이 발효과정을 거치기 때문에 자연적으로 미량 알코올이 생성될 수 있

으므로 엄격한 알코올 규정은 통과하기가 매우 어렵다(4). 따라서 할랄 수출에 있어서 문제가 될 수 있는 전통 장류의 알코올 함량을 정확하게 측정할 수 있는 분석학적인 기초자료 및 분석법 확립이 필요하다.

최근 할랄 인증에 실제 사용되고 있는 알코올 분석법으로는 무알코올 맥아 음료(5), 식초, 과채류, 발효된 찹쌀(6)을 대상으로 하여 가스크로마토그래피-불꽃-이온화검출(gas chromatography-flame-ionization detection) (GC-FID)을 통해 알코올을 분석한 연구가 있으며 다양한 와인에 존재하는 알코올의 출처를 comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection (GC×GC-TOF-MS)으로 확인한 바 있다(7). 하지만 대부분 음료에만 한정되어 적용되고 있을 뿐, 전통 발효 식품에 있는 알코올을 분석한 연구는 없는 실정이다. 또한 이와 같은 분석 기기들은 시간이 오래 걸릴 뿐만 아니라 복잡한 전처리 과정이 필요하기 때문에 할랄 인증을 위한 많은 시료를 분석하는데 있어서 효율적이지 않다. 따라서 이를 대체할 수 있는 알코올 판별 분석법이 필요하다(8).

할랄 시장 진출을 위해 편리하고 짧은 시간 동안 다량의 시료를 분석할 수 있는 방법으로 전자코 분석을 활용할 수 있다. 전자코는 비 파괴적 분석 방법 중 하나로서 식품 원산지 판별(9,10), 품질관리(11,12), 위조 식품 및 진위여부 판별(13,14) 등 다방면에서 많이 사용되고 있다. 특히, 본 연구에 사용된 전자코는 질량 분석기가 연결된 것으로 이는 시료간의 차별성뿐만 아니라 정량 분석까지 가능하며 각 이온분획(ion fragment)에 대한 기준의 library를 통해 예상되는 성분에 대한 동정도 가능하다(15).

*Corresponding author: Bong Soo Noh, Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University, Seoul 01797, Korea

Tel: 82-2-970-5636

Fax: 82-2-970-5977

E-mail: bsnoh@swu.ac.kr

Received February 15, 2016; revised March 18, 2016;

accepted March 28, 2016

따라서 본 연구에서는 할랄 인증을 받고자 하는 기업들이 많아짐에 따라 다량의 시료를 신속하게 패턴형식으로 나타내는 전자코 분석을 통해 정밀한 분석이 필요한 시료를 1차 스크리닝을 하여 보다 효율적인 할랄 인증절차가 이루어질 수 있는지 보고자 한다. 특히 120여 개의 국내 식품 업체가 430여 개 품목에 대해 할랄 인증을 획득하였지만 우리나라 전통 발효식품의 하나인 고추장은 아직까지 할랄 인증을 받은 사례가 없기 때문에(16,17), 고추장을 대상으로 공인된 알코올 분석법인 GC-FID을 사용하여 고추장 중 에탄올 함량을 모니터링하고, 이를 MS-전자코 분석을 실시하여 에탄올 함량 수준별로 유사한 패턴을 나타내는지 확인하였다.

재료 및 방법

실험재료

MS-전자코 분석실험에 사용한 시판 고추장 미지시료(unknown-1, unknown-2)은 모두 서울 특별시 노원구 소재의 시중 마트에서 구입하였으며 재래식 고추장의 경우 전라북도 순창에서 공수하였다. 해사 30-50메시(mesh)는 삼전화학(Pyeongtaek, Korea)에서 구입하였다.

GC-FID분석 실험에 사용된 표준물질인 99.9% 메탄올(methanol), 100% 에탄올(ethanol)과 내부표준물질(internal standard)인 99.9% 노말-헥산올(n-hexanol), 표준용액 제조 및 추출, 정제에 사용된 다이메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide)는 모두 Sigma (St. Louis, MO, USA)에서 구입하였으며 사용된 3차 증류수는 Milli Q system (Millipore, MA, USA)으로 필터링하여 사용하였다. 추출기기인 Twister는 GERSTEL-Twister® (Gerstel, Mullheim an der Ruhr, Germany)을 사용하였다.

GC-FID 분석

GC-FID분석은 FID가 장착된 SHIMADZU GC-2010 Series (Shimadzu, Kyoto, Japan)를 사용하였으며, 컬럼은 Agilent DB-WAX (320 mm I.D×60 m, 0.25 μm, Santa Clara, USA)를 사용하였다. 초기 오븐 온도는 40°C에서 5분간 유지한 후에 10°C/min의 속도로 상승시켜 최종온도 240°C에서 9분간 유지하였다. 이동상은 헬륨을 이용하였으며 유속은 1 mL/min이다.

순창에서 공수한 고추장 25종 0.5 g을 stir bar를 포함하고 있는 20 mL 기밀용기(gas tight vial)에 취한다. 이에 2,500 mg/kg 농도의 n-hexanol (내부표준물질) 1.0 mL를 가하고 다시 dimethyl sulfoxide 8.5 mL를 가한 후 마개를 잠근다. 위의 vial을 25°C Twister 교반 장치(Twister™, Gerstel, Mullheim an der Ruhr, Germany)에서 1,300 rpm에서 60분간 교반 및 추출한다. 추출이 완료된 vial을 다시 25°C, 1,300 rpm으로 고정된 원심분리기(UNION 32R, Hanil Science Industrial, Incheon, Korea)에서 10분간 원심분리 후 상등액을 취하여 0.45 μm 막거르개(membrane filter)를 통과시킨 후 GC-FID 로 2회 분석하였다.

MS-전자코 분석

고추장과 같은 매트릭스(matrix)는 휘발성분과 강하게 결합되어 있거나 물리적으로 성분을 가둘 수 있기 때문에 식품의 휘발성분을 분석하는데 있어서 시료의 matrix는 상당히 중요한 요인 중 하나이다(18). 특히, 고추장은 상대적으로 점도가 높으며 복잡한 matrix를 갖고 있다. 따라서 MS-전자코를 사용하여 고추장 중 에탄올을 분석할 시, 고추장 표면적을 넓혀 내부 깊숙이 있는 에탄올을 효과적으로 휘발시키고자 고추장에 해사 또는 증류수를 Table

Table 1. Mixing ratio of sea sand and distilled water with gochujang

Sample name	Gochujang (g)	Distilled water (g)	Sea sand (g)
SS30	0.1	0	2.9
SS20	0.1	0	1.9
SS10	0.1	0	0.9
Gochujang	0.1	0	0
DW10	0.1	0.9	0
DW20	0.1	1.9	0
DW30	0.1	2.9	0
SS10XDW10	0.1	1	0.9
SS10XDW20	0.1	2	0.9

1과 같은 비율로 섞어 실험을 진행하였다. 즉, 아무 처리를 하지 않은 고추장(Gochujang), 3차 증류수를 10배(DW10), 20배(DW20), 30배(DW30) 가한 고추장, 해사를 10배(SS10), 20배(SS20), 30배(SS30) 가한 고추장, 그리고 3차 증류수와 해사를 함께 섞은 고추장(SS10+DW10, SS10+DW20) 시료를 10 mL vial (La-Pha-Pack® GmbH, Langerwehe, Germany)에 넣어 시약스푼으로 충분히 섞은 다음 10분간 80°C에서 350 rpm으로 교반 후 130°C의 온도를 유지한 주입구에 주입하였다. 헤드스페이스(headspace)의 휘발 성분 분석 시, headspace system (SMart Nose300, SMart Nose, Marin-Epagnier, Switzerland)으로 분석을 진행하였으며, syringe purge는 9.9초로 설정하였고 thermostatted tray holder (CombiPAL, CTC analytics, Industriestrasse, Zwingen, Switzerland)에 놓은 후 2.5 mL를 시료로 사용하였다. 분석에는 자동시료채취기(CombiPAL, CTC analytics, Industriestrasse, Zwingen, Switzerland)가 부착된 전자코(SMart Nose300, SMart Nose, Marin-Epagnier, Switzerland)를 사용하였고, 전자코에는 질량분석기(ThermoStar™ GSD 320 T2, Balzers Instruments, Masin-Epagnier, Switzerland)를 연결하였다. 휘발성분들은 70 eV에서 이온화시켜 3분 동안 생성된 이온물질을 사중극자 질량필터링을 통과한 후, 에탄올 질량스펙트럼(mass spectrum)의 이온분획에 해당하는 amu를 채널(channel) 수로 사용하였다. 상대적으로 냄새가 없는 공기를 대조구로서 사용하였으며, 각각의 시료는 3회 반복하였다. 이를 통해 최적의 분석조건을 확립 한 후 그 조건을 적용하여 고추장 중 에탄올 농도를 스크리닝하였다. 전자코 분석에 사용한 통계프로그램은 SMart Nose® statistical analysis software (Version 1.51, THOPAS Soft Creation, Marin-Epagnier, Switzerland)이다.

판별함수분석(Discriminant Function Analysis)

DFA는 판별함수분석으로서 시료의 휘발성분으로부터 생성되는 이온분획중 10-200 amu 범위 내에서 에탄올의 주요 이온분획만을 독립변수로 선정하였다. 선정된 독립변수에 해당하는 값을 이용하여 아래와 같은 식에 의하여 판별함수분석(DFA)를 진행하였으며 종속변수에 영향을 주는 독립변수를 검정하였다.

$$DFA=B_0+B_1X_1+B_2X_2+B_3X_3 \dots +BnXn$$

B₀는 상수값을, B₁는 계수, 그리고 X는 각각의 amu값에 해당하는 감응도를 나타낸다. 판별함수 값은 여러 독립변수 중에서 감응도에 해당하는 종속변수에 영향력이 높은 순으로 하여 DF1 (discriminant function first score), DF2 (discriminant function second score)를 정하였고, 가로축에는 DF1, 세로축에는 DF2로 하

여 각 시료간의 휘발성분 차이를 2차원의 패턴형식으로 결과를 나타내었다.

결과 및 고찰

GC-FID를 사용하여 재래식 고추장의 에탄올 분석

Table 2는 순창지역에서 재래식으로 담근 고추장 중 에탄올을 GC-FID로 분석한 결과이다. 총 25개의 재래식 고추장을 분석한 결과, 모든 고추장에서 에탄올이 검출되었으며 가장 적게는 0.015%부터 가장 많게는 2.70%까지 함유하고 있는 것으로 나타났다.

순창, 보은, 사천지방에서 전래되어오는 방법에 의거해 담근 고추장을 6개월 숙성하여 에탄올을 측정된 연구결과, 사천지역의 고추장이 약 1.50%, 순창지역의 고추장이 약 1.0%, 보은지역의 고추장이 약 0.75%의 최고치를 보였다(19). 본 연구에 사용된 고추장은 순창지역에서 공수한 것으로 총 25종의 고추장에 함유된 에탄올의 평균은 약 1.12%로 앞선 결과와 유사한 것을 확인하였다. 또한 개량식 고추장의 경우 담금 직후에는 미량이지만 발효가 진행됨에 따라 점점 증가하여 숙성 3개월이 지난 고추장에서 약 2.7%의 에탄올이 측정되었다(20). 따라서 고추장은 할랄 인증을 획득하는데 있어서 에탄올을 첨가하지 않아도 자연발효로 인해 잔류한 알코올성분 때문에 다소 어려움이 있을 것으로 보인다.

이처럼 GC-FID는 미량의 알코올도 정확하게 측정할 수 있지만 할랄 인증 획득을 위한 많은 시료들을 짧은 시간 내에 분석하기에는 적합하지 않으며, 칼럼선택과 분리 조건 등을 확립해야 한다는 어려움이 있다(21,22). 또한 복잡한 전처리 과정을 거치면서 미량의 에탄올이 손실될 가능성이 있는데, 할랄 식품의 인증 규격은 약 0-1.0%로 매우 엄격하므로 미량의 손실이 우려되는 GC분석법은 할랄 인증을 위한 분석에 있어서 적합하지 않다고 판단되는 바이다. 따라서 이를 대체할 분석법으로써 질량분석기를 기반으로 한 전자코를 고추장 내 에탄올 함량을 분석하는데 사용하였다.

MS-전자코를 통한 고추장의 에탄올 분석 조건 확립

MS-전자코 분석은 전처리 없이 시료 자체의 휘발성분을 이온분획으로 분해한 뒤, 이온분획의 감응도를 기반으로 판별분석(DFA) 후 패턴형식을 통해 시료간의 차이를 한눈에 시각화하여 나타내는 방법이다. 판별 분석 시, 시료간의 차별성이 큰 이온분획을 선택하는데 있어서 무조건 많이 선택하는 것은 바람직하지 않다. 모든 변수에 해당하는 이온분획을 선택하게 되면 재현성이 좋지 않기 때문에 분석하고자 하는 것으로써 가장 잘 대표하는 이온분획을 선택하는 것이 중요한 요소 중 하나이다(23,24).

최근 MS-전자코를 사용한 연구가 활발히 발표되고 있다. Han 등(25)은 생수, 생수 페트병, 뚜껑을 MS-전자코로 측정하여 이취이행을 분석한 바 있으며 이때 의심이 가는 세 가지 성분의 주요 amu에서의 감응도값을 비교분석을 한 결과 뚜껑에서 생수로 이취가 이행되었을 것이라 예측하였다. Son 등(8)은 들기름이 혼합된 참기름을 판별하였는데 있어서 MS-전자코를 사용하였으며, 이때 53 amu를 비롯하여 들기름 혼합비율이 높아짐에 따라 차이가 큰 amu값들을 선별하였고 이들의 감응도 값을 토대로 DFA 통계처리 한 결과 혼합비율에 따라 판별이 가능한 것을 확인하였다. 또한 Hong 등(26)은 트리메틸아민의 주요 분자량인 59 amu의 감응도 값을 토대로 하여 쌀뜨물과 트리메틸아민과의 결합 정도를 MS-전자코로 분석하였다. 따라서 본 연구에서도 분석하고자 하는 에탄올의 이온분획만을 독립변수로 선정하여 고추장 중 에탄올 함량을 분석하고자 하였다. Fig. 1은 에탄올의 이온분획

Table 2. Ethanol contents in gochujang produced at Sunchang by GC-FID

Sample number	Ethanol (mg/kg)
1	4634.56
2	19323.97
3	16577.68
4	16793.49
5	26957.92
6	4455.58
7	9945.18
8	3377.75
9	19711.02
10	5355.52
11	3692.22
12	23582.18
13	25461.06
14	15640.29
15	13603.28
16	18689.41
17	16881.09
18	1354.37
19	5531.10
20	9155.15
21	1648.21
22	7819.93
23	1913.48
24	4505.77
25	4778.29

을 나타낸 것이고 주요 이온분획에 해당하는 감응도 값들을 이용하여 DFA 통계처리를 하였다. 이 때 시료를 판별하는데 영향력이 큰 DF1을 가로축으로, 두 번째로 큰 DF2를 세로축으로 하여 시료간의 차이를 이차원 상의 패턴형식으로 나타내었다.

Fig. 2는 9가지 방법으로 고추장을 취하여 MS-전자코로 분석한 결과이다. 가로축에 해당하는 DF1의 F값은 328.48, 세로축에 해당하는 DF2의 F값은 194.75로 DF1이 DF2보다 약 1.75배 크다. 이는 시료를 구분하는데 주는 영향력이 DF1이 DF2보다 약 1.75배 밖에 차이가 나지 않기 때문에, 시료가 DF1뿐만 아닌 DF2로도 구분된다는 것을 의미한다. 상대적으로 냄새가 없는 공기를 대조군으로 보면, DF1기준으로 공기는 오른쪽(양의 방향)에 있고 9가지 시료들은 모두 왼쪽(음의 방향)에 위치해 있다. 이를 통해 휘발성분이 생성될수록 DF1의 왼쪽 방향에 분포한다는 것을 알 수 있다. 해사첨가 정도에 따른 고추장의 휘발성분 패턴을 보면 해사를 많이 넣을수록 DF2의 위치는 변하지 않으면서 DF1의 왼쪽 방향으로만 이동한 반면 증류수를 넣은 경우에는 DF1의 오른쪽 방향으로 이동하면서 동시에 DF2의 아래 방향으로 이동하는 패턴을 보였다. 이는 고추장에 해사를 첨가할 경우, 고추장 내 표면적을 넓히고 내부 속까지 공간을 만듦으로써 단지 고추장에 있는 에탄올이 휘발되는 것을 도와주었기 때문에 더 많은 에탄올의 휘발성분이 생성되어 DF1의 왼쪽 방향으로만 이동하였지만, 증류수를 첨가하게 되면 에탄올 휘발성분 양 뿐만 아니라 또 다른 영향을 주어 DF1과 DF2에 모두 변화가 생긴 것으로 보여진다. 따라서 MS-전자코를 사용하여 고추장 내 에탄올을 검출할 때에는 증류수를 첨가하는 것보다 해사를 일정량 첨가하여 분석하는 것이 더 효과적이라고 판단되는 바이다.

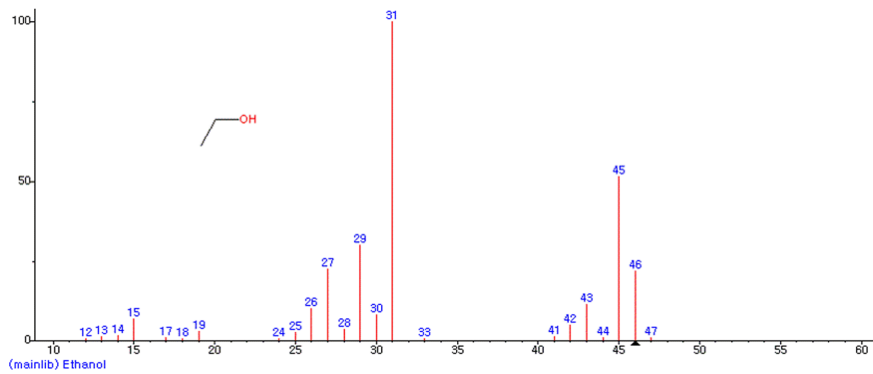


Fig. 1. Ion fragments of ethanol from mass spectrometry library.

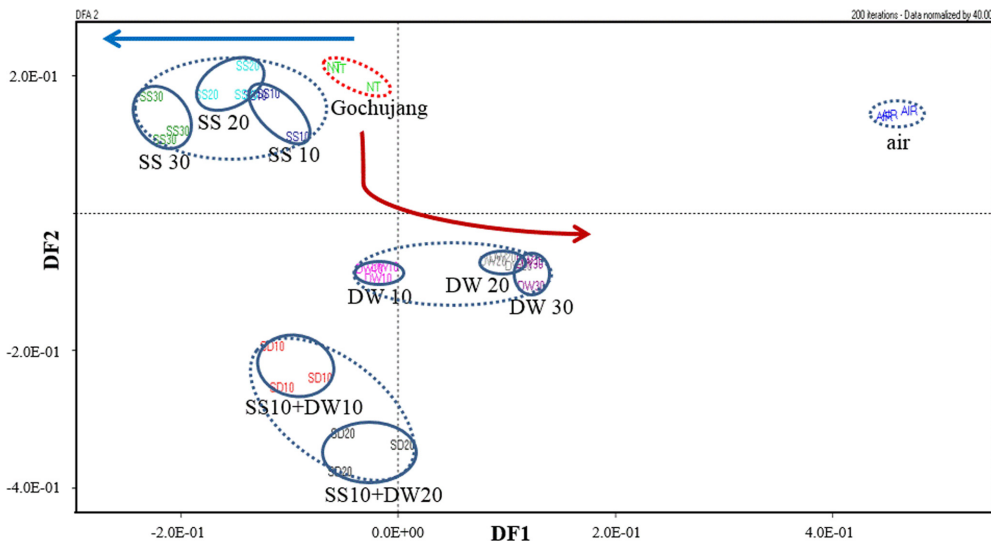


Fig. 2. Discriminant function analysis of the obtained data by electronic nose for gochujang. Those were mixed with sea sand, water and gochujang (DF1: $r^2=0.9933$, $F=328.48$ and DF2: $r^2=0.9887$, $F=194.75$). SS10: Sea sand was added to 10 times of Gochujang, SS20: sea sand was added to 20 times of Gochujang, SS30: Sea sand was added to 30 times of Gochujang, DW10: Distilled water was added to 10 times of Gochujang, DW20: Distilled water was added to 20 times of Gochujang, DW30: Distilled water was added to 30 times of Gochujang, SS10XDW10: Both sea sand and distilled water were added to 10times of Gochujang, SS10XDW20: Sea sand and distilled water was added to 10 times, 20 times of Gochujang each.

MS-전자코를 사용한 재래식과 시판 고추장 내 에탄올 함량 스크리닝

GC-FID를 사용하여 순창지역의 재래식 고추장의 에탄올 함량을 모니터링한 Table 2를 참고하여 총 25개의 시료 중 8개의 시료를 선정하였다. 선정된 시료로는 에탄올 함량이 비슷한 것끼리 구분하였는데, 약 0.15%의 에탄올을 함유한 고추장 시료를 a 그룹(#18, #21), 통상적으로 할랄 인증을 위한 에탄올 농도 한계치인 0.50%의 에탄올을 함유하고 있는 고추장 시료를 b 그룹(#10, #25), 약 1.50%의 에탄올을 함유하고 있는 고추장 시료를 c 그룹(#3, #15), 약 2.50%의 에탄올이 있는 고추장 시료를 d 그룹(#5, #12)으로 하였다. 사용된 재료 및 제조 방법이 각각 다른 8가지 고추장이 에탄올 농도에 따라 유사한 패턴을 갖는지를 확인하고자 MS-전자코 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 3(A)에 나타내었다.

가로축에 해당하는 DF1의 F값은 740.64으로 세로축에 해당하는 DF2의 F값인 46.66보다 약 16배가 크기 때문에 시료는 주로 가로축에 의해 구분된다고 할 수 있다. 냄새가 없는 공기를 대조구로 하였을 때, DF1기준으로 공기는 가장 오른쪽(양의 방향)에

위치해있으며 고추장 시료들은 공기보다 왼쪽(음의 방향)에 있는 것으로 보아 휘발성분이 많을수록 DF1의 왼쪽에 있는 것을 알 수 있다. 또한 d, c, b, a 그룹 순서로 왼쪽 방향에 위치하는 패턴으로 보아 에탄올 함량이 많은 고추장일수록 DF1의 왼쪽에 위치하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3(B)는 고추장 중 에탄올 농도와 DF1간의 관계를 막대 그래프로 나타낸 것이다. 대체적으로 에탄올 농도가 높을 수록 DF1 값이 낮았으며 그 상관관계는 0.98로 매우 높게 나타났다.

Noh 등(22)에 의하면, 발효과정으로 인해 복잡한 매트릭스를 가진 포도주나 맥주와 같은 시료의 휘발 성분 분석 시, 질량분석기를 기반으로 한 전자코는 매트릭스영향을 배제할 수 있기 때문에 선택성이 우수하다는 장점을 갖는다고 한다. 따라서 위의 결과는 매트릭스가 복잡한 고추장 자체의 휘발성분 보다는 주로 에탄올 농도에 따라 구분이 된 것으로 보여진다.

하지만 0.54%에탄올이 함유된 고추장 시료 b2가 0.48%에탄올이 함유된 고추장 시료 b1보다 더 높은 DF1값을 가졌으며 마찬가지로 1.66% 에탄올이 함유된 고추장 시료 c1이 1.36%에탄올이 함유된 고추장 시료 c2보다 DF1값이 높았다. 이는 에탄올에

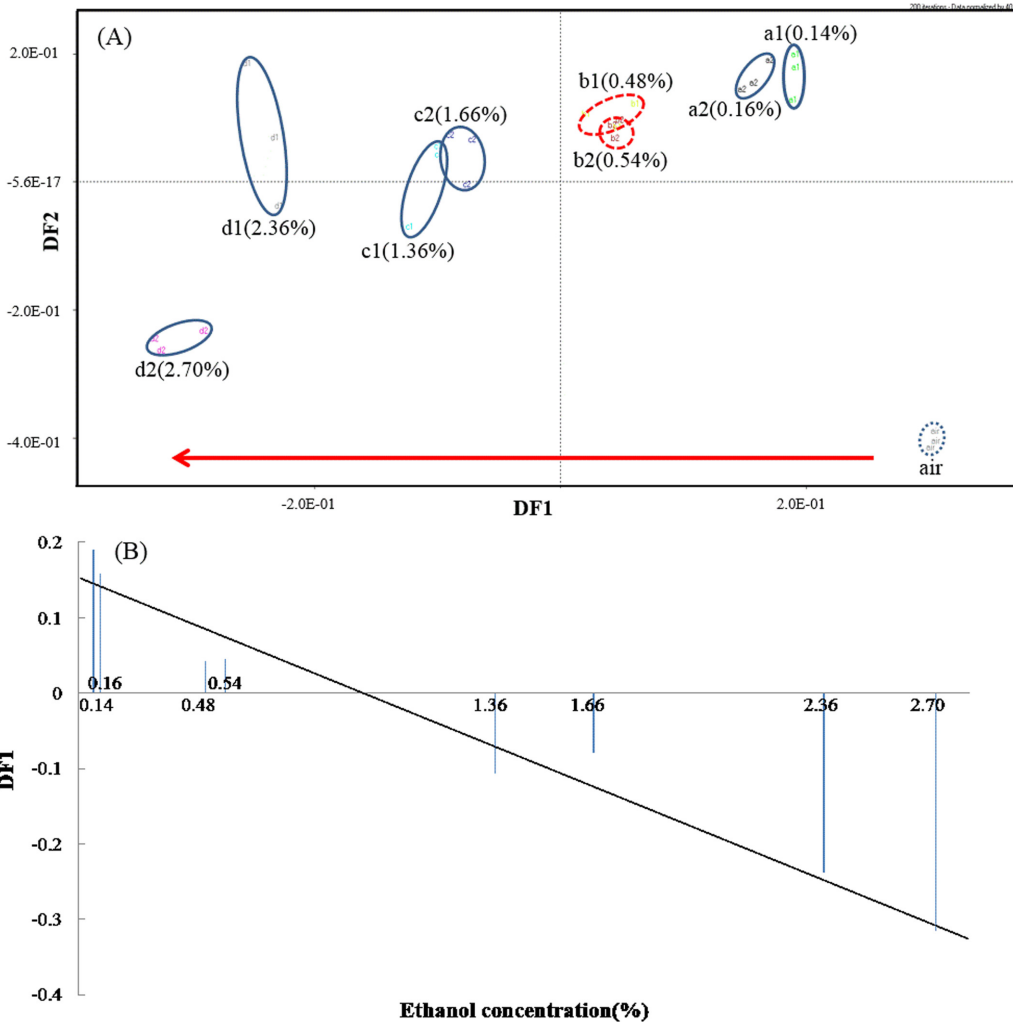


Fig. 3. (A) Discriminant function analysis of the obtained data by electronic nose for various kinds of gochujang that produced at Sunchang, (B) Relationship between discriminant function first score (DF1) and various kinds of gochujang that produced at Sunchang (DF1: $r^2=0.9970$, $F=740.64$ and DF2: $r^2=0.9540$, $F=46.66$).

해당되는 이온분획들만을 선정하여 판별함수를 시행하였지만 고추장마다 사용된 재료 및 방법 차이로 인하여 오차가 발생한 것으로 판단된다.

MS-전자코 분석을 적용하여 1차적으로 할랄 인증을 위한 스크리닝이 가능한지를 확인하고자 총 8개의 재래식 고추장시료와 미지의 시료로써 시판 고추장 미지시료-1을 사용하여 비슷한 에탄올 함량을 갖는 시료끼리 유사한 패턴을 보이는지를 확인하였고, 그 결과를 Fig. 4(A)에 나타내었다.

가로축에 해당하는 DF1의 F값은 759.41으로 세로축에 해당하는 DF2의 F값인 256.32보다 약 3배가 크기 때문에 시료가 주로 DF1에 의해 구분된다고 할 수 있다. 시판고추장인 미지시료-1의 경우 DF1기준으로 보았을 때, 0.5%를 함유하는 b 그룹보다 오른쪽에 위치해 있으므로 그보다 적은 양의 에탄올이 함유되어 있을 것으로 예상되는 바이며 따라서 할랄 인증이 가능한 제품이라고 판단 할 수 있다.

Fig. 4(B)에서는 고추장 내 에탄올 농도와 그것의 DF1값과의 관계를 나타낸 것이다. 에탄올이 많은 고추장일 수록 DF1값이 낮은 것을 한 눈에 볼 수 있으며 그 관계식은 $DF1 = -0.171(\text{에탄올 농도}\%) + 0.150$ 로 나타났다. 미지시료-1고추장의 DF1값을 대입

한 결과 에탄올 농도는 0.18로 도출되었다. 즉, 시판고추장인 미지시료-1은 할랄 인증기관에서 요구하는 에탄올 기준인 0.5%를 넘지 않음으로 적합한 제품이라 판단할 수 있다. 실제로 미지시료-1은 제조공정에서 주정을 첨가하지 않고 완제품에서 약 0.10% 에탄올을 함유한 제품이다.

Kim 등(27)은 중국산 홍삼농축액과 국내산 홍삼농축액을 일정 비율로 혼합한 것을 MS-전자코로 분석하여 혼합비와 DF1간의 관계식을 구하였으며 이를 사용하여 시판 홍삼농축액의 원산지 및 혼합비를 판별하였다. 또한 Hong 등(28)은 MS-전자코를 사용하여 유채유와 대두유 혼합에 따른 DF1값 변화를 보았으며 그 결과 대두유를 혼합할수록 DF1값이 일정하게 감소하는 경향을 확인하였고 둘간의 관계식 확보하여 추후 유채유의 위조판별에 있어서 전자코 활용 가능성을 보인 바 있다. 이처럼 전자코를 통해 특정 성분 농도와 그에 해당하는 DF1값의 관계를 통해 미지시료 중 성분농도를 예측하는 방법은 정량분석을 하고자 할 때 주로 사용되고 있는 방법이다.

Fig. 5(A)는 또 다른 미지의 시료로서 시판 고추장인 미지시료-2의 에탄올 함량을 스크리닝한 것이다. 가로축에 해당하는 DF1의 F값은 162.05으로 세로축에 해당하는 DF2의 F값인 28.61보다

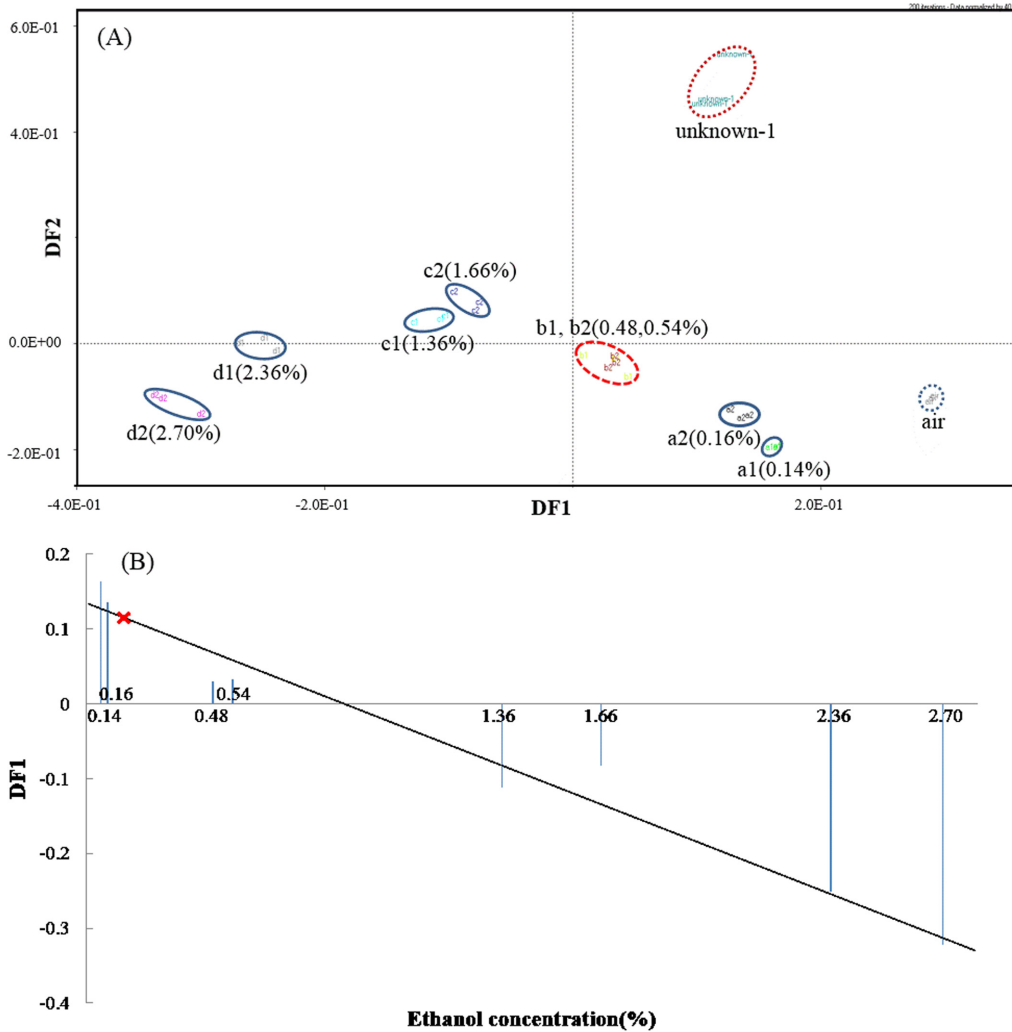


Fig. 4. (A) Discriminant function analysis of the obtained data by electronic nose for various kinds of gochujang that produced at Sunchang and commercial product, unknown-1, (B) Relationship between discriminant function first score (DF1) and various kinds of gochujang that produced at Sunchang and commercial product, unknown-1 (DF1: $r^2=0.9971$, $F=759.41$ and DF2: $r^2=0.9914$, $F=256.32$).

약 6배가 크기 때문에 마찬가지로 시료가 주로 DF1으로 구분된다고 할 수 있다. 시판고추장인 미지시료-2의 경우 DF1기준으로 보았을 때, 0.50%를 함유하는 b 그룹보다 왼쪽에 위치해 있기 때문에 0.50%보다 높은 농도의 에탄올이 함유되어 있을 것으로 예상되는 바이며 따라서 할랄 인증이 불가능한 제품이라고 판단 할 수 있다.

Fig. 5(B)에서는 고추장 내 에탄올 농도와 DF1값과의 관계를 막대 그래프로 나타낸 것이며 그 관계는 $DF1 = -0.159(\text{에탄올 농도}) + 0.171$ 로 나타났다. 미지시료-2고추장의 DF1값을 대입한 결과 에탄올 농도는 2.20%로 도출되었다. 즉, 미지시료-2 고추장의 예상 에탄올 함량은 2.20%로 추측할 수 있었고, 따라서 할랄 인증이 불가능한 제품이라 판단할 수 있다. 실제로 이는 제조공정에서 주정을 첨가하여 완제품에서 약 2.5% 에탄올을 함유한 제품이다.

MS-전자코를 통해 에탄올의 주요 이온분획만을 사용하여 고추장 내 에탄올 분석을 하였을 때, 대체적으로 에탄올 함량이 많을수록 DF1 기준으로 왼쪽에 위치하는 경향을 보였지만 약 0.35% 정도의 오차가 발생한 것으로 나타났다. 이는 고추장마다 사용된 재료와 방법 등의 차이로부터 기인하여 에탄올 이외의 다른 알

코올 성분이 생성되어졌기 때문이라 판단된다. 따라서 판별분석 시 에탄올에 해당하는 이온분획만을 독립변수로 선정하였지만, 그 이온분획에 에탄올 이외의 다른 성분들의 이온분획도 해당할 수 있기 때문에 이러한 부분으로 인하여 100% 에탄올 농도에 따라 구분되지 못한 것으로 사료된다.

요 약

본 연구에서는 할랄 인증을 위한 고추장 중 에탄올 분석 시 1차 스크리닝 절차로서 전자코가 적용 가능한지를 알아보고자 하였다. 먼저 공인된 알코올 분석법인 GC-FID를 사용하여 25개의 재래식 고추장을 분석한 결과 모든 고추장에서 에탄올이 검출되었으며 그 함량은 0.14-2.7%이었다. 이 중 8개 고추장을 선별하여 전자코 분석한 결과, 에탄올 함량이 비슷한 고추장끼리 유사한 패턴을 나타내는 것을 확인하였다. 또한 시판 고추장 2개를 대상으로 전자코 분석을 통해 할랄 인증기관이 요구하는 에탄올 기준을 준수하는지를 1차적으로 신속하게 스크리닝이 가능함을 확인하였다.

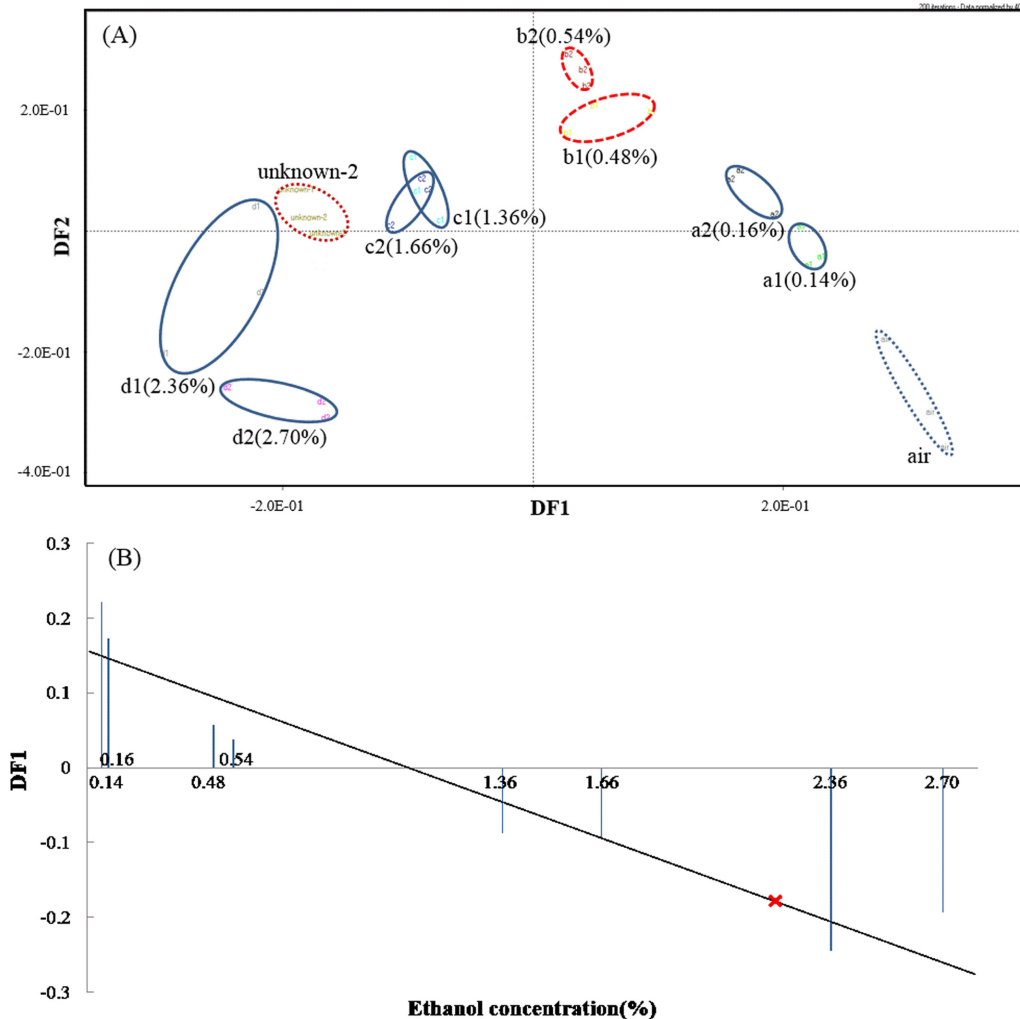


Fig. 5. (A) Discriminant function analysis of the obtained data by electronic nose for various kinds of gochujang that produced at Sunchang and commercial product, unknown-2, (B) Relationship between discriminant function first score (DF1) and various kinds of gochujang that produced at Sunchang and commercial product, unknown-2 (DF1: $r^2=0.9865$, $F=162.05$ and DF2: $r^2=0.9279$, $F=28.61$).

감사의 글

이 논문은 2015년도 미래창조과학부 재원으로 한국식품연구원의 지원(주요사업 과제번호: E0156202-01)을 받아 수행된 연구성 과입니다.

References

- Hong WS. The halal food market and halal certification. *Food Sci. Ind.* 48: 2-11 (2015)
- Kim BS, Lee KY, Lee HJ, Kim SK. Global food new market 'Halal'. *Samjong KPMG ERI Issue Monitor.* 6: 1-24 (2015)
- Kim EM. Domestic and international markets associated with Halal food. *Food Sci. Ind.* 48: 12-24 (2015)
- Lee HY, Chung CH. Halal certification and our challenge to reinforce its system. *Middle East stud.* 33: 101-140 (2014)
- Abdul Hamid NH, Hashim DM, Mustafa S, Che Man Y. Identification of alcoholic compounds in fermented glutinous rice (Tapai). pp. 32-36. In: 3rd IMT-GT International Symposium on Halal Science and Management 2009, December 21-22. Pan Pacific, KLIA, Malaysia. Halal Products Research Institute, University Putra Malaysia Putra Infoport, Serdang, Selangor, Malaysia (2009)
- Gündüz S, Yılmaz H, Gören AC. Halal food and metrology: Ethyl alcohol contents of beverages. *J. Chem. Metrol.* 7: 7-9 (2013)
- Mat Hashim D, Che Man Y, Sazili AQ. Volatile profiling of alcoholic food and beverages and industrial alcohol using GCxGC-ToF-MS for halal authentication. pp. 1-6. In: 3rd IMT-GT International Symposium on Halal Science and Management 2009, December 21-22. Pan Pacific, KLIA, Malaysia. Halal Products Research Institute, University Putra Malaysia Putra Infoport, Serdang, Selangor, Malaysia (2009)
- Son HJ, Kang JH, Hong EJ, Lim CL, Choi JY, Noh BS. Authentication of sesame oil with addition of perilla oil using electronic nose based on mass spectrometry. *Korean J. Food Sci. Technol.* 41: 609-614 (2009)
- Lim CL, Son HJ, Hong EJ, Noh BS. Discrimination of geographical origin of beef using electronic nose based on mass spectrometer. *Korean J. Food Sci. Technol.* 40: 717-720 (2008)
- Choi JY, Bang KH, Han KY, Noh BS. Discrimination analysis of the geographical origin of foods. *Korean J. Food Sci. Technol.* 44: 503-525 (2012)
- Kim SK, Lee MS, Lee KT, Park SK, Song KB. Changes in quality of pork and beef during storage and electronic nose analysis. *Korean J. Food Preserv.* 11: 441-447 (2004)
- Shin JA, Choi SW, Lee KT. Prediction of kimchi aging using

- electronic nose system. *Korean J. Food Preserv.* 12: 613-616 (2005)
13. Hong EJ, Park SJ, Lee HJ, Lee KG, Noh BS. Analysis of various honeys from different sources using electronic nose. *Korean J. Food Sci. An.* 31: 273-279 (2011)
 14. Hong EJ, Kim KH, Park SJ, Kang JW, Kim DS, Lee HJ, Kim EJ, Lee JH, Kim SH, Lee KH, Noh BS. Discrimination of the salted cuttle fish and the salted mitra squid in economically motivated authentication food using electronic nose based on mass spectrometer. *Food Eng. Prog.* 15: 122-129 (2011)
 15. 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. Actuat. B-Chem.* 106: 67-75 (2005)
 16. Lee HY, Lee SK. An exploratory study of Korean food globalization through diffusion of the Korean food to Islamic country. *Korean J. Middle East. Stud.* 23: 115-138 (2013)
 17. Paik JK, Kim SW, Lee HY, Chang CH, Hong WS. A study on in-depth interview and awareness of halal certification. *Korean J. Middle East. Stud.* 35: 197-229 (2014)
 18. Edgar Chambers IV, Kadri K. Associations of volatile compounds with sensory aroma and flavor: The Complex Nature of Flavor. *Molecules* 18: 4887-4905 (2013)
 19. Kim YS, Shin DB, Jeong MC, Oh HI, Kang TS. Changes in quality characteristics of traditional kochujang during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 25: 724-729 (1993)
 20. Lee TS, Chun MS, Oh KH. Effect of koji on the component of kochujang. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 13: 238-246 (1984)
 21. Son HJ, Hong EJ, Ko SH, Choi JY, Noh BS. Identification of vegetable oil-added sesame oil by mass spectrometry-based electronic nose. *Food Eng. Prog.* 13: 275-281 (2009)
 22. Noh BS. Analysis of volatile compounds using electronic nose and its application in food industry. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37: 1048-1064 (2005)
 23. Vinaixa M, Llobet E, Brezmes J, Vilanova X, Correig X. A fuzzy ARTMAP- and PLS-based MS e-nose for the qualitative and quantitative assessment of rancidity in crisps. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 106: 677-686 (2005)
 24. Dittmann B, Nitz S. Strategies for the development of reliable QA/QC methods when working with mass spectrometry-based chemosensory systems. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 69: 253-257 (2000)
 25. Han HJ, Park SW, Jung HY, Kim JS, Dong HM, Noh BS. Analysis of off-flavor generated from pet water bottle and cap using electronic nose. *Korean J. Food Sci. Technol.* 47: 425-430 (2015)
 26. Hong EJ, Son HJ, Kang JH, Noh BS. Analysis of binding trimethylamine with rice-washed solution using electronic nose based on mass spectrometer. *Korean J. Food Sci. Technol.* 41: 509-514 (2009)
 27. Kim KH, Dong HM, Han HJ, Lee YH, Moon JY, Bang KH, Noh BS. Analysis of geographical origin of red ginseng extract using mass spectrometer-based electronic nose. *Korean J. Food Sci. Technol.* 45: 652-656 (2013)
 28. Hong EJ, Son HJ, Choi JY, Noh BS. Authentication of rapeseed oil using an electronic nose based on mass spectrometry. *Korean J. Food Sci. Technol.* 43: 105-109 (2011)