

전자코를 이용한 가열 중 레토르트 파우치로부터 발생한 휘발성분의 분석

정효연 · 박은영¹ · 최진영² · 이수진 · 노봉수*

서울여자대학교 식품공학과, ¹그리스도대학교 식품과학부, ²신한대학교 식품조리과학부

Analysis of volatile compounds from retort pouches during heating using an electronic nose

Hyo Yeon Jung, Eun Young Park¹, Jin Young Choi², Soo Jin Lee, and Bong Soo Noh*

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

¹Department of Food Science and Technology, Korea Christian university

²Department of Food Science and Nutrition, Shinhan university

Abstract The objective of this study was to analyze the volatile changes occurring in retort pouches during heating using a mass spectrometry-based electronic nose. The data obtained by the electronic nose analysis was used to generate a discriminant function analysis plot. The plot showed that volatile compounds of the heated water in the retort pouch were increased by the interaction between container and water as the heating time increased. Conversely, volatile compounds of the container itself decreased when only the container was measured separately. This result means that volatile compounds from the packaging material migrated into the water. In the case of heated beef bone soup, volatile compounds were increased compared to the unheated beef bone soup after 20 min of heating. According to the results of GC/MS, nonanal and 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluene (BHT) were detected in the heated water and nonanal, heptanal, octanal, and BHT were detected in the heated beef bone soup.

Keywords: electronic nose, retort pouch, heating, volatile compounds, packaging material

서 론

최근 간편식품의 개발이 확대되고 다양화 되고 있다. 간편 식품 조리의 편리성을 위해 포장된 채로 가열하여 조리가 가능한 방향으로 포장재의 사용이 이루어지고 있다. 그러나 이러한 가열 조리는 조리 시간의 단축과 편리성이라는 장점이 존재하지만 포장재와 함께 식품을 고온 가열함으로써 식품의 품질저하와 소비자의 안정성에 대한 우려가 있다. 간편 식품 포장에 주로 사용되는 레토르트 파우치는 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 등의 필름으로 구성된다. PE, PP는 화학적으로 안정하지만 재료 중에 존재하는 저분자 화합물이나 물성을 얻기 위하여 사용되는 가소제, 산화방지제, 착색제 등과 같은 첨가제의 용출이 품질에 부정적인 영향을 미칠 수 있다(1).

레토르트 파우치에 포장된 식품은 고온고압살균 과정을 거치고 장기간의 유통기간을 가질 뿐만 아니라 최종적으로 소비자들이 파우치 그대로 끓는 물에 넣고 직접 가열하여 섭취하므로 혹독한 가공, 저장, 조리 조건을 거치게 된다(1). 이러한 과정 중에 포장재로부터 이취가 전이되거나 포장재와 식품 간의 상호작용

에 의해 이미, 이취가 발생하거나 포장재의 인쇄용매가 식품으로 전이되어 이취가 발생할 수 있으며 이로 인해 식품의 품질저하를 유발할 수 있다(2).

이취, 이미와 같은 품질저하가 식품의 안전에 크게 영향을 미치지 않는 경우일지라도 관능적으로 소비자 기호에 크게 영향을 줄 수 있기 때문에 포장재로부터 이취 전이가 중요한 문제로 부각되고 있으며 이와 관련된 연구가 국내외에서 이루어지고 있다(3-5). 레토르트 파우치에 물과 올리브기름을 각각 넣어 끓는 물에 1시간 동안 가열한 후 가스크로마토그래피(gas chromatography)/질량분석기(mass spectrometer, GC/MS)와 고압액체크로마토그래피(high pressure liquid chromatography, HPLC)를 이용하여 포장재의 내용물로의 전이 정도를 측정하는 연구(3)가 진행되었고 Letinski 등(4)은 결정화도 정도가 다른 PP를 이용하여 향기성분의 전이도를 측정하는 결과, 결정화도가 감소할수록 향기 성분이 필름으로 쉽게 흡수되어 품질저하를 유발하는 것을 확인하였다. 또한 Choi 등(5)은 안트라센(anthracene), 벤조페논(benzophenone), 다이메틸 프탈레이트(dimethyl phthalate), 스테아르산메틸(methyl stearate), 펜타클로로페놀(pentachlorophenol) 등의 물질이 PE 코팅된 종이와 판지를 통하여 물로 이행되는 것을 GC로 분석한 결과, 냉장 온도와 상온에서 위의 물질들이 물로 이행되는 것을 확인하였다. 이들 모두 포장재로부터의 이행을 묘사하기 위하여 모델시스템을 고안하여 실험한 것으로 포장재로부터 이취가 이행됨을 확인하였다. 하지만 국내 소비자가 즐겨먹는 즉석식품을 이용하여 포장재로부터 식품으로 이행되는 이취에 대한 연구는 부족한 실정이다. 전반적으로 포장재와 관련된 이취 성분 등의 관찰은 매우 적은 양에 의해서 일어날 수 있으므로 시료 간의 차이를 판별하

*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 September 13, 2016; revised October 29, 2016;

accepted October 30, 2016

기 쉬운 기기분석이 요구되며 전처리 과정을 거치지 않고 분석하는 방법으로 판별하는 방법이 요구된다.

지금까지의 포장재 연구에서 향기성분의 연구에 사용된 분석 기기로는 GC, GC/MS가 주로 사용되고 있으나 이는 포장재와 포장재 내의 식품을 분석할 때 전처리 과정 중에서 미량성분의 손실이 발생할 수 있고(6), 사용하는 칼럼이나 용매가 다를 수 있기 때문에 동일한 시스템과 조건 하에서 비교 분석할 수 없어 분석방법에서 오는 차이인지 포장재와 식품의 상호작용으로부터 오는 이취인지 판단하는데 어려움이 있다.

전자코는 시료의 전체적인 향기 패턴 분석이 가능한 비파괴적 분석법으로, 전처리 과정이 필요 없어 동일한 조건에서 형태나 매트릭스(matrix)가 다른 다양한 시료의 분석이 가능하다(7-9). 전자코를 이용한 포장재에 관한 연구로는 Werlein(10)이 전자코를 이용하여 가열 시에 포장재로부터 오는 휘발성분의 변화가 적은 포장재를 선택하여 초콜릿의 포장재로 사용하바 있으나 전자코를 이용하여 포장재로부터 이행되는 이취 분석에 대한 연구는 부족한 실정이다.

본 연구에서는 전자코를 사용하여 가열 시 레토르트 파우치와 내용물 간의 상호반응으로 발생하는 휘발성분의 변화를 분석가능한지 여부를 판단하고자 하였으며 발생한 휘발성분의 변화가 어떠한 성분에 의한 것인지 GC/MS 분석을 통하여 알아보하고자 하였다. 이를 통하여 소비자에 의해 즉석식품 포장재로부터 오는 이취문제가 대두되기 전에 미리 예측할 수 있을 것이며 즉석식품의 적절한 조리시간을 제시함으로써 식품산업에 활용되는 종이 포장재의 품질 향상을 유도하고자 한다.

재료 및 방법

시료

국내에서 시판되는 레토르트 파우치에 증류수를 넣어 모델 시스템으로 사용하였다. 사용된 레토르트 파우치의 재질은 PE/AL(aluminium)/PP로 구성되어있으며 내면이 PP이다. 같은 재질의 레토르트 파우치가 사용된 레토르트 포장제품은 2015년 5월에 제조된 시판 사골곰탕을 마트에서 구입하여 사용하였고 포장된 채로 가열하여 시료로 사용하였다. 사용된 레토르트 파우치는 각각의 시료를 파우치 채로 100°C의 항온수조(Water Bath, Vision Scientific, Daejeon, Korea)에서 3, 6, 10, 20분 동안 가열 처리하여 레토르트 파우치 내의 물과 사골국물, 레토르트 파우치 필름을 분석시료로 사용하였다.

전자코 분석

용기 내의 물과 사골국물을 각각 0.5 g, 파우치 필름 0.1 g을 칭량하여 10 mL 투명 유리병(La-Pha-Pack® GmbH, Langerwehe, Germany)에 넣은 후 PTFE/silicone cap (Pharma-Fix, Chemmea, Slovakia)으로 밀봉하여 자동채취기가 연결된 전자코(Smart Nose300, SMart Nose, Marin-Epagnier, Switzerland)로 분석을 실시하였다. 전자코 시스템은 시료를 10분간 350 rpm으로 교반하며 90°C를 유지했으며 이 때 발생한 휘발성분은 주입구로 주입되었다. 주입구의 온도는 130°C였으며 흘러 보낸 가스는 분당 유속 230 mL의 질소(99.999%)였다. 대조구로는 분석 초기의 공기를 주입하여 사용했으며 각 시료는 3회 반복 측정하였다. 분석에 사용된 전자코는 질량분석기(Quadrupole Mass Spectrometer, Balzers Instruments, Marin-Epagnier, Switzerland)가 연결되어 있으며 휘발성분들을 70 eV에서 이온화시켜 180초 동안 생성된 이온 물질을 사중극자 질량 필터링을 거친 후 특정 질량 범위(11-199 amu)에

속하는 물질을 정수단위로 측정하여 채널(channel)수로 사용했다. 이 때 사용된 통계 프로그램은 SMart Nose®, statistical analysis software (Version 1.51, THOPAS Soft Creation, Marin-Epagnier, Switzerland)이다.

판별함수분석

전자코 분석에 사용된 통계방법은 판별함수분석(discriminant function analysis, DFA)이다. 전자코의 각각의 채널에서 얻어진 감응도 값은 매트릭스 형태로 기록되었으며 휘발성 냄새성분으로부터 생성되는 10-200 amu의 ion fragment 중, 시료 간의 차별성이 높은 20-30개 fragment의 m/z 값을 독립변수로 선택하여 판별함수분석을 실시하였고 종속변수에 영향을 주는 독립변수를 검정하였다.

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

DFA는 판별함수 값, B₀는 constant값, B_i는 coefficients를, x는 각각의 amu값에서의 감응도를 나타낸다. 독립변수 중 종속변수를 예측할 수 있는 판별함수 값은 DF1, DF2, DF3.....DFn으로 나타냈다. 여러 독립변수들 중에서 종속변수에 가장 큰 영향을 주는 판별함수 값 2개(DF1과 DF2)를 비교하여 각 시료 간의 휘발성분의 차이를 전체적인 패턴으로 나타내었다. x축에 DF1을 y축에는 DF2에 의한 2차원 그래프로 표현하여 시료 간의 차이를 구별하였다(11).

GC/MS 분석

Gastight syringe (Hamilton, Bonaduz, Switzerland)를 사용하여 포집한 향기성분 500 µL을 GC/MS detector (Agilent 7890A-GC equipped with a 5975C MS detector, Santa Clara, CA, USA)를 이용하여 분석하였으며, 고정상으로는 DB-624 (30 m×0.25 mm ID×1.4 µm film) 컬럼을 사용하였다. 이동상은 헬륨을 사용하였으며, 유속은 1.0 mL/min이었다. GC oven은 0에서 5분까지 50°C로 유지시킨 후, 160°C까지 6°C/min의 속도로 증가시킨 다음 240°C까지 10°C/min의 속도로 증가시켰으며 주입구의 온도는 230°C이다.

결과 및 고찰

열처리 후 포장재 내 물의 휘발성분 변화

100°C에서 3, 6, 10, 20분 동안 시간을 달리하여 증류수가 담긴 파우치를 가열한 후, 파우치 내 물의 휘발성분의 변화를 전자코로 분석하여 DFA한 것을 Fig. 1에 나타내었다. 물과 비교하였을 때 차이가 나는 다른 성분은 포장재로부터 가열에 의해 유출되는 성분으로 유추해볼 수 있다. 가열 온도와 가열 시간은 보통의 레토르트 포장식품에 제시된 조리방법인 끓는 물에서 100°C 3분으로 설정하였으며 가열시간이 증가하였을 때 레토르트 식품의 휘발성분의 변화를 보고자 20분 동안 가열하여 비교 분석하였다. DFA 분석결과, DF1, DF2의 F값은 각각 305.38, 82.09으로 DF1값이 약 4배 크게 나타나 주로 x축에 해당하는 DF1에 의해 시료 간의 차이를 판별하였다. 3, 6, 10분 가열한 시료는 가열처리를 하지 않은 대조구의 DF1의 값과 매우 가깝게 위치하며 휘발성분의 변화를 거의 보이지 않았다. 20분 처리시 DF1의 음의 방향으로 위치하여 휘발성분의 변화가 상대적으로 구분되는 것으로 나타났다. 레토르트 파우치를 끓는 물에서 20분 가열 시에 레토르트 파우치와 물이 반응하여 포장재로부터 물 쪽으로 휘발성분이 이행되었기 때문에 물에 함유된 휘발성분이 증가한 것으로 사료된다.

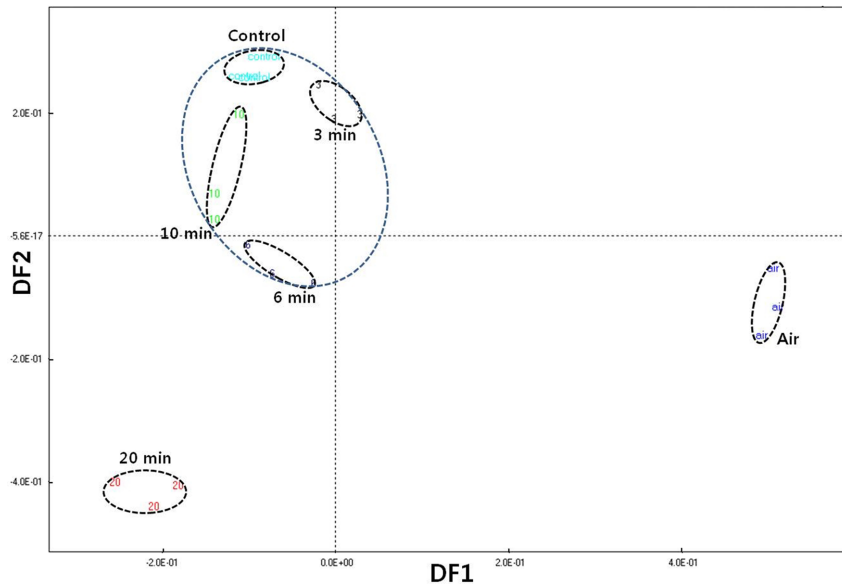


Fig. 1. DFA plot of the obtained data from electronic nose for the heated water from retort pouch in 100°C water bath for 3, 6, 10 and 20 min. DF1: R²=0.9922, F=305.38; DF2: R²=0.9716, F=82.09

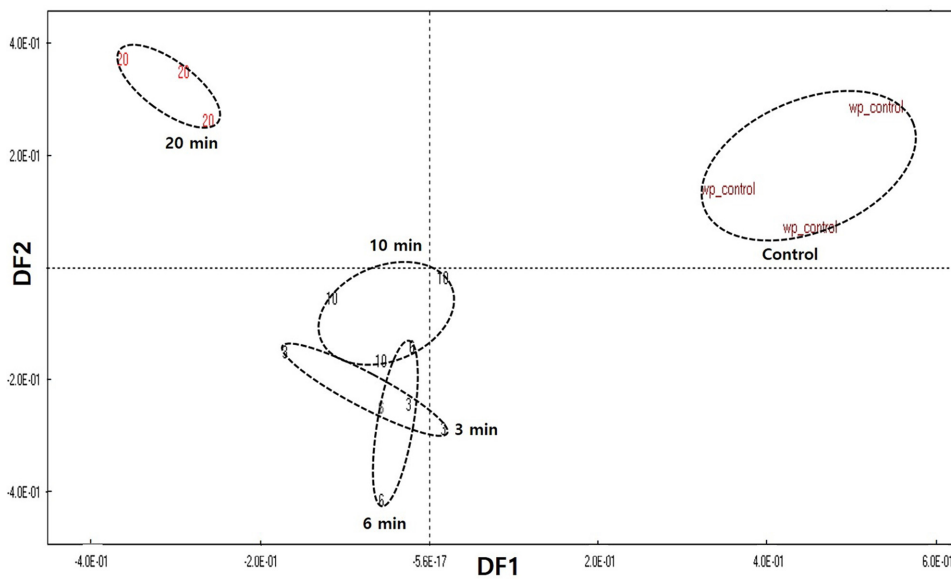


Fig. 2. DFA plot of the obtained data from electronic nose for the heated retort pouch in 100°C water bath for 3, 6, 10 and 20 min. DF1: R²=0.9995, F=4883.30; DF2: R²=0.9975, F=951.85

열처리 후 포장재의 휘발성분 변화

레토르트 파우치 자체의 휘발성분 변화를 알아보기 위하여 100°C에서 3, 6, 10, 20분 동안 시간을 달리하여 물이 담긴 파우치를 가열한 후, 물을 제거하고 포장재인 레토르트 파우치를 조각으로 잘라 시료로 사용하였다. 포장재의 휘발성분이 물 쪽으로 이행된 것으로 판단되어 가열 처리 시 사용한 포장재 자체의 휘발성분 패턴을 분석하였다. 전자코로 분석하여 DFA 결과를 Fig. 2에 나타내었다. DF1, DF2의 F값은 각각 96.61, 25.61으로 DF1 값이 약 4배 크게 나타나 주로 x축에 해당하는 DF1에 의해 시료 간의 차이가 판별되었다. 대조구인 가열 처리하지 않은 레토르트 파우치가 DF1의 양의 방향에 위치하였고 20분 처리구가 음의 방향에 위치하여 가열처리에 의하여 확실하게 구분되는 것을 확인하였다. 또한 3분, 6분, 10분 처리구는 가깝게 위치하여 처리

시간에 의한 차이가 나타나지 않았지만 20분 처리구와는 구분되는 것을 확인하였다. 즉 20분 가열처리 시에 포장재 자체에서도 휘발성분의 변화가 가장 크게 나타났다.

레토르트 파우치 내 물의 분석 결과(Fig. 1)와 비교하였을 때, 20분 처리한 레토르트 파우치 내 물에서 휘발성분이 가장 많이 증가한 것은 20분 간 열처리 시 포장재 자체의 휘발성분의 변화로 인한 것으로 추측된다. 선행 연구에 따르면 레토르트 포장식품에 일반적으로 이용되는 포장재로는 PE, PP, AL, Nylon 등이 있으며 PE, PP같은 탄소 체인으로 연결된 포장재는 탄소 체인의 구조가 느슨하여 가공 시에 반응성이 높은 카보닐 그룹과 반응하여 생성된 이취 유발 성분이 내용물에 이취를 발생시키며, 포장재에 첨가되는 산화 방지제와 자외선 안정제로 인하여 고온에서 이취를 발생할 수도 있다고 밝힌 바 있다(12). Lawson 등(3)

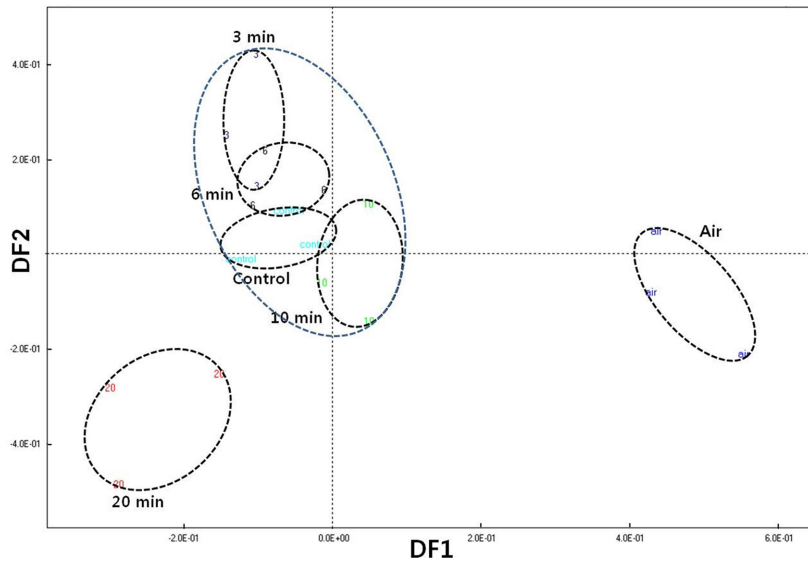


Fig. 3. DFA plot of the obtained data from electronic nose for the heated beef bone soup in 100°C water bath for 3, 6, 10 and 20 min. DF1: R²=0.9613, F=59.56; DF2: R²=0.8155, F=10.61

에 따르면 다층포장재에 물을 충전하고 가열하여 포장재로부터 포장재료 성분 중 일부가 내용물 쪽으로 전이되는 정도를 측정하였을 때, 포장재의 항산화제로 주로 쓰이는 Irganox 1010이 전이된 바 있으며, 이는 식품의 향과 맛에 미묘한 변화를 준다고 보고한 바 있다. 폴리올레핀 계통의 필름은 Irganox 1010을 포함하고 있다고 알려져 있다(13). 따라서 레토르트 파우치를 끓는 물에서 20분 이상 가열하게 된다면 본 연구결과를 토대로 미루어 볼 때 레토르트 포장식품의 관능적 품질특성에 부정적인 영향을 끼칠 것으로 예상된다.

사골곰탕 제품 파우치로부터의 휘발성분 변화

시판 레토르트 포장 식품인 사골곰탕을 시료로 사용하여, 같은 동일한 재질의 레토르트 파우치 내에 물이 아닌 식품일 때 식품과 포장재간의 상호반응에 의한 휘발성분의 변화를 분석하였다. 시판 레토르트 포장 식품인 사골곰탕을 포장된 채로 100°C에서 3, 6, 10, 20분 동안 가열 시간을 달리한 후, 포장재 내 사골국물을 전자코로 분석하여 DFA 결과를 Fig. 3에 나타내었다. DF1, DF2의 F값은 각각 59.56, 10.61으로 DF1값이 약 6배 크게 나타나 주로 x축에 해당하는 DF1에 의해 시료 간의 차이가 판별되었다. DF1, DF2의 F값은 각각 59.56, 10.61으로 DF1값이 약 6배 크게 나타나 주로 x축에 해당하는 DF1에 의해 시료 간의 차이가 판별되었다. 3, 6, 10분 가열한 사골 곰탕 시료는 가열처리를 하지 않은 대조구의 DF1의 값과 매우 가깝게 위치하며 휘발성분의 변화를 거의 보이지 않았다. 20분 처리시에 DF1의 음의 방향으로 위치하여 상대적으로 휘발성분의 증가가 관찰되었다. 이 결과를 토대로 할 때, 레토르트 포장식품을 끓는 물에서 20분 가열 시에 포장재와 식품의 상호반응으로 파우치 내의 휘발성분 변화가 나타나는 것으로 여겨진다. 포장재에 제시된 조리시간인 3분과 10분 시료는 가열하지 않은 대조구와 크게 차이가 없어 10분 정도 가열해도 포장재 내 식품의 휘발성분에는 큰 변화가 없지만 20분 가열 시에는 구분되어 위치되는 것으로 미루어 포장재 내 식품의 관능적 특성에 부정적인 영향을 미칠 것으로 사료된다. 이는 가열에 의한 식품의 지방산패에 의한 향이 증가하거나 아니면 포장재료 중 휘발성분이 식품으로 이행된 것이 아닌

가 의심된다. 똑같은 레토르트 파우치 재료 안에 물을 첨가하여 관찰한 결과(Fig. 1)와 비교하였을 때, 가열 시간 20분에서 포장재로부터 이행되어 휘발성분이 증가한 것으로 보아 사골 제품에서도 20분 가열 하였을 때 포장재로부터 이행되어 휘발성분이 증가한 것으로 볼 수 있다. GC/MS로 분석한 결과(Table 1), 지방산패 시에 나올 수 있는 헵탄알(heptanal), 옥탄알(octanal)이 검출된 것으로 보아 20분 가열 시 가열에 의한 지방산패성분도 함께 나타났다고 볼 수 있다. 따라서 레토르트 포장식품에 제시된 가열 시간을 초과하여 20분 정도 가열하는 경우 포장재 내 식품의 휘발성분의 변화가 확인된 바 포장재에 제시된 열처리 시간 내에서 조리를 행하여 섭취하는 것이 바람직하다고 여겨진다.

제품의 포장재로부터의 휘발성분 변화

제품 내 사골국물에서 20분부터 포장재로부터 휘발성분이 이행되는 것으로 판단되어 가열 처리 시에 사용한 포장재 자체에 대한 휘발성분 패턴을 분석하였다. 사골 곰탕을 포장된 채로 100°C에서 3, 6, 10, 20분 동안 시간을 달리하여 가열한 후, 국물을 제거한 뒤 포장재인 레토르트 파우치를 조각으로 잘라 시료로 하여 전자코로 분석하여 DFA 결과를 Fig. 4에 나타내었다. DF1, DF2의 F값은 각각 358.18, 80.86으로 DF1값이 약 4.5배 크게 나

Table 1. Identification of volatile compounds in water and beef bone soup heated for 20 min

Compound	Peak area (×10 ⁶)			
	Water		Beef bone soup	
	Control	Heated	Control	Heated
Heptanal	ND	ND	0.29	0.65
Octanal	ND	ND	0.17	0.33
Nonanal	0.01	0.01	0.56	0.83
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluene	0.06	0.09	0.02	0.03
Tributyl phosphate	ND	ND	ND	ND
Methyl bisphenylamine	ND	ND	ND	ND
Aniline	ND	ND	ND	ND

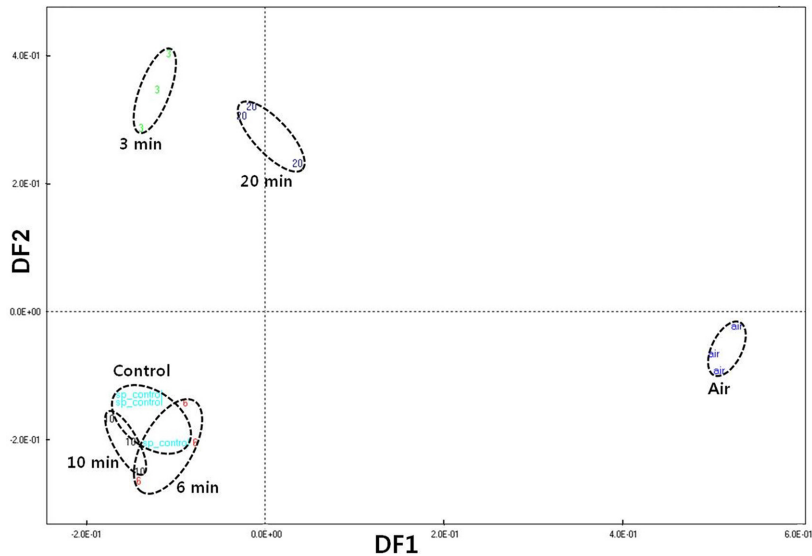


Fig. 4. DFA plot of the obtained data from electronic nose for the heated packaging film of beef bone soup in 100°C water bath for 3, 6, 10 and 20 min. DF1: $R^2=0.9933$, $F=358.18$; DF2: $R^2=0.9712$, $F=80.86$

타나 주로 x축에 해당하는 DF1에 의해 포장재 간의 차이가 판별되었다. 3, 6, 10분 가열 처리한 포장재 시료가 가열처리 하지 않은 대조구 포장재와 DF1의 같은 값에 위치하여 휘발성분의 변화가 거의 일어나지 않았다. 반면, 20분 가열 처리한 포장재 시료는 상대적으로 대조구에 비해 양의 방향에 위치하였다. 다시 말해서 20분 가열처리한 경우 사골 곰탕의 포장재 자체에서 가장 많은 휘발성분의 변화가 나타났다. 이것은 레토르트 파우치 내 사골 곰탕의 분석 결과(Fig. 3)와 비교하였을 때, 20분 처리한 사골 곰탕에서도 휘발성분의 변화가 나타난 것으로 보아 포장재로부터 휘발성분이 사골국물 쪽으로 이행된 것으로 추측된다. 사골곰탕 포장재의 휘발성분 감소 경향과 물에서 포장재의 휘발성분 감소 경향이 다른 것은 수용성인 물과 지용성인 사골곰탕 국물의 차이로 인한 것으로 사료된다. Halek과 Hatzidimitriu(14)은 지방 함량이 다른 3가지 식품을 이용한 실험에서 포장재로부터 용매의 전이 정도는 식품의 지방 함량에 비례한다고 보고하였다. 향 성분과 포장재의 상호 전이 정도 측정 실험을 통하여 식품 성분의 극성과 포장재의 화학적인 구조의 차이가 식품으로의 전이를 좌우하는 요인임을 확인하였다.

GC/MS 분석

전자코 분석 시 나타난 휘발성분의 변화가 어떠한 성분에 의한 것인지 알아보기 위하여 가열 처리하지 않은 레토르트 파우치 내 물, 20분 가열 처리한 레토르트 파우치 내 물, 가열 처리하지 않은 사골곰탕시료, 20분 가열한 사골곰탕시료에 대하여 GC/MS 분석하였다. 가열 시 생성 및 동정된 휘발성 물질은 라이브러리 통해 Table 1에 나타내었다. 라이브러리 분석 결과, 가열하지 않은 파우치내의 물과 가열한 파우치 내 물에서 모두 노난알(nonanal)과 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluene (BHT)가 검출되었고, 노난알의 경우 피크 면적 값에 변화가 없었으며 BHT는 가열 시 피크 면적 값이 증가하였다. 이는 레토르트 파우치 내 물에 대한 전자코 분석결과(Fig. 1)와 비교해 볼 때, 가열 처리시 레토르트 파우치 내 물의 휘발성분이 증가한 결과와 유사한 경향을 보였다. Vera 등(15)에 의하면 레토르트 파우치 가공에 쓰이는 접착제로부터 건조식품 쪽으로 이행되는 휘발성분을 가스

크로마토그래피/후각측정법/질량분석기로 분석한 결과, 노난알이 검출되었고 레토르트 파우치의 재질인 저밀도(low-density) PE로부터 식품으로 이행되는 향산화제의 분해물질을 HPLC로 분석한 결과 BHT가 검출된 바 있다(16). 이는 식품의 향과 맛에 미묘한 변화를 준다고 보고되었다. 본 실험에서 검출된 노난알과 BHT는 레토르트 파우치 가공에 사용되는 접착제와 산화방지제로부터 이행된 것으로 여겨진다. 100°C에서 PP 용기로부터 이행되는 휘발성분을 GC/MS 분석한 결과, 메틸벤젠이 검출되었다고 보고(17)한 바 있으나 가열하지 않은 사골 곰탕과 20분 가열 처리한 사골 곰탕의 휘발성분을 분석한 결과, 가열하지 않은 사골국물과 가열한 사골국물에서 모두 헵탄알, 옥탄알, 노난알, BHT가 검출되었다. 가열처리 시 BHT의 피크면적 값을 제외한 헵탄알, 옥탄알, 노난알의 피크면적 값이 모두 크게 증가하였다. 헵탄알, 옥탄알, 노난알은 알데하이드류로 올레산의 자동산화로부터 생성되는 휘발성 물질로(18-20), 헵탄알은 woody, fatty, oily 그리고 nutty, 옥탄알은 fatty, sharp, citrus한 향을 가지는 물질로 가열에 의하여 사골의 휘발성분이 증가한 것으로 보인다. Fatty한 향을 가지는 물질이 검출되거나 검출양이 많아질수록 가열 시 지방 산패가 진행되었다고 짐작할 수 있다. 이는 가열한 사골 곰탕에서 전자코 분석 결과(Fig. 3)에서 나타난 휘발성분의 패턴의 변화가 헵탄알, 옥탄알, 노난알, BHT에 의한 것으로 추측해 볼 수 있다. 이를 통해 레토르트 파우치 식품을 가열하여 발생한 휘발성분의 변화가 포장재로부터 이행된 BHT와 가열 시 식품 자체 내의 지방성분에 의해 휘발성분이 증가한 것임을 확인하였다.

전자코 분석결과(Fig. 3)와 비교해 볼 때, 제시된 조리시간인 3분 시료와 20분 시료가 확실하게 구분되는 것으로 보아 레토르트 파우치 내 지방이 많은 식품을 제시된 조리시간을 초과하여 20분 정도 가열하게 되면 식품에서 지방성분에 의한 휘발성분의 변화와 포장재로부터 이행되는 휘발성분의 변화가 나타날 수 있을 것으로 예상된다.

한편, 실험에 사용한 레토르트 파우치의 재질인 PE/AL/PP로부터 발생 가능한 이취 성분들을 조사하여 각 성분의 질량 스펙트럼의 이온 분획과 위의 차별성이 높았던 이온 분획을 비교하였을 때, 전자코 분석 시 얻어진 시료에서 가장 차별성이 높았던

이온 분획 54, 55, 56, 61, 69, 70, 71, 83, 85, 91, 96 amu 중 GC/MS 분석 시 검출된 레토르트 파우치 가공에 쓰이는 접착제로부터 유출되는 것으로 여겨지는 노난알의 주요 이온 분획인 55, 56, 69, 70 amu가 일치하였다. 또한 BHT의 주요 이온 분획인 81, 91 amu가 일치하여 전자코 분석을 통해서도 어느 정도 성분의 추적이 가능함을 보였다. 하지만 전자코의 경우 전처리를 거치지 않고 전체적인 휘발성분을 분석하기 때문에 단일 성분을 유추하기에는 어려움이 있어 GC/MS 분석결과와의 교차 확인이 필요하다.

본 실험에서는 물에 녹아 있는 성분을 대상으로 GC/MS 분석을 실시하여 매우 한계점이 있다고 보여지기 때문에 전처리를 하지 않고 다양한 시료에 대하여 모두 같은 조건에서 분석할 수 있는 전자코를 사용하여 추적하여 보았다. 이제까지 연구가 GC/MS를 중심으로 이루어진데 반하여 전자코를 사용한 접근방법의 가능성을 검토하였으며 향후 두 기기의 분석결과 간의 상호관계성에 대한 추후 연구가 더 지속되어야 할 것이다.

요 약

본 연구에서는 전자코를 사용하여 가열 시 레토르트 파우치와 내용물 간의 상호반응으로 발생하는 휘발성분의 변화를 알아보고자 하였다. 레토르트 파우치와 물의 상호반응에 의해 포장재의 휘발성분이 용기 내 물 쪽으로 이행되어 물의 휘발성분이 증가하였고 포장재 자체의 경우에는 휘발성분의 농도가 감소한 것으로 나타났다. 포장재 내 식품의 결과에서도 마찬가지로 20분 이상 가열 시 휘발성분의 변화가 나타났다. GC/MS 분석 결과, 이러한 휘발성분의 변화는 헵탄알, 옥탄알, 노난알, BHT 등에 의한 것으로 식품의 지방성분에 의한 휘발성분의 증가와 포장재로부터 이행되는 휘발성분의 변화임을 확인하였다. 또한 전자코 분석으로 얻어진 이온분획을 비교하였을 때 GC/MS 분석에서 검출된 노난알과 BHT의 추적이 가능하였다. 포장재로부터 이행되는 이취는 식품의 관능적 품질특성에 부정적인 영향을 끼칠 것으로 예상되기 때문에 레토르트 파우치 내 식품을 가열하여 섭취 시에 방치시간을 20분 내로 하여야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 2015년도 오뚜기재단의 지원과 2016년 서울여자대학교 교내연구비의 지원을 받아 수행되었음을 감사드립니다.

References

- Lee MS, Song BH, Park SO, Lee BY, Lee YZ, Youn HK, Eum MO, Seung JH, Jeun DH. Studies on the substance of migration for retort pouch packaging materials for various condition. *J. Korea Soc. Packag.* 13: 107-112 (2007)
- An DJ. Possibility of flavor changes due to packaging materials during food storage and processing. *Food Sci. Ind.* 30: 66-68 (1997)
- Lawson G, Barkby C, Lawson C. Contaminant migration from food packaging laminates used for heat and eat meals. *Anal. Bioanal. Chem.* 354: 483-489 (1996)
- Letinski J, Halek GW. Interactions of citrus flavor compounds with polypropylene films of varying crystallinities. *J. Food Sci.* 57: 481-484 (1992)
- Choi JO, Jistunari F, Asakawa F, Park HJ, Lee DS. Migration of surrogate contaminants in paper and paperboard into water through polyethylene coating layer. *Food Addit. Contam.* 19: 1200-1206 (2002)
- Hong EJ, Kim KH, Park IS, Park SY, Kim SG, Yang HD, Noh BS. Analysis of flavor pattern from different categories of cheeses using electronic nose. *Korean J. Food Sci. An.* 32: 669-677 (2012)
- Hodgins D, Simmonds D. Sensory technology for flavor analysis. *Cereal Food World* 40: 186-191 (1995)
- Wilkens WF, Lin FM. Gas chromatographic and mass spectral analyses of soybean milk volatiles. *J. Agr. Food Chem.* 18: 333-336 (1970)
- Vincent D. Electronic nose: Principal and application. *Nature* 402: 351-352 (1999)
- Werlein HD. Discrimination of chocolates and packaging materials by an electronic nose. *Eur. Food Res. Technol.* 212: 529-533 (2001)
- Hong EJ, Noh BS, Park SY. Analysis of the different heated milks using electronic nose. *Korean J. Food Sci. An.* 30: 851-859 (2010)
- Brody AL. Flavor interacts with packaging. *Prepared Food* 9: 128 (1989)
- An DJ, Kim YU, Park H. Reviews about food safety on packaging materials and printing ink solvent. *J. Korea Soc. Packag.* 12: 91-96 (2006)
- Halek GW, Hatzidimitriu E. Partition coefficients of food package printing ink solvents in soybean oil, chocolate liquor, and a high fat baked product. *J. Food Sci.* 53:568-570 (1988)
- Vera P, Canellas E, Nerin C. Migration of odorous compounds from adhesives used in market samples of food packaging materials by chromatography olfactometry and mass spectrometry (GC-O-MS). *Food Chem.* 145: 237-244 (2014)
- Dopcio-Garcia MS, Lopez-Vilarino JM, Gonzalez-Rodriguez MV. Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants. *J. Chromatogr. A.* 1018: 53-62 (2003)
- Nerin C, Acota D, Rubio C. Potential migration release of volatile compounds from plastic containers destined for food use in microwave ovens. *Food Addit. Contam.* 19: 594-601 (2002)
- Olias JM, Perez AG, Rios JJ, Sanz LC. Aroma of virgin olive oil biogenesis of the green odor notes. *J. Agr. Food Chem.* 41: 2368-2373 (1993)
- Ridolfi M, Terenziani S, Petumi M, Fontanazza G. Characterization of the lipoxygenases in some olive cultivars and determination of their role in volatile compounds formation. *J. Agr. Food Chem.* 50: 835-839 (1998)
- Ho CT, Chen Q. Lipids in food flavors. An overview. pp. 2-14. In: *Lipids in food flavor-ACS symposium series 558*. Ho CT, Hartman TG (eds). Am. Chem. Soc. Washington DC, USA (1994)