

전자코를 이용한 헥사날과 싸이클로덱스트린의 결합 분석

윤예리 · 노봉수*

서울여자대학교 식품공학과

Analysis for Cyclodextrins to Entrap with Hexanal using Electronic Nose

Ayeree Youn and Bong-Soo Noh*

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

Abstract The effectiveness of cyclodextrin(CD) on binding and/or entrapping hexanal in model solution was investigated. The types and concentration of CDs for entrapping hexanal were studied using electronic nose, which composed of metal oxide sensor or was based on GC with surface acoustic wave sensor. α -CD was the most effective for lowering headspace concentration of hexanal in model solution. As concentration of CD increased, hexanal concentration in the headspace decreased significantly. Addition of 5% β -CD to hexanal in model system resulted in 86% reduction of hexanal in the headspace. There was no difference between control and treatment at the initial stage of binding CD with hexanal while reduction of hexanal in the headspace was found during storage time. This could be estimated by electronic nose.

Key words: electronic nose, hexanal, cyclodextrin

서 론

최근 국민소득의 증대와 함께 소비자들의 식생활 수준 향상으로 소비자의 식품선택이 점차 건강성, 고급화 및 다양한 종류의 고품질 식품의 수요와 관심이 날로 증가되어짐에 따라 식품 자체의 독특한 향과 맛이 소비자들의 선택에 우선적으로 중요한 비중을 차지하게 되었으며 식품업계에서는 소비자들의 욕구를 충족시키기 위해서 신선하고 안정성이 확보된 원료의 생산에서부터 신선도 유지를 위한 유통체계의 개선, 품질 및 안전성 평가기술개발을 위한 노력이 보다 더 요구되어지고 있다(1).

향기성분과 더불어 이에 대별되는 이취성분은 제품품질의 하나로 소비자의 선택구매에서 매우 중요한 역할을 하게 되었다. 대두를 가공한 제품들에서 예상되는 성분에 하나인 헥사날은 휘발성 화합물로서 이취의 주원인이 되어 대두가공 제품들의 폭넓은 이용에 한계점으로 여겨져 왔다(2). 이런 대두가공 제품들의 비린내를 제거 혹은 감소시키고자 하는 연구는 그 동안 많이 시도되어 왔다(3). 효소 작용을 억제하기 위한 방법으로 미리 침지시킨 대두를 가열처리 함으로써 lipoxygenase를 불활성화시키거나, 40-60°C에서 에탄올에 대두를 2-4시간 침지하면 lipoxygenase를 괴괴하는 데 충분하다고 하였다(4). Brown 등(5)은 pH 9.8의 완충용액에 침지한 대두를 91°C 또는 그 이상으로 10초 동안 증기 가열하였을 때 lipoxygenase가 99% 불활성화되었다고 하였다. 또한 대두를 마이크로웨이브로 가열시켜 lipoxygenase가 완전히 불활성화시키거나 대두를 밟아 및 데치기 공정을 통하여 만든 두

유의 *n*-헥사날 함량이 처리하지 않은 경우보다 1/10로 감소하였고 기호성도 좋게 개선되었다고 보고하였으며(6), Ediriweera 등(7)은 대두를 pH 8.5인 용액으로 3-4시간 침지하여 60°C에서 20,000 rpm으로 15-30분간 교반하였을 때 효소들이 불활성화되었다고 하였다. 한편, 발효에 의한 방법으로 방향성 물질을 생성시켜 masking 효과를 통하여 대두식품의 풍미를 증가시키고 텍스처도 개선할 수 있었으며(8) 특히 Ko 등(9)은 발효에 의해 향미를 조화시킴으로써 이취미를 줄일 수 있을 것이라고 하였다. Kim 등(10)은 마늘 추출물이, Hwang 등(11)은 *Penicillium* sp로부터 생성된 저해 물질에 의해 lipoxygenase 활성이 저해된다고 하였으며, lipoxygenase 유전자가 없는 새로운 대두품종을 육종함으로써 이취미를 개선시키려는 연구도 보고된 바 있다(12).

본 연구에서 대두 가공식품류에서 생성될 수 있는 여러 이취성분 중 헥사날에 의한 이취를 최소화할 목적으로 싸이클로덱스트린(CD)의 이용 가능성을 살펴보고자 한다. CD는 전분에 생성효소(ED2.4.1.19, cyclodextrin-glycosyl-transferase, CGTase)를 작용하여 만든 것으로, 6개(α -CD), 7개(β -CD), 8개(γ -CD)의 포도당이 α -1,4-glucoside 결합으로 연결된 환상의 도넛모양을 한 비환원성 말토올리고당이다. 이 도넛 구조 내측에는 수소가 배열되어 있어 소수성을 나타내고, 외측은 수산기가 배열되어 친수성을 갖는 독특한 성질을 가지므로 도넛 구조 내측에 각종 유기화합물을 취하여 우수한 포집성을 형성하는 특성을 갖고 있기 때문에 식품에의 용용 가능성 및 범위가 매우 넓을 것으로 기대되는 물질이다(13). CD에 의한 이취 감소에 관한 연구로는 재래식 된장에 β -CD를 첨가함으로써 고유특성은 손상시키지 않고도 냄새를 순화시킬 수 있는 된장제품의 개발(14)과 막걸리 저장 중에 일어나는 이미·이취를 제거하여 품질을 개선한 바 있다(15). 그 외에 CD의 효능을 이용하여 품질개선을 한 연구로는 naringin 혹은 limonin과 β -CD가 포집 복합체를 형성하여 고미가 약 절반으로 감소하였고(16), 난황 중에 분포된 콜레스테롤과 결합하여 난용성의 복합체를 형성하는 특성을 이용하여 난황으로부터 콜레스테롤을 제

*Corresponding author: Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University, 126 Kongleung 2-dong, Nowon-gu, Seoul 139-774, Korea

Tel: 82-2-970-5636

Fax: 82-2-970-5977

E-mail: bsnoh@swu.ac.kr

Received August 21, 2006; accepted November 2, 2006

거하기도 하였다(17,18). 또, 마늘유를 β -CD를 이용하여 미세캡슐화 함으로써 저장기간 중 안정성을 향상시킨 바 있어(19) 이를 토대로 CD의 이용 가능성을 검토하게 되었다.

식품분야에서 향기는 많은 부분에 영향을 미치는 중요한 요인이며 향기를 측정하는 방법으로는 관능검사법과 gas chromatography(GC), GC-mass spectrometry(GC-MS)와 같은 분석법 등이 있다(20,21). 하지만 GC-MS 등에 의한 기기분석 방법은 정량적 분석에 유용한 여러 가지 장점이 있음에도 불구하고 전처리의 어려움과 합당한 칼럼의 선택과 분리 조건 등을 확립해야 한다는 점에서 숙련자가 요구되는 불편함이 있다. 관능검사법의 경우는 많은 시간이 경과한 후 재현성 있는 결과를 얻기가 쉽지 않으며 역겨운 냄새나 독성을 가지고 있는 특정향기에 대한 분석은 불가능할 뿐만 아니라 이런 향기에 노출될 경우 후각이 쉽게 피로하게 되는 것이 문제시 되어져왔다(22).

최근 이러한 어려움을 최소화하기 위하여 사람의 코처럼 미묘하고 복잡한 향과 냄새성분을 감지할 수 있는 보다 객관적이고 자동화된 기기에 대한 필요 욕구가 커지면서 전자코가 사용되어지고 있다. 전자코가 활용된 예로는 식용유(23-25), 참기름(26), 올리브유(27), 대두유(28)의 산폐가 일어나는 정도를 측정하였는데 가열온도와 가열처리 시간이 증가함에 따라 크로마토그램의 peak 수와 넓이가 증가하였고 이를 패턴 형태로 나타냈을 때 비전문가도 기름의 산폐정도를 신속하고 간편하게 예측하는 것이 가능하였다. 또한 포도주의 코르크 병마개에서 나는 불쾌한 냄새를 전자코에 의해 감지하여 냄새의 종류에 따라 제시한 바 있다(29). 뿐만 아니라 4% 이내의 지방을 함유하고 있는 우유의 경우도 저장조건에 따라 산폐가 일어날 수 있으며 이런 미미한 정도의 산폐정도도 검사가 가능하였다(30).

본 연구에서는 대두가공식품에서 이취의 가장 큰 원인이 되는 성분중의 하나인 혼사날을 하나의 모델 용액으로 설정하여 CD와의 결합을 유도하여 이취를 최소화하거나 가림(masking)물질로 사용이 가능한지, 적절한 CD의 선택과 CD의 농도를 검토하게 되었으며 아울러 결합정도를 정량적으로 분석하기 위하여 전자코를 이용하여 분석하였기에 보고하는 바이다.

재료 및 방법

시료

혼사날은 Sigma(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였고 제 1세대 CD인 α -CD, β -CD, γ -CD와 제 1세대 CD의 용해성이 낮은 단점을 보완하고자 화학적 변형을 통하여 제조된 maltosyl- β -CD, 2-hydroxylpropyl- β -CD, methyl- β -CD인 제 2세대 CD도 Sigma에서 구입하여 사용하였다.

혼사날과 CD와의 결합

혼사날과 CD와의 결합 정도를 보기 위하여 50 mL vial병에 syringe를 이용하여 휘발성분 혼사날 3 μ L를 3%(w/v) β -CD 용액에 첨가하여 포집효과를 조사하였다. CD 종류에 따른 혼사날과의 결합정도를 알아보기 위해 혼사날 3 μ L와 3% α -CD, β -CD, γ -CD, maltosyl- β -CD, 2-hydroxylpropyl- β -CD, methyl- β -CD 용액을 각각 1 mL씩 첨가하였다. 한편, CD 농도 차에 따른 혼사날 양의 감소정도를 알아보기 위하여 혼사날 3 μ L과 1 mL의 β -CD 용액을 각각 0, 1, 3, 5% 수준으로 조정하여 혼합하였다. 또한 혼사날 3 μ L와 1% α -CD를 혼합한 후 7일간 저장하면서 vial병의 headspace 내의 혼사날 감소정도를 관찰하였다. 모든 시료들은 포집을 위하여 교반배양기에서 40°C로 150 rpm 속도로 1시간 방치

하였다. 포집을 마친 시료는 배양기에서 25°C로 보관하며 실험에 이용하였다.

Metal oxide sensor로 구성된 전자코에 의한 분석

본 실험에 사용된 전자코(odor meter version 2.2)는 (주)한빛 인스트루먼트(Seoul, Korea)에서 제조한 것으로서 센서는 각각 6개의 metal oxide sensor가 사용되었다. 센서 1084CT/24(Capteur, UK)를 제외한 나머지 5개의 센서는 Figaro(Tokyo, Japan)에서 구입하였다(31).

시료의 향 분석을 위한 실험 장치는 습도가 센서에 미치는 영향을 최소화하기 위해 실리카겔을 넣은 유리관(air filter)을 사용하여 외부로부터 유입되는 공기의 습도를 차단하였다. 시료의 향 분석시 사용한 테프론 마개는 마개의 냄새가 센서에 영향을 주는 것을 막기 위해 향 성분을 흡착하지 않는 향기 분석용 비닐(PE, Yongjin, Korea)을 사용하여 테프론 마개를 포장하여 사용하였다(32). 향을 측정하기 위하여 micro pump를 이용하여 센서가 들어있는 cell로 향을 보내주었다.

溷사날과 CD와의 결합정도를 전자코로 측정시 데이터 수집 시간은 0.1초, 가열에 의해 이루어지는 센서에 흡착한 이물질 제거 시간은 10초, 신선한 공기의 의한 충진 시간은 10초, 센서의 안정화를 위한 시간은 600초 이내로, 센서 이물질 제거시의 동작 전압은 6 V, 정상상태에서의 동작 전압은 5 V, 신선한 공기의 센서를 노출시켰을 때의 분석시간은 10초로 하였다. 혼사날과 CD가 어느 정도 결합하였는가를 분석하기 위한 추출조건으로는 향추출 온도 30°C, 향추출 시간 5분, 분석시간은 20.0초로 하였다.

센서가 시료 향과 반응시의 분석 시간은 전자코로 시료를 측정할 때 전자코의 저항 비율값이 가장 낮았을 때의 시간으로 정하였다. 전자코의 저항비율값은 신선한 공기의 저항값(R_{air})에 대하여 시료 휘발성 물질의 저항값(R_{gas})의 비율, 즉 R_{gas}/R_{air} 로 표현하였다(식 1).

$$\text{Ratio of resistance} = R_{gas}/R_{air} \quad (1)$$

시료 측정 후 튜브에 잔류하는 향의 제거를 위해 공기펌프를 사용하여 저항비율값이 0.99 이상까지 세척하였다.

주성분분석(principal component analysis)

전자코로 측정하여 얻어진 데이터를 이용하여 Multivariate Statistical Analysis Program(MVSAP, version 3.1)으로 주성분 분석을 하였다. 전자코에 내장된 센서 6개에 감지된 휘발성 성분의 저항비율값(R_{gas}/R_{air})을 입력한 후 MVSAP를 이용하여 기여율(proportion), 제1주성분 값, 제2주성분 값을 구하였다.

GC-SAW를 바탕으로 한 전자코(z-Nose)에 의한 분석

전자코는 z-NOSE M4100(Electronic Sensor Technology, Newbury Park, CA, USA)이며, 이 전자코는 GC시스템에 SAW(Surface Acoustic Wave)센서를 사용하였다. 혼사날 3 μ L에 CD용액 1 mL를 첨가하여 40 mL vial(Supelco, Bellefonte, PA, USA)에 넣고 테프론으로 코팅된 septa(PTFE/silicone septa, Supelco)로 봉하여, 전자코에 내장되어 있는 펌프의 가동으로 2초 동안 향기를 채취하였다. 주입된 시료는 운반기체(고순도헬륨: 99.9995%)에 의해 DB-624 capillary 컬럼(column length 1 m, inner diameter 0.25 mm, film thickness 0.25 μ m, Supelco)에 의해 단일 물질로 분리한 후, SAW센서에 의하여 검출되었다. 분석 소요시간은 20초 내외, 칼럼의 온도는 30°C에서 50°C까지 2°C/sec로 프로그램하였

고, 주입구 온도는 60°C, 밸브의 온도는 60°C, 센서의 온도는 30°C로 설정하였다.

VaporPrint™에 의한 패턴 분석

SAW센서로부터 얻어진 머무름 시간별 진동수의 변화를 VaporPrint™ 이미지 소프트웨어(Electronic Sensor Technology, Newbury Park, CA, USA)를 이용하여 표현하였다. 즉 머무름 시간을 angular variables로, 전자코의 응답정도를 radial variables로 사용하여 초기의 머무름 시간으로부터 마지막 성분이 검출된 머무름 시간까지를 360° 원형 모양의 polar frequency pattern으로 이미지화하여 나타내었다(33)

결과 및 고찰

Hexanal과 CD간의 결합정도를 반응시간과 반응온도에 따른 영향을 예비 실험을 통하여 확인한 결과(33) 반응시간 1시간까지는 반응시간에 따라 결합정도가 증가하였으나 1시간을 넘어서 경우 큰 차이가 없었으며 40°C 이상에서 CD와 충분히 결합이 이루어지지 않고 대부분의 hexanal이 headspace 쪽에서 검출되었기 때문에 이러한 조건을 선택하여 활용하였다.

Metal oxide sensor로 구성된 전자코의 경우 시료와 시료간의 차별성을 쉽게 예측하였으나 정량적인 분석에는 한계가 있어 GC-SAW를 바탕으로 한 전자코를 사용하였는데 이 시스템은 30°C에서 50°C까지 낮은 온도에서 분리가 이루어져 1m의 짧은 컬럼으로도 hexanal의 분리가 용이하였다. 현재 미국의 환경청(EPA)에서도 다이옥신을 ppb 수준으로 측정하는 데에 본 시스템을 공인기기로 인정하여 활용되고 있다(34).

CD 종류에 따른 헥사날의 결합정도

헥사날은 threshold값이 4.5-5 ppb(35)로 낮아 그 양이 매우 미미하더라도 이취의 원인이 되고 있으며 휘발도가 높아 곧 공기 중으로 휘발되므로 CD에 의한 헥사날의 감소효과를 관찰하기 위해서는 신속하게 측정해야한다. CD에 의한 결합정도 여부를 관찰하기 위하여 전자코로 측정, 비교하였다. 우선 헥사날과 여러 종류의 CD와의 결합정도를 metal oxide sensor로 구성된 전자코로 측정한 후 얻어진 데이터를 이용하여 다변량 통계프로그램인 주성분 분석을 실시하였다. 전자코에 내장된 센서 6개에 감지된 휘발성 성분의 저항비율값($R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$)을 입력한 후 기여율, 제1주성분 값, 제2주성분 값을 구하였다. 주성분 분석을 한 결과, 제1주성분의 기여율이 0.948이었고, 제 2주성분의 기여율은 0.030으로 제1주성분 값이 높은 값을 나타내어 자료전체를 대표하는 정보로써의 가치가 크다는 것을 알 수 있다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 제1주성분 값이 CD가 첨가되지 않은 대조구에서는 부(-0.2906)이었던 것이 3% γ -CD를 첨가한 경우 약간 증가한 것으로 나타났으며 maltosyl- β -CD, 2-hydroxylpropyl- β -CD, methyl- β -CD, β -CD를 첨가한 경우 중앙(0)을 지나 정(+0.015)의 값이 되었다. 그리고 3% α -CD를 첨가하였을 때는 가장 큰 정(+0.2086)의 값으로 증가한 것으로 나타났다. 이는 여러 CD중 α -CD가 헥사날과 가장 많은 복합체를 이루어 시료 용기 안에는 상대적으로 헥사날의 양이 감소하였음을 알 수 있다.

GC-SAW를 바탕으로 한 전자코는 각 머무름 시간별 진동수 값의 차이를 frequency 형태로 나타낸 크로마토그램을 보여주는데 머무름 시간(RT)이 8초일때 대조구에서는 10,379 Hz였지만 3% γ -CD를 첨가하였을 때는 6,869 Hz로 감소하였으며 maltosyl- β -CD, β -CD, α -CD를 첨가하였을 때, 4244, 2811, 901 Hz까지 감소하고

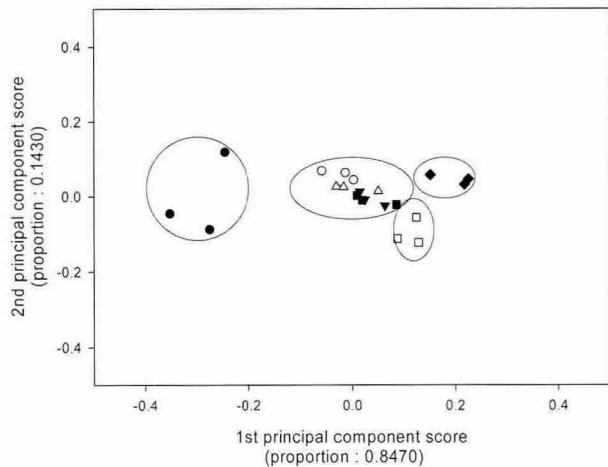


Fig. 1. Principal component analysis plot of binding hexanal with various 3%-CDs using the electronic nose. ●: control (without CD), ○: γ -CD, △: maltosyl- β -CD, ▼: 2-hydroxylpropyl- β -CD, ■: methyl- β -CD, □: β -CD, ◆: α -CD.

Table 1. Effect of binding hexanal with various 3%-CDs. Hexanal peak was found at 8 sec of retention time on electronic nose based on GC-SAW

Treatments	Frequency (Hz)
Control	10379
3% α -CD	901
3% β -CD	2811
3% Maltosyl- β -CD	4244
3% γ -CD	6869

있어 CD와의 결합에 의해 헥사날인 휘발성 물질의 농도가 감소하였음을 보여 주고 있다(Table 1). GC-SAW를 바탕으로 한 전자코로 분석하여 얻어진 크로마토그램은 Fig. 2와 같으며 이 크로마토그램을 VaporPrints™으로 이미지화한 것이 Fig. 3이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 크로마토그램상의 peak의 크기 변화로 CD와 헥사날간의 결합정도를 상대적으로 비교 할 수 있다. 머무름 시간이 8-10초 사이에서 휘발성분 헥사날의 양은 CD가 첨가되지 않은 대조구와 비교하여 γ -CD, maltosyl- β -CD, β -CD, α -CD 순으로 감소되었다. 이는 대조구에 비하여 α -CD, β -CD, maltosyl- β -CD, γ -CD를 첨가하였을 때 헥사날의 양이 91, 72, 59, 33% 순으로 감소한 것으로 나타났는데 이와 같은 비율로 헥사날이 CD와 결합하였음을 알 수 있다. 표에서 보는 바와 같이 CD 종류에 따라 포집효과가 다른 이유는 CD의 소수성 성질과 guest분자의 크기에 영향을 받는데, 이 중 분자동공이 가장 작은 α -CD는 driving force가 증가하는 경향이 있고 이러한 구조적 특성이 휘발성 화합물과 복합체를 형성하는 것이 가능하므로 헥사날과 복합체를 이루어 헥사날의 감소효과가 다른 CD들에 비하여 더욱 뛰어난 것이다(36). 한편 GC-SAW를 바탕으로 한 전자코의 경우 얻어진 향기성분에 대한 크로마토그램을 확보할 수 있으나 헥사날에 해당되는 peak 이외의 각 RT에 해당하는 물질이 어떤 물질인지 여부는 확인하지 못하였다. 이들은 순수한 hexanal(순도 99.99%)에 함유되어 있는 이물질로 매우 적은 양까지도 검출하는 전자코에 검출되기는 하였으나 본 실험에서는 관심의 대상이 되지 못하여 물질 확인을 생략하였다. GC-SAW를 바탕으로 한 전자코에 의하며 ppb 수준까지 측정이 가능하여 표준물질로 구입한 물질일지라도 미세한 양의 타 성분이 존재하면 이것마저도

Frequency (Hz)

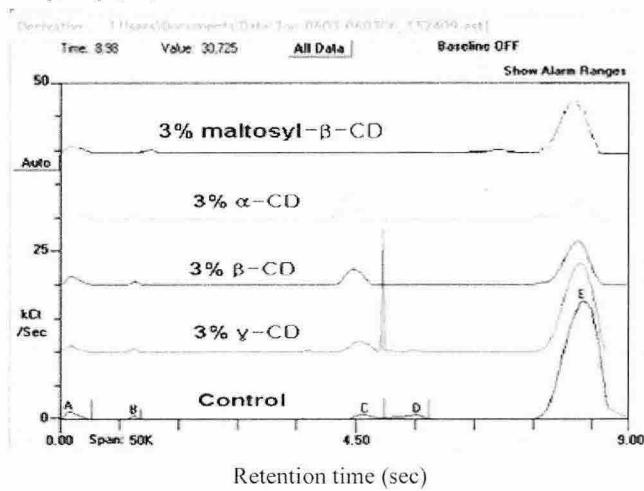


Fig. 2. Derivative chromatogram of binding hexanal with various 3%-CDs by electronic nose based on GC with SAW sensor.

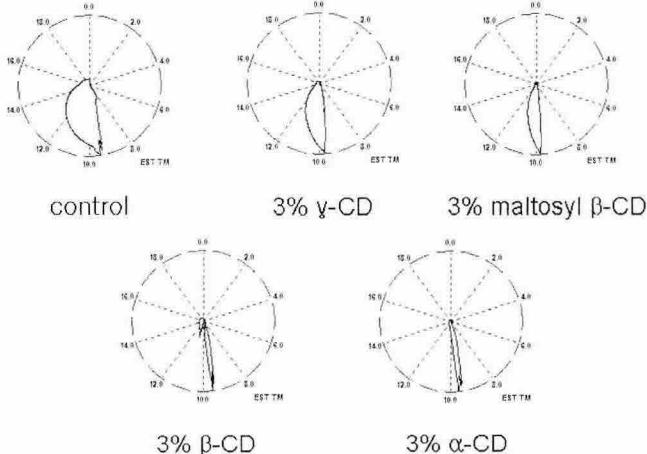


Fig. 3. Polar frequency pattern of binding hexanal with various 3%-CDs using the electronic nose based on GC with SAW sensor and VaporPrintsTM image program. (Numbers mean retention time.)

감지할 수가 있어 감도가 좋은 GC-SAW를 바탕으로 한 전자코에 검출이 된 것이다. 이런 물질이 무엇인가에 대해서는 본 시스템과 질량분석기가 연결된 시스템을 통하여 물질 확인 작업을 통해서 알 수 있을 것이며 본 연구에서는 이 작업을 생략하였다. 이러한 문제점에도 불구하고 전처리 과정 없이 물질분석이 1분 이내에 신속히 이루어져 패턴분석을 시작적으로 해석할 수 있어 미세한 향기성분의 변화여부를 쉽게 추적할 수 있었다.

CD 농도 차에 따른 헥사날의 결합정도

CD 농도 차에 따른 헥사날의 결합정도를 보기 위하여 다른 종류의 CD와 비교하여 가격이 가장 저렴하며 현재 식품에서 널리 사용되고 있는 β-CD를 이용하여 분석하였다. 헥사날에 1, 3, 5% β-CD를 첨가하면서 헥사날과 CD가 결합하고 난 뒤 남아 있는 헥사날에 대하여 센서 저항비율값의 변화를 변수로 하여 주성분 분석하였다(Fig. 4). 분석 결과 대조구에서는 제1주성분 값이 부(-0.2886)였던 것이 3% β-CD를 첨가하였을 때부터 정(+0.1222)

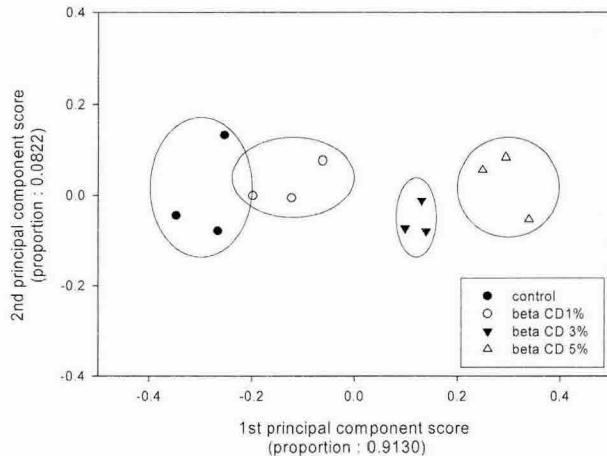


Fig. 4. Degree of binding hexanal with different concentrations of β-CD. It was analyzed using electronic nose based on metal oxide sensor.

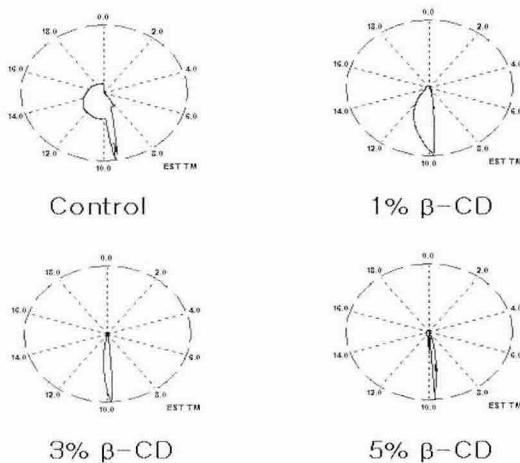


Fig. 5. Polar frequency pattern of binding hexanal with different concentrations of β-CD by electronic nose based on GC with SAW sensor.

으로 변하여 5% β-CD를 첨가한 경우 더욱 큰 정(+0.2940)의 값으로 증가하였다. 이는 β-CD의 농도가 높아질수록 헥사날이 β-CD와 더욱 많은 양이 복합체를 이루면서 센서와 반응하는 헥사날의 양을 감소시켰기 때문이다.

또한, GC-SAW를 바탕으로 한 전자코 분석(Fig. 5)에서는 머무름 시간이 8초일때 휘발성분의 생성이 β-CD의 농도가 증가할수록 peak의 면적이 줄어드는 것을 볼 수 있는데 이는 대조구와 비교하여 헥사날의 휘발성 물질의 농도가 37, 72, 86% 감소하였다. 즉, CD의 농도가 증가할수록 헥사날 양의 감소에 더욱 효과적임을 확인하였다.

저장기간에 따른 헥사날과 CD간의 결합정도

헥사날과 1% α-CD가 복합체를 이룬 후 저장기간이 지남에 따른 CD복합체의 변화정도를 알아보기 위하여 MOS전자코로 측정하였다. CD복합체를 이룬 후 저장기간을 거치지 않은 상태에서는 제1주성분 값이 대조구와 큰 차이 없이 부(-)였다. 하지만 저장 3일이 지나자 정(+0.1640)의 값으로 증가하기 시작하였으며 저장 7일째가 되자 +0.6340까지 증가하였다(Fig. 6). 이는 저장기간에 따라 헥사날이 CD와 복합체를 이루거나 또는 자연 휘발되

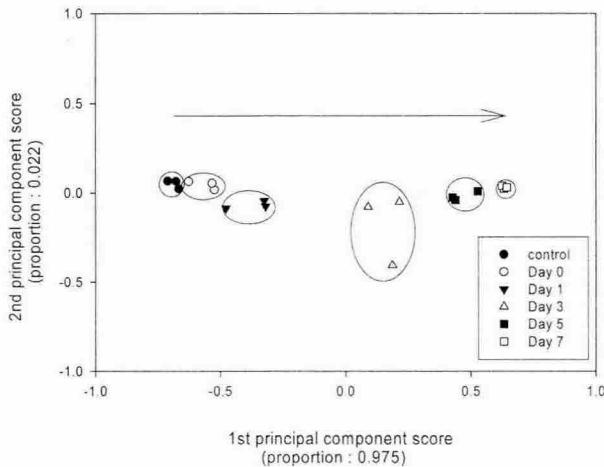


Fig. 6. Analysis of binding hexanal with 1% α -CD at different storage time.

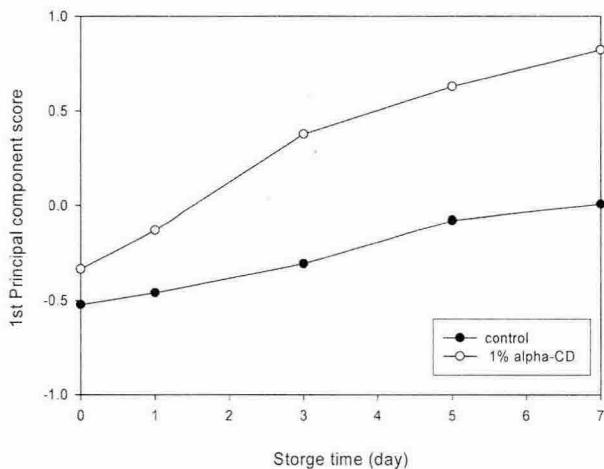


Fig. 7. Correlation between principal component score from electronic nose and storage time. Control didn't contain CD.

면서 센서와 반응하는 휘발성성분이 감소하는 것으로 사료된다. 한편 저장 기간 중 헥사날의 감소가 자연 휘발에 의한 것인지만 아니면 CD와의 결합에 참여하여 감소되는 것인지 여부를 확인하고자 저장기간에 따른 제1주성분 값을 비교하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 제1주성분 값이 저장기간이 길어짐에 따라 증가하는 것으로 미루어 보아 제1주성분 값과 저장기간간의 관계는 양(+)의 관계로 증가하고 있다고 볼 수 있다. 이것은 제1주성분 값이 증가하는 것은 헥사날의 양이 감소한다는 것을 의미한다. 따라서 CD를 첨가하지 않은 대조구에서는 저장기간이 지남에 따라 헥사날의 양이 약간 감소하는 것을 볼 수 있지만, CD와 결합한 처리구에서는 헥사날이 더욱 많은 양이 감소하였다는 것을 알 수 있다(Fig. 7). 이는 헥사날이 자연 휘발되기 보다는 CD와의 결합에 관여하여 복합체를 형성하였기 때문에 잔존하는 헥사날의 양이 더 많이 감소한 것으로 나타났다. 따라서 저장 기간 중 휘발에 의한 감소는 무시하여도 될 것으로 여겨진다.

대두가공제품들의 이취 원인이 되는 휘발성 화합물에는 헥사날 이외에도 vanaldehyde, pentanal, nonanal, hexanol, heptanal, 1-octen-3-ol 등의 성분들이 있으나 본 실험에서는 헥사날에 대해서만 관찰하였는데 그것은 CD의 동공 안에 헥사날 이외의 나머지 성분들이 CD와 단단한 결합을 하기가 어려워 CD와의 결합

효과가 헥사날에 비해 미미하였다고 보고(33)한 바 있다. 이런 여러 가지 물질이 헥사날의 결합에 어떤 영향을 미치는지, 또 헥사날과 CD와의 결합을 어떻게 빨리 이루어지도록 유도할 수 있는 것인지는 추후 검토되어야 할 것이며 모델 용액이 아니라 실제 대두가공 제품에서의 CD 이용가능성은 더 연구가 이루어져야 할 것이다.

요 약

이취성분의 하나인 헥사날이 CD 종류, CD 농도, 저장기간에 따라 결합하는 정도를 전자코를 이용하여 분석하였다. 여러 종류의 CD 중에서 α -CD가 헥사날과 가장 많은 양이 반응하면서 CD 복합체를 이루었다. CD의 농도가 증가할수록 잔존하는 헥사날의 양이 감소하였는데 5% β -CD 첨가시 86%의 헥사날이 감소하여 헥사날-CD복합체를 이루고 있음을 보여 주었다. CD복합체를 이룬 후 저장초기 상태에서는 헥사날의 양 변화에 별다른 차이가 없었지만 저장일이 지남에 따라 헥사날의 양이 점차 감소하였다. 또한 저장기간이 지남에 따라 자연 휘발되는 양보다는 CD와의 결합에 의해 헥사날의 양의 감소효과가 더 큰 것을 알 수 있었으며 이런 정도를 전자코로 분석할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 서울여자대학교 자연과학연구소 교내학술 연구비에 의해 수행되었음을 감사드립니다.

문 헌

1. Yoon HN. Multivariate analysis. Food Sci. Ind. 26: 11-19 (1993)
2. Wilkens WF, Lin FM. Gas chromatographic and mass spectral analyses of soybean milk volatiles. J. Agr. Food Chem. 18: 333-336 (1970)
3. MacLeod G, Ames J. Soy flavor and its improvement. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 27: 218-400 (1988)
4. Borhan M, Snyder HE. Lipoxygenase destruction in whole soybeans by combinations of heating and soaking in ethanol. J. Food Sci. 44: 586-590 (1979)
5. Brown BD, Wei LS, Steinberg MP, Villota R. Minimizing protein insolubilization during thermal inactivation of lipoxygenase in soybean cotyledons. J. Am. Oil Chem. Soc. 59: 88-95 (1982)
6. Ha SD, Kim SS, Park CS, Kim BM. Effect of blanching and germination of soybeans on the quality of soymilk. Korean J. Food Sci. Technol. 23: 485-489 (1991)
7. Ediriweera N, Akiyama Y, Saio K. Inactivation of lipoxygenase in soybean with retention of protein solubility. J. Food Sci. 52: 685-693 (1987)
8. Wang HL, Kraudie K, Hesseltine CW. Lactic acid fermentation of soybean milk. J. Milk Food Technol. 37: 71-78 (1974)
9. Ko YT. Effect of heat treatment of soy milk on acid production by lactic acid bacteria and quality of soy yogurt. Korean J. Food Sci. Technol. 20: 317-325 (1988)
10. Kim MR, Mo EK, Kim SH, Sok DE. Inhibition of lipoxygenase activity by the extract of various processed garlic. J. Korean Soc. Food Nutr. 22: 280-285 (1993)
11. Hwang JS, Jeong YK, Lee TH. Purification and characterization of lipoxygenase inhibitor produced *Penicillium* sp. J. Korean Soc. Food Nutr. 22: 833-838 (1993)
12. Matoba T, Hasegawa K, Kitamura K, Kito M. Food composition and emulsifying activity of lipoxygenase deficient mutant soybeans. Agr. Biol. Chem. Tokyo 50: 2659-2665 (1986)
13. Konno A, Misaki M, Toda J, Wada T, Yasumatsu K. Bitterness reduction of naringin and limonin by β -cyclodextrin. Agr. Biol. Chem. Tokyo 46: 2203-2208 (1982)

14. Kim HY, Kim SM. Effect of β -cyclodextrin inclusion on the flavor of *Doenjang*. Korean J. Diet. Cult. 16: 316-322 (2001)
15. Song JC, Park HJ, Shin WC. Changes of Takju qualities by addition of cyclodextrin during the brewing and aging. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 895-900 (1997)
16. Woo GJ, Ha SM. Debittering of citrus products using β -cyclodextrin polymer and ultrafiltration process. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 302-308 (1997)
17. Awad AC. Cholesterol reduction in liquid egg yolk using β -cyclodextrin. MS thesis, Michigan State University, Michigan, USA (1994)
18. Park BS. Effect of dietary β -cyclodextrin on egg quality and cholesterol content of egg yolks. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 33: 614-620 (2004)
19. Song SH, Lee HJ, Chang SJ, Woo GJ. Microencapsulation of garlic oil with β -cyclodextrin. Food Biotechnol. 2: 132-135 (1993)
20. Hodgins D, Simmonds D. Sensory technology for flavor analysis. Cereal Foods World 40: 186-191 (1995)
21. Wilkens WF, Lin FM. Gas chromatographic and mass spectral analyses of soybean milk volatiles. J. Agr. Food Chem. 18: 333-336 (1970)
22. Vincent D. Electronic nose: principal and application. Nature 402: 351-352 (1999)
23. Shen N, Moizuddin S, Wilson L, Duvick S, White P, Pollak L. Relationship of electronic nose analyses sensory evaluation of vegetable oils during storage. J. Am. Oil Chem. Soc. 78: 937-940 (2001)
24. Taurino A, Capone S, Distante C, Epifani M, Rella R, Siciliano P. Recognition of olive oils by means of an integrated sol-gel SnO_2 Electronic nose. Thin Solid Films 418: 59-65 (2002)
25. Muhl M, Demisch HU, Becker F, Kohl CD. Electronic nose for deterioration of frying fat-comparative studies for a new quick test. Eur. J. Lipid Sci. Tech. 102: 581-585 (2001)
26. Han KY, Chung JS, Choi EO, Oh SY, Noh BS. Analysis of volatile compounds for sesame oil containing soybean oil using electronic nose. Abstract No. O1-08. In: Annual Meeting of Korean Food Science and Technology. October 18-20, Jeju National University, Jeju, Korea. The Korean Society of Food Science and Technology, Seoul, Korea (2001)
27. Stella R, Barisci JN, Serra G, Wallace GG, Rossi DD. Characterization of olive oil by an electronic nose based on conducting polymer sensors. Sensors Actuators B. 63: 1-9 (2000)
28. Yang YM, Han KY, Noh BS. Analysis of lipid oxidation of soybean oil using the portable electronic nose. Food Sci. Biotechnol. 9: 146-150 (2000)
29. Rocha S, Delgadillo I, Correia AJF, Barros A, Wells P. Application of electronic aroma sensing system to cork stopper quality control. J. Agr. Food. Chem. 46: 146-151 (1998)
30. Capone S, Epifani M, Quaranta F, Siciliano P, Taurino A, Vasanelli L. Monitoring of rancidity of milk by means of an electronic nose and a dynamic PCA analysis. Sensors Actuators B 72: 1-6 (2001)
31. Han KY, Kim JH, Noh BS. Identification of the volatile compounds of irradiated meat by using electronic nose. Food Sci. Biotechnol. 10: 668-672 (2001)
32. Noh BS, Ko JW, Kim SY, Kim SJ. Application of electronic nose in discrimination of the habit for special agricultural products. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 1051-1057 (1998)
33. Youn AR. Ability of various cyclodextrin to entrap volatile beany flavor compounds in soymilk by using electronic nose. MS thesis, Seoul Women's University, Seoul, Korea (2006)
34. <http://www.znose.com/technicalpapers.htm>. Rapid screening for polychlorinated biphenyls and 2,3,7,8 dioxin in soil and flyash using a SAW/GC. Accessed Dec. 2 (2006)
35. <http://www.cschi.cz/odour/files/world/Thresholds%20table.pdf>. Accessed Dec. 2 (2006)
36. Konno A, Miyawaki M, Misaki M, Yasumatsu K. Bitterness reduction of citrus fruits by β -cyclodextrin. Agr. Biol. Chem. Tokyo 45: 2341-2342 (1981)