

전자코를 이용한 유채유의 산패도 예측

윤예리 · 한기영* · 오세연** · 노봉수

서울여자대학교 식품과학부, *서울보건대학 조리예술학과, **서울여자대학교 화학과

Prediction of Rancidity for the Heated Rapeseed Oil Using the Electronic Nose

Aye-Ree Youn, Kee-Young Han*, Se-Yeon Oh** and Bong-Soo Noh

Division of Food Science, Seoul Women's University

**Department of Culinary Art, Seoul Health College*

***Department of Chemistry, Seoul Women's University*

Abstract

The prediction of the heated rapeseed oil was investigated by using electronic nose. Volatile components from these products were predicted by six metal oxide sensors. Principal component analysis showed the differences between non heated rapeseed oil and heated one. The first principal component score was reduced from +0.784 score to -0.326 score in rapeseed oil as the heating time. As heating temperature increased, the ratio of resistance decreased, indicating that rancidity of rapeseed oil increased at high heating temperature. As an alternative, electronic nose based on GC with SAW sensor was used for prediction of heated oil. High resolution olfactory imaging, called VaporPrint™, was shown to be particularly useful for evaluating oil quality in its entirety. The result of electronic nose showed significant changes in volatile profiles from rapeseed oil. Also, the numbers and areas of peak increased as high heating time and temperature. Analysis using electronic nose with pattern recognition was rapid and simple. And this technique could be an efficient method to predict shelf-life and evaluate quality in food.

Key words : prediction, electronic nose, rancidity, rapeseed oil

서 론

유채는 대두, 면실, 낙화생, 해바라기와 더불어 세계 5대 유지작물로 이용되고 있으며 단위면적당 유지 채취량이 가장 많은 작물 중의 하나로 알려져 세계적으로 급속히 재배 생산이 증가되는 중요한 유지자원이라 할 수 있다(신, 1990). 또한 유채유는 담백한 풍미, 내냉각성과 보존성 등도 우수한 것으로 알려져 있으며(김 등, 1995), 섭취시 혈압의 강하효과와 중성지방 및 콜레스테롤 함량의 감소, LDL의 감소 그리고 HDL의 상승과 같은 효과가 나타

난다(최 등, 2002). 하지만 일반적으로 유지의 산화 속도는 이중결합의 수에 따라 크게 좌우되는 것으로(Farmer와 Sutton, 1946), 유채유의 경우 oleic acid의 함량이 58%, linolenic acid의 함량이 약 10% 정도(Swern과 Baile, 1979)로 저장 또는 가열처리 중의 산화 안정성에 문제가 된다.

유채유에 팜유와 야자유를 첨가하여 단순혼합과 분자간 에스터 교환반응을 시행한 후 가열시 산화 안정성을 비교한 결과 산값은 다소 증가하였으나 과산화물가의 경우 커다란 차이가 없었다(현, 2002). 또한 라면 튀김유로써 유채유를 팜유와 혼합한 혼합유로 라면을 제조한 경우 라면 자체의 산화안정성이 크게 개선되었음을 알 수 있었다(박 등, 1989)

식용유지는 고온 가열조리에 의해 구성 지방성분이 산화 혹은 가수분해 되어 aldehyde류, alcohol류, ketone류가 생성되어 비정상적인 맛과 이취를 갖게

Corresponding author: Bong-Soo Noh, Professor, Division of Food Science, Seoul Women's University, 126 Kongleung-dong, Nowon-ku, Seoul 139-774, Republic of Korea.
Phone: 02-970-5636, Fax: 02-970-5636
E-mail: bsnoh@swu.ac.kr

되는 산패를 일으킨다(전과 김, 1991a). 유지 산패의 화학적인 분석 방법으로는 산가, 과산화 물가, TBA가, 요오드가 등의 화학적방법이 있으며, 물리적인 방법으로는 유전 상수, 점도, 굴절률, 유도 기간 측정, 형광 분석법 등이 있다. 그밖에 식용유지의 pentanal, hexanal을 비롯한 휘발성 성분을 GC를 이용해 분석함으로써 산패도를 측정할 수 있다(전과 김, 1991a, b). 한편, 관능검사법은 훈련이 잘 된 관능검사 패널들이 향의 강도나 배합의 차이를 감지할 수 있다는 장점이 있으나 이취가 역겨워 반복된 검사에 한계가 있고, 식품에 대한 개인간의 기호도 차이, 식별능력의 차이, 냄새표현에 대한 경험과 식별능력을 가진 숙련된 작업자가 요구되며 이를 위해 많은 시간이 필요하다는 문제점을 안고 있으며, 재현성 있는 결과를 얻기가 힘들다(Choi, 1995). 그런 이유로 GC/MS 등에 의한 기기분석 방법을 주로 이용하는데 이와 같은 기기분석은 적합한 전처리 방법으로 향추출 방법을 잘 선택해야한다. 아울러, 합당한 컬럼의 선택과 분리조건 등을 확립해야 한다. 따라서 이러한 단점을 극복하고자 보다 객관적이고 자동화된 기기에 대한 필요 욕구가 커져 신속하게 정성적인 분석뿐만 아니라 정량적 분석이 이루어 질 수 있으면서 사람의 후각인지 체계를 모방한 전자코 장치가 활용되었다(Biswas *et al.*, 2004).

전자코는 사람의 기능을 100% 따라 갈 수는 없지만, 주의 깊은 센서의 선택에 의해 사람과 유사하게 향에 반응할 수 있고 사람이 감지하는 향에 대해 반응할 수 있을 뿐만 아니라 인간이 감지할 수 없는 화학물질에도 반응하는 특징을 가지고 있으며(Neutronics Scientific Ltd, 1996) headspace 안의 향에 반응하는 일련의 센서들은 시료와 상호작용을 일으켜 특징적인 반응을 보여줌으로써 비슷한 향을 가진 시료는 비슷한 패턴을 보여주고 다른 향을 가진 시료는 서로 다른 패턴을 보여주는데 이와 같은 반응은 시료의 패턴을 대표할 수 있는 fingerprint라 할 수 있다(Bartlett *et al.*, 1997).

지금까지의 전자코의 연구현황을 보면 금속산화물 센서(MOS: metal oxide semiconductor)를 이용하여 된장 숙성정도를 예측(노 등, 1998)하고 방사선 조사를 한 소고기의 휘발성분을 분석하였으며(Han, 2000; Han *et al.*, 2001) 마늘(노 등, 1997)과 참깨(노 등, 1998)의 원산지를 판별하였다. 그리고 카놀라유, 옥수수유, 대두유 등을 60°C에서 12일간 보관하면서 산패가 일어나는 동안 과산화물가 및

관능검사결과와 더불어 전자코에 의한 분석을 실시하여 산패와 관련된 휘발성분의 변화가 상관관계가 높음을 발견하였고(Shen *et al.*, 2001) 이외에도 식용유(Tan *et al.*, 1998; Innawong *et al.*, 2004; Muhl *et al.*, 2001), 대두유(Yang *et al.*, 1998; Yang *et al.*, 2000)의 산패과정중에 생성된 휘발성분을 분석하여 산패정도를 구별하였다. 또한 저장 기간 중 DHA성분(Han *et al.*, 2000)의 유출정도를 측정할 수 있었으며 감자칩의 산패정도 예측(Vinaixa *et al.*, 2004)이 가능하였다.

GC-SAW 센서를 이용한 것으로는 작약(노 등, 2003)의 원산지를 판별과 국내산 천궁과 당귀와 수입산 농산물의 차이를 판별하였다(노 등, 2003a, b). 또한 팜유의 저장안정성을 판별(Gan *et al.*, 2004)하는 것도 가능하였다.

MOS는 가스성분이 흡착되거나 탈착되는 과정에서 금속산화물의 저항값 변화를 이용한 후막형/박막형 산화물 반도체가스센서로 감도가 높고 빠르게 응답한다. 그리고 구동회로가 간단하여 시스템의 소형화가 가능하고 규격화하기가 용이한데 반하여 고온에서의 동작에 단점을 안고 있고 온도, 습도가 휘발에 주는 영향이 크므로 이에 따른 보정작업이 필요하다. MOS센서의 수명은 18-24개월 정도로 2년이 경과하기 전에 교체해 주어야 하고 이런 경우 패턴 인식을 위한 조정 작업이 다시 되어야 한다. 이것은 주로 정량적인 면보다는 주로 정성적인 분석을 토대로 정성적인 비교평가 방법에 하나인 fingerprint map을 만들거나 혹은 주성분분석, 판별 분석 같은 다변량 통계분석을 통하여 많은 정보를 새로운 변수(주성분)들로 축약시키는 분석 방법을 통하여 패턴을 인식하는 형태로 판별하거나(Lee *et al.*, 1998; Gardner *et al.*, 1997; Tetsuo, 1991; Mielle, 1996; Dickinson *et al.*, 1998; Braggins *et al.*, 1999; Stetter *et al.*, 1986) 또는 인공신경망과 같은 소프트웨어가 활용되어 반복된 학습을 통하여 냄새 성분에 대한 평가를 내릴 수 있었다(Ko *et al.*, 2000).

전자코 초기제품들은 정량적인 분석을 수행하는데에 제한이 있고 감도와 선택성에 한계를 갖고 있어 이러한 문제를 극복할 수 있는 센서들로 1ng까지 측정이 가능한 압전성 센서로 수정진동자(QCM:quartz crystal microbalance)나 표면탄성파소자(SAW : surface acoustic wave sensor)센서 등이 소개되었다. 수정진동자 센서의 경우 센서의 코팅 표면에서 기화된 물질이 흡착되면서 발생하는 진동

수의 변화를 바탕으로 한 센서로 흡착되는 질량의 변화나 밀도나 점도의 변화에 따라서 진동수가 변화되는 시스템이다. 즉 향기성분 분자들이 10MHz로 진동하고 있는 수정체에 흡착되면 진동수가 변하고 이 변화된 값을 토대로 fingerprint를 형성하게 된다. 표면탄성파소자는 수정진동자보다도 높은 진동수에서 작동이 되며 이것이 감도를 좀 더 높여 주는 효과를 준다. 가스크로마토그래피와 SAW센서를 접목하여 제조된 전자코의 경우(Staples, 2000; 노 등, 2002) GC와 전자코의 장점을 모두 이용하여 온도 프로그램에 의한 휘발성분의 끓는점의 차이와, 컬럼과 시료간의 극성에 따른 친화도 차에 의하여 컬럼내 머무름 시간이 달라지는 것을 이용하여 각기 다른 휘발 성분들이 순차적으로 SAW센서에서 검출되므로 시료간 구분능력이 대폭 증가되어진 것이다. 또한 GC-SAW를 바탕으로 한 전자코의 경우 극미량까지도 분석이 가능하여 1ppb의 다이옥신까지도 검출이 가능하다(Staples, 1998a).

본 연구는 6개의 금속산화물센서로 구성된 전자코와 GC를 바탕으로 SAW센서가 내장된 전자코로 가열 처리된 유채유의 휘발성분을 신속하고 간편한 방법으로 분석하여 산패 정도를 예측하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

본 실험에 사용한 기름으로는 시판용인 유채유를 사용하였다. 유채유는 oil bath에서 160, 190, 220°C에서 가열하면서 3시간 또는 4시간 간격으로 시료를 취하여 전자코로 분석하였다.

금속산화물센서로 구성된 전자코의 분석

본 실험에 사용된 전자코는 LG기술원의 모델제품을 (주)한빛 인스트루먼트(Seoul, Korea)에 의뢰하여 제조한 것으로 센서는 각각 6개의 금속산화물센서가 사용되었다. 센서 1084CT/24 (Captor, UK)를

Table 1. Metal oxide sensors in the electronic nose

Sensor No.	Sensor model	Specification
1	TGS826	Amine compound
2	1084CT/24	Hydrogen sulfide
3	TGS842	Methane
4	TGS2620	Solvent vapors(Alcohol)
5	TGS2610	Combustible gas
6	TGS2600	Air contaminant

제외한 나머지 5개의 센서는 Figaro(Tokyo, Japan)에서 구입하였고, 각 센서들의 특징은 Table 1과 같다. 시료의 향을 분석하기 위한 추출조건으로 시료의 양은 0.5 g, 추출시간은 5분, 추출온도는 30°C, 분석시간은 120초로 정하였다. 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.

$$\text{Ratio of resistance} = R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$$

GC-SAW를 바탕으로 한 전자코 분석

상기 전자코와는 시스템 구성이 다른 2세대 전자코를 사용하여 분석하였다. 수동진동자센서가 GC에 내장되어진 전자코를 이용하여 시료를 측정하였다.

GC/SAW를 바탕으로 한 전자코시스템 (Z-Nose 4100, Electronic Sensor Technol., Newbury park, CA, USA)은 Fig. 1과 같이 구성되어 있다. 온도조절에 의해 상승온도에 따라 휘발되는 성분들이 수동진동자 센서의 표면에 분석물질이 닿아서 반응하는 진동수를 측정한다(Staples, 1998). 이 진동수를 데이터로 하여 분석하였다.

시료는 0.5 g씩 headspace vial (20 mL : Supelco, Bellefonte, PA, USA)에 넣고 테프론으로 코팅되어진 septa (PTFE/silicone septa, Supelco)에 담은 후,

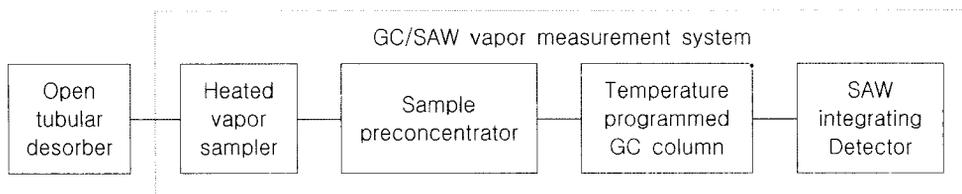


Fig. 1. Electronic nose based on GC with SAW sensor for vapor analyzer system.

실온에서 충분한 vapor의 평형이 이루어 질 수 있도록 1시간 가량 평형 상태를 유지 시켰다. 준비된 시료가 vapor 평형이 이루어 졌을 때, 전자코에 내장되어 있는 펌프의 가동으로 인하여, 시료의 주입구를 통하여 시료의 vapor만 주입하며 20초 동안 향기성분을 채취하였다. 이렇게 주입된 시료는 경로에 따라 트랩에 저장이 되고 (Fig. 1), 운반기체 (고순도 헬륨: 99.9995%)에 의해 DB-5 capillary 컬럼 (Supelco, Bellefonte, PA, USA : film thickness 0.33 μm , inside diameter 0.25 mm, length 1m)으로 전달되며 여기서 단일물질로 분리가 일어나고, 수동진동자센서에 의하여 검출하였다. 재현성을 보기 위하여 매 시료마다 3회 반복 실험을 하였으며, 분석 소요시간은 30초 내외, 컬럼의 온도는 30°C 에서 120°C 까지 3°C/sec 로 프로그램 하였으며, 주입구 온도는 130°C, 밸브의 온도 110°C, 센서의 온도는 30°C 로 설정하여 분석하였다.

주성분분석

금속산화물센서로 구성된 전자코로 측정하여 얻어진 데이터를 이용하여 다변량 통계분석프로그램 (MVSAP, version 3.1)으로 주성분 분석을 실시하였다. 전자코에 내장된 센서 6개에 감지된 휘발성 성분의 저항비율값 ($R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$)을 입력한 후 MVSAP를 이용하여 기여율, 제1주성분 값, 제2주성분 값을 구하였다(Yang *et al.*, 1998).

미분패턴분석과 진동수패턴분석

수동진동자센서로부터 진동수 패턴형태로 얻어진 것과 이를 미분하여 얻은 미분형태인 크로마토그램을 각각 VaporPrint™ 이미지 소프트웨어를 이용하여 진동수 패턴과 미분패턴으로 나타냈다. 이것은 GC분석으로 얻어진 크로마토그램을 분석시간 30초를 360° 원형으로 표시하는 방법이다(Staples, 2000).

결과 및 고찰

저장 중 산화 안정성에 문제가 되는 불포화 지방산인 oleic acid와 linolenic acid 함량이 많은 유채유를 190°C와 220°C에서 가열하여 각각 4시간, 3시간 간격으로 전자코로 분석하였다. 6개의 금속산화물센서를 가진 전자코로 분석하여 나온 데이터를 가지고 주성분 분석을 한 결과이다(Fig. 2A). 가열 시간에 따라 제 1주성분 분석값이 +0.784에서 -0.326로 이동함으로써 제 1주성분 값의 감소가 가열시간

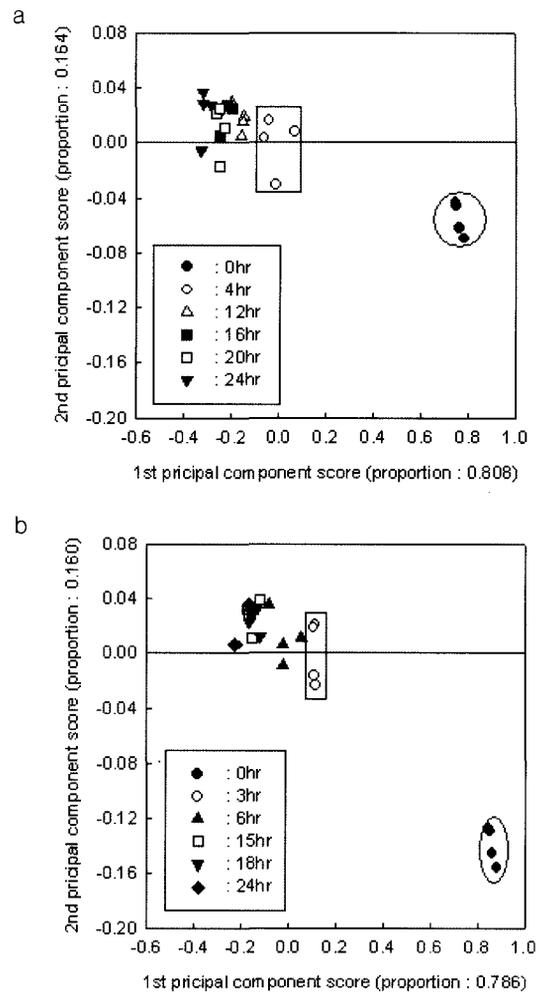


Fig. 2. Principal component analysis of ratio of resistance by the electronic nose with metal oxide sensor to volatile compounds of rapeseed oil heated at 190°C (a) and 220°C (b).

의 증가와 비례적인 관계를 보여 주었으며 제 1 주성분의 기여율이 80.8%와 78.6%로 매우 높아 제 1 주성분에 의해 좌우됨을 알 수 있었다. 190°C와 220°C의 높은 가열온도에서는 3시간 내지 4시간이면 다양한 휘발성분이 생성되었으며 또한 190°C에서 4시간에 해당하는 값이 220°C에서는 3시간이면 그 값에 도달함에 따라 가열온도가 높을수록 빨리 산패되었다.

신선한 것(비가열처리)과 190°C에서 4시간 가열한 것이나 220°C에서 4시간 가열한 것 간에 큰 차이를 보여주고 있으나 190°C의 경우 4시간, 12시간 가열한 것 간에 구별이 되는가 하나 점차 가열시간이 증가하면서 뚜렷하게 구별이 되지 못하고 있다.

220°C의 경우로 3시간, 6시간 가열하기까지는 처리구의 구별이 가능하나 그 이상의 가열처리시간에서는 구분하기 어렵다(Fig. 2B). 12시간 이상 가열한 것에서 차이를 보이지 않는 것은 휘발성분의 농도가 높아져 전자코의 감지 능력이 벗어날 만큼 심하게 산패가 일어나거나 변질이 일어난 것으로 생각될 수 있으나 일반적인 분석방법으로 과산화물가나 요오드가 등의 분석결과를 보면 큰 차이가 나타나지 않은 것으로 보아 미세한 변질이기는 하나 그 여부를 전자코가 쉽게 판별하는 것으로 보인다. 전자코의 감지 능력이 높아서 매우 미미한 변화까지도 분별이 가능함을 보여 주었다.

크로마토그래피 표현방법은 이미 잘 알려진 분석 방법이므로 GC-SAW를 바탕으로 한 전자코의 경우 그 분석결과에 대하여 충분히 신뢰할 수 있다. 휘발성분을 분석하는데 불과 30초 동안에 GC 컬럼으

로부터 30°C에서 120°C까지 올라가면서 각기 다른 휘발도를 유도해 수정진동자 센서 검출기로 전달되어 마치 500여개의 화학센서를 사용한 것이나 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있으며(Staples, 2000b) 머무름 시간에 따라 화학성분이 구분되었었고 160°C와 220°C에서 가열한 유채유를 GC-SAW를 바탕으로 한 전자코로 분석 한 결과 얻어진 머무름 시간별 진동수값을 미분하여 각각의 미분패턴형태의 크로마토그램을 얻을 수 있었다 (Fig. 3). 각 머무름 시간별로 휘발성분에 따라 진동수값으로 hertz값이 아울러 제시되었는데 이러한 값들은 가열 처리 시간에 따라 점차 증가하고 있는 양상을 보여주고 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 신선한 유채유의 경우에는 peak의 수가 적었으나 가열 처리시간에 따라 peak의 수가 증가하였으며 머무름 시간 10.85초에서 보는 바와 같이 진동수값이 165 hertz에서 5,825 hertz까지 증가하고 있어 가열에 따라 휘발성 물질의 농도가 증가하였음을 보여 주고 있다.

GC-SAW를 바탕으로 한 전자코에서 얻어진 크로마토그램은 가열 시간에 따라 진동수변화의 미분형태로 나타낸 것이며 이것을 보다 쉽게 이해하고 판독하기 위하여 얻어진 각 peak를 VaporPrints™ 이미지프로그램으로 진동수 패턴분석과 미분패턴분석으로 나타낼 수 있다. Fig. 4는 신선한 유채유를 가열시간이 점차 증가함에 따라 생성된 미세한 휘발성분에 대하여 얻어진 크로마토그램을 VaporPrints™ 이미지프로그램으로 표현한 미분패턴이다. 시료주입 후 30초 동안 머무름 시간동안 분석한 것으로 가열

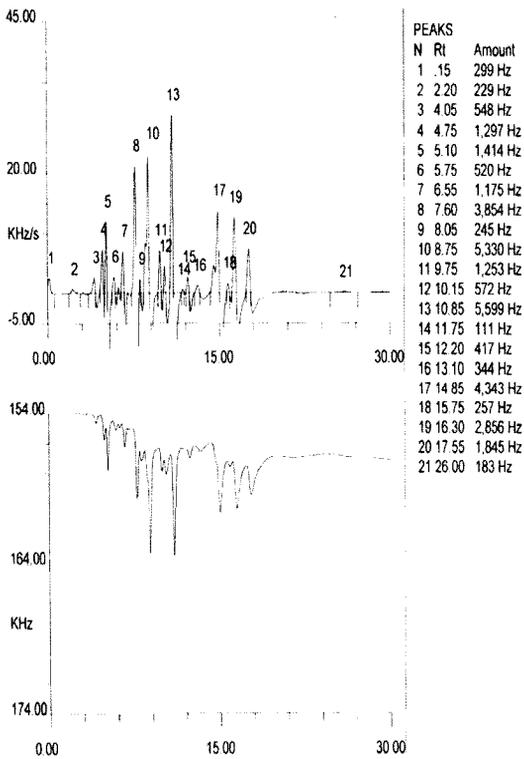


Fig. 3. Two types of chromatogram are produced by electronic nose based on GC with SAW sensor. Derivative chromatogram: top, frequency chromatogram: bottom. Frequency value of each retention time(sec) was shown in side table. Number means series of peak of gas chromatogram.

Table 2. The relationship between retention time and frequency amount of the heated (220°C) rapeseed oil at various heating time. It was analyzed by electronic nose based on GC with SAW sensor.

Retention time(sec)	Frequency(hertz)					
	0*	3	6	9	15	24
2.2	257	246	215	229	278	272
4.75	-	-	757	1297	623	1332
5.1	-	262	683	1414	946	1784
7.6	-	478	2061	3854	3325	4739
8.75	-	259	2559	5330	1746	5365
9.75	-	-	400	1253	665	1475
10.85	165	236	2032	5599	2346	5825
13.1	-	300	202	344	322	389
14.85	270	578	2031	4343	1811	2017
16.30	-	515	1648	2856	1611	3034
17.55	-	-	744	1845	734	1807

* It means heating time(hr).

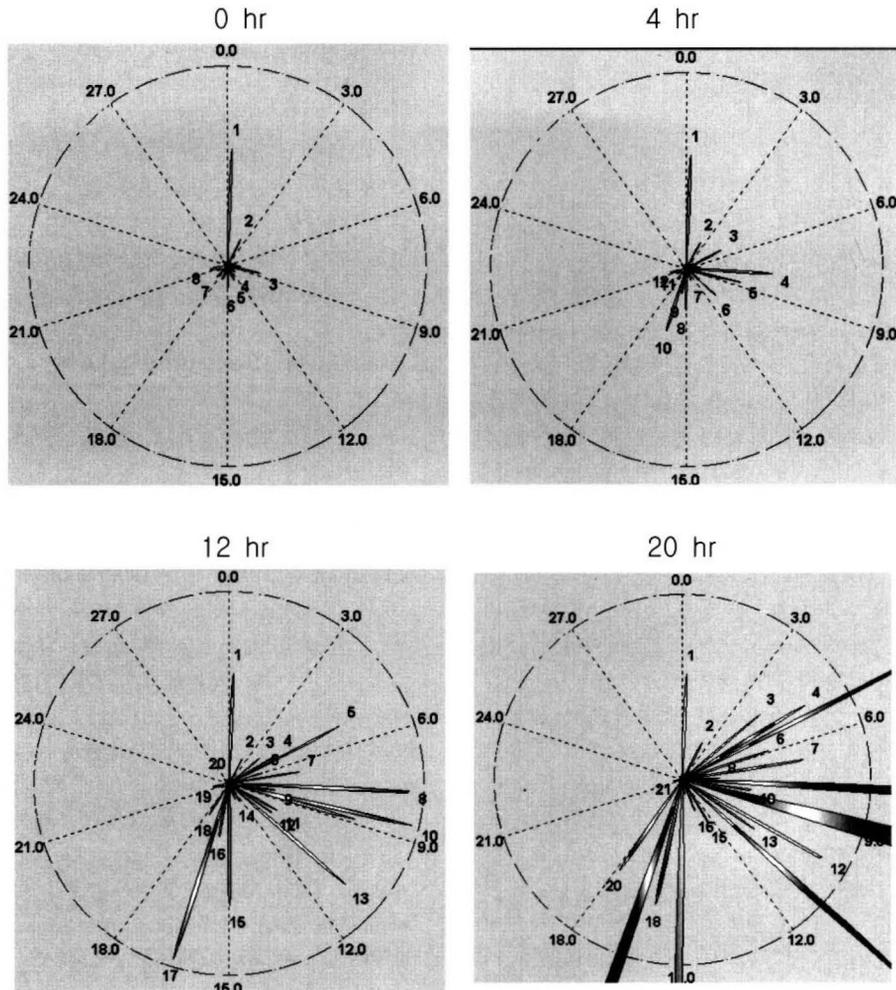


Fig. 4. Derivative patterns of rapeseed oil heated at 160°C using electronic nose based on GC with SAW sensor and VaporPrints™ image program.

시간이 점차 증가함에 따라 peak의 수와 넓이가 점차 증가함을 보여 주었다. 이는 가열 과정에서 생성된 다양한 휘발성분, 이취성분 또는 산패취성분 등 대부분이 검출되었고 가열에 의한 산패과정에서 생성된 휘발성분의 함량이 점차 증가하였음을 보여 주고 있다.

가열 시간에 따라 각기 다른 종류의 휘발성분이 다양하게 감지됨을 알 수 있으며 그 종류의 수도 증가함을 알 수 있다. 가열시간이 증가할수록 190°C 인 경우에는 머무름시간이 8.50-8.55초, 16.35-16.45 초 일때, 220°C에서는 7.50-7.70초, 8.60-8.80초, 10.85-10.90초, 14.75-14.95, 16.20-16.30초에서 가열 시간에 따라 peak의 수도 증가하였지만 peak의 면

적 또한 증가함을 알 수 있다. 이는 가열 후 새로운 성분들이 생성되었음을 알 수 있는데 이 성분들은 산패취로 예상이 되나 이에 대한 정확한 측정은 표준물질 등을 사용하여 더 확인해야 할 것이다. 미분패턴분석에서는 peak의 수가 8개(0시간)에서 가열 처리 시간에 따라 12, 20, 21개(21시간) 등으로 증가되어 가열되면서 여러 가지 휘발 성분이 검출되는 것으로 나타났다(Fig. 4). 뿐만 아니라 peak의 면적도 가열시간에 따라 증가하였다(Fig. 5). 진동패턴 분석에서는 image의 변화(Fig. 6, 7)로 유채유의 가열시간을 구별할 수 있었다. 이것은 GC-SAW를 바탕으로 한 전자코의 감지 능력이 매우 뛰어나 유도 기간이라고 판단되는 부분에서의 미세한 변화 차이

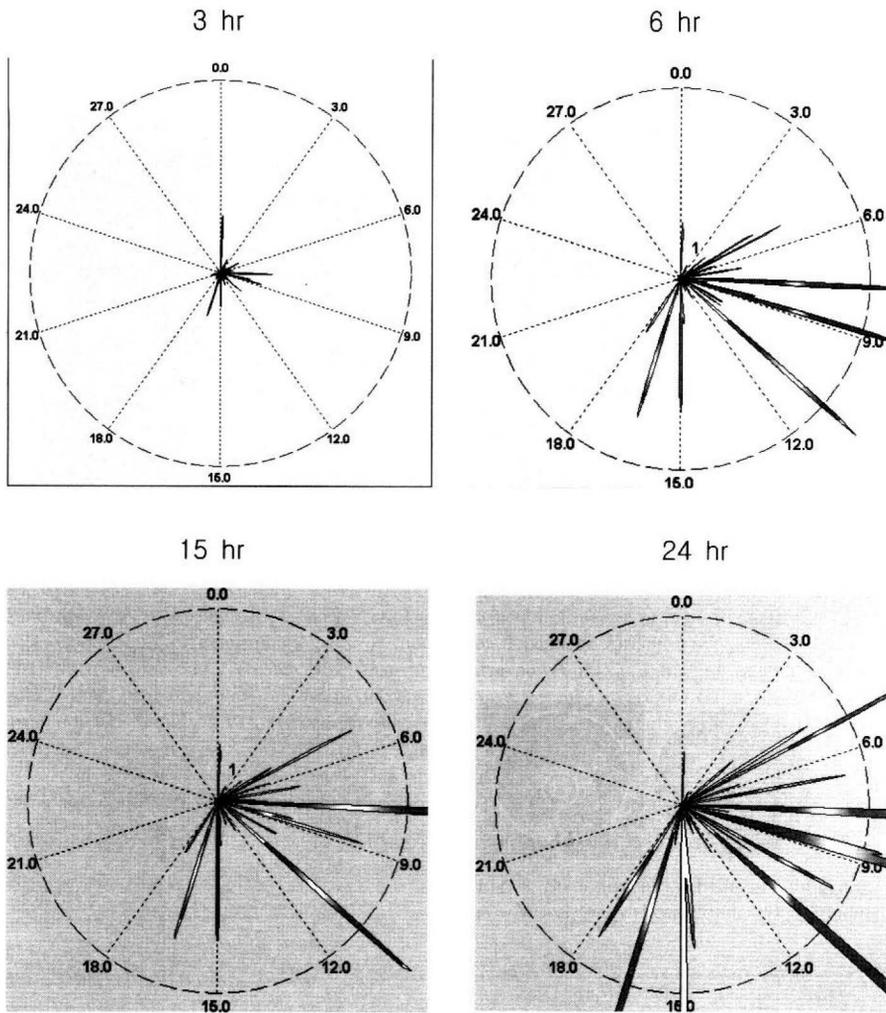


Fig. 5. Derivative patterns of rapeseed oil heated at 220°C using electronic nose based on GC with SAW sensor and VaporPrints™ image program.

를 쉽게 파악하는 것으로 나타났다. 과산화물가의 미미한 변화에 비하여(자료 제시 안 됨) 전자코 분석결과는 구별이 뚜렷하게 나타나 가열시간에 따른 지방 산패의 정도를 바로 파악할 수 있다.

GC-SAW를 바탕으로 한 전자코 실험에서 190°C 보다 낮은 160°C를 선택하였는데도 이런 조건에서의 미세한 차이까지도 확인할 수 있음을 보여주었다. 이것은 GC-SAW를 바탕으로 한 전자코의 감지능력이 매우 뛰어나 유도기간이라고 판단되는 부분에서의 미세한 변화 차이를 파악하는 것이 가능할 정도로 산가의 미미한 변화에도 불구하고 전자코 분석결과는 구별이 뚜렷하게 나타나 가열시간에 따른 지방 산패의 정도를 바로 파악할 수 있었다.

Table 2의 각 머무름 시간에 해당하는 산패취가 어떤 성분인지는 명확하게 동정은 되지 않았으나 가열과정에 의해 생성된 것만으로도 충분히 산패에 의한 냄새성분으로 예상할 수 있으며 Gan 등(Gan *et al.*, 2005)도 RBD palm olein을 저장하면서 생성된 미지의 13가지 성분이 저장일수에 따라 변화되는 정도를 1차회귀방정식으로 나타냈으며 이들의 결정계수가 0.8666-0.9861로 높은 상관관계를 보여주었다. 이는 GC-SAW전자코를 이용하여 지방산패의 정도를 예측할 수 있는 것이며 본 실험에서도 유사한 경향을 보여 주었다. GC와 전자코의 차이가 있다면 GC는 구체적으로 어떤 성분인가를 동정하여 구체적인 화학성분이 어떤 물질이며 어떻게

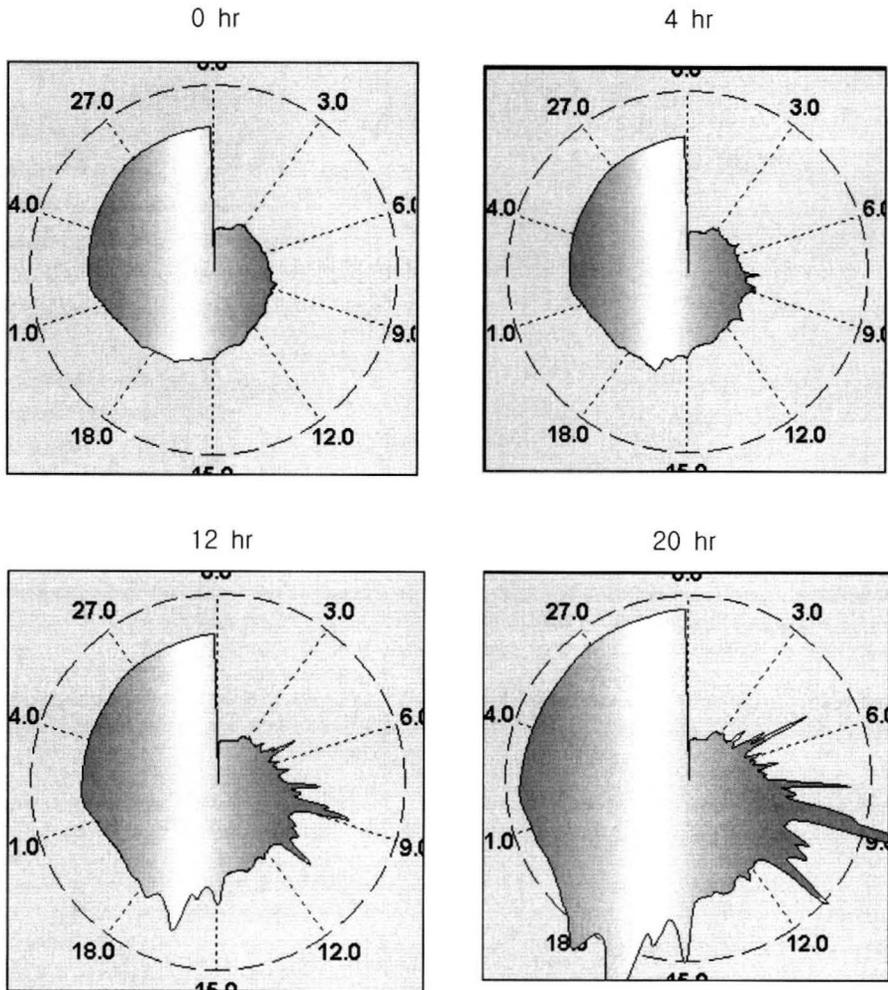


Fig. 6. Frequency patterns of rapeseed oil heated at 160°C using electronic nose based on GC with SAW sensor and VaporPrints™ image program.

생성되었는지 등을 명확히 밝힐 수 있는데 반하여 전자코의 경우는 사람의 코를 대신하는 역할로 문제가 되는 휘발성분이 구체적으로 어떤 물질인지는 알 수는 없으나 이들 물질의 변화량을 측정할 수 있으며, 어떤 종류의 냄새형태인지 또는 신선한 상태의 정상적인 제품과의 차이를 구분할 수는 있는 것이다. GC-SAW를 바탕으로 한 전자코는 휘발성분의 분리가 잘 되는 GC의 장점과 더불어 신속하게 측정할 수 있는 전자코의 장점이 서로 접목된 시스템이다. 올리브유의 품질, 품종, 원지 등을 구분하는데 활용한 것이나(Guadarrama *et al.*, 2001) 16종류의 야채유로부터 그 차이점을 분석하면서 기존의 분석방법과 함께 전자코를 이용함으로써 유리

지방산, 요오드가, 과산화물가 등의 일반적인 특성을 대신할 수 있는 방법으로 가능성을 보여준 바 있다(Che Man *et al.*, 2005). 그러므로 본 실험에서 얻어진 VaporPrint의 결과로 이취 성분 변화정도를 예측할 수 있다고 판단된다.

RBD palm olein에 돼지기름을 1-20% 범위 안에서 인위적으로 첨가한 경우 산패에서의 이취성분과 마찬가지로 구별이 가능하였는데 첨가된 돼지기름과 SAW센서의 응답 간에 결정계수가 0.906의 상관관계를 보여주고 있어 이취 성분에 대한 판정이나 이물질의 첨가로 제조된 부정식품에 대한 판정이 유용함을 제시한 바 있다(Gan *et al.*, 2005).

지방의 산패는 유도기간이라는 과정에서의 미세

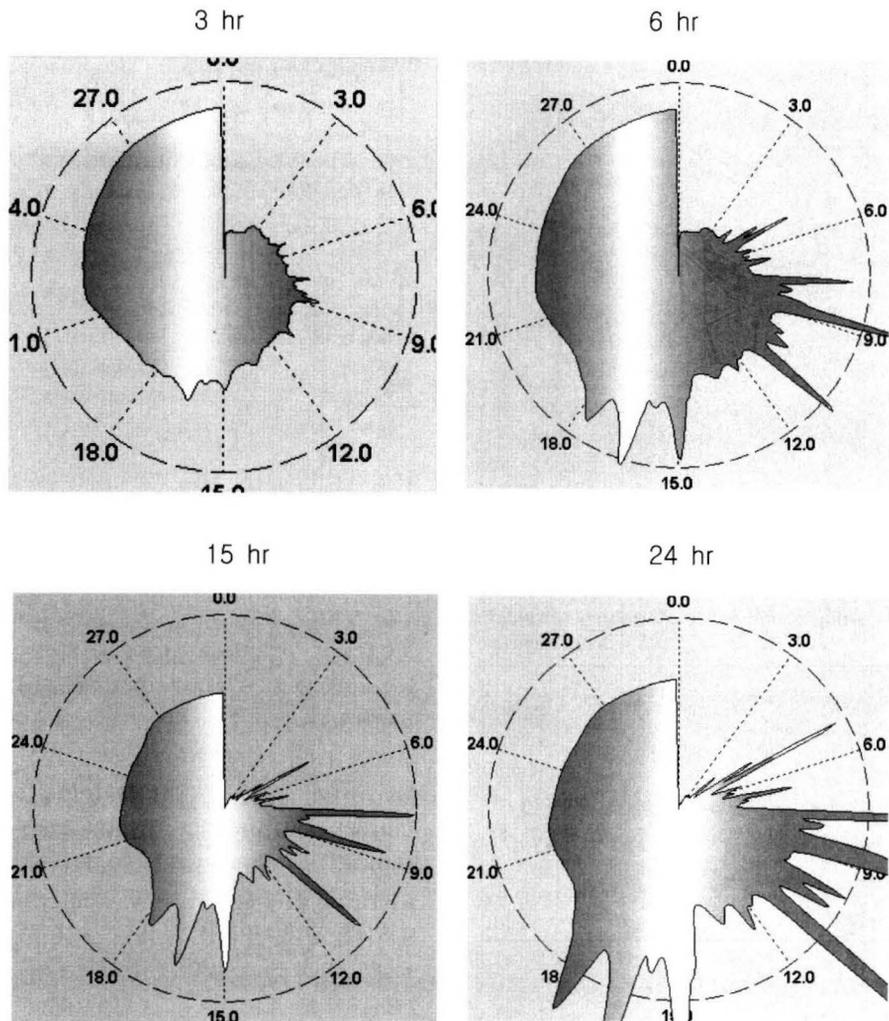


Fig. 7. Frequency patterns of rapeseed oil heated at 220°C using electronic nose based on GC with SAW sensor and VaporPrints™ image program.

한 변화가 어느 시점을 지나면서 급격한 변화가 일어나 산화반응이 가속화된다. 이러한 변화 과정을 여러 가지 분석 방법에 의하여 확인하고 예측할 수 있으나 전자코처럼 간편하고 신속한 방법이야말로 품질관리에 유용하게 활용될 수 있을 것이다. 특히 GC-SAW를 바탕으로 한 전자코는 아무런 전처리과정 없이 1분안에 판정이 가능한 이미지를 제공함으로써 분석분야에 비숙련된 사람도 손쉽게 판독하고 예측할 수 있는 방법을 제시하여 줄 수 있어 향후 식품산업 특히나 유지 산업분야의 품질관리에 그 이용도가 크게 확대되리라 기대된다.

요 약

유채유를 160, 190, 220°C에서 가열하면서 3시간 또는 4시간 간격으로 시료를 취하여 6개의 metal oxide sensor로 구성된 전자코와 2세대 전자코인 GC-SAW를 바탕으로 한 전자코를 사용하여 분석하였다. 주성분 분석결과 190°C와 220°C에서는 3시간 내지 4시간이면 가열한 것과 신선한 것이 구별이 되었고 제1주성분 값이 가열시간에 따라 감소함을 볼 수 있었다. 또한 GC-SAW를 바탕으로 한 전자코를 이용한 경우, 가열온도가 220°C일때 가열처리

시간에 따라 다양한 휘발성 성분이 생성되었고 또한 peak면적도 증가하여 가열에 따른 휘발성분의 농도도 증가함을 볼 수 있었다.

참고문헌

- 김재욱, 손양도, 홍기주, 유무영, 정재환, 허종화. 1995. 마요네즈 제조시 품질특성에 미치는 저에루신산 유채유 혼합의 영향. 한국식품과학회지. **27(3)**: 298-302
- 노봉수, 고재원, 김상용, 김수정. 1998. 특용작물의 산지 판별을 위한 전자코 응용. 한국식품과학회지. **30(5)**: 1051-1057
- 노봉수, 고재원. 1997. 전자코를 이용한 농산물의 산지 판별. 한국산업식품공학회. **1(2)**: 103-106
- 노봉수, 양영민, 이택수, 홍형기, 권철한, 성영권. 1998. 휴대용 전자코에 의한 된장의 숙성정도 예측. 한국식품과학회지. **30(2)**: 356-362
- 노봉수, 오세연. 2002. GC-SAW를 바탕으로 한 전자코 응용. 한국식품과학회지. **35(3)**: 50-57
- 노봉수, 오세연. 2003. SAW센서를 바탕으로한 GC를 이용한 국내산 및 수입산 천공의 향기 패턴분석. 한국식품과학회지. **35(5)**: 994-997
- 노봉수, 오세연. 2003. 전자코를 이용하여 국내산 및 수입산 작약의 향 비교분석을 통한 원산지 판별. 서울여자대학교 자연과학 논문집. **15**: 143-149
- 노봉수, 오세연, 김수정. 2003. SAW센서를 바탕으로한 GC를 이용한 국내산 및 수입산 당귀의 향기 패턴분석. 한국식품과학회지. **35(1)**: 144-148
- 박연보, 박혜경, 김동훈. 1989. 항산화제 또는 팜유로 보강된 유채유를 이용한 라면의 산화안정성. 한국식품과학회지. **21(4)**: 468-479
- 신호선. 1990. 우리나라 식용유지 산업의 현황과 발전 방향. 식품과학과 산업 **23(2)**: 3-12
- 전호남, 김재욱. 1991a. Headspace 가스크로마토그래피를 이용한 대두유 산화진행도의 객관적 평가방법. 한국농화학회지 **34**: 154-161
- 전호남, 김재욱. 1991b. Pentanal 과 hexanal 측정에 의한 대두유의 산패도 측정. 한국 농화학회지 **34**: 149-153
- 현영희. 2002. 혼합 유채유의 가열 산화에 관한 연구. 한국식품영양학회지 **15(4)**: 342-349
- Bartlett, P.N., J.M. Elliott and J.W. Gardner. 1997. Electronic nose and their application in the food industry. Food Technol. **51**: 44-48
- Biswas, S., K. Heidselmen, H. Wohltjin and C. Staff. 2004. Differentiation of vegetable oils and determination of sunflower oil oxidation using a surface acoustic wave sensing device. Food Control. **15**: 19-26
- Braggins T, D.A. Frost, M.P. Agnew and M. Farouk. 1999. Evaluation of an electronic nose for use in the meat industry. pp. 51-82 In: Electronic Noses and Sensor Array Based Systems. Hurst WJ. (ed). Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, PA, USA
- Che Man, Y.B., H.L. Gan, I. NorAini, S.A.H. Nazimah and C.P. Tan. 2005. Detection of lard adulteration in RBD palm olein using the electronic nose. Food Chem. **90(4)**: 829-835
- Choi, H.D. 1995. Use and development of sensation sensor. Bulletin Food Technol. **8**: 122-131
- Dickinson, T.A., J. White, J.S. Kauer and D.R. Walt. 1998. Current trends in artificial-nose technology. Trends Biotech. **16**: 250-258
- Farmer, E.H. and D.A. Sutton. 1946. Peroxidation in relation to olefinic structure. Trans. Faraday Soc. **42**: 228-232
- Gan, H.L., C.P. Tan, Y.B. CheMan, I. NorAini and S.A.H. Nazimah. 2005. Monitoring the storage stability of RBD palm olein using the electronic nose. Food Chem. **90(2)**: 271-282
- Gan, H.L., Y.B. Che Man, C.P. Tan, I. NorAini and S.A.H. Nazimah. 2005. Characterization of vegetable oil by surface acoustic wave sensing electronic nose. Food Chem. **89(4)**: 507-518
- Gardner, J.W. and E.L. Hines. 1997. Pattern analysis techniques. pp. 633-652. In: Handbook of Biosensors and Electronic Noses: Medicine, Food, and the Environment. Kress-Rogers. E. (ed). CRC Press Inc., Frankfurt, Germany
- Guadarrama, A., M.L. Rodriguez-Mendez, C. Sanz, J.L. Rios and J.A. de Saja. 2001. Electronic nose based on conducting polymers for the quality control of the olive oil aroma : Discrimination of quality, variety of olive and geographic origin. Anal. Chim. Acta. **432**: 283-293
- Han, K.Y. 2000. Quality evaluation and prediction of shelf-life of foods by using the electronic nose. Ph. D thesis. Seoul Women's University, Seoul, Korea.
- Han, K.Y., J.H. Kim and B.S. Noh. 2001. Identification of the volatile compounds of irradiated meat by using electronic nose. Food Sci. Biotechnol. **10(6)**: 668-672
- Han, K.Y., J.S. Ha, P.S. Chang, S.S. Oh and B.S. Noh. 2000. Measurement of the microencapsulated DHA by the electronic nose. Food Sci. Biotechnol. **9**: 358-363
- Innawong, B., P. Mallikarjunan and J.E. Marcy. 2004. The determination of frying oil quality using a chemosensory system. Leben. Wiss. Technol. **37**: 35-41
- Ko S.H., E.Y. Park, K.Y. Han, B.S. Noh and S.S. Kim. 2000. Development of neural network analysis program to predict shelf-life of soymilk by using electronic nose. Food Eng. Progress **4**: 193-198
- Lee, D.S., B.S. Noh, S.Y. Bae and K. Kim. 1998. Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. Anal. Chim. Acta. **358**: 163-175
- Mielle, P. 1996. Electronic nose: Towards the objective instrumental characterization of food aroma. Trends Food Sci. Technol. **7**: 432-438
- Muhl, M., H.U. Demisch, F. Becker and C.D. Kohl. 2001.

- Electronic nose for deterioration of frying fat-comparative studies for a new quick test," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **102(8/9)**: 581-585
- Neotronics Scientific Ltd. 1996. An introduction to electronic nose technology Essex. UK
- Shen, N., S. Moizuddin, L. Wilson, S. Duvick, P. White and L. Pollak. 2001. Relationship of electronic nose analyses sensory evaluation of vegetable oils during storage. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **78(9)**: 937-940
- Staples, E.J. 1998. Dioxin/Furan detection and analysis using a SAW based electronic nose. Proceedings of the 1998 IEEE International Ultrasonic symposium. Sendai, Japan
- Staples, E.J. 2000. Real time characterization of food and beverages using an electronic nose with 500 orthogonal sensors and VaporPrint™ imaging. Sensors Expo Convention. Lake Tahoe. CA, USA
- Stetter J.R., P.C. Jurs and S.L. Rose. 1986. Detection of hazardous gases and vapors: pattern recognition analysis of data from an electronic sensor array. *Anal. Chem.* **58**: 860-866
- Swern, D. and S. Baile. 1979. *Industrial Oil and Fat, Products.* J.Wiley & Sons. **1**: 225
- Tan, T.T., F. Loubet and S. Bazzo. 1998. Application of the electronic nose for quality control of edible oils(Abstracts No. 443). In: Abstracts: The 1998 Pittsburgh Conference, New Orleans, USA
- Tetsuo, A. 1991. Aroma discrimination by recognition analysis of responses from semiconductor gas sensor array. *J. Agric. Food Chem.* **39**: 752-756
- Vinaixa, M., A. Vergara, C. Duran, E. Llobet, C. Badia, J. Brezmes, X. Vilanova and X. Correig. 2005. Fast detection of rancidity in potato crisps using e-noses based on mass spectrometry or ras sensors. *Sci. Direct.* **106(1)**: 67-75
- Yang, Y.M., K.Y. Han and B.S. Noh. 1998. Analysis of lipid oxidation of soybean oil using the portable electronic nose. *Food Sci. Biotechnol.* **9**: 146-150