국내외기술정보

이온 이동성 분광측정기(Ion Mobility Spectrometer, IMS)를 이용한 식품의 향 신선도 측정

하 재 호
식품분석실

IMS는 가볍고 이동이 가능하며 가격이 저렴하지만 ppt 수준의 유기물을 검출 할수 있는 기구이다. IMS는 GC 검출기로 이용되고 질량분광기(Mass spectrometer, MS)와 같이 각종 장치의 빠른 분리 단계에서 이용될 수 있다. MS 와 IMS를 비교해 보면 MS는 분자종을 질량에 대한 전하량비로 분리를 하지만 IMS는 부피에 대한 전하량비로 분리한다는 점에서 상당한 차이가 있다.

IMS에 의한 분리는 MS에 의한 분리와 다른데 IMS의 경우 드립트지역(drift region) 에서는 분자들이 모이기 때문이다. 식품업계에 있어서 IMS의 잠재적인 용도는 식품의 향 신선도를 검사하고 휘발성 물질을 검출하여 식품 오염을 검색해 내는 것이다.

이 논문에서는 IMS가 식품의 선도를 감시하는 실질적인 응용부분을 설명해 주고 있다.

이 실험의 목적은 IMS를 이용한 가루 커피의 신선도를 측정하는 것이었다. 커피를 갈때 얻어지는 휘발성 화합물을 IMS를 사용하여 분석함으로써 커피의 신선도를 조사했다. 이 휘발성 화합물의 농도는 분말 커피의 숙성과 관계가 있다. 이 실험에서 커피를 이용한 이유는 커피가 아주 방향성이 강한 유기화합물이고, 전 세계적으로 즐겨 마셔지는 음료이기 때문이다.

이 실험에 사용된 기구는 "대기중 증기 탐색기(Airborne Vapor Monitor, AVM, Graseby Dynamics Ltd., Watford, Herts, WD2 5JX, UK)" 라고하는 제품이다. 이 특별한 IMS는 무게가 4Kg 보다 적으며 4개의 1.5V 건전지로 충전이 가능하고 개인용 컴퓨터나 휴대용 컴퓨터로 접속하여 자료를 저장, 분석 제시 할 수 있다.

IMS 분광은 25msec에서 모아지는데 그 부분에서 IMS는 급속한 변화과정을 탐색 할 수 있다. 또한 휴대가 가능하기 때문에 폭넓은 지역에 있는 외생 샘플도 현지에서 직접적으로 정밀조사가 가능하다. 현지에서 표본을 한다는 것은 샘플의 크기가 비교적 큰것도 가능하다는 것을 의미하며, 분석하기위해 실험실로 옮겨질때 샘플이 부패하거나 오염되는 것도 피할 수가 있다.

전체적으로 볼때 IMS는 영구적이고 가격이 저렴한(약 15,000 달러) 기구이다. IMS의 구조는 그림 1과 같다. 공기와 같은 기체샘플을 IMS의 입구에 주입하면 ^{63}Ni원에 의해 이온화된다. 공기중에 있는 이온은 분석 분자와 반응을한다. 그러므로 IMS의 감도는 양성자나 전자가 분석 분자들과 각각 플라스 ,마이너스 형태로 얼마만큼 친화력이 있나에 달려있다.

더구나 아세톤, 암모니아와 같은 시약으로 공기

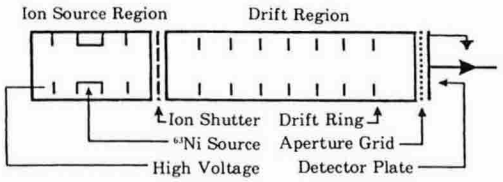


그림 1. IMS 장치의 전형적인 모형도

를 처리함으로써 선택성(selectivity)을 더 향상시킬 수도 있다. 이온단들은 반응영역에서 이온개폐기에 의해 붙들리게 되는데 이들은 플라스나 마이너스의 높은 전위차로 인하여 붙들려 진다.

이온개폐기는 어느 일정한 주파수에서 열리게되며, 일단 열리게되면 이온들은 드립트영역으로 주입이되고 이곳에서 드립트환(drift ring)이 이온을 검출기쪽으로 유도한다. 이온은 드립트시간에 따라 분리가 되는데 큰 이온은 작은 이온보다 운동 속도가 느리기 때문이다.

검출기는 이온의 흐름을 유도해주는 드립트영역 끝부분에서 이온단을 모아주는 패러데이컵(Faraday cup)이다. 전반적으로 IMS 는 대기압 상태에서 작동되는 time−of−flight MS 또는 증기상 전기영동 실험을 하는 방법과 유사하게 작동하였다고 한다.

실험 샘플

Big Value 커피와 Eight O'Clock 커피라는 두 가지 커피시료의 IMS 스펙트라 실 예에서 보면 시작점(zero minutes)에서의 샘플은 갓 갈은 커피이거나 용기에서 갓 개봉된 것을 의미하며 IMS에 의해 즉시 채취된 것이다.

샘플을 계속적으로 채취함에 따라 5.9msec에서 증가한 피크는 반응이온피크(reactant ion peak, RIP)이다. RIP는 공기중에서 형성된 이온 때문에 생긴 배경 피크이다. 이 분석은 커피를 마쇄하거나 용기에서 개봉한후 2시간 동안 이루어 졌다. 이 실험에서는 음이온이 사용되었는데 이는 음이온이 커피의 향 성분에 가장 민감하기 때문이다. 여기 제시된 모든 분석의 데이타 수집이 이루어지는 동안 사용된 실험 매개변수는 한 개의 스펙트럼에 대하여 10번을 주사(scan)하여 평균을 구하였고, 스펙트럼당 1000개의 점을 처리하였는데 이때 데이터를 얻은 속도는 80kHz이었다. 이온 개폐기는 40Hz의 주파수로 박동(pulsed)되며, 이 박동은 180초 동안 지속 되었다. 안정된 데이타를 얻기 위하여 1000초 동안 데이타 수집을 지연시켰다. 커피샘플은 40cm×2.5cm i.d. 유리 크로마토그래피관에 모은 다음 관의 양쪽은 유리 솜으로 봉했다.

동일한 비율로 마쇄한 샘플의 숙성을 가속화시키기 위하여 건조 공기를 300mL/min 유속으로 칼럼으로 통과시켰다. 8시간 동안 각 시료에 대하여 주기적으로 스펙트라를 얻었다.

데이타 분석

300분 이후에 수집된 커피 spectra는 그 시간 이후로는 통계적인 변화를 보이지 않았기 때문에 사용하지 않았다. 첫번 분석은 반응이온피크의 이동 시간 분석을 실시하였다. 이 관찰은 중요한데 대기압, 온도, 습도의 변화가 관찰된 이동시간에 영향을 미칠 수도 있기 때문이다. 반응 이온 드립트시간은 8시간 동안의 샘플 채취 기간 동안 다소 변화가(0.5%) 있었다.

부분 최소 자승법(partial least squares. PLS)은 IMS데이타와 PLS모델을 만들기 위해서는 내재된 변수를 활용해야 하는데 이는 이 매개변수에 관련하여 예측할 수 있는 에러를 관찰함으로써 얻을 수 있다. 예측 데이타는 PLS 모델을 만드는 동안에 사용하지 않았던 일련의 spetra를 이용한다.

예측데이타는 나아가 두 개의 부 조합(subset)으로 나뉘어진다. 첫번째 set는 분류조(classification set)인데 이는 PLS모델을 만드는데 사용되어졌던 것들과 같은 시간대에 얻어진 spectra로 구성되어있다. 분류조는 기계적인 소음이 이 모델에 미치는 영향을 평가하는 데 유용하다.

표 1. 두가지 커피의 PLS분석 (m은 기울기, b는 절편, σ는 표준편차)

	분 류 조			삽 입 조		
	m	b	σ	m	b	σ
커피 종류						
E O'C	1.01 ± 0.02	-3.31 ± 3.03	12.2	1.05 ± 0.03	-3.15 ± 4.07	19.62
B.V.	0.95 ± 0.01	1.11 ± 0.91	11.32	1.01 ± 0.01	-4.62 ± 0.89	13.49

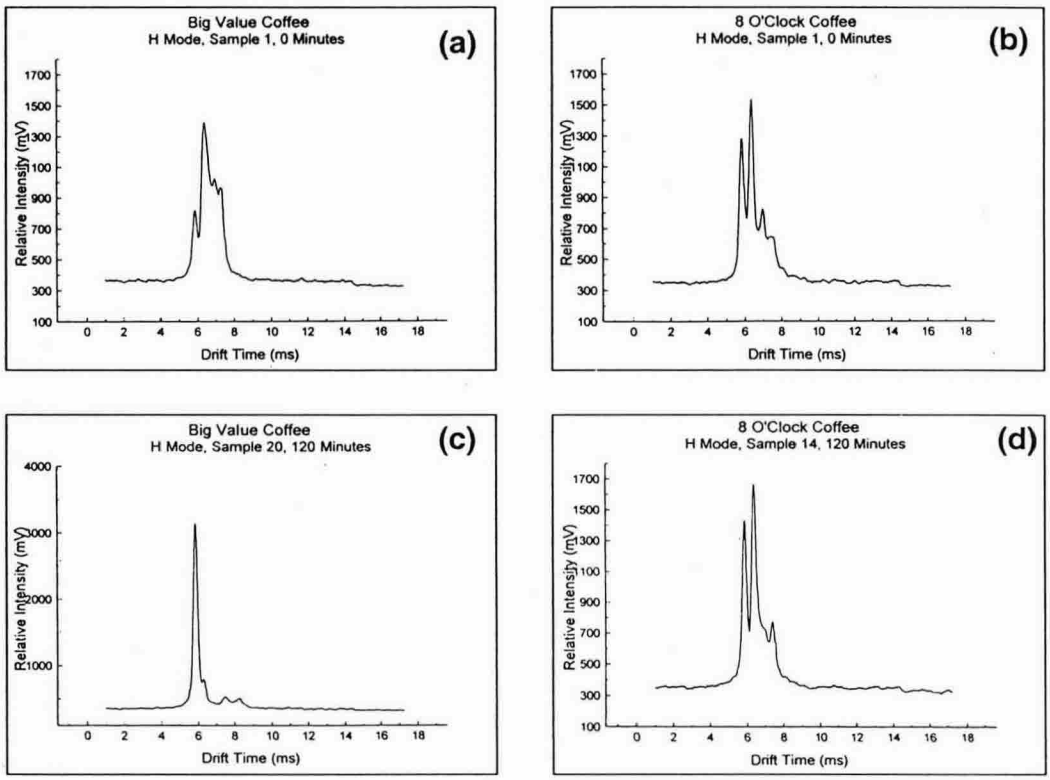
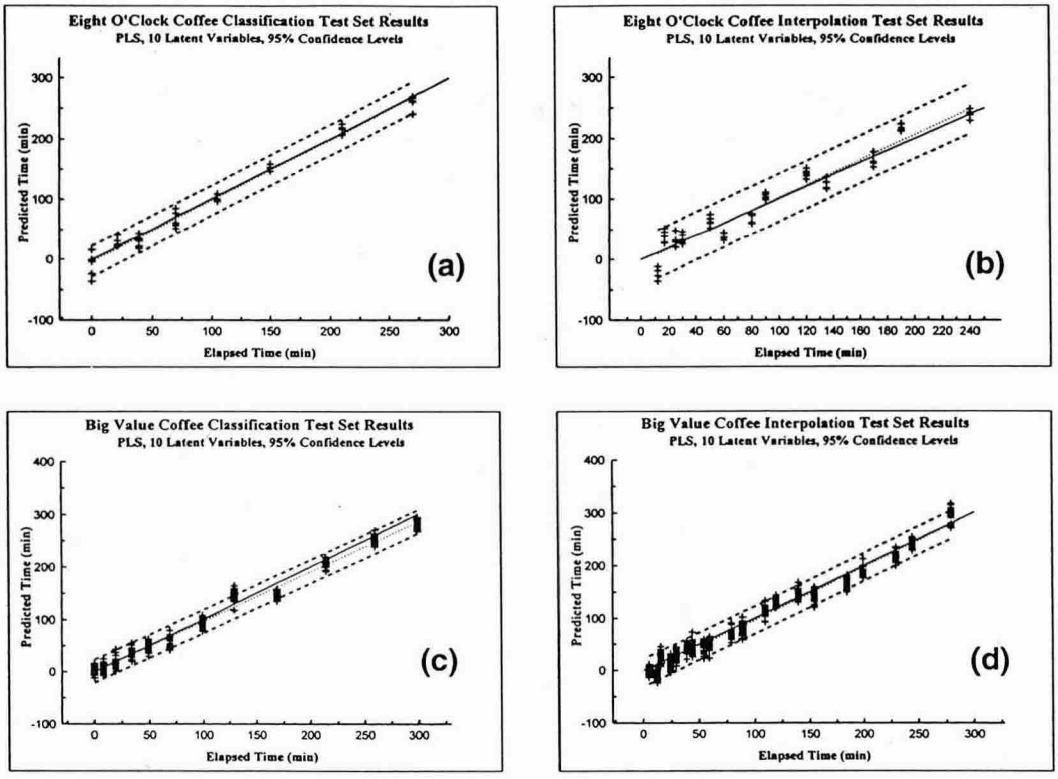


그림 2. 커피 IMS스펙트라의 모형도.

(a) 신선한 Big Value커피 시료 1번의 음이온모드 IMS 스펙트라. (b) 신선한 Eight O'Clock 커피 시료 1번의 음이온모드 IMS 스펙트라. (c) 120분에 취한 BV커피 시료 20번. (d) 120분에 위한 E O'C 커피 시료 14번.

두 번째 조는 PLS 모델을 만드는데 사용되었던 것과 다른 시간대에서 얻어진 spectra 로 구성된 삽입조(interpolation set)이다. 이 조는 이 모델이 일반화 될 수 있는 가능성을 알려 주고 있다. 예상 에러를 최소로 줄이기 위해 10개의 내재 매개변수 (latent variable)를 가지고 PLS 시스템을 작동하기로 했다. PLS예상 결과는 그림 3의 a-d에 있고 예상 숙성은 실제 숙성과 관계가 있었다. 통계적 결과는 표 1에 요약되어 있고 IMS spectra에서PLS는 예상 커피 숙성에 효과적인 도구라는 사



+++ : 예측점, ····· : 회귀선, ——— : 이상선(ideal line), − − − : 95% 신뢰구간
그림 3. 커피숙성도의 PLS예측.

실을 보여주고 있다.

향후 연구

비록 이 실험에서 커피 찌꺼기는 건조 공기를 이용한 인공적인 숙성을 시켰지만 커피 숙성은 커피 찌꺼기에 함유되어 있는 휘발성 물질을 IMS로 감지함으로서 평가 할수 있다는 결론을 얻을 수 있다.

이 실험을 근거로 할 때 만약 데이타만 충분히 수집된다면 다른 식품뿐 아니라 커피의 선도도 IMS로 측정이 가능하다. 또 이 실험에서는 커피는 갈아진 후 함유된 휘발성 물질이 급속히 없어지며 시간의 경과에 따라 지수적으로 파괴된다는 사실도 보여주고 있다. 현재의 연구는 자연적으로 숙성된 커피와 매우 다양한 커피를 분석하고 커피내에 함유된 향 성분을 확인하는데 있다. 또한 커피의 종류(예를들면 하와이산이나 콜롬비아산)를 구별하고 선도에 따른 커피의 표시를 일반화하는 작업도 하고 있다. 게다가 Graseby Ionics 사는 무게가 0.5Kg이 채 되지 않고 텔레비젼 리모콘 크기만하며 방사능도 사용하지않는 새로운 모델 AVM을 개발중에 있다. 우리는 IMS가 가까운 시일내에 식품분석에 폭넓은 영향을 미치리라 믿는다.

출처 : Paul J. Rauch, Peter De B. Harrington and Dennis M. Davis, *Food Technology* June 1996