

## 질량분석기 기반-전자코를 이용한 저장중 유채유의 산패 분석

홍은정 · 임채란 · 손희진 · 최진영<sup>1</sup> · 노봉수\*  
서울여자대학교 식품공학과, <sup>1</sup>한북대학교 식품영양학과

### Rancidity Analysis of Rapeseed Oil under Different Storage Conditions Using Mass Spectrometry-based Electronic Nose

Eun Jeung Hong, Chae Lan Lim, Hee Jin Son, Jin Young Choi<sup>1</sup>, and Bong Soo Noh\*

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

<sup>1</sup>Department of Food and Nutritional Sciences, Hanbuk University

**Abstract** Rapeseed oil was stored under different conditions such as in the dark, with UV treatment, and with prooxidants-cytochrome C and copper ion. The rapeseed oils stored at different temperatures were analyzed by a mass spectrometry-based electronic nose and discriminant function analysis (DFA). Volatile components in the rapeseed oil increased with storage time, and the discriminant function first score (DF1) moved from a positive position to a negative position as storage time increased. Changes in DF1 were higher under UV treatment than under the dark condition (DF1:  $r^2=0.9481$ ,  $F=307.03$ ). The different DF1 values (F1) under the dark condition were 0.099, 0.187, and 0.278 as storage temperature increased. The different values under UV treatment were 0.554, 0.588, and 0.542, as storage temperature increased from 4 to 26°C. As concentrations of prooxidants copper ion and cytochrome C increased, amounts of volatile components also increased. These were confirmed by DFA. Furthermore, changes in responses at each ion fragment agreed with reported results for GC/MS, which formed after rancidity of the oil, including pentane, pentanal, 1-pentanol, hexanal, n-octane, 2-hexenal, heptanal, 2-heptenal, decane, 2-octenal, undecane, and dodecane.

**Key words:** electronic nose, mass spectrometry, rapeseed oil, rancidity, discriminant function analysis (DFA)

## 서 론

식용유지는 가열조리에 의해 지방성분이 산화 혹은 가수분해되어 aldehyde류, alcohol류, ester류, ketone류, carboxylic acid, hydrocarbons가 생성되어 비정상적인 맛과 이취를 갖게 되는 산패를 일으킨다(1).

이러한 유지의 산패정도를 분석하는 방법에는 여러 가지가 있는데 그 중 화학적인 분석 방법으로 산가, 과산화 물가, TBA가, 요오드가 등의 방법이 있으며, 물리적인 방법으로는 유전 상수, 점도, 굴절률, 유도 기간 측정, 형광 분석법 등이 있다. 또한 관능검사를 통하여 산패 정도를 분석할 수 있는데 이 방법은 훈련이 잘 된 관능검사 패널들이 향의 강도나 배합의 차이를 감지할 수 있다는 장점이 있으나, 이취가 역겨운 경우 반복된 검사에 한계가 있고 식품에 대한 개인 간의 기호도나 식별능력에 차이가 있는 등 여러 문제점을 안고 있다. 이 외에 기기분석 방법으로 GC를 이용한 휘발성분의 개별 분리(1,2) 및 flame ionization detector(FID)(3), mass spectrometry(MS)(4), gas chromatography-

tandem mass spectrometry(GC-MS/MS)(5)를 이용한 휘발성분의 정량 및 정성 분석법이 기본을 이루고 있다.

이와 같은 기기분석은 적합한 전처리 방법으로 향 추출 방법을 잘 선택해야하며 칼럼의 선택과 분리조건 등을 확립해야 하고, GC-FID 및 GC-MS는 휘발성분의 함량 및 동정이 가능하나 전처리 과정에서 손실될 수 있는 미량의 휘발성분의 경우 향미 특성을 알 수 없는 단점이 있다. 참기름에 대두유를 첨가하여 frying 하였을 때 산화안정성에 대하여 보고한 바 있으나(6) 용매를 사용하여 분리하는 과정에서 일부가 산화되거나 손실이 일어날 가능성이 있다. 전자코의 장점 중 하나는 시료의 전처리 과정이 없는 것으로 일반적인 전처리 과정 후 GC로 분석하는 경우 손실되거나 놓칠 수 있는 휘발성분까지도 검출할 수 있다는 장점이 있다.

최근에는 이러한 전자코를 이용하여 시료간 휘발성분 차이를 통계적 접근법(다변량 통계법)으로 판별하는 분석법이 많이 도입되었다(7,8). 그 예로 품질 등급에 따른 올리브유 구분(9)에 전자코가 활용되었으며 카놀라유, 옥수수유, 대두유 등의 산패 정도를 분석할 때 관능검사 대신 사용 가능하다고 보고된 바 있다(10). 이외에도 식용유(11,12), 올리브유(13), 대두유(14)의 산패과정 중에 생성된 휘발성분을 전자코로 분석하여 산패정도에 따른 변화를 구별하였고, 옥수수유와 modified com oil간의 차이를 구별하기도 하였다(15).

유채유를 비롯한 많은 식물성 유지의 경우 불포화지방산 함량이 돼지기름 57.5%, 쇠기름 48.5%, 팜유 47.9%에 비하여 92.2-93.1%로 알려져 있으며(16), 불포화지방산 함량이 높은 유채유를

\*Corresponding author: Bong Soo Noh, Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University, Seoul 139-774, Korea  
Tel: 82-2-970-5636  
Fax: 82-2-970-5977  
E-mail: bsnoh@swu.ac.kr  
Received October 1, 2010; revised October 21, 2010;  
accepted October 21, 2010

튀김유로서 사용할 경우 저장 안정성에 문제가 되기 때문에 튀김유로 사용할 경우에는 항산화제를 혼합하기도 한다. 그 예로 유채유에 팜유를 혼합하여 라면을 제조하면 혼합하지 않을 때에 비하여 산화안정성이 증가한다는 연구와(17), 팜유, 우지, 유채유를 혼합하여 튀김한 라면을 형광등 9000 Lux, 60°C에서 저장하면서 과산화물가, 카보닐가를 측정하는 연구가 있다(18). 또한 유채유에 팜유, 코코넛유를 단순 혼합한 후 180±5°C 가열 산화시켰을 때 산화안정성을 비교한 연구도 이루어졌다(19). 유지가 산패되는 원인은 여러 가지가 있는데 그 중 가열 온도나 가열시간이 있고, 이 외에 미미하지만 자외선, 금속이온, 광광제(햇빛) 등에도 영향을 받는다. 하지만 이들은 그 정도가 매우 미미한 경우 차이를 판정하기가 쉽지 않다.

본 연구에서는 유지 중에서도 oleic acid의 함량이 58%, linolenic acid의 함량이 10%로(20) 저장중의 산화 안정성이 낮은 유채유가 자외선 및 금속이온, 광광제 등에 의해 산패가 일어날 때 휘발성분의 패턴이 어떻게 변화되는지 MS-전자코로 분석해 보고자 한다. 유채유의 휘발성분 패턴의 변화는 시료의 산화정도를 간접적으로 대변하는 지표이며 산패취미의 존재 여부 및 그 강도 수준은 유지의 품질변화를 잘 대변하는 품질 척도 중 하나로 산패 유지에 대한 감별 가능성을 본 연구 기법을 활용하여 휘발성분의 패턴 분석을 통해 확인해 보고자 한다.

## 재료 및 방법

### 시료

유채씨(Jeju, Korea)와 유채유(Changnyeong, Korea)를 시중 마트에서 구입하여 사용하였다. 구입한 유채씨는 150°C에서 20분간 roaster(Model CBR-101, Genesis Co. Ltd., Hwasong, Korea)를 이용하여 볶았고, 볶은 유채씨는 충분히 식힌 다음 착유하여 분석에 이용하였다. 구입한 유채씨를 금속이온(Cu<sup>2+</sup>)과 광광제(cytochrome C), 자외선(Jisico, Low temp incubator, J-IBO1, Seoul, Korea)으로 산패를 시켰으며 금속이온과 광광제는 Sigma(St. Louis MO, USA)에서 구입하였다. 시료 1g을 10 mL vial (Pharma Fix. Chemmea, Slovakia)에 넣은 후 PTFE/silicone뚜껑으로 닫은 후 분석시료로 사용하였다.

### 전자코분석

Vial에 넣은 시료는 교반배양기(70°C)에서 350 rpm으로 12분간 방치 한 후 head space에서 2.5 mL 취하였다. 채취된 시료는 자동시료채취기가 연결된 전자코(SMART Nose300, SMART Nose, Marin-Epagnier, Switzerland)로 분석하였으며 주입구의 온도는 130°C로 설정하였다. 분석에 사용된 전자코는 질량분석기(Quadrupole Mass Spectrometer, Balzers Instruments, Marin-Epagnier, Switzerland)가 연결되어 있으며 휘발성 물질들은 70 eV에서 이온화시켜 180초 동안 생성된 이온물질을 사중극자 질량 필터를 거친 후 특정 질량 범위(10-200 amu)에 속하는 물질을 정수단위로 측정하여 channel수로 사용하였다. 실험분석 초기에 공기 시료를 대조구로 사용하였으며 각각의 시료는 4번 반복을 실시하였으며 이와의 별도로 기기에 의해 3회 반복 측정되어 평균값이 제시되었다.

### 판별함수분석

판별함수분석(DFA: discriminant function analysis)은 MS로부터 생성되는 150여개 이상의 ion fragment 중 각 시료간에 차별성이 높은 20-30여개의 fragments(m/z)를 독립변수로 선택하였다. 선택된 독립변수의 해당 intensity값을 이용하여 다음 식에 따라 판별

함수분석(DFA)을 실시하였으며 종속변수에 영향을 주는 독립변수를 검정하였다.

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

B<sub>0</sub>는 constant값이고 B<sub>i</sub>는 coefficients를, x는 각각의 amu값에서의 intensity를 나타낸다. 이들 독립변수 중에서 종속변수를 예측할 수 있는 판별 함수 값은 DF1, DF2, DF3 …………… DF<sub>n</sub>으로 나타났다. 여러 독립변수들 중에서 종속변수에 영향력을 주는 순서를 기준으로 DF1과 DF2를 선택하여 비교하였다.

### 통계분석

각기 다른 channel의 감응도의 세기를 matrix형태로 기록되었으며 이온화되어 얻어진 분자들의 질량별 검출 량을 선택하되 시료들 간의 차별여부를 판단함에 있어 가장 높은 차별성을 나타내는 ion fragment의 분자량(m/z)을 갖는 변수 그룹을 20-30개 선정하여 판별함수분석(discriminant function analysis)을 실시하였다. 이때 사용된 소프트웨어는 SMART Nose statistical analysis software를 사용하였다.

## 결과 및 고찰

유지의 제품 특성에는 종실유의 재배지 및 수확시기, 제조공정 등에 따라서 휘발성분 및 화학적 변화가 다르게 나타날 것으로 예상되어 유채씨를 구입하여 직접 볶은 후 착유한 것과 시중에서 판매되고 있는 유채유를 시료로 사용하였다. 직접 착유하여 얻은 유채유와 시판되는 유채유를 분석한 결과 Fig. 1과 같이 뚜렷하게 구분이 되어 두 가지 형태의 기름 간에 차이가 있음을 보여 주었다. 유채유의 휘발물질을 MS-전자코를 사용하여 분석한 결과 amu 40 이하인 fragment(m/z)는 주로 공기성분에 해당하는 것으로 이를 제외하고 나머지 40-200 amu에서의 ion fragment들이 나타낸 감응도 값을 대상으로 판별 분석하였다. Fig. 1은 전자코를 이용하여 얻은 data를 판별함수분석기법으로 통계 처리하여 나타낸 것으로서 가장 영향력이 큰 판별함수 값인 DF1(discriminant function first score), DF2(discriminant function second score)를 중심으로 종속변수를 해석한 것이다.

직접 착유한 유채유와 시판되는 유채유를 판별 분석한 결과, DF1값의 r<sup>2</sup>값이 0.9790이고 F값이 512.04, DF2값의 r<sup>2</sup>값이 0.8738, F값이 76.19로 DF1값에 의한 영향을 많이 받는 것을 알 수 있다. 대조구인 공기는 DF1값이 양의 방향에 위치하였고 착유한 유채유와 시판되는 유채유는 음의 방향에 위치하였다. 향이 강할

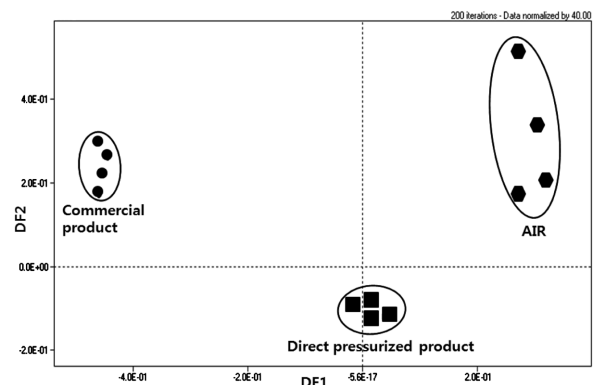
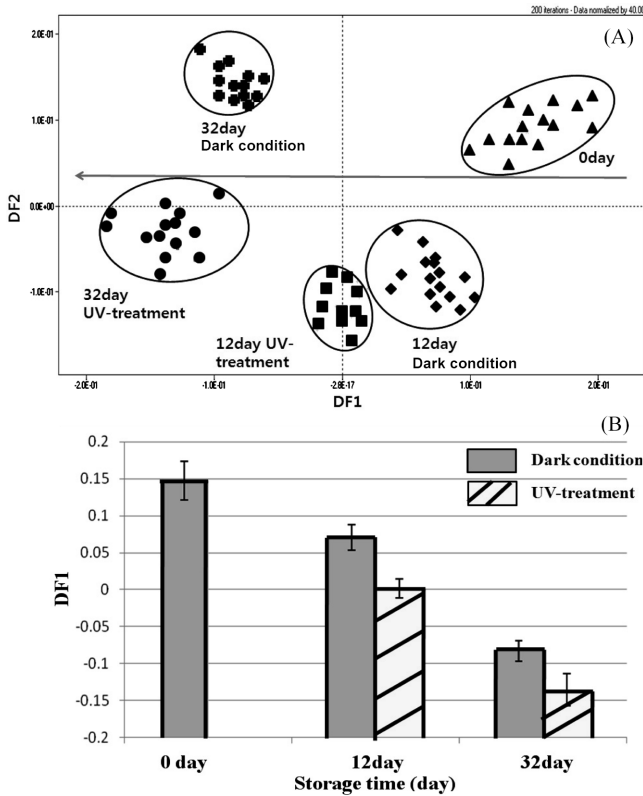


Fig. 1. DFA of the e-nose data from rapeseed oil of commercial product and direct pressurized product.

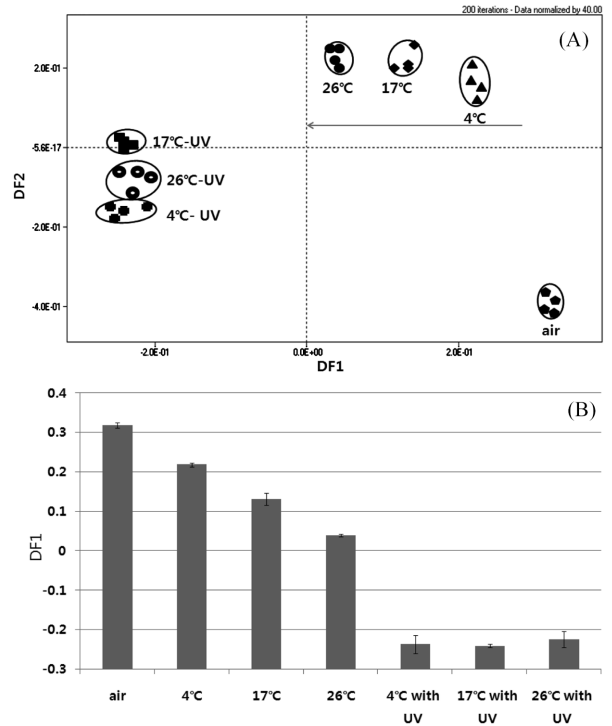


**Fig. 2.** DFA of the e-nose data from rapeseed oil under UV-treatment or dark condition at different storage time (A), DF1 value of rapeseed oil from MS- based e-nose analysis at different conditions (B).

수록 대조구와 차이가 더 나게 되므로 대조구와의 차이가 적은 직접 착유한 유채유보다 대조구와 차이가 큰 시판되는 유채유가 향이 더 강한 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 상대적으로 시판유가 공정조건이나 공기 중 노출 시간이 길고 저장 유통 시간이 경과되었기 때문에 바로 착즙한 것에 비하여 산패 일부가 시작된 것으로 볼 수 있다. Kim 등(21)은 들깨 볶은 조건에 따라 향미가 다르다고 보고하였는데 유채유도 마찬가지로 볶는 온도나 시간 등 그 조건에 따라 향의 차이가 있을 것으로 보여 본 실험에서는 시판되는 유채유를 이용하여 또 다른 요인들에 의해 일어나는 산패의 정도를 살펴보았다.

여러 가지 제조공정에 따른 차이와 더불어 착유 후 보관하는 환경이나 산화방지제와 같은 첨가물에도 영향을 받을 것으로 사료되어 본 연구에서는 가열과 같은 일반적인 요인 이외에 자외선에 의한 영향과 감광제, 금속 이온 등에 의해 일어나는 미미한 영향에 대해 살펴보고자 하였다.

유지 제품의 저장과 보존 과정 중 빛에 의한 영향을 알아보기 위하여 시료를 온도가 17°C로 조절되고 자외선이 제공되는 배양기에서 보관하며 그 변화를 알아보았다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 DF1값의  $r^2$ 값은 0.9681, F값은 307.07이고 DF2값의  $r^2$ 값은 0.9524이고 F값은 202.66으로 DF1값의 영향을 더 받는 것으로 나타났다. 저장하기 전 유채유(저장일수 0일)는 DF1값이 양의 방향에 위치하며, 저장 시간이 증가함에 따라 점차 음의 방향으로 이동하여 나타는 것으로 보아, 초기에 비해 변화가 많이 일어날수록 음의 방향에 위치함을 알 수 있다. 전체적으로 저장 시간이 증가함에 따라 휘발성분의 변화가 일어났으며 저장 기간 동안 자외선에 노출될 경우 그 변화가 더 큰 것으로 나타났다. 이러한



**Fig. 3.** DFA of the e-nose data from rapeseed oil under UV treatment or untreated after storage of 32 day (A). DF1 values of rapeseed oil at different storage conditions (B).

결과는 Moon 등(22)의 결과에서 올리브유를 암소에서 140일, 빛에 노출하여 30일간 저장하였을 때 암소에 저장하였을 때에 비하여 빛에 노출시켰을 때 산화안정성이 낮아진다는 보고와 유사하였다. 한편, 이들의 실험결과에 비하여 32일로 짧은 기간 동안에 미세한 변화였지만 전자코에 의해서 그 차이를 알 수 있었다.

온도와 UV에 따른 영향의 차이를 알아보기 위하여 32일간 4, 17, 26°C에서 자외선에 노출시켰을 때와 암소에 보관하였을 때 어떠한 차이를 보이는지 전자코로 분석한 결과 Fig. 3A와 같다.

대조구인 공기의 경우 DF1값이 양의 방향에 위치하였고 여러 가지 조건에 노출한 처리구와 대조구의 위치간 거리 차이(ADF1)가 클수록, 즉 휘발성분이 많아져 산패로 인한 휘발성분이 많이 생성될수록 음의 방향에 위치하여 나타났다(DF1:  $r^2=0.9975$ ,  $F=937.24$  DF2:  $r^2=0.9877$ ,  $F=188.11$ ). UV에 노출되지 않은 유채유는 저장 온도가 높을수록 음의 방향에 위치하여 낮은 온도에서 보관하였을 때에 비해 상대적으로 변화가 더 일어났음을 알 수 있지만 UV에 노출되었을 때는 DF1값이 거의 유사하게 나타나는 온도에 따른 영향은 차이를 보이지 않았다( $\Delta DF1$ : dark; 0.099 at 4°C, 0.187 at 17°C, 0.278 at 26°C UV-treatment; 0.554 at 4°C, 0.558 at 17°C, 0.542 at 26°C). 이는 온도에 따라 산패가 일어나기는 하지만 UV에 의한 영향이 온도에 의한 것보다는 크기 때문인 것으로 보인다. 이는 Fig. 3B에서 보는바와 같이 온도만 달리하여 측정할 경우 온도에 따라 차이가 뚜렷이 구분되었으며 온도가 높아질수록 산패 정도가 증가된 것을 볼 수 있지만 온도를 달리한 상태에서 자외선 처리를 함께 할 경우에는 온도에 따른 차이가 상대적으로 미세한 것을 알 수 있다.

이 결과에서 온도를 달리하여 저장한 이유는 보편적인 냉장 온도인 4°C와 여름철과 겨울철의 실내온도인 26, 17°C로 나누어 설정한 것이다. 가정에서 대두유나 참기름 등을 보관할 때 실온에

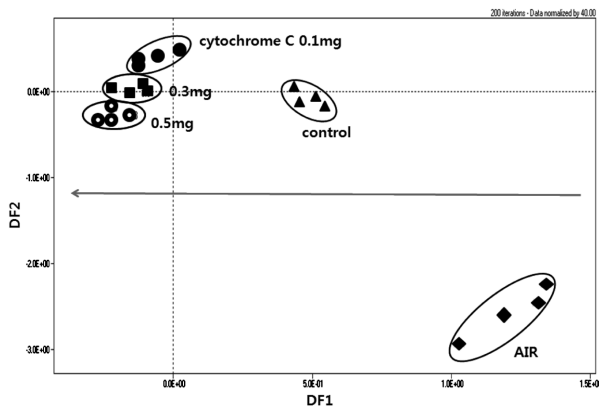


Fig. 4. DFA of the e-nose data from rapeseed oils with different concentrations of cytochrome C during storage.

서 보관하는 것이 일반적이는데, 이 경우 실내온도에 의해서 유지의 휘발성분 패턴이 달라짐은 물론, 지방산패에도 영향을 받을 것으로 예상된다.

저장온도가 올라갈수록 DF1값의 이동방향이 양의 방향으로 이동하는 것으로 보아 지방산패가 촉진되었으나 4°C에서 저장할 경우, 유채유의 휘발성분 변화가 적게 일어나 산패가 적게 일어나고 보존이 더욱 잘 되는 것으로 생각된다(Fig. 3). Chun과 Kim(1)은 저장 온도가 증가함에 따라 산패취의 원인 물질로 대표적인 hexanal과 pentanal이 증가한다고 보고하였는데 본 연구결과에서 저장온도가 증가함에 따라 휘발성분이 증가한 것과 유사한 결과를 나타냈으며 이를 통해 낮은 온도에서 유지를 저장하여 산패를 억제시킬 수 있을 것으로 보인다.

일중항 산소를 생성하는 감광제 중 하나인 cytochrome C를 유채유에 0.1, 0.3, 0.5 mg%의 농도별로 첨가하여 산화된 정도를 측정하였다. 그 결과 농도에 따라 DF1값이 양의 방향으로 이동하며 휘발성분의 패턴이 변화하였고 감광제를 첨가하지 않은 대조구에 비해 감광제 첨가량이 많을수록 ΔDF1 값의 변화가 큰 것을 알 수 있다(Fig. 4). 이를 통해 감광제에 의하여 휘발성분의 패턴이 변화하는 것을 알 수 있었으며 감광제 첨가량에 따른 차이까지도 구분이 가능하였다.

유지의 산패에 영향을 주는 요소 중 하나인 금속이온은 식품 성분으로 포함되기도 하고 식품 가공 중에 피할 수 없는 경우가 있는데 이때 지방산화가 촉진될 수 있다. Kim 등(23)은  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  등의 금속이온이 유채유의 산패를 촉진하며 그 중에서도 특히  $Cu^{2+}$ 와  $Fe^{2+}$ 가 첨가하지 않는 경우와 비교할 때 4배 이상 산패가 촉진된다고 보고하였다. Evans 등(24)은 대두유에  $Cu^{2+}$ 이  $Fe^{2+}$  보다 최소 10배 이상 산화를 촉진했다고 보고한 바 있다. 따라서 금속이온 중 영향을 가장 많이 미치는  $Cu^{2+}$ 이 유채유에 첨가되었을 때 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위하여, 유채유에 10, 15, 20 mg%의  $Cu^{2+}$ 를 첨가한 후 일정기간 저장하면서 휘발성분의 패턴 변화를 전자코로 분석한 결과는 Fig. 5와 같다.

$Cu^{2+}$ 를 유채유에 10, 15, 20 mg%를 첨가하여 저장하였을 때 금속이온을 첨가하지 않은 유채유와  $Cu^{2+}$ 를 첨가한 유채유 간에 차이가 뚜렷이 구분되었으며  $Cu^{2+}$  첨가량이 증가할수록 향기패턴의 변화가 크게 일어나는 것으로 보아 산패가 비교적 많이 이루어졌음을 알 수 있다.

이러한 결과를 통해 유지 산패에 영향을 미치는 일반적인 요인인 가열뿐만 아니라 제조, 가공 과정에서 미세하게 혼합될 수

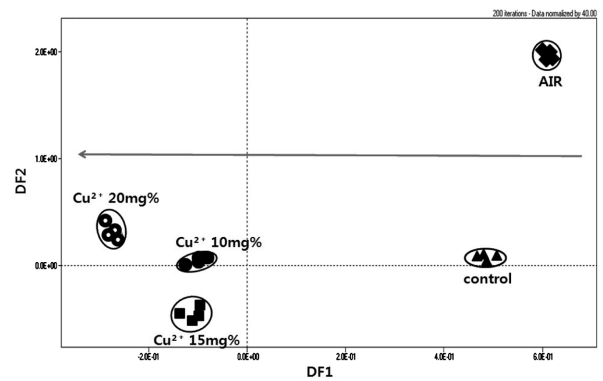


Fig. 5. DFA of the e-nose data from rapeseed oils with different concentrations of  $Cu^{2+}$  during storage.

있는 금속이온이나 감광제를 비롯하여 저장 중 자외선에 의한 영향으로 인한 유지 산패 정도도 전자코를 이용하여 분석할 수 있었다.

Table 1은 감광제나 금속이온, UV를 처리하여 32일간 저장하였을 때 아무 처리 하지 않은 유채유(대조구)와의 MS-전자코의 mass spectrum 감응도 차이를 백분율(%)로 나타낸 것이다. 수치가 증가하는 것은 산패 조건에서 유채유의 휘발성분이 증가한 것을 의미하며, 수치가 감소할수록 휘발성분이 적게 생성되어 산패 정도가 미약한 것을 의미한다. Chun과 Kim(25)의 보고에 따르면 유채유가 산패됨에 따라 pentane, pentanal, 1-pentanol, hexanal, n-octane, 2-hexenal, heptanal, 2-heptenal, decane, 2-octenal, undecane, dodecane 등이 발생한다 하였으며 그 중 pentanal과 hexanal이 비교적 많이 증가한다고 하였다. 따라서 이들 물질을 중심으로 각각 pentanal에서의 주요 ion fragment 41, 42, 43, 44, 45, 55, 57, 58 amu와 hexanal에서의 주요 ion fragment 41, 43, 44, 45, 56, 57, 58, 72 amu값에서의 감응도 값들을 비교한 결과 이들 값들이 최대 66.2%까지 증가하는 양상을 보여주었다. Pentanal과 hexanal성분이 가장 많이 생성되었으며 이들 이외에도 Chun과 Kim(25)의 연구에서 GC/MS로 분석한 성분들과 유사한 성분들이 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

전자코를 이용한 분석은 식품 성분 간의 상호 반응이나 저장 유통 과정 중에 생성되는 미량물질에 대한 분석 방법으로 그 활용가치가 기대되며 특히 전처리 과정이 생략되므로 비용과 처리 시간을 단축할 수 있으며 뿐만 아니라 전처리 과정에서 손실되기 쉬운 성분들에 대한 분석이 용이할 것으로 예상된다.

본 연구에서 각 휘발성분에 대한 정확한 정량적인 분석까지는 이루어지지 않았으나 향후 GC/MS를 이용하였을 때의 정량적인 수치와 전자코 분석에서 나타난 차이간의 상관관계를 수립하면 정량적인 변화 정도까지도 파악할 수 있을 것으로 여겨지며 이런 부분은 향후 더 연구되어야 할 것이다. 전자코를 활용하면 제조 공정과 보관 과정에서 발생된 유지의 산화 정도를 측정할 수 있어 현장에서 유지의 품질 관리에 활용하는 데에 기여할 수 있을 것으로 기대하는 바이다.

## 요 약

유채유에 감광제나 금속이온을 첨가하거나 UV처리를 하였을 때 어떠한 차이가 있는지 알아보기 위하여 MS-전자코를 이용하여 분석하였다. 유채유를 저장하였을 때 저장기간이 증가함에 따라 지방의 품질이 변화되면서 휘발성분이 증감하였는데 관별함

Table 1. Percent changes of responses at each ion fragment of the mass spectrum of rapeseed oil stored under the different conditions

amu	Treatment <sup>2)</sup>			
	C	cytochrome	Cu <sup>2+</sup>	UV
41	0.7	7.0	6.9	3)
42	-2.5	-1.3	20.5	
43	-1.1	-5.3	17.4	
44	-6.4	17.6	8.8	
45	-2.1	61.3	28.8	
46	-2.8	40.0	10.1	
47	25.5	-29.5	-63.1	
55	-1.3	-12.8	3.9	
56	-0.9	-11.9	10.1	
57	-0.7	-18.5	37.5	
58	-5.1	-25.1	66.2	
59	-2.9	-22.3	20.9	
60	-25.7	-56.9	-18.1	
61	0.6	-35.0	-31.0	
62	1.2	-43.6	-47.2	
64	13.2	-15.0	-13.9	
65	2.0	-10.4	18.5	
66	3.5	-12.8	14.1	
67	1.7	-16.6	15.9	
69	-0.5	-10.1	28.4	
70	-0.9	-6.6	74.9	
71	0.6	-3.6	19.8	
72	1.7	-10.9	-10.4	
74	2.6	-5.6	15.2	
76	-2.9	-43.6	-17.0	
79	14.0	-2.9	5.4	
80	10.9	-4.3	-3.0	
81	13.0	-3.0	11.5	
82	12.1	-3.7	3.6	
83	5.8	1.9	8.3	
85	4.9	3.0	22.6	

<sup>1)</sup>It was compared with results of the reported GC/MS for rancid rapeseed oil (25).

<sup>2)</sup> $[(\text{Response}) \text{ treatment} - \text{Control}] \times 100 (\%) / \text{Control}$

<sup>3)</sup>Grey parts mean major ion fragments of each volatile component.

수분석(DFA) 결과 DF1값의 영향을 받았으며 품질 변화가 많이 일어날수록 DF1값이 음의 방향으로 이동하였다. 암소에 비하여 UV를 처리하였을 때가 오히려 DF1값의 변화 폭이 크게 나타났다(DF1  $r^2=0.9481$   $F=307.07$ ). 실온(17, 26°C)보다는 냉장온도(4°C)에 보관할 때 휘발성분의 변화가 적게 일어났다. 또한 자외선 처리 유무와 온도를 달리 저장할 경우 온도에 의한 영향에 비해 자외선에 의한 영향이 크게 나타났다.  $\Delta DF1$  값이 암실에서는 각각 4°C의 경우 0.099, 17°C에서 0.187, 26°C에서 0.278값을 나타냈고 UV 처리 구에서는 각각 4°C에서 0.554, 17°C는 0.558, 26°C에서는 0.542값을 나타냈다. 감광제인 cytochrome C을 0.1, 0.3, 0.5 mg/%첨가 하였을 때 첨가량이 증가함에 따라 휘발성분의 패턴 변화가 크게 나타났으며 금속이온인  $Cu^{2+}$ 를 10, 15, 20 mg% 첨가할 경우에도 첨가량이 증가함에 따라 변화가 크게 일어났다. 또한 유채유의 산패 조건에 따른 전자코의 mass spectrum의 감응도 변화는 이미 보고된 GC/MS의 분석 결과와 유사한 pentane, pentanal, 1-pentanol, hexanal, n-octane, 2-hexenal, heptanal, 2-heptenal, decane, 2-octenal, undecane, dodecane과 같은 성분들로 나타났다.

### 감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 2008년도 기초연구지원사업 과제로 수행되었으며 그 지원에 감사드립니다.

### 문 헌

- Chun HN, Kim ZU. Evaluation of soybean oil rancidity by pentanal and hexanal determination. Korean J. Soc. Appl. Biol. Chem. 34: 149-153 (1991)
- Choi HD. Use and development of sensation sensor. Bull. Food Technol. 8: 122-131 (1995)
- Leclercq S, Milo C, Reineccius GA. Comparison of antioxidants to prevent oxidation of sulphur flavour compound in sunflower oil. Flavour Fragr. J. 23: 333-339 (2008)
- Lee KW, Hong ZY, Piao F, Kim YW, Chung KW. Bond reactivity and antioxidant effect on the autoxidation of soybean oil. J. Ind. Eng. Chem. 16: 419-424 (2010)
- Byrdwell WC, Neff WE. Dual parallel electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry(MS), MS/MS and MS/MS/MS for the analysis of triacylglycerols and triacylglycerol oxidation products. Rapid Commun. Mass Sp. 16: 300-319 (2002)
- Chung JS, Lee YS, Choe EO. Effect of sesame oil addition to soybean oil during frying on the lipid oxidation stability and antioxidants contents of the fried products during storage in the dark. J. Food Sci. 71: C222-C226 (2006)
- Sylvia MS, Henryk HJ, Renata ZW, Erwin W. Application of headspace-SPME and multivariate analysis for plant oils differentiation. Food Chem. 83: 515-522 (2003)
- Bucci R, Magri AD, Magri AL, Marini D, Marini F. Chemical authentication of extra virgin olive oil varieties by supervised chemometric procedures. J. Agr. Food Chem. 50: 413-418 (2002)
- 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)
- Shen N, Moizuddin S, Wilson L, Duvick S, White P, Pollak L. Relationship of electronic nose analyses and sensory evaluation of vegetable oils during storage. J. Am. Oil. Chem. Soc. 78: 937-940 (2001)
- Innawong B, Mallikarjunan P, Marcy JE. The determination of frying oil quality using a chemosensory system. Lebensm. -Wiss. Technol. 37: 35-41 (2004)
- 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)
- Stella R, Barisci JN, Serra G, Wallace GG, Rossi DD. Characterization of olive oil by an electronic nose based on conducting polymer sensors. Sensor Actuat. B -Chem. 63: 1-9 (2000)
- 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)
- Vu PL, Shin JA, Lee KT. Comparison of volatile compounds of corn oil and modified corn oil by electronic nose and solid phase microextraction gas chromatograph-mass spectrometry. Agr. Chem. Biotechnol. 47: 153-156 (2004)
- Weiss TJ. Food Oils and Their Uses. 2<sup>nd</sup> ed., Avi Publishing Co., Inc., Westport, CT, USA. pp. 40-57 (1983)
- Park YB, Park HK, Kim DH. Oxidative stability of deep-fried instant noodle prepared with rapeseed oil fortified by adding antioxidants or by blending with palm oil. Korean J. Food Sci. Technol. 21: 468-479 (1989)
- Min BA, Lee JH, Lee SR. Effects of frying oils and storage conditions on the rancidity of *yackwa*. Korean J. Food Sci. Technol. 17: 114-120 (1985)
- Hyun YH. The study on the thermal oxidation of mixed rapeseed oil with coconut and palm oil. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 15: 342-349 (2002)
- Swern D, Bailey S. Industrial Oil and Fat, Products, J, Wiley & Sons, New York, NY, USA. p. 225 (1979)
- Kim IH, Jung SY, Cho JS, Kim YE. Changes in components and sensory attribute of the oil extracted from perilla seed roasted at different roasting conditions. Agr. Chem. Biotechnol. 39: 118-122 (1996)
- Moon JS, Lee OH, Son SY. The oxidation stability of virgin and pure olive oil on autoxidation and thermal oxidation. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 34: 93-98 (2005)
- Kim YS, Kim YS, Nam HG, Seo GY. Effect of metal ion on rancidity of crude rapeseed oil. J. Environ. Sanitary Eng. 24: 34-40 (2009)
- Evans CD, Schwab AW, Moser HA, Hawley JE, Melvin EH. The flavor problem of soybean oil. VII. Effect of trace metals. J. Am. Oil Chem. Soc. 28: 68-72 (1951)
- Chun HN, Kim ZU. Evaluation of vegetable oil rancidity by headspace gas chromatographic analysis. J. Korean Agric. Chem. Soc. 35: 36-41 (1992)