

MS-전자코를 이용한 유채유의 진위 여부 판별

홍은정 · 손희진 · 최진영¹ · 노봉수*

서울여자대학교 식품공학과, ¹한북대학교 식품영양학과

Authentication of Rapeseed Oil Using an Electronic Nose Based on Mass Spectrometry

Eun Jeung Hong, Hee Jin Son, Jin Young Choi¹, and Bong Soo Noh*

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

¹Department of Food and Nutritional Sciences, Hanbuk University

Abstract To determine mixing ratios for mixtures of rapeseed oil and other oils, an electronic nose (E-nose) based on a mass spectrometer system was used. Rapeseed oil was blended with soy bean oil or corn oil at ratios of 100:0, 97:3, 94:6, 91:9, 88:12, 85:15, and 80:20, respectively. The intensities of each fragment from the mixed rapeseed oil by E-nose based on MS were completely different from those of the soy bean oil and corn oil. The obtained data were used for discriminant function analysis (DFA). DFA plots indicated a significant separation of pure rapeseed oil and soy bean oil or corn oil and their mixtures. The added concentration of soy bean oil or corn oil to rapeseed oil was highly correlated to the first discriminant function score (DF1). When soy bean oil was added to rapeseed oil, it was possible to predict the following equation: $DF1 = -0.170 \times \text{conc. of soy bean oil} + 0.431$ ($r^2 = 0.989$). For corn oil the equation was: $DF1 = -0.1 \times \text{conc. of corn oil} + 0.4$ ($r^2 = 0.844$). The use of an E-nose based on a MS system is as an efficient method for the authentication of pure rapeseed oil.

Keywords: electronic nose, mass spectrometer, rapeseed oil, authentication

서 론

유채는 대두, 면실, 낙화생, 해바라기와 더불어 세계 5대 유지작물로 이용되고 있으며 유지 채취량이 가장 많은 작물 중의 하나로 알려져 급속히 재배 생산이 증가되고 있는 유지자원이다(1-3). 유채유는 oleic acid의 함량이 58%이고 linolenic acid의 함량이 약 10% 정도로(4) 저장 중에 산화 안정성에 문제가 되어 경화를 시키거나 산화 안정성이 우수한 타 유지와 혼합을 한 연구가 보고되었다(5-7). 그러나 비교적 가격이 비싼 유채유는 산화 안정성을 위한 혼합 뿐만 아니라 가격이 저렴한 다른 유지와의 혼합 가능성이 있어 식품 안전성 확보를 위하여 유채유의 진위 판정과 혼합 비율을 정확히 분석할 수 있는 방법이 요구된다. 유지에 혼합된 기름을 판별하는 방법에 대한 연구들로 spectrometry나 질량분석기, GC 등을 이용한 유지의 순도 분석법이 보고된 바 있다(8,9).

Kim(10)은 혼합 참기름의 구성 성분의 양이나 비율의 차이를 알아보고자 GC와 GC/MS를 이용하였는데 그 결과 linoleic acid와 erucic acid의 함량비율에 따라서 차이가 있다는 것을 알아내

었으나 10% 이하의 범위로 혼합되었을 때는 구분하기가 어려운 것으로 나타났다. Shin과 Lee(11)는 MOS(metal oxide sensor)로 구성된 전자코를 이용하여 참기름과 옥수수유의 혼합 비율에 따른 차이를 분석하였는데 5% 이하의 범위에서는 판별에 한계가 있었다. Haia와 Wang(12)도 비 특이성 센서의 조합인 MOS 형태의 전자코와 다양한 형태의 인공신경망을 사용하여 참기름에 혼합된 maize oil의 혼합량을 분석하였으나 10% 범위 이내에서는 차이를 구분하기가 어려웠다. 또한 Shin과 Lee(11)는 참기름에 옥수수유를 5, 10, 20% 혼합하여 지방산 조성과 GC/MS, MOS 전자코로 판별하였는데 GC/MS로는 순수 참기름과 혼합 참기름이 같은 향기패턴을 보여 구분이 어려웠고 지방산 조성은 10% 이상 옥수수유가 혼합되어있을 때만 구분 가능하였다. 반면 MOS 전자코로는 5%까지 구분 가능하여 지방산 조성의 차이로 구분이 어려운 경우에도 전자코로는 구분이 가능함을 확인하였다.

여기서 사용된 MOS센서 형태의 전자코는 센서에 산소가 접촉하여 전자를 빼앗아 전기전도도가 상승하는 원리를 이용한 것으로 이때 냄새 성분을 포함한 가스에 환원성 물질 등이 존재하면 전기전도도의 상승이 감소한다. MOS 형태의 전자코는 정성적인 차이 즉 두개 이상의 제품간 품질의 차이를 구별하는데 용이하여 제품의 품질 관리 목적으로 다양한 분야에서 활용되고 있으나 재현성이나 정확성에서 다소 떨어져 정량적인 분석에는 한계가 있다. 반면 참기름에 들기름과 옥수수유, 대두유를 3, 6, 9, 12, 15%로 혼합하여 그 차이를 질량분석기 기반 전자코로 분석한 결과 혼합 비율에 따라 뚜렷하게 구분되었다(13,14).

본 연구에서는 전자코를 이용하여 참기름이나 들기름보다는 덜 하지만 독특한 향기성분을 갖고 있는 유채유의 경우도 타 기름

*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 September 14, 2010; revised October 13, 2010;

accepted October 21, 2010

과 혼합되었을 때 5% 이내에서의 혼합비율에 따라 그 차이가 구분 가능할 것으로 기대되어 질량분석기 기반 전자코로 그 가능성을 분석하고자 한다.

재료 및 방법

시료

유채유(Changnyeong, Korea)는 재래시장에서 구입한 것으로 재래시장에서 직접 착즙하여 제조한 것이고 대두유(CJ Corp., Seoul, Korea), 옥수수유(CJ Corp.)는 시중마트에서 구입하였다. 구입한 기름 1g을 10 mL vial(Pharma Fix, Chemmea, Slovakia)에 넣은 후 PTFE/silicone 뚜껑으로 닫아 분석시료로 사용하였다. 혼합유는 순수한 유채유와 타기름(대두유, 옥수수유) 비율이 각각 100:0, 97:3, 94:6, 91:9, 88:12, 85:15, 80:20이 되도록 혼합한 후 분석에 이용하였다.

전자코분석

Vial에 넣은 시료는 교반배양기(70°C)에서 350 rpm으로 8분간 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 특

정 질량 범위(10-200amu)에 속하는 물질을 정수단위로 측정하여 channel수로 사용하였다. 실험분석 초기에 공기 시료를 대조구로 사용하였으며 각각의 시료는 3번 반복을 실시하였으며 이와는 별도로 기기에 의해 3회 반복 측정되어 평균값이 제시되었다.

판별함수분석

판별함수분석(DFA: discriminant function analysis)은 MS로부터 생성되는 150여개 이상의 ion fragment 중 각 시료 간에 차별성이 높은 20-30여개의 fragments(m/z)를 독립변수로 선택하였다. 선택된 독립변수의 해당 intensity값을 이용하여 다음 식에 따라 판별함수분석(DFA)을 실시하였으며 종속변수에 영향을 주는 독립변수를 검정하였다.

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

B₀는 constant값이고 B_i는 coefficients를, x는 각각의 amu값에서의 intensity를 나타낸다. 이들 독립변수 중에서 종속변수를 예측할 수 있는 판별 함수값은 DF1, DF2, DF3 DF_n으로 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 검출량을 선택하되 시료들간의 차별여부를 판단함에 있어 가장 높은 차별성을 나타내는 ion fragment의 분자량(m/z)을 갖는 변수 그룹을 20-30개 선정

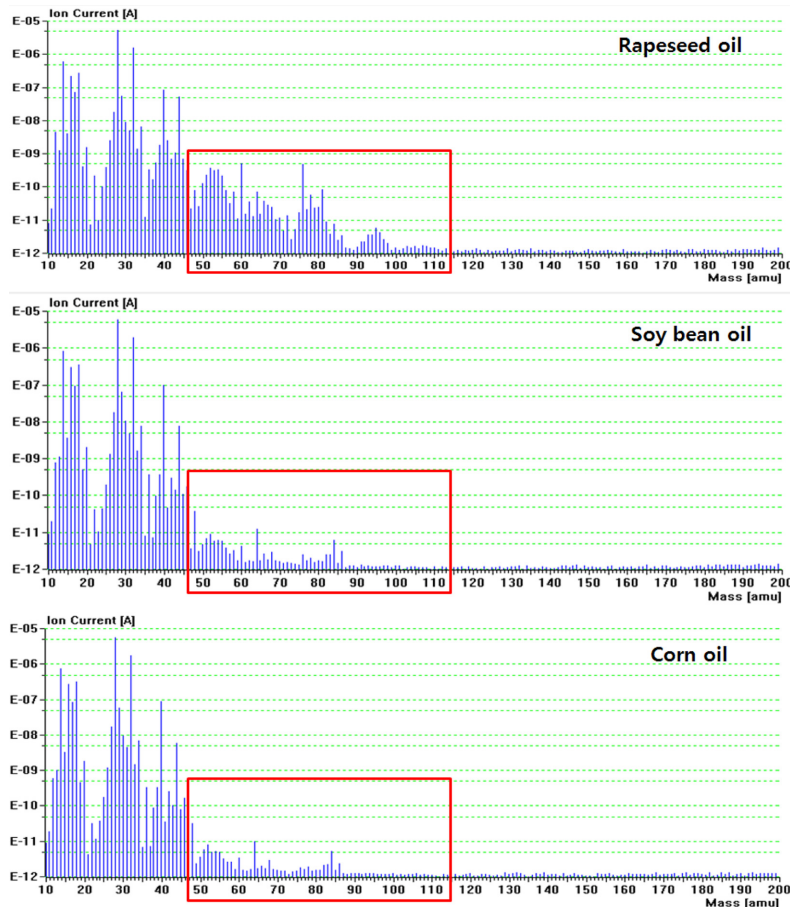


Fig.1 Mass spectrum of rapeseed oil, soy bean oil and corn oil by electronic nose based on MS.

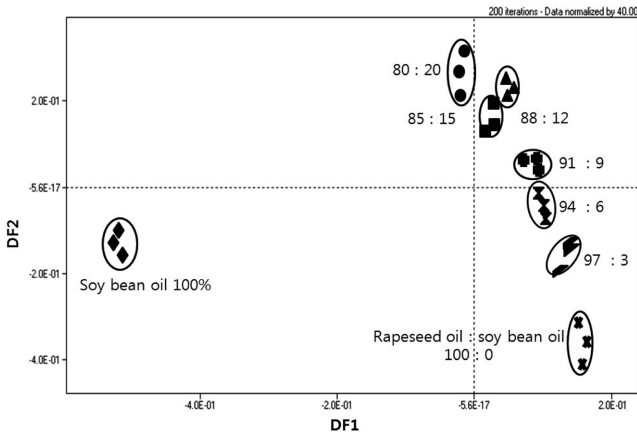


Fig. 2 Discriminant function analysis of the electronic nose data for mixture of rapeseed oil and soy bean oil at different concentrations.

하여 판별함수분석(discriminant function analysis) 을 실시하였다. 이때 사용된 소프트웨어는 SMart Nose statistical analysis software 를 사용하였다.

결과 및 고찰

유채유에 혼합된 대두유와 옥수수유의 휘발성 향기물질을 MS-전자코를 이용하여 분석하였다. Fig. 1은 각 기름별의 mass spectrum이다. 40 amu 이하인 fragment(m/z)는 주로 공기 성분에 해당되는 것으로 40-200 amu에서의 intensity에 초점을 두어 비교 분석하였다. 본 실험에서 별도의 전처리 과정이 포함되지 않아 시료 자체가 갖고 있는 미세한 성분까지도 함께 분석되었다. 전자코는 전처리를 필요로 하지 않아 전처리 과정에서 파괴되거나 손실될 수 있는 미량의 성분을 최소화한다는 점에서 일반적인 전처리 과정이 필요한 GC분석과는 다른 접근 방법이다(15). 유채유의 경우 대두유나 옥수수유에 비하여 50-110 amu에서의 감응도(response)가 높은 것으로 나타나 향이 비교적 강한 것을 알 수 있다. 대두유와 옥수수유의 경우 차이가 거의 없으나 67, 71, 86 amu에서 미세한 차이를 보였다. 이는 유채유와 대두유, 옥수수유간의 휘발성 향기성분의 감응도가 차이를 나타내고 있어 유채유에 타 기름이 혼합될 경우 MS-전자코를 이용하여 식별이 가능함을 확인하였다.

유채유에 타 기름을 혼합한 경우 휘발성 향기 성분으로부터 생성되는 ion fragment중 각 시료 간에 차별성이 높은 fragment(m/z)를 20-30여개 선택하여 해당 intensity값을 이용하여 판별함수분석을 실시하였다. 가장 차별성을 높게 표현하는 분자량을 갖는 variables그룹 20-30여개 정도를 선정하는 것은 통계프로그램에 의해 discriminant power를 나타내는 F값이 큰 것을 바탕으로 자동적으로 선택되었다. 이때 선택한 amu값은 유채유가 대두유나 옥수수유에 비해 감응도가 차이가 있던 50-110 amu위주로 선택되었다. 대두유를 3, 6, 9, 12, 15, 20%를 혼합한 유채유와 100% 유채유, 100% 대두유를 MS-전자코로 분석한 후 ion fragment(m/z)를 선별하여 판별함수분석을 실시한 결과 100% 유채유와 100% 대두유 간에 각각의 위치로부터 혼합된 농도에 따라 비례적인 상관관계를 보여주고 있다(Fig. 2). 그리고 100% 대두유를 제외한 나머지 시료 간의 판별함수분석을 실시한 결과 Fig. 3과 같이 혼합비율에 따라 혼합된 유지간의 차이가 뚜렷하게 구분되었다.

즉 대두유의 혼합비율에 따라 DF1(the first discriminant func-

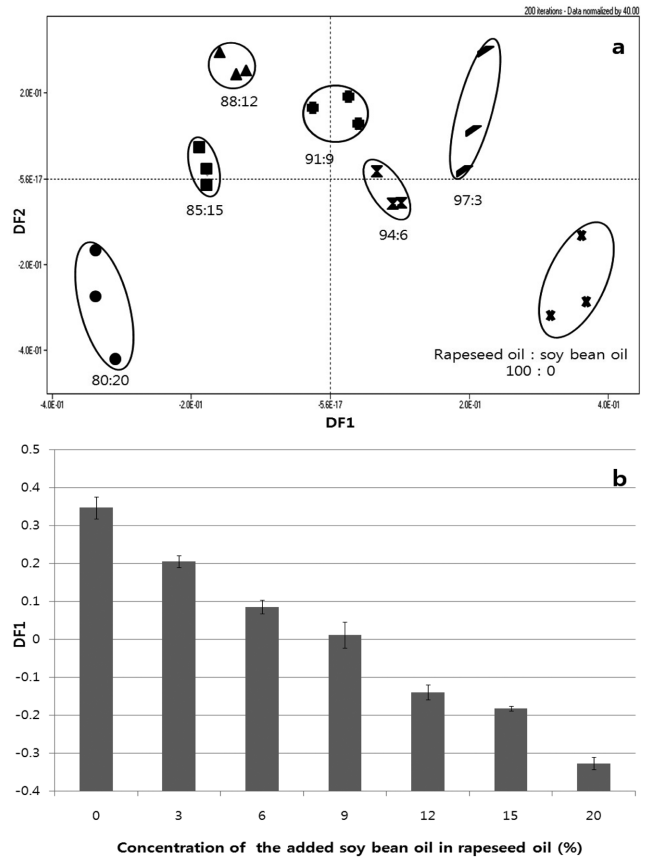


Fig. 3 Discriminant function analysis of the electronic nose data for mixture of rapeseed oil and soy bean oil at different concentrations (a). Relationship between DF1 and concentration of soy bean oil (b).

tion score)값의 영향을 받아 순수한 유채유는 DF1값의 오른쪽(양의 값)에 나타났고 대두유 혼합비율이 증가함에 따라 DF1값이 왼쪽(음의 값)으로 이동하는 경향을 보였다. 이 결과를 결정계수를 구하여 확인한 결과 DF1의 r^2 값은 0.9935(F 값=227.9)이며 DF2의 r^2 값은 0.8808(F 값= 11.09)로서 주로 DF1에 의한 영향을 많이 받아 유채유와 대두유에 혼합 비율에 따라 뚜렷이 구분되어졌다. 이를 막대그래프로 표현한 Fig. 3-b를 보면 유채유에 대두유의 혼합비율이 증가함에 따라 DF1의 값이 일정하게 감소하는 경향을 분명하게 확인할 수 있다. 이를 유채유 혼합 비율(%)에 대한 DF1값 간의 상관관계식을 구하면 $DF1 = -0.170 \times \text{conc.}(\text{대두유 혼합비율}) + 0.431$ 이며 r^2 값이 0.989로 추후 유채유에 대두유 미지의 함량이 혼합되었을 경우 그 정도를 예측 가능할 것으로 보인다.

유채유에 옥수수유를 비율별로 혼합하여 분석한 결과는 Fig. 4과 같다.

유채유가 혼합된 대두유의 경우와 유사하게 100% 유채유와 100% 옥수수유간의 차이는 뚜렷이 구분되었으며 옥수수유 100%를 제외하고 나머지 시료간에 판별함수분석 결과 Fig. 5와 같이 혼합비율에 따라 혼합된 유지간의 차이가 뚜렷하게 구분되었다. 옥수수유의 혼합 비율이 증가함에 따라 DF1값이 양의 값에서 음의 값으로 일정한 경향을 보이며 위치하였다. 이러한 결과는 DF1의 r^2 값이 0.9996, F 값이 4594.7이며 DF2의 r^2 값이 0.9807, F 값이 94.24로 주로 DF1의 영향을 받아 옥수수유의 혼합비율에 따라 구분되어 나타나는 것을 알 수 있다.

좀 더 뚜렷하게 확인하기 위하여 막대그래프로 나타낸 결과는

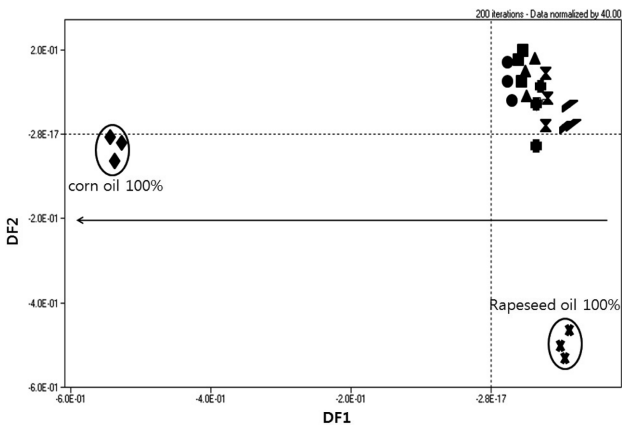


Fig. 4 Discriminant function analysis of the electronic nose data for mixture of rapeseed oil and corn oil at different concentrations. Symbols indicate mixing ratios as shown in Fig. 5.

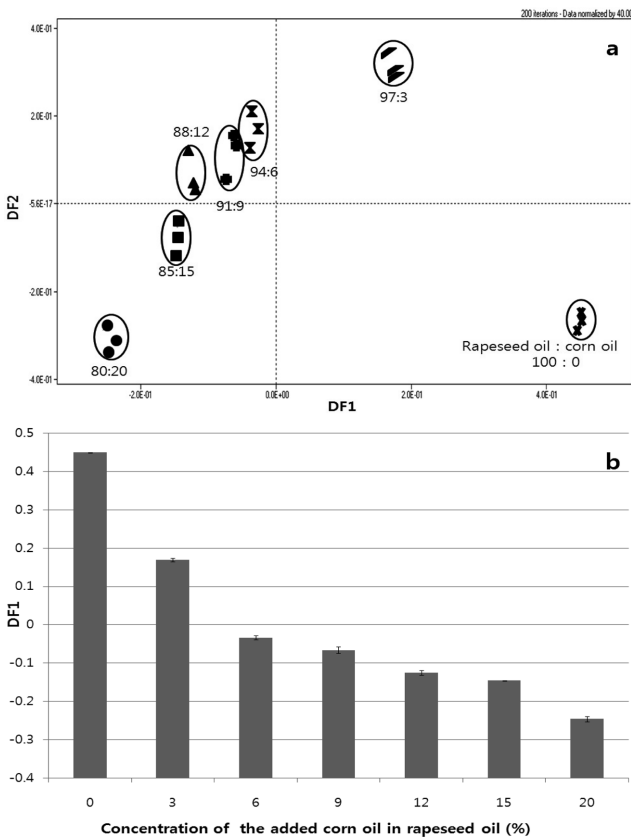


Fig. 5 Discriminant function analysis of the electronic nose data for mixture of rapeseed oil and soy bean oil at different concentrations (a). Relationship between DF1 and concentration of corn oil (b).

Fig. 5-b와 같다. 보는바와 같이 유채유에 옥수수유의 혼합 비율이 증가함에 따라 DF1값이 점차 감소하여 혼합비율에 따른 구분이 전자코로 가능한 것을 확인하였다. 이를 유채유 혼합 비율(%)에 대한 DF1값 간의 상관관계식을 구하면 $DF1 = -0.1 \times \text{conc. (옥수수유 혼합비율)} + 0.4$ 이며 r^2 값이 0.844로 높은 상관관계는 보이지 않지만 혼합 비율에 따른 일정한 경향을 보였다. 이러한 결과는 참기름에 들기름을 비롯한 대두유와 옥수수유를 3-15%를 혼합하여 MS-전자코를 이용하여 분석한 결과와 유사하게 나타나

(13,14) 미량 혼입된 위조 유지의 판별 가능성을 다시 한번 확인하였다.

본 연구에서는 특정회사의 기름을 이용하여 사용하였으나 추후 원료의 산지별, 제조 조건별, 다양한 회사 제품에 따른 향기 패턴의 차이가 날 수 있는 가능성이 있어 다양한 유지 시료에 대한 분석이 더 수행되어야 할 것으로 생각된다. 본 연구 결과를 통하여 유채유에 타 유지가 혼합되었을 때 미량 혼입량의 차이까지도 구분 가능함을 확인하였으며 이러한 결과는 다양한 유지 및 식품에도 활용이 가능할 것으로 생각된다. 전자코를 이용한 분석은 전처리 과정이 생략되어 신속 간편하게 분석 가능하기 때문에 식품 성분 간의 상호 반응이나 저장 유통 과정에서 생성되는 미량물질에 대한 분석방법으로 그 활용가치가 기대되며 부정 불량 식품의 판별을 비롯한 다양한 식품의 품질관리에 적용 가능할 것으로 보인다.

요 약

본 연구는 유채유에 타기름이 혼합되었을 때 그 혼합 비율에 따른 차이를 전자코로 분석하였다. 대두유와 옥수수유를 0, 3, 6, 9, 12, 15, 20%를 유채유에 각각 혼입하여 전자코로 분석한 결과 DF1의 영향을 주로 받아 혼합 비율이 증가함에 따라 DF1이 음의방향으로 일정한 경향을 보이며 이동하여 나타났다. 이를 혼합 비율에 따른 DF1값을 막대그래프로 나타낸 결과 혼합비율이 증가함에 따라 DF1값이 감소하여 뚜렷한 차이를 보였다. 유채유에 대두유를 혼합할 경우 $DF1 = -0.170 \times \text{conc. (대두유 혼합비율)} + 0.431$ ($r^2 = 0.989$)과 같은 상관관계식을 얻어 유채유에 타 기름이 혼합될 경우 그 함량의 예측이 가능하였다. 이러한 결과를 통해 전자코를 이용하여 유채유의 위조판별이 가능함을 확인하였으며 다른 유지를 비롯한 다양한 식품에 적용 가능할 것이다.

감사의 글

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

문 헌

- Hyun YH. The study on the thermal oxidation of mixed rapeseed oil with coconut and palm oil. Korean J. Food Nutr. 15: 342-349 (2002)
- Shin HS. Current state and development of oil industry in Korea. Food Sci. Ind. 23: 3-12 (1990)
- Bang JK, Lee JI, Kim KJ, Park RK. Oil content and fatty acid composition of rapeseed. Korean J. Crop. Sci. 36: 62-78 (1991)
- Swern D, Bailey's Industrial Oil and Fat Products. John Wiley & Sons, New York, NY, USA. p.225 (1979)
- Hyun YH, Ahn MS. The study on the oxidative stability of mixed rapeseed oil with palm oil. Korean J. Soc. Food Sci. 9: 317-322 (1993)
- 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: 114-121 (1985)
- Hwang KS, Hawer WS, Nam YJ, Min BY. Fatty acid composition and its application to detection of the adulterated sesame oil. J. Korean Agric. Chem. Soc. 26: 157-162 (1983)
- Ro JH, Lee MS. Studies on the contents of special components and estimation of purity in sesame oil. Korean J. Nutr. 16: 107-

- 114 (1983)
10. Kim KS. Study of discrimination of authenticity for sesame oil and improvement of distribution system. *KFDA Res. Rep. Korea* 8: 2165-2166 (2004)
 11. Shin JA, Lee KT. The identification of blended sesame oils by electronic nose. *Korean J. Food Sci. Technol.* 35: 648-652 (2003)
 12. Haia Z, Wang J. Electronic nose and data analysis for detection of maize oil adulteration in sesame oil. *Sensor Actuator B119*: 449-455 (2006)
 13. Son HJ, Kang JH, Hong EJ, Lim CL, Choi JY, Noh BS. Authentication of sesame oil with addition of perilla oil using electronic nose based on mass spectrometry. *Korean J. Food Sci. Technol.* 41: 609-614 (2009)
 14. Son HJ, Hong EJ, Ko SH, Choi JY, Noh BS. Identification of vegetable oil added sesame oil by a mass spectrometer based electronic nose. *Food Eng. Prog.* 13: 275-281 (2009)