

전자코를 이용한 식용유 특성 연구

The study on the characteristics of edible oils by electronic noses

이정우*

노봉수**

김성민*

정회원

J. W. Lee

B. S. Noh

S. M. Kim

1. 서 론

우리나라는 최근 20여 년 동안 국민소득의 증대와 더불어 국민 식생활 패턴도 많이 바뀌어 점차 서구화되어 가고 있는 추세에서 이에 동반하여 식용유의 수요량도 급격히 증대되고 있는 실정이다. 이 과정에서 품질을 보증 받지 못한 식용유를 장기간 빈번하게 섭취할 경우 인체에 발생하는 변화를 의식하지 못하고 사용되고 있는 것이 오늘날의 현실이다. 이러한 시점에서 식용유의 품질판정과 사용수명의 예측, 그리고 안정성에 대한 연구는 매우 절실하다고 볼 수 있다. 식용유는 장기간 고온에서 사용하기 때문에 여러 종류의 화학반응이 발생하여 각종 휘발성 산화 생성물 및 비휘발성 산화 생성물이 만들어진다 (Kim et al., 1999). 휘발성 산화 생성물은 고유의 휘발성 향(odour)성분을 발생시키는데 이것은 식품의 변질 유무 및 식품의 품질 평가에 기준으로 중요하게 이용된다 (Noh et al., 2000). 현재까지 식용유는 생산과정에서는 품질관리가 엄격하게 되어 왔지만 유통과정과 소비과정에서의 품질 관리와 품질 검사 면에서는 미흡했던 것이 사실이다. 그리고 향 성분의 분석 역시 규격화되지 못하는 관능평가법과 고가 분석 장비인 GC 또는 GC/MC가 주로 사용되었다. 하지만 관능검사나 GC/MC에 의한 분석은 전처리 과정을 거쳐야 하므로 많은 시간과 노동력 그리고 숙련된 작업자가 필요하므로 누구나 손쉽게 사용할 수가 없다 (Bartlett et al., 1997). 그래서 이러한 단점을 보완하기 위하여 개발되어진 것이 전자코 시스템이다. 전자코 시스템은 크게 인간의 후각 세포와 유사한 특정 기체를 인식하는 다중 센서 배열(multi sensor arrays)과 인간 두뇌의 후각인지 시스템과 유사한 패턴 인식 소프트웨어로 구성되어 있는데 비 파괴적이고 신속한 측정이 가능하고 가격이 저렴하다는 장점을 갖고 있다 (Hong et al., 1995). 이러한 전자코 시스템은 측정 대상에 맞게 센서의 종류와 수를 선택하여 다중 센서 배열을 구성하고 획득한 전기적 신호를 패턴 인식 분석 방법인 그래프 분석(graphical analysis), 주성분 분석(principal component analysis), 군집 분석(cluster analysis), 그리고 신경회로망 분석(neural network analysis)등과 같은 소프트웨어를 이용함으로써 식품의 품질검사와 신선도를 예측하고자 하였다 (Kim et al., 2001).

본 연구는 5개의 MOS와 패턴인식 소프트웨어를 이용하여 식용유의 가열 시간과 휘발성

* 전북대학교 농과대학 생물자원시스템공학부 생물자원기계공학전공(농업과학기술연구소)

** 서울여자대학교 식품미생물공학과

향 특성과의 연관성을 분석하고 식용유의 품질검사와 신선도를 예측하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

가. 전자코 시스템

본 연구에 사용된 데이터는 서울여자대학교 식품미생물공학과에서 얻어졌으며, 연구에 사용된 전자코시스템은 5개의 metal oxide sensor(MOS)가 장착된 가스분석 장치를 포함하고 있다 (Noh et al., 2000). 전자코 시스템에 사용된 센서는 Figaro사에서 생산한 것으로 각 센서에 반응하는 화학적 성분을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Metal oxide sensors used in electronic nose system

Sensor no.	Responding chemicals	Sensor model
S1	Ammonia & amine	TGS826
S2	Methane natural gas	TGS842
S3	Alcohol & orgnic solvents	TGS2620
S4	Butane LP gas	TGS2610
S5	Air contamination	TGS800

나. 실험재료 및 방법

측정 시료는 유통기한이 동일한 대두유(soybean oil)와 코코넛유(coconut oil)를 사용하였으며 초기상태(0 hour)는 가열하지 않는 상태에서 채취하여 측정하였고 오일 bath를 이용하여 190℃에서 24시간 동안 가열하였다. 측정 간격은 매 4시간마다 4회씩 반복 측정하였고 실험의 특성상 고온인 가열상태에서 바로 측정이 불가능하므로 4℃로 냉각 보관한 후 측정을 실시하였다.

다. 데이터 분석

본 연구에서는 측정 데이터를 분석하기 위하여 프로그래밍 언어인 MATLAB(version 5.3, student edition, Mathworks)과 주성분 분석과 군집 분석을 위해 PLS Toolbox를 이용하였다. 그래프 분석으로 시료의 종류와 가열온도 및 가열시간에 따른 센서의 반응의 경향을 분석하였다. 주성분 분석은 센서의 종류와 가열온도 및 가열시간과의 관계를 분석하고자 하였으며 군집 분석은 센서배열에 사용된 센서들 간의 관계와 유사성이 높은 센서는 군집화를 이루고자 사용하였다.

3.결과 및 고찰

가. 측정된 데이터의 그래프 분석

그래프분석에 사용된 데이터는 저항비율값으로서 저항비율값은 공기저항값(R_{air})에 대한 시료 휘발성 성분의 저항값(R_{gas})의 비율로 표현하였는데 R_{gas}/R_{air} 의 비율이 낮을수록 시료의 휘발성 향 성분과 센서와의 반응의 정도가 높은 것을 나타내어 준다. 여기서 Figure

1과 Figure 2의 우측 그래프에서 x축은 가열 시간으로 나타내고 y축은 전자코의 저항비율 값으로서 R_{gas}/R_{air} 는 매 4회씩 측정된 데이터의 평균으로 도시하였다. 그리고 좌측 그래프는 초기값(0 hour)에 대한 R_{gas}/R_{air} 의 변화비율을 나타내고 있다.

결과적으로 가열 시간이 증가함에 따라 R_{gas}/R_{air} 가 감소되고 초기시간에서부터 약 4시간을 전후로 R_{gas}/R_{air} 가 가장 크게 변화한다는 것을 알 수 있다.

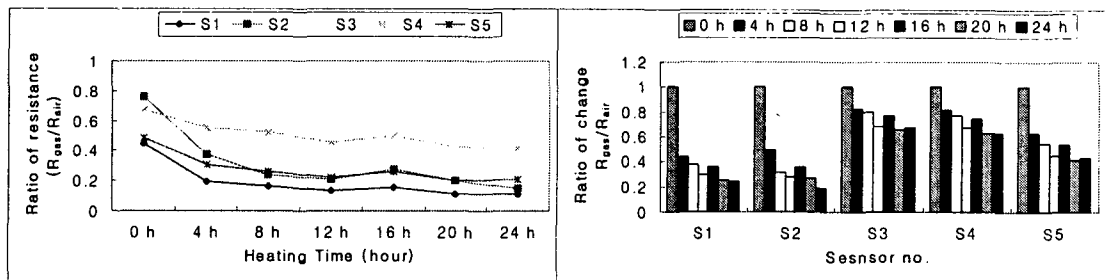


Figure 1 Changes in R_{gas}/R_{air} of soybean oil during heating at 190°C

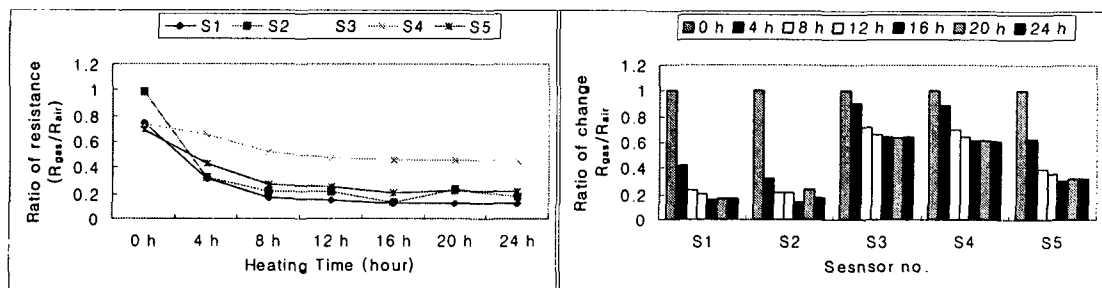


Figure 2 Changes in R_{gas}/R_{air} of coconut oil during heating at 190°C

나. 주성분 분석을 이용한 데이터 분석

식용유의 가열시간에 대한 품질을 예측하기 위하여 각각의 식용유에 5개의 센서로부터 출력된 R_{gas}/R_{air} 를 측정변수라 하고 가열시간을 측정대상으로 하여 주성분 분석을 실시하였다. 아래의 Table 2와 Table 3은 각각의 식용유와 가열시간에 대하여 주성분 분석에서 얻어진 고유값(eigen-value), 분산(variance, %), 분산의 누적점유율(cumulative variance, %)을 표로 도시한 것이다. 이렇게 얻어진 데이터를 기반으로 분산이 높게 나타나는 PC(principal component)1, PC2, PC3를 축으로 하여 score plot(Figure 3과 Figure 4 참조)을 표시하였다. 2차원 그래프에서는 PC1을 x축으로 하고 PC2와 PC3는 y축으로 도시하였고 3차원 그래프에서는 PC1을 x축으로, PC2는 y축으로, 마지막으로 PC3는 z축에 도시하였다.

아래의 score plot에서 보면 알 수 있듯이 2차원 그래프에서는 PC1을 기준으로 (+)값 영역에서는 가열시간이 짧은 것이 분포하고 (-)값 영역에서는 가열시간이 길 것이 분포하고 있다는 것이 관찰되었다. 이것은 (+)값 영역에 분포 할수록 오래 가열하지 않는 식용유이고

(-)값 영역에 분포할수록 오래 가열한 식용유이라고 말할 수 있다. 그리고 3차원 그래프에 서는 가열하지 않은 상태(0 hour)와 가열한 상태 시간과의 사이가 확실히 구분되는데 이것은 식용유의 사용 유무를 예측할 수 있음을 시사하고 있다. 이와 같이 전자코 시스템과 주 성분 분석을 이용하여 식용유의 품질관리와 가열시간에 따른 식용유의 신선도를 검사 할 수 있다는 것을 예측할 수 있다. 측정에 사용된 5개의 센서를 관측 대상으로 하여 주성분 분석의 loads plot을 Figure 5에 도시하였다. x축은 PC1이며 y축은 PC1를 기준으로 하였으며, y 축의 PC2의 0을 기준으로 하여 측정에 사용된 5개의 센서가 분포되어 있는데 같은 영역에 분포할수록 유사한 향 특성 반응을 지니고 있음을 알 수 있다.

Table 2 PCA of soybean oil data from array of 5 MOS

Principal Vector (Eigen-Vector)	Eigen-Value (auto-scaled)	Variance(%)	Cumulative Variance(%)
1	2.49e+001	89.09	89.09
2	3.03e+000	10.81	99.89
3	1.92e-002	0.07	99.96
4	1.06e-002	0.04	100.00
5	7.20e-017	0.00	100.00

Table 3 PCA of coconut oil data from array of 5 MOS

Principal Vector (Eigen-Vector)	Eigen-Value (auto-scaled)	Variance(%)	Cumulative Variance(%)
1	2.44e+001	87.07	87.07
2	3.59e+000	12.84	99.91
3	2.17e-002	0.08	99.98
4	4.24e-003	0.02	100.00
5	5.98e-016	0.00	100.00

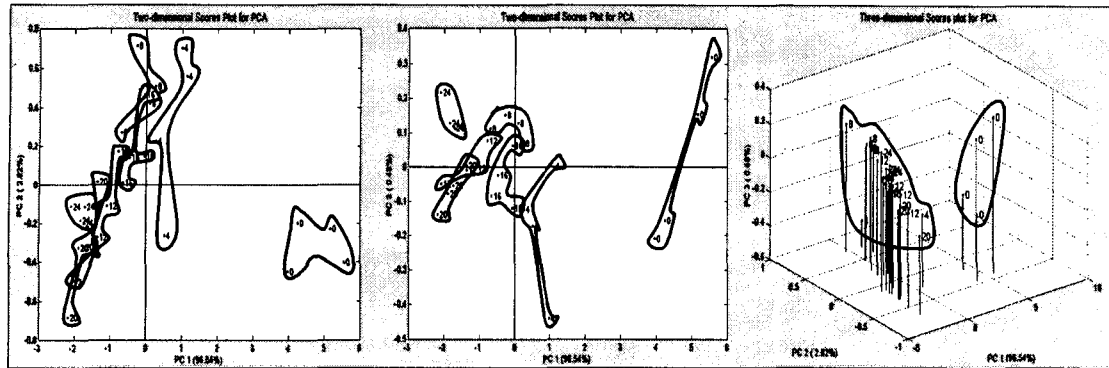


Figure 3 Principal components plots of soybean oil heated at 190°C

Figure 5를 보면 y축을 기준으로 대두유는 (-)영역에 분포된 센서 S1와 S2가 근접해 있고 코코넛유는 (+)영역에서 S3와 S4가 근접해 있는데 이것은 두 센서의 반응이 상대적으로 유사함을 시사하고 있다. 그리고 y축에 0에 근접하고 있는 S5는 상대적으로 가열 시간과 상관 없이 다른 센서보다는 변화가 적음을 알 수 있다. 이러한 load plot는 특정한 시료에 대한 센서의 수와 종류를 결정할 때 중요한 근거가 될 것으로 예상된다.

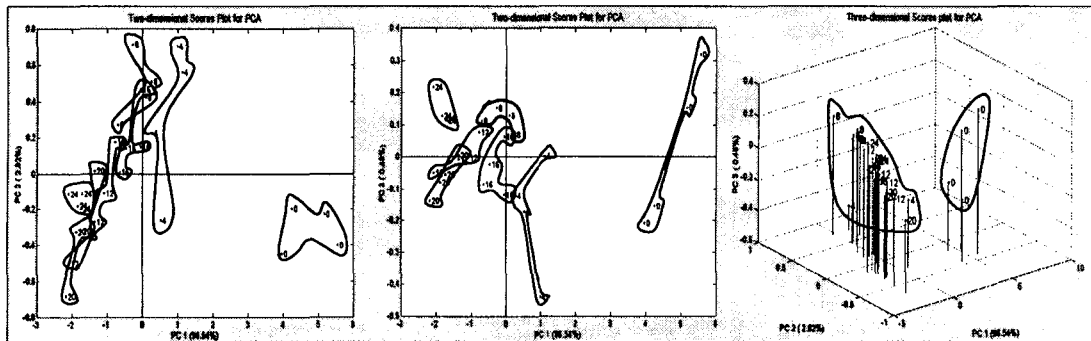


Figure 4 Principal components plots of coconut oil heated at 190°C

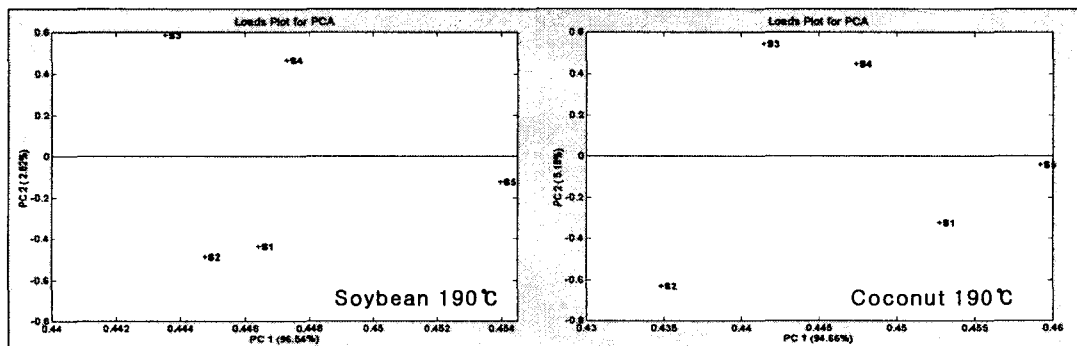


Figure 5 Load plots of principal component analysis

다. 군집 분석을 이용한 데이터 분석

군집분석은 Figure 6에서 알 수 있듯이 센서 S3과 S4가 가장 연관성이 높은 것으로 분석되고 다음으로는 센서 S1과 S5가 연관성이 높다는 것으로 분석되었다. 그리고 센서들의 상사성이 식용유의 종류와 가열 온도와 관계없이 유사하다는 것이 관찰되었다. 이러한 군집분석은 시료에 대하여 연관성이 큰 센서들을 군집화하여 각각의 시료에 맞는 전자코 시스템의 설계 시 센서를 최적화하는데 유용하게 사용 될 것이다.

4. 요약 및 결론

이제까지 전자코 시스템을 이용하여 각각의 식용유에 대한 가열시간과 가열온도에 대한 특성을 분석하였다. 전자코시스템의 센서에서 출력되는 R_{gas}/R_{air} 를 그래프분석을 통하여 센서가 반응하는 성향을 알 수 있었다. 그리고 주성분 분석의 score plot을 이용하여 PC1의 0

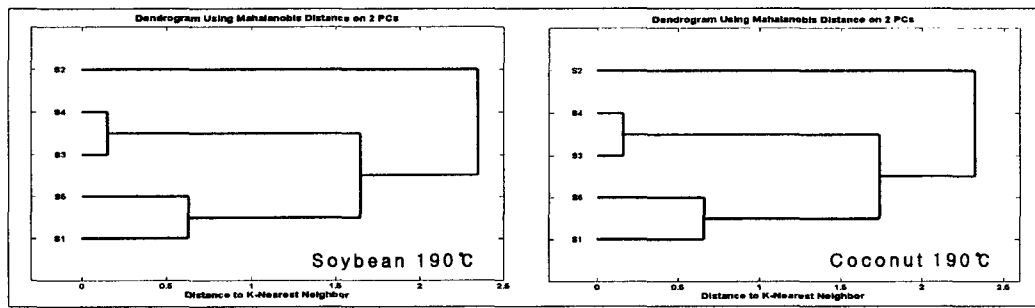


Figure 6 Dendrogram of MOS using autoscaling and distance on 2PCs

을 중심으로 (+)영역에서 가열시간이 짧게 나타나고, (-)영역에서는 가열시간이 길게 나타나는데 이는 가열 시간에 따른 신선도를 예측 할 수 있음을 시사하였다. 그리고 주성분 분석의 loads plot을 이용하여 비슷한 향 성분에 반응하는 각 센서의 성향을 파악 할 수 있었다. 마지막으로 군집분석을 통하여 각 식용유의 종류와 가열온도와 가열 시간에 따른 센서의 상사성을 이용하여 전자코 시스템의 설계에 있어 식용유의 향 특성에 맞는 센서를 선택 시 유용하게 이용 될 것으로 사료된다.

결과적으로 전자코 시스템은 식용유의 유통과 소비과정에서 흔히 발생하는 휘발성 향 특성을 이용하여 가열시간에 따른 식용유의 품질관리와 품질 검사를 비롯한 신선도를 예측할 수 있으며 이를 이용하여 제조 및 유통 그리고 조리 과정에서 보다 효율적으로 사용 될 것으로 예상된다.

5. 참고문헌

1. Bartlett, P.N., J.M. Elliott and J.W Gardner. 1997. Electronic nose and their application in the food industry. Food Chemistry. 51:44~45.
2. Cha, Y.J. 1997. 식품 향기원으로서의 유지와 향기 분석기술. Food Science and Industry. 30(3):49~64.
3. Hodgins, D. and D. Simmonds. 1995. Sensory technology for flavor analysis. Cereal

- Foods World. 40:186~191.
4. Hong, H.K., H.S. Park, D.H. Yun, H.W. Shin, C.H. Kwon and K.C. Lee. 1995. Technical trend of electronic nose system. The Journal of Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. 8(4):509~517.
 5. Kim, I.H., Y.S. Kim, S.H. Bae, K.S. Ra and D.O. Noh, 1999. Characteristic of Oxidized Components Formed in Heated Soybean Oil and Lard. Food Science Biotechnology. 31(2):308~313.
 6. Kim, S.M., B.S. Noh and J.G. Lim. 2001. Characteristics of shelf-life of food products by electronic noses. Proceedings of 2001 Summer Conference, KSAM. 6(2):239~245.
 7. Noh, B.S., Y.M. Yang and K.Y. Han. 2000. Analysis of Lipid Oxidation of Soybean Oil using the Portable Electronic Nose. Food Science Biotechnology. 9(3):146~147.