탄소나노튜브를 이용한 대두유의 가열산화 특성평가

이은지 · 임승룡¹ · Vincent Lau Chun Fai² · 주병권² · 오상석*이화여자대학교 식품공학과, ¹군산대학교 식품생명공학과 ²고려대학교 전기전자전파공학부

Evaluation of Thermally Oxidized Soybean Oil Using Carbon Nanotube Sensor

Eunji Lee, Seung-Yong Lim¹, Vincent Lau Chun Fai², Byeong-Kwon Ju², and Sangsuk Oh*

Department of Food Science and Engineering, Ewha Womans University

¹Department of Food Science and Biotechnology, Kunsan National University²Department of Electrical Engineering, Korea University

Abstract As people are being exposed to many types of fast food, rancid oil is a factor affecting public health. Monitoring of rancidity in frying oils needs to be done adequately. The chemical methods that are currently used require long periods of time and expertise. The development of a device that quickly and easily measures rancidity would be helpful to manage rancidity in frying oils adequately. Due to the fact that carbon nanotube (CNT) is sensitive to acid value, we used CNT as a sensing material for detecting oil rancidity. Polyethylenimine (PEI) was coated on CNT for stable measurements. Experiments were conducted at 100°C after samples were cooled from 180°C. The results showed a strong correlation between acid values and resistances using CNT sensors. As the acid value of oils increased, the resistance of CNT sensors increased. Development of sensors using CNT may make it possible to determine the rancidity of frying oils in real-time and on site.

Keywords: resistance, frying oil, CNT, rancid oil

서 론

지방은 3대 영양소의 하나로 필수지방산을 공급하고 지용성 비타민의 운반체로 사용되는 등 생리작용에 중요한 영양성분이다(1). 최근 건강에 대한 관심이 증대되면서 동물성 유지의 소비가 감소하고, 불포화도가 높은 식물성 오일의 사용이 증가하고 있다(2). 식물성 오일이 고온에서 반복적으로 가열되면서 발연점 저하, 발포현상 등의 화학변화를 일으키고, 산화 중합 분해반응으로 만들어지는 과산화물, 알데히드, 케톤을 포함한 각종 산화물질이 국민 건강을 위협하는 또 다른 문제점으로 지적되고 있다(3,4). 식용오일의 적절한 사용은 식품안전관리에 있어 매우 중요한 요소이며 유지 사용의 적절한 모니터링이 필요하다. 튀김유의 다양한 품질 규정 중 국내외로 가장 많이 사용하고 있는 것은 산가와 polar-compounds 함량(%)으로 산가는 2.5 mg KOH/g, polar-compounds 함량은 25-27%로 적정 허용기준을 정하고 있다(5). 산가와 polar-compounds를 측정하는 현재의 방법들은 많은 노력과 시간을 필요로 하며, 특히 반복적인 분석과 많은 시료를 처리함에 있어 여러 문제점을 가지고 있다(6). 이러한 단점을 보완하기 위한 산가 측정 페이퍼, 산가 페이퍼 리더(reader), 흡광

도로 식용오일의 과산화물, *p*-아니시딘가, 요오드가, 비누화가를 추정하는 기기, 유전율(dielectric constant)로 TPM(Total Polar Materials)을 추정하는 기기 등의 간편측정장치들은 정확성이 떨어지거나 매우 고가여서 실용성이 높지 않은 것이 현실이다. 현장에서 실시간으로 유지의 산패도를 측정할 수 있는 장치를 개발하는 것은 유지의 적절한 상태를 판별하는 데 큰 도움이 될 것이다.

Carbon nanotube(CNT)는 1991년 일본 NEC연구소에서 발견된 물질로 분자를 감지하는 데 매우 뛰어난 가능성을 증명해 왔으며 최근 연구에서는 화학적인 자극에 대해 ppb단위까지 감지할 수 있음을 보여주고 있다(7,8). 특히 CNT는 산(acids)을 전자수용체로 감지하여 저항에 직접 작용하는 역할을 하므로, 식용오일의 산화과정 중 발생하는 유리지방산도 CNT에 의해 감지되는 주요 수용 분자가 될 수 있다(9,10). CNT센서를 오일에 적용한 사례는 자동차 엔진오일의 TAN(total acid number)을 감지하는 엔진오일센서가 있으며 TAN에 따른 저항값 변화로 엔진오일의 상태를 판별하는 원리이다(11). 이는 마이크로 엔진오일센서보다 감지능력이 뛰어난 것으로 알려져 있다(12).

식용오일은 산화가 진행될수록 유리지방산의 양이 증가하므로, CNT를 적용할 경우 저항이 일정한 패턴으로 변화할 것으로 예측할 수 있다. 식용유지가 산화됨에 따른 저항 값을 측정함으로써 현장에서 실시간으로 모니터링이 가능할 것으로 기대된다. 하지만 CNT센서 자체는 가열 중 생성된 polymer의 영향으로 보고 유기용매로 세척하여도 초기값을 회복하지 못하였다(10). Polyethylenimine(PEI)으로 CNT센서의 표면을 코팅한 경우, 공기 중에서 90% 이상 빠르게 초기값을 회복하는 특성이 있고 산패도가 서

*Corresponding author: Sangsuk Oh, Department of Food Science and Engineering, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea
Tel: 82-2-3277-2751
Fax: 82-2-3277-4212
E-mail: ss0h71@ewha.ac.kr

Received April 4, 2012; revised June 30, 2012;
accepted July 1, 2012

로 다른 대두유에서 반응성의 차이를 보여 식용유에의 적용가능성을 보여주었다(10).

나노물질 및 CNT의 안전성에 대한 연구는 국내외에서 활발히 이루어지고 있다. 연구초기에는 인체에 위해하다는 입장이 지배적이었으나 최근에는 노출되는 양과 환경에 따라 달라질 수 있어 지속적인 연구가 필요하다는 의견이 대두되고 있다(14-18). 독일연방위해평가원(BfR)에서는 ‘나노물질에 대한 측정 기술이 아직 확실하지 않고 개발 중이기 때문에 인간에게 위해 한지를 평가하는 것이 아직 불가능하다’고 밝히고 있으며(19), 식품의약품안전청(KFDA)에서도 나노물질의 안전성 확보를 위한 위해평가 전략을 마련 중에 있다(20).

대두유는 국내를 포함하여 전 세계적으로 연간 약 2,300만 톤이 생산되며, 튀김유로 가장 많이 소비되고 있다. 식용유지 공급량(일인당)에서도 대두유가 전체 식물성 유지의 54%를 차지하고 있으며, 수입량도 2007년 기준 30만톤을 넘어서면서 2003년에 비해 두 배가 넘는 양이 수입되었다(13). 최근, 대두유는 팜유 대신 라면제조에, 면실유 대신 참치 통조림 등에 사용되면서 사용범위를 더욱 넓히고 있다(13).

본 연구는 튀김유로 많이 사용되는 대두유를 대상으로 CNT의 특성을 분석함으로써, 화학적 측정 대체 방법으로, 현장에서 실시간으로 측정 가능하면서도 정확도가 높고 저렴한 ‘식용유지 산패도 측정장치’의 개발가능성을 평가하였다.

재료 및 방법

식용유지는 2010년 3월부터 2011년 7월까지 서울지역에서 유통된 대두유를 사용하였다. 산가 분석 및 column chromatography 용매로 petroleum ether 90%(Siheung, Korea), diethyl ether 99%(Siheung, Korea), ethyl alcohol 94%(Siheung, Korea), acetic acid 99%(Siheung, Korea), chloroform 98%(Siheung, Korea)을 사용하였다. 대두유 가열에 oil bath(Daihan, Wonju, Korea)를 사용하였고 증탕용으로 silicone oil(Shinetsu, Seoul, Korea)을 사용하였다.

센서측정을 위한 오일샘플

본 샘플은 산패유의 국내규정인 산가에 따른 센서의 반응을 측정하기 위한 것으로 센서가 충분히 담길만한 부피의 용량이 필요하여 mL 단위로 채취하였다. 각 샘플은 센서 값과의 비교를 위하여 산가를 측정, 기록하였다(21).

대두유를 2,000 mL의 멸균병에 1,800 mL씩 담아, 튀김유로 가장 많이 사용하는 온도 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 맞춘 oil bath에서 증탕하였다. 샘플링은 가열초기부터 240시간 가열까지 24시간 간격, 240시간 가열 후에는 12시간 간격으로 45 mL씩 채취하였다. 총 가열은 502시간 진행하였다.

화학적 방법(산가, polar-compounds) 측정을 위한 오일샘플

본 샘플은 화학적 방법으로 시간과 온도에 따른 오일의 산화 경향성을 확인하고 이를 통하여 주요 실험인 산가에 따른 CNT 센서 반응을 polar-compound 함량 및 경향성을 비교하기 위한 데이터 베이스 구축을 목적으로 채취하였다.

대두유를 2,000 mL의 멸균 병에 1,800 mL×3씩 담아, 온도를 각각 160 ± 5 , 180 ± 5 , $200 \pm 5^\circ\text{C}$ (튀김유 사용온도 범위 내에서 센서실험이 진행된 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ 을 포함하여, 보다 적절히 높고 낮은 온도를 선택)로 맞춘 oil bath에 증탕하였다. 샘플은 채취하기 전 멸균 병 내부 온도를 측정하여 온도 유지 및 오차 여부를 확인 하

Fig. 1. Fabricated CNT sensor.

였다. 샘플은 24시간 간격으로 식품공전(21)에 따른 산가 측정용 $5 \text{ g} \times 3$ 개, AOAC법(22)에 따른 polar-compounds 측정용 $2.5 \text{ g} \times 3$ 개를 채취하였다.

센서제작

센서(Fig. 1)는 Unidym사(Ibaraki, Japan)에서 구입한 정제된 HIPCO SWCNT(85%, Single-Walled Carbon Nanotube) 1 mg과 N,N-dimethylformamide(DMF) 30 mL를 혼합하여 초음파 세척기로 두 시간 동안 분산시켰다. 이 용액의 10 mL를 0.005 mg/mL의 농도로 만들기 위하여 DMF 56.6 mL에 희석하였다. 초음파 세척기로 분산되지 않은 나노튜브 번들을 제거하기 위하여 초원심분리기로 $15,000 \times g$ 에서 15분간 처리하여 상층 액의 20%만 채취하였다. 핫플레이트 위에 유리기판과 Pt(백금) 또는 Au(금) 전극을 고정시키고(주된 실험은 경향성이 더욱 뚜렷한 Pt전극으로 진행하였으며, Au 전극은 전극간의 비교를 목적으로 진행하였음) 170°C 조건에서 AirFactory사(Seoul, Korea)에서 구입한 0.3 mm 노즐 사이즈의 스프레이건으로 2 cm의 고정된 거리에서 SWCNT 분산액을 균일하게 전극에 도포하여, 중간밀도(약 4.375 mg/m^2)가 되도록 제작하였다. 필름의 밀도는 0.005 mg/mL의 SWCNT 분산액을 도포하여 저밀도(3.75 mg/m^2), 중밀도(4.375 mg/m^2), 고밀도(12.5 mg/m^2)로 제작할 수 있으며, jet stream에 노출된 면적을 고려하여 근사치로 추정하였다(10). 센서의 크기는 유전율(dielectric constant) 측정기기를 벤치마킹하여 $6 \times 20 \times 1 \text{ mm}$ 로 제작하였으며, SWCNT가 도포된 면적은 약 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 이다(Fig. 1). 센서의 감도와 회복기능을 높이기 위하여 polyethylenimine(PEI, Sigma-Aldrich, Yongin, Korea)을 SWCNT에 흡착시켰다. 20%(w/w) PEI/methanol 용액에 센서를 2시간 동안 담근 후, 남아있는 PEI를 제거하기 위해 methanol에 세척하였다. 센서는 SWCNT에 얇은 막으로 코팅된 PEI만이 남아있도록 표면을 70°C 에서 10분 동안 가열하여 methanol을 증발시켰다. 하나의 장치는 CNT센서 2개, 온도센서 1개로 구성하였다. 본 실험에 사용된 CNT는 모두 SWCNT로 이후 CNT로 표기하였다.

센서 측정

센서의 측정시간은 Fai 등(10)의 방법에 기반하여 오일에서의 CNT의 반응속도 실험방법을 설계하였다. 산패도가 서로 다른 8개 오일을 oil bath에서 $100\pm 2^\circ\text{C}$ 로 맞춘 후 산가가 낮은 것부터 높은 순으로 센서를 담가 측정하였다. 센서의 초기 안정화를 위하여 $100\pm 2^\circ\text{C}$ 신유(new oil)에서 300초, 공기 중(상온)에서 300초간 방치하였다. 산패된 오일 측정을 위하여 300초간 측정 후 공기 중에서 120초간 방치하였다. 측정 중 polymer의 영향을 줄이기 위하여 매 측정마다 $100\pm 2^\circ\text{C}$ 신유에서 300초간 세척하였다. 다른 오일 샘플에 담그기 전 공기 중에서 300초 간격을 두어 샘플 간의 구분이 가능하게 하였다. 저항의 변화는 1 V DC bias 전압에서 Keithley 2400 Sourcemeter를 이용하여 1초 단위로 출력하였다. 본 실험방법은 린싱과정을 추가적으로 실시하여 Polymer의 흡착을 최대한으로 막아 안정적인 회복력을 확보하여, 더욱 넓은 범위의 산가에서 측정이 가능하도록 하였다.

화학적 방법(산가, polar-compounds) 측정

산가는 식품공전(21)에 따라 적정법으로 측정하였고, polar-compounds는 AOAC Official Method(22)을 따라 column chromatography로 측정하였다.

결과 및 고찰

화학적 측정 방법에 의한 가열에 따른 대두유 특성 변화(산가, polar-compounds)

유당 시 사용되는 온도($160\text{--}200^\circ\text{C}$)에서 대두유의 가열시간에 따른 화학적 특성변화는 이미 많은 연구 결과로 발표된 바와 같이(23,24) 산가와 polar-compounds 함량 모두 가열시간이 길수록 증가하였으며, 가열온도에 따라 서로 다른 시간 가열 시 높은 온도에서 가열할수록 산가가 높은 것을 확인하였다(Fig. 2A, 2B). 산가는 일정시간 가열 후 급속도로 증가하는 경향을 보이는데(Fig. 2A), polar-compounds 함량은 가열초기에는 온도 간의 뚜렷한 차이를 보이지 않다가 가열 192시간 후 차이를 보였다(Fig. 2B). 가열시간과 온도에서 산가와 polar-compounds 함량간의 관계(Fig. 2C)는 $R^2 > 0.96$ 으로 비교적 높은 연관성을 보였으며, 온도가 높을수록 연관성이 높았다.

Fig. 2C에서 대두유의 산가에 따른 polar-compounds 함량이 높은 연관 관계를 가짐에도 불구하고, 튀김유의 국내 품질 규정인 산가 2.5를 기준으로 polar-compounds를 보면 가열온도에 따라 차이는 있으나 약 70-80%로 스페인 포르투갈, 프랑스, 독일, 벨기에, 스위스, 이탈리아, 네덜란드를 비롯한 유럽국가 등에서 사용하고 있는 규정인 25-27% polar-compounds(5)를 훨씬 상회하는 것을 알 수 있다. 이 실험결과는 유럽국가 등에서 사용하고 있는 튀김유의 품질 규정이 국내 규정에 비하여 훨씬 더 엄격하다는 것을 의미한다. 과산화물과 규정 또한 튀김 시 주로 사용하는 온도인 180°C 로 가열 시 16시간 이내에 감소하는 경향을 나타내므로(25) 50°C 이하로 정해져 있는 국내품질규정이 유당유의 품질을 판단하는 데에 적합하지 않음을 알 수 있다. 따라서 유당유에 대한 국내 규정이 검토 필요성이 있음을 시사한다.

대두유에서의 CNT 특성평가

가열 중인 대두유에 CNT센서를 넣으면 급격히 저항이 떨어지며, 다시 공기 중에서 상승한다. 즉, 산패된 오일에 담갔던 CNT센서를 공기 중에 두면 원래의 값을 회복하므로 반복측정이 가능함을 확인할 수 있다. 각 샘플에서 서로 다른 저항값을 나타냈

Fig. 2. Change of acid value (A), change of polar-compounds (B), and polar-compounds change according to acid value change (C) by heating time and temperature in soybean oil (160°C : The oil samples heated at $160\pm 5^\circ\text{C}$, 180°C : The oil samples heated at $180\pm 5^\circ\text{C}$, 200°C : The oil samples heated at $200\pm 5^\circ\text{C}$).

으므로 산패도에 대한 분별력이 있음을 확인하였으며, 산패도가 커질수록 저항이 상승하였다(Fig. 3A, 3B). 하지만, 하나의 센서로 4개의 샘플에 대하여 3회 반복측정 결과 세 번째 cycle에서는 산패도에 대한 분별력이 상실됨을 확인하였다(Fig. 3C). Fig. 3의 결과에 따라 센서의 측정능력이 약 8개의 샘플(2-cycle)까지 가능한 것으로 판단되어 산가 범위가 넓은 8개의 샘플에 대하여 동일한 실험을 진행하였고, 산패도가 큰 오일일수록 CNT센서 저항은 높았다(Fig. 4A). 세척과정에 사용된 신유에서는 예외의 경향이 나타났는데, 신유에서 산가가 가장 낮음(약 0.15 mg KOH/g) (Fig. 2A)에도 불구하고 저항값이 다른 산패된 오일에서보다 높게 측정된 것을 확인할 수 있었다(Fig. 3, 4A). 이러한 현상은 180°C 에서 대두유를 가열하면 가열과 동시에 과산화물가가 증가하다가 16시간 이내에 감소하는 경향(23)과 가열시간과 온도에 따른 산가의 변화(Fig. 2A)로부터 유추해 볼 때, 실험에 사용된 오일 샘플들은 산가 0.5 이상으로 180°C 에서 최소 144시간 이상 가열된 것이므로, 과산화물의 영향이 거의 없을 것으로 보이는 반면, 신유는 실험 진행과 동시에 가열되면서 과산화물의 생성이 활발할 것으로 예측할 수 있기 때문에 과산화물이 CNT가 감지하는 저항에 영향을 미쳤을 것으로 보인다.

Fig. 4B는 산가와 CNT센서 간의 연관성을 확인하기 위하여 센

Fig. 3. Operation characteristics of CNT sensor in soybean oil (3 times repeated first-cycle (A), second-cycle (B), third-cycle (C)).

서 안정화 및 세척과정과 공기 중에서 측정된 출력 값을 모두 제외한 다음, 센서를 각 오일샘플에 담근 지 180초 후부터 120초 간 출력된 값(1초 간격으로 출력)을 평균 내어 산가에 따라 나타낸 것이다. 실험결과 산가가 증가할수록 저항이 증가하였으며 $R^2=0.962$ 로 높은 연관성을 보였다.

진행된 실험은 Fai 등(10)과 센서의 전극을 금(Au)에서 백금(Pt)로 교체한 것을 제외하고 동일한 방법과 조건으로 제작하였으며, 같은 종류의 유지를 사용하였다. 실험결과, Au전극을 사용했을 때보다 Pt전극을 사용했을 때, 대두유의 산패도 변화를 더 안정적이고 연관성 높게 측정할 수 있었다. 그러나 Au전극을 사용한 Fai 등(10)에서는 산패도가 큰 오일일수록 저항이 낮아지는 것으로 나타나, 본 실험결과와 반대되는 경향성이 보였다. 따라서, 두 전극의 경향성 비교실험이 필요하다고 판단되어 동일한 실험을 Au전극에 대하여 진행하였다.

Fig. 4. Operation characteristics of CNT sensor (A) and, resistance change measured by CNT sensor according to acid value (B) in soybean oil (CNTs: CNT sensor, Temp.: temperature).

Fig. 5. Operation characteristics of Au-CNT sensors (Au-1: The one Au-CNT sensor of a device, Au-2: the other Au-CNT sensor of a service).

실험결과, Au 전극에서도 Pt전극과 동일한 경향을 보였으므로 (Fig. 5) 전극의 차이로 생긴 경향성 차이가 아님을 확인하였다. 따라서 이는 실험설계 및 과정 중의 차이(센서의 길이, 샘플의 상태, 실험 중 온도변화, 린싱과정 실시여부 등)에 의해 발생된 것으로 보인다. 하지만, 나노물질은 연구초기단계로 현 시점에서 그 매커니즘을 밝히는 데에는 어려움이 있으며, 향후 이를 설명하기 위한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

대두유의 산가에 따른 저항의 변화를 보면, 8개의 샘플 중 4개의 샘플 측정 후 저항의 증가폭이 줄어드는 것을 확인할 수 있는데(Fig. 4B), 이러한 현상이 원래 센서에 감지되는 저항값인지

센서의 감지능력이 떨어지는 것인지 알아보기 위하여, CNT센서 두 개가 장착된 장치 두 개를 제작하여, 첫 번째 장치로 4개의 샘플을 측정된 다음 두 번째 장치로 교체하여 진행하였다. 센서마다 측정되는 초기값과 범위가 다르므로 다면평가방법(26)을 응용하여 장치 교체 전, 후의 세척과정과 공기 중에서의 평균출력값을 일치시키는 방법으로 측정값 간의 차이를 보정하였다. 식에서 의미하는 첫 번째, 두 번째 센서는 하나의 장치에 설치된 두 센서가 아닌 교체 전과 후의 센서를 의미한다.

$$Y_1 = \left\{ \frac{X_1 - Ave_1}{St_1} \right\} \times St + Ave \quad (1)$$

$$Y_2 = \left\{ \left\{ \frac{X_2 - Ave_2}{St_2} \right\} \times \frac{(M_1 - M_2)}{(m_1 - m_2)} + \left\{ \frac{(M_1 + m_1)}{2} - \frac{(M_2 + m_2)}{2} \right\} \right\} \times St + Ave \quad (2)$$

- X_1 : 첫 번째 센서로 측정된 값
 X_2 : 두 번째 센서로 측정된 값
 Ave_1 : 첫 번째 센서로 측정된 값의 평균
 Ave_2 : 두 번째 센서로 측정된 값의 평균
 Ave : 첫 번째, 두 번째 센서로 측정된 모든 값들의 평균
 St_1 : 첫 번째 센서로 측정된 값의 표준편차
 St_2 : 두 번째 센서로 측정된 값의 표준편차
 St : 첫 번째, 두 번째 센서로 측정된 모든 값들의 표준편차
 M_1 : 첫 번째 센서의 네 번째 샘플 측정 후, 공기 중에서의 최대값
 M_2 : 두 번째 센서의 첫 번째 샘플 측정 후, 공기 중에서의 최대값
 m_1 : 첫 번째 센서의 네 번째 세척과정에서의 최소값
 m_2 : 두 번째 센서의 첫 번째 세척과정에서의 최소값
 Y_1 : 첫 번째 센서로 측정된 값을 (1)식으로 보정하여 산출한 값
 Y_2 : 두 번째 센서로 측정된 값을 위의 (2)식으로 보정하여 산출한 값

Fig. 6은 두 개의 장치로 출력한 값을 위 식으로 보정한 후, Fig. 4B와 마찬가지로 센서 안정화 및 세척과정과 공기 중에서 측정된 출력값을 모두 제외한 다음, 센서를 각 오일샘플에 담근 지 180초 후부터 120초간 출력된 값(1초 간격으로 출력)을 평균하였다. 실험결과 산가에 따른 CNT센서의 측정값은 하나의 센서로 8개의 샘플을 측정할 것과(Fig. 4B), 4개 오일샘플 측정 후 장치를 교체한 것(총 4개 센서 사용)(Fig. 6)이 서로 같은 경향성을 보임으로, 센서의 감지능력 감소 보다는 원래 CNT센서에 감지되는 저항이 산가와 로그함수적 연관관계를 가짐을 확인할 수 있었다.

CNT 센서는 제작하는 사람과 환경, CNT가 부착되는 정도 등에 따라 측정되는 초기값과 범위가 조금씩 차이가 나게 되는데, 본 실험에서도 한 개의 장치에 장착되어있는 두 개의 CNT센서에서 초기값과 변화폭이 조금씩 차이가 나는 것을 확인할 수 있다(Fig. 6). 따라서 standard oil을 제작하여 센서들의 초기값과 측정폭을 보정할 수 있도록 한다면, 산폐유지 측정기기로서 측정 정확도를 더욱 높일 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 CNT가 전자 수송체로 산을 감지하므로 식용오일에 적용하면, 같은 원리로서 유리지방산을 감지할 것으로 보고 실험을 진행하였고, 매우 높은 연관관계도 확인하였으나 CNT센서가

Fig. 6. Resistance change measured by the devices consisted of two CNT sensors according to acid value in soybean oil (CNT-1: one CNT sensor of a device, CNT-2: the other CNT sensor of a device).

Fig. 7. Comparison of resistance and polar-compounds according to acid value in soybean oil.

직접 유리지방산을 감지한다면 산가와 일차함수적 비례관계가 성립해야 하지만, 로그함수적 연관관계를 보이는 것으로 나타났다(Fig. 4B). 이 현상은 Fig. 2C와 Fig. 4B를 바탕으로 같은 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 조건에서 실험한 polar-compounds 함량과 CNT센서 측정값을 산가를 기준으로 비교했을 때, 거의 일치하는 경향을 확인할 수 있는 것으로 보아(Fig. 7) CNT가 유리지방산보다 polar-compounds와의 co-relationship이 더 클 가능성이 있음을 보여준다.

요 약

CNT 센서는 산가와 연접성이 $R^2 > 0.96$ 으로 산가의 화학적 측정방법을 대체할 수 있는 유지의 산패도 측정기기로서 적합할 것으로 기대된다. 현재 유당유의 품질에 대한 국내 법적 기준은 산가와 과산화물가를 기준으로 하고 있지만 일부 유럽국가의 기준인 polar-compounds 25%내외의 규정에 비하여 유지의 상태를 판별하는 데에 변화요구 가능성이 있어 국내규정에 대한 검토가 필요하다. 실험결과에서 산가와 CNT센서, 산가와 polar-compounds 간의 높은 연관성을 확인하였으므로, CNT센서를 산가 뿐만 아니라, polar-compounds 측정법을 대신할 수 있는 장치로서 개발도 가능할 것이다. 다만, 식용오일마다 구성성분과 함량이 다르므로 보다 정밀한 유지의 산패도 측정이 가능하기 위해서는 식용유지의 종류별로 데이터베이스를 구축하는 것이 필요하다.

감사의 글

이 연구는 서울특별시의 특허기술상품화 기술개발 지원사업 (grant N. PA090685)의 지원을 받아 진행되었으며 식품연구원 윤석후 박사의 기술 조언에 감사드립니다.

문헌

1. Song JC. Food Materials. Kyomunsa Press, Paju, Korea. pp. 351-361 (1992)
2. Korea Rural Economic Institute. Available from: <http://www.krei.re.kr/kor/main.php>. Accessed Mar. 17, 2010.
3. Shin AJ, Kim DH. Studies on thermal oxidation of soybean oil 1.-Changes in some chemical and physical properties of a soybean oil during thermal oxidation. Korean J. Food Sci. Technol. 14: 257-264 (1982)
4. Choe EO, Lee JY. Thermooxidative stability of soybean oil, beef tallow, and palm oil during frying of steamed noodles. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 288-292 (1998)
5. Firestone D. Worldwide regulation of frying fats and oils. Food Technol.-Chicago 4: 1366-1371 (1993)
6. Kim JK, Choi OK, Hwang SI, Jeong J, Kim YS, Park SH, Son MH, Kwon HJ. Quality Evaluation of Vegetable oils by NIRS. J. KIHE 20: 29-39 (2007)
7. Wikipedia. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube. Accessed Dec. 27, 2011.
8. Peng G, Tisch U, Haick H. Detection of nonpolar molecules by means of carrier scattering in random networks of carbon nanotubes: Toward diagnosis of diseases via breath samples. Nano Lett. 9: 1362-1368 (2009)
9. Klinke C, Afzali A, Avouris P. Interaction of solid organic acids with carbon nanotube field effect transistors. Chem. Phys. Lett. 430: 75-79 (2006)
10. Fai VLC, Lee YD, Lee K, Lee KS, Ham DJ, Ju BK. Sensing properties of polyethylenimine coated carbon nanotubes in oxidized oil. Talanta 85: 463-468 (2011)
11. Park JH, Lee EB, Lau V, Ju BK. Quality and yield improvement analysis of CNT oil sensor. J. KIEEME 24: 682-685 (2011)
12. Henk W, Postma CH, Teepen T, Yao Z, Grifoni M, Dekker C. Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. Science 293: 76-79 (2001)
13. The Agriculture, Fisheries, Livestock News. 2009-2010 Food Yearly Statics. HNCOM Press, Seoul, Korea. pp. 247-276 (2009)
14. Shvedova AA, Kisin ER, Mercer R, Murray AR, Johnson VJ, Potapovich AI, Tyurina YY, Gorelik O, Arepalli S, Schwegler-Berry D, Hubbs AF, Antonini J, Evans DE, Ku BK, Ramsey D, Maynard A, Kagan VE, Castranova V, Baron P. Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-walled carbon nanotubes in mice. Am. J. Physiol.-Lung Cell Mol. Physiol. 289: L698-L708 (2005)
15. Lam CW, James JT, Cluskey RM, Hunter RL. Pulmonary toxicity of carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. Toxicol. Sci. 77: 126-134 (2004)
16. Warheit DB, Laurence BR, Reed KL, Roach DH, Reynolds GAM, Webb TR. Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats. Toxicol. Sci. 77: 117-125 (2004)
17. Lam CW, James JT, Cluskey RM, Arepalli S, Hunter RL. A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks. Crit. Rev. Toxicol. 36: 189-217 (2006)
18. Oberdrster G, Maynard A, Donaldson K, Castranova V, Fitzpatrick J, Ausman K, Carter J, Karn B, Kreyling W, Lai D, Olin S, Monteiro-Riviere N, Warheit D, Yang H. Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: Elements of a screening strategy. Part Fibre Toxicol. 2: 8 (2005)
19. Federal Institute for Risk Assessment. Assessment of potential cancer risk of nanomaterials and nanoparticles re-leased from products, Joint BfR and UBA Opinion Nr. 005/2011, 2010. Available from: http://www.bfr.bund.de/en/health_assessment_of_nano-technology_de. Accessed Jul. 15, 2011.
20. KFSA. Study for risk assessment strategy and technical development for the future preparation according to new risk such as exposure of nanomaterials. Research Report, Korea Food and Drug Administration, Cheongwon, Korea (2011)
21. MHW. Food Code (Separate), Article 7, General test. Ministry of Health and Welfare, Seoul, Korea (2009)
22. AOAC. Official methods of analysis of the AOAC, 15th ed. Method 982.27. Association of Official Analytical Communities, Arlington, VA, USA (1990)
23. White PJ. Methods for measuring changes in deep-fat frying oils. Food Technol.-Chicago 45: 75-80 (1991)
24. Lim YH, Lee HY, Jang MS. Quality properties of *Yu-kwa* by the frying time of soybean oil. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 22: 186-189 (1993)
25. Chang YK, Lee JW, Kim TJ. A study on quality changes of domestic frying oils by thermal oxidation. Korean J. Food Sci. Technol. 10: 112-118 (1978)
26. CSC. Official guidance of direction of 360 degree appraisal. The Civil Service Commission, Seoul, Korea. pp. 9-11 (2008)