

얇은 필름형태의 고체상 미량추출법(TF-SPME)과 열탈착 GC/MS를 이용한 음료 분석



알코올과 비알코올 음료는 전 세계적으로 수 많은 사람들이 즐기는 기호 식품이다. 각 제품은 고유한 아로마와 향미를 가지고 있는데, 이것은 알데하이드류, 케톤류, 알코올류, 테르펜류, 에스테르를 포함하여 다양한 휘발성과 중간휘발성의 미량 성분으로부터 만들어진다. 이들의 일관된 품질을 확실히 유지하기 위해 음료 제조업체에서의 모니터링 작업은 필수적이다. 또한 간혹 발생하는 이취 또는 악취에 대한 불만 때문에 분석은 반드시 수행되어야 할 작업이기도 하다. 향미/향 프로파일의 구성에 사용되는 다양한 농도, 극성도 및 기능성 그룹은 시료 분석을 더욱 어렵게 만들 수 있다. 따라서 용매 사용을 최소화하거나 사용하지 않고 다양한 분석 물질을 간단하게 분석하는 기술은 매우 매력적인 방법이다.

얇은 필름형태의 고체상 미량추출법(TF-SPME)은 일반적으로 널리 쓰이는 전처리법인 SPME의 확장형이다. TF-SPME의 증가된 표면적과 체적 부피(phase volume)는 분석 물질 회수율을 향상시키기 때문에 일반 SPME보다 더욱 감도가 높다. TF-SPME는 흡착제가 스며들어 있는 20 mm x 4.8 mm 카본 그물망 시트 형태이다. TF-SPME는 헤드스페이스법 또는 직접주입법으로 사용 가능하다. 헤드스페이스법

의 TF-SPME는 밀봉된 바이알 내 고상 또는 액상 시료 위에 TF-SPME를 위치시킨다. 직접주입법에서는 액상시료에 직접적으로 담근다. 두 경우 모두 시료는 교반시킨다. 추출 후 묻은 시료를 닦아주고, 빈 열탈착 튜브에 넣는다. 그 후 열탈착 GC/MS에 의해 분석되는데 이 기술은 사용하기 단순하고, 용매가 필요없다.

이 응용자료는 알코올과 비알코올 음료 내 아로마와 향미 성분들의 분석을 위해 TF-SPME를 사용했다.

본 연구에서 DVB/PDMS로 코팅된 TF-SPME가 다양한 음료 시료로부터 향미 성분들을 추출하기 위해서 사용되었다. 주요 향미 성분들의 모니터링은 품질 검사를 위해 중요하며 이취미 확인은 불량 제품을 정확히 모니터링하기 위해 필수적이다.



실험조건

■ 분석기기

GERSTEL사 MPS Robotic SPME + TDU2/CIS4

Agilent사 7890GC/5977B MS

■ 분석조건

SPME	PDMS/DVB; 65 μ m, 23 gauge, 1 cm
TF-SPME	PDMS/DVB
TDU	Splitless
PTV	Solvent vent (60 mL/min) Split 30 mL/min SPME : 250 isothermal TF-SPME : -120 (0.2 min); 12 /sec; 275 (3 min)
Pneumatics	He, constant flow, 1 mL/min
Column	30 m DB-5MS UI Di= 0.25 mm df= 0.25 μ m
Oven	40 (1 min); 10 or 15 /min; 280 (3 min)
MSD	Full scan, 40-350 amu

시료 전처리

모든 시료는 일반 상점에서 구입하였다.

■ 헤드스페이스법 TF-SPME

희석하지 않은 시료 5 mL를 20 mL vial에 피펫팅하고 교반막대를 넣었다. TF-SPME는 vial의 헤드스페이스 부분에 위치시킨 후 캡핑하고 Twister 20 stir plate*에 놓는다. 시료를 1,000 rpm에 1시간동안 추출시킨다. 20개 시료까지 동시에 추출시킬 수 있다. 추출 후, TF-SPME를 빼서 glass wool이 채워진 빈 TDU 튜브에 넣는다. MPS Robotic의 40개용 Twister 트레이에 위치시키면 자동화 분석이 진행된다.

■ 직접주입법 TF-SPME

희석하지 않은 시료 10 mL를 10 mL vial에 피펫팅한다. GERSTEL Twister 교반막대 (10 mm x 0.50 mm)를 넣는다. TF-SPME는 시료 내에 주입시키고 Twister 20 stir plate에 위치시킨다. 20개의 시료를 동시에 추출시킬 수 있다. 시료는 1,000 rpm에 1시간동안 추출시킨다. 추출 후, TF-SPME를 빼서 건조시키고 glass wool로 채워진

빈 TDU 튜브에 넣는다. TDU tube는 transport adaptor로 밀봉되고 40개용 Twister 트레이에 놓는다.

결과 및 토의

분석에 사용된 기기는 GERSTEL MPS Robotic과 TDU2를 포함한다. 이는 TF-SPME와 결합하여 GC/MS 시료 전처리에 적합하다.

<그림 1>은 10 mL vial 내 TF-SPME가 조립된 형태이다. 교반막대는 시료를 교반시켜 주기 위해 추가되었다. 시료 추출 이후에, 건조시켜 열탈착 튜브 내에 위치시킨다.

<그림 2>는 TDU 튜브 내 위치된 TF-SPME를 보여준다.



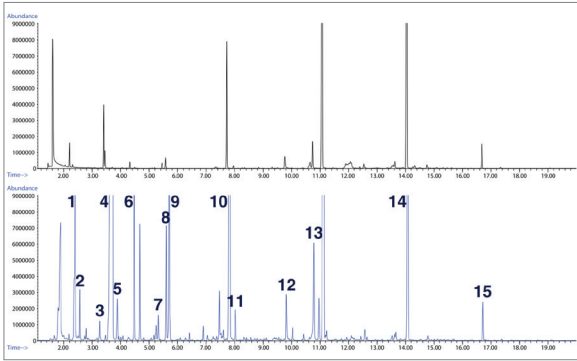
<그림 1> 10 mL vial 내 TF-SPME <그림 2> TDU tube 내 TF-SPME

음료 시료의 몇몇 분석 예시는 다음에서 보여준다.

<그림 3>은 일반적인 SPME fiber(위)와 TF-SPME(아래)를 사용하여 추출한 화이트 와인의 TIC를 보여준다. TF-SPME는 같은 성상에서 일반 fiber보다 고감도의 결과를 보여준다. 크로마토그램 내에서 일찍이 검출된 성분들에 대해서 몇몇 종류는 <표 1>에 명명되어 있다. 이들은 alcohols와 ethyl esters를 포함한다. 이 화이트 와인(Sauvignon Blanc)은 시트러스, 풀, 허브와 미네랄 향미를 준다. Gewurztraminer 향미와 아로마는 꽃, 과일과 스파이시향을 포함한다. 확인된 alcohols와 ethyl esters는 이런 유형의 와인에서 발견되는 꽃향 그리

* Twister 20 stir plate : Twister와 교반기(최대 20개까지 동시 교반가능함)

고 과일 향미를 낸다.



<그림 3> SPME(위)와 TF-SPME(아래)를 사용하여 분석한 Sauvignon Blanc와 Gewurztraminer blend wine의 TIC 데이터

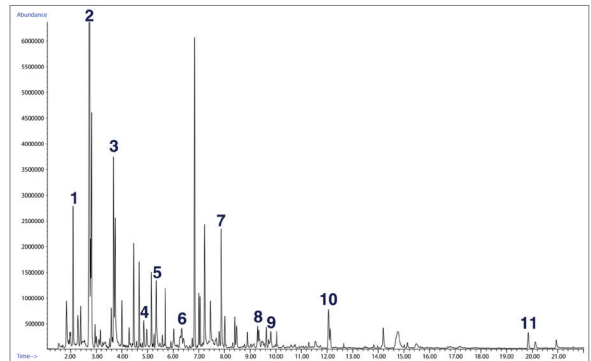
<표 1> <그림 3>의 성분 리스트

Peak #	Compound	Log K _{ow}	Peak #	Compound	Log K _{ow}
1	Ethyl acetate	0.86	9	Isoamyl acetate	2.26
2	2-Methyl-1-propanol	0.77	10	Ethyl hexanoate	2.83
3	Ethyl propanoate	1.36	11	Hexyl acetate	2.83
4	3-Methyl-1-butanol	1.26	12	Phenylethyl alcohol	1.57
5	Ethyl isobutyrate	1.77	13	Diethyl succinate	1.39
6	Ethyl butyrate	1.85	14	Ethyl decanoate	4.79
7	Ethyl isovalerate	2.26	15	Ethyl dodecanoate	5.78
8	1-Hexanol	1.82			

<그림 4>는 헤드스페이스법으로 TF-SPME를 노출시켜 코코아 향을 가진 커피 시료의 TIC를 보여준다. <그림 4> 내 숫자는 <표 2>의 성분들과 일치한다. 10개의 성분들은 0.16~2.13의 Log K_{ow} 범위를 가진다. 몇몇의 성분들은 pyridine과 pyrazines를 포함한다. 이는 커피 내에 특징적인 아로마와 향미를 주는 성분들이다. Methyl pyrazine은 고소한 냄새와 볶은 견과류 향미를 주는 반면 2,6-dimethyl pyrazine은 초콜릿과 견과류 향미를 준다. Trimethyl pyrazine은 견과류 향과 귀귀한 향미를 준다. 2보다 낮은 Log K_{ow}를 가진 성

분들은 일반적으로 100% PDMS로는 추출이 어렵다.

PDMS/DVB TF-SPME를 사용하면 이러한 성분들도 쉽게 검출할 수 있다.

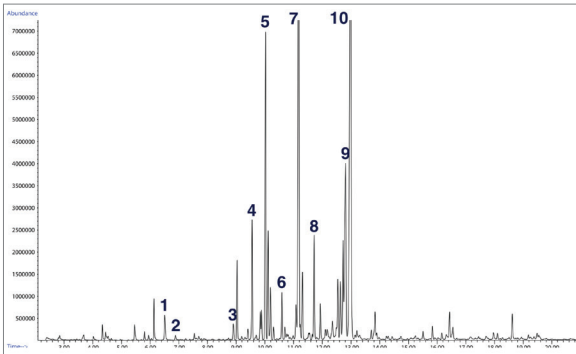


<그림 4> 코코아 향미를 가진 커피의 헤드스페이스 TF-SPME 추출로부터 야기된 TIC 데이터

<표 2> <그림 4>의 성분 리스트

Peak #	Compound	Log K _{ow}	Peak #	Compound	Log K _{ow}
1	2-Methyl propanal	0.74	7	Trimethyl pyrazine	1.58
2	3-Methyl butanal	1.23	8	Tetramethyl pyrazines	2.13
3	Pyridine	0.8	9	Phenylethyl alcohol	1.57
4	Methyl pyrazine	0.49	10	γ-Octalactone	1.59
5	2-Furanmethanol	0.45	11	Caffeine	0.16
6	2,6-Dimethyl pyrazine	1.03			

<그림 5>는 교반을 위해 GERSTEL Twister를 이용하여 직접주입법 TF-SPME에 의해 추출된 레몬라임 소다 시료의 TIC를 보여준다. Log K_{ow} < 1.0을 가진 두 가지 성분(furfural과 2-furanmethanol)이 검출되었다. 이러한 성분들은 갈색, 탄, 그리고 카라멜화로서 기인된 향미를 준다. 시료에 아로마와 향미에 기여하는 다른 성분들은 <표 3>에 라벨링되어 있다.



<그림 5> 직접주입법 TF-SPME와 SBSE를 함께 사용하여 분석한 레몬라임 소다의 TIC 데이터

<표 3> <그림 5>의 성분 리스트

Peak #	Compound	Log K _{OW}	Peak #	Compound	Log K _{OW}
1	Furfural	0.83	6	γ-Terpinene	4.75
2	2-Furanmethanol	0.45	7	p-Cymenene	3.99
3	Benzaldehyde	1.71	8	Fenchol	2.85
4	Octanal	2.78	9	p-Cymene-1-ol	2.49
5	p-Cymene	4	10	α-Terpineol	3.33

결론

TF-SPME는 알코올 음료, 커피, 소다와 스포츠 음료 내 존재하는 극성 성분들, 향미 성분들 그리고 다른 성분들의 넓은 범위를 추출하기 위한 좋은 분석 기술임을 보여준다. 전반적인 분석 결과에서 좋은 감도면을 나타냈다. TF-SPME는 추출 효율을 높이고, 교반을 위해 GERSTEL Twister 교반막대와 함께 결합할 수도 있다. 이 기술은 이러한 이취미가 시료 종류에서 발견될 때 troubleshooting으로 또는 품질 검사에 쉽게 사용될 수 있다. 