J. Fd Hyg. Safety 21(4), 204–212 (2006)

근적외선분광광도법을 이용한 참기름의 산가, 요오드가, 지방산정량법에 관한 연구

김재관† · 이명진 · 김명길 · 김경아 · 박은미 · 김영숙 · 고환욱 · 손진석
경기도 보건환경연구원

Quantitative Analysis of Acid Value, Iodine Value and Fatty Acids Content in Sesame Oils by NIRS

Jae-Kwan Kim†, Myung-Jin Lee, Myung-Gill Kim, Kyung-A Kim, Eun-Mi Park, Young-sug Kim, Hoan-Uck Ko, and Jin-Seok Son
Gyeonggi-do Institute of Health and Environment
(Received September 25, 2006/Accepted December 18, 2006)

ABSTRACT – This study was conducted to investigate the possibility of rapid and non-des tructive evalution of AV (Acid Value), IV (Iodine Value) and fatty acids in sesame oils. The samples were scanned over the range 400~2500 nm using transmittance spectrum of NIRS(Near-infrared spectroscopy). A calibration equation calculated by MPLS regression technique was developed and correlation coefficient of determination for AV, IV, palmitic acid, stearic acid, linoleic acid and linolenic acid content were 0.9907, 0.9677, 0.9527, 0.9210, 0.9829, 0.9736 and 0.9709 respectively. The validation model for measuring the AV content had R of 0.989, SEP of 0.058 and IV content had R of 0.944, SEP of 0.562 and palmitic acid content had R of 0.924, SEP of 0.194 and stearic acid content had R of 0.717, SEP of 0.168 and oleic acid content had R of 0.989, SEP of 0.221 and linoleic acid content had R of 0.967, SEP of 0.297 and linolenic acid content had R of 0.853, SEP of 0.480 by MPLS. The obtained results indicate that the NIRS procedure can potentially be used as a non-destructive analysis method for the purpose of rapid and simple measurement of AV, IV and fatty acids in sesame oils.

Key words: NIRS, MPLS(Modified Partial Least Squares), AV, IV, fatty acids

참깨는 호마과에 속하는 초본식물의 종자로 색깔에 따라 일반적으로 흑임자라 불리는 검은참깨, 황색참깨, 갈색참깨, 백색참깨로 대별되는데 백색 및 갈색의 것은 유지함유량이 높아서 착유하여 참기름으로 이용하고 검은 참깨는 유분함량이 적고 맛이 좋아 그대로 식용하거나 약용으로 이용된다. 참기름은 고소한 맛과 향이 뛰어날 뿐만 아니라 sesamin, sesamol, sesamolin, tocopherol 등 천연 항산화 물질을 풍부하게 함유하고 있어 산화안정성이 높고 oleic acid, linoleic acid와 같은 불포화지방산을 다량 함유하고 있는 우수한 유지로서 예로부터 우리나라 사람들이 가장 선호해온 식품중 하나이다. 그러나 참기름은 다른 식용유지에 비해 가격이 비싸기 때문에 값이 싼 다른 식용유를 혼입하거나, 수입산을 국산으로 둔갑시키는 등 여러 가지 방법으로 시중에 불량품이 유통되어 사회적으로 물의를 일으키는 대표적인 불신식품이기도 하다. 따라서 참기름의 품질을 쉽게 판별할 수 있는 분석법을 확립하여 참기름의 효율적인 품질관리가 이루어져야 할 것이다. 그러나 현행 식품공전[1]에 수록된 산가, 요오드가 등의 시험방법은 식용유간 규격범위가 중첩되어있고 차이가 뚜렷하지 않아 이종식용유를 혼합할 경우 참기름의 진위여부를 판단하기가 매우 어려운 상태이다.

현재까지 소개된 참기름의 시험방법으로는 각종 sterol을 측정하는 방법[2], sesamin함량을 측정하는 방법[3], 자외선흡수특성을 조사하는 방법[4], 전자코를 이용한 방법[5], 탄소동위원소를 분석하는 방법[6], 지방산 조성을 분석하는 방법[7-12], 근적외선분광광도계[13-15]를 이용한 방법 등 여러 가지 방법이 연구되고 있으나 참기름의 진위여부 및 품질관리는 쉽지 않은 실정이다.

참기름의 유효성분 함량을 쉽고 빠르게 분석할 수 있는 기술 개발은 매우 절실한 실정이나 측정해야 하는 항목이 다양하여 이들의 함량을 순간적으로 측정하는 것은 일반 분석

†Author to whom correspondence should be addressed.

법으로 매우 어려운 실정이다. 특히 실험중 다량의 폐액이 발생하여 그에 따른 폐액처리와 시약구입비 등 경제적으로도 많은 부담이 따를 뿐만아니라 정확한 분석을 위해서 전문 분석기술을 습득해야 하는 등의 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 근적외분광법(NIRS)을 이용, 현재까지 발표된 근적외 분광분석법[13-24]의 장단점을 파악하여 참기름의 품질에 영향을 미치는 산가, 요오드가, 지방산 등을 비파괴적인 방법으로 누구나 쉽게 측정할 수 있는 기술을 개발하고자 하였다.

재료 및 방법

재 료

본 실험에 사용된 참기름은 2005년 1월부터 12월까지 경기지역의 대형매장과 소형매장에서 유통되고 있는 참깨 및 참기름 등 총 260점을 수집하여 240점은 검량식 작성용 시료로 사용하고 20점은 검증용 시료로 사용하였다. 이중 수입산은 189점 국내산은 71점이었으며 국내산중 45점은 국산 참깨를 구입하여 실험실에서 채유하여 사용하였다. 착유방법은 참깨를 깨끗이 수세하고 탈수한 후 190°C 내외로 온도를 유지하면서 볶은 후 가정용 채유기를 사용하였으며 각 시료에서 추출된 참기름은 유리병에 담아 차광보존하면서 7일동안 방치하여 부유물을 침전시킨 후 실험하였다.

GC로 참기름의 지방산 분석을 위하여 사용한 glyceryl triundecanoate는 순도 98% 제품을 사용하였고, 지방산 methyl ester(palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid)표준품은 순도 99%제품(Sigma Co., U.S.A.)을 사용하였다. 그 외의 이화학적 성분분석에 사용한 시약은 HPLC용 및 특급시약(DaeJung, Korea, J.T. Baker. U.S.A., Merck. U.S.A., Wako, Japan)을 사용하였다.

분석기기

근적외선분광광도계는 liquid analyzer가 장착된 NIRS 6500 Spectrophotometer(FOSS NIR System Inc, U.S.A.)를 사용하였으며 가동 및 통계프로그램은 ISI SCAN(Verson 2.71)과 WINISI IIITM(Ve rson 1.50E, InfraSoft International U.S.A)를 사용하였다. 이화학적인 방법에 의한 산가(AV) 및 요오드가(IV)의 적정은 manual titrator(Schott, Ger many)를 사용하였으며 지방산은 dry thermo bat h(MG-2100, EYELA, JAPAN)와 HP-7683 injector가 장착된 GC HP-6890(Hew lett Pack ard, U.S.A) system을 사용하였다.

NIR 스펙트럼의 측정

스펙트럼측정은 시료를 직경 8mm의 일회용 바이알에 취하여 60°C로 가온한 후 400~2500 nm의 범위에서 2 nm의 간격으로 투과도(Transmittance)를 측정하였다. 각 시료마다 32회 반복측정한 후 평균치로서 스펙트럼을 얻었으며 시료 1점당 2회 반복 측정하였다. 실험에 사용된 참기름은 부유물 또는 침전물을 일일이 제거하여 오차를 감소시키기 보다는 실험의 편리성을 우선으로 하였는데 육안으로 식별하여 부유물이 없을 경우는 그대로, 심한 부유물이 있을 경우는 filter(Whatman, 1.0 μm)로 여과한 후 사용하였다.

이화학적 방법에 의한 성분 분석

스펙트럼을 측정한 시료를 대상으로 식품공전의 시험방법에 따라 산가, 요오드가, 지방산을 각각 3회 분석하여 그 평균치를 이화학적 분석치로 하였으며 지방산 분석조건은 Table 1과 같다.

결과 및 고찰

참기름의 근적외 스펙트럼

근적외선 분광분석기를 사용하여 얻은 참기름시료의 근적외 스펙트라는 Fig. 1에 나타내었다. 참기름의 근적외 스펙트럼은 시료의 온도, 색깔, 부유물의 존재 및 빛의 산란효과

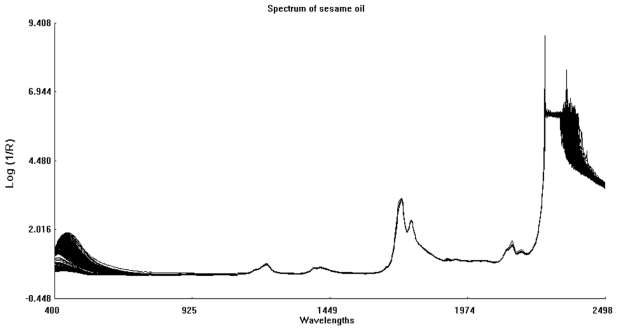


Fig. 1. Near infrared transmittance spectra of sesame oil samples.

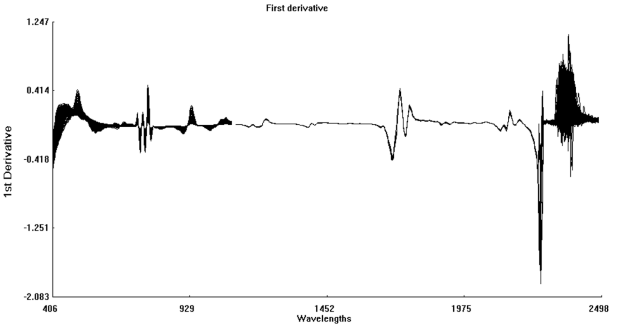


Fig. 2. First derivative spectra of sesame oil samples.

등으로 인해 바탕선에 변화가 발생하기 때문에 항상 같은 스펙트럼을 얻기가 매우 어렵다. 따라서 분석오차를 줄이기 위해 미분법을 사용하였다. Fig. 2는 참기름의 근적외 스펙트라를 1, 4, 4, 1(1st derivative, 4 nm gap, 4 point smooth, 1 point second smooth)의 조건을 사용하여 미분한 것으로 AV, IV, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid등의 검량식 작성에 이용하였다. 참기름의 스펙트라를 살펴보면 400~700 nm, 1140~1250 nm, 1350~1450 nm, 1630~1860 nm, 2100~2200 nm에서 흡수대를 관찰할 수 있는데 이중 가시광선 영역의 흡수대는 참기름 특유의 색깔에 의한 것이다. 한편 1600~1800nm와 2100~2200 nm에서의 근적외선 흡수대는 지방산 조성에 관한 정보와 유지종류 구별에 활용 가능한 것으로 보고되고 있는데 이는 참기름의 원산지 판별 및 참기름에 혼입된 이종유의 식별에 활용이 가능한 것으로 사료된다.

Table 1. Analysis condition of GC

Detector	FID(Hewlett Packard, U.S.A)
Column	SP™-2560 capillary column (100m×0.25 mm, id, 0.20 μm film)
Gas Flow Rate	Split ratio : 1/50 Carrier gas(N_2) : 1 ml/min Air : 450 ml/min H2 : 40 ml/min
Temperature	Injector : 230°C Detector : 230°C Oven : 200°C for 7 min⇒increasing by 5°C/min ⇒230°C for 15 min

검량식작성

Table 2는 참기름의 AV, IV, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid 및 linolenic acid의 실험결과를 통

.Table 2. Characteristics of reference data obtained by chemical analysis for the calibration group and validation group.

Item	Calibration Group				Validation Group			
	Min.	Max.	Mean	SD	Min.	Max.	Mean	SD
Acid value	0.52	4.68	1.69	0.75	0.76	3.04	1.61	0.55
Iodine value	104.6	142.7	113.1	3.95	105.2	119.9	114.4	2.29
Palmitic acid	6.79	11.35	9.11	0.73	7.58	10.61	9.36	0.69
Stearic acid	4.07	6.52	5.12	0.53	4.76	5.90	5.28	0.31
Oleic acid	29.52	43.45	38.61	2.46	32.79	40.17	38.07	1.96
Linoleic acid	33.98	50.26	45.39	2.72	43.76	49.23	46.66	1.63
Linolenic acid	0.31	24.41	0.73	1.63	0.32	2.67	0.63	0.69

SD : Standard Deviation
Min. : minimum
Max. : maximum

Table 3. Results of MPLS analysis for determining the acid value, iodine value and fatty acids.

Item	Calibration			Validation			
	R	SEC	SECV	R	SEP	SEPC	Bias
Acid value	0.9907	0.0638	0.0718	0.989	0.058	0.060	0.002
Iodine value	0.9677	0.5940	0.6858	0.944	0.562	0.570	-0.085
Palmitic acid	0.9527	0.1553	0.1731	0.924	0.194	0.191	-0.053
Stearic acid	0.9210	0.1444	0.1584	0.717	0.168	0.180	0.027
Oleic acid	0.9829	0.3015	0.3548	0.989	0.221	0.212	-0.078
Linoleic acid	0.9736	0.4177	0.4960	0.967	0.297	0.298	0.063
Linolenic acid	0.9709	0.0660	0.0823	0.990	0.072	0.073	0.004

R : Coefficient of determination
MPLS : Modified Partial Least Squares
SEC : Standard Error of Calibration
SEP : Standard Error of Prediction
SECV : Standard Error of Prediction Corrected for bias
SEPC : Standard Error of Cross Validation

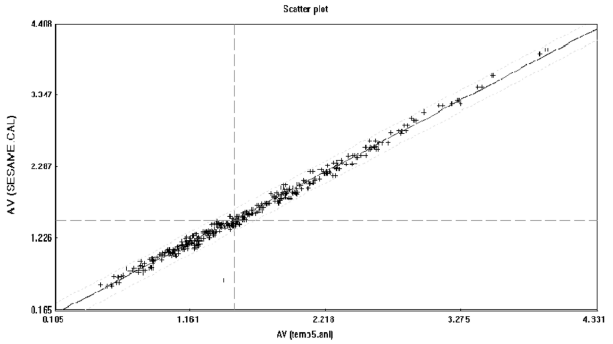
계 처리한 값을 나타낸 것으로 검량선 개발용 시료의 경우 AV는 0.52~4.68, 평균 1.69이었다. IV는 104.6~142.7이었고 평균치는 113.1이었으며, palmitic acid는 6.79~11.35%, 평균 9.11%, stearic acid는 4.07~6.52%, 평균 5.12 %, oleic acid는 29.52~43.45% 평균 38.61%, linoleic acid는 33.98~50.26%, 평균 45.39%, linole nic acid는 0.31~24.41%, 평균 0.73%로 검량선을 작성하기에 적당한 분포를 보였다.

검증용 시료의 경우 AV는 0.76~3.04, 평균 1.61이었으며 IV는 105.2~119.9, 평균치는 114.4이었다. Palmitic acid는 7.58~10.61% 평균 9.36%, Stearic acid는 4.76~5.90% 평균 5.28%, Oleic acid는 32.79~40.17% 평균 38.07%, Linoleic acid는 43.76~49.23% 평균 46.66%, Linolenic는 0.32~2.67% 평균 0.63%의 분포를 보였다.

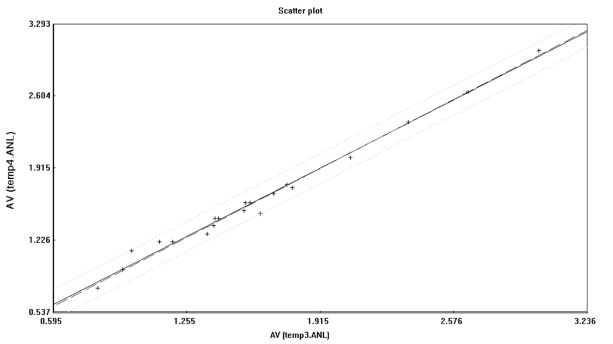
이화학적인 분석을 통하여 얻은 실험결과를 파장 400~2500 nm에서 부분최소제곱법(MPLS regr ession)을 실행한 결과 작성된 검량식은 Table 3에서와 같이 AV는 R 0.9907, SEC(Standard Error of Calibration) 0.0638, SECV(Standard Err or of Prediction Corrected for bias) 0.0718로 나타났으며 이 검량선을 이용하여 검량식 작성때 포함되지 않은 미지시료의 AV를 예측하였을 때 R 0.989, SEP(Standard Error of Prediction) 0.058, SEPC(Standard Error of Cross Validation) 0.060, bias 0.002로 낮은 오차를 얻을 수 있었다.

IV는 R 0.9677, SEC 0.5940, SECV 0.6858로 나타났으며 미지시료의 IV를 예측하였을 때 R 0.944, SEP 0.562, SEPC 0.570, bias -0.085로 나타났다.

GC를 이용하여 측정한 지방산의 경우 palmitic acid는 R 0.9527, SEC 0.1553, SECV 0.1731로 나타났으며 미지시료의 palmitic acid를 예측하였을 때 R 0.924, SEP 0.194, SEPC 0.191, bias -0.053으로 나타났다. Stearic acid는 R 0.9210, SEC 0.1444, SECV 0.1584로 나타났으며 미지시료의 stearic acid를 예측하였을 때 R 0.717, SEP 0.168, SEPC 0.180, bias 0.027이었다. Oleic acid는 R 0.9829, SEC 0.3015, SECV 0.3548로 나타났으며 미지시료의 oleic acid를 예측하였을 때 R 0.989, SEP 0.221, SEPC 0.212, bias -0.078로 나타났다. Linoleic acid는 R 0.9736, SEC 0.4177, SECV 0.4960으로 나타났으며, 미지시료의 linoleic acid를 예측하였을 때 R 0.967, SEP 0.297, SEPC 0.298,

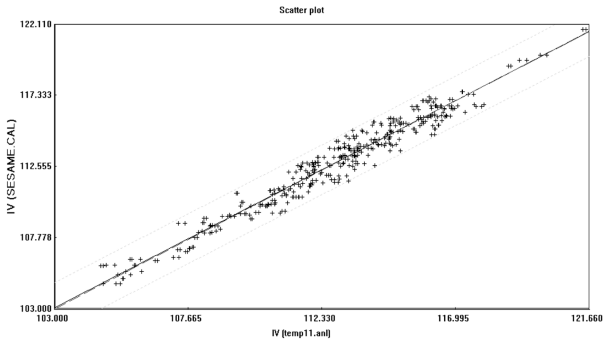


(a) Calibration

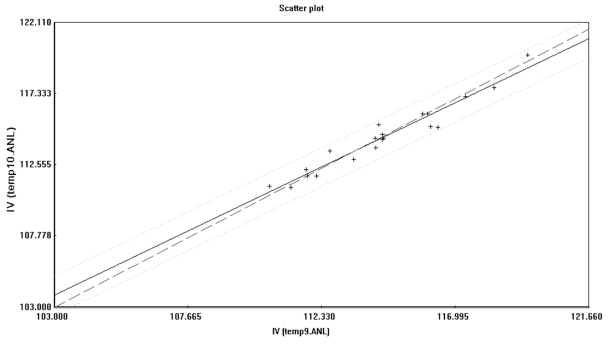


(b) Validation

Fig. 3. Relationship between calibration curve from NIR and validation curve from chemical analysis for acid value using MPLS.



(a) Calibration



(b) Validation

Fig. 4. Relationship between calibration curve from NIR and validation curve from chemical analysis for iodidevalue using MPLS.

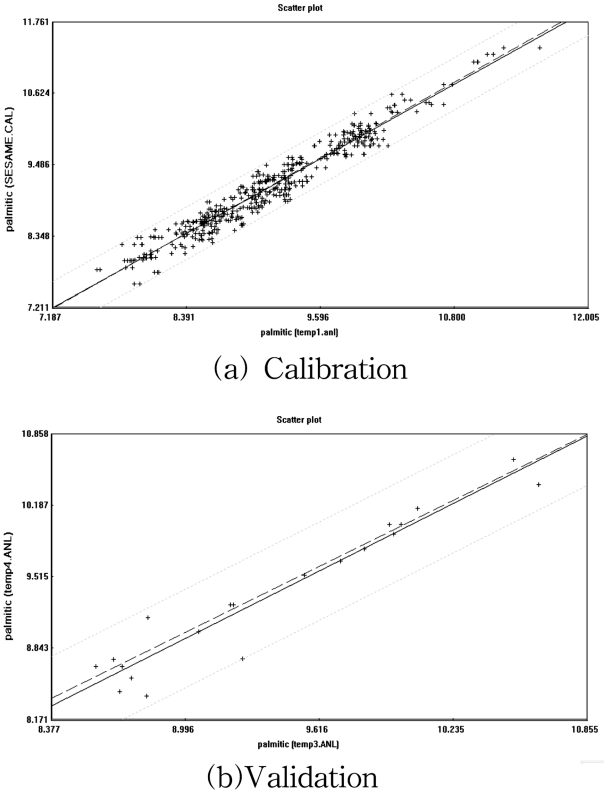


Fig. 5. Relationship between calibration curve from NIR and validation curve from chemical analysis for palmitic acid using MPLS.

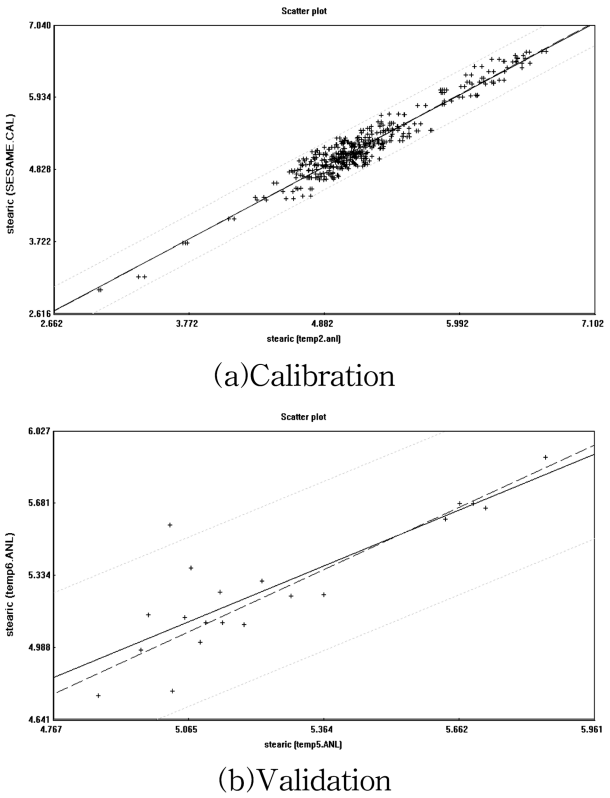


Fig. 6. Relationship between calibration curve from NIR and validation curve from chemical analysis for stearic acid using MPLS.

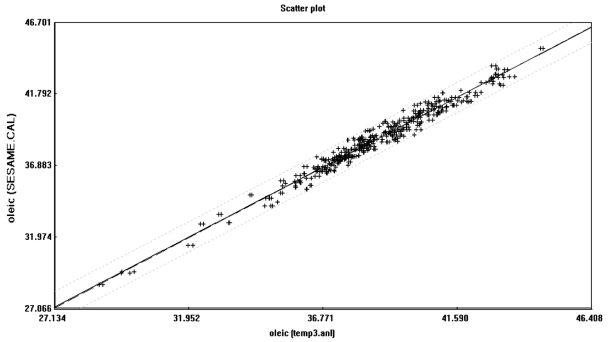
bias 0.063이었다. Linolenic acid는 R 0.9709, SEC 0.0660, SECV 0.0823으로 나타났으며 미지시료의 linolenic acid를 예측하였을 때 R 0.990, SEP 0.072, SEPC 0.073, bias 0.004로 나타나 참기름의 AV, IV, 지방산정량에 직접 적용할 수 있는 적합한 검량선으로 평가되었다. Fig. 3~Fig. 10은 이화학적 분석결과를 바탕으로 MPLS를 이용하여 작성한 검량선과 이 검량선을 이용하여 예측된 AV, IV palmitic acid, stearic acid, linoleic acid and linolenic acid의 검증선이다.

이화학적인 분석법과 근적외분석법의 오차 비교

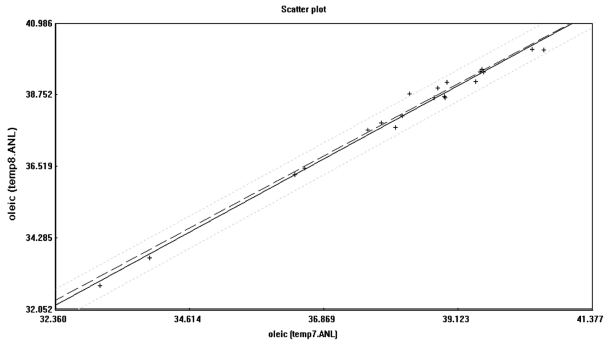
Table 4는 검증용 시료군에서 근적외분광분석법에 의한 결과와 식품공전법으로 수행하여 얻은 결과를 바탕으로 최소오차 및 최대오차를 단순 비교한 것으로 AV의 경우 시험법간의 차이는 최소 0.004, 최대 0.139이었으며, IV는 최소 0.02, 최대 1.53, Palmitic acid는 최소 0.019%, 최대 0.514%, Stearic acid는 최소 0.004%, 최대 0.552%, oleic acid는 최소 0.04%, 최대 0.482%, linoleic acid 는 최소 0.017%, 최대 0.717%, linolenic acid는 최소 0.004%, 최대 0.178%로 나타났다. 한편 두 시험법의 평균값의 차이를 비교한 결과 시험법간의차이는 AV의 경우는 0.001이었으며, 요오드가는 0.11, Palmitic acid는 0.053%, Stearic acid는 0.027%, Oleic acid는 0.078%, Linoleic acid는 0.063%, Linolenic acid는 0.004%로 나타나 각각의 시료에서는 약간의 차이가 있어도 전체 평균값의 차이는 매우 적은 것으로 나타났다.

식품공전의 AV시험법은 비교적 간단한 시험이나 공시험의 여부, 적정시 선택하는 지시약의 차이, 종말점에서 시험자간의 판단 차이 등으로 시험오차가 있을 수 있고 IV시험법 역시 재현성 등에 많은 문제점을 노출하고 있다. 또한 GC를 사용하는 지방산 시험법도 분석시간이 길고, 다수의 시료를 실시간으로 처리할 수 없는 문제가 있다. 이에 비해 본 연구에서 개발한 방법은 스크리닝분석법으로써 단시간내에 AV, IV, fatty acids의 함량을 측정하여 이종식용유의 혼입여부 파악 등 참기름의 품질을 평가할 수 있기 때문에 본 시험을 하기 전 예비시험법으로써 충분한 활용가치가 있는 것으로 사료된다.

Table 5는 시료수집장소에 따른 참기름의 이화학적 분석

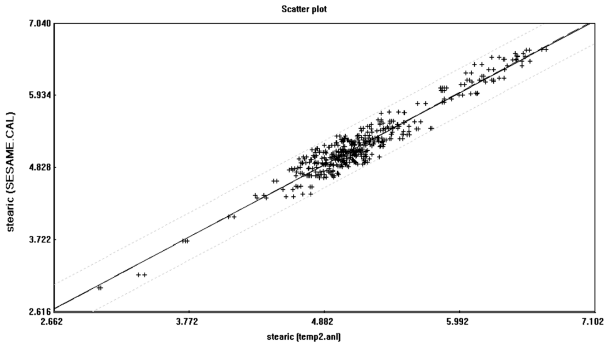


(a) Calibration

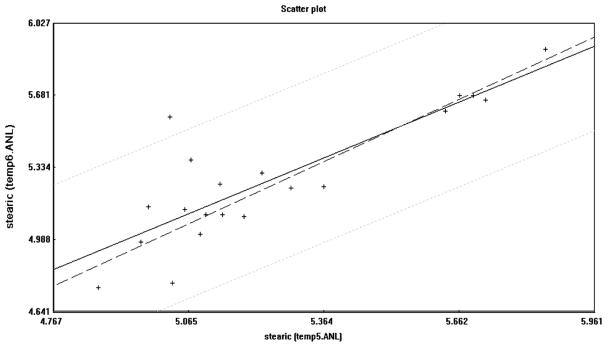


(b) Validation

Fig. 7. Relationship between calibration curve from NIR and validation curve from chemical analysis for linoleic acid using MPLS.



(a)Calibration



(b)Validation

Fig. 8. Relationship between calibration curve from NIR and validation curve from chemical analysis for linolenic acid using MPLS.

Table 4. Minimum and maximum errors with the NIR spectrum data and chemical assay data.

Item	Min	Max
Acid value	0.004	0.139
Iodine value	0.02	1.53
Palmitic acid(%)	0.019	0.514
Stearic acid(%)	0.004	0.552
Oleic acid(%)	0.04	0.482
Linoleic acid(%)	0.017	0.717
Linolenic acid(%)	0.004	0.178

결과를 정리한 것으로 참기름의 산가는 대형매장에서 구입한 제품이 0.52~3.97의 범위로 나타났다. 이중 국산제품은 1.12~3.97로 평균 2.40, 수입산은 0.52~3.58로 평균 1.67로 국산품의 산가가 더 높게 나타났다. 소형매장의 제품은 0.73~4.68로 평균 1.41로 나타났는데 49점중 1점에서 식품공전의 규격기준(4.0)을 초과하여 나타나 시중 유통중인 제품의 산가 부적합율 약 0.46%로 나타났다. 한편 자체 제조한 참기름은 0.51~3.15로 평균 1.51로 나타났다.

요오드가는 식용유지간 차이가 뚜렷하지 않아 이종식용유가 소량으로 혼입되었을 경우 확인이 어려운 점이 있으나 참기름의 진위 판별에 있어 이종 식용유의 함유여부를 판단하는 필수적인 분석항목이다. 대형매장에서 구입한 제품의 요오드가는 104.6~142.7의 범위로 평균 113.2로 나타났는데, 국산제품은 109.2~116.6으로 평균 113.8, 수입산은 104.6~142.7로 평균 113.1로 나타났다. 소형매장의 제품은 109.9~119.3으로 평균 115.7로 나타났으며 자체 제조한 참기름은 108.4~115.2로 평균 111.8로 나타났다. 시중유통중인 제품중 대형매장에서 구입한 수입산 140점 중 9점(약 6.4%)이, 소형매장의 제품은 49점중 7점(약 14.3%)이 기준치를 초과하여 유통중인 참기름의 약 7.4%가 요오드가 부적합제품으로 판정되었다. 부적합으로 판정된 제품중 요오드가가 비정상적으로 높게 나오는 경우 고의적으로 가짜참기름을 제조하여 유통시킨 것으로 사료되며 그 외는 제조공정중 타 식용유지를 착유할 때 제조라인의 변경이나 청소불량 등 생산과정에 문제가 있는 것으로 사료된다. Palmitic acid는 대형매장에서 구입한 제품은 7.58~11.35%의 범위로 나타났다. 이중 국산제품은 7.85~8.96 %로 평균 8.37%, 수입산은

Table 5. The Comparison of AV, IV and fatty acids by purchasing place

Item		The Large Market		The Small Market (imported)	Self-manufacturing
		Domestic	Imported		
Acid value	Min.	1.12	0.52	0.73	0.51
	Max.	3.97	3.58	4.68	3.15
	Mean	2.40	1.67	1.41	1.51
Iodine value	Min.	109.2	104.6	109.9	108.4
	Max.	116.6	142.7	119.3	115.2
	Mean	113.8	113.1	115.7	111.8
palmitic acid (%)	Min.	7.85	7.58	8.45	8.22
	Max.	8.96	11.35	10.52	9.05
	Mean	8.37	9.37	9.29	8.60
stearic acid(%)	Min.	4.67	4.07	4.49	4.71
	Max.	5.42	6.49	6.52	5.40
	Mean	4.96	5.33	5.07	5.11
oleic acid(%)	Min.	36.56	29.52	35.39	39.12
	Max.	41.15	43.45	43.15	40.83
	Mean	38.33	38.35	38.27	40.01
linoleic acid(%)	Min.	43.11	33.98	37.90	42.33
	Max.	47.58	50.26	48.92	49.05
	Mean	45.59	45.11	46.40	45.93
linolenic acid(%)	Min.	0.35	0.31	0.31	0.31
	Max.	0.96	24.41	2.37	0.42
	Mean	0.48	0.76	0.98	0.35

7.58~11.35%로 평균 9.37%로 나타났다. 소형매장의 제품은 8.45~10.52 %로 평균 9.29%로 나타났으며 자체 제조한 참기름은 8.22~9.05%, 평균 8.60%로 국산 제품이 수입산이 비해서 Palmitic acid의 함량이 낮게 나타나 현재까지 보고된 것과 비슷한 결과를 얻었다. Stearic acid는 대형매장에서 구입한 제품은 4.07 ~6.49%의 범위로 나타났는데 이중 국산제품은 4.67~5.42%로 평균 4.96%, 수입산은 4.07~6.49%로 평균 5.33%로 평균은 국산제품이 낮게 나타났으며 검출범위는 수입산이 넓게 나타났다. 소형매장의 제품은 4.49~6.52%, 평균 5.07 %로 나타났으며 자체제조한 참기름은 4.71~5.40 % 평균 5.11%로 나타났다. Oleic acid는 대형매장에서 구입한 제품은 29.52~43.45%의 범위로 나타났으며 국산제품은 36.56~41.15%로 평균 38.33%, 수입산은 29.52~43.45%로 평균 38.35%로 나타났다. 소형매장의 제품은 35.39~43.15%, 평균 38.27%이었으며 자체 제조한 참기름은 39.12~40.83%, 평균 40.01%로 나타났다. 유통중인 제품에서 oleic acid의 평균 함량은 큰 차이가 없었으며 자체 제조한 참기름의 평균값이 다소 높게 나타났다. 할인점에서 구입한 일부 제품에서 Oleic acid가 낮게 나타났는데 이 경우 요오드가가 높은 수치로 나타나 들기름 등 다른 식용유가 혼합된 것으로 추정된다.

Linoleic acid는 대형매장에서 구입한 제품은 33.98~50.26%의 범위로 나타났는데 국산제품은 43.11~47.58%로, 평균 45.59%, 수입산은 33.98~50.26%로 평균 45.11%로 나타났다. 대형매장에서 구입한 수입산제품에서 linoleic acid가 현재까지보고된 것보다 낮게 나타난 것은 요오드가에서도 부적합 판명된 것으로 종류를 알 수는 없으나 이종유가 혼합되어 있는 것을 추정할 수 있었다. 소형매장의 제품은 37.90~48.92%, 평균 46.40%로 나타났으며 자체 제조한 기름은 42.33~49.05%, 평균 45.93%로 나타나 이종유의 혼입여부가 의심되는 일부 시료를 제외하고 기 보고된 연구논문들과 유사한 결과를 얻었다. Linolenic acid는 대형매장에서 구입한 제품은 0.31~24.41%의 범위로 평균 0.74%로 나타났는데 국산제품은 0.35~0.96%로 평균 0.48%, 수입산은 0.31~24.41%로 평균 0.76%로 나타났다. 소형매장의 제품은 0.31~2.37%, 평균 0.98%로 나타났으며, 자체 제조한 참기름은 0.31~0.42%, 평균 0.35%로 나타났다. 참기름에서의 linolenic acid가 0.5%이상 함유되었을 경우 들기름, 옥배유, 대두유, 채종유등의 혼입을 추정할 수 있는데 들기름, 옥배유, 대두유, 채종유를 일정 비율로 혼합하여 실험한 결과 들기름은 1~2%, 대두유, 채종유는 약 10%내외의 수준에서 Linolenic acid의 함량이 0.5~1%를 초과하는 수준으로 나타나 혼입여부를 쉽게 판단할 수 있었다. 그러나 옥배유의 경우는 Linolenic acid의 함량이 낮아 소량이 혼입되었을 경우 진위여부를 판단하기 곤란한 것으로 나타났다. 본 연구 결과 상당수에서 타 식용유의 혼입을 추정할수 있었는데 대형매장에서 구입한 국산품은 26점 중 3점이 0.5~1%사이로 나타나 약 11.5%의 제품에 타 식용유가 혼입된 것으로 추정되었다. 수입산은 총 140점중 12점에서 1%이상 함유된 것으로 나타났으며 0.5~1%사이가 5점으로 나타나 약 12.1%의 제품에 타 식용유가 혼입된 것으로 추정되었다. 소형매장의 제품은 49점중 11점에서 1%이상 함유된 것으로 나타났으며 4점이 0.5~1%사이로 나타나 약 30.6%에 타 식용유가 혼입된 것으로 추정되었다. 따라서 유통중인 제품 중 약 16.3%가 부적합제품으로 나타났다. 본 실험결과 Linolenic acid의 함량이 높게 나타난 경우 요오드가 역시 높게 나타나는 경향을 보여 들기름의 혼입여부를 추정할 수 있었다. 한편 소형매장에서 판매되는 제품군에서 Linolenic acid가 높게 검출된 것은 대부분의 업소에서 1대의 착유기를 이용하여 참기름과 들기름등을 교대로 착유하기 때문인 것으로 추정되는데 이는 제조업자에 대한 적절한 교육으로 품질관리에 대한 의식향상 등을 유도함으로서 해결할 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구에서 개발한 방법은 시료의 무게측정이나 적정 및

GC를 이용한 기기분석등의 과정이 없는 비파괴 분석법으로서 실험 후 폐액의 처리 및 초자세척등이 필요없을 뿐만 아니라 전문 분석기술이 없더라도 누구나 약 2분 이내에 분석결과를 도출할 수 있기 때문에 스크리닝 시험법으로서 활용한다면 가짜참기름 근절에 많은 기여를 할 수 있을 것으로 사료된다.

국문요약

근적외선 분광광도기을 이용하여 참기름의 Acid value, Iodine value, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid 및 linolenic acid를 비파괴적으로 신속하게 정량할 수 있는 가능성을 조사하였다. 시료의 스펙트럼측정은 투과방식을 이용하여 400~2500nm 범위에서 측정하였다. MPLS를 이용하여 도출된 Acid value, Iodine value, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid 및 linolenic acid의 검량선 상관도는 각각 0.9907, 0.9677, 0.9527, 0.9210, 0.9829, 0.9736, 0.9709이었고 검증했을때의 상관도는 각각 0.989, 0.944, 0.924, 0.717, 0.989, 0.967, 0.990이었으며 SEP는 0.058, 0.562, 0.194, 0.168, 0.221, 0.297, 0.072로 나타나 기존의 분석법을 대신하거나 예비시험법으로 활용할 수 있는 유용한 방법임이 입증되었다. 본 연구에서 개발한 방법은 매우 간단하게 참기름의 품질평가 및 진위여부를 판단할 수 있어 다수의 시료를 검사해야 하는 기관과 실시간으로 품질관리를 필요로 하는 생산현장에서 예비시험법으로 활용함으로써 인력절감 및 실험환경 개선등의 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. 식품의약품안정청 : 식품공전, 2004.
2. 노일협, 정희선 : 시중 참기름의 Sterol에 관한 연구, 한국영양학회지, **13**(4), 159~166 (1980).
3. 노일협, 이문선 : 참기름의 특이성분함량과 순도 결정에 관한 연구(제1보) - Sesamin 및 관련 Sterol를 중심으로 - 한국영양학회지, **16**(2), 107~114 (1983).
4. 이영근 : 자외선 흡수특성을 이용한 참기름의 이종기름 혼입판별에 관하여, 한국식품위생안전성학회지, **8**(3), 151~155 (1993).
5. 신정아, 이기택 : 전자코를 이용한 혼합 참기름의 판별 연구, 한국식품과학회지, **35**(4), 64 8~652 (2003).
6. 하재호, 허우덕, 황진봉 : 지방산조성과 탄소 동위원소 분석에 의한 참기름에 혼입된 타식 용유의 검출방법, 한국식품과학회지, **25**(4), 345~350 (1993).
7. 강치희, 박재갑, 박정웅, 전상수, 이승철, 하정욱, 황용일 : 국내산 및 중국산 참기름과 변조 참기름의 지방산 조성에 관한 연구, 한국식품영양과학회지, **31**(1), 17~20 (2002).
8. 황경철, 허우덕, 남영중, 민병용 : 참기름의 진위판별에 있어서 지방산조성의 이용, 한국응용생명화학회지(한국농화학회지), **26**(3), 157~162 (1983).
9. 강치희, 박재갑, 박정웅, 전상수, 이승철, 하정욱, 황용일 : 국내산 및 중국산 참기름과 변조 참기름의 지방산 조성에 관한연구, 한국식품영양과학회지, **31**(1), 17~20 (2002).
10. 서정희, 정윤희 이기동, 권중호 : 참기름의 옥배유 혼합에 따른 이화학적 특성 및 산화안정성 비교, 한국식품위생안전성학회지, **13**(1), 2 4~28 (1998).
11. 유영찬, 박유신, 정희선 정진일 : 시중참기름 에 혼입된 이종기름에 관하여, 한국식품위생 안전성학회지, **7**(1), 29~36 (1992).
12. 서정희, 김제란, 이기동, 권중호 : 한국산 및 중국산 참깨로부터 착유한 참기름의 주요성 분비교, 한국식품위생안전성학회지, **11**(3), 215~220 (1996).
13. 홍진환, 최재천, 최현철, 강명희, 최장덕, 양창숙, 김광수, 백성열, 김보경, 오해성, 이희식, 조래광 : 근적외분광분석법에 의한 옥배유, 팜유, 돈 지의 산가, 요오드가, 비누화가 측정, 식품의 약품안전청연보, **1**, 123~129 (1997).
14. 노미정, 정진일, 민승식, 박유신, 김수정 : 근적외선(NIR) 분광광도계에 의한 참기름의 진위판별에 관한연구, 한국식품과학회지, **36**(4), 527~530 (2004).
15. Jaeho Ha, Minseon Koo and Hyunee Ok : Determination of the constituents of sesame oil by near infrared spectroscopy, *J. Near Infrared Spectrosc.* **6**, 371?373 (1998).
16. Sato T, Kawano S, Iwamoto M : Near infr ared spectral pattrens of fatty acid analysis from fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **68**, 827~833 (1994).
17. Sato T : Application of principal-component analysis on near-infrared spectroscopic data of vegetable oils for there classification. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **71**, 293~298 (1994).
18. Hitoshi Takamura, Noriko Hyakumoto, Naoko Endo and Teruyoshi Matoba : Determi nation of lipid oxidation in edible oils by nearinfrared spectroscopy, *J. Near Infrared Spectrosc.* **3**, 219~225 (1995).
19. Seung-Yong Cho, Jee-Young Kim and Chul Rhee : Determination of rancidity of soybean oil by near infrared

spectroscopy, *J. Near Infrared Spectrosc.* **6**, 349~354 (1998).
20. T. Golebiowski : Near infrared reflectance spectroscopy of oil in intact canola seed (Brassica napus, L.). I. Attributes of the intact seed spectrum, *J. Near Infrared Spectrosc.* **12**, 325~330 (2004).
24. E. Bertran, M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. Maspoch and I. Montoliu : Near infrared spectrometry and pattern recognition as screening methods for the authentication of virgin olive oils of very close geographical origins, *J. Near Infrared Spectrosc.* **8**, 45~52 (2000).