핵자기공명분광법을 이용한 식용유지의 진위판별법

Determination of Authenticity of Edible Oils by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

진경수[1], 이윤희[1], 김주현[1], 이현정[1], 강승현[1], 김병희[2], 안상두[1*]

Gyungsu Jin[1], Yunhee Lee[1], Ju Hyun Kim[1], Hyeon Jeong Lee[1], Seung Hyun Kang[1], Byung Hee Kim[2], Sangdoo Ahn[1*]

[1]중앙대학교 화학과, [2]숙명여자대학교 식품영양학과

[1]Department of Chemistry, Chung-Ang University

[2]Department of Food and Nutrition, Sookmyung Women's University

I. 서론

식품에 대한 위변조는 오랜 시간 사회적인 이슈가 되어 왔다. 최근, 경제적 이윤 추구를 목적으로 품질과 가격이 낮은 원료를 사용하거나 원산지 등을 허위로 표시한 불량 식품의 제조와 유통이 지속적으로 증가하고 있어서 식품에 대한 사회적 불신을 조장하고 소비자의 건강을 위협하는 등 사회적 문제가 되고 있다. 이러한 위변조 식품은 주로 가격이 비싸거나 국내산에 대한 선호도가 높은 제품에 주로 발생하고 있는데, 식용유지 중에서는 상대적으로 가격이 비싼 참기름과 들기름에 대한 변조와 원산지 위조가 빈빈하게 일어나고 있다. 이러한 위변조 식용유지의 경우에 색이나 냄새 등의 가시적 특성으로 구분하는 것이 매우 어렵기 때문에 진위를 정확히 판별할 수 있는 편리하면서도 효과적인 과학적 기법의 개발이 요구되고 있다.

핵자기공명(NMR, nuclear magnetic resonance) 분광법은 화합물을 확인하고 그 구조를 밝히는데 있어서 가장 유용하고 강력한 분석 방법 중 하나이다. 이러한 핵자기공명분광법은 이론적으로 잘 정립되어 있어서(1), 필요에 따라 다양한 목적의 실험을 개발하고 적용하는 것이 가능하기 때문에 그 활용도와 적용 범위가 확대되고 있다. 이러한 핵자기공명분광법은 식품분석에도 매우 폭넓게 활용되고 있다(2). 와인이나 올리브유와 같이 유럽에서 관심이 높은 식품의 경우에는 원산지에 대한 연구와 함께(3-4) 진위판별에도 핵자기공명분광법이 적용되고 있다(5-7). 또한 다양한 종류의 과일 및 과일 음료, 유제품, 채소, 육류, 생선 등의 연구에도 폭넓게 활용되고 있다(8-9).

본고에서는 식품 분석에 활용도가 높아지고 있는 핵자기공명분광법을 간단히 소개하고 이를 이용한 식용유지의 진위판별 기법에 대하여 소개하고자 한다. 특히, 국내에서 위변조 사례가 많이 발생하는 참기름과 들기름을 중심으로 기존 연구결과들을 통하여 진위판별에 필요한 적절한 판별 지표의 선정에서부터 결과 분석 과정을 검토해보고자 한다.

* Correspondence to: Sangdoo Ahn
Chung-Ang University, 84, Heukseok Ro, Dongjak-Gu, Seoul 06974, Korea
Tel: 82-2-2610-5190 E-mail: sangdoo@cau.ac.kr

II. 본론

1. 핵자기공명분광법 원리 및 특성

핵자기공명(nuclear magnetic resonance)란 그 이름에서 확인할 수 있듯이 자기장 안에 놓인 원자핵의 에너지 준위가 전자기파와 공명이 일어나 전이되는 현상을 말한다(1). 핵자기공명분광법에서는 이러한 공명현상에 수반되는 전자기파의 흡수를 통하여 들뜬(excited)상태로 전이된 핵스핀의 에너지가 완화(relaxation)과정을 통하여 다시 평형(equilibrium)상태로 돌아가는 과정에서 방출되는 에너지를 스펙트럼 형태로 관측한다.

원자핵의 종류에 따라 같은 자기장 속에서도 상호작용하는 주파수가 달라진다. 자기장 속에서 원자핵은 핵스핀의 특성에 따라 2개 혹은 그 이상의 에너지 준위를 갖게 되는데, 각 핵종에 따라 갈라지는 에너지 준위의 개수와 준위 사이의 에너지 간격이 달라진다. 핵자기공명분광학에서 가장 많이 측정하는 수소(^{1}H) 원자와 탄소-13(^{13}C) 원자의 경우에는 자기장 속에서 각각 2개의 에너지 준위(α와 β)를 가지게 되는데, 같은 자기장에서 준위 사이의 간격은 수소가 탄소-13 보다 4배 정도 커서 흡수하는 라디오 주파수도 4배 차이가 된다. 이 때 에너지 준위의 간격은 외부에서 걸어주는 자기장의 세기에 비례한다. 우리가 일반적으로 600 MHz NMR이라 부르는 핵자기공명분광기는 장비를 구성하는 자기장의 세기가 약 14 테슬라(T)이고, 이때 ^{1}H 핵의 전이주파수가 600 MHz가 되는 것을 말한다. 따라서 동일한 자기장의 장비에서 ^{13}C 핵의 전이주파수는 150 MHz가 된다.

또한 같은 원자핵 간에도 분자구조의 특성에 따라 핵 주위의 전자밀도 분포의 차이 등으로 외부자기장을 차폐(shielding)하는 정도에 차이가 생기고 흡수하는 주파수에 차이가 생기는데 이를 화학적 이동(chemical shift)이라 한다. 즉, 같은 수소 원자핵이라 하여도 원자들이 모여 분자를 만들면서 인접한 다른 원자(탄소, 산소 등)의 상대적 위치와 분자의 구조적 특성에 따라 전자분포에 차이가 생기고 자기장과의 상호작용 정도가 달라진다. 따라서 분자에 따라 고유한 스펙트럼이 나타나고, 이러한 스펙트럼의 해석을 통하여 분자 구조와 성분에 대한 정보를 얻을 수 있게 된다.

이러한 핵자기공명분광법은 GC-MS 등 다른 분석법과 비교하여 상대적 민감도는 높지 않지만, 분해능(resolution)과 재현성(reproducibility)이 매우 뛰어나서 다양한 시료에 적용이 가능하다는 큰 장점이 있다. 무엇보다 중요한 특성은 바로 정량성이다. 핵자기공명분광법으로 측정한 NMR 스펙트럼에는 하나의 분자 내에서 동일한 환경에 있는 원자핵의 수에 직접 비례하는 신호가 검출되고, 혼합물에서는 각 분자 성분의 함량에 비례하는 크기의 신호가 나타난다. 이러한 핵자기공명분광법의 특성으로 인해 분자구조의 분석과 함께 혼합물 구성성분의 상대적 함량을 손쉽게 분석하는 것이 가능하다.

핵자기공명분광법에서 가장 기본이 되고 많이 사용하는 1D-NMR은 분자를 구성하는 ^{1}H 혹은 ^{13}C 원자핵 신호들의 화학적 이동(chemical shift)를 관측하여 분자의 특성과 상대적 함량을 결정하는데 활용하고 있다. 분자량이 커지고 분자의 구조가 복잡해지면 1D-NMR 스펙트럼만으로는 각 신호에 대한 분석이 어려워진다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 화학결합(chemical bond)으로 연결되어 있거나 공간적으로 가까이 존재하는 핵들 간의 상호작용(coupling)을 이용한 2D-NMR 기법들이 개발되었다. 이 분석법에는 ^{1}H 핵 사이의 화학결합 정보를 제공하는 COSY, ^{1}H와 결합한 ^{13}C 사이의 정보를 확인할 수 있는 HMQC와 HMBC, 공간적으로 가까이 존재하는 ^{1}H 사이의 정보를 제공하는 2D-NOESY 등이 있다.

화학적 이동의 차이와 상관관계를 이용하는 것과는 달리 핵자기공명신호의 완화과정(relaxation)의 물리적 특성을 이용하는 방법으로 TD(time domain)-NMR이 있다. 이는 들뜬 상태의 핵스핀이 평형상태로 돌아가는 완화과정의 신호인 FID(free induction decay)의 시간적 변화 특성이 분자의 구조와 상태 등에 따라 달라진다는 것을 이용한다. 이러한 TD-NMR은 고체 상태의 시료에도 적용이 가능하고 저자장 NMR을 중심으로 많이 활용되고 있

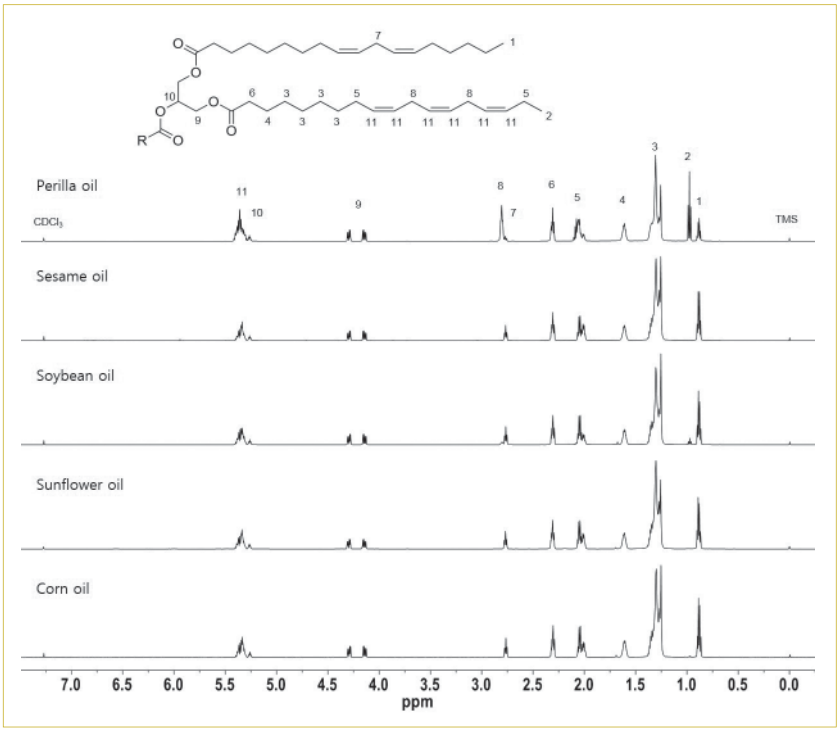

그림 1. 식용유지의 트리글리세리드(triglyceride)의 구조와 ^{1}H NMR 스펙트럼

표 1. 식용유지 ^{1}H NMR 스펙트럼의 신호별 지방산 작용기 구분

신호	범위(ppm)	지방산 작용기
1	0.840 – 0.920	$-CH_3$ (all fatty acids except linolenic acid)
2	0.945 – 1.005	$-CH_3$ (linolenic acid)
3	1.180 – 1.440	$-(CH_2)_n-$ (all fatty acids)
4	1.550 – 1.670	$-OCO-CH_2-CH_2-$ (all fatty acids)
5	1.960 – 2.140	$-CH_2-CH=CH-$ (all unsaturated fatty acids)
6	2.270 – 2.370	$-OCO-CH_2-$ (all fatty acids)
7	2.730 – 2.785	$=CH-CH_2-CH=$ (linoleic acid)
8	2.785 – 2.845	$=CH-CH_2-CH=$ (linolenic acid)
9	4.110 – 4.330	$-CH_2-OCO-$ (glycerol (α-position))
10	5.230 – 5.285	$=CH-OCO-$ (glycerol (β-position))
11	5.285 – 5.430	$-CH=CH-$ (all unsaturated fatty acids)

으며, 시료의 물리 화학적 특성을 연구하는데 적합하다.

최근에는 NMR 신호에 대한 통계적 처리를 통하여 복잡한 혼합물에서 필요한 정보를 얻는 NMR chemometrics 기법이 관심을 끌고 있다. 주로 생체 추출물과 같이 매우 다양한 물질들의 혼합체이며 미량 성분이 중요한 시료에서 구성 성분들에 대한 신호 크기들을 통계적으로 분석하여 유용한 정보들을 추출하는 방법이다. 이러한 기법은 식품 분석에도 많이 활용되고 있다(10).

2. 식용유지의 NMR 스펙트럼 비교와 지방산 함량 분석

그림 1은 식용유지를 구성하는 트리글리세리드(triglyceride)의 전형적 구조와 국내에서 주로 사용되는 참기름과 들기름을 비롯한 식용유지의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 보여준다(11–13). 식용유지를 구성하는 지방산(fatty acid)은 글리세롤 하나에 세 개의 지방산이 에스터 결합을 한 트리글리세리드 형태로 존재한다. 식물성 식용유지는 올레산(oleic acid), 리놀레산(linoleic acid), 리놀렌산(linolenic acid)으로 대표되는 불포화 지방산(unsaturated fatty acid)과 함께 팔미트산(palmitic acid)과 스테아르산(stearic acid)과 같은 포화 지방산(saturated fatty acid)으로 구성되어 있다. 표 1에는 식용유지 ^{1}H NMR 스펙트럼의 각 신호에 해당하는 지방산 작용기를 나타내었다(14–16).

이러한 ^{1}H NMR 스펙트럼의 각 신호들과 그 세기를 분석하면 유지를 구성하는 지방산 성분과 함량을 구할 수 있다. 일반적으로 지방산 분석은 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC)를 활용하고 있으나, 핵자기공명분광법을 통하여 간단하게 세 가지 불포화 지방산과 전체 포화 지방산의 상대적 함량을 산출할 수 있다(11,13,16,17).

그림 1과 표 1의 지방산 작용기에 해당하는 신호의 적

분값을 활용하여 각각의 불포화 지방산 조성을 산출할 수 있는데, 먼저 리놀렌산의 함량(Ln)은 특징적인 2번 신호를 이용하여 쉽게 계산된다.

$$Ln = (신호\ 2)/(신호\ 1 + 신호\ 2) \quad (1)$$

리놀레산의 함량(L)은 이중결합 사이의 수소 신호인 7번과 8번의 적분값을 활용하면 다음과 같이 구할 수 있다.

$$L = (신호\ 7 + 신호\ 8)/(신호\ 6) - 2Ln \quad (2)$$

올레산의 함량(O)는 전체 불포화 지방산에 해당하는 신호인 5번의 적분값을 통하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$O = (신호\ 5)/2(신호\ 6) - L - Ln \quad (3)$$

포화 지방산의 함량(S)은 전체 불포화 지방산의 함량을 제외하는 방법으로 간단히 계산할 수 있다.

$$S = 1 - (신호\ 5)/2(신호\ 6) \quad (4)$$

핵자기공명분광법을 이용한 지방산 함량분석은 크로마토그래피 기법과 비교하여 시료의 전처리 과정이 필요하지 않고 정량 분석을 위한 추가적인 준비과정 없이 ^{1}H NMR 스펙트럼의 측정할 수 있어서 상대적으로 간편하며 정확성도 매우 높은 유용한 방법이다. 또한 유지 종류에 따른 기준시료에서 주요 성분에 해당하는 특징적 지표 신호를 선택하고 이들 사이의 상관관계를 분석하면, 임의의 유지 시료의 종류와 함께 다른 유지 성분의 혼입 여부 및 그 비율을 정량적으로 분석할 수 있는 방법으로 활용할 수 있다.

3. 핵자기공명기법을 활용한 들기름의 진위 판별

들기름은 핵자기공명기법을 활용하여 진위를 판별하기에 가장 적합한 식용유지라 할 수 있다. 신호의 분리가 수월한 불포화 지방산이 대부분을 차지하고 있으며, 특히 그 중에서 리놀렌산이 59.8 – 62.4%로 식용유지 중에는 가장 많고 리놀레산이 11.6 – 12.1%, 올레산이 16.4 – 17.3% 정도를 차지한다(18). 들기름의 구성 지방산 성분 중 가장 많은 양을 차지하는 오메가 3-리놀렌산(ω-3 지방산의 일종)은 고도불포화지방산으로 들기름이 쉽게 산패되는 주요 원인으로 작용하지만, 최근 리놀렌산의 혈압 저하, 혈전증 개선, 암세포의 증식억제 등의 효과가 발표됨에 따라 들기름의 영양학적 가치에 대한 평가가 새로워지고 있다(19,20).

이와 같이 들기름에는 다른 식용유지에서와 달리 리놀렌산의 함량이 많아서 진위판별 지표로 사용이 가능하다. 그림 2에는 리놀렌산에서 유래한 ^{1}H NMR 신호 2 위치에 대한 각 유지별 신호의 비교와 함께 각 유지별로 여러 시료의 측정을 통하여 얻은 해당 신호의 box-plot 결과를 보여주고 있다.

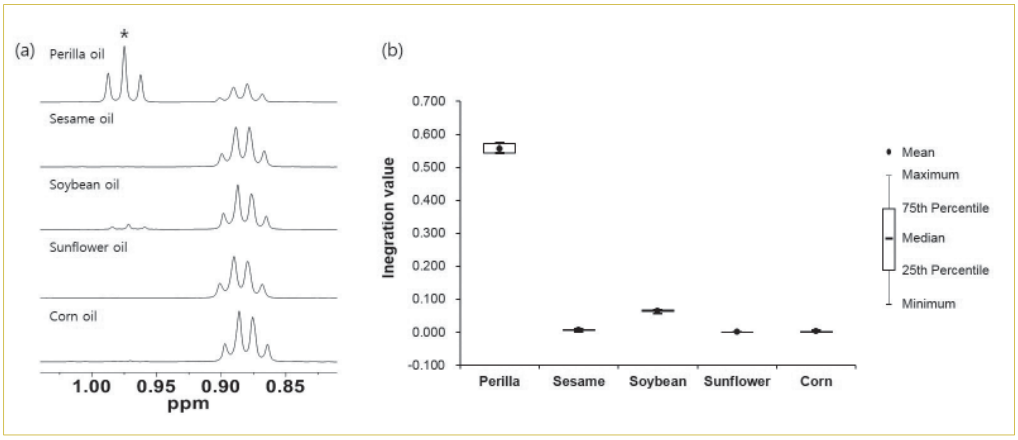

그림 2. 들기름 진위판별을 위한 지표 비교 및 신호 크기에 대한 box-plot

리놀렌산의 메칠기(−CH_3)에 의한 신호 2와 함께 이중결합 중간에 위치한 CH_2에 의한 신호 8도 동일한 특성을 지니고 있어서 진짜 들기름을 판별하는 지표로 활용할 수 있다. 따라서 리놀렌산 신호를 판별지표로 선정하고 지역별 그리고 다양한 품종별로 해당 지표의 범위를 제시함으로써 진짜 참기름의 판별기법을 만들 수 있다. 즉, 진위판별 지표들의 범위를 기준으로 상대적으로 가격이 저렴한 콩기름이나 옥수수유 등의 식용유지를 혼합하여 만든 위변조 들기름에서 혼합한 유지의 종류와 함량을 산출할 수 있게 된다. 최근 연구에서는 들기름 ^{1}H NMR 스펙트럼의 각 신호들에 대한 통계적 분석을 통하여 가능한 여러 판별지표를 선별하여 활용한다면, 43 MHz 저자장 NMR에서도 약 6% 이상의 콩기름이 함유된 위변조 들기름을 판별할 수 있다는 것을 보여 주었다(21).

4. 핵자기공명기법을 이용한 참기름의 진위 판별

참기름은 국내 소비자의 선호도가 높고 가격이 비싸서 위변조가 가장 많이 발생하는 식용유지이다. 국내 생산량이 전체 소비량에 비하여 매우 적어서 수입물량이 많고 이에 따라 원산지를 속이는 경우도 많이 발생하고, 상대적으로 가격이 저렴한 이종 식용유지를 혼입하여 진짜 참기름으로 판매하는 일들이 빈번히 발생한다. 이렇게 변조된 참기름은 제조방법이 간단할 뿐만 아니라 일반 소비자가 색깔, 맛, 향기 등의 관능적 특성 평가를 통하여 진위여부를 판별하는 것이 거의 불가능하다.

참기름의 진위를 판별하기 위하여 다양한 방법들이 연구되어 왔으며, 그 중에서 지방산 조성분석법이 널리 사용되고 있다(22~24). 농촌진흥청에서도 근적외선분광법(NIR, Near Infrared Spectrometry)을 이용하여 참기름의 진위를 현장에서 간편하게 측정할 수 있는 진위 판정기를 개발하였다고 보고하였으나(25,26), 실험 방법은 간단하나 NIR의 특성상 측정오차가 크고 시료나 측정조건에 따라 흡광도의 차이가 발생하는 문제가 있다. 지방산 분석법의 경우에도 그림 1에서 보는 바와 같이 참기름은 리놀렌산의 함량이 적어서 리놀렌산의 함량이 상대적으로 많은 콩기름 등을 혼입하는 경우에는 판별이 수월하지만, 리놀렌산의 함량이 비슷한 옥배유 등을 혼합한 경우에는 판별이 어려운 문제가 발생할 수 있다.

참기름에는 다른 식용유지와 달리 세사민(sesamin)이나 세사몰린(sesamolin)과 같은 기능성 폴리페놀 성분인 리그난이 함유되어 있어서 항산화 기능이 뛰어난 것을 알려져 있다. 참기름이 다른 불포화 지방산이 함유된 식용유지에 비하여 산화 안정성이 높은 것도 리그난 성분의 역할이다. 이러한 리그난은 참기름 내 다른 지방산과 비교하여 상대적 함량이 적어서 그림 1의 ^{1}H NMR 스펙트럼에서는 쉽게 확인하기 어렵지만, 리그난 성분에 해당하는 화학적 이동(chemical shift) 영역을 확대하면 그 존재와 함량을 확인할 수 있다.

그림 3에는 참기름에 포함된 리그난인 세사민과 세사몰린에서 유래한 신호에 대한 다른 식용유지와의 비교를 보여주고 있다. 참기름의 리그난 신호는 주로 2.8~4.2 ppm 영역과 5.8~7.0 ppm 영역에 존재하는데, 5.9 ppm 주위

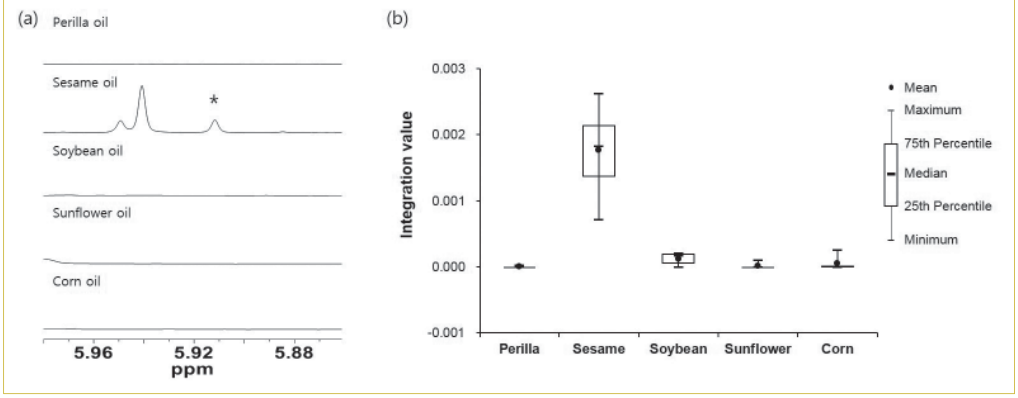

그림 3. 참기름 진위판별을 위한 지표 비교 및 신호 크기에 대한 box-plot

의 신호는 세사민과 세가몰린 분자구조에서 오각형 링의 연결 위치에 존재하는 신호로 다른 물질의 신호와 중첩되지 않아서 판별지표로 사용하기에 적합하다. 그림 3(b)는 리그난 신호 중에서 5.9 ppm에 별표로 표시된 신호에 대한 식용유지별 분포를 도식화한 box-plot으로 참기름에서만 해당 신호가 관측되는 것을 확인할 수 있다.

참기름에서 상대적 함량이 적은 리놀렌산 신호와 함께 그림 3에 제시된 세사민 혹은 세사몰린 신호를 활용하면 이종 유지가 함유된 향미유를 쉽게 판별할 수 있다는 것이 보고되었다(11). 또한 이러한 핵자기공명기법과 함께 지방산 분석법 및 동위원소 분석법을 결합하면 참기름에 3 % 이상의 콩기름이 함유된 경우에도 판별이 가능한 것으로 보고되었다(27).

III. 맺음말

핵자기공명분광법은 전처리 과정이 단순하고 재현성과 정량성이 우수하여 식품분석에 매우 유용한 분석기법이다. 특히 식용유지와 같이 액체상태의 시료의 경우에는 일정한 부피를 채취하여 NMR 용매와 섞어서 직접 사용할 수 있어서 다른 분석기법과 비교하여 빠른 시간에 효과적인 분석이 가능하다.

이러한 핵자기공명 기법의 정량성은 여러 가지 지방산 성분이 혼합된 식용유지의 성분을 쉽게 분석할 수 있으며, 이러한 성분별 신호의 크기를 특정 유지의 진위판별에 사용할 수 있다. 들기름에서와 같이 특정성분(리놀렌산)의 함량이 다른 유지에 비하여 월등히 높은 경우에는 ^{1}H NMR 스펙트럼에 나타나는 해당 지표만으로도 진위판별과 함께 변조에 사용된 이종 유지의 함량을 간단히 결정할 수 있다. 또한 참기름과 같이 상대적으로 차별화된 신호(리그난)가 존재하는 경우에는 비교적 작은 신호라 하여도 확인이 용이하고 판별지표로 활용할 수 있다. 여러 가지 혼합물의 상대적 성분이 비슷하거나 같은 참기름의 원산지 차이와 같이 NMR 스펙트럼에 가시적인 신호의 차이를 확인하기 어려운 경우에도 통계적 방법을 적용하는 NMR chemometrics 기법을 통하여 진위나 원산지 판별이 가능하다.

이러한 핵자기공명분광법은 그 자체로도 활용도가 높지만, 특히 다른 분석기법과 병행하여 활용한다면 기존의 기법보다 더 정밀하고 정확한 진위판별법을 개발할 수 있을 것이다. 본고에서 소개한 식용유지에 대한 적용뿐만 아니라 다양한 식품의 분석 연구에도 적용이 가능하므로, 좀 더 많은 활용 연구를 통하여 식품 분석 기술을 제고하고 안전한 식품 문화를 선도하는데 기여할 수 있기를 기대한다.

참고 문헌

1. Ernst RR, Bodenhausen G, and Wokaun A, Principle of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions, Oxford Univ. Press, London/New York, 1987.

2. Spyros A and Dais P, NMR Spectroscopy in Food Analysis, RSC Publishing, Cambridge, 2013.

3. Brescia MA, Caldarola V, Giglioa ADG, Benedetti D, Fanizzi FP, Sacco A, Characterization of the geographical origin of Italian red wines based on traditional and nuclear magnetic resonance spectrometric determinations, *Anal. Chim. Acta*, 458, 177-186 (2002).

4. Shaw AD, di Camillo A, Vlahov G, Jones A, Bianchi G, Rowland J, et al., Discrimination of the variety and region of origin of extra virgin olive oils using ^{13}C NMR and multivariate calibration with variable reduction. *Anal. Chim. Acta*, 348, 357-374 (1997).

5. Fauhl C, Reniero F, Guillou C. ^{1}H NMR as a tool for the analysis of mixtures of virgin olive oil with oils of different botanical origin. *Magn. Reson. Chem.* 38, 436-443 (2000).

6. Garcia-Gonzalez DL, Mannia L, D'Imperio M, Segre AL, Aparicio R., Using ^{1}H and ^{13}C NMR techniques and artificial neural networks to detect the adulteration of olive. *Eur. Food Res. Technol*. 219, 545-548 (2004).

7. Vigli G, Philippidis A, Spyros A, Dais P, Classification of edible oils by employing ^{31}P and ^{1}H NMR spectroscopy

in combination with multivariate statistical analysis. A proposal for the detection of seed oil adulteration in virgin olive oils. *J. Agric. Food Chem*. 51, 5715–5722 (2003).

8. Mannina L, Sobolev AP, Viel S, Liquid state ^{1}H high field NMR in food analysis. *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp*. 66, 1–39 (2012).

9. Marcone MF, Wang S, Albabish W, Nie S, Somnarain D, and Hill, A, Diverse food-based applications of nuclear magnetic resonance (NMR) technology. *Food Res. Int.* 51, 729–747 (2013).

10. Monakhova YB, Kuballa T, Lachenmeier DW, Chemometric methods in NMR spectroscopic analysis of food products. *J. Anal. Chem*. 68, 755–766 (2013).

11. 진경수, Determination of Sesame Oil Authenticity and Geographical Origin by Using ^{1}H NMR Spectroscopy. 석사학위논문, 중앙대학교 대학원, 2015.

12. 김주현, Discrimination of Perilla Oil for Authenticity Using ^{1}H NMR Spectroscopy. 석사학위논문, 중앙대학교 대학원, 2017.

13. 이현정, A Study on the Determination of Geographical Origin of Perilla Oil Using ^{1}H NMR Spectroscopy. 석사학위논문, 중앙대학교 대학원, 2018.

14. Wang XY, Yang D, Gan LJ, Zhang H, Shin JA, Park SH, Lee KT, Degree of oxidation depending on the positional distribution of linolenic acid in perilla oil and interesterified products. *Food Sci. Biotechnol.* 23, 1733–1740 (2014).

15. Castejón D, Mateos-Aparicio I, Molero MD, Cambero MI, Herrera A, Evaluation and optimization of the analysis of fatty acid types in edible oils by ^{1}H-NMR. *Food Anal. Method.* 7, 1285–1297 (2014).

16. Guillén MD, Ruiz A, ^{1}H nuclear magnetic resonance as a fast tool for determining the composition of acyl chains in acylglycerol mixtures. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*. 105, 502 – 507 (2003).

17. Chowdhury K, Banu A, Khan S, Latif A, (2007) Studies on the Fatty Acid Composition of Edible Oil. *Bangladesh J. Sci. Ind. Res*. 42, 311–316 (2007).

18. 한국식품과학회, 식품과학기술대사전, 광일문화사 2004.

19. Kim YE, Kim IH, Lee YC, Effects of roasting process and antioxidants on oxidative stability of perilla oils. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29, 379–382 (1997).

20. Simopoulos AP, The importance of the omega-6/omega-3 fatty acid ratio in cardiovascular disease and other chronic diseases. *Exp. Biol. Med.* 233, 674–688 (2008).

21. Kim JH, Lee HJ, Kwon K, Chun HS, Ahn S, Kim BH, A 43 MHz Low-Field Benchtop ^{1}H Nuclear Magnetic Resonance Method to Discriminate Perilla Oil Authenticity. *J. Oleo Sci.* in press.

22. Seo HY, Ha J, Shin DB, Shim SL, No KM, Kim KS, Lee KB, Han SB, Detection of corn oil in adulterated sesame oil by chromatography and carbon isotope analysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 87, 621–626 (2010).

23. Park FH, Kim SC, Cho SW, Kim ES, Choi GC, Kim YG, Rhim TG, Studies on quality evaluation of current sesame oils sold in markets. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 6, 57–66 (1991).

24. Kang CH, Park JK, Park JU, Chun SS, Lee SC, Ha JU, Hwang YI, Comparative studies on the fatty acid composition of Korean and Chinese sesame oils and adulterated sesame oils with commercial edible oils. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 31, 17–20 (2002).

25. Kim JK, Kim JC, Ko HU, Lee JB, Kim YS, Park YB, Lee MJ, Kim MG, Kim KA, Park EM, Quantitative analysis of contents of vegetable oils in sesame oils by NIRS. *J. Food Hyg. Saf.* 22, 257–267 (2007).

26. 농촌진흥청, 2009년 1월 24일 보도자료 "가짜 참기름! 이젠 얼씬도 못해!!"

27. Kim J, Jin G, Lee Y, Chun HS, Ahn S, Kim BH, Combined Analysis of Stable Isotope, 1H NMR, and Fatty Acid To Verify Sesame Oil Authenticity. *J. Agric. Food Chem*. 63, 8955–8965 (2015).