

근적외선(NIR) 분광광도계에 의한 참기름의 진위판별에 관한 연구

노미정* · 정진일 · 민승식 · 박유신 · 김수정¹

국립과학수사연구소 법과학부 약독물과, ¹국립농산물품질관리원 시험연구소

A Study on the Determination of Adulteration of Sesame Oil by Near Infrared Spectroscopy

Mijung Noh*, Jin-Il Jeong, Seung-Sik Min, Yoo-Sin Park, and Soo-Jeong Kim¹

Drug and Toxicology Division, Forensic Science Department, National Institute of Scientific Investigation

¹Experimental Research Institute of National Agricultural Products Quality Management Service

Adulteration of sesame oil using near infrared (NIR) spectroscopy was determined. Vegetable oils including sesame oil were scanned on the NIR spectrophotometer at 400-2500 nm. Partial least square (PLS) was applied on the standardized full NIR spectral data. Discriminant analysis with PLS is adequate for determination of sesame oil adulteration, except with decreasing adulteration rate. Designing of quality control system, which uses NIR spectroscopy to measure adulteration level of sesame oil is thus possible, although more work is required to give acceptable accuracy level.

Key words: sesame oil, near infrared spectroscopy, adulteration

서 론

참기름은 참깨과에 속하는 열대 및 아열대성 초본식물인 참깨(*Sesame indicum* L.)로부터 얻어지는 식물유로서, 참깨를 볶는 과정에서 지질, 단백질, 당질 등 여러 성분이 가열변화와 상호작용에 의해 독특한 풍미 물질을 생성하게 되어 독특한 향과 맛을 지니게 된다(1). 또한 참기름은 주성분인 지질이외에도 미량성분으로 sesamin과 sesamol, sesamol, tocopherol 등의 천연 항산화 물질을 풍부하게 함유하고 있어 식물성 유지 중에서 산화 안정성이 높으며(2-4), oleic acid와 linoleic acid 같은 불포화 지방산을 다량 함유하고 있어 예로부터 한국인이 가장 선호하고 상용하여 온 전통식품의 하나이다. 이러한 참기름은 국내에서 수요가 많고, 타 식용유에 비하여 가격이 매우 높기 때문에 값싼 이종의 기름을 혼합하여 판매하는 경우가 있어 사회적 문제가 되고 있는 실정이다.

그러나 현행 식품공전(5)에 수록된 참기름을 비롯한 식용유의 기준 및 규격은 비중, 굴절율, 산가, 검화가, 요오드가 등의 산화안정성 측면의 기준이 마련되어 있으나 식용유간의 차이가 뚜렷하지 않고, 규격범위도 서로 중첩되어 있어 참기름에

이종기름을 혼합한 경우, 이 같은 항목으로는 참기름의 진위여부 확인이 불가능한 상태이다. 지금까지의 참기름에 대한 진위 판정법으로는 sesamol을 산으로 가수분해할 때 형성되는 sesamol의 페놀성 hydroxyl기와 fufural 등과의 사이에서 일어나는 정색반응에 의한 방법(6), 각종 sterol 함량비를 측정하는 방법(7,8), sesamin 함량을 측정하는 방법(8,9), 지방산조성을 조사하는 방법(10,11), 자외선 흡수특성을 조사하는 방법(12), 탄소 동위원소를 분석하는 방법(13) 등이 있다. 그러나 이들 방법들은 실험 조작이 복잡하고 분석결과에 대한 해석이 용이하지 않아 보다 재현성이 높고 실용적인 방법이 요구되고 있다.

근적외선 분광분석법은 시료를 파괴하지 않고 동시에 여러 분석항목을 신속하게 측정할 수 있는 분석법으로, 1960년대 초 미국 농무성의 Karl Norris에 의해 농업분야에서 처음으로 실용화된 후에 응용범위를 확대하여 농산물, 식품, 사료, 화학, 화장품, 제약, 고분자 및 섬유분야 등의 여러 산업분야에서 활발히 이용되고 있다(14-17). 또한 최근에는 MLR(multiple linear regression, 다중선형회귀법), PCR(principal component regression, 주성분분석법), PLS(partial least square, 부분최소제곱법) 등과 같은 여러 통계방법들이 개발되어 물질의 정성뿐만 아니라 정량 분석에도 널리 이용되고 있는 새로운 분석 기술로 발전하고 있다(18,19).

따라서 본 연구에서는 근적외선 분광광도계를 이용하여 참기름을 비롯한 몇 가지 식용유의 근적외선 분광학적 특성을 관찰하고, 이를 토대로 보다 신속하고 정확한 참기름의 진위판별법을 개발하고자 하였다.

*Corresponding author: Mijung Noh, Section of Food Analysis, National Institute of Scientific Investigation, 331-1 Sinwol 7-dong, Yangchon-gu, Seoul 158-707, Korea
Tel: 82-2-2600-4922
Fax: 82-2-2600-4919
E-mail: nomi@nisi.go.kr

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 참깨(*Sesame indicum* L.)는 2001년도 전국 산지별로 수거된 국내산과 2001년도 수입된 참깨를 식물검역소에서 활에 받은 수입산(중국산, 수단산, 인도산)을 농산물검사소로부터 공급받아 검량식 작성용 시료 및 검증용 시료로 사용하였다.

참기름의 제조

참깨 약 50 g을 팬에 담은 후 오븐으로 가열하여 팬 바닥의 온도를 180°C 내외로 유지하면서 10분간 볶았다. 볶은 참깨를 스텐레스 스틸로 제작한 착유기에 넣고, 가압기(Zwick, Z100, Germany)를 이용하여 8톤의 압력으로 10분동안 가열압착추출 방법으로 압착하여 참기름을 제조하였다. 제조된 참기름은 용기에 담아 밀봉하고 상온에 보관하면서 실험에 사용하였다.

검량식 작성용 시료

국내산 참깨 30점과 수입산 참깨 32점을 직접 착유하여 표준참기름(총 62점)으로 사용하였으며, 기타 식용유(가짜 참기름)는 시중에서 판매되고 있는 대두유 8점, 옥수수유 8점, 들기름 7점, 채종유 6점, 현미유 5점, 올리브유 5점, 해바라기유 2점, 홍화유 2점, 면실유 2점으로 총 45점을 구입하여 검량식 작성에 사용하였다.

검증용 시료

검증용 진품참기름: 검량식 작성에 사용되지 않은 국내산 참깨 15점과 수입산 참깨 20점을 직접 착유하여 검증실험을 시행하였다.

시중 유통 참기름: 검량식을 검증하기 위해 시중에서 판매되고 있는 참기름 18점을 구입하여 검증실험을 시행하였다.

혼합유: 작성된 검량식을 검증하기 위해 임의로 혼합유를 제조하여 검증실험을 시행하였다. 참깨를 볶아 직접 착유한 표준참기름에 시중에서 판매되고 있는 대두유, 옥수수유 및 들기름을 10, 20, 30, 40, 60, 80% 수준으로 각각 혼입시켜 제조하였다.

근적외선(NIR) 스펙트럼 측정

근적외선 분광광도계(Foss NIRSystem, model 6500, USA)를 사용하여 각 시료의 근적외선(NIR) 스펙트럼을 측정하였으며, 측정조건은 Table 1과 같다. 실험에 사용된 참기름, 기타 식용유 및 임의 변조한 혼합유 등은 침전물에 의한 오차를 줄이기 위해 Filter(Whatman, PTFE, 1.0 μ m)를 이용하여 여과 후 실험에 사용하였다.

데이터 분석

측정된 근적외선 스펙트럼 $\text{Log}(1/R)$ 에서 물리적 성질에 의한

Table 1. Condition of scanning parameters

| | |
|----------------|--|
| Instrument | Near-Infrared Spectrophotometer (NIRSystem, model 6500, USA) |
| Range | 400-2500 nm |
| Sample cell | Cuvette, 4 mm |
| Detection mode | Transmission |

산란효과를 줄이기 위해 원래의 스펙트럼을 20 nm moving window 단위로 2차 미분한 다음 PLS(Partial Least Square, 부분최소제곱법) 방법으로 분석하였다. 모든 통계적 처리는 상업용 프로그램인 WinISI II(V.1.50, NIRSystem, USA)를 이용하였다.

결과 및 고찰

근적외선 스펙트럼

근적외선 영역의 스펙트럼은 시료의 형태에 관계없이 측정할 수 있는 장점이 있으나, 그 흡수대가 중첩되고, 측정하는 물질의 화학적 성분이나 입자의 크기, 밀도, 온도와 같은 물리적 영향에 의해 baseline의 변화가 발생하여 오차를 유발하기도 한다(18,19). 따라서 본 실험에서는 이러한 물리적 영향을 감소시키고, 겹친 흡수대의 분리도를 증가시키기 위해 스펙트럼을 20 nm 간격의 moving window에 의한 convolution법으로 1차 및 2차 미분하였다. Fig. 1 및 Fig. 2는 400-2,500 nm 영역에서 참기름 및 기타 식용유의 근적외선 스펙트럼을 나타낸 것으로, 올리브유의 위조측정에 근적외선을 이용한 Wesley(20)의 결과와도 유사한 패턴을 보였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 가시광선 영역을 제외한 근적외선 영역에서는 외관상으로 참기름과 이종 식용유간의 차이가 거의 없었다. 가시광선 영역인 400-700 nm에서 나타난 스펙트럼의 차이는 주로 색도와 관련된 것으로서, 김(21)이 언급한 것처럼 참기름이 다른 식용유에 비하여 짙고 어두운 색을 나타내기 때문으로 사료된다. 이러한 차이는 참기름의 진위를 판별하는데 있어서 근적외선 범위뿐만 아니라 가시광선 영역도 필요함을 보여주고 있다.

유지에서의 근적외선 스펙트럼은 지방산 조성에 관한 유용한 정보를 포함하고 있는데, 이는 1,600-1,800 nm와 2,100-2,200

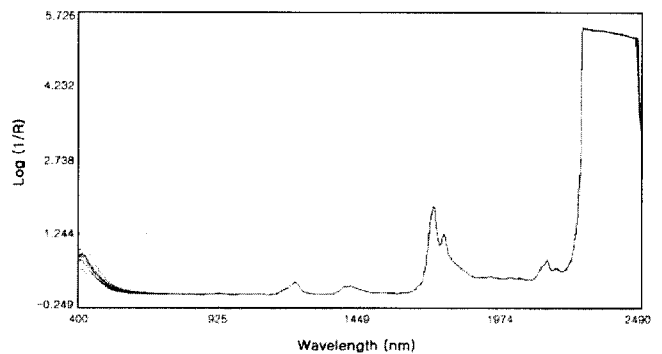


Fig. 1. NIR spectrum of sesame oils and other vegetable oils.

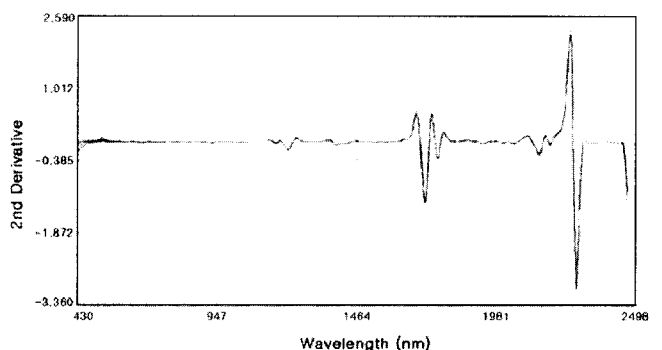


Fig. 2. The second derivative spectrum of sesame oils and other vegetable oils.

Table 2. Equation calibration statistics using partial least square regression

| Fator | SECV ¹⁾ | r ²⁾ | Fator | SECV | r |
|-------|--------------------|-----------------|-------|-------|-------|
| 1 | 27.572 | 0.682 | 6 | 9.726 | 0.960 |
| 2 | 22.538 | 0.787 | 7 | 9.081 | 0.965 |
| 3 | 15.408 | 0.901 | 8 | 8.503 | 0.970 |
| 4 | 13.128 | 0.928 | 9 | 8.104 | 0.973 |
| 5 | 11.211 | 0.947 | 10 | 8.218 | 0.972 |

¹⁾Standard error of calibration validation.

²⁾Correlation coefficient.

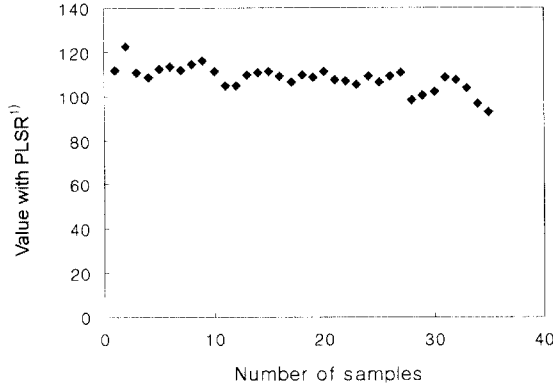


Fig. 3. Validation results of authentic sesame oils.

¹⁾Partial least square regression.

nm에서의 근적외선 흡수대가 직쇄상 탄소 사슬 및 cis 이중결합에 기인하기 때문이다(19,22,23). Sato(22,23) 등은 1600-2200 nm 영역의 근적외선 스펙트럼만을 이용하여 유지의 지방산 조성을 분석하였으며, 또한 유지의 종류 판별에도 활용한 바 있다.

검량식 작성

본 연구에서 직접 착유한 표준참기름 62점에 대한 loading value를 100으로 하고, 기타 식용유(가짜 참기름) 45점에 대한 loading value를 1로 넣어준 다음, 2차 미분한 스펙트럼으로 PLS (partial least square regression, 부분최소제곱법)분석을 실시하였다.

검량식을 작성시에는 상대적 평가인 cross validation(CV)을 사용하여 검량세트내에서 내부 검증을 하게 된다. CV는 검량 세트내 시료 중 일부분을 제외하고 나머지 시료를 이용해서 검량식을 만들고, 제외된 나머지 시료를 예측하여 검량식을 검증하는 방법으로 CV후 SECV(standard error of calibration validation)을 계산하게 된다. 또한 factor(loading)의 개수 변화에 따른 SECV 변화를 관찰하여 최적의 factor 수를 정하게 되는데, 일

Table 3. Validation results of sesame oils on the market

| Sample number | Value with PLSR ¹⁾ | Sample number | Value with PLSR | Sample number | Value with PLSR |
|---------------|-------------------------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|
| 1 | 118.7 | 7 | 111.3 | 13 | 111.3 |
| 2 | 116.2 | 8 | 106.9 | 14 | 110.1 |
| 3 | 113.0 | 9 | 107.2 | 15 | 107.1 |
| 4 | 109.2 | 10 | 104.4 | 16 | 106.9 |
| 5 | 109.3 | 11 | 104.3 | 17 | 99.8 |
| 6 | 107.1 | 12 | 104.2 | 18 | 99.8 |

¹⁾Partial least square regression.

반적으로 초기 factor의 수가 증가함에 따라 SECV가 급격하게 감소하다가 그 후 완만하게 감소하는 양상을 보이며, 어느 시점 이후로는 더 이상 영향을 주지 않거나 오히려 증가하게 된다. 이는 잡음이나 농도와 관계없는 정보가 검량식에 반영되어 오차는 줄어들지 않고, 검량식이 over-fitting되기 때문이다(19). 이 경우 SECV가 가장 작은 최소 개수의 factor를 선정하는 것이 일반적이다. 본 연구에서는 Table 2에서 보는 바와 같이 SECV가 가장 작은 9개의 factor를 선정하여, 상관도 r(correlation coefficient)이 0.973, SECV(standard error of calibration validation)이 8.104인 검량식을 얻었다.

검량식 작성에 사용된 표준참기름 및 기타 식용유를 얻어진 검량식에 의해 재계산한 결과, 표준참기름은 85.12-112.9, 기타 식용유 (가짜 참기름)는 -8.5-15.3의 값을 나타내었다.

검량식의 검증

작성된 검량식의 정확도를 확인하기 위해 검증용 공시료로 확인시험을 수행하였다. 검량식 작성에 사용된 표준참기름의 경우, PLS분석시 검량식에 의한 계산값이 85.12-112.9의 범위였으므로, 본 연구에서는 검량식에 의한 계산값이 85이상일 경우 진품 참기름으로, 85이하일 경우 가짜 참기름으로 기준치를 설정하였다.

검증용 진품참기름: 검량식 작성에 사용되지 않는 참깨를 직접 착유하여 분석한 결과, Fig. 3에 나타난 것처럼 92.9-122.6의 값을 나타내어 모두 진품 참기름으로 정확히 판별이 되었다.

시중 유통 참기름: 현재 시중에서 판매되고 있는 참기름을 구입하여 검량식을 이용하여 분석한 결과, Table 3에 나타난 것처럼 모두 85이상의 값을 나타내어 진품 참기름으로 구별이 되었다.

혼합유: 참기름에 이중기름이 혼합되었을 경우, 작성된 검량

Table 4. Validation results of sesame oils adulterated with soybean oil, corn oil, and perilla oil

| Oil | Company | Adulteration (%) | | | | | |
|-------------|---------|------------------|------|------|------|------|------|
| | | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 80 |
| Soybean oil | A | 90.0 | 83.9 | 80.8 | 68.5 | 55.3 | 33.4 |
| | B | 95.1 | 84.0 | 74.3 | 71.5 | 55.9 | 45.0 |
| Corn oil | A | 86.2 | 83.0 | 79.4 | 69.6 | 58.5 | 43.3 |
| | B | 89.8 | 83.4 | 73.3 | 69.9 | 53.9 | 41.5 |
| Perilla oil | A | 81.9 | 69.8 | 61.8 | 67.9 | 44.2 | 23.6 |
| | B | 82.5 | 72.5 | 64.2 | 68.7 | 42.6 | 24.8 |

식을 이용해 이종기름 함유 여부를 판단하기 위한 시험으로서, 참기름 위조시 가장 많이 사용되고 있는 대두유, 옥수수유, 들기름으로 혼합유를 제조하여 검증실험을 수행하였다. 대두유, 옥수수유 및 들기름은 시판되고 있는 2개 회사의 제품을 선택하였으며, 각 제품을 10, 20, 30, 40, 60, 80% 수준으로 표준참기름에 혼합하여 근적외선 분광광도계로 측정하였다.

PLS분석시 검량식에 의한 계산값은 Table 4와 같으며, 표준참기름에 대두유, 옥수수유 및 들기름이 20%이상 혼합되었을 경우에는 모두 85이하의 값을 나타내어 가짜 참기름으로 판별됨을 알 수 있었다. 그러나 이종기름의 혼합비율이 10%일 경우에는 계산값이 82.5-95.1의 값을 나타내어 진위여부를 명확히 구별하는데 어려움이 있었다. 특히 대두유 및 옥수수유의 경우에는 혼합비율이 20%일 경우에도 진위판별의 기준치인 85에 근접한 값을 나타내어 이종기름의 혼합비율이 낮을 경우 진위판별의 정확성이 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 국산 고춧가루에 대한 중국산 고춧가루의 혼합비율이 낮을수록 근적외선 분광분석법에 의한 고춧가루의 원산지 판별의 정확성이 떨어진다는 권 등(24)의 보고와 유사한 것이며, 서 등(25)은 참기름에 대한 옥배유의 함유여부는 30% 이상의 혼합에서 명확히 구별이 가능하다고 보고한 바 있다.

결 론

본 연구에서는 참기름의 진위를 판별하기 위한 효과적인 방법을 개발하기 위하여 근적외선 분광광도계로 400-2,500 nm에서 참기름을 비롯한 몇 가지 식용유의 근적외선 분광학적 특성을 관찰하였으며, 이 스펙트럼을 2차 미분하여 PLS를 이용한 분석으로 검량식을 얻을 수 있었다. 작성된 검량식의 상관도 r (correlation coefficient)은 0.973, SECV(standard error of calibration validation)은 8.104이었으며, 검량식의 정확도를 검증하기 위해 직접 착유한 진품참기름, 시중에서 유통되는 참기름 및 임의 번조한 혼합유 등으로 검증 실험을 수행한 결과, 참기름의 진위여부를 비교적 정확하게 판별하여 근적외선 분광분석법이 참기름의 진위판정범으로써 유용한 수단임을 알 수 있었다. 앞으로 다양한 시료 수집과 본 연구에서 사용된 PLS 방법 뿐만 아니라 여러 가지 자료처리법 등을 연구하여, 보다 정확하고, 광범위하게 적용되는 검량식 작성이 요구되며, 참기름의 진위판별 뿐만 아니라 국내산 참기름과 수입산 참기름을 판별하는 수단으로써도 근적외선 분광분석법을 활용하기 위한 지속적인 연구가 필요하다.

문 헌

1. Cho JS. Food Materials. Munwoondang Press, Seoul, Korea. pp. 210-211. (1994)
2. Morton B. Determination of sesamin, sesamol and sesamol. Anal. Chem. 26: 1173-1176 (1954)
3. Budowski P. Recent research on sesamin, sesamol and related compounds. J. Am. Oil Chem. Soc. 41: 280-285 (1964)
4. Budowski P. Sesame oil. III. Antioxidant properties of sesamol. J. Am. Oil Chem. Soc. 27: 280-285 (1950)
5. KFDA. Food Code. Korea Food and Drug Administration, Seoul,

- Korea (2002)
6. Budowski P, O'Connor RT, Field ET. Sesame Oil. IV. Determination of free and bound sesamol. J. Am. Oil Chem. Soc. 27: 307-310 (1950)
7. Yoo YC, Park YS, Chung HS, Jeong JI. Determination of the adulteration of sesame oils sold in markets by gas chromatography. Korean J. Food Hyg. 7: 29-36 (1992)
8. Noh IH, Lee MS. Studies on the contents of special components and estimation of purity in sesame oil (1)-Contents of sesamin and sterols. Korean J. Nutr. 16: 107-114 (1983)
9. Hwang KS, Nam YJ, Min BY. Quality evaluation of sesame oil by high performance liquid chromatography. Korean J. Food Sci. Technol. 16: 348-352 (1984)
10. 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)
11. 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. Korean J. Food Hyg. 6: 57-66 (1991)
12. Lee YG. Determination of sesame oil adulterated with other vegetable oils by spectrophotometric method. Korean J. Food Hyg. 8: 151-155 (1993)
13. Ha JH, Hawer WD, Hwang JB. Detection of the adulterated sesame oil by the analysis of fatty acid compositions and carbon isotope ratio. Korean J. Food Sci. Technol. 25: 345-350 (1993)
14. Twomey M, Downey G, McNulty PB. The potential of NIR spectroscopy for the detection of the adulteration of orange juice. J. Sci. Food Agric. 67: 77-84 (1995)
15. Reeves JB, Zapf CM. Discriminant analysis of selected food ingredients by near infrared diffuse reflectance spectroscopy. J. Near Infrared Spectro. 5: 209-221 (1997)
16. Kim YS, Scotter C, Voyiagis M, Hall M. Potential of NIR Spectroscopy for discrimination geographical origin of green tea from Korea and Japan. Food Biotechnol. 6: 74-78 (1997)
17. Cha KW, Ze KR, Youn MO, Lee SJ, Choi HC, Kim HJ. Determination of phenobarbital in intact phenobarbital tablets using NIRS. Anal. Sci. Technol. 15: 102-107 (2002)
18. Cho KC. Application of Near Infra Red Spectroscopy in the field of agriculture. J. Korean Soc. Agric. Machinery 23: 195-205 (1998)
19. Chung HI, Kim HJ. Near-infrared spectroscopy: principles. Anal. Sci. Technol. 13: 1A-14A (2000)
20. Wesley IJ, Barnes RJ, McGill AEJ. Measurement of adulteration of olive oils by near-infrared spectroscopy. J. Am. Oil Chem. Soc. 72: 289-292 (1995)
21. Kim YS. Near-infrared spectroscopy method for the detection of the adulteration of Korean sesame oil. Food Technol. 9: 87-93 (1996)
22. Sato T, Kawano S, Iwamoto M. Near infrared spectral patterns of fatty acid analysis from fats and oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 68: 827-833 (1994)
23. Sato T. Application of principal-component analysis on near-infrared spectroscopic data of vegetable oils for their classification. J. Am. Oil Chem. Soc. 71: 293-298 (1994)
24. Kwon HS, Lee NY, Kim SJ, Chung SS, Kim JH. Discrimination of geographical origin and seed content in red pepper powder by near infrared reflectance spectroscopic analysis. J. Korean Oil Chem. Soc. 16: 155-161 (1999)
25. Ser JH, Chung YH, Lee GD, Kwon JH. Comparison of physico-chemical properties and oxidative stability of sesame oil mixed with corn oil. J. Food Hyg. Safety 13: 24-28 (1998)