

# 한국산 참기름의 진위성 판별을 위한 NIR 분석

김 영 수

표준화연구부

## 요 약

NIR(근적외) 분광분석법이 참기름의 원산국 판별에 이용 가능한 지를 알아보기 위하여 32종의 시료에 대하여 NIR 분석을 실시한 후, 그 분광 데이터에 대하여 principal component analysis(주성분 분석)와 canonical variate analysis(정준판별분석)를 실시하였다. 10개의 주성분과 400~2500nm에서 second derivative  $\log(1/R)$  데이터를 이용할 경우, 제1 및 제2 정준판별함수는 3개 참기름 그룹(한국산 참깨로 제조한 13종의 참기름 그룹, 외국산 참깨로 제조한 10종의 국산 참기름 그룹 및 미지의 참깨로 제조한 9종의 참기름 그룹)을 판별하는데 가장 효과적이었다. 사용된 canonical variate analysis는 참기름 시료를 100%의 정확도로 그 지리적 출처를 분류하였다. 한편 second derivative  $\log(1/R)$  spectra상의 파장범위 498~500, 668, 1698~1724, 2242~2256, 2302~2306, 2328 및 2348~2352nm에서 3개 그룹간에 현저한 차이가 발견되었다.

## 서 론

참기름의 향미는 주로 참깨의 종류 및 가공방법에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 아직도 우리나라의 소비자들은 한국산 참깨를 이용하여 전통적인 방법으로 만든 전통식 참기름을 최상품으로 여기고 있다. 그런데 전통식 참기름은 외국산 참깨로 제조한 참기름보다 상당히 비싸다. 이러한 현상 때문에 전통식 참기름의 부정제조 가능성이 초래될 수도 있다. 그 가능성 중에 하나는 값싼 외국산 참기름을 전

통식 참기름으로 대체하는 방법일 것이다.

부정 참기름의 유통을 방지하기 위한 진위성 판별 연구는 다른 종류의 식물성 식용유로 부정제조된 참기름을 판별하거나,<sup>(1~9)</sup> 혹은 참기름을 포함한 식물성 식용유의 출처식물을 구분하는 것에<sup>(10~13)</sup> 집중되었으나 참기름의 원산국을 판별하기 위한 시도는 없었다.

그러나 화학성분 조성 분석, 미량원소 분석, 동위원소분석, 분광분석 등을 이용하여 포도주<sup>(14~18)</sup>, 꿀<sup>(19~21)</sup>, 사과주스<sup>(22~23)</sup>, 오렌지 주스<sup>(24~26)</sup>, 올리브

오일<sup>(27)</sup>, 코코아 분말<sup>(28)</sup>의 지리적 출처에 대한 연구가 보고되어 있다.

그런데, 상기한 분석기술 중의 상당수는 시간과 비용 면에서 비경제적이고, 고도의 기술적 지식과 숙련성을 필요로 한다. 그러나 NIR 분석법은 상기에서 언급된 많은 진위성 문제를 해결하기 위하여 신속성과 저가의 수단을 제공할 수 있는 것으로 알려져 있다.

따라서 이 연구는 NIR 분석기술이 한국산 참깨로 제조한 참기름과 외국산 참깨로 제조한 참기름을 판별할 수 있는 지를 측정하기 위하여 수행되었다.

## 재료 및 방법

### 재료

Table 1과 같은 32종의 참기름 시료가 사용되었다.

Table 1. Types of sesame oil samples

No. of samples	where processed	country of origin of seed
13	Korea	Korea
10	Korea	non-Korean
9*	unknown	unknown

\* 7 samples were purchased in UK and the other samples were purchased in Japan and Korea.

이 시료들은 수집 후 5°C 이하에서 저장되었고 NIR 분석 전에 실온에서 일야방치하였다. 대부분의 시료는 1995년 및 1996년에 제조되고 수집되었다. 시료들은 색깔과 향미 및 침전물의 양에 있어서 차이가 있었다. 영국과 일본에서 구입한 2종은 약한 갈색을 띤 투명한 황색이었고 침전물이 거의 없었는데 어두운 갈색 또는 보통 갈색을 띠고 불투명한 다른 시료에 비하여 상당한 차이가 있었다.

### NIR 분석

사용 기기는 반사광 측정장치를 부착한 NIRSystems 6500 spectrophotometer였으며, 400~2500nm 범위에서 1 scan당 32회전, spectrum당 1050 data points를 수집하는 것을 작동조건으로 실온에서 시료를 측정하였다. Log(1/R) 흡광도 데이터는 NIRSystems의 NSAS 소프트웨어를 이용하여 기록하였다.

시료채취는 다음과 같다. 침전물이 섞이지 않도록 병입된 참기름 시료의 상층부에서 정확히 0.2 ml를 채취한 후 GF/F glass fibre disc(Whatman, 55mmφ) 위에 직사각형(10×20mm) 모양으로 점적하였다. 그 disc는 곧 standard cup에 옮기고, 점적 부분과 분석기의 측정창이 맞추어 질 수 있도록 조정된 후 scanning한다. 이 cup은 90° 회전시킨 후 다시 scanning한다. 각 참기름 시료에 대하여 독립적으로 채취한 3개의 subsample에 대하여 동일한 방법으로 scanning한 후 수집된 총 6개의 subsample spectra를 평균하였다. Scanning순서는 무작위화하였다.

### 데이터 분석

Log(1/R) 데이터와 그 수학적 변형(first 및 second derivative)<sup>(29)</sup>이 데이터 분석에 사용되었다. 400~2500nm 범위는 가시범위 및 근적외 범위와 비교될 수 있도록 1100nm에서 분리하였다. GENSTAT 5 통계분석 소프트웨어를 이용할 때 400~2500nm 범위에서 얻은 data point를 줄이기 위하여 인접된 2개의 흡광도 데이터를 평균하는 것이 필요하였다. 이렇게 전처리하고 변형된 데이터 세트는 MINITAB을 이용하여 PC(principal component) 분석을 실시하였고 GENSTAT 5를 이용하여 CV(canonical variate) 분석을 실시하였다.

### 결과 및 고찰

차이판별식에 사용된 PC의 갯수의 영향을 검토

하기 위하여 5, 10, 15, 20 및 25 개의 PC를 이용하여 참기름 시료에 대한 CV(canonical variate) 분석을 실시하였다. 시료의 판별분류에 대한 결과는 Table 2~4와 같다. 여기에 나타난 결과는 42종의 식물성 식용유를 100%의 정확도로 판별 분류한 Scottter 등(1994)<sup>(30)</sup>의 연구결과와 비교된다. 32종의 시료를 사용한 이 연구에서 10개의 PC는 다음식  $d=(n-g)/3$ 과 관련하여<sup>(31)</sup> 적절한 결과를 보여주고 있다. 이 식에서  $d$ =분석에 사용된 PC의 갯수,  $n$ =시료수,  $g$ =시료가 분류된 그룹수를 의미한다. 이 경우  $d=(32-3)/3=9.7$ 이다. 따라서 10개의 PC는 overfitted model을 만들어 내지 않을 것으로 기대되어 진다.

Table 2. Percentage of correctly classified calibration samples in the CV analysis for 32 sesame oil samples, using log(1/R) data

PC	Full (400~2500nm)	Visible (400~1100nm)	NIR (1100~2500nm)
5	75.00	71.88	75.00
10	96.88	90.63	90.63
15	100.00	96.88	100.00
20	100.00	96.88	100.00
25	100.00	100.00	100.00

Table 3. Percentage of correctly classified calibration samples in the CV analysis for 32 sesame oil samples, using first derivative log(1/R) data

PC	Full (400~2500nm)	Visible (400~1100nm)	NIR (1100~2500nm)
5	87.50	84.38	71.88
10	96.88	87.50	84.38
15	96.88	93.75	100.00
20	100.00	96.88	100.00
25	100.00	100.00	100.00

Table 4. Percentage of correctly classified calibration samples in the CV analysis for 32 sesame oil samples, using second derivative log(1/R) data

PC	Full (400~2500nm)	Visible (400~1100nm)	NIR (1100~2500nm)
5	87.50	84.38	81.25
10	100.00*	84.38	84.38
15	100.00	87.50	100.00
20	96.88	93.75	100.00
25	100.00	100.00	100.00

\* CV analysis plot illustrated in Fig. 1.

CV 분석은  $n-1$ 개의 CV를 산출한다. 여기에서  $n$ =할당된 그룹수이며, CV score plot상에서 각 그룹을 둘러싼 원에는 95%의 시료가 그 원에 포함되어 있다. Fig. 1은 10개의 PC를 사용하여 3 그룹 시료에 대한 최고의 판별분류 정확도(100%)를 나타낸 spectral data set(Table 4에 있는 어깨 문자 \*)에 대한 CV plot이다. 3그룹들은 'K', 'F' 및 'U'로 나타냈으며 그 의미는 'K'=한국산 참깨로 제조한 참기름, 'F'=외국산 참깨로 제조한 국내산 참기름, 'U'=미지의 참깨로 제조한 참기름을 말한다.

기존 calibration set와는 독립적인 시료 세트에 대한 확인실험이 필요하지만 시료 수집에 있어서의 현실적인 한계가 있었다. 그러나 Scotter 등(1994)<sup>(30)</sup>이 식용유에 대하여 본 연구와 유사한 목적으로 분석한 결과와 비교해 볼 때 참기름에 대한 calibration model은 NIR 분석법이 한국산 참깨를 이용하여 제조한 참기름을 판별하는데 매우 희망적인 결과를 제시하고 있다.

400~2500nm 범위 중에서 전체 시료 그룹과 각 시료 그룹간의 second derivative spectra상의 차이는 440~720nm, 1610~1790nm 및 2220~2380nm에서 발견되었으므로 이 부분에 대하여만 Fig. 2, 3 및 4에 나타내었다. 여기에서 세 그룹의 참기름으로부터 작성된 spectra 간에 498~500,

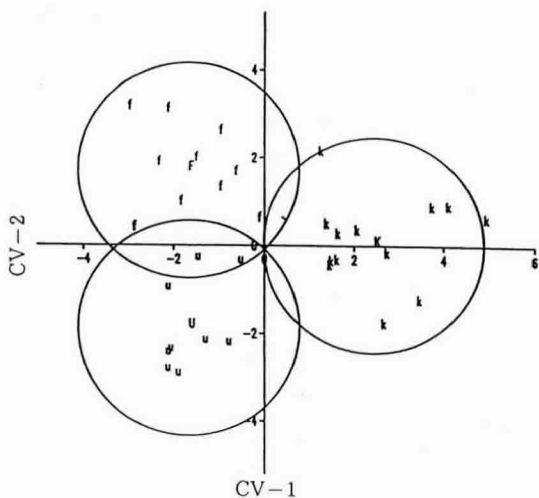


Fig. 1. Canonical variates score plot for discriminating between 3 kinds of sesame oil, using 10 PC's and second derivative  $\log(1/R)$  data for the 400~2500nm range('k'=sesame oil manufactured from Korean sesame seed, 'f'=sesame oil manufactured in Korea from non-Korean sesame seed, 'u'=sesame oil manufactured from unknown sesame seed; the centres of each sample group are denoted by an upper case letter).

668, 1698~1724, 2242~2256, 2302~2306, 2328, 2348~2352nm 부근에서 유의할 만한 차이가 있음을 보여주고 있다.

498~500nm 및 668nm 범위에서 나타난 차이는 참기름의 진위성을 판별하는데 있어서 각종 식용유의 지방산 조성에 대한 유용한 정보를 보유하고 있는 근적외선 범위뿐만 아니라 가시광선 영역이 필요함을 나타내 주고 있다.<sup>(13, 32)</sup> 이 연구에 있어서 가시광선을 포함하는 400~2500nm 범위가 선택된 이유중의 하나는 다른 식용유에 비하여 참기름이 매우 짙고 어두운 색깔을 나타내기 때문이 아닌가 사료된다.

가시영역에서 second derivative spectra상의 큰

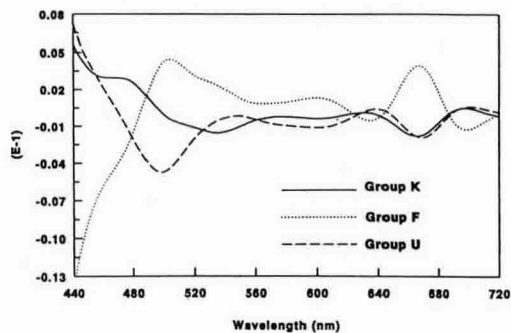


Fig. 2. Differences between the average spectra of the each group in Fig. 1 subtracted from the average spectrum of the all groups in the range 440~720nm of second derivative  $\log(1/R)$  spectra for sesame oil('K'=sesame oil manufactured from Korean sesame seed, 'F'=sesame oil manufactured in Korea from non-Korean sesame seed, 'U'=sesame oil manufactured from unknown sesame seed).

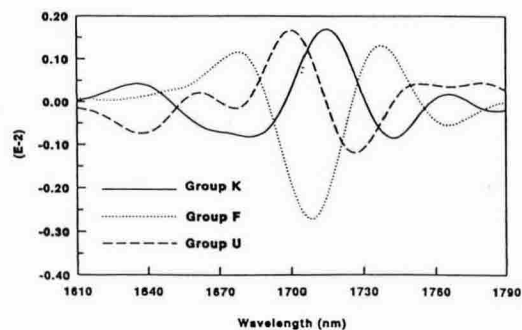


Fig. 3. Differences between the average spectra of the each group in Fig. 1 subtracted from the average spectrum of the all groups in the range 1610~1790nm of second derivative  $\log(1/R)$  spectra for sesame oil('K'=sesame oil manufactured from Korean sesame seed, 'F'=sesame oil manufactured in Korea from non-Korean sesame seed, 'U'=sesame oil manufactured from unknown sesame seed).

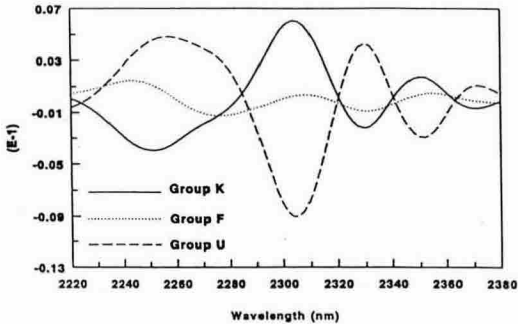


Fig. 4. Differences between the average spectra of the each group in Fig. 1 subtracted from the average first derivative spectrum of the all groups in the range 2220~2380nm of second derivative log(1/R) spectra for sesame oil('K'=sesame oil manufactured from Korean sesame seed, 'F'=sesame oil manufactured in Korea from non-Korean sesame seed, 'U'=sesame oil manufactured from unknown sesame seed).

차이가 있음에도 불구하고 가장 큰 흥미는 1600~2200nm 범위에 모아지고 있다.<sup>(13)</sup> Second derivative data를 이용하여 식용유의 종류를 판별하기 위한 Bewig 등(1994)<sup>(9)</sup> 및 Cho 등(1990)<sup>(32)</sup>의 연구와 비교해 볼 때 1698~1724nm 범위에서의 차이는 식용유의 종류 판별뿐만 아니라 참기름의 지리적 원산지 판별을 위한 유용한 정보를 가지고 있는 것으로 사료된다. 이미 인용한 바와 같이 지방산 조성에 대한 정보는 1600~2200nm 범위에 있는 것으로 조사되었다. 그러나 본 연구결과에서 가장 큰 spectra 상의 차이는 2302~2306nm 범위이며 그 다음에 2242~2256, 2328 및 2348~2352nm으로 나타나 있다. 이러한 파장범위들은 미국 농무부의 Agricultural Research Center (ARC)에서 발표한 식용유에 대한 NIR 흡수 파장 범위<sup>(33)</sup>와 비교할 때, 분광 데이터의 수학적 변형과 측정 방법에 따라서 약간의 spectra 이동이 있기는 하지만 참기름이 이와 유사한 흡광 패턴을 가

지고 있는 것으로 나타났다. 이 연구에서 사용된 second derivative log(1/R) spectra는 20nm 간격으로 수학적 변형을 통하여 산출되었고, 반면에 ARC에서는 10nm 간격으로 수학적 변형을 하여 산출된 second derivative log(1/T) spectra를 사용하였다.

### 결론

이 연구에 사용된 시료수는 신뢰할 만한 calibration을 하기에는 어떤 종류나 품종에 있어서 부족할 수도 있지만 NIR 분광분석법이 한국산 참깨로 제조한 참기름을 외국산 참깨로 제조한 참기름으로부터 판별하는 수단으로서 충분한 잠재력을 가지고 있다는 것을 제시하였다.

### 참고 문헌

1. Chand, S., Srinivasulu, C., Vijayalakshmi, K. and Mahapatra, S.N. Colorimetric estimation of sesame oil in adulterated samples. *Current Science*, 43 (24) 790 (1974)
2. Ha, J., Hauwer, W. and Hwang, J. : Detection of the adulterated sesame oil by the analysis of fatty acid compositions and carbon isotope ratio. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 25 (4) 345~350 (1993)
3. Han, L.M., and Adams, J.M. : Liquid chromatographic determination of adulteration of sesame oil. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 67 (5) 916~918 (1984)
4. Niiya, I., Maruyama, T., Imamura, M. and Matsumoto, T. : Differential thermal analysis of edible fats and oils. VII. Detection of adulterants in sesame or olive oil. 1306bf-, 19 (5) 288~294 (1970). [See FSTA (1970) 2 10N384, (1971) 3 1N3, 2N97 and 3N145 for previous parts.]
5. Raghupathi-Rao, C., Siva-Reddy, L.C. and

- Prabhu, C.A.R. : Study of adulteration in oils and fats by ultrasonic method. *Current Science*, 49 (5) 185~186 (1980)
6. Yamazaki, M., Nagao, A., and Yamamoto, H. : Estimation of the mixing ratio of a foreign oil in an adulterated sesame oil. II. Rice bran oil or rapeseed oil. *Journal of the Japan Oil Chemists' Society*, 43 (1) 10~17 (1994)
  7. Yamazaki, M., Nagao, A. and Yamamoto, H. : Estimation of the mixing ratio of a foreign oil in adulterated sesame oil. I. Soybean oil. *Journal of the Japan Oil Chemists' Society*, 42 (8) 605~611 (1993)
  8. Lee, Y.L., Ku, K.L. and Huang, H.Y. : Preliminary studies on the adulteration detection of commercial sesame oils. *Journal of the Chinese Agricultural Chemical Society*, 31 (5) 697~701 (1993)
  9. Cho, R.K. and Iwamoto, M. : The purity identification of sesame oil by the near-infrared reflectance spectroscopy in Proc. of the 2nd international NIRS conference, Tsukuba, Japan, 1989 (Iwamoto, M. and Kawano, S., eds). Korin, Tokyo, pp. 142~147 (1990)
  10. Spencer, G.F., Herb, S.F. and Gormisky, P. J. : Fatty acid composition as a basis for identification of commercial fats and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53 (3) 94~96, 5 (1976)
  11. Hwang, J.K., Yen, G.C. and Hwang, L.S. : Detection of vegetable oil adulteration by HPLC analysis of triglycerides. *Journal of the Chinese Agricultural Chemical Society*, 20 (1/2) 91~101 (1982)
  12. El-Hinnawy, S.E., Torki, M.A., El-Haidy, Z.A. and Khalil, A.R. : Studies on the saponifiable matters in some vegetable oils. *Annals of Agricultural Science, Ain Shams University*, 28 (1) 395~415 (1983)
  13. Sato, T. : Application of principal-component analysis on near-infrared spectroscopic data of vegetable oils for their classification. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71 (3) 293~298 (1994)
  14. Day, M.P., Zhang, B. and Martin, G.J. : Determination of the geographical origin of wine using joint analysis of elemental and isotopic composition. II. Differentiation of the principal production zones in France for the 1990 vintage. *Journal of Science of Food and Agric.*, 67 (1) 113~123 (1995)
  15. Day, M.P., Zhang, B. and Martin, G.J. : The use of trace element data to complement stable isotope methods in the characterization of grape musts. *American Journal of Enology and Viticulture*, 45 (1) 79~85 (1994)
  16. Rivas-Gonzalo, J.C., Gutierrez, Y., Polanco, A.M., Hebrero, E., Vicente, J.L., Galindo, P., Santos-Buelga, C. : Biplot analysis applied to enological parameters in the geographical classification of young red wines. *American J. of Enology and Viticulture*, 44 (3) 302~308 (1993)
  17. Forcen, M., Berna, A. and Mulet, A. : Using aroma components to characterize Majorcan varietal red wines and musts. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 26 (1) 54~58 (1993)
  18. Martin, G.M., Guillou, C., Martin, M.L., Cabanis, M.T., Tep, Y. and Aerny, J. : Natural Factors of Isotope Fractionation and the Characterization of Wines. *J. Agric. and Food Chem.*, 36, 316 (1988)
  19. Tomas-Barberan, F.A., Gil, M.I., Ferreres, F., Garcia-Viguera, C., Tomas-Lorente, F. : Detection of honey in Jijona turrón by HPLC analysis of flavonoids. *Alimentacion Equipos y Tecnologia*, 11 (4) 93~95 (1992)
  20. Sancho, M.T., Muniategui, S., Huidobro, J.F.,

- Simal-Lozano, J. : Provincial classification of Basque Country (northern Spain) honeys by their chemical composition. *Journal of Apicultural Research*, 30 (3/4) 168~172 (1991)
21. Sancho, M. T., Muniategui, S., Huidobro, J.F., Simal-Lozano, J. : Discriminant analysis of pollen spectra of Basque Country (northern Spain) honeys. *Journal of Apicultural Research*, 30 (3/4) 162~167 (1991)
  22. Doner, L.W., Krueger, H.W. and Reesman, R.H. : Isotopic composition of carbon in apple juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28 (2) 362~364 (1980)
  23. Niedmann, P.D. : Adulteration of apple juice concentrate with starch hydrolysate. *Chemie Mikrobiologie Technologie der Lebensmittel*, 4 (5) 132~135 (1976)
  24. Petrus, D.R. and Attaway, J.A. : Visible and ultraviolet absorption and fluorescence excitation and emission characteristics of Florida orange juice and orange pulp wash. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 63 (6) 1317~1331 (1980)
  25. Nikdel, S., Nagy, S. and Attaway, J. A. : Trace metals—defining geographical origin and detecting adulteration of orange juice. in *Adulteration of fruit juice beverages* (Nagy, S., Attaway, J.A. and Rhodes, M.E., eds), Marcel Dekker, New York, pp.81~105 (1988)
  26. Scotter, C.N.G. and Legrand, A. : NIR qualitative analysis—a new philosophy with special reference to rapid NIR screening for fruit juice authenticity. *Food Science Technology Today*, 8 (3) 167~171 (1994)
  27. Tsimidou, M. and Karakostas, K.X. : Geographical classification of Greek virgin olive oil by non-parametric multivariate evaluation of fatty acid composition. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 62 (3) 253~257 (1993)
  28. Pino, J., Nunez-de-Villavicencio, M. and Roncal, E. : Pattern recognition of GC profiles for classification of cocoa powder of Ghanaian and Cuban varieties. *Nahrung*, 36 (3) 302~306 (1992)
  29. Evans, D.G., Scotter, C.N.G., Day, L.Z. and Hall, M.N. : Determination of the authenticity of orange juice by discrimination analysis of near-infrared spectra. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1, 33~44 (1993)
  30. Scotter, C.N.G. and Voyiagis, M.N. : Oil discrimination by canonical variate analysis of near-infrared reflectance spectra. in *Food authentication by spectroscopic techniques* (Lee, M. and Scotter, C.N.G., eds), FLAIR/QUEST Coordination Group of Commission of the European Communities, pp. 21~23 (1994)
  31. Kemsley, K. : Lies, damned lies and chemometrics in Food authenticity '96—Methods for the measurement of food authenticity and adulteration. ISBN 0708405762 (1996)
  32. Bewig, K.M., Clarke, A.D., Roberts, C. and Unklesbay, N. : Discriminant analysis of vegetable oils by near-infrared reflectance spectroscopy. *JAOCs*, 71 (2) 195~200 (1994)
  33. Anon : Identification of wavelenths for near-infrared absorbers. Instrumentation Research Laboratory, Beltsville Agricultural Research Center, US Department of Agriculture, Beltsville, MD, USA.