

근적외선분광광도법을 이용한

식용유지의 산가, 요오드가, 지방산 정량법에 관한 연구

김재관* · 최옥경 · 황선일 · 정진아 · 김윤성 · 박신희 · 손미희 · 권혜정 · 이정복 · 김종찬

경기도 보건환경연구원

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

Jae-Kwan Kim* · Ok-Kyung Choi · Sun-Il Hwang · Jin-A Jeong · Yun-Sung Kim
Sin-Hee Park · Mi-Hui Son · Hye-Jung Kwon · Jung-Bock Lee · Jong-Chan Kim

Gyeonggi-do Institute of Health and Environment

Abstract

The possibility of rapid quantitative analysis of AV(Acid Value), IV(Iodine Value) and fatty acids in vegetable oils with NIRS(Near-infrared spectroscopy) was evaluated. A calibration equation calculated by MPLS regression technique was developed and correlation coefficient of determination for AV, IV, C_{16:0}, C_{18:0}, C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:3}, and C_{20:0} content were 0.9727, 0.997, 0.9805, 0.942, 0.9987, 0.9994, 0.9966, and 0.975 respectively. According to the data obtained from validation study, R² of contents of perilla, corn, soybean, rapeseed oils were 0.897, 0.993, 0.935, 0.707, 0.994, 0.996, 0.984, 0.798, SEP of contents of 0.185, 1.367, 0.899, 0.640, 1.498, 1.360, 0.476, 0.076 by MPLS. The results indicate that the NIRS procedure can potentially be used as a non-destructive analysis method for the rapid and simple measurement of AV, IV and fatty acids in vegetable oils.

Key words : NIRS, Vegetable oils, AV, IV, Fatty acids

*Corresponding author E-mail : dagan@gg.go.kr

I. 서론

식용유지는 단백질, 탄수화물과 함께 식품의 3대 영양소로서 중요한 에너지원인 동시에 생리작용에 필요한 필수지방산을 공급하며 지용성비타민의 운반체로 작용하는 중요한 영양성분이다. 또한 각종 식품에 풍부한 풍미를 부여할 뿐만 아니라 열을 전달하는 매체로서 음식의 유연성과 바삭바삭한 질감을 형성하여 음식의 맛을 향상시켜주는 등 식품에 독특한 특성을 부여하고 식후 포만감을 느끼게 한다¹⁻²⁾.

최근 외식산업의 발달등 식생활의 급격한 서구화로 인해 식용유지의 섭취량이 지속적으로 증가하였는데 국민 1인당 1년에 공급되는 유지량이 1985년 9.2kg에서 2005년에는 18.5kg로 증가되었으며 같은 기간 1인당 1일 공급량 역시 25.3g에서 50.7g로 20년 동안 약 두 배가 증가되었다. 또한 식용유지의 소비동향은 동물성유지는 지속적으로 감소하고 식물성유지의 소비량이 증가하는 경향을 보이고 있다³⁾. 이와 같은 식용유지의 소비추세는 식품의 질과 안전성을 중요시하는 사회현상에 따라 품질관리 및 품질평가를 더욱 중요한 문제로 대두시키고 있다.

식용유지의 품질평가에 대하여 많은 연구가 보고되고 있으나 그 방법이 복잡하여 다량의 시약이 필요하고 재현성과 분석에 걸리는 시간 때문에 많은 양의 시료를 처리하는 반복적인 분석에는 여러 가지 문제점을 노출하고 있다. 따라서 식용유지의 품질을 쉽게 판별할 수 있는 분석법을 확립하여 효율적인 품질관리가 이루어져야 할 것이다. 이에 본 연구에서는 적은 양의 시료로서 빠른 시간내에 측정이 가능한 근적외선분광분석법을⁴⁻⁹⁾ 이용하여 산가, 요오드가, 지방산 등을 신속, 정확하게 측정하여 식용유지의 품질을 평가할 수 있는 기초자료를 제시하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 분석시료

2007년 1월부터 12월까지 경기지역에서 유통되고 있는 식용유지를 대상으로 하였다. 유형별로는 고추씨기름 7건, 콩기름 49건, 옥수수기름 39건, 올리브유 33건, 채종유(카놀라유) 34건, 포도씨유 33건, 미강유(현미유) 5건, 해바라기유 6건, 팜유 6건, 향미유 4건, 호박씨유 2건, 호두유 3건, 정제가공유지 및 홍화유 각 1건, 기타 식용유지 3건등 총 15종 226건을 대상으로 하였다.

2. 시약 및 기기

지방산 methyl ester(palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, arachidic acid)표준품은 순도 99%제품(Sigma Co., USA)을 사용하였으며 그 외의 이화학적 성분분석에 사용한 시약은 HPLC용 및 특급시약(DaeJung, Korea, J.T. Baker, USA, Merck, USA, Wako, Japan)을 사용하였다. NIR Syst ems은 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(Verson v 1.63, InfraSoft International U.S.A)를 사용하였다. 이화학적인 방법에 의한 산가(AV, Acid Value), 요오드가(IV, Iodine Value)의 적정은 manual titrator (Schott, Germany)를 사용하였으며 지방산은 dry thermo bath(MG-2100, EYELA, JAPAN)와 HP-7683 injector가 장착된 GC HP-6890(Hewlett Packard, U.S.A) system을 사용하였다.

3. 스펙트럼측정 및 화학적 분석

투과법을 이용하여 Table 1의 조건으로 각 시료의 스펙트럼을 측정하였다. 시료를

직경 8mm의 일회용 바이알에 취하여 온도에 의한 스펙트럼의 오차를 줄이기 위해 60℃로 가온한 후 liquid analyzer를 사용하여 파장 400~2,500nm의 범위에서 2nm의 간격으로 측정하여 1,050개의 data points를 얻었다. Reference로 공기를 16회 반복 측정한 후 각 시료를 32회 반복 측정한 평균치로서 스펙트럼을 얻었으며 시료 1점당 2회 반복 측정하였다. AV, IV 및 지방산 분석은 식품공전법에 따라 각각 3회 분석하여 그 평균치를 이화학적 분석치로 하였으며 지방산 분석조건은 Table 2와 같다.

Table 1. Conditions of scanning parameters

Detection mode	Liquid transmission
Sample cell	Vial, 8×40mm
Temperature	60℃
Attachment profile	Liquid analyzer
Wavelength	400~2,500nm
Spectrum	1,050 data points
Scanning	Reference revs. 16
	Sample 1
	Sample revs. 32

Table 2. Analysis condition of GC

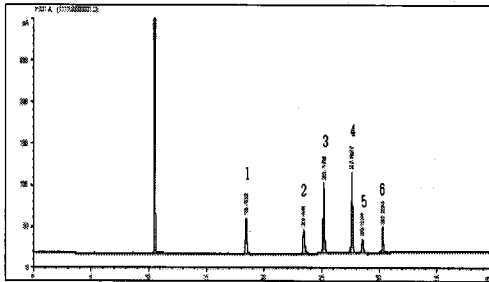
Detector	FID(Hewlett Packard, U.S.A) SP™-2560 capillary column
Column	(100m×0.25mm×0.20 μ m film)
Gas Flow	N ₂ : 1ml/min
Rate	Air : 300ml/min H ₂ : 30ml/min Split ratio : 1/50
Temperature	Injector : 230℃ Detector : 230℃ Oven
	180℃ for 20min ————— 230℃ for 10min 5℃/min

III. 결과 및 고찰

1. 이화학적 분석결과

각 식용유지의 AV 및 IV의 특성을 Table 3에 나타내었다. 각 식용유지에 따라 다양한 값을 나타냈는데 AV의 경우 고추씨유 1.2~1.7, 콩기름 0.01~0.11, 옥수수기름 0.07~0.21, 올리브유 0.08~0.94, 카놀라유 0.02~0.11, 팜유 0.05~0.07, 포도씨유 0.06~0.18, 현미유 0.2~0.5, 해바라기유 0.04~0.36, 향미유 0.23~3.5, 호박씨유 2.4~0.0, 호두유 0.08~1.5, 기타식용유지 0.08~0.38, 정제가공유지 0.07, 홍화유 0.10으로 나타났다. 정제가공유지 및 홍화유를 제외한 각 식용유지의 평균값은 각각 1.4, 0.06, 0.11, 0.51, 0.06, 0.06, 0.12, 0.34, 0.13, 1.1, 0.1, 1.4, 0.69, 0.17로 나타났다. 고추씨유와 같이 색택이 진한 식용유지에서 AV가 비교적 높게 나타났으며 맑은 색택을 나타내는 식용유지에서 비교적 낮게 나타나는 경향을 보였다. 이 중 해바라기유와 향미유에서 각각 1건이 규격기준을 초과하는 것으로 나타나 약 0.88%의 부적합률을 나타냈다. 대량으로 유통되고 식품가공용으로 사용되지 않은 완제품에서의 AV 부적합은 매우 드문 현상으로 본 연구에서 부적합으로 판정된 제품은 유통과정에 문제가 있는 것으로 추정된다. 특히 향미유의 경우 올리브유를 주성분으로 하고 이에 후추등을 다량 첨가한 것으로 후추의 수분 등으로 인해 AV가 높아진 것으로 사료된다. 한편 IV는 고추씨유 133.5~138.1, 콩기름 124.1~137.1, 옥수수기름 116.4~127.1, 올리브유 76.1~87.9, 카놀라유 112.1~122.2, 팜유 52.1~56.9, 포도씨유 126.1~144.9, 현미유 101.0~108.7, 해바라기유 80.1~134.5, 향미유 83.4~133.3, 호박씨유 118.1~119.4, 호두유 149.6~156.7, 기타식용유지 90.4~132.3, 정제가공유지 98.3, 홍화유 140.9로 나타났으며 해바라기유의 경우 고올레산해바라기유를 제외하면 126.6~134.5의 값을 나타내었다. 정제가공유지 및 홍화유를 제외한 각 식용유지의 IV 평

균값은 각각 135.3, 130.4, 121.9, 82.1, 117.3, 135.0, 104.5, 122.4, 115.3, 140.9, 119.4, 152.1, 111.9로 나타나 식용유지의 불포화도에 따라 많은 차이를 나타내었다. Table 4 및 fig 1은 각 식용유지의 지방산 조성 및 지방산 표준품의 크로마토그램을 나타낸 것으로 C_{16:0}, C_{18:0}, C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:3}, C_{20:0}이 각각 고추씨유에서는 13.4~17.3%, 2.2~2.5%, 8.0~9.2%, 71.1~74.8%, 0.31~0.63%, 0.29~0.35%로 평균값은 각각 14.3%, 2.4%, 8.8%, 74.0%, 0.40%, 0.32%로 나타났다. 콩기름에서는 11.1~12.9%, 3.8~5.4%, 20.8~27.7%, 51.6~55.5%, 4.2~7.8%, 0.34~0.42%로 평균값은 각각 11.9%, 4.7%, 23.3%, 54.1%, 6.1%, 0.38%로 나타났다.



1. Palmitic acid, 2. Stearic acid, 3. Oleic acid, 4. Linoleic acid, 5. Linolenic acid, 6. Arachidic acid

Fig. 1. Chromatography of fatty acid standards.

옥수수기름에서는 11.8~14.6%, 2.0~2.7%, 27.7~32.4%, 49.9~56.2%, 0.35~1.9%, 0.39~0.52%로 평균값은 각각 12.9%, 2.2%, 29.9%, 53.9%, 0.92%, 0.45%로 나타났다. 올리브유에서는 10.6~24.3%, 2.8~6.1%, 35.7~77.8%, 2.3~22.2%, 0.48~0.82%, 0.37~0.78%로 평균값은 각각 13.9%, 3.9%, 70.5%, 8.0%, 0.63%, 0.45%로 나타났다. 카놀라유에서

Table 3. The Comparison of AV, IV and fatty acids in vegetable oils

		Acid Iodine	
		value	value
Red pepper seed Oil	Min.	1.2	133.5
	Max.	1.7	138.1
	Mean	1.4	135.3
Soybean oil	Min.	0.01	124.1
	Max.	0.11	137.1
	Mean	0.06	130.4
Corn oil	Min.	0.07	116.4
	Max.	0.21	127.1
	Mean	0.11	121.9
Olive oil	Min.	0.08	76.1
	Max.	0.94	87.9
	Mean	0.51	82.1
Canola oil	Min.	0.02	112.1
	Max.	0.11	122.2
	Mean	0.06	117.3
Palm oil	Min.	0.05	52.1
	Max.	0.07	56.9
	Mean	0.06	53.3
Grape Seed oil	Min.	0.06	126.1
	Max.	0.18	144.9
	Mean	0.12	135.0
Brown rice oil	Min.	0.2	101.0
	Max.	0.5	108.7
	Mean	0.34	104.5
Sunflower oil	Min.	0.04	80.1
	Max.	0.36	134.5
	Mean	0.13	122.4
Seasoning oil	Min.	0.23	83.4
	Max.	3.5	133.3
	Mean	1.1	115.3
Pumpkin seed oil	Min.	2.4	118.1
	Max.	3.5	119.4
	Mean	2.9	118.7
Walnut oil	Min.	0.08	149.6
	Max.	1.5	156.7
	Mean	0.69	152.1
Other vegetable oils	Min.	0.08	90.4
	Max.	0.38	132.3
	Mean	0.17	111.9

는 4.6~8.9%, 2.0~2.7%, 45.7~62.3%, 21.0~36.6%, 5.9~10.1%, 0.59~0.64%로 평균값은 각각 5.5%, 2.2%, 58.9%, 24.8%, 8.4%, 0.2%로 나타났다. 팜유에서는 44.8~45.9%, 4.5~4.6%, 36.9~

37.4%, 9.3~9.7%, 0.14~0.17%, 0.36~0.38%로 평균값은 각각 45.3%, 4.6%, 37.1%, 9.5%, 0.16%, 0.38%로 나타났다. 포도씨유에서는 6.9~9.7%, 3.6~5.4%, 14.9~27.6%, 58.7~73.7%, 0.18~0.88%, 0.16~0.39%로 평균값은 각각 8.0%, 4.1%, 20.4%, 66.9%, 0.38%, 0.24%로 나타났다. 현미유에서는 15.4~18.1%, 1.8~2.1%, 40.3~43.6%, 22.5~27.5%, 0.41~0.43%, 0.62~0.74%로 평균값은 각각 17.1%, 2.0%, 41.9%, 24.9%, 0.42%, 0.70%로 나타났다. 해바라기유에서는 3.8~6.8%, 3.4~5.3%, 24.7~87.4%, 5.0~64.9%, 0.14~0.94%, 0.26~0.34%로 평균값은 각각 6.2%, 4.0%, 36.9%, 52.5%, 0.47%, 0.30%로 나타났다. 향미유에서는 9.8~15.9%, 2.4~4.8%, 19.0~76.5%, 6.8~57.4%, 0.73~13.8%, 0.34~0.43%로 평균값은 각각 11.7%, 4.0%, 39.3%, 39.9%, 4.7%, 0.4%로 나타났다. 호박씨유에서는 13.7~14.2%, 6.5~6.7%, 20.9~21.1%, 57.3~57.8%, 0.36~0.59%, 0.3~0.5%로 평균값은 각각 14.0%, 6.6%, 21.0%, 57.6%, 0.48%, 0.40%로 나타났다. 호두유에서는 6.8~7.8%, 2.6~2.9%, 14.8~18.1%, 60.4~61.1%, 11.6~13.3%, 0~0로 평균값은 각각 7.3%, 2.8%, 16.9%, 60.8%, 12.2%, 0%로 나타났다. 기타식용유지에서는 9.8~15.9%, 2.5~4.5%, 22.2~67.0%, 6.8~54.4%, 0.91~13.8%, 0.34~0.41로 평균값은 각각 12.1%, 3.9%, 43.0%, 33.7%, 7.1%, 0.37%로 나타났다. 정제가공유지는 4.1%, 1.9%, 53.8%, 18.4%, 0.60%, 7.6%로 나타났으며 기타 포화지방산이 13.6%로 나타났다. 홍화유는 7.5%, 2.8%, 15.0%, 74.4%, 0%, 0.3%로 나타났다.

지방산조성비에 의한 포화지방산의 함량은 팜유>정제가공유지>호박씨유>현미유>올리브유>고추씨유, 콩기름>기타식용유지, 향미유>옥수수유>포도씨유>홍화유>해바라

기유, 호두유>카놀라유순으로 높게 나타났다. 단일불포화지방산은 올리브유>카놀라유>기타식용유지>현미유>향미유>해바라기유>옥수수유>콩기름>호박씨유, 포도씨유>호두유>홍화유>고추씨유>정제가공유지>팜유순으로 높게 나타났다. 다중불포화지방산은 고추씨유, 홍화유>호두유>포도씨유>콩기름>호박씨유>옥수수유>해바라기유>향미유>기타식용유지>카놀라유>현미유>올리브유>정제가공유지>팜유의 순으로 많은 것으로 나타났다. 이러한 지방산 조성은 올리브유와 현미유를 제외하고 기 보고된 연구결과와 비슷한 것으로 나타났다¹⁰⁻¹⁸⁾. 올리브유에서 기 보고된 바와는 다소 상이한 결과를 나타낸 것은 33건의 시료중 3건에서 기인되었다. 3건의 올리브유 시료는 AV 및 IV에서는 규격기준 이내의 결과를 보였으나 지방산은 트랜스지방산이 다량 함유된 것으로 나타나 품질이 떨어지는 제품이 일부 유통되는 것으로 추정된다. 따라서 지방산 규격신설이 필요할 것으로 사료되며 더불어 이에 대한 지속적인 추적조사가 필요할 것으로 판단된다. 한편 현미유에서는 다른 식물성 식용유지와는 달리 2개의 지방산이 더 있는 것으로 나타났으나 표준품의 부재로 지방산 종류를 확인하지는 못하였으며 기보고된 미장유등과 비교했을 때 linoleic acid (C18:2)가 약 8~10%정도 낮게 나타났다.

2. 검량식 작성 및 검증

400~2,500nm에서 측정된 스펙트럼을 Table 5의 조건으로 미분하여 검량식을 작성하였다. 선택된 파장영역에서 1차미분하고 4nm 간격으로 4개점을 smooth한 후 산란보정(SNV and Detrend)하는 방법으로 수행하였다. 그리고 table 6에서와 같이 시료를 4개의 상호확인그룹(Cross validation groups)으로 나누어 data set에서 계산되어질 때 사용되는 최대 term의 수를 16으로 하고, 크게 차이가 나는 시료를 지우는

과정을 3~5회 반복하여 각 성분별로 작성하였다. 검량선 검증은 검량식 작성때 포함되지 않은 30개의 시료를 사용하였으며 시료 분석의 정확도는 근적외선분광분석 결과와 각 항목별 결정계수 및 표준오차로 나타내었다.

Table 5. Conditions of the first derivative

Math treatment	1, 4, 4, 1
derivative	1st
gap	4 nm
smooth	4 point
second smooth	1 point
Scatter	SNV and Detrend

Table 6. Conditions of calibration curve for vegetable oils

Cross validation groups	4
Maximum number of terms	16
Number of outlier elimination passes	3 ~ 5
Missing data value	0
Critical 'T' outlier value	2.5
Critical 'GH' outlier value	10
Critical 'X' outlier value	10

부분최소제곱법(MPLS regression)으로 작성된 검량식은 Table 7과 같다. 유지의 중요한 품질평가 항목인 AV는 R^2 (Coefficient of determination)값이 0.9727, SEC(Standard Error of Calibration)는 0.0553, SECV(Standard Error of Cross Validation)는 0.0856으로 나타나 비교적 안정된 검량선을 얻을 수 있었다. 검량식을 검증한 결과 AV는 R^2 값이 0.897, SEP(Standard Error of Prediction)는 0.185, SEPC(Standard Error of

Prediction Corrected for bias)는 0.188, bias 0.017로 나타났다. 검량선의 R^2 값이 0.99이상으로 나타날 경우 매우 신뢰성 있는 검량선으로 판단할수 있는데 AV의 R^2 이 값이 그 이하로 나타난 것은 검량선작성에 사용된 시료의 AV의 범위가 0.01~3.5로 비교적 좁고 특히 대부분 시료의 AV가 0.2이하로 나타난 것에 기인한다. 검증했을때의 R^2 역시 0.9 이하로 낮게 나타났는데 이는 호박씨기름과 고추씨기름등에 기인한 것으로 시료 구입의 어려움 때문에 검량선에 사용한 시료의 수가 적고 또한 심하게 착색되어 있어 낮게 나타났다. 그러나 이것을 제외하고 검증했을 때의 R^2 값은 0.932로 나타나 실제 분석에 응용할 때 AV가 0.2이하로 낮게 나타나는 검량선과 0.5이상으로 나타나는 식용유지의 검량선을 작성하여 시험하는 것이 효과적으로 나타났으며 분석오차를 줄이기 위해 지속적인 시료의 업데이트가 필요할 것으로 사료된다.

IV는 R^2 값이 0.997, SEC는 1.0854, SECV는 1.1793으로 나타났으며 미지시료를 이용하여 검량식을 검증한 결과 R^2 값이 0.993, SEP는 1.367, SEPC는 1.390, bias는 0.082로 나타났다. 검량선의 R^2 값이 매우 높게 나타난 것은 식용유지의 IV 범위가 52.1~156.7로 분포범위가 넓기 때문이며 AV과 달리 시료의 선택에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. IV는 지방산의 불포화도를 파악할 수 있는 중요한 항목이나 시험자의 숙련도가 떨어질 경우 오차가 크게 나타나는 단점이 있다. 그러나 작성된 검량선은 식용유지의 IV를 높은 재현성으로 효과적으로 측정할 수 있는 것으로 나타났다.

Table 4. The Comparison of AV, IV and fatty acids in vegetable oils

Item		C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C _{20:0}	SFA	PUFA	UFA
Vegetable oils										
Red pepper seed oil	Min.	13.4	2.2	8.0	71.1	0.31	0.29	15.8	71.7	79.8
	Max.	17.3	2.5	9.2	74.8	0.63	0.35	20.2	75.1	84.2
	Mean	14.3	2.4	8.8	74.0	0.40	0.32	16.7	74.4	83.3
Soybean oil	Min.	11.1	3.8	20.8	51.6	4.2	0.34	15.6	56.0	81.6
	Max.	12.9	5.4	27.7	55.5	7.8	0.42	18.4	62.9	84.4
	Mean	11.9	4.7	23.3	54.1	6.1	0.38	16.6	60.2	83.4
Corn oil	Min.	11.8	2.0	27.7	49.9	0.35	0.39	14.0	51.0	82.2
	Max.	14.6	2.7	32.4	56.2	1.9	0.52	17.8	57.7	86.0
	Mean	12.9	2.2	29.9	53.9	0.92	0.45	14.8	53.5	82.7
Olive oil	Min.	10.6	2.8	35.7	2.3	0.48	0.37	14.6	2.2	40.1
	Max.	24.3	6.1	77.8	22.2	0.82	0.78	31.2	22.7	85.4
	Mean	13.9	3.9	70.5	8.0	0.63	0.45	18.1	8.6	79.1
Canola oil	Min.	4.6	2.0	45.7	21.0	5.9	0.59	6.6	24.6	88.8
	Max.	8.9	2.7	62.3	36.6	10.1	0.64	11.1	43.8	93.3
	Mean	5.5	2.2	58.9	24.8	8.4	0.2	8.0	33.2	92.0
Palm oil	Min.	44.8	4.5	36.9	9.3	0.14	0.36	49.5	46.6	9.9
	Max.	45.9	4.6	37.4	9.7	0.17	0.38	50.7	47.4	10.1
	Mean	45.3	4.6	37.1	9.5	0.16	0.38	50.0	47.0	9.9
Grape Seed oil	Min.	6.9	3.6	14.9	58.7	0.18	0.16	11.0	59.1	84.6
	Max.	9.7	5.4	27.6	73.7	0.88	0.39	15.4	74.0	88.9
	Mean	8.0	4.1	20.4	66.9	0.38	0.24	12.2	67.3	87.8
Brown rice oil rice-bran	Min.	15.4	1.8	40.3	22.5	0.41	0.62	17.3	22.9	63.6
	Max.	18.1	2.1	43.6	27.5	0.43	0.74	20.9	27.9	68.5
	Mean	17.1	2.0	41.9	24.9	0.42	0.70	19.5	25.1	67.0
Sunflower oil	Min.	3.8	3.4	24.7	5.0	0.14	0.26	7.6	5.3	87.5
	Max.	6.8	5.3	87.4	64.9	0.94	0.34	12.5	61.7	92.4
	Mean	6.2	4.0	36.9	52.5	0.47	0.30	10.4	52.7	89.7
Seasoning oil	Min.	9.8	2.4	19.0	6.8	0.73	0.34	12.3	8.4	80.1
	Max.	15.9	4.8	76.5	57.4	13.8	0.43	19.9	64.2	87.7
	Mean	11.7	4.0	39.3	39.9	4.7	0.4	16.1	44.6	83.9
Pumpkin seed oil	Min.	13.7	6.5	20.9	57.3	0.59	0.30	20.7	78.8	57.9
	Max.	14.2	6.7	21.1	57.8	0.36	0.50	21.2	79.3	58.2
	Mean	14.0	6.6	21.0	57.6	0.48	0.40	21.0	79.0	58.0
Walnut oil	Min.	6.8	2.6	14.8	60.4	11.6	0	9.6	72.2	89.2
	Max.	7.8	2.9	18.1	61.1	13.3	0	10.8	74.4	90.4
	Mean	7.3	2.8	16.9	60.8	12.2	0	10.0	73.0	90.0
Other vegetable oils	Min.	9.8	2.5	22.2	6.8	0.91	0.34	12.3	20.3	80.1
	Max.	15.9	4.5	67.0	54.4	13.8	0.41	19.9	61.6	87.7
	Mean	12.1	3.9	43.0	33.7	7.1	0.37	16.2	40.8	83.8

C_{16:0} : Palmitic acid,

C_{18:0} : Stearic acid,

C_{18:1} : Oleic acid,

C_{18:2} : Linoleic acid,

C_{18:3} : Linolenic acid

C_{20:0} : Arachidic acid,

SFA : Saturated fatty acid,

UFA : Unsaturated fatty acid,

PUFA : Polyunsaturated fatty acid

Table 7. Results of MPLS analysis for determining the acid value, iodine value and fatty acids

Item	Calibration			Validation			
	RSQ	SEC	SECV	RSQ	SEP	SEPC	Bias
Acid value	0.9727	0.0553	0.0856	0.897	0.185	0.188	0.017
Iodine value	0.9970	1.0854	1.1793	0.993	1.367	1.390	0.082
Palmitic acid	0.9805	0.4304	0.5038	0.935	0.899	0.999	0.108
Stearic acid	0.9420	0.2536	0.2761	0.707	0.640	0.652	0.005
Oleic acid	0.9987	0.7769	0.8595	0.994	1.498	1.513	0.516
Linoleic acid	0.9994	0.5780	0.6463	0.996	1.360	1.379	0.131
Linolenic acid	0.9966	0.1871	0.2177	0.984	0.476	0.486	0.010
Arachidic acid	0.9750	0.0217	0.0279	0.798	0.076	0.080	0.004

MPLS : Modified Partial Least Squares

SEC : Standard Error of Calibration

SEP : Standard Error of Prediction

SECV : Standard Error of Cross Validation

SEPC : Standard Error of Prediction Corrected for bias

Bias : Difference between reference and NIR values

지방산 중 palmitic acid는 R^2 값이 0.9805, SEC는 0.4304, SECV는 0.5038로 나타났으며 검증한 결과 R^2 0.935, SEP는 0.899, SEPC는 0.999, bias는 0.108로 나타났다. Stearic acid는 R^2 0.942, SEC는 0.2536, SECV는 0.2761로 나타났으며 검증한 결과 R^2 0.707, SEP는 0.640, SEPC는 0.652, bias 0.005이었다. Oleic acid는 R^2 0.9987, SEC는 0.7769, SECV는 0.8595로 나타났으며 검증한 결과 R^2 0.994, SEP는 1.498, SEPC는 1.513, bias 0.516으로 나타났다. Linoleic acid는 R^2 0.9994, SEC는 0.578, SECV는 0.6463으로 나타났으며, 검증한 결과 R^2 0.996, SEP는 1.360, SEPC는 1.379, bias 0.131으로 나타났다. Linolenic acid는 R^2 0.9966, SEC는 0.1871, SECV는 0.2177로 나타났으며 검증한 결과 R^2 0.984, SEP는 0.476, SEPC는 0.486, bias 0.01로 나타났다. Arachidic acid는 R^2 0.975, SEC는 0.0217, SECV는 0.0279로 나타났으며 검증한 결과 R^2 0.798, SEP는 0.076, SEPC는 0.080,

bias 0.004로 나타났다. 대부분의 지방산에서 비교적 안정된 결과를 나타내었으나 stearic acid와 arachidic acid는 검증했을 때 신뢰도가 다소 낮게 나타났다. 신뢰도가 낮게 나타난 이유는 호박씨기름과 호두유 등의 시료수가 적었기 때문인데 충분한 시료를 확보하면 훨씬 더 높은 신뢰도를 나타낼 것으로 판단되며 작성된 검량선은 식용유지의 품질평가에는 활용이 가능한 것으로 나타났다.

Fig. 2~9는 이화학적 분석결과를 바탕으로 MPLS를 이용하여 작성한 검량선으로 정량범위는 AV 0~1.54, IV 51.4~180.1, palmitic acid 0~30.9%, stearic acid 0.23~6.7%, oleic acid 0~97.2%, linoleic acid 0~108.3%, linolenic acid 0~12.1% 그리고 arachidic acid 0~0.82%로 나타났다. 식용유지에 따라 AV, IV 및 지방산 조성등 품질특성이 조금씩 다르기 때문에 각 검량선마다 data points가 2~3곳에 몰려있는 경향을 나타내고 있으며 이에따라 검량식으로 정량할 수 있는 범위도 비교적 넓은 분포를 나타내고 있다.

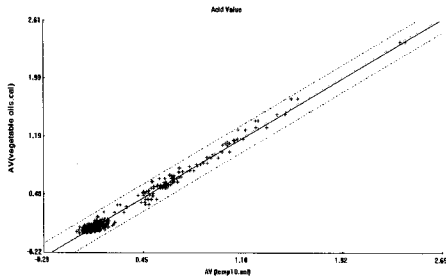


Fig. 1. calibration curve for acid value in vegetable oils using MPLS.

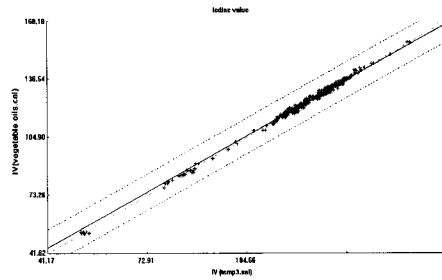


Fig. 2. calibration curve for iodine value in vegetable oils using MPLS.

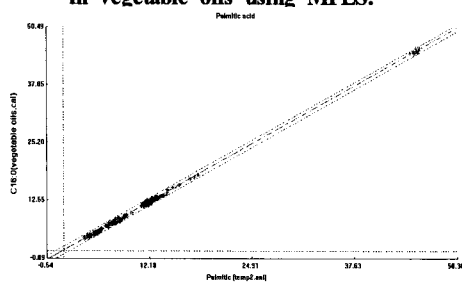


Fig. 3. calibration curve for palmitic acid in vegetable oils using MPLS.

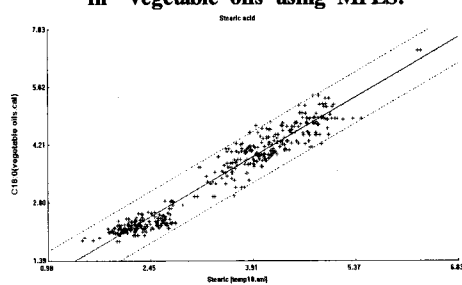


Fig. 4. calibration curve for stearic acid in vegetable oils using MPLS.

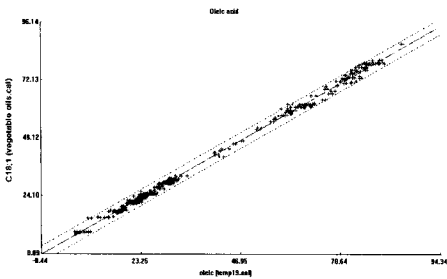


Fig. 5. calibration curve for oleic acid in vegetable oils using MPLS.

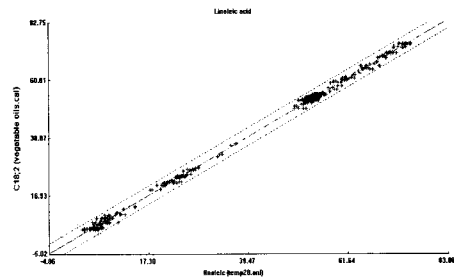


Fig. 6. calibration curve for linoleic acid in vegetable oils using MPLS.

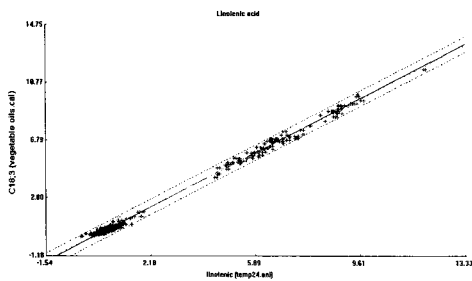


Fig. 7. calibration curve for linolenic acid in vegetable oils using MPLS.

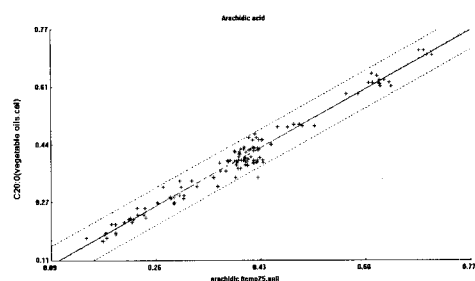


Fig. 8. calibration curve for arachidic acid in vegetable oils using MPLS.

Table 8. Minimum and maximum errors with the NIR spectrum data and chemical assay data

Item	Min	Max
Acid value	0.0	0.77
Iodine value	0.01	2.9
Palmitic acid(%)	0.05	2.9
Stearic acid(%)	0.01	2.2
Oleic acid(%)	0.18	2.5
Linoleic acid(%)	0.07	3.5
Linolenic acid(%)	0.01	1.7
Arachidic acid(%)	0.01	0.19

3. 이화화적인 분석법과 근적외분석법의 오차비교

Table 8은 검증용 시료군에서 근적외분광분석법에 의한 결과와 식품공전법으로 수행하여 얻은 결과를 바탕으로 최소오차 및 최대오차를 단순 비교한 것으로 AV의 경우 시험법간의 차이는 최소 0.0, 최대 0.77이었으며, IV는 최소 0.01, 최대 2.9, palmitic acid는 최소 0.05%, 최대 2.9%, stearic acid는 최소 0.01%, 최대 2.2%, oleic acid는 최소 0.18%, 최대 2.5%, linoleic acid는 최소 0.07%, 최대 3.5%, linolenic acid는 최소 0.01%, 최대 1.7%, arachidic acid는 최소 0.01%, 최대 0.19%로 나타났다. 한편 두 시험법의 평균값의 차이를 비교한 결과 시험법간의 차이는 AV의 경우는 0.02이었으며, IV는 0.08, palmitic acid는 0.11%, stearic acid는 0.01%, oleic acid는 0.19%, linoleic acid는 0.13%, linolenic acid는 0.01%로 arachidic acid는 0.004% 나타나 각각의 전체 평균값의 차이는 매우 적은 것으로 나타났다. AV를 비롯한 일부항목에서 비교적 큰 오차를 보이고 있으나 이는 검량선 작성 시 시료의 수가 적었던 호박씨, 고올레산해바라기유, 고추맛기름등에 의한 것으로 이러한 현상은 시료의 수를 증가시킴으로서 쉽게 해결할 수 있을 것으로 판단된다. 적정법에 의한 AV, IV의 시험법이 시료의 채취량이

나 종말점에서 시험자간의 판단차이 등으로 인해 많은 문제점을 노출하고 있는 점을 감안하면 본 시험법에서의 오차는 크게 문제가 되지 않을 것으로 사료된다. 한편 버터, 마아가린 등의 동시분석 가능성도 검토하였으나 수분함량이 많이 이를 제거해야 하는 문제로 인해 본 연구에서는 제외시켰다. 본 연구의 결과 근적외선 분광분석법으로 단시간 내에 AV, IV, 지방산 6종의 함량을 측정하여 식물성식용유지의 품질특성을 파악할 수 있는 가능성이 제시되었으며 스크리닝 분석법으로써 충분한 활용가치가 있는 것으로 나타났다.

IV. 결론

근적외선 분광분석법을 이용하여 식물성식용유지의 AV, IV, 지방산(palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, arachidic acid)을 측정할 수 있는 방법을 개발하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 개발된 검량식의 R^2 , SEC, SECV값은 AV가 각각 0.9727, 0.0553, 0.0856, IV는 0.997, 1.0854, 1.1793, 지방산 중 palmitic acid는 0.9805, 0.4304, 0.5038, stearic acid는 0.942, 0.2536, 0.2761, oleic acid는 0.9987, 0.7769, 0.8595, linoleic acid는 0.9994, 0.578, 0.6463, linolenic acid는 0.9966, 0.1871, 0.2177, arachidic acid는 0.975, 0.0217, 0.0279로 나타나 안정된 검량선을 얻었다.
2. 검량식을 검증한 결과 R^2 , SEP, SEPC, bias는 각각 AV에서 0.897, 0.185, 0.188, 0.017, IV에서 0.993, 1.367, 1.390, 0.082, palmitic acid에서 0.935, 0.899, 0.999, 0.108, stearic acid에서 0.707, 0.640, 0.652, 0.005, oleic acid에서 0.994, 1.498, 1.513, 0.516, linoleic acid에서 0.996,

1.360, 1.379, 0.131, linolenic acid 0.984, 0.476, 0.486, 0.010, arachidic acid 에서 0.798, 0.076, 0.080, 0.004로 나타났다.

3. 근적외선분광분석법과 이화학적분석법의 평균값의 차이는 AV 0.02, IV 0.08, palmitic acid 0.11%, stearic acid 0.01%, oleic acid 0.19%, linoleic acid 0.13%, linolenic acid 0.01%로 arachidic acid 0.004%로 나타났다.

본 연구에서 개발한 방법은 간단하게 식용유지를 측정할 수 있어 스크리닝시험법으로 활용하면 인력, 분석시간 절약, 예산절감 및 실험환경 개선 등의 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 송재철 : 식품재료학, 교문사, 351-361. 1992.
2. 김동훈 : 식품화학, 탐구당, 451-506. 1998.
3. 한국농촌경제연구원. 식품수급표 <http://www.krei.re.kr/kor/main.php>. 2005.
4. Marena Manley* and Kerstin Eberle : Comparison of Fourier transform near infrared spectroscopy partial least square regression models for South African extra virgin olive oil using spectra collected on two spectrophotometers at different resolutions and pathlengths, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 14(2), 111-126. 2006..
5. T. Golebiowski, A.S. Leong and J.F.Panozzo : Near infrared reflectance spectroscopy of oil in intact canola seed (*Brassica napus* L.). II. Association between principal components and oil content, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 13(5), 255-264. 2005.
6. T. Golebiowski : Near infrared reflectance spectroscopy of oil in intact canola seed (*Brassica napus*, L.). I. Attributes of the intact seed spectrum, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 12(5), 325-330. 2004.
7. A. Jiménez Márquez : Monitoring carotenoid and chlorophyll pigments in virgin olive oil by visible-near infrared transmittance spectroscopy. On-line application, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 11(3), 219-226. 2003.
8. Kazuhiro Nakamichi, a Ken-ichiro Suehara, a* Yasuhisa Nakano, a Koji Kakugawa, b Masahiro Tamaic and Takuo Yanoa : Measurement of the concentrations of mannosyl erythritol lipid and soybean oil in the glycolipid fermentation process using near infrared spectroscopy, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 10(1), 53-61. 2002.
9. 홍진환, 최재천, 최현철, 강명희, 최장덕, 양창숙, 김광수, 백성열, 김보경, 오해성, 이희식, 조래광 : 근외선분광분석법에 의한 옥배유, 팜유, 돈지의 산가, 요오드가, 비누화가 측정, 식품의약품안전청 연보, 1, 123- 129. 1997.
10. 황종택, 강한철, 김태수, 박원종 : 포도씨의 지방질 조성과 이화학적 특성, 한국식품영양학회지, 12(2), 150-155. 1999.
11. 권용주, 송근섭. 이태규 호박씨의 지방성분에 관한 연구 전북대학교 농업과학기술연구소 농대논문집, 16, pp. 107-114.1985.
12. 최기영, 고영수 : 한국산 식물식용유지의 성분에 관한 연구 -제3보 해바라기 종자의 유성성분에 대하여- 한국영양학회지, 12(2), 2075-2085. 1979.
13. 권경순, 김현규, 안명수 : 일반계 및

- 다수계 미강유의 지방질 함량과 중성지방질 조성, 한국식품과학회지, 28(2), 207-211. 1996.
14. 김준한, 곽동윤, 최명숙, 문광덕 : 한국산과 중국산 홍화종실의 화학적 성분 비교, 한국 식품과학회지, 31(4), 912-918. 1999.
15. 신동화, 정종구 : 쌀눈 유지의 저장중 변화와 지방산 구성, 한국식품과학회지, 30(1), 77-81. 1998.
16. 김현위, 배수경, 이해순 : 국내 유통되는 올리브오일의 품질특성 실태조사, 한국식품과학회지, 35(6), 1064-1071. 2003.
17. 강명화, 류수노, 김진경, 방진기, 이봉호 : 국내 유료작물의 생산과 식용유 수급동향, 한국 국제농업개발학회지, 11(3), 298-306. 1999.
18. 김세원, 고영수 : 국내 식물성 혼합유의 산화 안정성 및 가열시 이화학적 변화에 관한 연구, 한국생활과학연구, 10, 193-220. 1992.