

# 전자코 및 X-ray 형광분석광도계를 이용한 길경의 원산지 판별 방법에 대한 연구

노봉수\* · 김수정\*\*

(\*서울여자대학교 식품과학부 · \*\*국립농산물 품질관리원)

## Discrimination of habitat for Platycodon using electronic nose and X-ray fluorescence spectrometer

Noh, Bong-Soo\* · Kim, Su-Jeong\*\*

\*Dept. of Food Science, Seoul Women's University

\*\*National Agricultural Products Quality Management Service

### 적 요

전자코, X-ray 형광분석광도계, NIR 를 이용하여 길경으로부터 발생되는 여러 가지 휘발성 물질 및 금속성분의 분석을 측정하고, 이들 시료가 함유하고 있는 functional 잔기의 분포를 토대로 패턴 인식방법을 통하여 객관적으로 원산지 여부를 판별하고자 하였다. 여기서 얻어진 자료들은 분석기기별로 다변량 통계분석을 실시하고 아울러 두 기기로부터 얻어진 자료를 함께 분석하여 보다 판별이 쉬운 방법을 확립하고자 하였다.

길경에 대한 원산지 식별방법 연구결과 각 장비별로 대체로 높은 분류 경향을 나타냈으며 특히 X선형광분석기에 의한 분석결과와 전자코에 의한 분석결과를 종합하여 통계분석 하였을 경우(97.3%)에 단일 기종에 의한 분석결과보다도 더 좋은 결과를 얻었다. 본 연구결과에 의한 원산지 식별방법의 적용이 가능한 것으로 판단되며 금후 타 장비에 의한 연구 보완과 각 장비별 분석결과와의 종합적인 통계처리 방법 등의 연구를 통해 판정의 정확도를 보다 개선하는 연구가 이루어져야 할 것이다.

### I. 서 론

생활수준이 향상됨에 따라 신선하고 안전성이 확보된 식품이나 원료를 공급하고 또 구입하려는 욕구가 그 어느 때보다도 높아가고 있다. 최근 WTO 체제에서의 수입 자유화로 인해 낮은 가격의 외국 농산물의 수입이 증대되고 있다. 수입된 농산물의 경우 원산지 및 성분에 대한 표기가 불가능하기 때문에, 때로는 수입품에 비해 가격이 높은 국산 농산물로

속여져 거래되고 있어 우리 농민들의 피해가 심각한 수준에 이르고 있다.

최근 국외로부터 농수산물 및 식품류의 수입을 급속한 증가추세를 보이고 있어, 농수산물의 수출입시 발생할 수 있는 무역 마찰에 대비하여 정확하고 신속한 과학적 결과를 제공함으로써 자국으로 들어오는 수입 농수산물의 규제 및 수출시에 상대국에 농수산물 검역에 있어서 신뢰도를 제공하여 국제 경쟁력을 키워 나가는 것이 요망되고 있는 실정이다.

농산물의 원산지규명을 위하여 이화학적인 방법을

쓰는 경우 시간이나 비용이 많이 소모되고 그 결과도 80% 내외의 정확도를 갖고 있기 때문에 정확도를 보다 높이기 위하여 비파괴기술인 근적외선 분광법(김영수, 1997), 전자코에 의한 판별법(노봉수, 1998) 등이 일부 원료에 대하여 시도되고 있고, X선 형광분석법 등도 검토되고 있으나 이에 관련된 보고된 것은 거의 없다.

NIR에 의한 원산지 식별방법을 개발하기 위해서는 산지별 시료를 대변할 수 있는 충분한 시료수집에 의한 분석과 분석결과 스펙트럼의 정보에 다양한 통계처리 기법을 동원하여 검량식을 작성하고 이에 대한 검증과 이론적 정립이 요구되나 아직까지는 이에 대한 정확한 연구가 이뤄지지 않고 있으며 다른 분석방법에 의한 검증과 병용 또는 보완이 필요하다.

NIR을 이용한 비파괴기술은 과채류의 당도, 곡류의 함수율, 아밀로스의 함량, 우유 및 유제품의 지방, 단백질 및 고형분 함량 등에 관한 연구를 많이 수행하고 있다. 이런 경험을 토대로 오렌지 주스(Scotter 등, 1992)와 참기름(김영수, 1996)의 진위성 여부를 판별하였고, 참깨(권영길 등, 1998), 생약(우영아 등, 1998), 쌀(김상숙 등), 담배(김용욱 등, 1994), 고춧가루(권혜순 등, 1999), 녹차(김영수, 1997)의 원산지를 판별하였으며 비파괴 분석인 NIR은 수분, 단백질, 지방 등 일반적인 성분을 측정할 수 있으나, 특이성이나 감응도가 떨어져 수분을 제외하고는 각 성분마다 특별한 보정이 필요하며 보다 정확한 분석을 위해서는 분말 형태로 만들어야 하는 단점이 있다. 예를 들어 잣과 같이 지방이 많이 함유된 식품은 분말화가 쉽지 않아 NIR로 분석하는 데에는 한계를 안고 있다.

이러한 문제점은 전자코를 이용하여 보완하고자 한다. 전자코는 음료, 주류 등 각종 식품의 향미성분 분석, 과실 등의 선도 등급 결정은 물론 생산공정 감시, 공정제어 및 자동화 분야, 제품의 품질평가 및 관리 등 식품산업의 여러 분야에서 이용이 가능하다(김성란, 1997, Schaller 등, 1998).

전자코를 이용하여 산지판별을 한 국내의 연구로는 서울여대 노봉수 그룹이 당근과 마늘, 인삼을 국내산과 외국산으로 구별하는 연구(노봉수, 1997a), 중국산과 국산 인삼을 conducting polymer 센서와 metal

oxide 센서를 이용하여 판별하는 연구(노봉수, 1997b), 영지, 참깨, 칩과 같은 특용작물을 수입산 및 국내산으로 판별하는 연구를 하였으며 이때 90% 이상의 정확도를 보여주었다(노봉수, 1998). 인삼연구원의 이문수 박사 등은 인삼의 물리화학적 특성과 인삼에 묻어 있는 토양을 분석하여 이를 함께 다변량분석하여 보다 높은 판별력을 보여주기도 하였으며, NIR 단독으로 분석하기 보다는 NIR과 전자코 나아가서 GC/MSD와 병용한 분석이 요망된다.

외국의 경우 4개국에서 생산된 과자용 향미료인 saffron을 인공지방에 인식을 시켜 구별할 수 있었고(Alpha MOS, 1997), 같은 나라 안에서도 북부지역과 남부지역에서 생산된 edible oil이 전자코에 의해 각기 다른 산지임을 판별할 수 있었다(Alpha MOS, 1997). 또, 브라질 커피와 콜롬비아산 커피를 conducting polymer 센서로 사용하여 판별한 보고가 있다(Schaller 등, 1998). 미국 플로리다 주립대학팀은 sea food의 신선도를 판별하는 방안으로 전자코의 사용을 시도하였는데 미국으로 수입되는 수산물은 70%를 상회하고 있으며 매년 증가 추세이나 숙련된 검사 요원은 한정되어 있어 전자코의 응용이 필요한 실정으로 전자코 사용할 때 거의 100%에 도달하는 정확도를 나타내는 것을 토대로 이 방법을 미국 FDA의 승인을 받도록 추진 중에 있다(<http://www.science-daily.com>).

LG 종합기술원의 흥형기팀은 휴대용전자코를 개발하여 된장의 숙성정도를 예측할 수 있는 시스템을 특허출원(대한민국, 99-004163)한 바 있으며 냉장고에 보관중인 각종 채소류의 신선도를 예측하여 선도별로 품질을 제시하는 시스템을 개발하고 있으며 Alpha MOS, Aromascan, Figaro 등 세계적인 분석기기 회사와 가스 센서를 생산하는 회사별로 다양한 형태의 향기센서로 구성된 전자코를 상품으로 출하하고 있다. 그러나 이와 같은 전자코 시스템은 식품원료 및 제품에 따라 각기 다른 센서를 선택하여야 하므로 시료에 따른 센서의 선택은 물론 센서감지 시스템에 따른 전자코 시스템의 선별이 요구되고 있다. 현재 metal oxide sensor와 conducting polymer sensor가 가장 많이 이용되고 있으나 선택성과 특이성이 분석물질에 따라 차이가 있는 surface acoustic wave(SAW) sensor를 이용하는 방안도

검토되고 있다. 미국의 EPA는 다이옥신을 분석하는 시스템으로 ppb 레벨까지 선택성을 보여주는 SAW센서와 GC-MS가 함께 내장된 전자코 시스템의 사용을 인정하기도 하였다(Staples, E.J., 1999).

본 연구의 목적은 원산지관리를 전담하는 정부산하 기관이 일선 시·군에서 원산지 표시단속 및 부정유통과 관련하여 현장에서 수거된 원산지미상 품목의 원산지검정을 위해서 과학적인 식별방법이 필요하나 시료의 채취, 보관 및 적절한 분석 방법 및 분석한 결과에 따른 과학적인 해석방법이 확립되어 있지 못하여 이에 대한 과학적인 분석방법을 확립하고자 한다.

## II. 재료 및 방법

재료: 공시료로는 국산 및 수입산 길경이를 산지 및 주요 유통시장별 관할 국립농산물품질 관리원에 의뢰하여 수집하였다.

시험기기: 열풍순환건조기, 시료절단기, cyclone mill, 근적외선분광분석기(NIR Systems model 6500), X선 형광분석기(Jordan model EX-3500), 전자코(Neutronics model e-Nose 5000)을 이용하였다

시료전처리: 수집된 시료를 열풍순환건조기에서 35°C에서 24시간 건조시켜 시료의 수분을 균질화(수분 함량 : 8±1%) 시킨다음, 건조된 시료를 절단기로 단편화하였다. 시료단편을 cyclone mill로 분쇄(20 mesh)하여 분석시료로 사용하였다.

### NIRS를 이용한 분석

시료 분석시 1회당 사용 시료의 양은 5g 정도를 사용하였으며 데이터의 수집은 시료별 분석조건에 따라 800~2500nm 파장에서 분석 후 스펙트럼을 수집하였다. 판별분석법에 의한 정성분석결과를 토대로 국내산과 수입산으로 2개의 library를 구축 후 정성분석 하였다.

Modified Partial Least Square Regression을 이용하여 산란과 중첩, 기준선 변위에 의한 변동요인을 평가하기 위하여 각각의 수처리를 하여 만든 검량식을 작성하였다.

### X선형광분석기(XRF)를 이용한 분석

1회당 사용 시료의 양은 5g정도 취하고 시료의 입력조건은 표 1과 같이 설정하여 최적 조건을 확립하였다.

시료가 갖고있는 주요성분중 국산과 수입산의 차이가 나타나는 원소 7종(Si, P, S, K, Ca, Sc, Fe)의 원소함량에 대한 비를 측정하고 원산지 판정에 필요한 구성요소의 농도를 국산과 수입산의 원소별 농도의 경향치를 파악하는 소프트웨어인 SLFP분석법 및 regression을 통한 다변량통계 분석중의 한 방법인 정준판별분석을 이용하여 산지를 판별하였다.

### 전자코(Electronic Nose)를 이용한 분석

각 센서는 시료가 갖는 aldehydes, ethers, ketones, alcohols, aromatics등에 대해 no response, low response, medium response, high response, very high response 등

표 1. 길경의 원산지 판별을 위한 X선형광분석기(XRF)를 이용한 분석조건

Emission current ( $\mu$ A)	Voltage (KV)	Range (keV)	L.time (sec)	Atmosphere	Tube	Collimate	Thruput
700	9	10	100	air	RH target	2mm	Low

표 2. 길경의 원산지 판별을 위한 전자코에 의한 분석조건

Sample preparation	Transfer delay	Exposure time	Sample transfer	System clean up	Incubator temp.	Syringe temp.	Incubation time
5min	10sec	2min	4sec	5min	40°C	40°C	10min

으로 각각 반응하여 각각의 센서와 반응된 전기감응도를 나타내게 하여 이 전기감응도를 이용하여 시료의 패턴분석을 행할 수 있었다.

1회당 사용 시료의 양은 5g 정도이고 분석에 사용한 센서는 conducting polymer sensor 12개, metal oxide sensor 8개가 내장된 전자코를 사용하여 분석하였다. 이 때 분석조건은 표 2와 같은 조건으로부터 시작하였다

데이터분석을 위하여 각각의 20개 센서가 측정된 값을 다변량 통계분석법의 하나인 정준판별분석으로 행하였으며 소프트웨어는 UNISTAT(Neutronics)를 사용하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### NIRS와 Discriminant Analysis에 의한 분석

농산물의 각종 분자결합 관능기(C-H, O-H, N-H, S-H)들은 근적외선 대역에서 흡광하여 분자가 진동하게 되는데 이들 분자들의 연속적인 진동에 따른 흡광에너지에 의해 스펙트럼을 얻을 수 있다. 이 스펙트럼에 의한 정보는 물리 화학적인 결합정보이므로 이를 체계적으로 통계분석 및 해석하여 원산지를 판별하고자 한다. 즉 원산지별로 시료를 다수 입력 후 분석하여 검량선을 작성하여 미지의 시료를 대비 검량식을 검증후 원산지를 판정하였다.

판별분석법에 의한 정성분석을 위하여 먼저 시료의 분석결과를 국내산과 수입산으로 2개의 Library를 구축한 후 이를 토대로 판별을 실시하였다. 표 3에서 보는 바와 같이 국내산 시료 45점중 3점이 수입산으로 판정되었으며 나머지 42개는 모두 국내산으로 판정하여 93.3%의 정확도를 보여 주었으며 수입산 시료의 경우 66점 모두를 오류 없이 전량 수입산으로

표 3. NIR을 이용한 길경의 원산지 판별을 위한 판별분석

구분	국산	수입산	계
사용시료	45	66	111
판별 결과	국산	42(93.3%)	0
	수입산	3(6.7%)	66(100.0%)

판정하였다. 전체적으로 111개에 대한 판정의 정확도는 97.3%로 매우 높은 정확도를 보여 주었다.

Modified Partial Least Square Regression을 이용하여 산란과 중첩, 기준선 변위에 의한 변동요인을 평가하기 위하여 각각의 수 처리를 하여 만든 검량식을 작성한 결과 표 4와 같았다.

Modified Partial Least Square Regression을 이용하여 판별을 실시한 결과 표5와 같다. 국내산의 경우 88.9%, 수입산의 경우 93.9%로 전체적인 정확도는 91.9%의 보여 주었다.

#### X선형광분석기(XRF)를 이용한 분석

X-ray 형광분광광도계를 이용하여 비교분석 개념에 의한 표준시료의 검량선에 따른 회귀곡선을 작성하고 산지별 무기원소들의 함량차이에 따라 원산지를 판별하였다. 즉 국산과 수입산의 시료를 정성분석하여 구성원소를 파악한 다음 각 구성원소의 정량을 측정하게 되면 각 시료는 원산지의 토질과 환경에 따라 원소별로 농도가 각각 다른 특성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 원소별 농도분포를 그

표 4. NIRS 분석에서 Modified Partial Least Square Regression을 이용한 산란, 중첩, 기준선 변위

Type of Eqn.	R <sup>1)</sup>	SEC(% <sup>2)</sup> )	SEP(% <sup>3)</sup> )
log(1/R)	0.80	19.94	21.25
1st derivative log(1/R)	0.87	12.63	16.93
2st derivative log(1/R)	0.87	13.03	17.10

- 1) Correlation Coefficient
- 2) Standard Error of Calibration
- 3) Standard Error of Prediction

표 5. Modified Partial Least Square를 이용한 길경의 원산지 판별

구분	국산	수입산	계
사용시료	45	66	111
판별 결과	국산	40(88.9%)	4(6.1%)
	수입산	5(11.1%)	62(93.9%)

률별로 통계처리하여 원산지를 판별한다. 여기서 얻어진 자료들은 분석기기별로 다변량 통계분석을 실시하기도 하고 아울러 두 기기로부터 얻어진 자료를 함께 분석하여 보다 판별이 쉬운 방법을 확립하고자 하였다.

시료가 갖고있는 주요성분중 국산과 수입산의 차이가 나타나는 원소의 원소함량에 대한 비율을 측정하여 원산지 판정에 필요한 구성요소의 농도를 국산과 수입산의 원소별 농도의 경향치를 파악하는 소프트웨어인 SLFP분석법 및 regression을 통한 다변량통계중의 한 방법인 정준판별분석을 이용하여 산지를 판별한 결과 표 6과 같다.

국내산을 국내산으로 판별한 것이 45개중 36개 였으며 수입산을 수입산으로 판별한 것은 66개중 56개 (84.8%)로 전체적으로 82.4%의 정확도를 보여 주었다.

**전자코를 이용한 판별분석**

전자코는 headspace안에 분산된 시료의 향기와 화학물질에 반응하는 일련의 화학적 센서들을 통합하는 센서 기술에 기초를 두고 있으며 인간이 맡는 냄새의 똑같은 향기화학물질에 대해 반응할 뿐만 아니라 인간이 맡을 수 없는 다른 화학물질에도 반응을 한다. 각 센서는 시료가 갖는 aldehydes, ethers, ketones, alcohols, aromatics 등에 대해 각각 반응하여 각각의 센서와 반응된 전기감응도를 나타내었는데 이 전기감응도를 이용하여 시료의 패턴분석을 행할 수 있었다.

시료에 대한 각각의 20개 sensor값을 다변량 통계 분석법의 하나인 정준판별분석으로 행하여 얻은 결과는 표 7과 같다.

표에서 보는 것과 마찬가지로 국내산의 경우 91.1%, 수입산의 경우 87.9%로 전체적으로 89.2%의 정확도를 보여 주었다.

**X선형광분석기와 전자코의 분석결과를 종합한 통계 분석**

X선형광분석기로 얻어진 분석결과와 전자코에 의해 분석한 결과를 합산하여 이들 데이터 모두를 기준 데이터로 사용하여 통계 분석하였다. 즉 전자코에

서 얻어진 20개의 센서에 의해 측정된 값에 X선형광 분석기에서 얻어진 7개 원소의 분석결과를 더하여 정준판별분석으로 통계처리를 하였다.

표 8에서 보는 바와 같이 111개 시료중 108개의 원산지 판별을 정확하게 판별하여 정확도를 높여주는 효과를 보여 주었다. 이는 노 등(1997)이 인삼의 산지 판별을 위해 서로 다른 센서시스템을 혼합하여 측정하였을 때 보다 높은 판별을 보여 준 것과 유사한 경우로 한 개의 분석 결과 보다는 두가지 이상의 분석 결과를 통합적으로 해석하는 것이 오히려 높은 정확도를 보여 줄 수 있을 것으로 예상된다.

**IV. 결론**

길경에 대한 원산지 식별방법 연구결과 각 장비별로 대체로 높은 분류 경향을 나타냈으며 특히 X선형광분석기에 의한 분석결과와 전자코에 의한 분석결

**표 6. X선형광분석기를 이용한 길경의 원산지 판별을 위한 정준 판별 분석**

구 분	국 산	수입산	계	
사용시료	45	66	111	
판별 결과	국 산	36(80.0%)	10(15.4%)	46
	수입산	9(20.0%)	56(84.6%)	65

**표 7. 전자코를 이용하여 길경의 원산지 판별을 위한 정준판별분석**

구 분	국 산	수입산	계	
사용시료	45	66	111	
판별 결과	국 산	41(91.1%)	8(12.1%)	49
	수입산	4(8.9%)	58(87.9%)	62

**표 8. X선형광분석기와 전자코의 분석결과를 통합하여 판별분석한 길경의 원산지 판별**

구 분	국 산	수입산	계	
사용시료	45	66	111	
판별 결과	국 산	44(97.8%)	2(3.0%)	46
	수입산	1(2.2%)	64(97.0%)	65

과를 종합하여 통계분석 하였을 경우에 단일 기종에 의한 분석결과보다도 더 좋은 결과를 얻었다. 본 연구결과에 의한 원산지 식별방법의 적용이 가능한 것으로 판단되며 급후 타 장비에 의한 연구 보완과 각 장비별 분석결과의 종합적인 통계처리 방법 등의 연구를 통해 판정의 정확도를 보다 개선하는 연구가 이루어져야 할 것이다.

### 인용 문헌

1. 권영길, 조래광(1998), 한국농화학회지, 41.
2. 권혜순, 이남윤, 김수정, 정승성, 김중환(1999), 한국유화학회지, 16.
3. 김상숙, 이상효, 이세은, 류미라, 남백희(1997), 쌀의 원산지 및 품종 판별에 관한 보고서, 한국식품개발연구원.
4. 김성란(1997), 식품과학과 산업, 30, 126-133.
5. 김영수(1997), 한국식품과학회지, 10, 94-101.
6. 김영수(1996), 한국식품과학회지, 9, 87-93.
7. 김용욱, F.E. Barton(1994), 근적외선분광법을 이용한 제품담배 판별연구, 담배학회.
8. 우영아, 조창희, 김효진, 조정환, 조경규, 정승성, 김수정, 김중환(1998), 대한약학회지, 42.
9. 노봉수, 고재원, 김상용, 김수정(1998), 한국식품과학회지, 30, 1051-1057.
10. 노봉수, 양영민, 이택수, 홍형기, 권철한, 성영권(1998), 한국식품과학회지, 30, 356-362.
11. 노봉수, 고재원(1997), 산업식품공학, 1, 103-106.
12. 노봉수, 고재원, 김상용(1997), 서울여대 자연과학연구논문집, 9, 69-75.
13. 양영민, 노봉수, 홍형기(1999), 산업식품공학, 3, 45-50.
14. 홍형기(1997), 된장의 숙성제어장치 및 그 방법, 공개번호 99-004163.
15. Abe, H., Yoshimura, T., Kanaya, S., Takahashi, Y., Miyashita, Y. and Sasaki, S.(1987), Anal. Chim. Acta, 194, 1.
16. Alpha MOS(1997), Application note N° 4, Alpha MOS.
17. Alpha MOS(1997), Application note N° 22, Alpha MOS.
18. ASCE(1995), Odor control in wastewater treatment plants, WEF Manual of Practice No. 22, Water Environment Federation.
19. Hong, H.K., Shin, H.W., Park, H.S., Yun,D.H., Kwon,C.H., Lee,K.C., Kim,S.T. and Morizumi, T.(1996), Sensors and Actuators, B33, 68.
20. <http://www.sciencedaily.com/ScienceDaily/NewsRelease: Electronic Nose Knows When Seafood Is Safe>.
21. Perasaud, K.C. and Travers, P.(1991), Multielement arrays for sensing volatile chemicals, Intelligent Instru. Computers, July/Aug. p.147-154, Elsevier Press.
22. Pisanelli, A.M., Qutob, A.A., Travers, P., Szyszko, S. and Perasaud, K.C.(1994), Life Chem. Reports, 11, 303.
23. Schaller, E., Bosset, J.O. and Escher, F(1998). Lebensm.-Wiss. Technol., 31, 305-316
24. Scotter, C.N.G. and Day, L.Z.(1992), VCH, New York, USA, p.394
25. Staples, E.J.(1999), ONDCP Inter. Technol. Sympo., March 8-10, Washington, DC.
26. Stetter, J.R., Jurs, P.C.(1986) and Rose, S.L. Anal. Chem., 58, 860.
27. Wang,X., Yee,S. and Carey, P.(1993), Sensors and Actuators, B13, 458.