홍삼의 내부 품질과 자기 공명 특성과의 연관성
Relationship Between Internal Quality and Magnetic Resonance Characteristics in Red Ginseng

임종국* 김철수* 김성민*

정회원 정회원 정회원

J. G. Lim C. S. Kim S. M. Kim

1. 서 론

장기간 저장을 목적으로 제조되는 홍삼은 그 효능이나 약효에 있어서 이미 여러 방면의 연구 결과로서 입증되어 있으며, 그 수요 또한 근래에 들어서 증가하고 있는 추세이다. 이에 보다 나은 양질의 홍삼 제품을 생산하기 위해서는 내부 품질 요인을 저하시키는 내백(생내백)이나 내공의 정확한 선별 과정이 선행되어야 할 것이다. 홍삼의 내부 품질에 관한 연구로는 도 (1985)등이 불량홍삼(내백삼)의 생화학적 및 조직학적 특성을 분석하였으며, 윤 (1992)등은 재배조건이 홍삼의 내공 발생에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 최근에는 장 (1998)등이 비파괴적인 품질 검사 방법중의 하나인 핵 자기 공명(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)장치를 이용하여 홍삼의 NMR 측정인자와 용적밀도의 상관성을 검토하였다. 또한, 홍삼의 내부 품질에 따른 등급간의 차이를 규명하기 위해 다변량 분석법 (Multivariate data analysis)중의 하나인 주성분분석(Principal Component Analysis, PCA)을 이용하여 분석에 적용하였다. PCA에 의한 패턴 인식(Pattern recognition)법은 다양한 농산물의 NMR 측정 데이터에 응용되고 있다(Belton et al, 1997). 따라서 본 연구에서는 측정된 NMR 특성 인자들과 내부 품질과의 연관성을 도출하고 PCA를 이용하여 홍삼 등급간의 차이를 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

가. 홍삼 시료

Fig.1 (1) rhizome cutting, gap = 10~15 mm
(2) 1st NMR measurement
(3) 2nd NMR measurement

본 실험에 사용된 시료는 부여 고려인삼창에서 제조하고 홍삼 선별 전문가에 의해서 분류된 세 등급의 홍삼을 사용하였다. 분류 기준은 체형과 같은 외형적인 기준보다는 내부조직을 기준으로 선별하였다. 각각 세 등급으로 분류된 홍삼은 정상 홍삼(Normal red ginseng)이 30편, 중간 홍삼(Medium red ginseng)이 10편, 불량 홍삼

* 전북대학교 농과대학 생물자원시스템공학부 생물자원기계공학전공(농업과학기술연구소)

(Undergrade red ginseng)이 39편으로 총 79편이 준비되었다. 또한 그림 1에서 보는 바와 같이, 두 차례의 NMR 실험에 있어서 준비된 홍삼 시료는 1차 NMR 실험에 있어서는 뇌두(Rhizome)를 제거한 후 측정(이하, 1차 측정)하였으며, 2차 NMR 실험에 있어서는 뇌두가 제거된 몸통으로부터 하단 부로 약 10~15 mm 정도 제거한 후 측정(이하, 2차 측정)을 하였다. 이렇게 홍삼을 절단하여 실험에 이용한 것은 인력에 의한 검사에 있어서 실제 검사 부위 위치와 NMR 장치에 있어서 자장의 균일성(Homogeneity)이 높게 나타나는 hot spot의 위치를 일치시켜 검사하고자 하는 부위의 정확한 자기 공명 신호를 찾기 위해서였다.

나. NMR equipment

본 실험에 사용된 NMR 장비는 한국식품개발연구원(Korean Food Research Institute)에서 보유하고 있는 10 MHz Pulsed NMR system(NMS 110, Bruker, Germany)이다. 중심 자장은 0.23 Tesla인 영구자석이 장착되어 있으며 사용된 sample tube는 직경 40 mm 유리관을 사용하였다.

다. Pulse sequences

1차 및 2차 NMR 실험에 있어서 T_1, T_2, T_2^*을 측정하기 위하여 사용된 pulse sequence는 동일한 변수 및 설정을 사용하여 측정하였다. 각각의 실험에 있어서 자기 공명 신호의 신뢰성을 높이기 위해서 한 시료에 대하여 3회 반복 측정을 하였으며 자장의 불 균일성 및 시료 형태의 불규칙을 감안하여 홍삼을 sample tube에 삽입한 후 두 번째 측정 시에는 시료를 120° 회전시키고 마지막으로 세 번째 측정 시에는 240° 를 회전시켜서 측정하였다. 홍삼 시료에 대한 T_1 값을 측정하기 위해 IR(Inversion Recovery) pulse sequence를 사용하였으며, T_2 값을 측정하기 위하여 CPMG(Carr Purcell Meiboom Gill) pulse sequence를 사용하였다. T_2^* 값 측정에 있어서 사용한 FID(Free Induction Decay) 신호 획득 간격은 0.03 msec로 하였고 데이터 획득 포인트 수는 80으로 하였다.

라. FID ratio

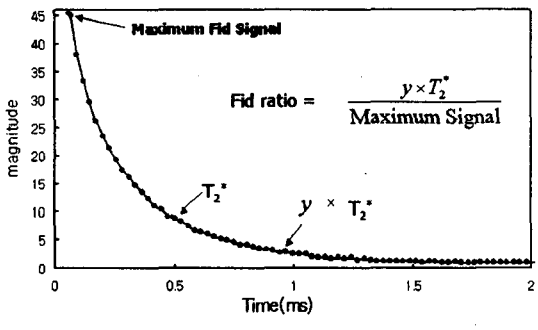

Fig. 2 Calculation method of FID ratio

계산된 FID ratio 값은 그림 2와 같이, 각 홍삼 시료의 T_2^*값에 임의의 시간(y)을 곱하여 이것을 다시 최대 FID 신호 값으로 나눈 비율 값을 이용하였다. 이때 y는 0.6에서 6.3까지 0.3 간격으로 하였으며 본 연구에서는 y값이 2.4일 때의 값을 이용한 FID ratio 값을 사용하였다. 본 연구에 있어서 FID 신호의 ratio를 구한 이유는 실험에 사용한 홍삼의 크기는 모두 다르고, 그렇기 때문에 동일한 내부 조직 상태를 가지는 시료라 할 지라도 크기에 의한 FID 신호의 차이가 발생하기 때문에, 각 샘플의 서로 다른 크기로 인해 발생되는 신호의 차이를 상쇄시키기 위해서이다.

마. 주성분 분석(Principal Component Analysis)

주성분 분석법을 이용하여 NMR 측정 인자들인 T_1, T_2, T_2^* 및 FID ratio을 측정변수로 하고 정상, 중간 및 불량의 79편의 홍삼 시료를 관측 대상으로 하여 홍삼의 내부 품질과 주성분(Principal Component, 이하 PC)과의 연관성을 도출하고자 하였으며, 이러한 분석은 상용 프로그래밍(MATLAB & PLS Toolbox, version 5.3, Mathworks, USA)소프트웨어를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 각 등급별 NMR 측정인자의 평균 및 표준편차

NMR 데이터의 기본적인 분석으로서 각각의 등급에 해당하는 NMR 측정 인자의 평균 및 표준 편차의 값을 표 2와 표 3에 나타내었다. 표 2는 1차 측정 후 NMR 인자들인 T_1, T_2, T_2^* 및 FID ratio 값을 나타낸 것이고, 표 3은 2차 측정후의 NMR 인자들을 나타내었다.

Table 2. NMR parameters of red ginsengs(1st measurement)

Grade \ Parameters		T_1(msec)			T_2(msec)			T_2^*(msec)			FID ratio		
		1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
Normal red ginsengs (30 samples)	Mean	17.903	17.811	17.644	0.354	0.354	0.355	0.207	0.202	0.208	0.151	0.150	0.150
	Std. dev.	3.950	4.009	3.994	0.047	0.052	0.049	0.018	0.016	0.019	0.008	0.008	0.008
	Mean	17.786			0.355			0.206			0.150		
	Std. dev.	0.081			0.007			0.005			0.001		
Medium red ginsengs (10 samples)	Mean	18.920	18.756	18.594	0.301	0.301	0.307	0.181	0.185	0.184	0.160	0.161	0.160
	Std. dev.	6.308	6.403	6.447	0.014	0.027	0.015	0.018	0.017	0.017	0.011	0.010	0.011
	Mean	18.757			0.303			0.184			0.161		
	Std. dev.	0.144			0.005			0.007			0.003		
Undergrade red ginsengs (39 samples)	Mean	26.686	26.057	25.651	0.287	0.301	0.298	0.168	0.163	0.169	0.179	0.180	0.178
	Std. dev.	7.024	6.921	7.014	0.040	0.060	0.045	0.031	0.027	0.030	0.022	0.021	0.020
	Mean	26.131			0.295			0.167			0.179		
	Std. dev.	0.515			0.029			0.005			0.002		

Table 3. NMR parameters of red ginsengs(2nd measurement)

Grade \ Parameters		T_1(msec)			T_2(msec)			T_2^*(msec)			FID ratio		
		1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
Normal red ginsengs (30 samples)	Mean	19.006	18.884	18.752	0.292	0.296	0.299	0.200	0.190	0.189	0.154	0.155	0.154
	Std. dev.	4.075	4.119	4.115	0.023	0.021	0.020	0.018	0.018	0.019	0.008	0.010	0.009
	Mean	18.807			0.296			0.193			0.154		
	Std. dev.	0.167			0.004			0.005			0.001		
Medium red ginsengs (10 samples)	Mean	20.520	20.171	19.843	0.257	0.261	0.265	0.170	0.174	0.176	0.165	0.164	0.163
	Std. dev.	6.629	6.723	6.588	0.014	0.014	0.020	0.017	0.015	0.01	0.010	0.012	0.010
	Mean	20.178			0.261			0.173			0.164		
	Std. dev.	0.187			0.005			0.005			0.002		
Undergrade red ginsengs (39 samples)	Mean	26.233	25.739	25.422	0.253	0.260	0.259	0.157	0.153	0.158	0.180	0.179	0.180
	Std. dev.	6.690	6.523	6.628	0.036	0.043	0.030	0.029	0.025	0.029	0.022	0.021	0.022
	Mean	25.798			0.257			0.156			0.180		
	Std. dev.	0.258			0.012			0.004			0.003		

그림 3의 그래프에서와 같이, T_1값의 경우에 있어서 홍삼의 내부 품질이 양호하지 않은 홍삼일수록 그 값이 증가하는 경향이 있었으며 각각의 등급에 해당하는 홍삼의 평균 및 표준편차의 값은 정상 홍삼의 경우 17.786±0.081 msec(1차 측정) 및 18.807±0.167 msec(2차 측정)이었으며, 중간 홍삼의 경우 18.757±0.144 msec(1차 측정) 및 20.178±0.187 msec(2차 측정)의 수준으로 1차보다는 2차 측정에 있어서 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 불량 홍삼의 경우에 있어서는 26.131±0.515 msec(1차 측정)에서 25.798±0.258 msec(2차 측정)으로 감소하는 경향을 나타내었다. FID ratio의 경우에 있어서는 그림 4에서와 같이, 정상 홍삼 : 0.150±0.001 msec(1차 측정), 0.154±0.001 msec(2차 측정) < 중간 홍삼 : 0.161±0.003 msec(1차 측정), 0.164±0.002 msec(2차 측정) < 불량 홍삼 : 0.179±0.002 msec(1차 측정), 0.180±0.003 msec(2차 측정)의 1차 및 2차 측정에 있어서 각 등급의 홍삼의 평균값이 증가하는 경향을 나타내었다.

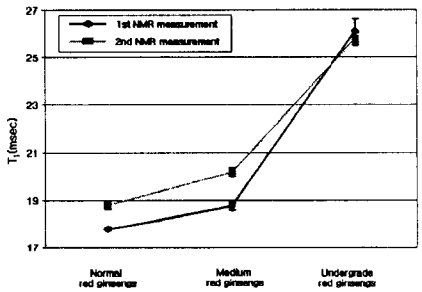

Fig. 3 T_1 values of red ginsengs

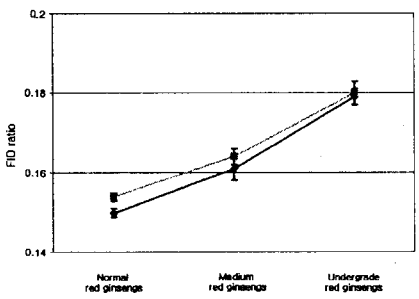

Fig. 4 FID ratio of red ginsengs

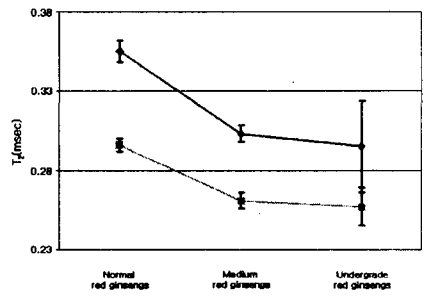

Fig. 5 T_2 values of red ginsengs

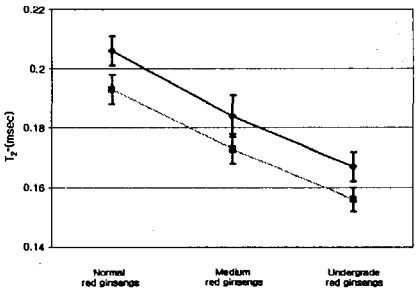

Fig. 6 T_2^* values of red ginsengs

그림 5와 그림 6에서 보는 바와 같이 T_2와 T_2^*의 값은 내부 품질이 저하될수록 그 값도 하락함을 관찰할 수 있다. 특히, T_1이나 FID ratio와는 달리 1차보다는 2차 측정에 있어서 T_2와 T_2^*의 각 등급별 값이 전체적으로 낮아짐을 관찰할 수 있으며 T_2^*의 경우, 정상 홍삼은 1차 측정에 있어서 0.206±0.005 msec에서 2차 측정에 있어서는 0.013 msec가 낮아진 값이 0.193±0.005 msec로 측정되었으며, 중간 홍삼은 0.184±0.007 msec(1차 측정) 및 0.173±0.005 msec(2차 측정)이며, 불량 홍삼은 0.167±0.005 msec(1차 측정) 및 0.156±0.004 msec(2차 측정)으로 분석되어졌다.

나. 주성분 분석을 이용한 홍삼 등급별 분포

정상, 중간 및 불량의 세 등급으로 분류된 홍삼에 대해서 주성분 분석을 이용하여 각 홍삼 시료에 대한 등급을 파악하기 위해서 주성분 분석을 실시하였다. 주성분 분석에 있어서 입력변수로는 T_1의 3번 반복 측정한 값, T_2의 3번 반복 측정한 값, T_2^*의 3번 반복 측정한 값 및 FID ratio에 있어서 3회 반복 계산된 값을 모두 변수로 설정하여 총 12개의 변수로 설정하였다. 관측 대상으로서는 실험에 사용했던 총 79개의 홍삼을 이용하였다.

그림 7과 그림 8은 1차 NMR 측정에서 얻은 인자들을 측정 변수로 하고 79개의 홍삼 시료를 관측 대상으로 하여 주성분 분석을 실시한 것이다. 그림 7과 그림 8에서 x축은 분산이 가장 높은 PC1을 기준으로 하였으며, y축은 각각 PC2와 PC3을 각각 도시하여 그 경향을 관찰하였다. 각각의 scores plot에서 보듯이 PC1의 분산이 약 65% 이상으로 홍삼의 등급별 분포 추이에 있어서 높은 신뢰성을 가질 수 있으며, 그림 7과 그림 8의 PC1의 0을 중심으로 하여 좌측의 (-)영역에는 정상 홍삼이 분포되어 있으며 중간 등급은 PC1 축의 중앙에 불량등급은 PC1 축의 우측에 분포되어 있었다. 전체적인 홍삼 등급의 변화에서 파악되듯이 PC1의 0을 기준으로 하여 좌측인 (-)영역에서 우측의 (+)영역으로 이동할수록 홍삼의 내부 품질이 하락하는 홍삼이 분포되어 있다고 볼 수 있다.

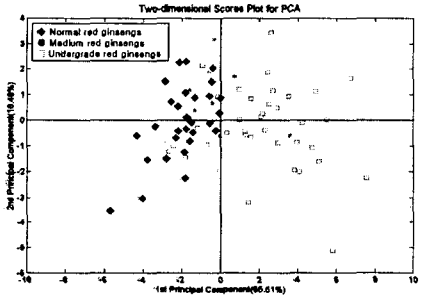

Fig. 7 Scores plot of 1st NMR measurement(PC1 & PC2)

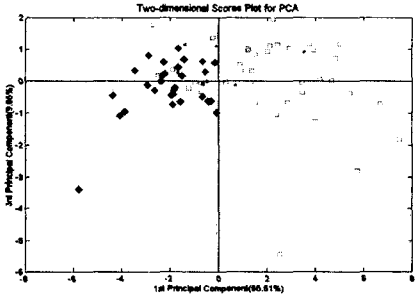

Fig. 8 Scores plot of 1st NMR measurement(PC1 & PC3)

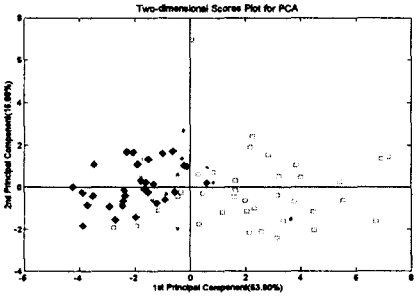

Fig. 9 Scores plot of 2nd NMR measurement(PC1 & PC2)

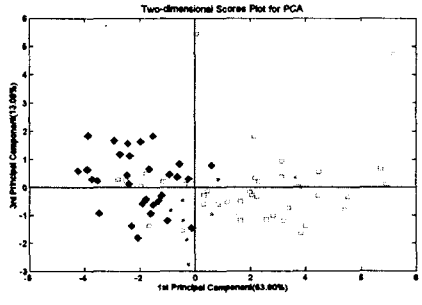

Fig. 10 Scores plot of 2nd NMR measurement(PC1 & PC3)

그림 9와 그림 10은 2차 NMR 측정 인자들을 대상으로 하여 주성분 분석을 실시한 것이다. 1차 NMR 측정과 거의 유사한 결과를 보임을 관찰할 수 있으며 특히, 정상 홍삼의 경우

그 분포도가 1차에 비해서는 한 영역에 군집 화되어 있음을 알 수 있다. 이는 2차 NMR 측정에 있어서 뇌두 하단 부에서 10~15 mm 정도 제거한 후 측정한 홍삼의 부위가 실제 검사 부위와 거의 일치하는 부분으로서 NMR 측정값에 있어서도 상당히 유력한 데이터가 검출되었다고 사료할 수 있다.

4. 요약 및 결론

저 자장용 10 MHz pulsed NMR장치를 이용하여 홍삼의 자기 공명 특성 인자들을 측정하여 내부 품질과의 연관성을 도출하여 보았다. 선별 전문가에 의해서 세 등급으로 분류된 79편의 홍삼 시료에 대하여 두 차례에 걸쳐 실험하였으며, 각각 3회 반복으로 수행되어졌다. 1차 및 2차 NMR 측정에 있어서, 획득된 자기 공명 특성 인자들로서는 T_1, T_2, T_2^* 및 FID ratio 값들이 측정 및 계산되어졌다. T_1값 및 FID ratio 계산 값의 경우 1차와 2차의 실험에 있어서 전체 그룹간의 평균값의 크기가 불량>중간>정상의 순으로 나타났다. T_2 및 T_2^*값의 경우 정상>중간>불량의 순으로 나타났다.

주성분 분석에 있어서 측정 변수로는 획득된 T_1 , T_2, T_2^* 및 FID ratio 값을 이용하였으며 관측 대상은 정상, 중간 및 불량으로 분류된 79편의 홍삼으로 하였다. 1차 및 2차 NMR 측정의 주성분 분석 결과에 있어서 PC1~PC3의 분산이 각각 전체 분산의 90%이상을 점유하고 있었다. 주성분 분석의 socres plot을 이용하여 홍삼 시료에 대해 그 분포 경향을 관찰하여 본 결과, PC1의 0을 기준으로 하였을 경우에 좌측의 음의 영역에는 정상홍삼 그룹이 분포하고 있었으며 우측의 양의 영역으로 갈수록 불량 홍삼이 분포하고 있음을 관찰할 수 있었다.

5. 참고문헌

1. Belton P. S. , I. J. Colquhoun, E. K. Kemsley, I. Delgadillo, P. Roma, M. J. Dennis, M. Sharman, E. Holmes, J. K. Nicholsond and M. Spraule. 1998. Application of chemometrics to the ^{1}H NMR spectra of apple juices : discrimination between apple varieties. Food Chemistry. 61(1/2):207-213.
2. Brusewitz, G. H. and M. L. Stone. 1987. Wheat Moisture by NMR. Transaction of the ASAE. 30(3):858-863.
3. Do, J. H., S. D. Kim and H. S. Sung. 1985. Biochemical and Histological Characteristics of Inferior Red Ginseng. Korean J. Ginseng Sci. 9(2):256-263. (In Korean)
4. Jang, G. C. and R. Ruan. 1998. Determination of Bulk Density and Internal Structure of Red Ginseng Root Using NMR. Korean J. Ginseng Sci. 22(2):96-101. (In Korean)
5. Yoon, J. H., J. J. Kim and H. Park. 1992. Relation between Cultural Condition and Occurrence of Internal Cavity in Red Ginseng. Korean Society of Soil Science & Fertilizer. 25(2) :175-180. (In Korean)