

NMR을 이용한 홍삼의 용적밀도 측정 및 내부 조직 판별

장기철 · R. Ruan*

한국인삼연초연구원, *미네소타대학교 농공학과
(1998년 3월 12일 접수)

Determination of Bulk Density and Internal Structure of Red Ginseng Root Using NMR

Gi Chul Jang and R. Ruan*

Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Taejon 305-345, Korea

**Department of Biosys. & Agri. Engr., University of Minnesota, MN 55108, USA*

(Received March 12, 1998)

Abstract : This paper describes the determination of bulk density and the discrimination of internal structure of red ginseng by nuclear magnetic resonance (NMR). The 102 red ginseng roots were tested for bulk density. The NMR properties measured by NMR parameters such as spin-lattice relaxation time (T_1) and spin-spin relaxation time (T_2) were determined using the low field proton NMR analyzer. Bulk density of red ginseng root showed a highly negative significant correlation ($r = -0.8934$) with the value of T_1 , but a highly positive significant correlation ($r = 0.7672$ and 0.5909) with the value of T_{21} (short T_2) and T_{22} (long T_2), respectively. Multiple regression equation, $Y = -0.0069 \cdot T_1 + 0.3044 \cdot T_{21} - 0.0156 \cdot T_{22} - 0.6368$, using the MNR parameter values of 80 red ginseng roots can effectively predict the bulk density of 22 red ginseng roots with the correlation coefficient of 0.9396 and the standard error of 0.086. The differences in the internal structure of normal and inside white part of red ginseng were easily found by the signal intensity of NMR image based on magnetic properties of proton nucleus.

Key words : Ginseng, NMR, NMR imaging, bulk density.

서 론

NMR(nuclear magnetic resonance)은 자장에 놓여진 핵의 전자기 복사선 흡수가 분자의 세부구조에 따라 나타나는 특성을 이용하는 방법이며, 농산물에 적용할 때 가장 널리 이용되고 있는 핵종 중의 하나는 양성자(proton)인데, 이는 농산물의 구성요소인 수분, 탄수화물, 지방, 단백질 등의 화학구조에 중요한 부분이 양성자이기 때문이다.¹⁾

양성자 NMR에서 양성자 또는 양성자를 포함하는 물질에 대한 물리, 화학적 특성을 평가하는 두 가지 주요한 측정 인자는 스핀-격자 이완시간(T_1)과 스핀-

스핀 이완시간(T_2)이다. 스핀-격자 이완이란 스핀계에 저축된 에너지를 주위의 계(격자)에 공급하고 다시 원래 상태로 되돌아가는 메카니즘을 말하며 격자의 상태, 즉 조직의 구조와 깊은 관련이 있다. 스핀-스핀 이완이란 서로 이웃하는 같은 종류의 스핀끼리 에너지 상태의 상호전이가 일어나는 메카니즘을 말하며, 양성자 NMR인 경우 양성자와 다른 원자와의 결합력 정도에 따라 크게 영향을 받는다.²⁾

양성자 NMR을 이용하여 밀, 콩, 종자, 전분, 단백질에서의 수분결합 상태와 함량, 과일중의 당 함량 그리고 사료작물의 판별 등과 같은 농산물 분야의 품질평가에 활용한 연구가 많이 보고되고 있다.³⁻⁹⁾

한편, NMR 원리를 이용하여 외부 자기장에 직교하는 평면에 신호 세기의 강도를 영상화시켜서 내부 조직의 특성을 비파괴적으로 측정하는 수단인 NMR imaging이 있는데 의학 분야에서 매우 유용하게 사용되고 있다.¹⁰⁾ 또한 과일류, 채소류 및 곡류 등과 같은 농산물의 내부 품질을 비파괴적으로 평가하는데에도 활용¹¹⁻¹³⁾되고 있으므로 인삼 내부 조직의 측정 가능성도 시사해 주고 있다. 지금까지 인삼 내부조직의 특성에 대하여 광학현미경, 전자현미경, X-선 등을 이용한 연구는 보고¹⁴⁻¹⁶⁾되고 있으나, NMR을 이용한 연구는 거의 없는 실정이다.

단위 부피당 무게의 비율을 나타내는 용적밀도는 그 값이 낮으면 조직이 치밀하지 못하여 느슨한 구조인 것을 의미하므로 인삼에 있어도 용적밀도가 낮게 되면 조직이 충실하지 못하여 품질이 떨어지는 것으로 평가되고 있다.^{14,17)}

따라서 이 연구에서는 홍삼 내부조직의 치밀성 정도를 나타내는 용적밀도와 NMR 측정인자들과의 관련성 및 NMR imaging에 의한 홍삼 내부조직의 특성을 검토하였다.

재료 및 방법

1. 인삼 시료

6년근 수삼을 홍삼으로 제조하여 용적밀도 범위가 0.5~1.4 수준인 102개를 골라 NMR 측정용 시료로 사용하였다.

2. 용적밀도 측정

홍삼의 용적밀도는 ASTM(D2395-93, Method B) 방법¹⁸⁾에 따라 물 침지 방법으로 부피를 측정하고, 무게를 부피로 나누어 용적밀도 값으로 하였다.

3. NMR 측정

20 MHz의 proton NMR(PCT 20/30, Process Control Technology Corporation)을 사용하여 시료에 대한 스핀-격자 이완시간(T_1)값은 saturation recovery pulse sequence로 측정하고, 스핀-스핀 이완시간(T_2) 값은 one 90-degree pulse sequence로 측정하였다. Pulse width 값은 amplitude가 최대가 되도록 조정하였다. NMR 시료 튜브의 내경은 12 mm, RF(radio frequency) coil의 직경은 5 cm 이었다. Free induction decay 곡선에서 2개의 T_2 즉, 짧은 T_2 인 T_{21} 과 긴 T_2 인 T_{22} 값을 Gaussian-exponential model

에 의해 구분하였다. 시료중에서 직경은 NMR 시료 튜브내에 넣어질 수 있는 시료들을 선별하고 길이는 RF coil 내에 완전히 들어갈 수 있게 5 cm로 절단하였으며, 각 시료당 4회 반복 측정하여 평균값을 이용하였다.

4. NMR imaging 측정

정상 홍삼과 불량 홍삼에 대한 내부 조직 단면을 측정하기 위해 NMR imaging 기기로 SISCO-200 MHz(4.7T, Varian)와 33 cm 내경의 superconducting magnet(Oxford), 그리고 내경이 4 cm인 Bird-cage 형태의 RF coil을 사용하였다. 또한 spin-echo pulse sequence를 적용하였고, 8 msec의 echo time, 2sec의 repetition time, 128×128의 resolution, 그리고 측정되는 slice의 두께는 5 mm로 하여 내부 조직의 단면을 영상화시켰다.

결과 및 고찰

1. NMR 측정인자와 용적밀도의 상관성

NMR 측정인자들과 용적밀도의 상관성을 검토하고자 양성자 NMR로 시료에 대한 T_1 , T_{21} 및 T_{22} 값을 측정하고, 그 결과를 용적밀도별로 구분하여 Table 1에 나타내었다.

이 실험에 사용된 시료중에서 특히 용적밀도 값이 0.8 이하인 경우는 백피 또는 내백 정도가 아주 심한 불량 홍삼이었고, NMR 측정인자들의 전체적인 범위는 T_1 값이 82~214 msec, T_{21} 값은 9.8~11.3 μ sec, 그리고 T_{22} 값은 23.7~49.5 μ sec 수준이었다.

T_1 이완시간이 길면 양성자가 흡수한 복사 에너지를 주위의 다른 양성자 또는 원자로 전달하는 과정이 느려지는 것을 의미하며, T_1 의 길고 짧음은 시료 조직의 구조에 따라서도 달라지게 된다.²⁾ 그러므로 T_1 값이 시료간에 넓은 범위를 나타낸 것으로 보아 내부 조직의 특성에 차이가 있음을 시사해 주고 있다.

T_2 이완시간은 고체 물질 자체에 포함되는 양성자, 고체 물질에 바로 인접하게 결합되어 있는 결합수에서 유래된 양성자, 유리수에서 유래된 양성자의 순으로 길게 측정된다.^{4,5)} 본 실험 조건에서 측정된 T_2 값은 μ sec 수준으로 매우 짧게 측정된 것으로 보아 고체 물질 자체에 존재하는 양성자 또는 고체 물질에 바로 인접하게 결합되어 있는 결합수의 양성자에서 유래된 것으로 판단된다. 그러나 T_2 는 다시 두가지

Table 1. Distribution of NMR parameters obtained from red ginseng roots followed by bulk density

Bulk density (g/cm ³)	Range	1.3<	1.2~1.3	1.0~1.2	0.8~1.0	0.8>
	Mean	1.350	1.252	1.089	0.892	0.661
	S.D.	0.034	0.032	0.058	0.073	0.098
Number of root		31	25	21	10	15
T ₁ (msec)	Mean	109.6	124.5	141.0	167.8	180.0
	S.D.	14.86	8.07	11.75	14.11	13.40
	Max.	136.3	137.8	158.6	186.4	214.5
	Min.	82.3	109.3	125.6	141.0	158.0
T ₂₁ (μsec)	Mean	10.87	10.60	10.43	10.18	10.08
	S.D.	0.29	0.21	0.22	0.28	0.13
	Max.	11.28	10.99	10.74	10.64	10.26
	Min.	10.22	10.07	10.01	9.92	9.76
T ₂₂ (μsec)	Mean	36.86	33.54	31.33	28.19	28.01
	S.D.	5.79	4.46	4.16	3.86	2.92
	Max.	49.52	44.23	37.95	36.51	33.83
	Min.	26.07	25.58	25.40	24.64	23.70

Table 2. The correlation between bulk density and NMR parameters for red ginseng roots

Variables	Regression Equation	Correlation Coefficient	Standard Error
T ₁ (msec)	Y=-0.0078X+2.1837	-0.8934**	0.1108
T ₂₁ (μsec)	Y=0.5112X-4.2570	0.7672**	0.1582
T ₂₂ (μsec)	Y=0.0257X+0.2828	0.5909**	0.1989

**Significant at p=0.01

형태, 즉 짧은 T₂인 T₂₁과 긴 T₂인 T₂₂로 구별되었는데, T₂₁는 고체 물질 자체내에 포함된 양성자에서 유래되었고, T₂₂는 고체 물질과 결합된 상태인 결합수의 양성자에서 유래된 것임을 알 수 있다.

NMR 측정인자인 T₁, T₂₁ 및 T₂₂ 값과 용적밀도와 상관분석 결과는 Table 2와 같았다.

T₁ 값과 용적밀도와의 상관성은 상관계수 r=-0.8934로 1% 수준에서 유의한 부의 상관성이 인정되었고, 이때 표준오차는 0.111이었다. 주사현미경으로 홍삼의 정상 부위와 내백 부위를 관찰하였을 때, 정상 부위는 막 물질이 충분하여 연속성을 보이고 표면이 상당히 매끄러운 특징이 있으나, 내백 부위는 막과 막 사이에 미세 공동이 많이 생성되어 있고 막 물질 표면에 주름이 많이 나타나는 것으로 보고¹⁶⁾ 되었다. 이 같은 구조적 특징으로 미루어 볼 때 용적밀도가 높은 인삼은 낮은 인삼에 비해 내부 조직이 더욱 충실한 상태 즉, 치밀한 조직을 가진 상태라고 할 수 있다. 조직이 치밀할 경우 양성자가 흡수한 에너지를 주위의 격자에 공급하는 과정에서 Larmor

세차운동과 더 밀접히 부합^{1,2)}하므로 이완이 촉진되고, 그 결과 T₁이 짧아진 것으로 사료된다. 따라서 조직이 치밀하면 T₁ 값이 낮아져 용적밀도와 T₁ 값은 부의 상관성이 인정된 것으로 고찰된다.

T₂₁ 값과 용적밀도와의 상관성은 상관계수 r=0.7672로 1% 수준에서 유의한 정의 상관성이 인정되었고, 이때 표준오차는 0.158이었다. T₂₁ 값이 용적밀도와 정의 상관성이 인정된 것은 고체 물질 자체에 존재하는 양성자가 다른 원자와 결합될 때, 그 결합력의 세기가 약한 물질의 함량이 용적밀도가 높은 시료가 용적밀도가 낮은 시료에 비해 상대적으로 많은데 따른 결과로 사료된다.

또한, T₂₂ 값과 용적밀도와의 상관성은 r=0.5909로 T₂₁과 마찬가지로 정의 상관성을 보였다. T₂₂ 값과 용적밀도가 정의 상관성을 나타낸 것은 결합수의 함량이 증가할수록 T₂가 길게 측정되었다는 보고¹⁹⁾로 미루어 용적밀도가 높아질수록 결합수의 함량이 증가되어 T₂₂ 값이 높아졌기 때문으로 고찰된다. 즉, 용적밀도가 높을수록 결합수를 수용할 수 있는 물질의 단위부피당 함량이 높아진 데 따른 결과로 해석된다.

Fig. 1은 NMR 측정인자중에서 T₁ 값과 용적밀도와의 상관성을 그림으로 나타낸 결과이다. 직선회귀선을 기준으로 T₁ 값의 분포를 보았을 때, 용적밀도가 1.0 이상인 시료들이 용적밀도 1.0 이하인 시료들에서 보다 직선회귀선에 다소 밀집되어 분포된 것을 알 수 있다. 전체 시료의 표준오차는 0.111이었으나, 용적밀도가 1.0 이상인 시료들의 표준오차는 0.075로

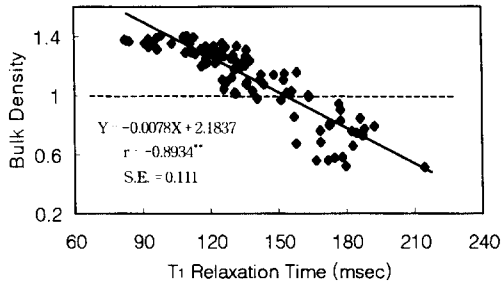


Fig. 1. The correlation between bulk density and NMR T₁ relaxation time for red ginseng roots.

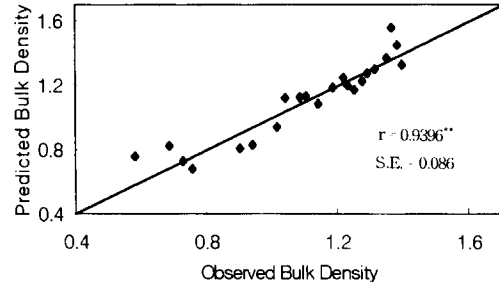


Fig. 2. The correlation between observed and predicted bulk density by multiple regression equation in 22 red ginseng roots.

서 용적밀도가 1.0 이하인 시료들의 표준오차인 0.135 보다 적었으며, 또한 T₂₁과 T₂₂ 값과 용적밀도와의 상관성에서도 이와 비슷한 경향이 나타났다. 이 같은 결과로 볼 때, NMR을 이용하여 홍삼의 용적밀도를 측정할 경우 용적밀도 1.0 이하인 시료가 용적밀도 1.0 이상인 시료에 비해 정밀도가 상대적으로 떨어질 것으로 생각된다.

이상의 결과에서 T₁, T₂₁, 및 T₂₂ 값이 용적밀도와 정 또는 부의 유의한 상관성이 인정되었고, 그 중에서 T₁의 상관성이 가장 높게 나타나 NMR에서는 T₁이 인삼 조직의 치밀성과 매우 밀접한 관련이 있는 것으로 사료된다. 그러나 용적밀도가 다르면 전분, 조단백질, 조섬유 등을 비롯한 여러성분들의 조성 및 함량, 그리고 조직내에서의 배열 상태가 달라질 것이므로 NMR에서 T₁과 T₂ 값에 어떤 성분이 주로 영향을 끼치는지에 대해서는 좀 더 검토할 필요가 있겠다.

NMR 측정인자들의 값으로 용적밀도를 예측하기 위해 102개 시료중에서 먼저 80개 시료에 대한 T₁, T₂₁ 및 T₂₂ 값으로 유도한 다중 회귀식과 용적밀도와의 상관분석 결과는 Table 3과 같았다. 유도된 다중 회귀식은 Y(용적밀도) = -0.0069 · T₁ + 0.3044 · T₂₁ - 0.0156 · T₂₂ - 0.6368 이었고, 이 회귀식과 용적밀도와의 상관계수 r = 0.9021로서 1% 수준에서 유의성이 인정되었으며 표준오차는 0.109이었다. 이 회귀식을 이용하여 나머지 22개 시료에 대한 용적밀도 값을 예측한 결과는 Fig. 2와 같았으며, 이때 상관계수 r =

0.9396이고 표준오차는 0.086으로 양호한 예측 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 NMR을 이용하여 두 종류의 이완시간인 스핀-격자 이완시간(T₁)과 스핀-스핀 이완시간(T₂)을 측정하면 인삼 내부 조직의 치밀성 정도를 나타낼 수 있는 용적밀도를 추정할 수 있으므로 용적밀도와 관련된 홍삼의 선별 과정에 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

2. NMR imaging에 의한 홍삼 내부 조직의 판별

앞서의 결과에서 홍삼의 용적밀도의 차이 즉, 조직의 치밀성 정도에 따라 NMR 신호 특성이 다르게 나타남을 알 수 있었는데, NMR 신호세기의 차이를 영상화시킬 수 있는 NMR imaging을 이용할 경우 홍삼 내부 조직의 특성을 판별할 수 있는 가능성을 시사해 주고 있다.

따라서 NMR imaging으로 정상 홍삼과 불량 홍삼의 내부 조직 단면을 측정된 결과는 Fig. 3과 같았다.

Fig. 3(A)의 정상 홍삼인 경우 NMR 신호 세기가 골고루 분포되어 있어 내부 조직이 매끄러운 상태로 나타나는 특징이 있으나, Fig. 3(B)의 불량 홍삼인 경우 NMR 신호 세기가 서로 다르게 분포되고 있어 내부 조직이 균일하지 못함을 보여 주고 있다. NMR imaging에서 측정된 부위를 잘라서 육안으로 관찰한 결과, Fig. 3(B)의 가운데 명암이 어두운 부위에 내백이 많이 존재되고 내용도 약간 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 현미경으로 내백 부위를 확대하여 미

Table 3. The results of multiple regression analysis between bulk density and NMR parameters (T₁, T₂₁ and T₂₂) in 80 red ginseng roots

Multiple regression equation	Correlation	Standard error
Y(bulk density) = -0.0069 · T ₁ + 0.3044 · T ₂₁ - 0.0156 · T ₂₂ - 0.6368	0.9021**	0.1086

** Significant at p=0.01

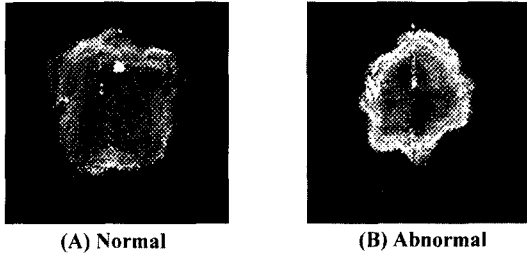


Fig. 3. NMR images of cross section of internal structure in normal and abnormal red ginseng roots.

세 구조를 관찰하였을 때 내백 부위의 전분 입자 또는 얇은 막 물질의 크기와 배열상태가 정상 부위와 차이가 있는 것으로 보고^{14,15)}된 바 있다. 따라서 NMR 영상에서 명암의 차이 즉, NMR 신호 세기의 차이는 수소 원자수 혹은 이완시간의 차이에 따른 결과¹⁶⁾이므로, 불량 홍삼의 내부 조직에서 NMR 신호 세기가 서로 다르게 분포되는 것은 내백 부위의 이화학적 조성차와 함량 차이가 정상 부위와 다르기 때문에 나타난 결과로 해석된다.

홍삼의 내부 조직에 대한 비파괴적 측정으로 연한 X-선을 홍삼의 내공 부위와 정상 부위에 투시하였을 때 X-선 흡수가 서로 다르게 나타남을 보고¹⁶⁾한 바 있으나, NMR imaging에서와 같이 내부 조직의 단면 상태를 용이하게 구분하지는 못하였다. 따라서 NMR imaging에 의해 홍삼의 내부조직 상태를 비파괴적으로 판별할 경우, 측정 후에 시료의 회수가 가능하고 상품적 가치를 떨어뜨리지 않으므로 홍삼 내부 조직 특성과 관련된 선별 과정에 활용할 가능성이 높은 것으로 판단된다.

요 약

NMR 기법을 이용하여 홍삼의 용적밀도 측정과 내부 조직의 특성을 판별하고자 하였다. 저자장 영역의 양성자 NMR(20 MHz)을 이용하여 홍삼 시료에 대한 스핀-격자 이완시간(T_1)과 스핀-스핀 이완시간(T_2)을 각각 측정하고, 그 측정된 값들과 인삼 조직의 치밀성 정도를 나타내는 용적밀도와의 상관성을 검토하였다. T_1 과 T_{22} (긴 T_2) 값은 시료간에 넓은 범위를 나타내었으나, T_{21} (짧은 T_2) 값은 상대적으로 좁은 범위를 나타내었다. 102개 홍삼에 대한 NMR 측정인자들과 용적밀도와의 상관성에서 T_1 값이 상관계수 $r=-0.8934$ 로 용적밀도와 고도로 유의한 부의 상관

인정되었고, 반면에 T_{21} 값은 상관계수 $r=0.7672$ 이고 T_{22} 값은 상관계수 $r=0.5909$ 로서 용적밀도와 고도로 유의한 정의 상관성이 각각 인정되었다. 전체 시료중 80개 시료에 대한 NMR 측정인자의 값을 이용하여 다중 회귀식 $Y(\text{용적밀도})=-0.0069 \cdot T_1+0.3044 \cdot T_{21}-0.0156 \cdot T_{22}-0.6368$ 을 유도하고, 이를 사용하여 나머지 22개 시료에 대한 용적밀도를 예측하였을 때 상관계수 $r=0.9396$ 이고, 표준오차가 0.086으로 양호한 예측결과를 얻을 수 있었다. NMR imaging(200 MHz)으로 홍삼 내부 조직의 단면을 측정할 결과, 정상 홍삼인 경우 영상 신호 세기가 골고루 분포하였으나, 불량 홍삼인 경우는 영상 신호 세기가 부위에 따라 불균일하게 분포되어 내부조직의 특성 차이를 용이하게 판별할 수 있었다.

인 용 문 헌

1. Paudler, W. W. Nuclear magnetic resonance : General concepts and applications, A Wiley-Interscience Publication, New York, p.1-26 (1987).
2. Belton, P. S., I. Delgadillo, A. M. Gil and G. A. Webb : Magnetic Resonance in food science, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p. 219 (1995).
3. Brusewitz, G. H. and M. L. Stone : *Transactions of the ASAE* **30**(3), 858 (1987).
4. Ernest, W. Tollner and W. L. Rollwitz : *Transactions of the ASAE* **31**(5), 1608 (1988).
5. Kutscher, J. and J. Hellebrand : *Studia Biophysica* **111**(2-3), 185 (1986).
6. Richardson, S. J., I. C. Baianu and M. P. Steinberg : *Starch* **39**, 198 (1987).
7. Padua, G. W., S. J. Richardson and M. P. Steinberg : *J. Food Science* **56**(6), 1557 (1991).
8. Cho, S. I., R. L. Strohshine, I. C. Baianu and G. W. Kurtz : *Transactions of the ASAE* **36**(4), 1217 (1993).
9. Davenel, A. and P. Marchal : *Transactions of the ASAE* **35**(6), 1891 (1992).
10. Stewart, C. Bushong : Magnetic resonance imaging(Physical and biological principles), 2nd ed., Mosby-Year Book Inc., St. Louis, p.1-16 (1996).
11. Chen, P., M. J. McCarthy and R. Kauten : *Transactions of the ASAE* **32**(5), 1747 (1989).
12. Wang, S. Y., P. C. Wang and M. Faust : *Scientia Horticulturae* **35**, 227 (1988).

13. Song, H., J. B. Litchfield and H. D. Morris : *J. Agri. Engr. Res.* **53**, 51 (1992).
14. 도재호, 김상달, 성현순 : *고려인삼학회지* **9**(2), 256 (1985).
15. 박 훈, 조병구, 이준성 : *고려인삼학회지* **12**(2), 153 (1988).
16. 박 훈, 조병구, 이미경 : *고려인삼학회지* **8**(2), 167 (1984).
17. 박 훈, 김영희, 양차범 : *고려인삼학회지* **17**(3), 224 (1993).
18. American Society for Testing and Materials, D 2395-93 : Annual book of standards. Philadelphia, PA, Sect. **4**, Vol. 04.10 (1996).
19. Brosio, E., G. Altobelli and A. Dinola : *J. of Food Technology* **18**, 103 (1984).