

근적외선 분광분석법을 이용한 유량종자의 원산지 판별

권혜순

농협중앙회 농산물가공기술연구소

Discrimination of Oil Seeds According to Geographical Origin Using Near Infrared Reflectance Spectroscopy

Hye-Soon Kwon

Institute for Agricultural Food Technology National Agricultural Cooperative Federation

ABSTRACT : Sesame seed (*Sesamum indicum* L.) is an important seasoning in Korea and most Korean consumers tend to eat the Korean sesame seed as the best than other ones produced in oriental countries such as China and Japan.

Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) was applied for discrimination according to geographical origin (Korea, China and so on) of sesame seeds.

Near-infrared spectroscopy among the many kinds of techniques could provide a rapid screening, low cost solution to discriminate geographical origin of sesame seed.

The objective of this study is to determine if NIR technique could be used to discriminate between the Korean sesame seed and non-Korean sesame seed by using the new method.

Rapid, precise and nondestructive analysis methods for determination of the geographic origin of sesame seeds by near infrared spectroscopy and chemometrics were performed. Korean sesame seeds were discriminated relative accurately according to geographical origin using PLS regression method.

Keywords : Near infrared spectroscopy, Sesame seed, Partial least squares method, Discrimination, Geographical origin

1. 서 론

참깨는 옛날부터 식용 또는 약용으로 사용되었는데 우수한 풍미와 잘 변질되지 않는다는 점에서 동양에서는 '기름의 왕'이라 불릴만큼 귀한 식품중의 하나로 널리 애용되었다. 참깨의 주요성분은 지방으로 생산지와 숙성에 따라 차이가 있으나 약 55%의 지방질을 함유하고 있으며 지방산의 조성은 올레산 36.0%, 리놀산 48.3%, 팔미트산 8.7%이다. 참깨기름이 잘 산패되지 않는 이유는 기름의 산화를 막아

주는 토크페놀, 세사몰린, 세사민 및 미량의 세사롤이 들어있기 때문이다^{1, 2, 3}).

참깨는 추출법에 의하지 않고 가열하여 압착법에 의하여 채유함으로써 고소한 향기를 많이 낼수 있으며 향기와 특유한 맛은 소량으로도 우수한 영양적 효과를 갖는다⁴).

근적외선 분광분석법은 처음으로 Karl Norris에 의해 농업분야에서 농산물의 수분, 지방, 단백질의 분석에 사용된 이후로 다변량 분석법의 발달로 많은 분야로 그 응용이 확대되고 있다⁵).

실제 곡류, 육류 및 유제품의 수분, 지방, 단백질, 탄수화물과 섬유질의 신속한 정량에 많이 사용되고 있다 6).

근적외선 분광분석법이 주로 농산물 분석에서 그 두각을 나타내는 점을 착안하여 본 연구에서는 참깨의 품질관리를 목적으로 참깨의 원산지 판별에 응용하게 되었다. 농산물의 수입 개방에 따라 중국을 중심으로 여러나라의 참깨가 많이 한국내에 유입되고 있으나 일반적으로 품질이 좋지않고 기호도가 떨어져 한국산 보다 3-4배 정도 낮은 가격으로 유통되고 있는 실정이다. 특히 문제가 되고 있는 점은 외국의 저가의 수입농산물이 국산으로 둔갑하거나 국산과 혼합되어 판매가 되고 있으며 이로인한 국산 재배 농가의 피해가 막심하며 상대적으로 품질관리가 떨어지는 외국제품을 국내 소비자들이 섭취하게 되는 문제가 있다. 이러한 실정으로 인하여 국가기관에서는 농산물의 원산지 표기를 의무화하고 있으며 수시로 이를 점검하고 있다. 그러나 원산지 규명은 이화학적 분석의 경우 정확성도 떨어지지만 시간이나 비용이 많이 소요되어 최근에는 근적외선 분광법이 새로운 방법으로 제시되고 있다. 그러므로 정확하고 신뢰성 있는 원산지 판별 분석법 개발을 위하여 여러 방법이 연구되고 있는데 본 연구에서는 근적외선을 이용한 원산지 판별을 연구하였다.

이와 비슷한 연구로는 Karen등은 근적외선 분광분석법을 이용하여 면실유, 땅콩유, 대두유, 카놀라유의 4가지 식용유를 구별하였다 7).

Scotter등은 오렌지 쥬스의 산지를 구분하는데 근적외선 분광분석법을 시도하였다 8).

본 실험에서는 참깨의 한국산, 중국산, 기타 수입산(인도산, 수단산, 일본산) 원산지 판별에 근적외선 분광분석법을 도입함으로써 보다 과학적이며 신속하고 정확한 판별기준을 마련하도록 하였다. 또한 본 연구에서 사용한 통계적 분석 방법은 다변량 분석중 주로 근적외선 분광 분석법에서 많이 사용되고 있는 partial least squares(PLS) 방법 9)을 적용하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 참깨(학명 *Sesamum indicum* L.)는 국립농산물검사로 부터 한국산

230점, 중국산 240점, 일본산 7점, 수단산 32점, 인도산 18점 등을 공급받았으며 농협 참깨 가공공장에서부터 한국산 75점을 공급받아 원형 그대로 근적외선 분광분석기로 측정하였다.

2. 분석기기

근적외선 분광분석기는 Foss NIRSystems사의 NIRSystem 6500(USA)을 사용하였다. 측정조건은 Table 1과 같다. 스펙트럼은 NSAS(Foss NIRSystems, USA)를 이용하여 얻었다.

Table 1. Scanning Parameters

Range	800 - 2500 nm
Sample cell	Standard sample cup
Detection mode	Reflectance
Instrument	Near-Infrared Spectrophotometer (Foss NIRSystems, USA)

3. 통계분석방법

참깨의 스펙트럼에서 입자크기나 수분에 의한 물리적 성질에 의한 산란효과를 줄이기 위해 원래의 스펙트럼을 20 nm moving window 단위로 이차 미분한 다음 PLS 방법으로 분석하였다. 시료는 Table 2처럼 random selection 방법으로 판별식을 만들기 위한 training set과 이것을 다시 확인하기 위한 validation set으로 나누어서 실험 하였다. 모든 통계적 처리는 상업용 프로그램인 WINSIS(Foss NIRSystems, USA)를 이용하였다.

Table 2. Number of Sesame Samples for Training and Validation

For training			For validation		
Korea	China	Import	Korea	China	Import
162	140	35	150	100	24

III. 결과 및 고찰

1. 근적외선 스펙트럼

근적외선 영역의 스펙트럼은 시료의 형태에

관계없이 측정할수 있는 장점은 있지만 그 흡수대가 모두 겹쳐져 있다. 또한 근적외선 반사 스펙트럼은 측정하는 물질의 화학적 성분뿐 아니라, 입자의 크기나 밀도 같은 물리적 영향에도 민감하다. 본 실험에서는 이러한 물리적 영향을 감소시키고 겹친 흡수대의 분리도를 증가시키기 위해 스펙트럼을 20 nm 간격의 moving window에 의한 convolution법으로 1차 및 2차 미분하였다. Fig. 1-3은 원산지별 참깨의 근적외선 반사 스펙트럼을 나타낸 것이다. 400 - 2500 nm 영역에서 측정한 것으로 외관상으로 보이는 스펙트럼에서 한국산 시료와 중국산시료 그리고 기타 수입산 시료에 따른 차이는 거의 없었다(Fig. 4).

2. PLS방법에 의한 참깨의 원산지 판별

본 실험에서 한국산 162점, 중국산 140점, 기타 수입산 35점에 대한 스펙트럼을 PLS 분석을 하였다. 상대적인 평가에 의한 최소오차 (minimum standard error of cross validation) 을 측정하여 최적의 factor를 구하여 분석에 필요한 검량식을 결정하였다. 이 분석방법의 정확성을 확인하기 위하여 판별식을 만드는데 사용하지 않은 한국산 시료 150점, 중국산 100점, 기타 수입산 24점을 검사한 결과 원래의 스펙트럼에서는 Table 3에서 볼수 있듯이 한국산 시료는 4점, 중국산 시료는 1점, 기타 수입산 시료는 6점을 판별하지 못하였고 나머지 시료 한국산 146점, 중국산 99점, 기타 수입산 18점은 정확하게 원산지를 판별하였다(Table 4).

Table 3. Prediction Result for Raw Spectrum

	Train Set			Prediction Results		
	korean samples	chinese samples	imported samples	korean samples	chinese samples	imported samples
korean samples	157	0	0	146	0	0
chinese samples	4	137	5	4	99	6
imported samples	1	3	30	0	1	18
Totals	162	140	35	150	99	24
Misses	5	3	5	4	1	6

Table 4. Validation Accuracy of Sesame Seeds among Raw Spectra

	Validation		
	N	Error	Accuracy (%)
Korean Sesames	150	4	97.33
Chinese Sesames	100	1	99.00
Imported Sesames	24	6	75.00

1차 미분한 스펙트럼의 결과는 Table 5. 2차 미분한 스펙트럼의 결과는 Table 7과 같다. 1차 미분한 스펙트럼에서는 한국산 3점, 기타 수입산 4점을 판별하지 못하였으며 그 정확도는 한국산 98 %, 중국산은 100 %, 기타수입산은 83.3 %로 나타났으며 (Table 6) 2차 미분한 스펙트럼에서의 검증결과 한국산 98 %, 중국산은 100 %, 기타 수입산은 91.66 %로 정확하게 원산지를 판별하였다 (Table 8).

Table 5. Prediction Result for 1st Derivative Spectrum

	Train Set			Prediction Results		
	korean samples	chinese samples	imported samples	korean samples	chinese samples	imported samples
korean samples	157	0	0	147	0	0
chinese samples	3	140	4	3	100	4
imported samples	2	0	31	0	0	24
Totals	162	140	35	150	100	24
Misses	5	0	4	3	0	4

Table 6. Validation Accuracy of Sesame Seeds among 1st Derivative Spectra

	Validation		
	N	Error	Accuracy (%)
Korean Sesames	150	3	98.00
Chinese Sesames	100	0	100.00
Imported Sesames	24	4	83.33

Table 7. Prediction Result for 2nd Derivative Spectrum

	Traing Set			Prediction Results		
	korean samples	chinese samples	imported samples	korean samples	chinese samples	imported samples
korean samples	162	0	0	147	0	0
chinese samples	0	140	0	3	100	2
imported samples	0	0	35	0	0	22
Totals	162	140	35	150	100	24
Misses	0	0	0	3	0	2

Table 8. Validation Accuracy of Sesame Seeds among 2nd Derivative Spectra

	Validation		
	N	Error	Accuracy (%)
Korean Sesames	150	3	98.00
Chinese Sesames	100	0	100.00
Imported Sesames	24	2	91.66

본 실험에서 분석한 참깨시료의 한국산 및 수입산 원산지를 판별하기 위하여 근적외선 분광분석기로 400 - 2500 nm의 영역에서 반사 스펙트럼을 측정된 다음 2차 미분하여 400-2500 nm에서 PLS을 응용한 supervised learning법을 이용하여 다변량 분석한 결과 한국산 시료는 한국산으로 수입산 시료는 수입산으로 판별할수 있었다.

앞으로 보다 광범위하게 농산물의 원산지 판별에 본 방법을 이용할수 있도록 꾸준한 연구가 필요하다. 정확한 판별법을 위하여 본 연구에서 사용한 PLS 방법 뿐만아니라 여러 가지 자

료처리법 즉 분광스펙트럼의 전처리 방법 등을 연구하여 패턴분석에 의한 방법의 적용과 개발을 지속적으로 수행해야 할 것이다.

그리고 몇몇 농산물에 적용되고 있는 근적외선 분광법을 더욱 다양하게 많은 농산물에 적용시켜 활용할수 있도록 지속적인 연구가 필요하다.

참고문헌

1. 加藤保春, 油脂の 特性と応用, 油脂, 38, 4, 88(1985)
2. 加藤保春, 油脂の 特性と応用, 油脂, 38, 6, 77(1985)
3. 加藤保春, 油脂, 油糧 HandBook, 幸書房, 112(1988)
4. 加藤保春, 油脂の 特性と応用, 油脂, 38, 5, 96(1985)
5. Williams, Phil and Norris, Karl : Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industry, American Association of Cereal Chemists, Inc., Minnesota, p.201 (1987)
6. Panford, J. A., Williams, P. C., and Deman J. M. : Analysis of Oilseeds for Protein, Oil, Fiber and Moisture by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy, JAOCS 65, 1627 (1988)
7. Bewig, K. M., and Unklesbay, Nan : Discrimination Analysis of Vegetable Oils by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy, JAOCS 71, 195 (1994)
8. Murray, I. and Cowe, I. A. : Making Light Work : Advances in Near Infrared Spectroscopy, Weinheim, New York, p. 395 (1991).
9. Beebe, Kenneth R. and Kowalski, Bruce R. : An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis, Ana. Chem., 59, 1007 (1987)