KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 34, No. 1, pp. 136~139 (2002)

연구노트

KOREAN JOURNAL OF
한국식품과학회지
FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY

©The Korean Society of Food Science and Technology

# 전자코를 이용한 검정현미의 산지판별

조연수 · 한기영 · 김정호[1] · 김수정[2] · 노봉수*
서울여자 대학교 식품 · 미생물공학과, [1]서울보건대학 조리예술과,
[2]국립 농산물 품질관리원

# Application of Electronic Nose in Discrimination of the Habitat for Black Rice

**Yon-Soo Cho, Kee-Young Han, Jung-Ho Kim[1], Su-Jeong Kim[2] and Bong-Soo Noh***
*Department of Food and Microbial Technology, Seoul Women's University*
*[1]Department of Culinary Art, Seoul Health College*
*[2]National Agricultural Products Quality Management Service*

**The discrimination of the agricultural origin, especially locally produced or imported products such as black rices was investigated by using electronic nose. Volatile components from these products were discriminated by six metal oxide sensors without pretreatment. Pattern recognition was carried out. Principal component analysis showed the differences between imported and locally produced ones. The number of 57 from 69 species of black rices were recognized as locally produced one (83.33%) and 11 from 13 species one (imported black rices) was correctly discriminated. Unknown habitat of black rice could be identified by artificial neural network system whether the imported or not. Also commercial electronic nose (E-nose 5000) that was combined with metal oxide sensor and conducting polymer sensor showed 92.75% (locally produced black rices) and 92.31% (imported one) of discrimination.**

**Key words:** electronic nose, black rice, principal component analysis, artificial neural network

## 서 론

최근 중국산의 값싼 농산물들이 수입되면서 수입 농산물을 국산으로 속여서 파는 사건이 많이 발생되고 있다. 중국산은 값은 싸지만 품질면에서 많이 떨어지는 단점이 있어 소비자들은 원산지를 표기하지 않거나 속여서 파는 농산물을 구별하여 구입할 수 있는 방법이 없다.

DNA 표지인자를 이용하여 다양한 농작물의 품종판별이나 미량까지 측정이 가능한 기기로 분석을 하여 농산물의 원산지를 판별할 수는 있으나 이러한 방법은 분석이 복잡할 뿐만 아니라 시간과 비용이 많이 들어 기존의 분석 방법으로는 실용화하기 어렵다[1].

현재 향을 측정하기 위한 방법으로서 관능검사와 GC/MS 분석법 등이 사용되고 있으나 관능검사는 훈련이 잘 된 관능검사 패널들이 필요하고 기호도 차이, 표현 방법의 차이 등에 의해 재현성 있는 결과를 얻기 힘들다. GC/MS등에 의한 기기분석 방법은 전처리 과정이 뒤따르고 성분에 따라 컬럼을 교체하여야 하며 수십 가지 이상의 peak 중 기준물질을 설정하기가 쉽지 않다. 최근 센서기술의 발달로 다양한 종류의 센서들이 개발되고 있으며 이들 센서 기술들을 이용하면 식품, 환경 등 여러 산업적 관리 측면에서 유용하게 사용할 수 있을 것이다[2]. 전자코는 일종의 화학 센서가 내장된 것으로 휘발성 물질과 반응하여 특정적 향기 패턴을 보여준다[3]. 전자코는 신속하고 편리한 비파괴적 분석 방법으로 판별 분석, 주성분 분석, 신경 회로망 분석 등의 패턴 인식 소프트웨어를 사용하여 시료간의 분별이 가능하다[4].

전자코를 활용한 예로는 맥주의 원료인 호프와 malt의 향성분과 다른 종류의 맥주를 전자코로 분석한 결과 분별이 가능함을 보여주었고[5,6], 노 등은 국내산 영지 및 수입산 영지를 비롯하여 참깨 등의 향기성분을 분석하여 국내산인지 수입된 것인지 구별할 수 있었다[7].

또 포도주의 코르크 병마개에서 나는 불쾌한 냄새를 전자코에 의해 감지하여 냄새의 종류에 따라 허용 가능 범위를 제시한 연구[8], metal oxide sensor를 사용하여 우유의 신선도를 예측한 연구[9] 등이 있다.

따라서 본 연구는 국내산 및 수입산 검정현미의 판별하기 위하여 휘발성분을 전자코로 측정하고 얻어진 데이터를 주성

*Corresponding author : Bong-Soo Noh, Seoul Women's University, 126 Kongleungdong Nowon-ku, Seoul 139-774, Korea
Tel: 82-2-970-5636
Fax: 82-2-970-5639
E-mail: bsnoh@swu.ac.kr

분 분석을 하여 수입산과 국내산을 구별하고 인공신경망 프로그램을 이용하여 학습시킨 후 미지의 검정 현미시료가 국내산인지 수입산 인지의 여부를 판별할 수 있는지 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 시료

국내산 검정현미는 전국 각지에 있는 출장소와 현지 농민의 협조아래 산지로부터 신뢰성 있는 시료를 확보하였으며 수입산 시료는 전국 착항지출장소와 국립 농산물 품질관리원의 협조를 받아 직접 전달받아 사용하였다.

### 전자코 센서

본 실험에 사용된 전자코는 (주)한빛 인스트루먼트(Seoul, Korea)에서 제조한 것으로서 센서는 각각 6개의 metal oxide 센서(TGS825, TGS824, TGS880, TGS822, TGS800, TGS813)가 사용되었다[10]. 사용된 센서는 모두 Figaro(Tokyo, Japan)에서 구입하였다.

시료의 향 분석을 위한 실험 장치는 습도가 센서에 미치는 영향을 최소화하기 위해 실리카겔을 넣은 유리관(air filter)을 사용하여 외부로부터 유입되는 공기의 습도를 차단하였다[11]. 시료병(325 mL)의 테프론마개는 마개의 냄새가 센서에 영향을 주는 것을 막기 위해 향 성분을 흡착하지 않는 향기 분석용 비닐(PE, Yongjin, Korea)을 사용하여 테프론 마개를 포장하여 사용하였다.

### Metal oxide sensor로 구성된 전자코로 측정

전자코로 측정시 데이터 수집 시간은 0.1초, 가열에 의해 이루어지는 센서에 흡착한 이물질 제거 시간은 10초, 신선한 공기에 의한 충진 시간은 10초, 센서의 안정화를 위한 시간은 600초 이내로, 센서 이물질 제거시의 동작 전압은 6 V, 정상상태에서의 동작 전압은 5 V, 신선한 공기에 센서를 노출시켰을 때의 분석시간은 50초로 하였다. 검정현미의 향을 분석하기 위한 추출조건으로는 검정현미의 양은 5 g, 분석시간은 5분, 추출시간은 5분, 신선한 공기에 노출 시켰을 때의 분석시간은 50초로 하였다.

센서가 시료향과 반응시의 분석 시간은 전자코로 시료를 측정할 때 전자코의 저항비율값이 가장 낮았을 때의 시간으로 정하였다. 전자코의 저항비율값은 공기저항값($R_{air}$)에 대한 시료 휘발성 성분의 저항값($R_{gas}$)의 비율, 즉 $R_{gas}/R_{air}$로 표현하였다(식 1).

$$\text{Ratio of resistance} = R_{gas}/R_{air} \quad (1)$$

시료 측정후 튜브에 잔류하는 향의 제거를 위해 공기펌프를 사용하였으며 잔류하는 향의 확인은 전자코로 측정하여 저항비율값($R_{gas}/R_{air}$)이 0.99이상이 될 때까지 세척하였다.

### Metal oxide 센서와 conducting polymer 센서로 구성된 전자코로 측정

국립농산물 품질관리원 시험연구소에 있는 E-Nose 5000 (Neotronics Scientific Ltd, England)을 이용하여 국내산 검정현미 및 수입산 검정현미의 휘발성 향성분을 측정하였다. 휘발성분의 감지용으로 사용된 센서는 conducting polymer 센서 12개와 metal oxide sensor 8개가 사용되었으며, type 401, 478, 459, 463, 460, 298, 462, 458, 461, 483, 297, 464, 20400, 20440, 21360, 22400, 22350, 20420, 20460, 21380가 사용되었다. 시료 용기 내에 노출된 20개의 센서 head가 감지한 결과는 시간에 따라 센서 감응도를 나타내었다. 전자코의 측정조건은 시료양은 5 g, 측정 온도는 40°C, 측정시간은 10분, 주입온도는 40°C, running time은 22분이었다. 국내산 69종과 수입산 13종을 각각 2회씩 측정하였다.

### 주성분 분석

국내산 검정현미와 수입산 검정현미를 전자코로 측정하여 얻어진 데이터를 이용하여 Multivariate Statistical Analysis Program(MVSAP, version 3.1)으로 주성분 분석을 하였다[12,13]. 전자코에 내장된 센서 6개에 감지된 휘발성 성분의 저항비율값($R_{gas}/R_{air}$)을 입력한 후 MVSAP를 이용하여 기여율(proportion), 제1주성분 값, 제2주성분 값을 구하였다.

### 인공신경망 분석

인공신경망(Artificial Neural Network)은 이미 알고 있는 데이터를 학습하기 위하여, 학습 규칙에 따라 오차를 줄여 가며 내적 지식을 구축하였다. 입력 데이터는 패턴의 형태로 인공신경망에 주어졌고, 인공신경망은 연속적으로 입력 패턴을 경험함으로써 학습을 수행하였다. 입력 패턴은 체계적으로 인공신경세포에서 처리되어 출력 패턴을 출력하였다. 출력 패턴 형식은 사용자에 의해 목적된 패턴 형식으로 표현되었다. 인공신경망은 학습과정 동안 패턴을 경험해 가며 내적 지식을 구축하면서 반복 학습을 통하여 오차를 줄여 나갔다[14]. 원산지를 알고 있는 원료를 토대로 얻어진 자료는 database화 하였으며 학습(training)을 통하여 판별하는데 미지의 시료를 분석하여 얻은 결과를 토대로 원산지를 규명하였다.

## 결과 및 고찰

본 실험에서는 수입산 검정현미와 국내산 검정현미 간에 특이한 향기성분을 내포하고 있다고 보며 전자코를 이용하여 원산지 판별이 가능한지를 측정하였다. 원산지 판별 능력을 높이기 위하여 두가지 전자코를 사용하여 비교하였으며, 두 가지 전자코 내부에 내재되어 있는 센서에는 6개의 metal oxide 센서로만 구성된 전자코와 metal oxide 센서와 conducting polymer 센서로 혼합된 module로 구성된 전자코 두 가지를 사용하여 측정하였다. 먼저 metal oxide 센서로만 구성된 전자코를 이용하여 국내산 검정현미와 수입산 검정현미를 측정한 후 얻어진 데이터를 이용하여 Multivariate Statistical Analysis Program(MVSAP, version 3.1)으로 주성분 분석을 하였다. 전자코에 내장된 센서 6개에 감지된 휘발성 성분의 저항비율값($R_{gas}/R_{air}$)을 입력한 후 MVSAP를 이용하여 기여율(proportion), 제1주성분 값, 제2주성분 값을 구하였다. 제1주성분값의 기여율은 0.958이었고, 제2주성분의 기여율은 0.035이었다. 일부 시료의 판별은 어려운 상태이나 전반적으로 수입산과 국내산의 판별이 가능하였다(Fig. 1).

국내산 검정현미와 수입산 검정현미를 인공신경망 프로그

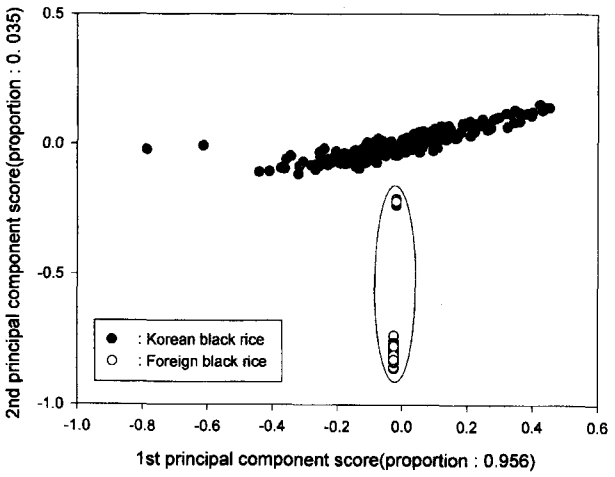


**Fig. 1. Principal component analysis from the data obtained with the electronic nose for Korean black rice and foreign ones**
The electronic nose was composed of metal oxide sensor only

**Table. 1. Classification of Korean black rice and the imported ones by using artificial neural network program. The data were obtained by the electronic nose that was composed of metal oxide sensor only**

| Actual ones | Predicted black rice | | Total |
|---|---|---|---|
| | Korean | Foreign | |
| Korean | 57 (83.33%) | 12 (16.67%) | 69 |
| Foreign | 2 (15.00%) | 11 (85.00%) | 13 |

램에 20,000회 학습시켜 오차율을 낮추어 내적지식을 구축하였다. 69종의 국내산 검정현미를 국내산으로 판별한 경우는 57종으로 83.33%의 확률로 나타났고 13종의 수입산 검정현미를 수입산으로 판별한 경우는 11종으로 85.00%의 확률로 국내산과 수입산 검정현미의 판별을 가능함을 알 수 있었다 (Table 1).

한편, metal oxide 센서와 conducting polymer 센서가 혼합된 module로 구성된 전자코를 이용하여 각 센서로부터 감지된 데이터는 다변량 통계분석의 하나인 판별분석을 행하였다. 판별 분석한 결과는 Fig. 2와 같다. 총 69종의 국내산 검정현미를 국내산 검정현미로 판별한 경우가 64종으로 92.75%의 높은 확률을 보였으며, 13종의 수입산 검정현미를 수입산으로 판별한 경우는 12종으로 92.31%으로 판별하였다(Table 2). Metal oxide 센서로만 구성된 전자코의 판별한 것 보다 conducting polymer 센서와 metal oxide 센서가 함께 구성된 전자코로 판별한 것이 판별 능력이 보다 높게 나타났다. 이것은 검정 현미의 성분중에는 conducting polymer 센서에 의해 감지되는 성분도 함유되어 있어 한 가지 센서 시스템을 사용한 것보다도 두 가지 센서 형태를 선택하여 측정하는 것이 보다 정확도를 높여줄 수 있음을 보여 주었다. 이러한 결과는 두 가지 형태의 센서를 혼합하여 구축된 전자코를 이용하는 것이 metal oxide센서로만 구축된 전자코를 사용하는 것보다도 정확하게 인삼의 산지를 판별한 것과 유사한 경향을 보여 주었다[15].

모든 농산물 시료에 대하여 두가지 센서 module을 함께 사용하는 것이 바람직하다고는이야기 할 수 없으나 검정현

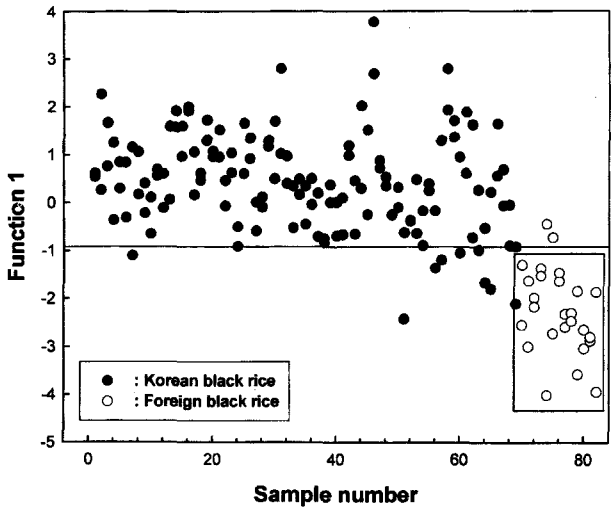


**Fig. 2. Discriminant analysis for Korean black rices and import ones**
The data were obtained by the electronic nose that was combined with conducting polymer sensor and metal oxide sensor system

**Table. 2. Classification of discriminant analysis for Korean black rices and import ones by electronic nose that was combined with conducting polymer sensor and metal oxide sensor system**

| Actual ones | Predicted black rice | | Total |
|---|---|---|---|
| | Korean | Foreign | |
| Korean | 64 (92.75%) | 5 (7.25%) | 69 |
| Foreign | 1 (7.69%) | 12 (92.31%) | 13 |

미의 경우는 판별효과가 보다 높게 나타났으며 전자코에 의한 원산지 판별은 83.33%-92.75% 범위에서 정확도를 보여주었다.

한편 NIR이나 capillary electrophoresis와 같은 분석 방법으로 또 다른 차이의 성분을 토대로 산지 판별이 가능할 것으로 여겨진다. NIR를 사용하여 국내산과 일본산 녹차의 산지를 구별할 수 있었던 결과들을 볼 때[16], NIR로부터 얻어진 data를 전자코에서 확보한 데이터와 함께 다변량 통계분석을 수행한다면 보다 더 정확한 판별을 할 수 있을 것으로 기대된다.

## 요 약

검정현미에 내포한 특이한 향기성분을 토대로 수입산 또는 국내산인지의 여부를 전자코로 분석하였다. 주성분 분석 결과 전반적으로 수입산과 국내산의 판별이 뚜렷하게 구별 가능하였다. 또한 인공신경망 분석 프로그램을 이용하여 학습시켜 원산지를 모르는 시료를 분석한 결과 국내산 검정현미가 수입산인지 국내산인지를 구별할 수 있었다. E-Nose 5000을 이용한 결과는 69종의 국내산 검정현미를 국내산으로 판별한 경우가 64종으로 92.75%이었고, 13종의 수입산 검정현미를 수입산으로 판별한 경우는 11종으로 92.31%의 높은 확률로 metal oxide sensor로만 구성된 전자코의 판별정도 보다 더 정확하게 구별할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 2000-2001년 농림 기술개발 연구과제인 "전자코를 이용한 농산물(가공식품)의 판별기술과 NIR을 이용한 육류의 신선도 및 저장성 평가"에 의해 수행된 결과의 일부로 이에 감사를 드리며 아울러 전자코 설계를 도와 주신 LG 종합기술원의 홍형기 박사에게 깊은 감사를 드립니다.

## 문 헌

1. Noh, B.S., Ko, J.W., Kim, S.Y. and Kim, S.J. Application of electronic nose in discrimination of the habitat for special agricultural products (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 30: 1051-1057 (1998)
2. Bartlett, P.N., Elliott, J.M. and Gardner, J.W. Electronic nose and their application in the food industry. Food Technol. 51(12): 44-48 (1997)
3. Noh, B.S., Yang, Y.M., Lee, T.S., Hong, H.K., Kwon, C.H. and Sung, Y.K. Prediction of fermentation time of Korean style soybean paste by using the portable electronic nose (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 30: 356-362 (1998)
4. Lee, B.Y. and Yang, Y.M. Analysis of aroma patterns of Nagaimo, Ichoimo and Tsukuneimo by the electronic nose (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 33: 24-27 (2001)
5. Pearce, T.C., Gardner, J.W., Friel, S., Bartlett, P.N. and Blair, N. Electronic nose for monitoring the flavor of beers. Analyst 118: 371-377 (1993)
6. Taylor, M., Bailey, T., Hammond, R. and Merry, G. Potential application for an electronic aroma detector within the brewing industry. Master Brewers' Association of the America 32: 175-179 (1995)
7. Noh, B.S. and Ko, J.W. Discrimination of the habitat for agricultural products by using electronic nose (in Korean). Food Eng. Progress 1: 103-106 (1997)
8. Rocha, S., Delgadillo, I., Correia, A.J.F., Barros, A. and Wells, P. Application of electronic aroma sensing system to cork stopper quality control. J. Agric. Food. Chem. 46: 145-151 (1998)
9. Yang, Y.M., Noh, B.S. and Hong, H.K. Prediction of fresh milk by the portable electronic nose (in Korean). Food Eng. Progress 3: 45-50 (1999)
10. Han, K.Y. Quality evaluation prediction of shelf life of foods by using the electronic nose. Ph.D. Thesis, Seoul Women's University, Seoul, Korea. (2001)
11. Ko, S.H., Park, E.Y., Han, K.Y., Noh, B.S. and Kim, S.S. Developmemt of neural network analysis program to predict shelf-life of soymilk by using electronic nose (in Korean). Food Eng. Progress 3: 193-198 (2000)
12. Lee, D.S., Noh, B.S., Bae, S.Y. and Kim, K. Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. Analytica Chimica Acta 358: 163-175 (1998)
13. Han, K.Y., Ha, J.S., Chang, P.S., Oh, S.S. and Noh, B.S. Measurement of stability of the microencapsulated DHA by the electronic nose. Food Sci. Biotechnol. 9: 358-363 (2000)
14. Ni, H. and Gunasekaran, S. Food quality prediction with neural networks. Food Technol. 52(10): 60-65 (1998)
15. Noh, B.S., Ko, J.W. and Kim, S.Y. Use of conducting polymer senseor and metal oxide sensorof electronic nose on discrimination of the habitat for Genseng (in Korean). J. Nat. Sci. Inst., Seoul Women's Univ. 9: 81-84 (1997)
16. Kim, Y.S., Scotter, C.N.G., Voyiagis, M.N. and Hall, M. Potential of NIR spectroscopy for discriminating geographical origin of green tea from Korea and Japan (in Korean). Korean. J. Food Sci. Technol. 30: 1051-1057 (1998)

(2001년 10월 26일 접수)