

## Low field NMR을 이용한 참깨의 원산지 판별

노정해\* · 이선민  
한국식품개발연구원

### Discriminating the Geographical Origin of Sesame Seeds by Low Field NMR

Jeong-Hae Rho\* and Sun-Min Lee  
Korea Food Research Institute

Low field NMR was employed to discriminate the geographical origin of sesame seeds from Sudan, China, and Korea. Sudan sesame seeds had the lowest contents of moisture and crude fat. Chemical components of Korean and Chinese sesame seeds were similar, whereas relaxation times ( $T_1$ -IR,  $T_1$ -SR) measured through spin-lattice relaxation pulse techniques using 20 MHz NMR showed significant difference ( $p < 0.05$ ). Canonical discriminant analysis could be used to identify the habitat of sesame seeds with over 90% accuracy of NMR results. Non-destructive and fast NMR techniques can be applied to classify Korean sesame seeds from those of other origins.

Key words: low-field NMR, sesame, origin, canonical discriminant analysis

#### 서 론

참깨는 한국인의 식생활에서 많은 부분을 차지하는 향신료로 국민 1인당 1일 소비량이 2.49 g에 달할 정도로 그 소비량이 매우 크다. 국내 생산량은 재배면적의 감소와 94년 한발 등의 기후 영향으로 계속적인 감소 추세에 있으며, 이에 따라 값싼 중국 및 수단산의 수입이 급증하였다<sup>(1)</sup>. 이러한 이유로 가격과 품질이 떨어지는 수입농산물이 원산지가 표기되지 않은 채로, 또는 국내산으로 원산지를 속여 판매되는 경우가 간혹 있어 사회적인 문제를 야기시키고 있다. 참깨가 가지는 주요 성분인 유지, 단백질 및 향산화 물질인 sesamin 함량은 원산지에 따라 약간의 차이가 있다고 보고되어 있으나<sup>(2)</sup>, 이와 같은 성분을 분석하여 원산지를 판별하는 방법은 고가의 분석 장비가 필요하거나, 시간과 비용의 손실이 크며, 각 품종간의 차이가 미미하여 실험오차가 발생하기 쉬운 어려움이 있어, 최근에는 농산물의 품질 검사에 대한 신속하고 다양한 비파괴 평가 기술의 도입이 연구, 개발되고 있다.

Kwon과 Cho<sup>(3)</sup>는 NIR을 이용하여 참깨의 원산지를 판별할 수 있다는 보고를 한 바 있으며, Kim 등<sup>(4)</sup>은 NIR을 이용하

여 국내산과 일본산 녹차의 원산지를, Kim 등<sup>(5)</sup>은 NIR을 이용하여 참기름의 원산지를 판별할 수 있는 가능성을 제시하였다. 이외에 Noh 등<sup>(6,7)</sup>은 전자코를 이용하여 인삼, 당근, 마늘, 영지, 참깨 및 칩과 같은 특용작물의 향기성분을 측정하여 국내산과 수입산 여부의 판별을 시도한 바 있다.

비파괴 분석법 중 가장 다양하게 연구되고 있는 근적외선 분광법은 서로 다른 여러 분자들의 흡수스펙트럼이 겹쳐지기 때문에 해석이 어렵고, 함수율에는 민감하지만 다른 성분에는 감응도가 떨어지는 단점이 지적되고 있으며<sup>(8)</sup>, 전자코의 경우는 전처리 과정이 복잡한 기체 크로마토그래피의 단점을 보완하여 신속하게 향기를 측정해내는 이점이 있으나, 실험의 정확성을 높이기 위하여 시료에 따라 향기를 풍부하게 하는 전처리과정을 거쳐야 하는 경우가 있어 on-line에 적용하기 힘들다. 또한 극미량의 향기를 측정하는 장치이기 때문에 센서가 공기 중에 노출된 채로 작업을 수행하게 될 때 외부의 향기가 유입되어 오차를 발생시킬 수 있다는 단점이 있다. 이에 반해 본 실험에서 사용한 NMR은 시료의 전처리가 필요없는 신속한 비파괴 검사 방법으로 참깨의 가공 공정에 직접 도입이 가능하다는 이점이 있다.

핵자기공명(nuclear magnetic resonance, NMR)은 대부분의 생물체들이 가지고 있는 <sup>1</sup>H(proton)와 같은 자기 공명성질을 가지는 원자핵을 측정하는 장치로 생물학이나 화학에서 고분해 NMR 분광법(high resolution NMR spectroscopy)을 이용하여 물질의 동정 등의 기본적인 연구도구로 사용되고 있으며, 같은 원리를 이용한 자기공명영상(magnetic resonance imaging, MRI)은 의학에서 광범위하게 사용되고 있다<sup>(9)</sup>. NMR

\*Corresponding author: Jeong-Hae Rho, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Bundang-ku, Seongnam-si, Kyonggi-do 463-420, Korea  
Tel: 82-31-780-9060  
Fax: 82-31-780-9234  
E-mail: drno@kfri.re.kr

의 우수성에도 불구하고 식품 분야에서의 적용이 적었던 이유는 장비의 가격이 너무 비싸고, 실험에 사용되는 시료의 양이 매우 적기 때문이었으나, 최근에는 고자장의 NMR 대신 1~20 MHz 정도의 저자장 NMR(low field NMR)이 개발되어 농산물의 품질측정장치로 그 분야가 확대되고 있다<sup>(10)</sup>. 본 연구에서는 농산물 수입개방에 따른 부정유통을 방지하기 위해 관계기관에서 신속하고 정확하게 참깨의 원산지를 식별해낼 수 있도록 low field NMR을 이용한 원산지 판별여부의 가능성을 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 시료

본 실험에 사용된 참깨는 2001년 경동시장에서 원산지가 표시된 참깨를 선별하여 국내산 16점, 중국산 16점, 수단산 4점을 구입하였고, 농가에서 생산한 남원산 2점, 해남산 2점을 수집하여 시료로 사용하였다.

### 일반성분 분석

참깨의 수분은 상압가열건조법<sup>(11)</sup>으로, 조단백질은 micro-Kjeldahl법<sup>(11)</sup>으로 N함량을 측정한 뒤 질소계수 6.25를 곱하여 정량하였고, 조지방은 Soxhlet<sup>(11)</sup>을 이용하여 측정하였다.

### NMR 분석

시험에 이용된 기기는 NMS 120(Bruker GmbH, Germany)으로 10 VTS probe를 사용하였으며, 시료 튜브의 직경은 10 mm였으며, 측정항목은 90° pulse를 이용한 solid fat content (SFC)와 종이완시간( $T_1$ , spin-lattice relaxation time)의 측정법인  $T_1$ -IR(inverse recovery: 180°- $\tau$ -90° pulse)과  $T_1$ -SR(saturation recovery: 90°- $\tau$ -90°- $\tau$  pulse), 횡이완시간( $T_2$ , spin-spin relaxation time) 측정법인  $T_2$ -SE(spin echo: 90°- $\tau$ -180°- $\tau$ -180° pulse),  $T_2$ -CPMG(Carr-Purcell-Meiboom-Gill method: 90°- $\tau$ -180°- $\tau$ -180° train)를 측정하였다(Fig. 1, Table 1).

### 통계분석

각 항목당 결과는 SAS를 이용하여 Duncan's multiple range test에 의해 p-value 0.05 수준에서 유의성을 검정하였으며, 원산지 판별은 SAS를 이용하여 정준판별분석(canonical discriminant analysis)을 시행하였다<sup>(12)</sup>.

## 결과 및 고찰

### 일반성분

원산지에 따른 참깨의 일반성분 분석 결과는 Table 2과 같다. 수분 함량은 한국산 2.67%, 중국산 2.79%, 수단산이 2.32%로 수단산이 유의적으로 낮은 함량을 나타내었고, 이와 유사하게 조지방 함량도 수단산이 51.83%로 낮은 함량을 보였다. 조단백질은 한국산, 중국산, 수단산이 각각 23.98%, 22.60%, 26.36%로 수단산이 유의적으로 높은 함량을 나타내었다. 참깨의 지방함량과 단백질 함량은 어느 한쪽이 많아지면 다른 한쪽이 줄어드는 반비례적인 관계를 가지고 있기 때문<sup>(2)</sup>에 단백질 함량이 많은 수단산은 다른 시료에 비하여 지

방함량이 낮게 나타나는 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 Kang 등<sup>(13)</sup>이 국내산과 국외산 참깨의 일반성분 분석시 수분 함량에는 유의적인 차이가 없고, 수단산이 단백질의 함량과 착유량이 높다는 보고와는 상이한 것으로 원산지별 정확한 성분함량에 대해서는 추후 지속적인 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다. 이와 같이 참깨의 일반성분은 국내산과 중국산의 함량이 너무나 유사하여 일반성분만으로는 원산지 판별에 한계가 있는 것으로 나타났다.

### NMR에 의한 원산지 판별 가능성

원산지에 따른 참깨의 NMR 측정치는 Table 3와 같다. NMR의 자유유도붕괴(free induction decay: FID)를 이용하여 solid fat 함량을 측정하는 SFC의 경우는 일반성분 분석 결과와 유사하게 수단산만이 유의적인 차이를 보였으며, 한국산과 중국산의 경우 차이를 나타내지 않았다. Relaxation technique을 이용한 식품에서의 NMR의 사용은 측정이 신속하고(수 초) 간편한 이점으로 인하여 세계적으로 SFC 측정에 몰려있다. 이 분야의 기술개발로 인하여 low field NMR에 의한 SFC 측정 technique은 국제기준방법으로 인정받아 AOAC에서의 official method(Cd16b-93)와 IUPAC(2.150 ex2.323)의 공식방법으로 인정되었다. 또한 종자에서 oil과 수분을 동시에 측정할 수 있는 방법(AOCS ak4-95)(ISO 10565)이 공인되어 있으며, 종자박에서 oil과 수분을 동시에 측정하는 방법(ISO 10632)도 공인되었다<sup>(14)</sup>.

참깨 내부의 자기 모멘트를 갖는 원자핵(proton)이 외부의 강한 자기장에 놓이면 시료에는 거시적인 자화(magnetization) M이 발생한다. 이 자화 M은 추가적으로 주어지는 라디오 주파수(radio frequency) 펄스(pulse)를 입사한 후 수신 코일에 유도되는 신호는 시간에 대하여 지수적으로 감소하는데 이 현상을 이완(relaxation)이라 부르며, 이완되는 동안에 원자의 spin들은 에너지를 외부로 방출하며 에너지 평형상태로 돌아온다. 이러한 이완을 측정하는 방법에는 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 종이완(spin-lattice relaxation,  $T_1$  relaxation)과 횡이완(spin-spin relaxation,  $T_2$  relaxation) 측정법이 있다. 종이완을 측정하는 방법으로는 IR(inversion recovery)과 SR(saturation recovery) 등의 방법이 있으며, 전자는 180° pulse 후 일정 시간( $\tau$ )이 지난 다음 90° pulse를 주고 감소하는 자화 M의 신호를 측정하는 방법이며, 후자는 90° pulse 후 일정 시간( $\tau$ )이 흐른 다음 다시 90° pulse를 주고 M의 감소하는 신호를 측정하는 방법이다.

식품 등의 생화학적 물질은 많은 양의 물과 단백질, 지방과 같은 거대분자로 이루어져있으며, 이같은 물질에는 proton이 매우 풍부하게 존재한다. 따라서 proton의 이완현상을 측정하면 각각의 화학적 성분의 물리적·화학적 특성뿐만 아니라 서로 간의 상호작용을 추정할 수 있게 된다. 본 실험에서 국내산과 수입산의  $T_1$  relaxation을 측정한 결과 국내산 참깨의 평균  $T_1$ -IR 값이 105.65 ms로 중국 및 수단산 참깨보다 이완시간이 길게 나타났으며,  $T_1$ -SR값은 중국과 수단산 참깨가 각각 105.40 ms, 103.25 ms로 나타난 것에 비해 국내산 참깨가 100.85 ms로 짧은 이완시간을 갖는 것으로 나타났다.  $T_1$ -IR과  $T_1$ -SR 값 모두 국내산이 수입산과 유의적으로 차이가 나는  $T_1$  relaxation을 가지고 있어 low field NMR을

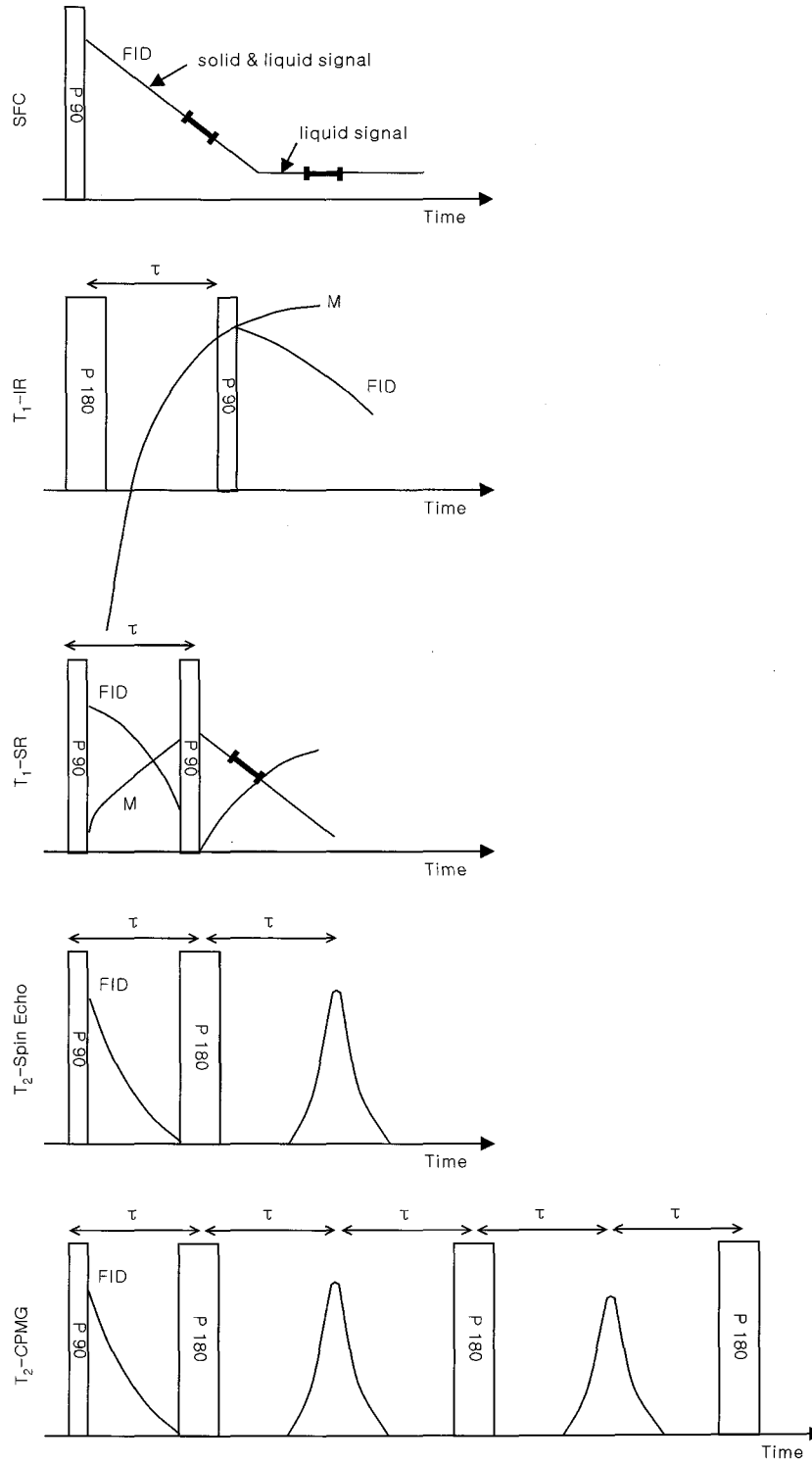


Fig. 1. Schematic description of the different pulse sequences applied in this study.

이용하여 국내산 참깨를 선별해낼 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다(Figs. 2, 3).

횡이완으로 구분짓는 T<sub>2</sub> relaxation의 값을 측정하는 방법으로는 '90° pulse → τ → 180° → 2τ → 신호검출 → 반복'의 펄스기법을 사용하는 spin echo법과 spin echo법이 동일한 방향으로 계속적으로 펄스를 형성하여 오차가 누적되는 단점을 보완한 CPMG(Carr-Purcell-Meiboom-Gill)가 있으며,

CPMG의 펄스기법은 '90° → τ → {180°(x) → 2τ → 180°(y) → 2τ} → 반복검출'의 형태를 띈다. 참깨 측정시 T<sub>1</sub> relaxation 보다는 유의적인 차이가 나지 않는 T<sub>2</sub> relaxation 값을 가지는 것을 관찰할 수 있었다.

FID가 평형상태에 이르기 전에 다른 τ에 의한 pulse를 계속해서 주게 되는 CPMG의 경우에는 시료간의 유의적인 차이를 발견할 수 없었으나, spin echo법으로는 수단산이 39.38

**Table 1. Instrumental parameters of NMR measurement for sesame seeds**

	T <sub>1</sub> relaxation		T <sub>2</sub> relaxation	
	IR	SR	SE	CPMG
Pulse separation	6.000 ms	12.000 ms	1.000 ms	1.000 ms
Delete sample window	0.050 ms	0.050 ms	.	.
Sample window	0.020 ms	0.020 ms	0.020 ms	.
Duration factor	1.30	1.30	1.35	.
Data point	25	20	20	550
Scan number	4	4	4	4
Recycling delay	1.5	1.5	1.5	1.5

**Table 2. Chemical composition by geographical origin in sesame seeds (%)**

Origin	Moisture	Crude protein	Crude fat
Korea	2.67±0.33 <sup>a</sup>	23.98±1.64 <sup>a</sup>	55.41±3.67 <sup>a</sup>
China	2.79±0.28 <sup>a</sup>	22.60±1.40 <sup>a</sup>	55.69±2.16 <sup>a</sup>
Sudan	2.32±0.10 <sup>b</sup>	26.36±0.22 <sup>b</sup>	51.83±3.36 <sup>b</sup>

All values are Mean±SD.

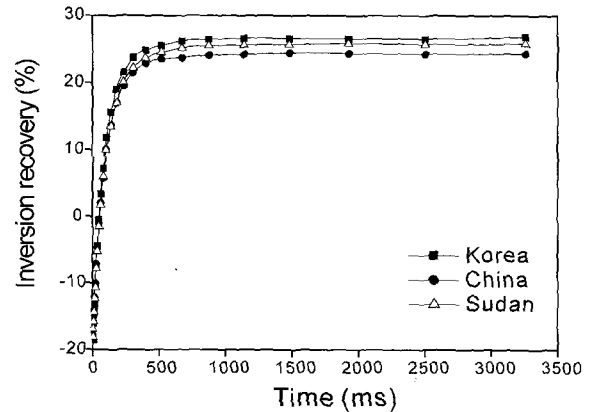
<sup>ab</sup>Values with different superscripts in same column were significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

ms, 중국산이 43.31 ms로 유의적인 차이가 나타나 T<sub>1</sub> relaxation만으로는 수입산의 원산지 판별이 용이하지 않았던 점을 보충할 수 있어 원산지 판별에 큰 영향을 미칠 것으로 판단되었다. T<sub>2</sub> relaxation 중에서 CPMG 방법과 달리 Spin echo법은 T<sub>1</sub>-IR, T<sub>1</sub>-SR과 마찬가지로 각각의 펄스를 주고 난 후 FID 또는 echo의 피크를 얻어내고, spin이 완전히 평형상태에 이른 후에 새로운 에 의한 펄스를 주게 된다. 이와 같은 차이에 의해 펄스 후 충분한 시간을 주어 완전히 평형상태에 이른 다음 다시 펄스를 주는 T<sub>1</sub>-IR, T<sub>1</sub>-SR, T<sub>2</sub>-SE법을 사용하였을 때 원산지 판별이 가능할 것으로 판단되어지며, FID법을 사용하는 SFC 측정법 또한 이용 가능할 것으로 생각된다.

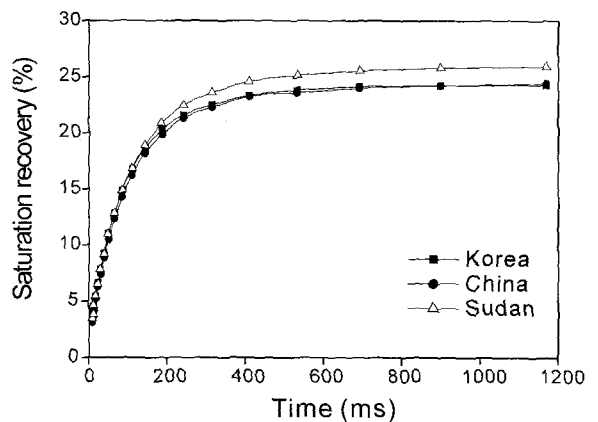
**정준판별분석에 의한 참깨의 원산지 판별**

국내산과 수입산 참깨의 NMR 데이터를 정준판별분석한 결과, Table 4에서와 같이 판별분석에 사용한 데이터 변수의 수와 관계없이 수단산은 100% 모두 판별해낼 수 있었다. SAS program의 proc stepdisc 방법을 이용하여 판별분석에서 설명변수들 중에 집단을 구분짓는 변수인 종속변수간의 차이를 잘 나타낼 수 있는 설명변수의 부분집합을 선택하였다. 이 중 유의성이 높은 최소의 변수인 SFC, T<sub>1</sub>-IR, T<sub>1</sub>-SR을 사용한 결과 한국산과 중국산은 각각 80%, 90%의 판별 가능성을 보였다. 이에 T<sub>2</sub>-SE 데이터를 첨가하여 판별한 결과 중국산의 판별 정확성은 향상되지 않았으나 한국산의 경우 85%로 정확성이 향상되었고, 이와 마찬가지로 5가지 측정항목인 SFC, T<sub>1</sub>-IR, T<sub>1</sub>-SR, T<sub>2</sub>-SE, T<sub>2</sub>-CPMG를 모두 사용하여 판별식을 작성한 경우 한국산의 판별 가능성이 95%로 크게 증가하는 것을 볼 수 있었다.

위와 같은 결과는 Noh 등<sup>(7)</sup>이 전자코를 이용하여 참깨의 원산지 판별을 수행한 결과 국내산과 수입산으로 100% 구



**Fig. 2. T<sub>1</sub>-IR relaxation patterns of sesame seeds from different origins.**



**Fig. 3. T<sub>1</sub>-SR relaxation patterns of sesame seeds from different origins.**

분이 가능하다고 한 보고에 비하면 정확성이 조금 낮은 듯 하지만 참깨의 경우 NMR 사용시 볶는 과정과 센서를 일정한 온도로 유지하는 과정을 생략시킬 수 있어, 시료준비시간부터 결과 출력시간까지 약 15분 정도밖에 소요되지 않아 비파괴 평가방법의 장점인 시간 및 경비를 절감할 수 있는 좋은 방법이라고 평가되어진다. 추후 농산물의 종류를 달리하여 계속적인 연구가 수행되어야겠으나, 농산물에 따라 각각 특징적인 NMR 측정값이 존재하기 때문에 원산지 판별에 NMR의 활용 가능성이 높아질 것으로 판단된다.

**Table 3. NMR value by geographical origin in sesame seeds**

Origin	SFC (%)	T <sub>1</sub> relaxation (ms)			T <sub>2</sub> relaxation (ms)
		IR	SR	SE	CPMG
Korea	30.92±1.98 <sup>a</sup>	105.65±2.30 <sup>a</sup>	100.85±1.69 <sup>a</sup>	40.15±2.15 <sup>ab</sup>	88.47±3.70 <sup>ns</sup>
China	30.25±0.88 <sup>a</sup>	100.25±3.31 <sup>b</sup>	105.40±2.78 <sup>b</sup>	43.31±3.13 <sup>a</sup>	88.74±2.81
Sudan	34.58±0.36 <sup>b</sup>	98.00±1.41 <sup>b</sup>	103.25±1.71 <sup>b</sup>	39.38±0.48 <sup>b</sup>	87.03±1.26

All values are Mean±SD.

<sup>ab</sup>Values with different superscripts in same column were significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

<sup>ns</sup>means non-significant.

**Table 4. Posterior accuracy of canonical discriminant analysis by low-field NMR**

From Origin	Classified into Origin														
	5 variables <sup>1)</sup>					4 variables <sup>2)</sup>					3 variables <sup>3)</sup>				
	Korea	China	Sudan	Total	Accuracy (%)	Korea	China	Sudan	Total	Accuracy (%)	Korea	China	Sudan	Total	Accuracy (%)
Korea	19	1	0	20	95	17	3	0	20	85	16	4	0	20	80
China	2	18	0	20	90	2	18	0	20	90	2	18	0	20	90
Sudan	0	0	4	4	100	0	0	4	4	100	0	0	4	4	100

<sup>1)</sup>5 variable: SFC, T<sub>1</sub>-IR, T<sub>1</sub>-SR, T<sub>2</sub>-SE, T<sub>2</sub>-CPMG.

<sup>2)</sup>4 variable: SFC, T<sub>1</sub>-IR, T<sub>1</sub>-SR, T<sub>2</sub>-SE.

<sup>3)</sup>3 variable: SFC, T<sub>1</sub>-IR, T<sub>1</sub>-SR.

## 요 약

참깨의 원산지를 판별하기 위하여 일반성분 및 low field NMR을 이용하여 relaxation time을 측정하였다. 일반성분으로는 한국산, 중국산 및 수단산간의 유의적인 차이는 없었으나 NMR 데이터 중 CPMG를 제외한 나머지 측정항목인 T<sub>1</sub>-IR, T<sub>1</sub>-SR, T<sub>2</sub>-SE, SFC는 원산지별 유의적인 차이를 보였다. 가장 유의적인 차이가 높았던 SFC, IR, SR을 이용하여 정준 판별분석을 시행한 결과 수단산은 100% 판별이 가능하였고, 한국산 및 중국산은 각각 80%, 90%의 정확성을 나타내었으며, 5가지 NMR 측정항목을 모두 사용하여 판별한 결과 한국산, 중국산, 수단산이 각각 95%, 90%, 100%의 원산지 판별이 가능하였다.

## 문 헌

1. Agricultural and Fishery Marketing Corporation. Handbook of Exporting Agricultural Products. pp. 153-156 (1996)
2. Lee, J.I. Varietal differences of major components related with quality and their improvement strategies in sesame breeding. RDA. J. Agric. Sci. 37: 169-185 (1995)
3. Kwon, Y.K. and Cho, R.K. Identification of geographical origin of sesame seeds by near infrared spectroscopy. J. Korea Agric. Chem. 41: 240-246 (1998)
4. 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. Food Sci. Biotechnol. 6: 74-80 (1997)
5. Kim, Y.S., Scotter, C.N.G., Voyiagis, M. and Hall, M. Potential of NIR spectroscopy for discriminating geographical origin of sesame oil. Food Sci. Biotechnol. 7: 18-22 (1998)
6. 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. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 1051-1057 (1998)
7. Noh, B.S. and Ko, J.W. Discriminant of the habitat for agricultural products by using electronic nose. Food Eng. Prog. 1: 103-106 (1997)
8. Noh, S.H. Non-destructive technology for quality evaluation of agricultural products. pp. 63-90. Current status and perspectives of industrial food engineering. Korean Society for Food Engineering, Daejeon (1995)
9. Kim, S.M. Magnetic resonance techniques and food engineering. Food Eng. Prog. 5: 258-265 (2001)
10. Cho, S.I. Measurement of moisture and oil contents in agricultural products using NMR. pp. 59-90. Technology Development of for Nondestructive Quality Evaluation of Agricultural Products. National Agricultural Mechanization Research Institute, Gyeonggi (1998)
11. AOAC. Official Methods of Analysis. 15th ed. The Association of Official Analytical Chemistry. Washington DC, USA (1990)
12. SAS institute, Inc. SAS User's Guide. 5th ed. Statistical Analysis System Institute, Cary, NC, USA (1985)
13. Kang, M.H., Ryu, S.N., Bang, J.K., Kang, C.H., Kim, D.H. and Lee, B.H. Physicochemical properties of introduced and domestic sesame seeds. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 29: 188-192 (2000)
14. Barker, P.J. Low Resolution Analytical NMR. Bruker Application Note 30 (1987)

(2002년 10월 9일 접수; 2002년 12월 7일 채택)