

연구노트

## SAW센서를 바탕으로한 GC를 이용한 국내산 및 수입산 당귀의 향기 패턴분석

노봉수\* · 오세연<sup>1</sup> · 김수정<sup>2</sup>

서울여자대학교 식품·미생물공학과, <sup>1</sup>코스모과학, <sup>2</sup>국립농산물품질관리원

### Pattern Analysis of Volatile Components for Domestic and Imported *Angelica gigas* Nakai Using GC Based on SAW Sensor

Bong-Soo Noh\*, Se-Yeon Oh<sup>1</sup> and Su-Jeong Kim<sup>2</sup>

Department of Food and Microbial Technology, Seoul Women's University

<sup>1</sup>KOSMO Scientific Co.

<sup>2</sup>National Agricultural Products Quality Management Service

Volatile components were detected from domestic and imported *Angelica gigas* Nakai without any pretreatment using GC based on Surface Acoustic Wave (SAW) sensor. This system produced a frequency proportional to the amount of column effluent deposited on the SAW sensor. Discrimination between domestic and imported *Angelica gigas* Nakai was achieved through recognition of visual pattern using VaporPrint™ derived from frequency and chromatogram of GC-SAW sensor.

**Key words:** GC, SAW, *Angelica gigas* Nakai, volatile component

### 서론

최근 수입 농산물이 많이 도입되면서, 원산지를 표기하지 않거나 속이거나 하여 사회적인 물의를 일으킨 사건들이 발생하고 있다. 사실 생산지별로 기후 특성이나 토양의 차이로 인해 같은 품종이라 할지라도, 각기 다른 성분으로 구성되거나 혹은 함량의 차이를 보이기도 하지만, 많은 경우 그 차이점이 미세하여 분석기기로 분석하는데 걸리는 시간이나 비용 그리고 숙련된 사람 등을 고려하여 볼 때 기존의 분석방법으로 실용화시키기에는 어려운 점이 많았다. 더욱이 값이 비싼 원료이고, 또 파괴되면 상품적 가치에 영향을 주는 약초의 경우 더욱 그러하다.

향기 분석의 경우, 정량적 분석이 체계화된 gas chromatograph(GC)가 널리 활용되고 있으나, 유효한 성분을 다른 성분들로부터 분리하는 전처리 과정이 필요하고 머무름 시간이 많이 소요되는 경우(5분~30분)도 있으며 비교적 숙련된 사람에 의하여 분석이 되고 분석결과가 해석이 된다. 한편, 훈련된 관능검사 요원을 활용하여 관능검사를 통하여 식별

할 수도 있겠지만, 주관적이고 많은 종류의 시료와 반복실험을 하게 되는 경우, 미세한 차이를 판별하기에 역부족이다.

이러한 문제를 해결하고자 전자코가 활용되었다. 전자코는 별도의 전처리 과정이 없이 손쉽게 내장된 센서에 의해 감지된 물질에 대한 응답을 통하여 패턴 인식을 하게 하여 분별할 수 있는 장치이다. 인삼, 마늘, 당근의 원산지를 판별하는데 전자코가 응용되었으며<sup>(1)</sup>, 흑미의 경우, 전자코 분석 데이터를 인공신경망에 학습시킨 후 이를 토대로 원산지를 판별하였고<sup>(2)</sup>, 또, 영지, 참깨, 칩 등의 특용작물을 분석하고 다변량 통계분석에 의해 수입산과 국내산 시료를 판별하였다<sup>(3)</sup>. 그리고 conducting polymer 센서와 metal oxide 센서 모듈을 동시에 사용하는 것이 각각 한 가지의 센서 모듈을 사용하는 것보다도 훨씬 더 인삼의 산지 판별이 용이하였음을 보여주었다<sup>(4)</sup>.

Conducting polymer 센서나 metal oxide 센서를 사용한 제1세대 전자코의 경우, 사람의 코를 모방하여, 다수의 센서를 사용하여 시료를 측정하고 그 결과를 통계 프로그램을 활용하여 2차원이나<sup>(5,7)</sup>, 3차원으로 압축하여 나타냈다. 특히, 비특정 센서로 분석하기 때문에 가장 중요한 사항인 개개의 센서와 특정 성분간 반응이 어떻게 일어나는지 명확하지 않고, 표준물질을 사용하여도 정량적 분석에 한계가 있어 가능한 많은 종류의 센서를 사용하고 이를 통계적으로 처리하여 시스템의 문제점을 보정하려하나 쉽지 않았다. 또, 한번 만들어진 data base는 센서의 안정성이 떨어지면서 1~1.5년 후 센

\*Corresponding author : Bong-Soo Noh, Department of Food and Microbial Technology, Seoul Women's University, 126 Kongleung 2-dong, Nowon-ku, Seoul 139-774, Korea  
Tel: 82-2-970-5636  
Fax: 82-2-970-5639  
E-mail: bsnoh@swu.ac.kr

서를 교체해야하며 data base의 재활용이 불가능하여 매번 다량의 시료로 data base를 만들어 가면서 미지 시료를 검증해야 하는 문제점이 있었다<sup>(8)</sup>.

1세대 전자코와 GC의 단점을 상호 보완하여 개발된 GC에 SAW센서를 검출기로 사용한 소위 제 2세대 전자코라 불리워지는 본 시스템은 GC를 이용하여 온도 프로그램에 따라 휘발도에 의해 각기 다른 휘발 성분들이 순차적으로 센서에 전달되면서 1세대 전자코가 갖고 있는 비특정성들의 응답 중복범위를 벗어날 수 있을 뿐만 아니라 0.02초 동안 휘발 성분의 물질이 SAW센서에 흡착과 탈착을 반복하면서 frequency의 변화를 제공하므로 불과 10초동안 500개의 chemical sensor가 분석할 수 있는 효과를 제공하게된다. 따라서 머무름 시간값이 초단위로 약 30초 내외로 분석이 모두 이루어지는 장점을 안고 있다<sup>(9,10)</sup>. 뿐만아니라 conducting polymer 센서나 metal oxide 센서의 경우, 센서 표면에서 산화 반응이나 흡착이 이루어져 2년내에 센서를 교환하거나 하나 SAW센서의 경우, 반영구적으로 사용할 수 있어 data base의 재활용이 가능하고 정량분석까지도 할 수 있다. 별도의 전처리 과정이 필요 없는 상태에서 미량의 성분(ppm, ppb)까지도 검출할 수 있으며, 미국에서는 다이옥신의 분석<sup>(11)</sup>에 공인분석기기로 이용이 되고 있고, 식품분야에서 완제품이나 원료의 이취, 유통기간에 따른 향의 변화, 그리고 발효공정의 조절 및 숙성정도 파악 등 다양한 식품분야의 응용이 가능하다고 볼 수 있다.

본 연구의 목적은 시료의 전처리가 필요 없고, 초 단위로 분석이 가능하면서 아주 미량성분까지도 검출할 수 있는 향 분석기인 2세대 전자코를 이용하여, 당귀의 향기분석 결과와 패턴 인식을 토대로 수입산, 국내산 여부를 판별하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

본 연구에서 사용된 국내산 및 수입산 당귀는 국립농산물 품질평가원 시험연구소(영등포, 서울)에 의해 직접 전달 받아 분석에 사용하였다. 2001년 10월부터 12월 사이에 국내 시장에 유통중인 국내산, 수입산 한약재 시료를 확보한 것을 사용하였으며, 향기성분의 휘발이 잘 되도록 막자사발을 이용하여 분말 상태(20 mesh)로 만든 뒤 40 mL vial(Supelco, Bellefonte, PA, USA)에 2.5 g 넣고 테프론으로 코팅되어진 septa(PTFE/silicone septa, Supelco)로 밀봉한 후, 30°C에서 방치후 분석에 사용하였다.

### 전자코 분석

실험에서 사용된 전자코는 z-NOSE™ M4100(Electronic Sensor Technology, Newbury park, CA, USA)이며, 이 전자코(GC/SAW Electronic Nose)는 GC 시스템에 quartz crystal microbalance 센서(Surface Acoustic Wave 센서: SAW)라는 검출기가 사용되었다<sup>(12)</sup>.

준비된 시료가 평형이 이루어 졌을 때, 내장되어 있는 펌프의 가동으로 인하여, 시료의 주입구를 통하여 시료의 휘발 성분만 주입되며 30초 동안 향기성분을 채취하였다. 이렇게 주입된 시료는 경로에 따라 트랩에 저장되어 있다가, 운반기

체(고순도 헬륨: 99.9995%)에 의해 DB-5 capillary 컬럼(0.3 mm×1 m, Supelco, Bellefonte, PA, USA)으로 전달되며 여기서 온도 프로그램에 의해 물질 분리가 일어나고, SAW 센서에 의하여 검출되어졌다. 재현성을 보기 위하여 매 시료마다 3회 반복 실험을 하였으며, 분석 소요시간은 30초 내외, 컬럼의 온도는 30°C에서 120°C까지 5°C/sec로 프로그램하였고, 주입구 온도는 130°C, 주입부위 밸브의 온도는 110°C, 센서의 온도는 30°C로 설정하여 분석하였다.

### 패턴분석

SAW센서로부터 얻어진 머무름 시간별 frequency의 변화와 이를 미분하여 얻은 크로마토그램, 즉 derivative형태는 Vapor-Print™ 이미지 소프트웨어를 이용하여 머무름 시간을 각변수(angular variables)로, 전자코의 응답정도를 반경변수(radial variable)로 사용하여 초기의 머무름 시간으로부터 마지막 성분이 검출된 머무름 시간까지를 360° 원형 모양의 polar frequency pattern과 derivative pattern으로 이미지화하여 나타내었다<sup>(10,13)</sup>.

## 결과 및 고찰

전자코 시스템에 의하여 분리된 시료의 휘발성 성분들이 SAW 센서에 흡착되면 센서는 일정하게 진동을 하고 있다. 흡착과 동시에 진동수의 변화를 일으킨다. Fig. 1은 머무름 시간(retention time: RT<sub>n</sub>)에 따라 센서로부터 얻어진 진동수의 변화(Frequency pattern)를 hertz 단위로 나타낸 것과, 이를 미분하여 나타냈다(Derivative pattern). 향기 성분으로부터

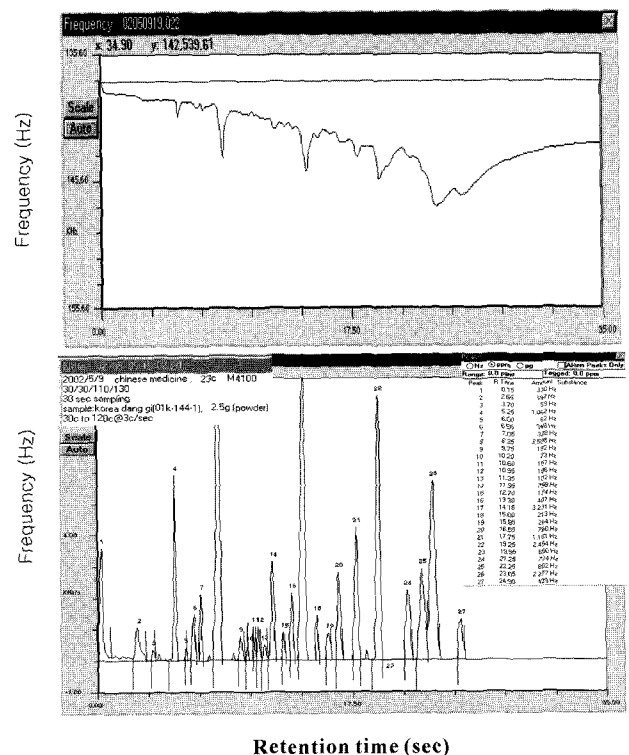


Fig. 1. Frequency pattern (top) and derivative pattern (bottom) of chromatogram for a domestic *Angelica gigas* Nakai by GC based on SAW sensor.

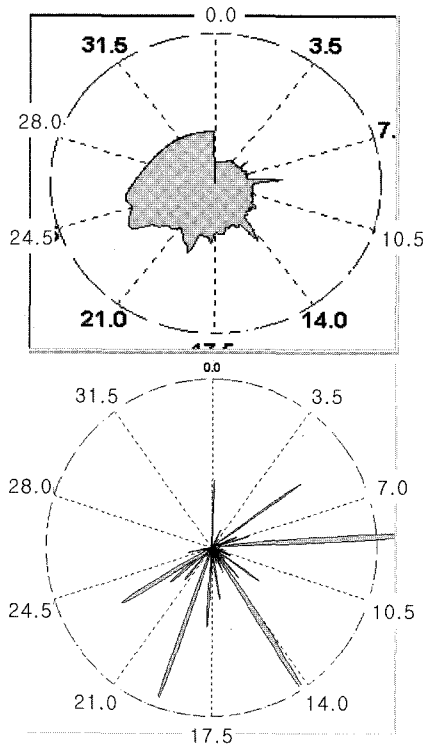


Fig. 2. Polar frequency pattern (top) and polar derivatives pattern (bottom) for a domestic *Angelica gigas* Nakai using VaporPrint™. Numbers mean retention time (sec).

한 성분 한 성분을 분리시키는 것도 의미 있는 일이지만, 같은 성분이라 할 지라도 성분의 조합비율이 어떻게 이루어져 있는가에 따라서 다른 냄새로 인식될 수 있다. 그러므로, 휘발성분의 조합비율을 패턴으로 표현할 수 있는 방법으로 VaporPrint™를 사용하여 나타내면 Fig. 2처럼 한 눈으로 향의 패턴을 볼 수도 있다. 사람들마다 지문이 제각기 다른 것처럼, 이 VaporPrint™로 나타낸 그림 이미지가 그 향만이 가지고 있는 지문과도 같이 특성을 잘 나타낼 수 있는 것이다. 이와 같은 방법을 이용하여 수입산 및 국내산 당귀의 향 패턴 차이를 한눈에 구분할 수 있었다.

시료 분석시 화합물의 증기압은 온도에 의해 결정되는데, 분석 용기내의 headspace에서 휘발성분의 생성은 주변 온도의 변화로부터 유발되고 결국 headspace에서 휘발성분의 농도는 상대적으로 변한다. 따라서 재현성을 높이기 위해서는 주변온도를 일정하게 조절하여야 하므로 시료병을 수욕조(30°C)에서 10분 정도 유지시킨 후 분석에 사용하였다. 또한 이동상 기체(He)의 유속은 4 mL/min로 주변온도에 영향을 받아, 머무름 시간 값이 전반적으로 앞으로 당겨지거나 늦추어지기 때문에 역시 주변온도 영향을 최소화 하였다. 상기 조건에서 반복 실험한 크로마토그램의 재현성은 거의 일치하였다.

Fig. 3에서는 수입산 당귀와 국내산 당귀의 크로마토그램을 표현한 결과이다. 25초 동안에 25가지의 성분이 검출되었으며 이들 성분들은 대부분 국내산이나 수입산의 당귀 성분으로 구성되어 있으나 각각의 함량간에는 차이를 보여주었다. 여러 peak 성분중 대표적으로 RT<sub>25.3</sub>의 성분이 수입산의 경우, 평균 16,000 Hz의 양을 나타냈지만, 국내산에 있어서는

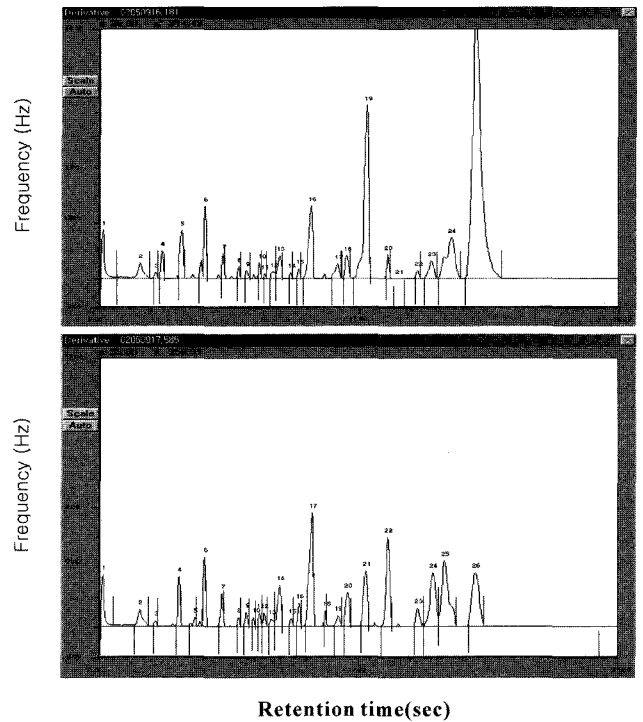


Fig. 3. Derivative pattern of overlay chromatogram for the domestic (top) and the imported *Angelica gigas* Nakai (bottom) by GC based on SAW sensor.

나타나지 않거나 500 Hz 미만의 양을 나타냈다. 이들 각 성분의 함량에 따른 차이를 VaporPrint™로 이미지화하여 향의 패턴 차이를 나타낸 결과, 국내산 및 수입산 당귀의 polar frequency 패턴이 확연히 차이가 있음을 알 수 있었다(Fig. 4). 같은 성분의 향이 있을지라도 향의 조합비율에 따라 두 원산지 시료간의 차이를 보다 확실히 파악할 수 있었다. 노 등<sup>(1)</sup>은 참깨, 영지 등을 e-nose 4000으로 분석하여 정준판별 분석을 실시한 결과, 국내 지역에 따라 패턴 양상이 약간의 차이를 보여 주었으나 수입산과 비교할 경우 국내산이 전체적으로 하나의 집락군을 형성하여 수입산과 구별이 되었음을 보여 준바 있어 본 실험의 결과와 유사한 양상을 보여 주었다. 대체로 약초의 경우, 계절별, 토양, 기후의 조건에 따라 같은 국내산이라 할지라도 지역에 따라 향의 차이가 나기 마련이다.

본 실험에서는 평균 20개 지역에서 수거한 시료를 통하여 국내산 시료간에 미세한 향의 조합에서 차이가 있었지만, 국내산 시료간의 향의 패턴 공통점과 수입산 약초간의 향 패턴의 공통점을 발견함으로써 국내산과 수입산 당귀향의 패턴 차이가 확연함을 알 수 있었다. 그러나 본 실험에서 사용된 수입산 당귀의 경우, 중국이나 국내에서 재배되는 참당귀 (*Angelica gigas* Nakai)를 대상으로 하였으며 일본에서 재배되는 토당귀는 분석 대상에 포함시키지 않았다. 따라서 각기 다른 나라로부터 다양하게 확보된 것이 아니라 우리나라가 주로 수입하는 몇 개 지역의 시료를 사용하였기에 수입산의 한 패턴으로 단정하기에는 무리가 있을런지 모르나 나름대로 향의 농도 차이와 조합비율에서 야기되는 패턴 형태로 미루어 중국산과 국내산의 판별이 가능하다고 사료된다.

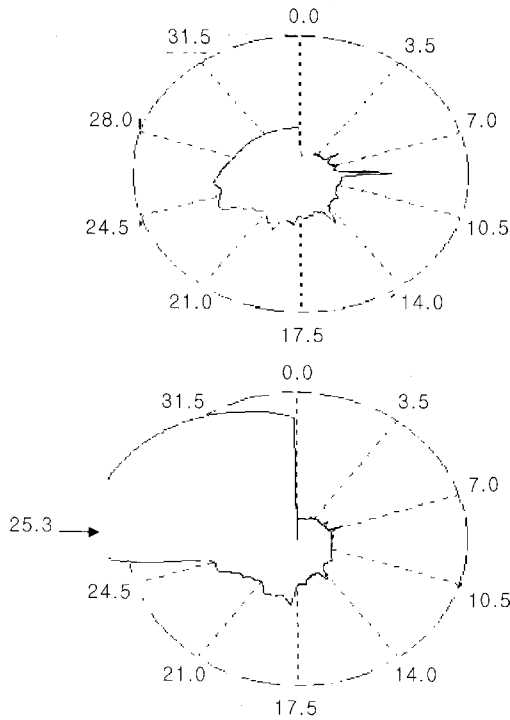


Fig. 4. Polar frequency patterns for the domestic (top) and the imported *Angelica gigas* Nakai (bottom) using VaporPrint™.

위와 같은 분석을 통하여 약초의 원산지 판별이 가능함을 알 수 있었으며 따라서 수입 농산물 도입으로 인하여 파생되는 많은 문제들을 해결할 수 있을 것으로 기대된다. 본 실험에서 사용된 GC의 온도 프로그래밍 조건이 기존의 GC에서와는 달리 120°C까지만 컬럼이 가열되었는데 이 정도의 온도 조건으로도 전자코로서의 역할을 충분히 수행할 수 있어 각기 다른 휘발성분을 판별하는 데에는 어려움이 없었으며 신속한 분석을 위하여 30초내에 분석을 완결하기 위하여 낮은 온도 조건을 선택하였다. 물론 이보다 훨씬 더 높은 온도까지 올린다고 한다면 더 많은 데이터를 얻을 수 있을 것이나 패턴분석의 양상이 매우 복잡하여지므로 패턴인식을 통한 판별이 오히려 더 어려워 질 수 있는 문제를 예상할 수 있을 것이다.

크로마토그램에 나타난 특정 peak에 해당하는 것이 어떤 성분인지는 구체적으로 파악되지 못하였는데 전자코는 어떤 성분인지를 구체적으로 밝히기보다는 어떤 패턴을 갖고 있는 물질인지 여부를 분석하는 기기장치로서 일반적인 GC-MS의 경우와는 차이가 있다. 본 연구에서는 원산지가 국내산인지 수입산인지 여부만을 확인하는 패턴분석만으로도 원하는 목적을 이루었다고 보며 또 다른 목적을 위하여 구체적인 성분을 동정하여야 하는 경우, 표준시료를 대비하는 실험이 뒤따라야 할 것으로 보인다.

본 실험에서 얻어진 결과에서 예상되는 문제로는 시료를 저장하는 조건이나 시간에 따라 향기의 휘발 성분이 달라질 수도 있을 것이며 따라서 유통과정중 장기적으로 보관된 시료의 경우 본 실험 결과에서 나타난 형태의 패턴과는 다른 패턴을 보여줄 수도 있을 것으로 예상된다. 그러므로, 원산지 판별을 보다 정확히 수행하기 위해서는 저장, 유통기간

및 보관조건에 따라 달라질 수 있는 요인들을 고려하여 분석된 데이터를 확보하여야 보다 정확히 원산지 판별이 가능할 수 있을 것으로 보이며 이에 관련된 사항은 앞으로 더 연구되어야 할 것으로 보인다.

## 요 약

약초 당귀의 원산지를 판별하기 위하여 SAW 센서가 내장된 GC로 구축된 시스템을 이용하여 휘발성 성분을 분석하였다. 사용된 시료는 별도의 전처리 과정 없이 분석되어, 30초 이내에 얻어진 hertz 값(Frequency)과 이를 미분하여 표현한 크로마토그램을 VaporPrint™ 이미지 소프트웨어를 사용하여 패턴화하였으며 패턴인식을 통하여 비교한 결과, 수입산 당귀와 국내산 당귀의 패턴이 뚜렷하게 차이를 나타냄으로 원산지 판별을 할 수 있었다.

## 감사의 글

본 과제는 2000년도 농림기술개발 기획과제 “국내산 및 수입농산물(가공식품)의 판별기술과 안정성 평가 기술개발”의 지원으로 수행되었음을 감사 드립니다.

## 문 헌

- Noh, B.S. and Ko, J.W. Discrimination of the habitat for agricultural products by using electronic nose. Food Eng. Progress 1: 103-106 (1997)
- Cho, Y.S., Han, K.Y., Kim, S.J. and Noh, B.S. Application of electronic nose in discrimination of the habitat for black rice. Korean J. Food Sci. Technol. 34: 136-139 (2002)
- 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)
- Noh, B.S., Ko, J.W. and Kim S.Y. Use of conducting polymer sensor and metal oxide sensor of electronic nose on discrimination of the habitat for *Ginseng*. J. Nat. Sci. Inst. (Seoul Women's Univ.) 9: 81-84 (1997)
- Yang, Y.M., Han, K.Y. and Noh, B.S. Analysis of lipid oxidation of soybean oil using the portable electronic nose. Food Sci. Biotechnol. 9: 146-150 (2000)
- Kim, J.H. and Noh, B.S. Detection of irradiation treatment for red peppers by an electronic nose using conducting polymer sensors. Food Sci. Biotechnol. 8: 207-209 (1999)
- Han, K.Y., Kim, J.H. and Noh, B.S. Identification of the volatile compounds of irradiated meat by using the electronic nose. Food Sci. Biotechnol. 10: 668-672 (2001)
- Yang, Y.M., Noh, B.S. and Hong, H.K. Prediction of freshness for milk by the portable electronic nose. Food Eng. Progress 3: 45-50 (1999)
- Staples, E.J. Electronic nose simulation of olfactory response containing 500 orthogonal sensors in 10 seconds. Proceedings of the 1999 IEEE Ultrasonic frequency control and ferroelectrics Symposium. Oct. 18-21, Lake Tahoe, USA (1999)
- Staples, E.J. Real time characterization of food and beverages using an electronic nose with 500 orthogonal sensors and VaporPrint™ imaging. Sensors Expo Convention. May, Lake Tahoe, USA (2000)
- Staples, E.J. Dioxin/Furan detection and analysis using a SAW based electronic nose. Proceedings of the 1998 IEEE International Ultrasonic symposium. Oct. 6. Sendai, Japan (1998)
- Noh, B.S. and Oh, S.Y. Application of electronic nose based on

GC with SAW sensor (in Korean). Food Sci. Ind. 35(3): 50-57  
(2002)  
13. <http://www.estcal.com/technicalpapers.html/Detecting> 2,4,6 TCA

in corks and wine using the zNose™

---

(2002년 7월 13일 접수; 2002년 12월 24일 채택)