

## 20 MHz pulsed NMR을 이용한 국내산과 수입산 콩의 판별

노정해\* · 이선민 · 김영봉 · 이택수<sup>1</sup>  
한국식품개발연구원, <sup>1</sup>서울여자대학교 식품·미생물공학과

### Discriminating Domestic Soybeans from Imported Soybeans by 20 MHz Pulsed NMR

Jeong-Hae Rho\*, Sun-Min Lee, Young-Boong Kim and Taek-Soo Lee<sup>1</sup>

Korea Food Research Institute

<sup>1</sup>Department of Food and Microbial Technology, Seoul Women's University

A 20 MHz pulsed NMR systems was employed to discriminate the geographical origin of soybeans and black beans (*yak-kong*) from Korea and foreign countries. Crude fat contents measured by soxhlet method were significantly ( $p<0.05$ ) different between domestic and imported soybeans. Moisture and crude protein contents, measured by AOAC, were significantly different between domestic and imported black beans. In soybeans, values by solid fat content method and Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) method using 20 MHz pulsed NMR showed the significant difference among soybeans from various the geographical origins. In black beans (*yak-kong*), NMR values measured by NMR except  $T_1$  SR pulse sequence revealed the significant difference by the geographical origins. The habitat of soybeans and black beans could be identified by canonical discriminant analysis of chemical composition with 70~91.7% accuracy. Low field NMR data followed by discriminant analysis, however, granted the 100% of accuracy for classification of soybeans.

**Key words:** 20 MHz pulsed NMR, soybean, black bean (*yak-kong*), origin, canonical discriminant analysis

### 서 론

콩은 단백질과 지방의 함량이 높아 쌀과 보리 등의 곡류를 주식으로 하는 우리나라에서는 두부, 두유, 간장, 된장 등의 형태로 가공하여 단백질, 지방, 비타민 B군과 무기질의 공급원으로 섭취하여 왔다. 최근 중국산을 비롯한 다른 나라의 값싼 농산품들이 대량 수입되면서 원산지를 속여 판매하거나, 원산지를 표기하지 않은 채로 유통되는 일이 빈번하게 발생되고 있다. 한편 2001년 3월부터 콩을 이용한 가공식품에는 유전자변형 농산물(GMO) 표시제가 의무화되었지만 검사 후에 GMO의 혼입이 이루어진대거나, 밀수입한 농산물의 불법 유통이 암암리에 일어나고 있다. 현재 미국 내 재배 콩의 GMO 비율은 50% 정도<sup>(1)</sup>로 추정되고 있어, 콩을 수입에 의존하고 있는 우리나라 검사기관의 신속하고 정확한 원산지 판별은 매우 중요하다고 생각되어진다.

현재까지 보고된 비파괴적 원산지 판별법으로는 NIR 및

전자코를 이용하여 원산지를 판별하는 방법이 있다. NIR을 이용한 방법으로는 참깨<sup>(2)</sup>, 참기름<sup>(3)</sup>과 녹차<sup>(4)</sup>의 원산지 판별이 가능하다는 보고가 있으며, 센서를 이용한 전자코로 검정현미<sup>(5)</sup>, 인삼, 당근, 마늘<sup>(6)</sup>, 영지, 참깨 및 칡<sup>(7)</sup>과 같은 특용작물의 향기성분을 측정하여 국내산과 수입산 여부의 판별을 시도한 바 있다. 비파괴 분석법 중 가장 다양하게 연구되고 있는 근적외선 분광법은 서로 다른 여러 분자들의 흡수 스펙트럼이 겹쳐지기 때문에 중첩되어 해석에 어려움이 따르고<sup>(8)</sup>, 전자코의 경우는 신속하게 향기를 측정해내는 이점이 있으나 적절한 센서의 선택과 on-line 적용시 측정해야 하는 목적 향기 외에 외부의 향기가 유입되어 오차를 발생시킬 수 있다는 단점이 있다. 이에 반해 본 실험에서 사용한 NMR은 시료의 전처리가 필요없는 비파괴 검사 방법으로 시료를 채취하여 분석하기까지 약 1분의 시간이 소비될 뿐 다른 처리가 필요 없기 때문에 on-line상에 도입하여 실용화하는데 어려움이 없다<sup>(9)</sup>.

최근에 고자장의 NMR 대신 10~20 MHz 정도의 저자장 NMR(Low field NMR)이 개발되어 장비의 가격을 크게 낮추었으며, 기기의 유지보수가 쉬운 장점이 있고, 또한 실험에 사용되는 시료의 양이 매우 적고, 다른 분석에 재사용할 수 있기 때문에 경제적이며, 시료 내에 존재하는 <sup>1</sup>H(proton)와 같은 자기공명 성질을 가지는 원자핵을 측정하는 장치이기

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

때문에 재현성이 높은 것이 가장 큰 장점이라고 하겠다<sup>(10)</sup>.

따라서 본 연구는 두류 중 가장 많이 소비되는 황색콩과 검은콩의 원산지를 판별하기 위하여 20 MHz의 저자장 NMR로 <sup>1</sup>H(proton)의 자기완화시간을 측정하여 다음 정준판별분석을 통하여 국내산과 수입산의 판별 여부 가능성을 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 시료

실험에 사용된 콩은 2002년 경기도내 백화점, 대형 할인마트 및 농협직매장에서 원산지가 표시된 황색콩과 검은콩을 선별하였다. 황색콩은 국내산과 수입산 각각 10종, 20종이었으며, 검은콩은 국내산 12종, 수입산 14종을 시료로 사용하였다.

### 일반성분 분석

일반성분은 콩을 60 mesh로 분쇄한 뒤 수분은 상압가열 건조법<sup>(11)</sup>으로, 회분은 AOAC 표준방법<sup>(11)</sup>으로, 조단백질은 micro-kjeldahl법<sup>(11)</sup>으로 N 함량을 측정하여 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(various temperature) probe를 사용하였으며, 시료 튜브의 직경은 10 mm였으며, 측정항목은 Rho 등<sup>(9)</sup>이 제시한 펄스기법을 이용하였다. 즉, 90 pulse를 이용한 SFC(solid fat content)와 종이완시간( $T_1$ , spin-lattice relaxation time)의 측정법인  $T_1$ -IR(inverse recovery:  $180^\circ$ - $\tau$ - $90^\circ$  pulse)과  $T_1$ -SR(saturation recovery:  $90^\circ$ - $\tau$ - $90^\circ$ - $\tau$  pulse), 횡이완시간( $T_2$ , spin-spin relaxation time) 측정법인  $T_2$ -SE(spin echo:  $90^\circ$ - $\tau$ - $180^\circ$ - $\tau$ - $180^\circ$  pulse),  $T_2$ -CPMG(Carr-Purcell-Meiboom-Gill method)를 측정하였다(Table 1). NMR 분석에 이용한 시료는 높이가 4 cm 내외가 되도록 튜브에 넣었으며, 3회 반복 측정하였다.

### 통계분석

각 항목당 결과는 SAS를 이용하여 t-test에 의해 유의성을 검정하였으며, 원산지 판별은 SAS를 이용하여 일반성분 함량만을 이용하였을 때와 NMR로 측정된 relaxation time과 SFC 함량을 이용하였을 때로 나누어 정준판별분석(canonical discriminant analysis)을 시행하였다<sup>(12)</sup>. 두 그룹으로 구분지을 수 있는 판별함수는 Mahalanobis 거리를 구하여 계산하였으며, 각 개체 X가 집단 j에 속할 사후 확률(posterior probability)은 개체로부터 부분집단 j까지 일반화된 거리(general squared distance:  $D_k$ )를 이용하여 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\Pr(j|X) = \frac{\exp(-0.5D_j^2(X))}{\sum_{k=0}^{\infty} \exp(-0.5D_k^2(X))}$$

## 결과 및 고찰

### 일반성분

국내산과 수입산 황색콩의 일반성분 조성은 Table 2와 같이 수분 함량은 국내산이 9.90 ± 0.56%, 수입산이 10.46 ± 1.06%를 나타냈으며, 지방함량은 국내산과 수입산이 각각 17.68 ± 1.41%, 19.74 ± 1.42%, 단백질 함량은 한국산이 38.15 ± 3.19%, 수입산이 36.96 ± 1.05%, 회분 함량은 국내산과 수입산이 각각 4.73 ± 0.22%, 4.78 ± 0.10%를 나타내었다. 이러한 결과는 Kim 등<sup>(13)</sup>이 국내산 콩의 수분함량과 회분함량이 각각 10.93~12.57%와 3.95~5.23% 였다는 보고와 유사한 결과를 나타내었으며, Kim 등<sup>(14)</sup>이 근적외 분광분석법을 이용한 콩의 일반성분을 분석하기 위한 검량선 작성에 사용한 콩의 조지방 및 조단백질의 함량이 각각 19.0 ± 1.8%와 40.7 ± 5.0% 였다는 보고와도 일치하는 함량을 나타내었다. 이 중 함량의 유의적 차이를 보인 항목은 조지방 함량으로 1% 내에서 현저한 유의성을 나타냈으며, 국내산에 비해 수입 황색콩이 약 2% 높은 지방 함량을 가지는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Instrumental parameters of NMR measurement for soybeans and black beans (yak-kong)

|                      | $T_1$ relaxation |          | $T_2$ relaxation |          |
|----------------------|------------------|----------|------------------|----------|
|                      | IR               | SR       | SE               | CPMG     |
| Pulse separation     | 7.500 ms         | 7.000 ms | 1.100 ms         | 1.020 ms |
| Delete sample window | 0.050 ms         | 0.050 ms | .                | .        |
| Sample window        | 0.010 ms         | 0.010 ms | 0.02 ms          | .        |
| Duration factor      | 1.20             | 1.14     | 1.35             | .        |
| Data point           | 40               | 50       | 20               | 550      |
| Scan number          | 2                | 4        | 4                | 4        |
| Recycling delay      | 1.5              | 1.5      | 1.5              | 1.5      |

Table 2. Chemical composition by geographical origin in soybeans<sup>1)</sup>

| Origin   | Moisture     | Crude fat     | Crude protein | Ash         |
|----------|--------------|---------------|---------------|-------------|
| Domestic | 9.90 ± 0.56  | 17.68 ± 1.41* | 38.15 ± 3.19  | 4.73 ± 0.22 |
| Imported | 10.46 ± 1.06 | 19.74 ± 1.42* | 36.96 ± 1.05  | 4.78 ± 0.10 |

<sup>1)</sup>All values are mean ± standard deviation.

\*significantly different at p<0.01 by Student's t-test.

**Table 3. Chemical composition by geographical origin in black beans (*yak-kong*)<sup>1)</sup>**

(%)

| Origin   | Moisture      | Crude fat    | Crude protein | Ash         |
|----------|---------------|--------------|---------------|-------------|
| Domestic | 9.27 ± 0.89*  | 19.32 ± 1.90 | 40.78 ± 2.20* | 4.75 ± 0.20 |
| Imported | 11.78 ± 1.94* | 20.05 ± 0.91 | 37.43 ± 1.64* | 4.59 ± 0.42 |

<sup>1)</sup>All values are mean ± standard deviation.

\*significantly different at p&lt;0.001 by Student's t-test.

**Table 4. 20 MHz NMR values by geographical origin in soybeans**

| Sample   | SFC (%)                      | T <sub>1</sub> relaxation (ms) |              | T <sub>2</sub> relaxation (ms) |               |
|----------|------------------------------|--------------------------------|--------------|--------------------------------|---------------|
|          |                              | IR                             | SR           | SE                             | CPMG          |
| D-1      | 61.38                        | 109                            | 102          | 56                             | 92.7          |
| D-2      | 61.83                        | 107                            | 106          | 52                             | 88.6          |
| D-3      | 61.26                        | 93                             | 91           | 48                             | 79.2          |
| D-4      | 61.65                        | 97                             | 91           | 51                             | 79.2          |
| D-5      | 62.95                        | 112                            | 107          | 53                             | 94.4          |
| D-6      | 65.86                        | 109                            | 104          | 50                             | 92.3          |
| D-7      | 59.19                        | 109                            | 107          | 51                             | 87.2          |
| D-8      | 59.87                        | 103                            | 101          | 52                             | 90.2          |
| D-9      | 61.00                        | 104                            | 101          | 50                             | 86.1          |
| D-10     | 61.21                        | 100                            | 97           | 50                             | 92.1          |
| I-1      | 59.02                        | 116                            | 112          | 54                             | 80.5          |
| I-2      | 60.86                        | 118                            | 109          | 52                             | 72.9          |
| I-3      | 51.82                        | 91                             | 90           | 51                             | 71.7          |
| I-4      | 51.49                        | 89                             | 89           | 51                             | 76.0          |
| I-5      | 55.13                        | 98                             | 95           | 52                             | 73.9          |
| I-6      | 53.79                        | 99                             | 96           | 52                             | 81.2          |
| I-7      | 59.20                        | 100                            | 95           | 54                             | 74.0          |
| I-8      | 57.17                        | 107                            | 100          | 56                             | 79.7          |
| I-9      | 61.50                        | 116                            | 106          | 51                             | 72.6          |
| I-10     | 60.34                        | 115                            | 106          | 55                             | 70.0          |
| I-11     | 57.14                        | 112                            | 114          | 52                             | 77.2          |
| I-12     | 56.95                        | 120                            | 119          | 51                             | 86.2          |
| I-13     | 64.18                        | 117                            | 101          | 50                             | 72.9          |
| I-14     | 62.90                        | 126                            | 101          | 51                             | 83.0          |
| I-15     | 56.36                        | 101                            | 101          | 52                             | 81.9          |
| I-16     | 56.51                        | 105                            | 101          | 53                             | 74.6          |
| I-17     | 57.63                        | 112                            | 102          | 51                             | 83.0          |
| I-18     | 58.05                        | 109                            | 99           | 52                             | 72.4          |
| I-19     | 57.91                        | 111                            | 103          | 52                             | 80.0          |
| I-20     | 58.31                        | 116                            | 105          | 52                             | 86.8          |
| Domestic | 61.62 ± 1.81 <sup>1)</sup> * | 104.3 ± 6.09                   | 100.7 ± 5.98 | 51.3 ± 2.16                    | 88.2 ± 5.40** |
| Imported | 57.81 ± 3.28*                | 108.9 ± 9.92                   | 102.2 ± 7.57 | 52.2 ± 1.51                    | 77.5 ± 5.10** |

<sup>1)</sup>mean ± standard deviation.

\*significantly different at p&lt;0.01 by Student's t-test.

\*\*p&lt;0.001.

국내산과 수입산 검정콩의 일반성분은 Table 3과 같다. 국내산의 경우 수분, 조지방, 조단백질, 회분의 함량이 각각 9.27 ± 0.89%, 19.32 ± 1.90%, 40.78 ± 2.20%, 4.75 ± 0.20%로 나타났으며, 수입산은 각각 11.78 ± 1.94%, 20.05 ± 0.91%, 37.43 ± 1.64%와 4.59 ± 0.42%였다. 국내산과 수입산 간 함량의 차이를 나타내는 항목은 황색콩과는 다르게 수분과 단백질 함량이었으며, 0.1%내에서의 고도의 유의성이 있었으며, 국내산이 수입산에 비하여 낮은 수분 및 높은 단백질 함량

을 가지는 것으로 나타났다. 검정콩의 경우 주식용 또는 자반용으로 사용되었으며, 일부는 한방재료로도 이용되는 등 우리나라에서의 수요가 많은 곡류이다. 근래에 들어 항산화 활성을 가져 노화방지에 효과적이라는 연구보고들이 잇달아 발표되면서 약콩이라는 이름으로 그 수요가 높아지고 있으나, 원산지별 성분 함량의 차이에 관한 연구는 매우 미약하여 추후 원산지별, 품종별 성분 함량에 관한 연구가 보충되어야 할 것으로 판단된다.

Table 5. 20 MHz NMR values by geographical origin in black beans (*yak-kong*)

| Sample   | SFC (%)                       | T <sub>1</sub> relaxation (ms) |              | T <sub>2</sub> relaxation (ms) |                |
|----------|-------------------------------|--------------------------------|--------------|--------------------------------|----------------|
|          |                               | IR                             | SR           | SE                             | CPMG           |
| D-1      | 95.91                         | 98                             | 92           | 51                             | 71.1           |
| D-2      | 64.87                         | 104                            | 100          | 52                             | 86.5           |
| D-3      | 61.10                         | 104                            | 101          | 49                             | 82.8           |
| D-4      | 63.23                         | 106                            | 99           | 51                             | 88.1           |
| D-5      | 63.07                         | 112                            | 104          | 50                             | 86.9           |
| D-6      | 64.59                         | 113                            | 105          | 52                             | 87.0           |
| D-7      | 62.21                         | 120                            | 114          | 52                             | 78.3           |
| D-8      | 62.10                         | 121                            | 114          | 52                             | 81.9           |
| D-9      | 58.79                         | 98                             | 92           | 52                             | 84.7           |
| D-10     | 58.09                         | 99                             | 92           | 53                             | 90.0           |
| D-11     | 65.98                         | 123                            | 113          | 51                             | 85.6           |
| D-12     | 65.92                         | 125                            | 112          | 53                             | 82.6           |
| I-1      | 53.68                         | 96                             | 93           | 52                             | 75.2           |
| I-2      | 52.83                         | 97                             | 94           | 51                             | 77.1           |
| I-3      | 52.85                         | 102                            | 96           | 52                             | 70.1           |
| I-4      | 53.81                         | 100                            | 96           | 52                             | 70.9           |
| I-5      | 52.42                         | 100                            | 96           | 51                             | 80.4           |
| I-6      | 53.09                         | 99                             | 96           | 52                             | 75.3           |
| I-7      | 52.80                         | 95                             | 9            | 51                             | 82.2           |
| I-8      | 50.38                         | 99                             | 99           | 53                             | 80.7           |
| I-9      | 59.36                         | 126                            | 119          | 54                             | 86.8           |
| I-10     | 59.37                         | 119                            | 115          | 54                             | 81.8           |
| I-11     | 51.26                         | 9                              | 92           | 53                             | 79.6           |
| I-12     | 50.07                         | 93                             | 90           | 53                             | 72.7           |
| I-13     | 53.39                         | 93                             | 93           | 54                             | 71.9           |
| I-14     | 53.53                         | 95                             | 93           | 52                             | 70.6           |
| Domestic | 63.24 ± 2.62 <sup>1)***</sup> | 110.3 ± 10.11*                 | 103.2 ± 8.63 | 51.50 ± 1.17*                  | 83.79 ± 5.10** |
| Imported | 53.49 ± 2.75***               | 100.5 ± 9.85*                  | 91.5 ± 25.22 | 52.43 ± 1.09*                  | 76.81 ± 5.22** |

<sup>1)</sup>mean ± standard deviation.

\*significantly different at p<0.05 by Student's t-test.

\*\*p<0.01.

\*\*\*p<0.001.

콩의 단백질 함량과 지방 함량은 어느 한쪽이 많아지면 다른 한쪽이 줄어드는 반비례적인 관계를 가지고 있다는 보고<sup>(13,15)</sup>와 같이 본 실험의 시료들은 대체적으로 단백질 함량과 지방 함량의 부의 상관관계를 갖는 것으로 나타났다. 하지만 국내산과 수입산별로 함량을 비교하였을 때에는 조지방과 조단백질의 함량 간에는 부의 상관관계를 나타내지 않았다.

#### NMR에 의한 수입여부 판별 가능성

국내산 황색콩과 수입산 황색콩의 NMR 측정치는 Table 4과 같다. 국내산과 수입산에 따른 유의적인 차이는 고품지방 함량 측정법을 이용하였을 때와 T<sub>2</sub>-CPMG를 이용하여 측정된 NMR 값이 차이를 보였으며, 특히 T<sub>2</sub>-CPMG의 펄스기법으로 측정된 자기 완화 시간은 고도의 유의성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이와는 다르게 검은콩의 NMR 자기 완화 시간을 측정된 결과 Table 5와 같이 종이완 측정법인 T<sub>1</sub>-SR을 제외한 나머지 측정 항목에서 국내산과 수입산 간에 차이를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 Rho

등<sup>(9)</sup>이 참깨 원산지 판별시 FID가 평형상태에 이르기 전에 다른  $\tau$ 에 의한 펄스를 계속해서 주게 되는 T<sub>2</sub>-CPMG를 이용하여 자기 완화 시간을 측정할 경우에는 국내산과 수입산별 유의적 차이가 나타나지 않고, T<sub>1</sub>-IR, T<sub>1</sub>-SR 및 SFC를 이용하였을 때 국내산과 수입산별 차이를 나타낸다고 한 보고와는 상이한 결과로 원산지 판별에 low field NMR을 이용할 경우 농산물의 종류에 따른 적절한 펄스기법이 존재함을 알 수 있었다. 이와 같은 이유는 참깨의 주성분은 지방으로 약 55%에 달하는 지방함량을 가지며, 수분은 2~3% 정도를 함유하고 있는데 반하여, 콩은 수분함량이 9~10%로 참깨에 비하여 높고, 20%의 지방함량을 가지기 때문에 물 내의 proton의 공명신호에 민감한 T<sub>2</sub>-CPMG 펄스 기법을 이용하였을 때 참깨에서는 판별에 적당하지 않았던 T<sub>2</sub>-CPMG 측정값이 콩에서는 원산지 판별에 크게 작용하는 요인이 된 것이라고 추정된다. 검은콩의 경우 다른 측정항목에 비하여 고품지방 함량 측정시 0.1%내에서의 고도의 유의성을 갖는다는 것을 알 수 있었는데, 이같은 low field NMR을 이용한 고품지방 측정방법은 직접 측정법은 2000년에 수정된 AOCS 공인방법

**Table 6. Posterior probability of membership in origin using canonical discriminant analysis for soybeans**

| From Origin | Posterior probability of membership in origin |            |                                    |             |
|-------------|---|------------|------------------------------------|-------------|
|             | by chemical composition <sup>1)</sup>         |            | by 20 MHz pulsed NMR <sup>2)</sup> |             |
|             | Domestic                                      | Imported   | Domestic                           | Imported    |
| Domestic    | 1.0000 (3) <sup>3)</sup>                      | 0.8431     | 1.0000 (9)                         |             |
|             | 0.9992  | 0.5763     | 0.9979                             |             |
|             | 0.8537  | 0.5090     |                                    |             |
|             | 0.7850  |            |                                    |             |
|             | 0.7792  |            |                                    |             |
| Imported    | 0.6182  | 1.0000 (2) |                                    | 1.0000 (16) |
|             | 0.5883  | 0.9999 (2) |                                    | 0.9998      |
|             |   | 0.9994     |                                    | 0.9987      |
|             |   | 0.9992     |                                    | 0.9889      |
|             |   | 0.9988     |                                    | 0.7331      |
|             |   | 0.9947     |                                    |             |
|             |   | 0.9809     |                                    |             |
|             |   | 0.9771     |                                    |             |
|             |   | 0.9692     |                                    |             |
|             |   | 0.9589     |                                    |             |
|             |   | 0.9268     |                                    |             |
|             |   | 0.9134     |                                    |             |
|             |   | 0.8555     |                                    |             |
|             | 0.8508  |            |                                    |             |
|             | 0.6889  |            |                                    |             |
|             | 0.5169  |            |                                    |             |

<sup>1)</sup>moisture, crude fat, crude protein, ash content.

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

<sup>3)</sup>The value in parenthesis is a number of same posterior probability.

(Cd 16b-93)으로, 간접 측정법은 AOCS Cd 16-81로 인정받았으며, 유럽에서는 ISO 8292와 IUPAC 2.150으로 인정받은 측정법이다<sup>(16)</sup>.

본 실험의 자기 완화 시간의 측정시 종이완 측정법인 T<sub>1</sub>-IR과 T<sub>1</sub>-SR은 다른 항목에 비하여 표준편차가 크게 나타나 자기 완화 시간측정법으로 적당하지 않은 것으로 평가되었다. 따라서 자장의 균일성이 국내산과 수입산 판별에 미치는 영향에 관하여는 앞으로 계속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

#### 정준판별분석에 의한 콩의 수입여부의 판별

황색콩과 검은콩의 일반성분 및 NMR 데이터를 정준판별 분석한 결과는 Table 6, 7과 같다. 황색콩의 경우 수분, 조지방, 조단백 및 회분 함량을 사용하여 정준판별분석을 시행한 결과 국내산 10종 중 7종 만이 국내산으로 판별되었고, 수입산 20종 중 18종 만이 수입산으로 판별되어 각각 70%, 90%의 정확성을 나타내었다. 그러나 NMR을 이용한 수입여부 판별시에는 국내산과 수입산 모두 100%의 정확성을 나타내었다. 또한 사후확률을 비교하였을 경우 NMR을 이용하여 국내산과 수입산을 판별할 경우 국내산을 국내산으로 정확히 판별한 경우(1.0000)가 10종 중 9종이었으며, 수입산을 수입산으로 정확히 판별한 경우(1.0000)가 20종 중 16종이었으며, 나머지 종류도 거의 0.98이상의 확률로 정확하게 국내산과 수입산을 구별해 낼 수가 있었다. 검은콩의 경우에도

이와 유사하게 NMR 데이터를 이용하였을 때에는 100%의 원산지 판별 정확성을 나타내었으나 일반성분만으로는 12종의 국내산 검은콩을 국내산으로 판별한 경우는 11종으로 91.7%의 정확성을 나타내었고, 14종의 수입한 검은콩을 수입산으로 판별한 경우는 12종으로 85.7%의 정확성을 보였다. 사후 확률로 비교하였을 때에도 일반성분만으로 국내산과 수입산을 판별한 경우 정확하게 판별이 되었다 할지라도 0.6~0.7의 판별확률을 나타내는 종이 있어 다소 판별능이 떨어지는 것을 알 수 있었다.

식품은 대부분 균질화되어 있지 않아 AOAC 방법 등으로 수분, 지방, 단백질의 함량을 측정할 때 평균 함량을 구하게 되어있으나, NMR의 방법은 물질의 평균 성분 함량 뿐만 아니라 조직 내에 들어있는 수분의 상태 및 수분의 이동, 단백질 및 지방과 같은 거대분자와 물분자와의 결합관계들을 살펴볼 수 있다. 따라서 생산지별로 기후적 특성이나 토양학적 차이로 인하여 특성이 달라진 농산물을 평균 함량만으로 원산지간의 차이를 살펴보는 것 보다 물질 내부의 proton의 공명 신호를 측정하는 NMR의 방법을 이용한 경우에 판별능이 더 높아지게 되는 것으로 판단된다.

지금까지 콩의 원산지 판별은 Jeong 등<sup>(17)</sup>이 근적외선 분광도법을 이용하여 원산지 판정을 위한 검량식을 작성, 상관도를 구하였을 때에는 0.995, 검량시 오차가 4.87%, 실험시 오차가 4.67%였다는 보고만이 있을 뿐인데 본 실험의 경우 NIR 측정에 비하여 더욱 신속하고 정확한 판별이 가능

Table 7. Posterior probability of membership in origin using canonical discriminant analysis for black beans (*yak-kong*)

| From Origin | Posterior probability of membership in origin |            |                                    |             |
|-------------|---|------------|------------------------------------|-------------|
|             | by chemical composition <sup>1)</sup>         |            | by 20 MHz pulsed NMR <sup>2)</sup> |             |
|             | Domestic                                      | Imported   | Domestic                           | Imported    |
| Domestic    | 1.0000  | 0.6119     | 1.0000 (10) <sup>3)</sup>          |             |
|             | 0.9974  |            | 0.9996                             |             |
|             | 0.9924  |            | 0.9992                             |             |
|             | 0.9985  |            |                                    |             |
|             | 0.9936  |            |                                    |             |
|             | 0.9602  |            |                                    |             |
|             | 0.9439  |            |                                    |             |
|             | 0.9418  |            |                                    |             |
|             | 0.9284  |            |                                    |             |
|             | 0.7115  |            |                                    |             |
| 0.6686      |   |            |                                    |             |
| Imported    | 0.7079  | 1.0000 (2) |                                    | 1.0000 (12) |
|             | 0.5591  | 0.9129     |                                    | 0.9940      |
|             |   | 0.9686     |                                    | 0.8707      |
|             |   | 0.9932     |                                    |             |
|             |   | 0.9971     |                                    |             |
|             |   | 0.9930     |                                    |             |
|             |   | 0.9956     |                                    |             |
|             |   | 0.8631     |                                    |             |
|             |   | 0.9984     |                                    |             |
|             |   | 0.9871     |                                    |             |
|             | 0.8819  |            |                                    |             |

<sup>1)</sup>moisture, crude fat, crude protein, ash content.

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

<sup>3)</sup>The value in parenthesis is a number of same posterior probability.

함을 입증하였다. T<sub>2</sub>-CPMG는 NMR 자기 완화시간 측정법 중 가장 짧은 시간(수 초)이 소요되기 때문에 농산물 검사기관에서 판별에 이용하였을 때에 보다 신속하고 정확한 판별 방법으로 실용화될 수 있을 것으로 판단된다.

모든 농산물 시료에 대하여 T<sub>2</sub>-CPMG 만으로 원산지를 판별할 수 있는 것은 아니다. 선행된 연구<sup>9)</sup>에서 low field NMR을 이용하여 참깨의 원산지를 판별한 결과 T<sub>2</sub>-CPMG가 가장 낮은 유의성을 갖는 데이터 변수였으며, NMR 데이터를 모두 사용하여 판별식을 작성한 경우 국내산 판별에 95%의 정확성을 나타내었기 때문에 앞으로 농산물의 종류에 따라 효과적인 NMR 측정법을 계속적으로 연구해야 할 것으로 보여진다.

## 요 약

황색콩과 검은콩의 원산지를 판별하기 위하여 일반성분 및 20 MHz pulsed NMR을 이용하여 자기완화시간을 측정하였다. 일반성분으로는 황색콩은 조지방 함량 만이 원산지별 차이를 나타내었고, 검은콩의 경우에는 수분과 단백질 함량이 원산지별 차이를 보였다. 20 MHz pulsed NMR을 이용하여 자기완화시간 및 고형지방함량을 측정한 결과 황색콩은 고형지방함량과 T<sub>2</sub>-CPMG 측정시 원산지에 따라 유의적인 차이를 나타내었으며, 검은콩은 T<sub>1</sub>-SR을 제외한 모든 측정항목

에서 원산지별 차이를 나타내었다. 황색콩과 검은콩의 원산지 판별 분석시 일반성분만으로 정준판별분석을 시행한 결과 70~91.7%의 정확도를 나타내었으나, NMR 자기완화시간 및 고형지방함량을 이용한 경우 100%의 정확성으로 원산지를 판별해낼 수 있었다.

## 문 헌

1. National Agricultural Statistics Service. Statistical Report. 30, June, Seoul, Korea (2000)
2. Kwon, Y.K. and Cho, R.K. Identification of geographical origin of sesame seeds by near infrared spectroscopy. J. Korean Agric. Chem. 41: 240-246 (1998)
3. 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)
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. Foods Biotechnol. 6: 74-80 (1997)
5. Cho, Y.S., Han, K.Y., Kim, J.H., 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)
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. Current status and perspectives of industrial food engineering. 65-90 (1995)
  9. Rho, J.H. and Lee, S.M. Discriminating the geographical origin of sesame seeds by low field NMR. Korean J. Food Sci. Technol. 34: 1062-1066 (2002)
  10. Kim, S.M. Magnetic resonance techniques and food engineering. Food Eng. Prog. 5: 258-265 (2001)
  11. AOAC. Official Methods of Analysis. 15th ed. The Association of Official Analytical Chemistry. Washington, D.C., USA (1990)
  12. SAS institute, Inc. SAS User's Guide. Statistical Analysis System Institute, 5th ed., Cary, NC, USA (1985)
  13. Kim, Z.U. and Byun, S.M. Studies on the protein of Korean soybeans. Part 1; Chemical compositions of Korean soybeans. Korean J. Agric. Chem. 7: 79-84 (1966)
  14. Kim, Y.H., Yun, H.T., Chung, W.K. and Kim, S.D. Determination of seed component contents in whole soybean seed by near infrared spectroscopic analysis. RDA. J. Agric. Sci. 37:91-94(1995)
  15. Kim, J.G., Kim, S.K. and Lee, J.S. Fatty acid composition and electrophoretics pattern of protein of Korean soybeans. Korean J. Food Sci. Technol. 20: 263-271 (1988)
  16. Barker, P.J. Low Resolution Analytical NMR. Bruker Application Note 30 (1987)
  17. Jeong, S.S., Cho, K.K., Choi, S.Y. and Yoon, J.S. Studies on the identification of geographical origins of agricultural products. Experiment Research Institute of National Agricultural Products Quality Management Service Report 41-46 (1996)
- 
- (2003년 4월 23일 접수; 2003년 6월 19일 채택)