

도토리 조전분 및 겔 파우더에 대한 수입 원산지별 전자코 분석

양기현¹ · 이근종² · 김미리^{1*}

¹충남대학교 식품영양학과

²서일대학 식품영양학과

Analysis of Gel Powders Created from Different Acorn Crude Starches to Determine Country of Origin

Kee Heun Yang¹, Kun Jong Lee², and Mee Ree Kim^{1*}

¹Dept. of Food & Nutrition, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

²Dept. of Food & Nutrition, Seoil College, Seoul 131-701, Korea

Abstract

Volatile components of acorn crude starches and gel powder created from them were analyzed by Gas Chromatograph-Ion Mobility Mass Spectrometry (GC-IMS). Crude starches were obtained from acorns harvested in South Korea (KAS), China (CAS), and North Korea (NAS). The principal component analysis (PCA) of each volatile component exhibited a significant contribution of PC 1 showing up to 60.5%. The acorn crude starch from KAS could be distinguished from crude starch from China by PC 1 ($p < 0.05$). However, NAS and CAS could not be segregated statistically by the PC 1 component. PC 2, which exhibited 22.8% contribution, of KAS, also showed a meaningful difference ($p < 0.05$) from those of CAS and NAS, making it possible to distinguish domestic acorn starch from imports.

Key words: ion mobility spectrometry, volatile compounds, acorn crude starch, gel powder

서 론

전자코 시스템은 생체 코의 기능과 구조의 이해를 기초로 하여 1982년 영국의 Persaud와 Dodd에 의해 단일 종의 가스 인식 시스템을 소개한 것이 그 효시가 되어 여러 나라에서 이를 이용한 연구들이 활발히 이루어져 왔다(1). 최근 식품의 진위 여부를 판별하는데 사용되는 방법 중 하나인 MS-전자코는 기존 분석 방법들과는 달리 분자량이 적은 ion fragments의 패턴 차이를 이용하여 비교하는 분석 방법으로 전처리 과정이 필요하지 않아 간편하고 신속하며 ppb 단위까지 측정이 가능하여 다양한 방면으로 연구가 이루어지고 있다(2). 즉, 사람 코의 후각 세포에 해당하는 가스 센서의 배열과 패턴 인식 신호 처리 기술로서 사람의 후각인지 시스템을 모방한 냄새 감별 전자처리장치이다(3). 전자코의 분석은 신속하고 편리한 비파괴적 분석방법으로 GC와 같이 성분 하나하나를 분리하여 향을 분석하는 것이 아니라 인간이 감지하는 것처럼 제품에 배합된 전체의 향을 감지하는 특성을 가지고 있으며 사람의 후각기능을 100% 따라갈 수는 없지만, 이러한 센서의 선택에 의해 사람과 유사하게 향에 반응할 수 있고 사람이 감지할 수 없는 화학물질까지도 반응하는 특징을 가지고 있다(4). 또한 특정 성분을 동정하지 않고

도 전체적인 휘발성분의 패턴을 바탕으로 원산지를 판별하거나 품종 간의 차이를 판별하는 시도들이 이루어졌다(5). Noh와 Ko(6)는 인삼, 마늘, 당근과 같은 농산물의 수입 또는 국내산 인지의 여부를 확인하기 위하여 12개의 conducting polymer sensor로 구성된 전자코 시스템을 사용하였다. 그리고 같은 전자코 시스템으로 영지, 참깨, 칩과 같은 특용작물에 대해서 수입산 또는 국내산인지를 판별하였다. Noh 등(7)은 6개의 metal oxide sensor로 구성된 전자코 시스템을 사용한 된장의 숙성정도와 우유의 신선도 예측(4), 두부의 저장특성(8) 등 식품의 품질과 관련된 연구를 수행하였다.

근래에는 우리나라뿐만 아니라 외국에서도 경제적 이득을 편취하기 위한 부정·위화식품(Economically Motivated Authentication, EMA식품)의 제조 수법이 다양화되고 있다(9). 국내 불법 식품제조업자의 증가뿐만 아니라 중국의 위조 식품으로 인해 이들 식품의 위해성에 대한 안전관리 대책 마련이 필요한 실정이다. 미국 FDA, 영국 FSA에서도 최근 늘어나는 EMA 식품, 의약품, 화장품 등에 대한 관리를 강화하고 있으며 이미 수년전부터 유럽에서는 순수한 식품에 타물질이 혼합된 유사 식품으로부터 소비자를 보호하기 위하여 식품안전과 이력추적제도에 관련된 European Union regulation을 설정하였다(10). 따라서 본 연구는 기존 분석

*Corresponding author. E-mail: mrkim@cnu.ac.kr
Phone: 82-42-821-6837, Fax: 82-42-821-8827

방법의 전처리 과정을 거치지 않고 신속하게 측정할 수 있는 GC-IMS(Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry)를 이용하여 특정 성분이 아닌 전체적인 성분 패턴을 분석하여 수입되고 있는 도토리의 조전분과 이를 재료로 사용한 목에 대한 원산지 별 구분이 가능한지를 알아보려고 하였다.

재료 및 방법

실험 재료

본 실험에 사용한 재료 중 국내산 도토리 조전분은 2009년 경북 상주, 의성산 도토리로 다음과 같은 방법으로 제조된 것이다. 도토리 품종 중 하나인 상수리를 -18°C 이하 냉동실에 보관하면서 전분 추출 시 꺼내어 파쇄기에 넣어 1/2~1/4 조각으로 분쇄하고 침지탱크에 넣어 부피 대비 120% 정도의 물을 가한 다음 공기를 주입하면서 껍질을 제거하였다. 조각난 도토리 알갱이를 침지탱크에서 14시간 정도 불린 다음 이물 및 상등액을 1차 제거하고 재차 물을 가하여 분쇄한 후 잔류된 이물질 껍질 등을 체를 통해 2차로 제거하였다. 이를 1차 150 메쉬, 2차 150 메쉬로 여과하고 3차에서 200 메쉬로 분리한 후 원심분리기를 통하여 습전분을 추출하였다. 이러한 공정을 거쳐 추출된 습전분을 온풍건조기에 넣어 45°C에서 14시간 건조시킨 다음 분쇄과정을 거쳐 150 메쉬로 분리한 전분을 충남 서천 판교농협에서 생산한 것을 시중에서 구입하였으며, 북한산은 2008년산 상수리로 실온 및 냉장 10°C 이하에서 6개월 보관하며 충남 서천 농민식품에서 가공한 것을, 중국산은 2009년산 상수리로 실온 및 냉장 10°C 이하에서 3개월간 보관한 것을 경기 김포 전원식품에서 생산한 것을 각각 구입하여 5°C 이하 냉장고(R-S683C, B, LG Electronics DIOS, Changwon, Korea)에 보관하면서 시료로 사용하였다.

도토리목은 조전분으로 제조하여 6시간 실온에서 방치한 후 동결기(DEEP FREEZER DF9020, Ilshin Lab Co., Ltd., Dongducheon, Korea)에 넣고 -64±1°C에서 1일간 동결시켰다. 이를 꺼내어 동결건조기(FREEZE DRYER FD8518, Ilshin Lab Co., Ltd.) -87±1°C에 넣어 5일간 동결건조시킨 후 분쇄하여 60 메쉬로 분리하여 시료로 사용하였다.

GC-IMS에 의한 분석

도토리 조전분 및 겔 파우더에 대한 분석은 GC-IMS(FlavourSpec®, mbH GAS, Dortmund, Germany)로 실시하였다. 이 장비는 분리하지 않고 온도가 올라간 상태에서 시료를 headspace에 직접 주입할 수 있도록 고안된 설비이다. 좀 더 나은 재현성을 갖기 위해 자동화 sampler unit(CTC-PAL, CTC Analytics AG, Zwingen, Switzerland) 기구를 연결하여 사용하였다. 이러한 장치에 대한 흐름을 Fig. 1로 나타내었다. 시료 약 1 g을 20 mL vial에 넣고 magnetic caps로 밀봉하여 60°C에서 10분간 가열시킨 후 80°C로 가열

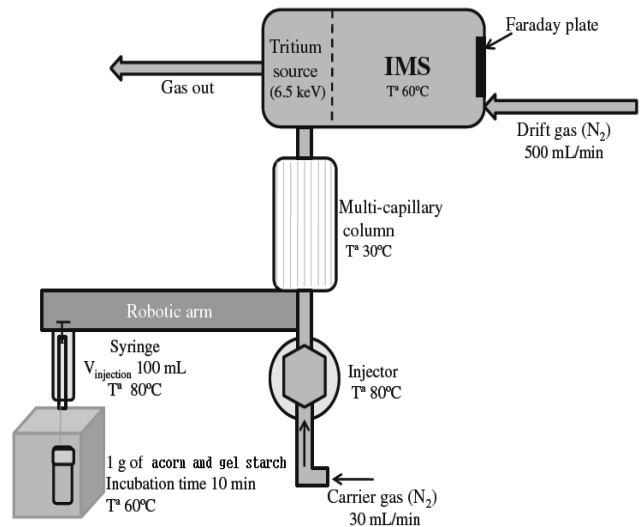


Fig. 1. Set up of the GC-IMS (FlavourSpec®) and experimental conditions to analyzer of acorn crude starch and gel power samples.

된 GC-IMS 장비로 100 µL를 투입하였다. Carrier gas(N2)를 무극성 OV-5 MCC에 의해 분리가 잘 되도록 30°C로 가열된 MCC(Multiple capillary column, 20 cm length)관으로 통과시켰다. 그런 다음 분석은 IMS로 먼저 검출된 이온이 이온 챔버 속에서 등온선법으로 분리를 하였다. 분자량에 대한 이온은 3H(Tritium, 6.5 keV)로 만들어졌다. 이후에는 이온물질들이 shutter 막을 통해 이온지역으로 들어오며 drift region에서 faraday plate로 이동되어 각 성분에 대한 신호의 크기를 감지하고 측정하였다. Drift tube의 길이는 6 cm이고 60°C의 온도와 350 Vcm⁻¹의 정전압을 공급하여 monomer, dimer 등으로 분리하였다. 데이터는 장비로 연결된 컴퓨터로 양이온을 얻었다. 각각의 스펙트럼은 평균 32개의 scan들로 구성되어 있으며 grid pulse width 100 µs, repetition rate 21 ms, sampling frequency 150 kHz이다. 연속적인 데이터 값은 G.A.S로부터 software LAV(version 5.0.0.008)을 이용하여 얻었다. 이러한 전자코에 의한 휘발성 향 분석은 시료 간에 향의 형태를 비교함으로써 그 차이를 알아내는데 효과적인 실험방법이라 할 수 있다.

통계 분석

통계에 사용된 분석은 일원분산분석(one-way ANOVA) 방법으로 분석하였으며, 모든 통계 자료는 SPSS 18.0(Statistical Package for Social Science, SPSS Inc., Chicago, IL, USA) 프로그램을 이용하여 평균값±표준오차로 표현하였다. 유의성이 있는 경우에 Duncan의 다중범위검정(Duncan's multiple range test)으로 시료간의 유의성(p<0.05)을 검증하였다(11).

휘발성 향기성분에 대해 사용한 통계프로그램 소프트웨어는 RapidMiner(Version 5.0. 0.008, Rapid-1, Dortmund, Germany) analysis software를 사용하였다.

Table 1. PCA (PC 1, PC 2, PC 3) components of headspace analysis of starches prepared from acorns harvested at Korea (KAS), North Korea (NAS) and China (CAS) origin

Origin	KAS			NAS			CAS		
	PC 1	PC 2	PC 3	PC 1	PC 2	PC 3	PC 1	PC 2	PC 3
1	0.81	-0.87	1.42	-1.48	-0.72	-0.18	-1.50	0.27	0.91
2	2.28	1.34	-0.42	-0.46	-1.24	-0.37	-0.60	-0.02	0.57
3	1.68	-0.70	0.22	0.45	1.35	-0.13	-0.75	0.57	0.23
4	2.07	1.34	-0.19	-0.65	0.78	-0.24	-0.31	0.92	-0.33
5	1.82	-0.69	-0.13	-1.22	-0.42	-0.50	-0.43	1.53	0.04
6	2.00	-0.83	0.05	-1.33	-1.01	-0.07	-1.01	-0.05	0.45
7	1.88	-0.67	-0.33	-1.40	-0.35	-0.42	-0.77	1.08	0.11
8	1.58	-0.54	0.32	-1.07	-0.58	-0.59	0.17	1.19	0.28
9	1.74	-0.22	-0.24	-1.39	-0.33	-0.63	-1.16	0.32	0.09
10	1.91	-0.95	-0.12	-1.56	-0.63	-0.18	-1.27	0.13	0.38

결과 및 고찰

조전분에 대한 주성분 분석

본 연구에 대한 전자코 시스템의 활용성은 주성분 분석 등의 데이터 분석 방법들을 이용하여 품종이 다른 수입되고 있는 원산지별 도토리 조전분의 향 특성을 분석하고, 원산지 판별의 기준으로 활용할 수 있는 가능성을 검토하고자 하였다. 주성분 분석(principal component analysis, PCA)은 다차원 특징 벡터로 이루어진 데이터에 대하여 높은 차원에서의 정보를 유지하면서 낮은 차원으로 차원을 축소시키는 다변량 데이터 처리 방법 중의 하나이다. 주성분 분석에서 각 요인의 고유값은 그 요인의 분산으로 각 요인의 성분행렬을 제공해서 더한 값이다. 따라서 주성분 분석은 요인분석의 기초가 되는 통계방법인데 분산, 공분산 또는 상관구조를 분석하여 많은 변수들 간의 구조 자체를 원래 변수들 간의 선형 조합으로 한 두 개로 표시하는 분석이다(12). 각 변수의 분산을 1로 보면 모든 변수의 분산을 더하면 10이 되고 이것이 우리가 설명하고자 하는 변동이다. 따라서 일단은 각 요인의 고유치가 1이 넘는 요인을 선택하였다. 선택된 색층열 피크 중 IMS 신호의 최대 피크 값인 10개를 주요한 요소 PC 1, PC 2, PC 3값으로 정하여 판별한 주성분 분석결과는 Table 1과 같다.

그 결과 국내산의 도토리 조전분의 경우 PC 1에서 10개 값 모두 (+)값을 가졌으며, 최소범위 0.81 이상의 값을 갖는

것으로 나타났다. 북한산은 PC 1에서 0.45값을 제외한 9개의 값에서 (-)값을 보여주었다. 중국산의 경우에는 PC 1에서 0.17값을 제외한 10개의 시료 값 중 9개의 값에서 (-)값을 갖는 것으로 나타났다. 국내산은 PC 1의 최소값 0.81 이상이면 국내산으로 판별할 수 있었다. PC 2에서는 국내산의 경우 2개의 (+)값에서 1.34를 가졌으며, 나머지는 모두 (-)값이었다. 북한산은 PC 2에서 2개의 (+)값인 1.35와 0.78값을 나타내었으나 나머지는 모두 (-)값을 갖고 있었다. 중국산의 PC 2에서는 2개의 (-)값인 -0.02와 -0.05값이었으며, 나머지는 전부 (+)값을 띄웠다. 재현성이 좋은 즉, 구분이 되는 PC 1, PC 2, PC 3에 대한 각각의 2차원 그래프를 통하여 확인한 결과 PC 1과 PC 2, PC 1과 PC 3에서 확실하게 원산지별 판별을 보였다. PC 2와 PC 3의 경우에는 재현성이 다소 낮은 것으로 나타났다. 이에 대한 결과를 Fig. 2로 표시하였으며, 이상치(outlier)에 대한 검증은 Fig. 3으로 나타내었다.

PC 1에서 국내산은 한 개의 이상치가 0과 1 사이에 나타났으며, 북한산과 중국산은 나타나지 않았다. PC 2에서는 네 번째와 두 번째 데이터가 1과 2 사이에 양의 값에서 이상치가 나타났고, 북한산에서는 세 번째 데이터에서 극단 이상치(extreme outlier)가 1과 2 사이에 나타났으며, 네 번째 데이터에서도 0과 1 사이에 이상치가 1개씩 나타났다. PC 3에서는 국내산에서 1과 1.5 사이에 한 개의 이상치가 양의 값으로 나타났다.

이상치에 대한 상자 그림은 기본적으로 각 값에 대하여

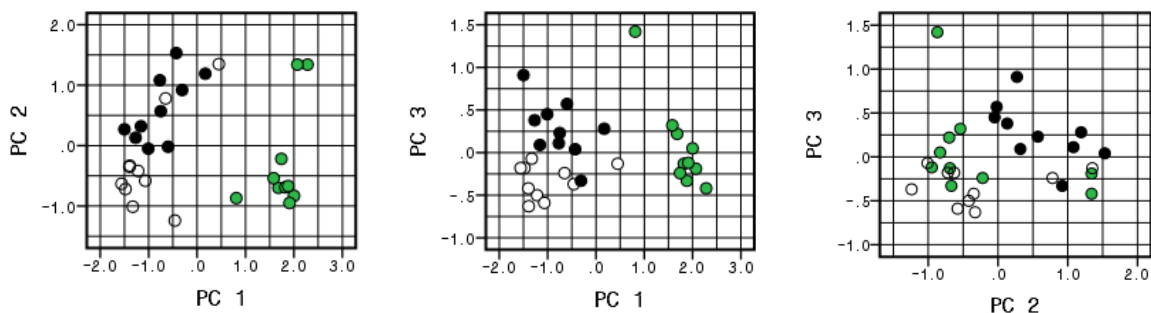


Fig. 2. PCA result (PC_1 and PC_2, PC_1 and PC_3, PC_2 and PC_3) for the exploratory of starches prepared from acorns harvested at Korea (KAS, gray points-●), North Korea (NAS, white points-○) and China (CAS, black points-●) origin.

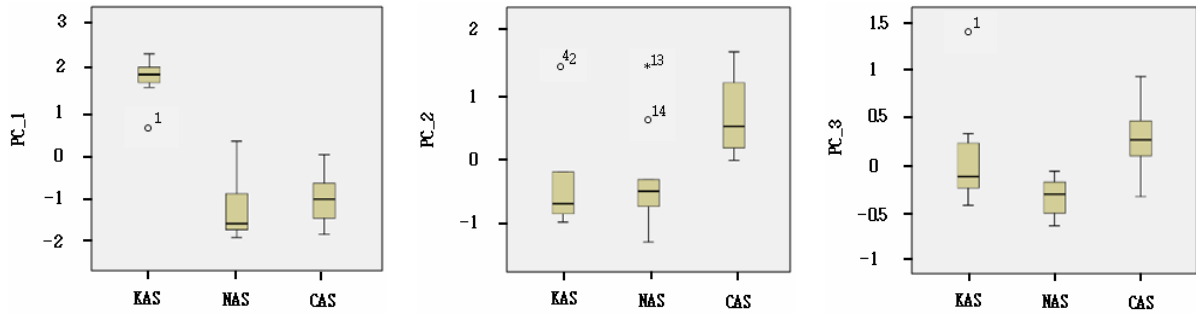


Fig. 3. PCA outlier result (PC_1, PC_2, PC_3) for the exploratory of starches prepared from acorns harvested at Korea (KAS), North Korea (NAS) and China (CAS) origin.

크거나 작거나를 파악할 때 사용하며 또한 각 집단 간의 차이가 있는지를 시각적으로 검증할 때 사용한다.

센서를 사용하여 얻어진 향에 대하여 고유치가 1 이상인 주성분은 국내산, 북한산, 중국산 모두 3개로 도토리 조전분의 경우 제 1주성분은 60.5%(PC 1 variance: 60.5%), 제 2주성분은 22.8%(PC 2 variance: 22.8%), 제 3주성분은 6.0%(PC 3 variance: 6.0%)로 설명할 수 있었으며 누적 기여율은 89.3%(누계 변량값: 89.3%)였다. 이러한 결과에 대하여는 Table 2에 나타내었다. 여기에서는 각각의 요인을 2개만 가지고 성분행렬(Component matrix)을 가지고 요인적재값(Factor loading)을 구했는데 이는 각 요인과 변수의 상관계수가 된다. 한 요인에 대해서 어떤 변수들의 계수는 1에 가깝고 어떤 변수들의 계수는 0에 가깝도록 베리맥스 회전(Varimax with Kaiser Normalization)시켜서 얻는다. Song 등(13)은 일반계 쌀 44품종의 백미와 취반미를 12개의 센서를 장착한 전자코를 이용하여 향을 측정하고 그 값을 각 성분의 정량적인 조성비율을 저항값으로 환산하여 수치화한 평균값에 대해 적용된 주성분 분석결과에서 MOS센서를 사용하여 얻어진 향에 대한 고유치가 1 이상인 주성분은 쌀과 밥 모두 2개로 쌀의 경우 제 1주성분은 83.3%, 제 2주성분은 10.5%로 설명하였으며 누적 기여율은 93.8%였고, 밥에서 얻어진 제 1주성분은 84.5%, 제 2주성분은 10.5%로 설명하였으며, 누적 기여율은 95.0%로서 쌀과 밥 모두 제 1주성분의 값

만으로도 향기 패턴 구분에 필요한 정보를 얻을 수 있다고 보고하였다. 또한 Alonso 등(14)은 집에서 기른 돼지와 방목해서 기른 돼지의 사료인중에서 주성분 분석 PCA(PC 1 variance: 67.7%) 결과로 구분이 되었다고 하였다. 미국산 쇠고기와 호주산 쇠고기에 대한 각 원산지 별 냄새 신호에 대한 주성분 분석에서는 미국산 쇠고기는 PC 1과 PC 2로, 한우와 호주산 쇠고기는 PC 1과 PC 3의 두 개의 주성분만으로 저장기간을 구분할 수 있었다고 발표하였다(15). 두부의 저장온도 5°C와 25°C에서 얻은 데이터를 분석한 결과에서도 처음 두 개의 주성분(PC 1, PC 2)이 분산의 98%를 나타내어 센서들이 서로 상호연관이 높다는 것을 명확히 보여주고 있어 이 정보를 신뢰할 수 있다고 하였다(16). Shin과 Lee(17)는 전자코를 이용한 혼합 참기름의 판별 연구에서 PCA의 결과 특히 GC에 의한 지방산 분석으로 구별이 안되었던 5% 혼합 참기름과 순수 참기름의 구별이 전자코에 의하여 판별이 된 것을 발표하였다. 이상에서 살펴본 바와 같이 전자코는 미세한 성분을 인식하여 주성분만으로 구분이 가능함을 알 수 있었다. 전자코의 향기성분에 의해 분석된 결과만을 여기에서는 제시하였으나 전자코의 향기성분 분석결과와 일반적인 분석방법에 의한 데이터를 동시에 통계 분석하는 경우, 보다 높은 신뢰도를 얻을 수 있을 것으로 여겨지며 향후 이러한 부분들도 함께 연구가 이루어져야 할 것이다.

조전분의 판별 분석

전분 시료 측정에 대한 재현성이 가장 우수한 강도 값인 PC 1과 PC 2를 RapidMiner(Version 5.0. 0.008) analysis software G.A.B, LAV에 의해 자동분류를 하였다. 이에 대한 주성분 PC 1에 대한 10개의 값을 평균값±표준오차(SE)로 나타낸 것을 Fig. 4로, PC 2에 대해서는 Fig. 5로 나타내었다. 제 1주성분(PC 1)의 기여율은 60.5%였고, 제 2주성분(PC 2)의 기여율은 22.8%로, 제 1주성분이 높은 값을 나타내어 자료 전체를 대표하는 정보로써 가치가 크고 제 2주성분의 변화는 제 1주성분의 변화에 비해 상대적으로 중요하지 않았다. 따라서 PC 1에서는 국내산의 경우 441.8, 북한산 184.4, 중국산 222.0으로 나타났으며 국내산과 북한산, 국내산과 중국산은 각각 유의적 차이를 보였고(p<0.05), 북한산과 중국

Table 2. Cumulative variance of PC with eigenvalues higher than one for the principal component analysis of starches prepared from acorns harvested at Korea (KAS), North Korea (NAS) and China (CAS) origin (%)

Component	Standard deviation	Proportion of variance	Cumulative variance
PC 1	1.374	60.5	60.5
PC 2	0.844	22.8	83.3
PC 3	0.447	6.0	89.3
PC 4	0.401	5.1	94.4
PC 5	0.275	2.4	96.8
PC 6	0.190	1.2	98.0
PC 7	0.140	0.6	98.6
PC 8	0.112	0.4	99.0
PC 9	0.073	0.2	99.2
PC 10	0.069	0.2	99.4

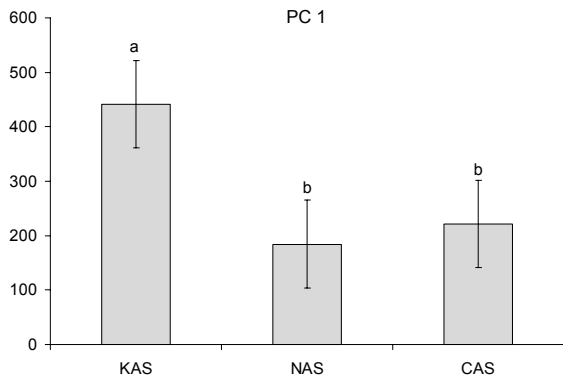


Fig. 4. Changes in PC 1 score of starches prepared from acorns harvested at Korea (KAS), North Korea (NAS) and China (CAS) origin. Data represents the means±SE. Values with same superscript are not significantly different by Duncan's multiple range test at p<0.05.

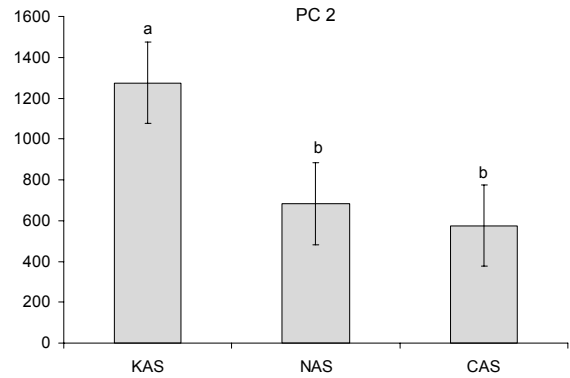


Fig. 5. Changes in PC 2 score of starches prepared from acorns harvested at Korea (KAS), North Korea (NAS) and China (CAS) origin. Data represents the means±SE. Values with same superscript are not significantly different by Duncan's multiple range test at p<0.05.

산에서는 유의적 차이가 없는 것으로 나타났다. PC 2에서는 국내산은 1247.4, 북한산은 681.7로, 중국산은 575.9로 나타나 국내산과 북한산, 국내산과 중국산은 각각 유의적 차이를 보였다(p<0.05). 북한산과 중국산은 유의적 차이가 없었다.

겔 파우더의 주성분 분석

겔 파우더에 대한 선택된 색층열 피크 중 IMS 신호의 최대 피크 값인 10개를 주요한 요소 PC 1, PC 2, PC 3 값으로 정하여 판별한 주성분 분석결과를 Table 3에 나타내었다.

그 결과 국내산의 경우 PC 1에서 모두 (-)값을 가졌으며, 최소범위 -0.10 이상의 값을 갖는 것으로 나타났다. 북한산

은 PC 1에서 3개의 음의 값인 -0.25, -0.21, -0.24를 제외한 7개의 값에서 (+)값을 보여주었다. 중국산의 경우에는 PC 1에서 10개의 시료 값 중 10개 모두 (+)값을 갖는 것으로 나타났다. 따라서 국내산은 PC 1의 최소값 -0.10 이상이면 국내산으로 판별할 수 있었으며 중국산은 PC 1의 값 0.18 이상이면 중국산으로 구분이 가능하였다. 재현성이 좋은 즉, 구분이 되는 PC 1, PC 2, PC 3에 대한 각각의 2차원 그래프를 통하여 확인한 결과 PC 1과 PC 2, PC 1과 PC 3에서 확실하게 원산지별 판별을 보였다. PC 2와 PC 3의 경우에는서는 재현성이 다소 낮은 것으로 나타났다. 이에 대한 결과를 Fig.

Table 3. PCA (PC 1, PC 2, PC 3) components of headspace analysis of gel powders prepared from acorns harvested at Korea (KAS), North Korea (NAS) and China (CAS) origin

Origin	KAS			NAS			CAS		
	PC 1	PC 2	PC 3	PC 1	PC 2	PC 3	PC 1	PC 2	PC 3
1	-0.59	-1.20	0.81	-0.25	-0.38	0.67	0.63	-0.48	0.32
2	-0.10	-1.05	-0.55	0.32	-1.09	-0.33	0.70	-0.32	-0.18
3	-1.32	0.07	0.05	-0.21	0.13	0.41	0.40	0.18	-0.04
4	-0.77	0.20	-0.71	0.15	-0.59	-0.58	0.72	0.21	-0.30
5	-1.04	-0.20	0.37	-0.24	0.52	0.41	0.67	0.43	0.03
6	-0.86	0.52	-0.73	0.49	-1.02	-0.15	0.75	0.35	-0.23
7	-1.37	0.32	0.47	0.35	0.37	0.74	0.91	0.65	-0.01
8	-0.71	0.60	-0.54	0.06	-0.63	-0.38	0.18	0.90	-0.38
9	-1.30	0.42	0.18	0.88	0.11	0.75	1.15	0.58	0.22
10	-0.28	0.45	-0.16	0.06	-0.68	-0.16	0.63	0.65	0.01

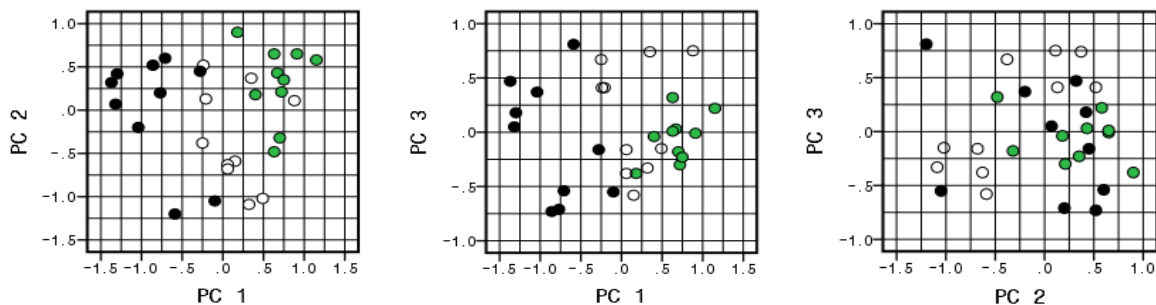


Fig. 6. PCA result (PC_1 and PC_2, PC_1 and PC_3, PC_2 and PC_3) for the exploratory of gel powders prepared from acorns harvested at Korea (KAS, gray points-●), North Korea (NAS, white points-○) and China (CAS, black points-●) origin.

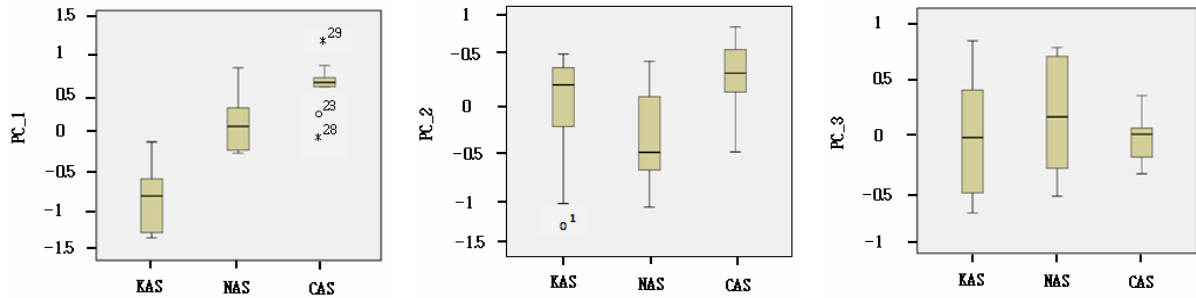


Fig. 7. PCA outlier result (PC₁, PC₂, PC₃) for the exploratory of gel powders prepared from acorns harvested at Korea (KAS), North Korea (NAS) and China (CAS) origin.

6으로 나타내었다. 이상의 결과에 대한 이상치에 대한 검증은 Fig. 7로 나타내었다. PC 1에서 국내산과 북한산은 이상치가 없었으며, 중국산은 8번째 0과 -0.5값 사이와 9번째 1과 1.5값 사이에 각각 극단 이상치가 나타났으며, 0과 0.5 사이에 1개의 이상치가 나타났었다. PC 2에서는 국내산에서 -1과 -1.5 사이에 이상치가 나타났으며, 북한산, 중국산은 나타나지 않았다. PC 3에서는 세 시료 모두 이상치는 발견되지 않았다.

센서를 사용하여 얻어진 향에 대하여 고유치가 1 이상인 주성분은 국내산, 북한산, 중국산 모두 3개로 겔 파우더의 경우 제1주성분은 각 요인의 기여도를 보면 제1주성분은 40.7%(PC 1 variance, 분산: 40.7%), 제2주성분은 27.9%(PC 2 variance, 분산: 27.9%), 제3주성분은 15.2%(PC 3 variance, 분산: 15.2%)로 설명할 수 있었으며 이 세 가지 요인으로 전체 분산의 누적기여율(cumulative variance)이 83.8%였다. 국내산, 북한산, 중국산 모두 제1주성분의 값만으로도 향기패턴 구분에 필요한 충분한 정보를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 Table 4에 나타내었다.

겔 파우더의 판별 분석

겔 파우더의 시료 측정에 대한 재현성이 가장 우수한 강도 값인 PC 1과 PC 2를 software G.A.B, LAV에 의해 자동분류를 하였다. 이에 대한 주성분 PC 1에 대한 10개의 값을 평균 값±표준오차(SE)로 나타낸 것을 Fig. 8로, PC 2에 대해서

Table 4. Cumulative variance of PC with eigenvalues higher than one for the principal component analysis of gel powders prepared from acorns harvested at Korea (KAS), North Korea (NAS) and China (CAS) origin (%)

Component	Standard deviation	Proportion of variance	Cumulative variance
PC 1	0.726	40.7	40.7
PC 2	0.601	27.9	68.6
PC 3	0.444	15.2	83.8
PC 4	0.340	8.9	92.7
PC 5	0.207	3.3	96.0
PC 6	0.144	1.6	97.6
PC 7	0.099	0.8	98.4
PC 8	0.085	0.6	99.0
PC 9	0.066	0.3	99.3
PC 10	0.055	0.2	99.5

는 Fig. 9로 나타내었다. 제1주성분(PC 1)의 기여율은 40.7%였고, 제2주성분(PC 2)의 기여율은 27.9%로, 제1주성분이 높은 값을 나타내어 자료 전체를 대표하는 정보로써 가치가 크고 제2주성분의 변화는 제1주성분의 변화에 비해 상대적으로 중요하지 않았다. 따라서 제1주성분의 값만으로도 향기패턴 구분에 필요한 정보를 얻을 수 있었다. PC 1에서는 국내산의 경우 231.7, 북한산 246.5, 중국산 294.3으로 나타났으며 국내산과 북한산은 유의적 차이를 보이지 않았으며 국

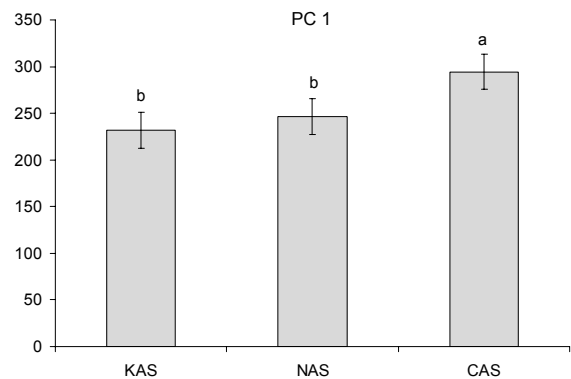


Fig. 8. Changes in PC 1 score of gel powders prepared from acorns harvested at Korea (KAS), North Korea (NAS) and China (CAS) origin. Data represents the means±SE. Values with same superscript are not significantly different by Duncan's multiple range test at p<0.05.

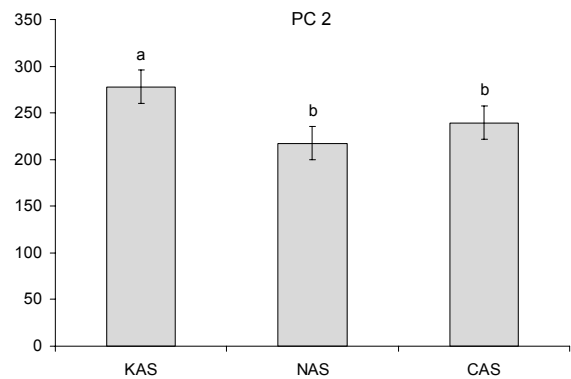


Fig. 9. Changes in PC 2 score of gel powders prepared from acorns harvested at Korea (KAS), North Korea (NAS) and China (CAS) origin. Data represents the means±SE. Values with same superscript are not significantly different by Duncan's multiple range test at p<0.05.

내산과 중국산, 북한산과 중국산은 유의적 차이를 나타내었다($p < 0.05$). PC 2에서는 국내산은 278.0, 북한산은 217.6, 중국산은 239.5로 나타나 국내산과 북한산, 국내산과 중국산에서 각각 유의적 차이를 보였다($p < 0.05$). 북한산과 중국산은 유의적 차이가 없었다.

요 약

GC-IMS를 이용한 도토리 조전분의 향기성분에서 주성분 PC 1, PC 2, PC 3 값을 얻었으며 2차원 그래프를 통하여 확인한 결과 국내산의 경우 PC 1에서 모두 (+)값을 보였고 최소범위 0.81 이상의 양의 값을 갖는 것으로 나타났다. PC 1의 기여율은 60.5%였고, PC 2의 기여율은 22.8%, PC 3의 기여율은 6.0%이었으며 누적기여율은 89.6%로 국내산, 북한산, 중국산 모두 PC 1의 값만으로도 향기패턴 구분에 필요한 충분한 정보를 얻을 수 있었다. PC 1과 PC 2에 대한 10개의 데이터를 평균값으로 표현했을 때 PC 1에서 국내산의 경우 441.8, 북한산 184.4, 중국산 222.0으로 나타났으며 국내산과 북한산, 국내산과 중국산은 각각 유의적 차이를 보였고($p < 0.05$), 북한산과 중국산에서는 유의적 차이가 없었다. PC 2에서는 국내산은 1247.4, 북한산은 681.7로, 중국산은 575.9로 나타나 국내산과 북한산, 국내산과 중국산은 각각 유의적 차이를 보였으나($p < 0.05$), 북한산과 중국산은 유의적 차이가 없었다. 도토리묵을 제조하여 동결 건조시킨 후 분쇄한 시료를 가지고 분석한 겔 파우더에서도 주성분 PC 1, PC 2, PC 3 값을 얻었으며 2차원 그래프를 통하여 확인한 결과 국내산의 경우 PC 1에서 모두 (-)값을 가졌고 최소범위 -0.10 이상의 값을 갖는 것으로 나타났다. PC 1의 기여율은 40.7%, PC 2의 기여율은 27.9%, PC 3의 기여율은 15.2%였으며 누적기여율은 83.8%였다. PC 1과 PC 2에 대한 10개의 데이터를 평균값으로 표현했을 때 PC 1에서 국내산의 경우 231.7, 북한산 246.5, 중국산 294.3으로 나타났으며 국내산과 중국산, 북한산과 중국산은 유의적 차이를 보였고($p < 0.05$), 국내산과 북한산은 유의적 차이가 없었다. PC 2에서는 국내산은 278.0, 북한산은 217.6, 중국산은 239.5로 나타나 국내산과 북한산, 국내산과 중국산에서 각각 유의적 차이를 보였다($p < 0.05$). 북한산과 중국산은 유의적 차이가 없었다. 이상의 결과로 GC-IMS를 이용한 도토리 조전분 및 도토리묵에 대한 겔 파우더의 원산지 판별에서 주성분 PC 1과 PC 2의 값만으로도 국내산과 수입산(중국산과 북한산)의 구별이 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 인성크로마텍(주)와 독일 G.A.S사의 Thomas

Wortelmann의 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

문 헌

- Persaud K, Dodd GO. 1982. Analysis of discrimination mechanisms of the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature* 299: 352-355.
- Son HJ, Kang JH, Hong EJ, Lim CL, Choi JY, Noh BS. 2009. Authentication of sesame oil with addition of perilla oil using electronic nose based on mass spectrometry. *Korean J Food Sci Technol* 41: 609-614.
- DiNatale C, Macagnano A, Paolesse R, D'Amico A. 2001. Artificial olfaction systems: principles and application to food analysis. *Biotechnol Agrone Soc Environ* 5: 159-165.
- Hong HK, Shin HW, Park HS, Yun DH, Kwon CH, Lee KC, Kim ST, Morizumi T. 1996. Gas identification using microgas sensor array and neural-network pattern recognition. *Sensors Actuators* 33: 68-71.
- Hong EJ, Park SJ, Lee HJ, Lee KG, Noh BS. 2011. Analysis of various honeys from different sources using electronic nose. *Korean J Food Sci Ani Resour* 31: 273-279.
- Noh BS, Ko JW. 1997. Discrimination of the habitat for agricultural products by using electronic nose. *Food Eng Progress* 1: 103-106.
- Noh BS, Yang YM, Lee TS, Hong HK, Kwon CH, Sung YK. 1998. Prediction of fermentation time of Korean style soybean paste by using the portable electronic nose. *Korean J Food Sci Technol* 30: 356-362.
- Young MY, Noh BS, Hong HK. 1999. Prediction of freshness for milk by the portable electronic nose. *Food Eng Progress* 3: 45-50.
- Kim SK. 2010. Analysis of adulteration of red ginseng, *bok-bunja* and plum extracts by the $^{13}C/^{12}C$ isotopic ratio. *MS Thesis*. Sejong University, Seoul, Korea.
- Official J. 2002. The European communities; Article 8. Regulation (EC) No 178.
- SAS. 2000. SAS Statistics Software. Release 8.2. SAS Institute, Cary, NC, USA.
- Kim KO, Kim SS, Sung NK, Lee YC. 1993. *Methods and applications of sensory evaluation*. Shinkwang publishing, Seoul, Korea. p 335-336.
- Song J, Son JR, Park NK, Cho HY, Chang KS. 2005. Classification of Japonica varieties by volatile component patterns of milled and cooked rice using electronic nose. *Koeran J Crop Sci* 50: 447-452.
- Alonso R, Rodríguez-Estévez V, Domínguez-Vidal A, Ayora-Cañada MJ, Arce L, Valcárcel M. 2008. Ion mobility spectrometry of volatile compounds from Iberian pig fat for fast feeding regime authentication. *Talanta* 76: 591-596.
- Kim KY, Lee KJ, Choi KH, Choi DS, Son JR, Kang SY, Chang YC. 2004. Odor analysis for beef freshness estimation with electronic nose. *J Biosys Eng* 29: 317-322.
- Kim SM, Noh BS. 2002. Characteristics of shelf-life of soybean curd by electronic noses-using PCA and cluster analysis. *J Biosys Eng* 27: 241-248.
- Shin JA, Lee KT. 2003. The identification of blended sesame oils by electronic nose. *Korean J Food Sci Technol* 35: 648-652.

(2012년 2월 7일 접수; 2012년 5월 15일 채택)