

연구노트

## 홍삼 농축액의 원산지 판별을 위한 전자코 분석

김기화<sup>1</sup> · 동혜민<sup>1</sup> · 한현정<sup>1</sup> · 이영현<sup>1</sup> · 문지영<sup>1,2</sup> · 방경환<sup>3</sup> · 노봉수<sup>1\*</sup>  
<sup>1</sup>서울여자대학교 식품공학과, <sup>2</sup>국립농산물품질관리원 시험연구소 원산지검정과,  
<sup>3</sup>농촌진흥청 국립원예특작과학원 인삼특작부

### Analysis of Geographical Origin of Red Ginseng Extract Using Mass Spectrometer-based Electronic Nose

Ki Hwa Kim<sup>1</sup>, Hyemin Dong<sup>1</sup>, Hyun Jung Han<sup>1</sup>, Young Hyun Lee<sup>1</sup>, Ji Young Moon<sup>1,2</sup>,  
Kyong-Hwan Bang<sup>3</sup>, and Bong Soo Noh<sup>1\*</sup>

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

<sup>2</sup>Experiment Research Institute of National Agricultural Products Quality Management Service,

<sup>3</sup>Ginseng Research Division, National Institute of Horticultural and Herbal Science, Rural Development Administration

**Abstract** The geographical origin of red ginseng extract (RGE) was studied using a mass spectrometry based electronic nose. Imported RGE and domestic RGE were diluted to 12°Bx. The treated RGE was analyzed, and discriminant function analysis (DFA) was used for discriminating of geographical origins. The DFA plots indicated a significant separation of imported RGE and domestic RGE. The F-value of discriminant function first score (DF1) was much higher than that of discriminant function second score (DF2), indicating that discrimination was mainly affected by DF1. Based on DF1, the concentration of domestic RGE to imported RGE shifted to the left side of DFA plot, and the mixing ratio highly correlated to DF1 value. Unknown sample (#2) was closely located to the sample of mixed imported : domestic (6:4) RGE. In the bar graph, the DF1 value correlated to the mixing ratio. Unknown samples (#2) were thought to be mixed with the imported RGE. This technique could be used to efficiently differentiate the geographical origin of RGE.

**Keywords:** red ginseng extract (RGE), geographical origin, flavor pattern, discrimination, electronic nose

## 서 론

홍삼제품은 국내 건강기능식품 부문에서 판매 1위를 차지하며 대표적인 건강기능식품으로서 소비자에게 각광받고 있다(1). 인삼은 암예방(2), 혈당조절 효과(3), 동맥경화와 고지혈증 예방(4) 등 다양한 연구를 통하여 그 효능이 입증되어 오고 있으며 원산지에 따라 크게 고려인삼(*Panax ginseng* C. A. Meyer), 화기삼으로 불리는 미국삼(*P. quinquefolius* L.)으로 나누어 진다. 현재 국내 시장에서는 고려인삼에 비해 값이 저렴한 점을 이용해 미국삼을 고려인삼으로 위조하여 유통하다 적발되는 사례가 발생하고 있다(5). 특히 홍삼의 경우 뿌리의 원형이 손실되어 원산지 식별이 어렵고 과학적인 판별방법 또한 개발되어 있지 않아 부정유통이 만연하고 있는 실정이다.

원산지 판별 방법은 기존의 이화학적 성분분석에 의한 판별방법이 있으나 이는 분석소요시간과 비용의 손실이 크고 실험요류가 발생하기 쉬운 단점이 있어 근래에는 식품의 원산지판별에 근

적외선 분광분석법, 전자코 등 전처리 과정이 없이 분석 가능한 비파괴 기술이 도입되고 있다(6).

원산지 및 진위여부를 판별하기 위한 다양한 시도가 적용되고 있는 가운데 한약재를 near infrared reflectance spectroscopy (NIR)로 분석한 후 패턴인식 방법을 적용하여 원산지를 구분한 바 있으며, 가짜 꿀을 대상으로 SPME/GC/MS 분석한 결과 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde를 마커로 적용해 위조 여부를 판별할 수 있음을 입증한 바 있다(7,8). Cho 등(9)은 인삼을 GC/MS 분석하여 향기성분의 조성을 토대로 인삼종 간의 원산지를 구분한 바 있으며 Chan 등(10)은 고려인삼과 미국삼을 LC/MS 분석한 결과 고려인삼에는 ginsenoside Rf가 존재함을 밝혀 ginsenoside 조성비에 의한 고려인삼과 미국삼 구분 가능성을 보여주었다.

홍삼은 제조 과정에서 8-9번 정도의 증자과정을 거치게 되므로 성분의 변화가 예상되며 지표성분을 확보하기가 매우 어려울 것으로 예상되는 바 미지의 성분을 모두 포함한 패턴인식 프로그램 도입하는 것이 바람직할 것으로 사료된다. 본 연구에 활용된 전자코 분석은 단 시간 내에 다량의 시료를 분석할 수 있을 뿐만 아니라 시료 전체의 향을 한꺼번에 감지하는 특성을 가지고 있어 식품의 품질평가 및 관리 등에 널리 활용되어 오고 있다. 특히 질량분석기를 바탕으로 한 전자코 분석의 경우 전처리 과정 없이 시료내의 휘발성분을 한꺼번에 ion fragments로 분해한 후 이 ion fragments의 감응도를 토대로 패턴을 분석한다(11-13). 이 방법은 시료간의 차별성 여부를 파악할 수 있으며 GC, GC-MS와 달리 구체적인 성분으로 동정하지 않은 상태에서 전체

\*Corresponding author: Bong Soo Noh, Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University, Seoul 139-774, Korea

Tel: 82-2-970-5636

Fax: 82-2-970-5977

E-mail: bsnoh@swu.ac.kr

Received July 4, 2013; revised October 1, 2013;

accepted October 4, 2013

적인 패턴으로 판별하는 방법이다. 이러한 패턴인식 방법은 다수의 시료를 한꺼번에 신속하게 분석하여 원산지를 판별하는데 적합하다고 여겨진다.

본 연구에서는 국내산 홍삼농축액과 수입산 홍삼농축액을 대상으로 전자코 분석한 후 원산지 판별가능성을 알아보고자 하였다. 아울러 일정 비율로 혼합된 시료를 제조하여 국내산과 수입산의 일부를 혼합하여 제조한 홍삼농축액의 경우 어떤 비율로 배합이 이루어졌는가를 예상하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 홍삼시료

본 실험에서는 농촌진흥청 국립원예특작과학원 인삼특작부와 국립농산물 품질관리원에서 수집한 국내산과 수입산 인삼을 충주협동조합(Chungju, Korea)에서 홍삼농축액을 제조하였으며 국내산 홍삼농축액 5종과 수입산 홍삼농축액 4종을 제공받아 사용하였다. 이 중 국내산과 수입산 홍삼농축액 중 임의의 시료 1개를 대표로 선정하여 수입산과 국내산 홍삼농축액을 대상으로 혼합 비율을 10:0으로부터 9:1, 8:2의 순으로 0:10까지 비율을 달리 하면서 혼합한 시료를 질량분석기 기반 전자코 시스템으로 분석하여 혼합비에 따른 차이를 비교하였다. 미지의 홍삼 농축액의 원산지를 판별하기 위하여 국내산으로 표기되어 있는 시판 홍삼 농축액 2종을 구입(Seoul, Korea)하여 원산지를 판별하고자 하였으며 각 홍삼농축액은 refractometer (507-I, NOW, Tokyo, Japan)를 이용하여 12°Bx로 맞추어 희석한 뒤 분석에 사용하였다.

### 전자코 분석

시료 1g을 10-mL vial (Pharma-Fix, Chemmea, Slovakia)에 넣은 다음 90°C에서 10분간 350 rpm으로 교반하고 130°C의 주입구 온도를 유지한 가운데 주입하였다. Headspace 분석 시 syringe purge는 9.9초를 유지한 후 thermostatted tray holder에 놓은 후 2.5 mL를 취하여 시료로 사용하였으며 headspace system을 이용하여 시료의 기체성분을 분석하였다. 시료는 자동시료채취기가 연결된 전자코(SMart Nose 300, SMart Nose, Marin-Epagnier, Switzerland)로 분석하였다. 분석에 사용된 전자코는 질량분석기(Quadrupole Mass Spectrometer, Balzers Instruments, Masin-Epagnier, Switzerland)가 연결되어 있으며 휘발성 물질들은 70 eV에서 이온화시켜 180초 동안 생성된 이온물질을 사중극자(quadrupole) 질량 필터링을 거친 후 특정 질량 범위(10-200 amu)에 속하는 물질을 정수단위로 측정하여 channel수로 사용하였다. 실험 분석 초기에 공기 시료를 대조구로 사용하였으며 모든 시료는 3회 반복을 실시하였다.

### 판별함수분석(Discriminant Function Analysis; DFA)

DFA는 판별함수 분석으로서 휘발성 향기성분으로부터 생성되는 10에서 200 amu의 ion fragment 중 각 시료 간에 차별성이 높은 20-30여 개의 fragment(m/z)를 독립변수로 선택한다. 선택된 독립변수의 해당 감응도 값을 이용하여 다음 식에 따라 판별함수분석(DFA)를 실시하였으며 종속변수에 영향을 주는 독립변수를 검정하였다.

$$DFA = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3 \dots + B_nX_n$$

$B_0$ 는 constant값이고  $B_1$ 는 coefficients를,  $x_n$ 는 각각의 amu값에서의 감응도를 나타낸다. 이들 독립변수 중에서 종속변수를 예측할 수 있는 판별함수 값은 DF1 (first score from discriminant func-

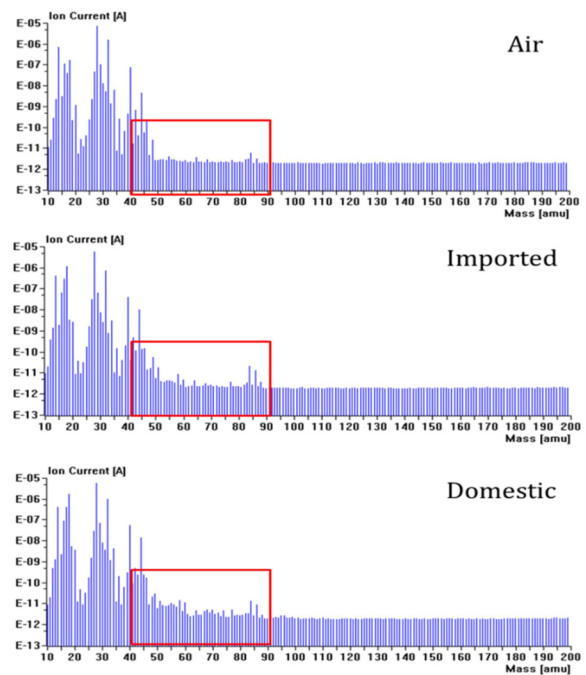


Fig. 1. Mass spectrum of domestic and imported red ginseng extract by MS based electronic nose.

tion analysis), DF2 (second score from discriminant function analysis),  $DF_3 \dots DF_n$ 으로 나타났다. 여러 독립변수들 중에서 종속변수에 영향력을 주는 순서를 기준으로 DF1과 DF2를 비교하여 각 시료간의 휘발성분의 차이를 전체적인 패턴으로 나타내었다.

### 통계분석

각기 다른 channel의 감응도는 matrix형태로 기록되었으며 이 온도화되어 얻어진 분자들 중 차별성이 높은 분자량(m/z)을 갖는 variables 그룹을 10-20개 선정하여 판별함수분석을 실시하였으며, 이때 사용된 소프트웨어는 SMart Nose® statistical analysis software를 사용하였다.

## 결과 및 고찰

홍삼 농축액의 원산지에 따른 휘발성분의 차이를 알아보기 위하여 전자코에 연결된 질량분석기로 10-199 amu (atomic mass unit) 범위에서 mass spectrum을 측정하였다(Fig. 1). 40 amu 이하에서 나타난 ion fragment (m/z)는 대부분이 공기 중에 포함된 성분에 해당되는 것으로 40-200 amu 내에서 나타난 감응도의 차이를 위주로 비교하였다. 그 결과 붉은색으로 표시한 40-110 amu 사이의 감응도가 시료간에 차이를 보였다. 시료간의 차이를 한 눈에 알아보기 위해 전자코로 분석하여 얻은 ion fragment의 감응도 값을 이용하여 통계처리 한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 국내산과 수입산 그리고 미지의 시료를 대상으로 판별함수 분석한 결과 냄새를 갖지 않는 공기를 대조구로 보았을 때 공기가 오른쪽에 위치하였고 미지의 시료가 DF1값의 오른쪽에 위치하는 것으로 보아 DF1값이 오른쪽 방향에서 왼쪽으로 이동할수록 휘발성분이 많이 감지되는 것을 의미한다. 이는 DF1의 F값이 1305.50이고 DF2의 F값이 180.03으로 F값이 약 7배 가량 차이나 x축에 해당하는 DF1에 의한 영향과 y축에 해당하는 DF2에 의한 영향이 7:1의 비율로 시료간의 차이

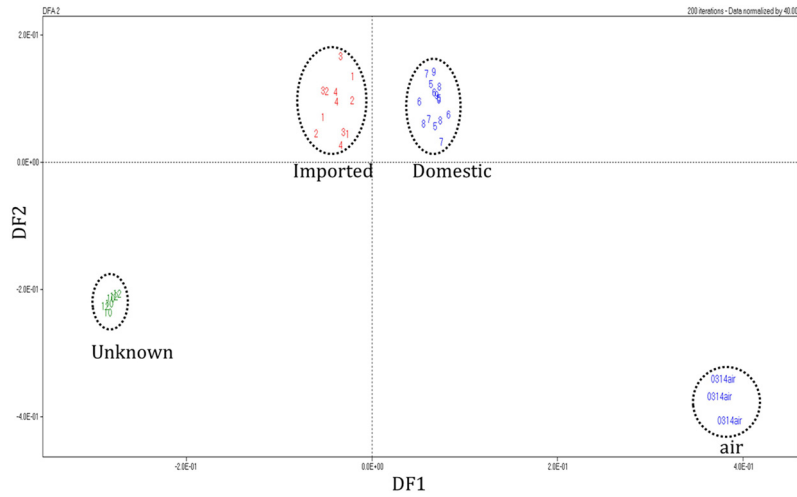


Fig. 2. Discriminant function analysis of the obtained data from electronic nose data for the flavor patterns of red ginseng extracts (DF1:  $r^2=0.9970$ ,  $F=3585.30$ , DF2:  $r^2=0.9617$ ,  $F=268.16$ ).

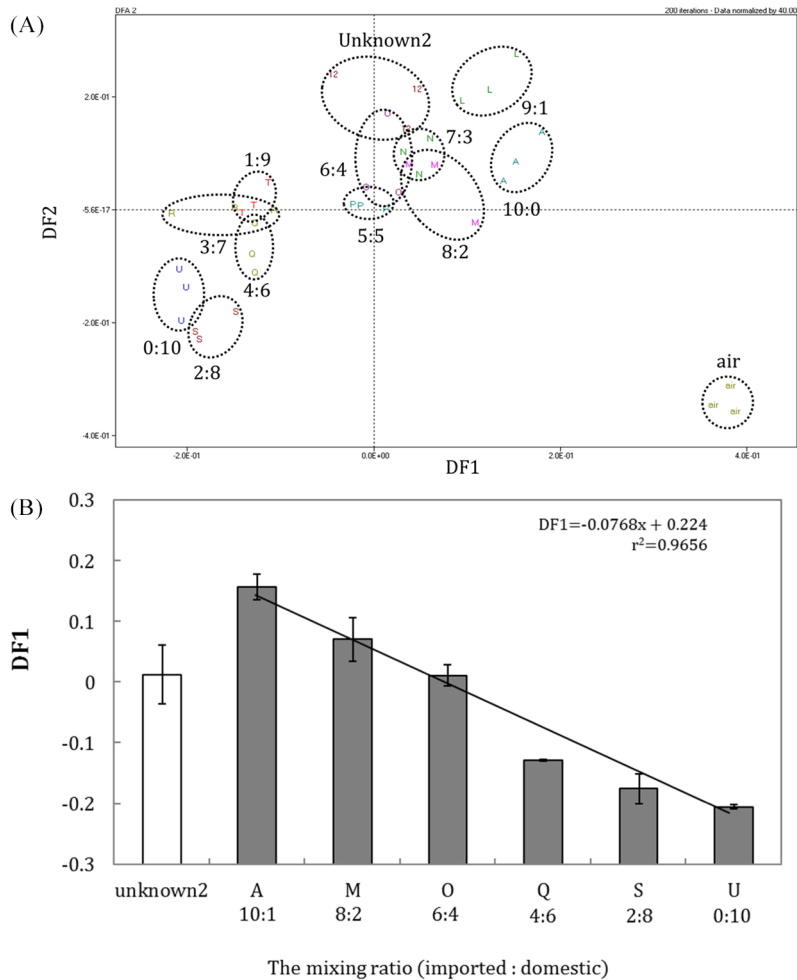


Fig. 3. Discriminant function analysis of the obtained data from electronic nose data for red ginseng extracts (A). The relationship between DF1 of Fig. 4(A) and mixing ratio of different geographical origin of red ginseng extracts. Unknown samples (#2) was applied to DFA (DF1:  $r^2=0.9800$ ,  $F=106.04$ ; DF2:  $r^2=0.9517$ ,  $F=42.73$ ).

가 주로 DF1에 의해 영향을 받는 것으로 나타났기 때문이다. 국내산과 수입산 시료가 DF1의 중간에 위치한 반면 미지의 시료는 DF1의 왼쪽에 위치하며 확연한 휘발성패턴의 차이를 보여주

었다. 수입산 시료의 경우 국내산에 비하여 휘발성분이 많은 것을 보여주고 있고 미지의 시료가 가장 휘발성분이 많은 것을 확인할 수 있었다. 휘발성분이 강한 미지의 시료는 국내산과 뚜렷

하게 구별되는 것으로 보아 원산지 판별이 가능하다고 판단되며 단순한 향 혹은 향의 강도가 낮은 국내산 홍삼농축액과는 품질 면에서 차이가 있다는 것을 보여주었다. Li 등(14)은 중국산 홍삼 30종과 한국산 홍삼 26종을 구분하는데 MOS (metal oxide sensors) 전자코를 사용하여, 시료간의 차이가 주성분 분석과 판별함수 분석 그리고 SIMCA 등의 다변량분석 방법에 의해 모두 구분되어 원산지 판별가능성을 입증한 바 있다. Noh 등(15)은 인삼의 산지판별을 위해 전자코의 conducting polymer 센서와 metal oxide 센서를 사용하여 원산지 판별을 시도한 바 있다. Conducting polymer 센서와 metal oxide 센서로 구성된 전자코를 각각 산지 판별에 적용하였을 때 산지판별이 불명확하였으나 conducting polymer 센서와 metal oxide 센서를 함께 이용한 전자코 시스템에서 정준판별 분석한 결과 산지판별이 명확해짐을 보여준 바 있다. 인삼과 달리 홍삼농축액은 홍삼을 다시 가공 처리한 것으로 더 민감한 분석조건이 요망된다. 그리고 MOS 전자코가 안고 있는 문제점 중 하나인 선택성과 민감도 모두 개선된 MS를 바탕으로 한 전자코의 적용은 Li 등(14)과 Noh 등(15)의 결과보다도 보다 더 높은 정확도를 보여준 것이라고 본다.

**수입산과 국내산 홍삼농축액의 혼합비에 따른 휘발성패턴 분석**

수입산의 일부를 국내산 홍삼농축액과 혼합할 수도 있으므로 이를 판별하기 위한 방법으로 수입산과 국내산 홍삼농축액을 일정 비율로 혼합한 시료를 통하여 미지의 시료에 유입된 양을 예상하고자 하였다. Hong 등(16)은 팜스테아린유에 팜올레인유를 일정 비율로 혼합한 시료를 가지고 MS를 바탕으로 한 전자코로 분석한 결과 0.95의 결정계수를 보이며 유지의 혼합비율을 판별한 바 있다.

시중에서 판매되고 있는 또 다른 미지의 시료2를 추가하여 분석한 결과 Fig. 3a에 나타내었다. DF1의 오른쪽 방향에 위치한 수입산 시료로부터 국내산 시료의 혼합비가 증가함에 따라 DF1의 왼쪽으로 이동하는 패턴이 나타났으며, 이 때의 DF1의 F값은 106.04 ( $r^2=0.9800$ )이고 DF2의 F값이 42.73 ( $r^2=0.9517$ )으로 나타나 시료간의 차별성이 DF1: DF2에 의한 영향력이 2:1의 비율로 구분되었다. 이 값을 토대로 x축을 혼합비율, y축을 DF1으로 하여 이차원 막대그래프로 나타낸 결과, 수입산 홍삼농축액(A)으로부터 국내산 시료의 혼합비가 증가함에 따라 DF1의 값이 일정하게 감소하는 경향을 보였다. 혼합비율에 따른 DF1값의 반응식은  $DF1 = -0.0768x + 0.224$ 로 나타났으며 상관계수( $r^2$ )는 0.9656로 1에 근접하여 높은 정확도를 나타내었다(Fig. 3b). 미지의 시료2를 반응식에 대입한 결과, 수입산과 국내산 홍삼농축액이 6:4로 혼합된 시료와 비슷한 곳에 위치하였으며, 즉 수입산과 국내산의 홍삼농축액 제품이 6:4의 비율로 혼합되었을 것으로 추측된다. 또한 이 관계식을 이용하여 향후 홍삼농축액의 원산지 판별 시 미지 시료의 DF1값을 대입하면 수입산과 국내산의 여부를 판단할 수 있으며 이로서 원산지를 예측하는 것이 가능할 것으로 사료된다.

실제로 Noh 등(17)은 질량분석기를 기반으로 한 전자코를 이용하여 참당귀의 원산지 판별을 시행한 결과 96.4%의 높은 정확도를 보여준 바 있다.

Fig. 3(a)에서 수입산의 함량이 많은 시료가 오른쪽 부분에 나타났고 국내산 시료를 첨가함에 따라 왼쪽으로 이동하는 양상은 Fig. 2에 나타난 것과는 다르게 나타났는데 이는 판별함수분석에서 사용된 시료가 몇 가지 종류인가 혹은 독특한 시료가 포함되어 휘발성분의 패턴의 차이가 심한 경우 ion fragment의 감응도로 나타난 독립변수의 종류수와 감응도에 차이로 서로 위치가 뒤 바뀔 수도 있다. 판별함수분석은 분석대상 시료에 따라 각기 위

치가 바뀔 수 있는 것으로 미지의 시료가 포함된 것(Fig. 2)과 미지의 시료가 포함되지 않은 처리구(Fig. 3a)간에 패턴 양상이 다르게 나타날 수 있었던 것이다.

본 실험에서 사용된 미지의 시료 두 가지는 모두 국내산 홍삼 농축액으로 표기되어 판매하고 있으나 수입산 홍삼이거나 혹은 수입산 홍삼농축액이 다량으로 섞인 것으로 판단되었다. 이러한 결과로 미루어볼 때, MS-전자코를 이용하여 현재 부정유통이 만연한 국내 홍삼시장에서의 원산지 및 국내산과 수입산의 혼합비를 판별할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다. 하지만 홍삼의 품종과 홍삼농축액 제품에 첨가되는 첨가물 및 제조 조건이 다양하기 때문에 이러한 사항들이 원산지 판별의 변수가 될 수 있다고 여겨지며 따라서 향후 진행되는 연구에서 더 폭넓은 시료와 다양한 조건들을 추가 연구하여, 여러 가지 제조 조건에서의 향기패턴 차이를 알아보고 분석조건을 확립하여 판별해야 할 것으로 여겨진다. 이러한 노력을 기반으로 홍삼농축액 시료에 대한 데이터베이스를 구축한다면, 국내 시판 홍삼농축액의 원산지뿐만 아니라 품종과 더욱 정확하고 미세한 혼합비까지 판별할 수 있을 것이라고 사료된다.

**요 약**

수입산과 국내산 홍삼농축액이 혼합비율에 따른 차이에 따른 원산지 판별가능성을 알아보기 위하여 MS-전자코를 이용하여 분석해 보았다. 수입산 홍삼 농축액과 국내산 홍삼농축액의 원산지 판별이 가능하였고 수입산과 국내산 홍삼농축액의 혼합비율에 따라 DF1값이 일정하게 감소하는 경향을 보였다. 관계식으로 볼 때, 상관계수가 0.9951와 0.9656로 나타나 정확한 관계식을 토대로 원산지 판별에 적용 가능함을 보여주었다. 이러한 관계식을 토대로 미지의 시료와 함께 판별함수 분석할 경우 수입산과 국내산이 혼합된 제품의 원산지 및 혼합비율을 알아보는 것이 가능함을 알 수 있었다.

**감사의 글**

본 논문은 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ0083952012)의 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

**References**

1. Moon JS, Lee JK, Kim WS, Woo HD. Report of Strategies of functional health food industry. Korea Health Industry Development Institute. Cheongwon, Korea, pp. 5-7 (2011)
2. Yun TK. Experimental and epidemiological evidence on non-organ specific cancer preventive effect of Korean ginseng and identification of active compounds. Mutat. Res. 523-524: 63-74 (2003)
3. Sotaniemi EA, Haapakoski E, Rautio A. Ginseng therapy in non-insulin-dependent diabetic patients. Diabetes Care 18: 1373-1375 (1995)
4. Kwon BM, Kim MK, Baek NI, Kim DS, Park JD, Kim YK, Lee HK, Kim SI. Acyl-CoA: Cholesterol acyltransferase inhibitory activity of ginseng saponins, produced from the ginseng saponins. Bioorg. Med. Chem. Lett. 9: 1375-1378 (1999)
5. YTN. Cheat '100% domesticred ginseng extract' by the imported one. Available from: [http://search.ytn.co.kr/ytn/view.php?s\\_mcd=0103&key=200703301151167892&q=%C8%AB%BB%EF+%BF%F8%BB%EA%C1%F6](http://search.ytn.co.kr/ytn/view.php?s_mcd=0103&key=200703301151167892&q=%C8%AB%BB%EF+%BF%F8%BB%EA%C1%F6). Accessed May 28, 2013.
6. Choi JY, Bang KH, Han KY, Noh BS. Discrimination analysis of the geographical origin of food. Korean J. Food Sci. Technol. 44: 503-525 (2012)

7. Woo YA, Kim HJ, Cho JH, Chung H. Discrimination of herbal medicines according to geographical origin with near infrared reflectance spectroscopy and pattern recognition techniques. *J. Pharmaceut. Biomed.* 21: 407-413 (1999)
8. Mannas D, Altug T. SPME/GC/MS and sensory flavor profile analysis for estimation of authenticity of thyme honey. *Int. J. Food Sci. Tech.* 42: 133-138 (2007)
9. Cho IH, Lee HJ, Kim YS. Difference in the volatile compositions of ginseng species. *J. Agr. Food Chem.* 60: 7616-7622 (2012)
10. Chan TW, But PP, Cheng SW, Kwok IM, Lau FW, Xu HX. Differentiation and authentication of *Panax ginseng*, *Panax quinquefolius*, and ginseng products by using HPLC/MS. *Anal. Chem.* 72: 1281-1287 (2000)
11. Kim KH, Park SJ, Noh BS. Comparison of volatile compounds from vegetable oils under light emitting diode irradiation using MS-based electronic nose. *Food Sci. Biotechnol.* 21: 1055-1063 (2012)
12. Hong EJ, Kim KH, Park IS, Park SY, Kim SG, Yang HD, Noh BS. Analysis of flavor pattern from different categories of cheeses using electronic nose. *Korean J. Food Sci. An.* 32: 669-677 (2012)
13. Son HJ, Kang JH, Hong EJ, Lim CL, Choi JY, Noh BS. Authentication of sesame oil with addition of perilla oil using electronic nose based on mass spectrometry. *Korean J. Food Sci. Technol.* 41: 609-614 (2009)
14. Li S, Li XR, Wang GL, Nie LX, Yang YJ, Wu HZ, Wei F, Zhang J, Tian JG, Lin RC. Rapid discrimination of Chinese red ginseng and Korean ginseng using an electronic nose coupled with chemometrics. *J. Pharmaceut. Biomed.* 70: 605-608 (2012)
15. Noh BS, Ko JW, Kim SG. 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 (1977)
16. Hong EJ, Park SJ, Choi JY, Noh BS. Discrimination of palm olein oil and palm sterarin oil mixtures using a mass spectrometry based electronic nose. *Food Sci. Biotechnol.* 20: 809-816 (2011)
17. Noh BS, Youn AR, Lee NY. Application of MS-based electronic nose for discrimination of *Angelicae gigantis* Radix. *Food Sci. Biotechnol.* 14: 537-539 (2005)