

ED-XRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence spectrometer)를 이용한 콩 원산지 판별

이지혜¹ · 강동진¹ · 장은희¹ · 허설혜¹ · 신병곤¹ · 한국탁¹ · 이성훈^{1,*}

¹국립농산물품질관리원 시험연구소

Discrimination of geographical origin for soybeans using ED-XRF

Ji-Hye Lee¹, Dong-Jin Kang¹, Eun-Hee Jang¹, Suel-Hye Hur¹, Byeung-Kon Shin¹, Guk-Tak Han¹, and Seong-Hun Lee^{1,*}

¹Experiment Research Institute of National Agricultural Products Quality Management Service

Abstract In this study we developed a method for determining the geographic origin of soybeans by combining energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry with statistical analysis. In 2018, 197 soybean samples (100 Korean domestic samples and 97 foreign samples) were collected for the construction of a geographic origin model. The mineral concentrations of 26 elements were measured and determined via the fundamental parameters approach. One-way analysis of variance, t-test, and canonical discriminant analysis were employed to reveal five elements (P, Ni, Br, Zn, and Mn) that could be used for the determination of geographic origins. The sensitivity, specificity, and efficiency for the above method were 91.0, 95.9, and 93.4%, respectively. Validation results from 60 samples collected in 2019 showed a predictive rate of 93.3% for Korean domestic soybeans and 100.0% for foreign soybeans. In conclusion, the combination of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry and chemometrics could be used to effectively determine the geographic origin of soybeans.

Keywords: soybeans, geographic origin, ED-XRF, mineral concentrations, discrimination model

서 론

콩(*Glycine max*)은 단백질(40%), 지질(20%), 탄수화물(35%) 등의 영양소로 주로 구성되어 있으며(Yip 등, 2009) 무기성분으로는 칼슘, 인, 철, 칼륨 등이 풍부하다(NAS, 2016). 콩은 두부, 된장, 간장, 청국장, 콩가루, 과자, 콩기름 등 매우 다양한 형태로 가공되어 우리의 식생활에 오랫동안 이용되어 왔다. 콩은 국내에서 2018년 8만 804톤 생산되고, 2018년 25만 5천톤 수입되어(KREI, 2019) 수입량이 국내 생산량의 3배 정도 많았다. 국내 콩 수요량을 대부분 외국산에 의존하고 있을 뿐만 아니라 외국산 콩 가격이 국산 콩에 비해 30% 가량 낮기 때문에(KAMIS, 2019) 외국산을 국산으로 속여 판매하는 부정행위가 끊이지 않고 있다. 국립농산물품질관리원은 농수산물의 원산지표시에 관한 법률을 위반한 품목 중 콩이 2017년 6위, 2018년 3위로 상위를 차지했다고 발표하였다(NAQS, 2019). 콩 수입국이 다변화되고, 위반사례 또한 날로 증가되면서 과학적인 원산지 판별법의 중요성이 높아지고 있다.

따라서 콩의 원산지 판별을 위하여 Lee 등(2019)은 gas-chromatography time-of-flight mass spectrometry (GC-TOF-MS)와 liquid-chromatography Orbitrap mass spectrometry (LC-Orbitrap MS)에서 각각 분석한 데이터를 통합해 통계 처리하여 국내 7개 지

역에서 생산된 콩이 함유하고 있는 산지 특징적인 대사체를 발굴하였다. 또한 near-infrared spectroscopy (Ahn 등, 2012), fourier-transform infrared spectroscopy (Lee 등, 2018)을 활용하여 특정 지표 물질 대신 C-H-O-N-S의 구성 물질들의 패턴 분석에 의한 예측 모델링을 통해 국산과 중국산 콩을 판별한 연구가 보고되었다. 그러나 이러한 방법들은 유기성분 차이를 이용한 것으로 무기성분을 활용한 콩의 원산지 판별 연구는 거의 시도되지 않았다. 식물은 재배된 지역에 대한 토양의 무기성분과 환경적인 영향을 직접적으로 반영하며(Drivelos와 Georgiou, 2012; Herawati 등, 2000; Kim과 Thornton, 1993) 무기성분은 유기성분에 비해 변화가 적고 안정적이기 때문에(Bong 등, 2012) 무기성분 분석법은 원산지 판별에 효과적인 것으로 알려져 있다. Zhao 등(2013)은 7종의 무기성분(Cr, Mn, Ga, Rb, Sr, Zr, Cd)의 분석을 통하여 중국의 Hebei와 Henan 지역의 토양과 이 지역에서 생산된 밀을 구별할 수 있음을 확인하였고 이 무기성분들은 밀이 재배된 지역의 토양과 밀접한 연관이 있다고 보고하였다.

무기성분을 토대로 원산지판별에 많이 활용되는 장비로는 Inductively coupled plasma (ICP)-MS, ICP-OES, ICP-AES 등이 있다. Yang 등(2005)은 ICP-AES를 이용하여 국산과 미국산 콩에 대해 무기성분(Na, K, Ca, Fe, Mg, P, Mn, Zn, Se) 함량의 차이를 연구하였다. 하지만 ICP 장비를 실제 판별 분석에 활용하기에는 산 분해 등 여러 단계의 복잡한 전처리 과정이 요구되므로 오랜 시간이 소요된다. 또한 산 분해에 의한 유해가스 및 다량의 유기용매가 발생되어 화학 물질의 처리 시설이 요구된다. 반면 Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (ED-XRF)는 무기성분 측정에 분말 형태의 시료 이외의 별도의 전처리 과정을 필요로 하지 않는다. 따라서 시료에 함유된 무기성분들이 방출하는 고유의 형광 X선 정보를 바탕으로 동시에 여러 무기성

*Corresponding author: Seong-Hun Lee, Experiment Research Institute of National Agricultural Products Quality Management Service, Gimcheon, Gyeongbuk 39660, Korea
Tel: +82-54-429-7860
Fax: +82-54-429-7879
E-mail: starlee65@korea.kr
Received January 31, 2020; revised April 3, 2020;
accepted April 8, 2020

분의 농도를 신속하게 분석할 수 있다. 이에 따라 최근 마늘(Opati 등, 2017), 숙지황(Bae 등, 2015), 참깨(Choi 등, 2016), 청국장(Kang 등, 2016), 커피(Worku 등, 2019), 황금(Moon 등, 2012)에서 ED-XRF를 원산지 판별에 응용하였다. 콩의 원산지 판별에 ED-XRF를 활용한 연구로, 일본산과 일본에 수입되어 온 중국산, 미국산, 캐나다산 콩의 원산지 구분이 시도된 바 있으나(Otaka 등, 2014) 한국에서 재배된 콩은 포함되지 않았다. 이에 따라 본 연구에서는 무기성분을 활용하면서 신속하게 원산지 판별을 하고자 ED-XRF와 통계분석을 이용하여 국산과 외국산 콩의 원산지 판별법을 개발하고자 하였다.

재료 및 방법

시료 수집

원산지 판별식 작성을 위하여 2018년도에 국립농산물품질관리원에서 수집한 콩은 국산 100점, 외국산 97점으로 총 197점을 사용하였다. 국산 시료는 전국 46개 지역에서 콩 재배 농가, 로컬푸드 매장에서 수집하였다. 외국산 총 97점은 미국 20점, 중국 51점, 베트남 10점, 태국 16점으로 구성되어 있고 tariff-rate quota 콩의 선적지, 농산물 도매시장, 현지 출장을 통해 수집하였다. 판별식을 검증하기 위하여 2019년도에 국산 콩 30점, 외국산 콩 30점을 수집하여 총 60점을 사용하였다. 국산 콩 30점은 전국 27개 시·군 지역의 생산지 및 로컬푸드 매장에서 수집하였으며, 외국산은 미국 24점, 중국 4점, 태국 2점을 수집하였다.

시료 전처리

콩 200 g을 충분히 혼합한 뒤 균분기(UBC-DV, Universal Biological & Chemical, Goyang, Korea)를 사용하여 50 g이 될 때까지 반복하여 축분하였다. 축분된 시료 50 g을 -40°C에 8시간 예비동결 후 24시간 동안 동결 건조하였으며 실험용 분쇄기(Pulverisette 14, FRITSCH, Idar-Oberstein, Germany)로 분쇄하여 0.5 mm 필터를 통과한 분말을 분석용 시료로 사용하였다. 분석용 시료의 평균 수분함량은 5.5%이하였다.

기기 분석

시료 5 g을 칭량하여 시료 컵(Chemplex, 30.7 mm diameter×22.9 mm height, Palm City, FL, USA)에 담아 ED-XRF (ARL QUANTX analyzer, Thermo Fisher Scientific, Ecublens, Switzerland)를 이용하여 무기성분의 함량을 분석하였다. 총 26종의 원소에 대해 Table 1과 같은 조건으로 측정하였다. 무기성분의 농도는 ARL QUANTX에 내장되어 있는 UniQuant 소프트웨어의 반정량법인 Fundamental Parameter (FP) 법을 사용하였다.

FP 법은 분석 시료와 동일한 matrix 조성을 갖는 표준물질이 없을 때 주로 사용하는 방법이다. 무기성분별 X선 검출기 감도를 확인하기 위해 시료 분석 전에 Cu disk (Copper Calibration Disk, Thermo Fisher Scientific)를 올려 놓고 X선 형광 에너지량

을 체크하여 FWHM (eV) 값이 Low 166.6±10, medium 180.5±10, high 215±10 기준에 적합한지 확인 후 분석을 실시하였다.

통계 처리

ED-XRF에서 시료를 3회 반복하여 얻은 무기성분 농도 값을 통계분석에 사용하였다. One-way Analysis of Variance (ANOVA), Duncan의 사후검정, t-test는 SPSS 16.0 (SPSS Inc., Chicago, USA)을 이용하였다. T-test는 국산 콩과 외국산 콩 간에 p -value <0.05 수준에서 유의적인 차이가 있는 무기성분을 선정하기 위해 수행하였다. T-test 결과 선발된 무기성분 중 국산과 외국산의 판별에 결정적으로 영향을 주는 변수를 선택하기 위해 국산, 미국산, 중국산, 베트남산, 태국산 콩의 무기성분 농도 데이터를 기반으로 ANOVA 분석 후 Duncan의 사후검정을 실시하였다.

원산지 판별식 작성을 위하여 국산 100점을 “1”, 외국산 97점을 “2”로 구분하고 무기성분 농도를 독립변수로 하여 UNISTAT (version 6.5, London, UK)의 canonical discriminant analysis (CDA) 분석을 실시하였다. 판별식은 정성분석법의 유효성검증 방법(Lpez 등, 2015)에 따라 감응도(sensitivity), 선택성(selectivity), 효율성(accuracy)을 산출하였다.

$$\text{Sensitivity} = \left(\frac{\text{TD}}{\text{TD} + \text{FF}} \right) \times 100$$

$$\text{Selectivity} = \left(\frac{\text{TF}}{\text{TF} + \text{FD}} \right) \times 100$$

$$\text{Efficiency} = \left(\frac{\text{TD} + \text{TF}}{\text{TD} + \text{FF} + \text{FD} + \text{TF}} \right) \times 100$$

TD (True Domestic Product)는 실제 국산 시료이며 판별결과가 국산으로 판정되는 시료이며, FD (False Domestic Product)는 실제 외국산 시료이나 판별결과 국산으로 판정되는 시료이다. TF (True Foreign Product)는 실제 외국산 시료를 말하며 판별결과 외국산으로 판정되는 시료이다. FF (False Foreign Product)는 실제 국산 시료이며 판별결과 외국산으로 판정되는 시료이다. 감응도는 판별식이 국산 시료를 올바르게 국산으로 인식할 수 있는 능력이며, 선택성은 판별식이 외국산 시료를 올바르게 외국산으로 인식할 수 있는 능력을 말한다.

확립된 판별식의 예측 능력을 평가하기 위해 검증 시료를 판별식에 대입하여 국산 시료를 국산으로 판정하는 비율을 국산 예측률(Domestic Predictive Rate)로, 외국산 시료를 외국산으로 판정하는 비율을 외국산 예측률(Foreign Predictive Rate)로 산출하였다.

결과 및 고찰

국산 콩과 외국산 콩의 무기성분 함량 분석결과

ED-XRF 분석을 통해 얻은 26종 무기성분 농도에 대해 t-test

Table 1. The measurement condition of ED-XRF analysis

Condition	Filter	Atmosphere	Voltage (v)	Time (sec)	Elements
Mid Zb	Pd Medium	Air	20 KV	30	Cu, Zn, W, Fe, Co, Ni
Low Za	None	He	4 KV	100	Al, Si, P, S, Mg, Na
High Za	Cu Thin	Air	40 KV	30	Mo, Ag, Cd, Sn
Low Zc	Aluminum	Air	12 KV	30	Ti, Cr, Mn, Ba
Mid Zc	Pd Thick	Air	28 KV	30	Pb, Hg, Br
Low Zb	Cellulose	He	8 KV	60	Cl, K, Ca

Table 2. Element concentrations in soybeans from domestic, US, China, Vietnam and Thailand

Elements (mg kg ⁻¹)	Domestic (n=100)	Foreign (n=97)			
		US (n=20)	China (n=51)	Vietnam (n=10)	Tailand (n=16)
Al ¹⁾	877.1±486.7 ^{b2)}	673.1±78.1 ^a	847.6±285.7 ^b	750.4±153.3 ^{ab}	696.3±86.5 ^a
Si	306.5±249.2 ^a	340.8±126.3 ^a	353.1±201.8 ^a	600.8±240.4 ^b	377.0±156.0 ^a
P	76501.8±6053.2 ^d	62943.8±2972.0 ^a	69564.0±5390.1 ^c	67216.6±3287.5 ^b	62195.9±1721.2 ^a
S	71710.5±9558.7 ^b	62940.9±8788.1 ^a	70174.8±12061.8 ^b	68664.5±5743.4 ^b	68953.8±7855.9 ^b
Cl	0.3±0.1 ^a	0.3±0.2 ^a	0.5±0.6 ^b	0.2±0.02 ^a	0.3±0.1 ^a
K	672761.4±21328.6 ^c	674929.5±15117.4 ^c	703445.9±25068.7 ^d	653589.0±16245.5 ^a	661268.5±20274.5 ^b
Cr	43.7±33.5 ^{ab}	39.5±30.2 ^a	59.0±39.3 ^d	55.8±29.5 ^{bc}	43.6±28.5 ^{ab}
Mn	3518.8±1024.0 ^b	2725.1±341.3 ^a	2948.5±342.3 ^a	3309.1±482.5 ^b	2944.5±258.9 ^a
Ni	269.5±187.4 ^a	425.0±117.6 ^b	664.7±268.1 ^c	417.7±216.4 ^b	487.7±122.1 ^b
Zn	4737.4±711.2 ^c	4073.2±431.9 ^a	4144.1±534.8 ^b	4363.2±428.3 ^b	4138.7±332.7 ^{ab}
Br	33.9±30.4 ^a	165.5±108.1 ^c	97.5±123.8 ^b	217.5±130.6 ^d	176.6±83.3 ^c
Mo	303.1±256.6 ^b	299.6±183.1 ^b	152.4±175.9 ^a	403.7±207.5 ^c	236.6±142.9 ^b
Ba	722.4±313.5 ^b	765.1±253.9 ^{bc}	671.3±220.9 ^a	1901.4±1340.2 ^c	881.5±273.6 ^b
Hg	99.6±30.3 ^{ab}	88.3±37.6 ^a	95.0±37.8 ^{ab}	106.4±42.1 ^b	97.2±35.1 ^{ab}

¹⁾The experimental values in this table are shown by mean±standard deviation.

²⁾Mean±standard deviation values with different superscripts are significantly different (p -value <0.05) based on ANOVA and Duncan multiple range test.

Table 3. Classification results for the origin of soybeans by canonical discriminant analysis with element concentrations

Statistic values		14 kinds of element	5 kinds of element
		Al, Si, P, S, Cl, K, Cr, Mn, Ni, Zn, Br, Ba, Hg, Mo	P, Mn, Ni, Zn, Br
Correlation		0.8568	0.8417
Canonical Discriminant Function	Domestic	-1.6340	-1.5327
	Foreign	1.6846	1.5801
	Distance between centroids	3.3186	3.1129
Classification	Sensitivity	90/100(90.0%)	91/100(91.0%)
	Selectivity	93/97(95.9%)	93/97(95.9%)
	Efficiency	183/197(92.9%)	184/197(93.4%)

를 실시하여 국산과 외국산 간 통계적으로 유의적인 차이를 보이는(p <0.05) 14종 무기성분(Al, Si, P, S, Cl, K, Cr, Mn, Ni, Zn, Br, Mo, Ba, Hg)을 선발하였다. 14종 무기성분의 함량을 국가별로 ANOVA 분석 후 Duncan의 사후검정을 실시한 결과는 Table 2와 같다.

P, Zn은 국산에서 각각 76501.8±6053.2, 4737.4±711.2 mg kg⁻¹으로 미국산, 중국산, 베트남산, 태국산에 비해 유의적으로 높은 수준을 나타냈다. Ni의 함량은 국산 269.5±187.4 mg kg⁻¹, 미국산 425.0±117.6 mg kg⁻¹, 중국산 664.7±268.1 mg kg⁻¹, 베트남산 417.7±216.4 mg kg⁻¹, 태국산 487.7±122.1 mg kg⁻¹으로 나타나 국산이 외국산 콩에 비해 뚜렷하게 낮은 수치를 보였다. Lim(2008)은 Ni, Zn, Cu 함량이 다른 제주도 화산회토양을 이용하여 청경채를 재배했을 경우 Zn, Cu는 뿌리에 흡수되어 지상 부로 이동되었으나 Ni는 지상 부에서 검출되지 않아 Ni가 식물체 내에서 이동이 어렵다고 보고하였다. 또한 Feng 등(2005)은 토양 중 Ni 함량과 보리의 지상 부, 뿌리 부의 함량과의 상관관계가 없다고 보고하여 본 연구에서 Ni의 함량 차이가 토양 전이에 기인할 가능성은 적다고 판단되었다. 콩 종자를 Ni로 처리하면 콩의 질소고정과 요소분해효소 활동이 개선됨(Lavres 등, 2016)을 확인한 바 있으나 국산의 Ni 함량이 낮은 정확한 원인을 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

국산 콩의 Br 함량은 33.9±30.4 mg kg⁻¹으로 미국산 165.5±108.1

mg kg⁻¹, 중국산 97.5±123.8 mg kg⁻¹, 베트남산 217.5±130.6 mg kg⁻¹, 태국산 176.6±83.3 mg kg⁻¹에 비해 뚜렷하게 낮았다. 농산물 중 Br 함량은 혼중제 methyl bromide에서 유래될 수 있다고(Otaka 등, 2009; Otaka 등, 2014) 보고되어 본 연구에서 국산과 외국산 콩의 Br 함량 차이가 혼중제 사용과 연관이 있을 것으로 사료된다. P, Zn, Ni, Br 이외 Al 등 10종에서는 국산 콩이 다른 4개 나라에 비해 유의성 있게 모두 높거나 낮은 차이를 보이지 않았다.

원산지 판별식 작성

판별식 설정을 위해 국산 100점, 4개 국가로 구성된 외국산 97 점에 대해 14종 무기성분 농도를 독립변수로 이용하여 CDA 분석을 수행하였다(Table 3). 원산지 판별식을 작성한 결과 감응도 90.0%, 선택성 95.9%로 효율성은 92.9%를 보였다. 외국산 콩 97 점 중 중국산 2점, 베트남산 2점은 국산 콩으로 잘못 판별된 반면 미국산과 태국산은 모두 외국산으로 판별되었다. 판별점수(Discriminant score)는 두 그룹이 가장 잘 구분될 수 있는 각 그룹의 중심 값을 의미 하며 두 그룹을 판별하기 위한 함수 값으로부터 산출된다. 국산 콩의 판별점수는 -1.6340이었고, 외국산 콩의 판별점수는 1.6846으로 국산은 음의 방향, 외국산은 양의 방향 값을 나타냈다. 두 그룹간의 거리 값은 3.3186이었으며 클수록 두 그룹이 구분이 잘 된 것으로 판단하며 2 이상이면 두 그룹의 구분이 가능하다.

Table 4. Validation results for discrimination models using concentrations of 5 elements (P, Ni, Br, Zn, Mn) for soybeans with canonical discriminant analysis

Classification	No. of samples			Predictive Rate
	Total	Domestic	Foreign	
Total	60	30	30	96.7%
Domestic	30	28	2	93.3%
Foreign	30	0	30	100.0%

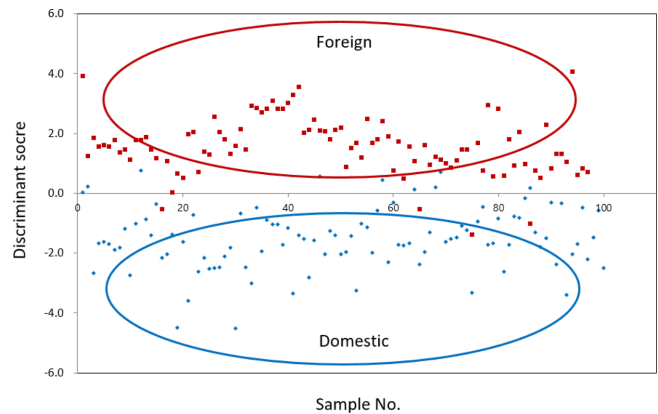
무기성분별 구조행렬 값(Structure matrix)은 P (-0.5121), Ni (0.4026), Br (0.3485), Zn (-0.2904), Mn (-0.2251), K (0.1494), Mo (-0.1064), Cr (0.0734), S (-0.1009), Si (0.0979), Ba (0.0817), Al (-0.079), Cl (0.0713), Hg (-0.0388) 순으로 높았다. 구조행렬 값은 각 변수와 CDA 함수 간의 상관관계를 나타내는 것으로 절대 값이 클수록 판별에 영향력이 크다. 통계분석에 사용하는 무기성분을 14종에서 구조행렬 값이 높은 상위 5종(P, Ni, Br, Zn, Mn)으로 줄였을 때 감응도는 각각 90.0, 91.0%로 나타났고 선택성은 각각 95.9, 95.9%이었으며, 효율성은 각각 92.9, 93.4%로 나타났다. 이중 상위 4종(P, Ni, Br, Zn)은 국산이 미국산, 중국산, 베트남산, 태국산에 비해 모두 유의적인 차이를 보였던 Table 2의 결과와 일치한다. 다만, 상위 5종(P, Ni, Br, Zn, Mn)에서 4종(P, Ni, Br, Zn)으로 축소시켰을 때는 감응도, 선택성, 효율성이 오히려 낮아졌다. Mn의 함량은 국산이 베트남산과 유의적인 차이를 보이지 않았지만 베트남산 외에 다른 외국산에서는 모두 유의적으로 높게 나타났기 때문에(Table 2) 판별에 영향을 끼치는 것으로 사료된다.

Fig. 1에서는 국산과 외국산 콩을 5종의 무기성분으로 판별 시 2개 그룹으로 뚜렷하게 구분되고 있음을 보여주었다. Bae 등(2015)은 숙지황의 원산지 판별 시 통계분석에 사용하는 원소 수를 35종, 8종 3종으로 줄였을 때 미량원소 검출 패턴의 영향으로 선택성은 크게 변화가 없었으나 감응도가 각각 89.9, 79.7%, 72.5%로 감소하였음을 확인하였다. 이와 달리 본 연구는 5종의 무기원소(P, Ni, Br, Zn, Mn)가 원산지판별에 뚜렷한 요소로 작용하였기 때문에 변수 축소가 원산지 판별에 효율적이라 판단되었다.

원산지 판별식 검증

콩의 원산지 판별식의 실제 활용 가능성을 판단하기 위해서 원산지를 정확하게 알고 있는 시료를 새롭게 수집하여 작성된 판별식에 대입하였다. 국산 콩 30점, 외국산 콩 30점에 대해 선발된 5개의 무기성분을 이용하여 판별식에 대입 한 결과 Table 4에 나타난 바와 같이, 국산 콩 30점 중 국산 28점을 국산으로, 2점은 외국산으로 판별하였다. 외국산 콩 30점은 모두 외국산으로 판별하여 국산 예측률 93.3%, 외국산 예측률은 100.0%를 보여주었다.

콩의 원산지를 판별한 연구로 Homura 등(2006)은 일본과 중국에서 재배된 검은 콩의 원산지 판별을 위하여 ICP-MS로부터 얻은 무기성분 Cd, Cs, V 각각의 농도와 P의 ratio를 linear discriminant analysis (LDA)로 판별식을 작성하여 94.0%의 효율성을 얻은 바 있다. ED-XRF를 이용하여 일본 콩과 외국산 콩의 원산지 판별을 위해 Otaka 등(2014)은 Mg, P, Cl, K, M 등의 무기성분 8종을 분석한 후 LDA로 통계처리 한 결과 91.3%의 효율성을 얻었다. 본 연구에서 판별식의 효율성은 93.4%로 Otaka 등(2014)의 연구보다 높았고 Homura 등(2006)의 연구 결과와 비슷하였다. 또한 연도를 달리 하여 수집한 검증 시료로 판별식을 검증한 결과

**Fig. 1. Scores plot of canonical discriminant analysis using concentrations of 5 elements (P, Ni, Br, Zn, Mn) for soybeans by ED-XRF**

국산과 외국산 평균 예측률이 96.5%로 높게 나타났다.

콩의 원산지 판별 선행 연구(Homura 등, 2006; Otaka 등, 2014)는 LDA로 판별식을 작성한 반면 본 연구에서는 CDA를 활용하였다. CDA는 데이터의 차원(dimension) 축소(Meerdink 등, 2019)와 판별 결과의 시각화(visualization)에 효과적인(Han 등, 2020) 통계방법이다. 또한 원산지 판별 연구(Kang 등, 2016; Moon 등, 2012; Song 등, 2020)에서 CDA로 판별식을 작성하여 높은 정확도를 보여주었다. ED-XRF 분석에서 얻은 14종 무기성분 농도에 대해 CDA와 LDA (Ripley, 2019)의 판별 능력을 비교한 결과(데이터 미 첨부) 효율성은 CDA 92.9%, LDA 92.3%로 나타났다. 변수를 5종(P, Ni, Br, Zn, Mn)으로 축소 했을 때 효율성은 CDA 93.4%, LDA 92.8%로 확인되어 CDA와 LDA의 판별 능력은 비슷한 것으로 판단되었다. 다만, CDA에서 무기성분별 구조행렬 값을 통해 판별에 유의한 변수를 파악하기 쉬웠으며 콩 시료 별로 산출된 판별점수를 활용하여 국산과 외국산 그룹간의 구분(Fig. 1)을 효과적으로 나타낼 수 있었다.

본 연구의 판별식 작성 결과와 검증 결과를 종합하면 감응도(91.0%) 및 국산 예측률(93.3%)이 선택성(95.9%)과 외국산 예측률(100.0%)에 비해 낮아 국산 시료를 국산 시료로 판별하는 능력이 외국산 시료를 외국산으로 판별하는 능력에 약간 못 미치는 수준이다. Teye(2014) 등은 전자현미경을 이용하여 하나의 7개 지역에서 재배된 코코아 빈의 원산지 판별을 수행 시 판별식 설정을 위해 통계알고리즘 Fisher's discriminant analysis, k-nearest neighbor, support vector machine을 사용한 결과 판별식의 효율성은 각각 95.7, 98.9, 100.0%를 보였다. 본 연구에서는 판별식 작성을 CDA방법으로 수행하였는데 같은 데이터를 여러 가지 통계적 분류기법을 적용하여 판별 능력을 비교한 후 최적의 판별법을 도입한다면 판별 효율이 향상될 것으로 기대한다.

요 약

본 연구는 무기성분을 활용하여 국산 콩과 외국산 콩의 원산지 판별법을 개발하기 위해 수행하였다. 2018년도에 수집한 국산 100점, 미국, 중국, 베트남, 태국으로 구성된 외국산 97점에 대하여 ED-XRF를 이용하여 총 26종 무기성분의 농도를 산출하였다. T-test, ANOVA, CDA 분석을 통해 원산지판별에 영향을 주는 주요 변수로 5종(P, Ni, Br, Zn, Mn)의 무기성분을 선발하였다. 원산지 판별식을 설정한 결과 감응도 91.0%, 선택성 95.9%, 효율성 93.4%를 나타냈다. 2019년도에 수집한 국산 30점, 외국산 30점으로 원산지 판별식을 검증한 결과 국산 예측률 93.3%, 외국산 예측률 100.0%를 나타냈다. 복잡한 전처리 없이 ED-XRF와 통계처리를 통해 국산 콩과 외국산 콩을 판별할 수 있는 실용적인 판별 체계를 구축하였으며 부정유통 단속을 위한 과학적인 근거자료로서 활용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 국립농산물품질관리원 시험연구사업 이화학분석 기술을 이용한 콩 원산지 판별법 정립 연구 과제로 수행된 결과로 그 지원에 감사 드립니다.

References

- Ahn HG, Kim YH. Discrimination of Korean domestic and foreign soybeans using near infrared reflectance spectroscopy. *Korean J. Crop Sci.* 57: 296-300 (2012)
- Bae HR, Lee SK, Whang IJ, Kang JM, Lee JH, Kim JH. Discrimination of geographic origin by trace elements contents in *Rehmannia Radix Preparat* using X-ray fluorescence analysis. *J. Appl. Biol. Chem.* 58: 345-348 (2015)
- Bong YS, Shin WJ, Gautam MK, Jeong YJ, Lee AR, Jang CS, Lim YP, Chung GS, Lee KS. Determining the geographical origin of Chinese cabbages using multielement composition and strontium isotope ratio analyses. *Food Chem.* 135: 2666-2674 (2012)
- Choi YH, Hong CK, Park GY, Kim CK, Kim JH, Jung K, Kwon JH. A nondestructive approach for discrimination of the origin of sesame seeds using ED-XRF and NIR spectrometry with chemometrics. *Food Sci. Biotechnol.* 25: 433-438 (2016)
- Drivelos SA, Georgiou CA. Multi-element and multi-isotope-ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 40: 38-51 (2012)
- Feng MH, Shan XQ, Zhang S, Wen B. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl_2 and NaNO_3 extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environ. Pollut.* 137: 231-240 (2005)
- Han C, Dong S, Li L, Wei F, Zhou Y, Gao Q. The effect of the seasons on geographical traceability of salmonid based on multi-element analysis. *Food Control.* 109: 106893 (2020)
- Herawati N, Suzuki S, Hayashi K, Rivai IF, Koyama H. Cadmium, copper, and zinc levels in rice and soil of Japan, Indonesia, and China by soil type. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 64: 33-39 (2000)
- Homura Y, Suzuki T, Kosaka H, Horita H, Yasui A. Determination the geographic origin of one grain of black soybean "Tanbaguro" by using elements composition. *Nippon. Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 53: 619-626 (2006)
- Kang DJ, Moon JY, Lee DG, Lee SH. Identification of the geographical origin of cheonggukjang by using fourier transform near-infrared spectroscopy and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Korean. J. Food Sci. Technol.* 48: 1-6 (2016)
- KAMIS (Korea Agricultural Marketing Information Service). Available from: <https://www.kamis.or.kr/customer/main/main.do#>. Accessed Nov, 11, 2019.
- Kim KW, Thornton, I. Influence of Ordovician uraniferous black shales on the trace elements composition of soils and food crops, *Korea. J. Appl. Geochem.* 2: 249-255 (1993)
- KREI. Trend of agricultural trade with FTA partners. Vol 6. In: Import trends by main products. Korea Rural Economic Institute. Naju. Korea. pp. 17 (2019)
- Lavres J, Castro Franco G, Sousa Cmara GM. Soybean seed treatment with Nickel improves biological nitrogen fixation and urease activity. *Front. Environ. Sci.* 4: 10.3389/fenvs.2016.00037 (2016)
- Lee EM, Park SJ, Lee JE, Lee BM, Shin BK, Kang DJ, Choi HK, Kim YS, Lee DY. Highly geographical specificity of metabolomic traits among Korean domestic soybeans (*Glycine max*). *Food Res. Int.* 120: 12-18 (2019)
- Lee BJ, Zhou Y, Lee JS, Shin BK, Seo JA, Lee DY, Kim YS, Choi HK. Discrimination and prediction of the origin of Chinese and Korean soybeans using Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR) with multivariate statistical analysis. *PLoS ONE* 13: e0196315 (2018)
- Lim HC. Pedo-geochemical Natural Abundance of Nickel and Bio-availability in Volcanic Ash Soils in Jeju Island. Jeju national university. Jeju. Korea (2008)
- López MI, Callao, MP, Ruisánchez I. A tutorial on the validation of qualitative methods: From the univariate to the multivariate approach. *Anal. Chim. Acta.* 891: 62-72 (2015)
- Meerdink SK, Roberts DA, Roth KL, King JY, Gader PD, Koltunov A. Classifying California plant species temporally using airborne hyperspectral imagery. *Remote Sens. Environ.* 232: 111308 (2019)
- Moon JY, Lee YJ, Kang JM, Cho SJ, Noh BS. Discrimination of geographical origin for *Scutellaria baicalensis* using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer. *Korean J. Food Sci. Technol.* 44: 484-487 (2012)
- NAQS. Report on geographical origin of information analysis. Vol 2. National Agricultural Products Quality Management Service. Gimcheon. Korea. pp. 32-33 (2019)
- NAS. Korean food composition table. Vol 2. 9th ed. Index No. 446. Soybean (*Glycine max* (L.) Merr.), Dried. National Institute of Agricultural Sciences. Wanju. Korea. pp. 72 (2016)
- Opatič AM, Nečemer M, Kocman D, Lojen S. Geographical origin characterization of Slovenian organic garlic using stable isotope and elemental composition analysis. *Acta Chim. Slov.* 64: 1048-1055 (2017)
- Otake A, Yanada Y, Nakai I, Hokura A, Matsuda K. Determination of trace elements in wheat flour by x-ray fluorescence analysis and its application to identification of their production area. *Bunseki Kagaku.* 58: 1011-1022 (2009)
- Otake A, Hokura A, Nakai I. Determination of trace elements in soybean by X-ray fluorescence analysis and its application to identification of their production areas. *Food Chem.* 147: 318-326 (2014)
- Ripley B. MASS: Support Functions and Datasets for Venables and Ripley's MASS. R package version 7.3-51.5 (2019). Available from: . Accessed Mar, 14, 2020.
- Song X, She S, Xin M, Chen L, Li Y, Heyden YV, Rogers KM, Chen L. Detection of adulteration in Chinese monooral honey using ^1H nuclear magnetic resonance and chemometrics. *J Food Compos Anal.* 86: 103390 (2020)
- Teye E, Huang X, Han F, Botchway F. Discrimination of Cocoa Beans According to Geographical Origin by Electronic Tongue and Multivariate Algorithms. *Food Anal. Methods.* 7: 360-365 (2014)
- Worku M, Upadhyay HR, Latruwe K, Taylore A, Blake W, Vanhaecke F, Duchateau L, Boeckx P. Differentiating the geographical origin of Ethiopian coffee using XRF- and ICP-based multi-element and stable isotope profiling. *Food Chem.* 290: 295-307 (2019)
- Yang YH, Lee JH, Kim HC, Yoon WK, Kim HM, Kim MR. Proximate analysis, mineral and fatty acid composition of domestic and Glyphosate-tolerant HS2906 soybean. *J. East Asian Soc. Diet. Life.* 15: 71-77 (2005)
- Yip YC, Chan KK, Cheung PY, Poon KW, Sham WC. Analysis of non-fat soybean powder for the mass fractions of three elements: Copper and zinc by isotope dilution ICP-MS and calcium by ICP-AES. *Food Chem.* 112: 1065-1071 (2009)
- Zhao H, Guo B, Wei Y, Zhang B. Multi-element composition of wheat grain and provenance soil and their potentialities as fingerprints of geographical origin. *J. Cereal Sci.* 57: 391-397 (2013)