

전자코를 이용한 농산물의 산지판별

노봉수 · 고재원¹

서울여자대학교 식품 미생물공학과, 한국알파사이언스*

Discrimination of the Habitat for Agricultural Products by Using Electronic Nose

Bong-Soo Noh and Jae-Won Ko*

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

*Korea Alpha Science Corporation

Abstract

The habitats of agricultural products such as ginseng, garlic and carrot were investigated by using electronic nose. Gas components from agricultural product were detected by 12 of conducting polymer sensor without any pretreatment. Pattern recognition was carried out and neural network was also used for training. Canonical discriminant analysis showed the difference between imported ginseng and locally produced ginseng. Unknown habitat of carrot and powdered garlic could be confirmed by canonical discriminant analysis whether the imported or the locally produced one.

Key words: electronic nose, ginseng, garlic, carrot, canonical discriminant analysis

서 론

최근 수입 농산물이 많이 도입되면서 원산지를 표기하지 않거나 속이거나 하여 사회적인 물의를 일으킨 사건들이 발생하고 있다. 사실, 생산지별로 기후적 특성이나 토양학적인 차이로 인해 같은 품종이라 할 지라도 각기 다른 성분으로 구성되거나 혹은 함량에 있어 커다란 차이를 보이기도 하지만 많은 경우 그 차이점이 미세하여 분석 기기로 분석하는데 걸리는 시간이나 비용, 그리고 숙련된 사람 등을 고려하여 볼 때 기존의 분석방법으로 실용화시키기에는 어려운 점이 많다. 더욱이 값이 비싼 원료이고 또 파괴되면 상품적 가치를 일으키게 되는 인삼이나 홍삼의 경우 더욱 그러하다.

비파괴분석으로 알려진 근적외선 반사방법은 수분, 단백질, 지방 등 일반적인 성분을 측정할 수 있으나, 특이성이나 감응도가 떨어져 수분을 제외하고는 각 성분마다 특별한 보정이 뒤따라야 한다(Kress-Rogers와 Phil, 1997). 또한 보다 정확한 분석을 위해서는 빛

의 분산을 최소화하기 위해 분말로 만들어야 한다.

향기 분석의 경우 GC가 널리 활용되고 있으나 전처리 과정이 뒤따르고 성분마다 컬럼을 교체하여야 하며 기준물질을 설정하기 쉽지 않다. 또, 숙련된 사람을 활용하여 관능 검사를 통하여 식별할 수 있겠지만 주관적이고 많은 종류의 시료와 반복시험을 하게되는 경우 미세한 차이를 판별하기에 역부족이다.

이러한 문제를 해결할 수 있는 방법의 하나로 전자코(일명 인공코)를 들을 수 있다. 이것은 사람의 기능을 100% 따라 갈 수는 없지만, 다음과 같은 장점을 내포하고 있어 그 활용도가 다양할 것으로 예상된다. 인공코의 장점으로는 얻어진 자료의 객관적인 자료화가 가능하며 재현성이 보장되며 일정 기간이 지난 후에도 이미 분석한 향분석 자료를 reference로 활용할 수 있다는 점이다. 또 단일가스센서의 경우 선택성이 낮아 가스의 종류와 농도를 구별하기에 어려움이 많으므로 가스센서 array에 의한 패턴인식을 통하여(박현수 등, 1995) 사람의 뇌의 신경조직과 같은 분석방법으로 학습여하에 따라 상당히 많은 종류의 향을 인식할 수 있다(Neutronics Scientific Ltd. 1996). 아울러 사람과 달리 주위 환경이나 심적상태에 전혀 영향을 받지 않기 때문에 이러한 특성을 활용하여 품질관리, 신제품

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

개발, 불쾌한 시료에 대한 분석 및 관리에 응용할 수 있을 것이다.

최근 문제가 되는 농산물의 원산지 문제를 해결하는 방법의 하나로 전자코를 활용하고자 하는데 본 연구에서는 수입한 인삼을 비롯하여 당근 및 마늘과 국내에서 생산된 농산물의 향기 성분을 분석하여 여기에서 얻어진 자료를 신경망시스템을 통하여 학습시키고 향분석 자료를 전자코에게 인식시켜 미지의 시료로 하여금 국내산인지 수입산인지 여부를 판별하고자 한다.

재료 및 방법

국내 인삼 및 수입 인삼을 비롯하여 본실험에 사용된 수입 및 국내산의 당근, 마늘의 원료는 국립 농산물 관리 검사소(영등포, 서울)로부터 직접 전달 받았다. 본 실험에 사용된 전자코는 e-NOSE 4000 (Neotronics Scientific Ltd.)으로 이를 구성하고 있는 시스템은 Fig. 1과 같이 구성되어 있다. 여기서 사용된 센서는 conducting polymer (poly pyrrole) sensor 가 활용되었으며 Neotronics사의 type 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 278, 283, 297, 298, 301을 사용하였다. 각 센서로부터 감지된 자료는 다변량 통계분석에 하나인 정준 판별분석(Canonical discriminant analysis)으로 행하였으며(이영준 1993), 이를 위해 사용된 프로그램은 NO-SESTAT (Neotronics Scientific Ltd.)이었다.

인삼과 당근은 분말 형태로 사용하였고 마늘의 경우 이미 냉동건조로 분말화된 시료를 사용하였다. 시료용기의 head 온도는 실온상태에서 행하여 졌으며 시료용기를 2분간 purging 한 다음, 시료를 측정 용기

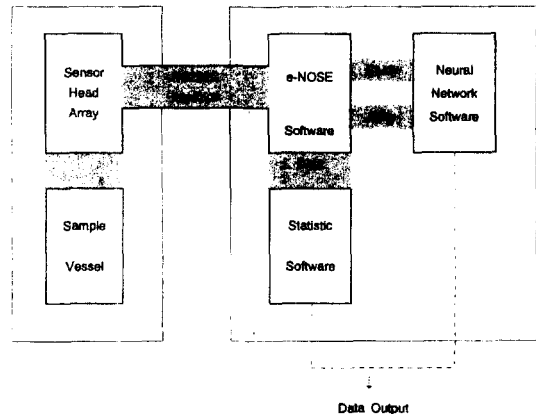


Fig. 1. Schematic diagram of electronic nose system (e-NOSE 4000).

에 넣은지 90 초 후 6분간 purging 을 실시한 후 분석 하였다. 매 시료마다 3회 반복실험을 행하였다.

인간의 뇌와 유사한 신경망(neural network)을 이용하여 원산지를 알고 있는 표준시료에 대한 학습을 실시 하였다. 학습된 결과와 분석하여 얻은 결과는 위의 프로그램(NOSESTAT)에 의해 자동적으로 처리되었다.

결과 및 고찰

여러 시료에 대하여 전자코의 12개의 센서가 보인 감응도는 하나의 패턴을 형성하며 이러한 패턴을 분석하여 결과를 해석하는 일들이 최근 많이 이루어지고 있다(Hong et al., 1996, Stetter et al., 1986, Pisanelli et al., 1994). 본 실험에서도 수입농산물과 국내에서 생산된 농산물간에는 특이한 향기성분을 내포하고 있다고 보아지며 이런 차이를 정준판별특점(Canonical discriminant function score)에 나타낸 결과 다음과 같다. Fig. 2는 국내산 및 수입산 인삼을 학습과정을 통하여 분별한 것이다. 국내산 27종과 수입 12종을 향분석하여 여기서 얻어진 자료로 database를 만들고 이들을 grouping이 되는지를 확인한 결과이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 수입산과 국내산이 매우 뚜렷하게 구분되고 있음을 알 수 있다. 수입 인삼 및 국내인삼에 대하여 GC나 HPLC 등에 의해서 원산지별로 차이점 분석을 시도한 바 있으나(권 등, 1995; 김 등, 1995, 1996) 상당히 복잡한 추출 전처리 과정에서 원산지별로 약간의 차이는 발생하였으나 이들 분석 결과를 토대로 수입산이다 국내산이다라고 판별하는데에는 어

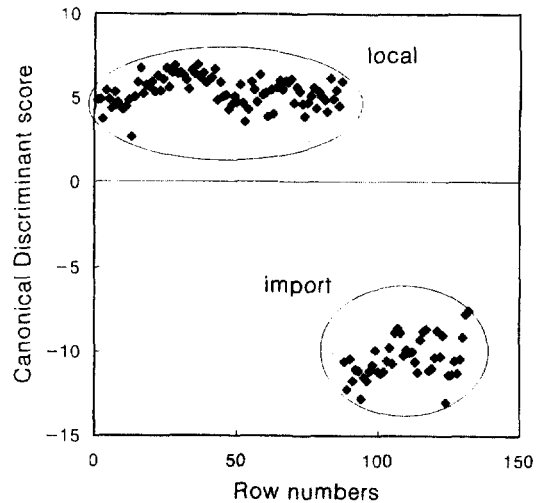


Fig. 2. Canonical discriminant analysis of ginseng (imported, locally produced) by electronic nose.

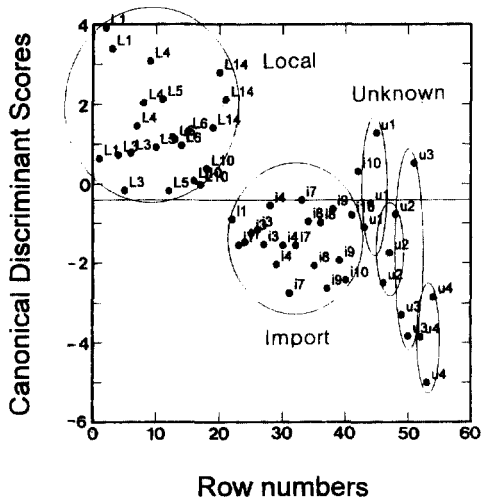


Fig. 3. Canonical discriminant analysis of unknown carrot (imported, locally produced) by electronic nose. U1, U2, U3, U4: Unknown sample (imported carrot), L 1, L2, L3.....: locally produced carrot (trained), I1, I2, I3.....: imported carrot (trained).

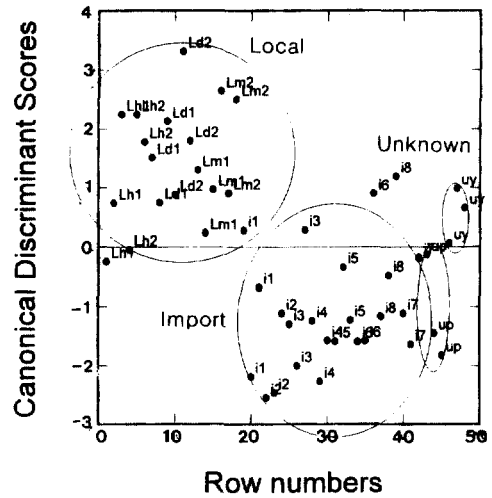


Fig. 4. Canonical discriminant analysis of unknown powdered garlic (imported, locally produced) by electronic nose. UY: Unknown sample (locally produced garlic), UP: Unknown sample (imported garlic), Lh1, Ld1, Lm1.....: locally produced garlic (trained), I1, I2, I3.....: imported garlic (trained).

려움이 있었던 것으로 나타났다. 전자코의 경우 상당히 적은 양(ppb)까지도 검출이 가능하고 이를 각 센서 별로 감지하여 패턴 분석을 통하여 학습을 시키기 때문에 산지별 분별이 가능한 것으로 보인다.

Fig. 3은 수입산 당근 7가지와 국내산 당근 7가지를 토대로 정준판별분석을 한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 2개의 구름으로 구분할 수 있었고 미지의 시료(U1, U2, U3, U4)의 경우 대부분 수입산인 것으로 판별되었는데 확인 결과 훌륭히 구분함을 보여주고 있다. U1과 U3의 경우 3개중 2개는 수입산, 1개는 국내산으로 나타났고 U2와 U4는 모두 수입산으로 인식하였다. 미지의 시료 모두가 수입산이었던 것으로 알려져 전자코에 의한 원산지 분별이 가능함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 분말화된 마늘로 국내산 6가지와 수입산 8가지를 대상으로 전자코를 이용하여 분석하였다. 아무런 전처리 과정없이 측정하여 grouping한 결과 수입산 시료의 경우 24번의 분석중 4개는 국내산으로, 국내산 시료 18번중의 분석중 2개가 수입산으로 나타났을 뿐 전체적으로 훌륭히 구분함을 알 수 있었다. 아울러 미지의 시료(국내산:UP, 수입산:UY) 2개를 확인한 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 국산 마늘과 수입산 마늘을 구분함을 알 수 있었다. 그러나 몇 개의 시료는 grouping으로부터 벗어난 결과를 보여 주었는데 이는 마늘 시료의 경우 냉동건조된 것으로 측정하기

전 흡수에 의해 영향을 받아 분석에 다소 영향을 받은 것이 아닌가 생각된다. 일반적으로 시료분석시 상대 습도가 일정하게 유지되는 상태에서 측정하나 본 실험의 경우 시료분석 시점까지 습도에 노출된 환경적인 차이로 인한 것으로 보인다. 본 실험에서는 분말 상태로 공급을 받았기 때문에 분말 형태로 측정하였으나 원상태 그대로 분석하여도 차이가 미미하였음을 확인할 수 있었다.

이상에서 살펴본 바와 같이 전자코는 미세한 성분을 인식할 뿐만아니라 신경망의 학습을 통하여 산지별 구분이 가능함을 알 수 있었다. 자연산 식품 원료의 경우 수확한 이후 측정할 때까지의 시간에 따라 각기 다른 향기성분을 배출할 수 있으며 미생물의 번식이나 효소작용 등에 따라 유통과정중 독특한 향기성분의 유발이 가능한 점을 고려한다면 본 실험에서 얻어진 정보는 매우 유용하게 활용될 수 있을 것으로 보인다.

요 약

인삼, 마늘, 당근과 같은 농산물의 수입 또는 국내산 인지의 여부를 확인하기 위하여 전자코를 사용하였다. 농산물에서 배출되는 가스성분을 아무런 전처리 과정 없이 12개의 센서(coducting polymer sensor)로 감지하고 여기서 얻어진 자료를 정준판별분석을 통하여 패

턴인식을 실시하고 신경망을 활용하여 수입산인지 국내산인지를 학습시켰다. 미지의 시료(당근, 마늘)를 분석한 결과 이들 농산물이 수입산인지 국내산인지를 구별할 수 있었다.

문 헌

- Neotronics Scientific Ltd. 1996. An Introduction to Electronic Nose Technology. Essex. UK..
- 이영준. 1993. SPSS/PC를 이용한 다변량 분석, p.301. 도서출판 석정. 서울.
- Kress-Rogers, E. and D. Phil. 1997. Handbook of Biosensor and Electronic Noses-Medicine, Food and Environment. CRC Press. New York.
- Hong, H.K., H.W. Shin, H.S. Park, D.H. Yun, C.H. Kwon, K.C. Lee, S.T. Kim, and T. Moriizumi. 1996. Gas identification using micro gas sensor array and neural-network pattern recognition. *Sensor & Actuators*, **B33**: 68-71.
- Stetter, J.R., P.C. Jurs and S.L. Rose. 1986, Detection of hazardous gases and vapors: pattern recognition analysis of data from an electrochemical sensor array. *Anal. Chem.*, **58**: 860-866.
- Pisanelli, A.M., A.A. Qutob, P. Travers, S. Szyszko and K. C. Persaud. 1994. Application of multi array polymer sensors to food industries. *Life Chem. Reports*, **2**: 303-308.
- 박현수, 윤동현, 홍형기, 신현우, 권철환, 이규정, 1995. 산화물반도체 가스센서 어레이의 제조. *센서기술학술대회 논문집*, **6(1)**: 184-189.
- 권영수, 김정명, 유승엽, 장상목, 김영환, 1995. 수정진동자를 이용한 고분자 감응성막의 유기가스 응답특성. *센서기술학술대회논문집*, **6(1)**: 396-401.
- 김만옥, 나기정, 손현주, 김시관, 위재준, 허정남, 1995. 한국인산과 서양인삼의 비교연구, *인산연구보고서*, 한국인삼연초연구원, 231-297.
- 김만옥, 나기정, 손현주, 김시관, 위재준, 허정남, 1996. 한국인산과 서양인삼의 비교연구, *인산연구보고서*, 한국인삼연초연구원, 165-241.