

질량분석기가 연결된 전자코를 사용한 송이버섯의 원산지 판별

이남윤* · 배혜리* · 임채란 · 노봉수

*국립농산물 품질관리원 시험연구소, 서울여자대학교 식품공학과

Discrimination of Geographical Origin of Mushroom (*Tricholoma matsutake*) using Electronic Nose Based on Mass Spectrometry

Lee Nam-Youn*, Bae Hey-Ree*, Lim Chae-Lan and Noh Bong Soo

*Experiment Research Institute of National Agricultural Products Quality Management Service,
Seoul 150-804, Korea

Department of Food Science, Seoul Women's University, Seoul 139-774, Korea

Abstract

Geographical origin of mushroom (*Tricholoma matsutake*) was studied using electronic nose based on mass spectrometry. Canonical discrimination analysis were used for discrimination of geographical origin. One hundred thirty one of 139 actual domestic *Tricholoma matsutake* were classified as domestic produces while seventy four of 75 actual imported ones were correctly classified as imported ones. Accuracy of discrimination of geographical origin was 95.79%, suggesting this technique could be used as efficient method to differentiate geographical origin of *Tricholoma matsutake*.

Key words: mass spectrometer, electronic nose, *Tricholoma matsutake*, geographical origin

서 론

국내에서 생산되는 것과 같은 종의 송이버섯 (*Tricholoma matsutake*)은 일본, 중국, 타이완 등과 스칸디나비아 반도에서도 자생하고 있으며 국내의 경우 적송림에서 특히 많이 생산되고 있다. 인공재배가 불가능하여 품질이 우수한 국내산 송이버섯은 매우 높은 가격으로 거래되고 있으나 수입산이나 북한산 송이 등이 국내산으로 둔갑하여 판매되기도 한다. 유통질서를 바로 잡기 위해서는 산지나 재배 조건에 따라 발생하는 품질의 차이를 효율적으로 구분할 수 있는 원산지 식별법이 요구되고 있다.

송이버섯의 원산지 판별은 주로 맛모양, 맛표면, 주름상태, 대모양, 색상 등의 외관상 특성으로 구별하고 있으나 주관적인 방법에 의해 이루어지고 있

어 객관적인 방법에 의한 판별이 요청되고 있다. GC-MS를 이용하여 국내산 송이버섯의 주요성분이 1-octene-3-ol(73.95%), methyl cinnmate(12.52%), 2-octanol(7.62%) 그리고 octyl alcohol(2.78%)이 주로 차지한다고 보고한 바 있으며(Ahn과 Lee, 1986) 3-octanol, 1-octene-3-ol, 1-octanol, (E)-2-octene-1-ol, 3-octanone,

1-octene-3-one, (E)-2-octenal, 그리고 octanoic acid 등을 이용하여 주성분분석에 따라 가열처리 전 후과정에서 송이버섯의 등급에 따른 차별성을 제시한 바 있다(Cho *et al.*, 2006). 산림 속에 있는 다양한 외생균근균 혹은 목재부식균들에 대한 계통분류적 연구로 국내산 송이의 18s rDNA의 염기서열을 밝힌 바 있다(Lee와 Hong, 1998). 이와 같은 방법들은 여러 단계의 전처리 과정을 요구하고 있으며 신속한 분석을 요하는 현장에서는 사용상에 한계를 내포하고 있으므로 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방안으로 전자코에 의한 원산지 판별을 생각할 수 있다. 별도의 전처리 과정이 없이 신속하게 측정할 수 있는 전자코는 시료에 함유된 휘발성분들

Corresponding author: Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University, 126 Kongleung 2-dong, Nowon-ku, Seoul 139-774, Korea.
Phone: +82-2-970-5636, Fax: +82-2-970-5977
E-mail: bsnoh@swu.ac.kr

에 대한 정보를 바탕으로 패턴 분석하여 원산지를 판별하였다. Conducting polymer 센서와 metal oxide 센서 모듈을 사용하여 인삼, 마늘, 당근의 원산지를 판별하는데 전자코가 응용되었으며(Noh와 Ko, 1977), 두 센서 모듈을 동시에 사용한 것이 보다 효과적으로 원산지 판별을 한 인삼에 대한 보고(Noh et al., 1997), 흑미(Cho et al., 2002), 특용작물(Noh et al., 1998) 등의 원산지 판별을 수행하여 85% 이상의 높은 확률로 해당 작물의 원산지를 판별한 바 있다. 이 방법들은 비특정 센서로 분석하기 때문에 가장 중요한 사항인 개개의 센서와 특정 성분 간 반응이 어떻게 일어나는지가 명확하지 않고, 표준물질을 사용하여도 정량적 분석에 한계가 있어 이를 해결하고자 가능한 많은 종류의 센서를 사용하고 통계적으로 처리하여 시스템의 문제점을 보정하고자 하였다. 또, 한번 얻어진 data base라 하더라도 센서의 안정성이 떨어지면 1~1.5년 후 센서를 교체해야하고 data base의 재활용이 불가능하여 매번 다량의 시료로서 data base를 구축하면서 미지 시료를 검증해야 하는 문제점이 있었다. 이런 문제들은 GC를 바탕으로 하거나 질량분석기를 바탕으로 한 전자코 시스템이 소개되어 해결하였다. SAW 센서의 경우, 반영구적으로 사용할 수 있어 data base의 재활용이 가능하고 정량분석까지도 할 수 있어 이를 이용한 전자코 시스템으로 당귀(Noh et al., 2003), 천궁(Noh와 Oh, 2003) 등의 원산지 판별을 수행한 바 있다.

Saevels 등(Saevels et al., 2004)은 식품의 품질 관리를 위해 저장중 사과에서 발생하는 휘발성분을 관찰하기 위하여 질량분석기가 연결된 전자코 시스템의 가능성을 제시한 바 있으며 노 등(Noh et al., 2005)은 mass spectrometer를 바탕으로 한 전자코를 사용하여 참당귀의 원산지 판별을 시행하였는데 96.4%의 높은 정확도를 보여준바 있다.

본 연구의 목적은 신속하고 객관적인 분석 방법의 원산지 판별을 위하여 mass spectrometer를 바탕으로 한 전자코를 활용하여 송이버섯의 품질 특성을 토대로 수입산과 국내산 송이버섯의 원산지를 판별하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

국내산 송이버섯(132점)은 국립농산물 품질관리원의 현지 출장소의 도움을 받아 산지에서 수집하였

고 북한산과, 수입산 송이버섯(75점)은 국내유통시장에서 구입하거나 각 검역소를 통하여 통관절차중인 시료를 의뢰하여 확보하였다.

송이버섯 200g을 두께 1cm의 절편을 만들어 -40°C~-50°C에서 냉동한 후 동결건조기에서 3일간(시료건조실 25°C) 건조한 다음 1분간 Food Mixer기(FM-681, Haniil, Seoul, Korea)로 분쇄하여 시료로 사용하였다.

전자코에 의한 분석

0.1g의 시료를 10mL 시료병(Pharma Fix, Chemmea, Slovakia)에 담고 85-90°C로 가온하여 생성되는 기체상의 휘발성 화합물을 채취하여 자동시료채취기가 연결된 전자코(SMART Nose300, SMART Nose, Switzerland)로 분석하였다. 이 전자코는 질량분석기(Quadrupole Mass Spectrometer, Balzers Instruments, Switzerland)가 연결되어 있으며 휘발성 물질들은 70eV에서 이온화시켜 180초동안 생성된 이온물질을 사중극자(quadrupole)질량 필터를 거친 후 특정 질량 범위(10~160amu)에 속하는 물질을 정수단위로 측정하였다. 실험분석 초기에 공기 시료를 대조기로 사용하여 6번 반복하여 시행하였고 시료는 2번 반복을 실시하였다.

통계분석

각기 다른 channel의 intensity는 matrix형태로 기록되었으며 이온화되어 얻어진 분자들의 질량별 검출량과 그 분포정도를 통계 처리하여 다중 판별 분석하였다. 이때 사용된 소프트웨어는 UNISTAT(Ver 4., Unistat Ltd., London, England)를 사용하였다.

결과 및 고찰

질량분석기가 연결된 전자코시스템으로 분석한 송이버섯의 질량스펙트럼은 Fig. 1과 같다. 수입산과 국내산간에 ion current값으로 나타난 질량의 분포가 차이가 남을 알 수 있으며 얻어진 이온화된 질량별 군에서 14종의 질량(16, 28, 64, 65, 66, 70, 79, 81, 82, 83, 85, 97, 149, 154 amu)을 선택하여 정준판별분석을 실시한 결과 Wilk's lamda값은 0.2480이었고 χ^2 값은 285.8538 이었다. 국내산의 정준판별함수(계수)값은 -1.2732이었고 수입산의 경우 +2.3596이었다. 14종의 질량을 선택한 이유는 여러 amu중에서 향기 성분에 따라 변화가 큰 것들을 대상으로 하였으며 16 amu의 경우 산소, 18 amu의

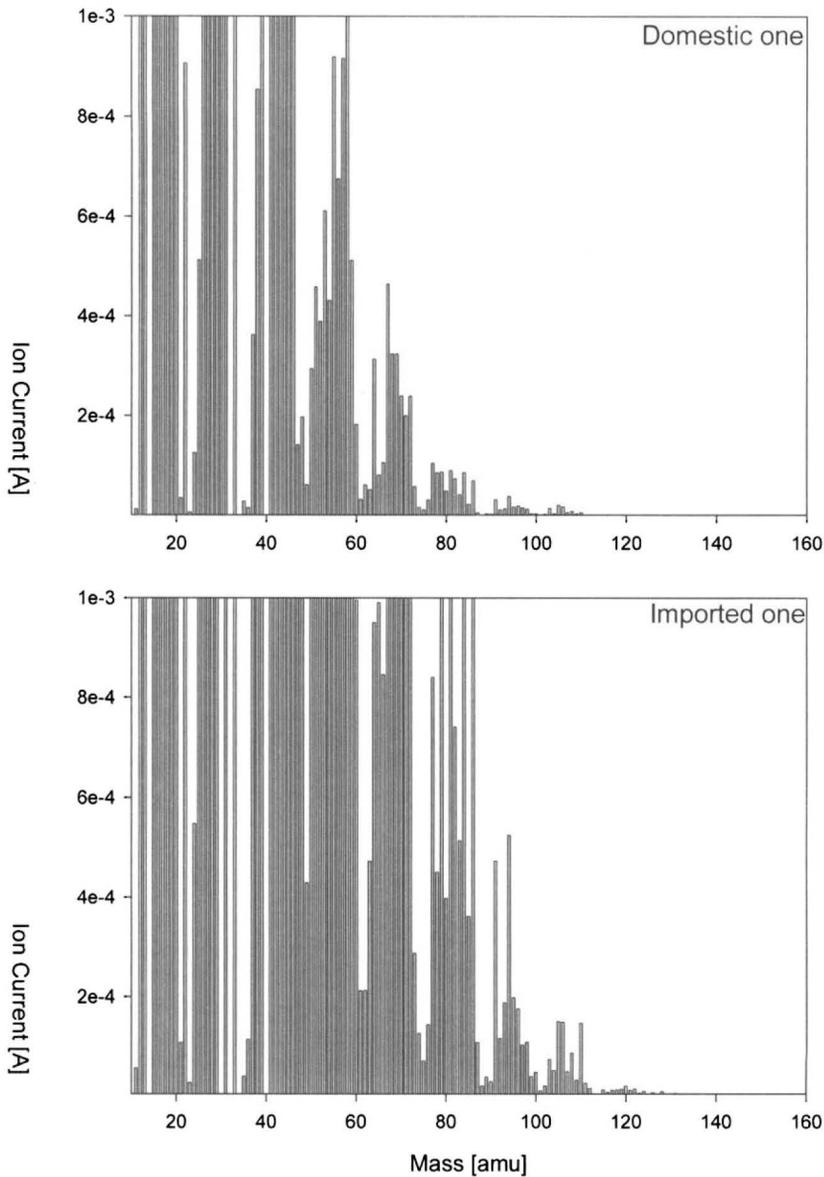


Fig. 1. Bargraph raw data of mass spectrometry based on electronic nose for *Tricholoma matsutake*. (Top ; domestic *Tricholoma matsutake*, bottom ; imported one)

경우 질소에 해당이 되는데 공기중의 질소량과 더불어 향기 성분의 차이에 따라 질소함량의 차이를 볼 수 있어 선택하였다. 정준판별분석에서 얻어진 국내산 및 수입산 송이버섯의 함수값(functions)을 토대로 나타낸 그림은 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 국내산 송이버섯 139개중 점선으로 표시한 box안에 7개를 포함한 8개 시료가 수입산으

로 잘못 인식되어 139개중 131개를 정확히 인식하여 94.24%의 정확도를 보였고 수입산의 경우 75개중 74개를 정확히 수입산으로 분류하여 98.66%의 정확도를 보였다. 전체적으로 214개 시료중 205개의 원산지 판별을 정확히 하여 95.79%의 정확도를 보여 주었다(Table 1).

한편, 근적외선 분광광도법에 의한 원산지 판별

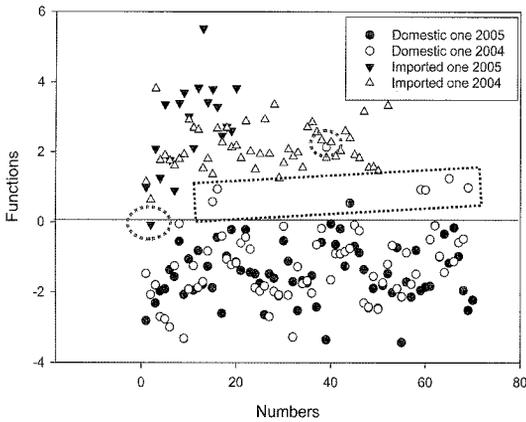


Fig. 2. Canonical discriminant analysis of the obtained data by electronic nose based on mass spectrometry from *Tricholoma matsutake*.

에서 신선도의 영향이 고려되지 못하여 북한산 시료가 수입산으로 판별하기에 모호하였으나 질량분석기를 바탕으로 한 전자코 시스템의 경우 북한산의 경우도 수입산으로 간주하였을 때 그러한 문제점들이 나타나지 않아 수입산으로 판정되어 상대적으로 높은 정확도를 보여 주었다.

원산지 판별에서 예상되는 수확시기에 따른 영향을 알아보고자 2004년, 2005년 시료를 별도로 분석한 경우 2004년도 국내산 시료(Fig. 2에서 ○) 일부(10.1%)가 수입산으로 판정되어 오랜 보관에 따른 향의 변화가 차이를 유발함을 볼 수 있었다. 국내산 시료의 경우 2004년산(○)은 89.9%, 2005년산(●)은 98.6%로 약간의 차이를 보였으나 수입산의 경우 2005년산(▼)은 98.1%, 2004년산(△)은 100%의 정확도를 보여주어 큰 차이는 없었다.

본 실험을 위해서 2004년도 시료의 경우 보관을 철저히 하였으나 현장에서의 보관 상태는 이보다 못할 것으로 예상되어 이런 경우 정확도가 떨어질

수 있다고 여겨진다. 그러나 냉동건조 공정을 거치지 않고 신선한 송이버섯이 생산된 해당년도에 소비가 되고 있는 현 시장에서는 큰 문제가 없을 것으로 보이며 현재 냉동건조 제품의 경우 그 소모량은 미미한 것으로 알려져 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 질량분석기를 바탕으로 한 전자코는 송이버섯 같은 식품재료의 원산지 여부를 판별하는 데에도 그 활용도가 높을 것으로 기대된다.

요 약

질량분석기를 바탕으로 한 전자코 시스템을 이용하여 송이버섯의 원산지 판별을 시험하였다. 139개의 국내산 시료중 131개는 국내산으로 판별하였고 수입산 75개중 74개는 수입산으로 판별하여 전체 정확도는 95.79%로 나타났다. 2004년, 2005년도산 시료에서 커다란 차이를 보여주지 않았으며 이처럼 질량분석기가 연결된 전자코는 송이버섯의 원산지 판별을 위한 분석기로 그 응용성이 기대된다.

감사의 글

질량분석기를 바탕으로 한 전자코분석을 도와주신 B & B Company의 백선현 님에게 감사드립니다.

참고문헌

Ahn, J.S. and K.H. Lee. 1986. Studieds on the volatile aroma components of edible mushroom (*Tricholoma matsutake*) of Korea. J. Korean Soc. Food Nutr. **15(3)**: 253-257
 Cho, I.H., H.K. Choi, and Y.S. Kim. 2006. Diffrence in the volatile composition of pine-mushrooms (*Tricholoma matsutake* Sing.) according to their grades. J. Agric. Food

Table 1. Classification of geographical origin for *Tricholoma matsutake* using results by canonical discrimination analysis. Data were obtained by electronic nose based on mass spectrometry.

		Actual geographical origin				Total
		Domestic one		Imported one		
		2004	2005	2004	2005	
Classified	Domestic one	62(89.9%)	69(98.6%)	0(0%)	1(1.9%)	132
	Imported one	7(10.1%)	1(1.4%)	23(100%)	51(98.1%)	82
Number of sample		69	70	23	52	214
Accuracy of classification :		$\frac{(62 + 69 + 23 + 51)}{214} \times 100(\%) = 95.79\%$				

- Chem. **54(13)**: 4820-4825
- Cho, Y.S., K.Y. Han, S.J. Kim, and B.S. Noh. 2002. Application of electronic nose in discrimination of the habitat for black rice. *Korean J. Food Sci. Technol.* **34**: 136-139
- Lee, S.S. and S.W. Hong. 1998. The 18s rDNA sequence of the basidiocarps of *Tricholoma matsutake* in Korea. *Korean J. Mycology.* **26**: 256-264
- Noh, B.S., A.R. Youn, and N.Y. Lee. 2005. Application of MS-based electronic nose for discrimination of *Angelicae gigantis radix*. *Food Sci. Biotechnol.* **14**: 537-539
- Noh, B.S. and J.W. Ko. 1997. Discrimination of the habitat for agricultural products by using electronic nose. *Food Eng. Prog.* **1**: 103-106
- Noh, B.S., J.W. Ko, and S.Y. Kim. 1997. Use of conducting polymer sensor and metal oxide sensor of electronic nose on discrimination of the habitat for Ginseng. *J. Nat. Sci. Institute of Seoul Women's University.* **9**: 81-84
- Noh, B.S., J.W. Ko, S.Y. Kim, and S.J. Kim. 1998. Application of electronic nose discrimination of the habitat for special agricultural products. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**: 1051-1057
- Noh, B.S. and S.Y. Oh. 2003. Analysis of volatile components for domestic and imported *Cnidium officinale* using GC based on SAW sensor. *Korean J. Food Sci. Technol.* **35**: 994-997
- Noh, B.S., S.Y. Oh, and S.J. Kim. 2003. Pattern analysis of volatile components for domestic and imported *Angelica Nakai* using the electronic nose. *Korean J. Food Sci. Technol.* **35**: 144-148
- Saevels, S., J. Lammertyn, A.Z. Berna, E.A. Veraverbeke, C.D. Natale, and B.M. Nicolai. 2004. An electronic nose and a mass spectrometry based electronic nose for assessing apple quality during shelf life. *Postharvest Biol. Technol.* **31**: 9-19