

ED-XRF와 NIR Spectrometry를 이용한 볶은 검은깨의 원산지 판별

특수검사팀

최영희 · 고숙경 · 김지혜 · 박주성 · 오영희 · 정 권

Discrimination of the Origin of Roasted Black Sesame Seeds by ED-XRF and NIR Spectrometry

Special Inspection Team

**Young-hee Choi*, Suk-kyung Ko, Ji-hye Kim,
Ju-sung Park, Young-hee Oh and Kweon Jung**

Abstract

Energy Dispersive X-Ray Fluorescence(ED-XRF) spectrometry and Near Infrared fluorescence(NIR) spectrometry combined with discriminant analysis were applied to discriminate the origins of roasted black sesame seed. Both ED-XRF and NIR are nondestructive methods that do not require prior chemical or physical treatments of samples. Domestic(n = 30) and imported(n = 71) samples were used to develop a discriminant calibration model for each class. In the ED-XRF analysis, the multi-element contents(Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, and Sn) were compared between domestic and imported samples. Ten elements(Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Fe, Cu and Sn) differed significantly between domestic and imported samples in t-test($p < 0.05$). Discriminant analysis was performed on ten elements. A total of 101 seeds were reclassified using discriminant functions, and 99.0% of samples was assigned to the correct production site. NIR was performed to scan the spectra of seeds. Classification of seeds using NIR discriminant analysis assigned 100.0% of seed samples to the correct origin. This study demonstrates that applying ED-XRF and NIR to discriminant analysis was an useful tool to discriminate the origin of roasted black sesame seed.

Key words : black sesame seed, geographical origin, discriminant analysis, ED-XRF spectrometry, NIR spectrometry

서 론

검정깨는 참깨과(*Sesamum indicum* L.)에 속하는 유지종실류로서 유지 함유량이 높고, 방향성이 풍부하여 우리나라에서는 예로부터 한과류와 죽, 조미료 등의 목적으로 이용되어 온 식품 재료이다. 또한 토크페롤, 리그난, 세사몰 등 항산화 성분이 풍부하여 콜레스테롤 저하에도 그 효과가 있으며, 안토시아닌이 풍부하게 들어있어 노화 억제, 항산화 기능 등 여러 가지 생리 활성 기능이 있다고 알려져 있다(1). 우리나라의 농산물 재배면적 감소와 생산량 감소로 대부분의 검정깨를 수입에 의존하고 있으며, 매년 약 2,500 ton의 검정깨를 중국, 인도, 에티오피아 등에서 수입하고 있다(2). 가격적인 측면에서는 국산 검정깨가 수입산에 비해 약 3배 정도 더 비싼 가격으로 판매되고 있으며, 외관상으로 구별하기 어렵기 때문에 원산지를 허위로 표기하여 경제적 이득을 취하는 불법 행위들이 일어나고 있어 원산지 판별관리가 요구되고 있다.

농산물은 생산지별로 기후적 특성이나 토양 차이로 인해 같은 품종이라고 하더라도 구성성분의 함량에 차이가 있다는 연구 자료들이 보고된 바 있다. 강친식 등(3)은 밀의 식이성 섬유소인 arabinoxylan 함량이 재배지역, 재배 조건에 따라 영향을 받는다고 보고하였고, 김성업 등(4)은 참깨의 sesamin, sesamol인 함량이 우리나라 재배 지역에 따라 유의한 차이가 인정되었다고 하였다. 또한 원산지별로 미량 무기원소 함량을 ICP-MS(Inductively coupled plasma-mass spectrometry)로 분석하여 이를 통계적으로 해석함으로써 배추(5), 쌀(6), 와인(7), 커피원두(8) 등의 원산지를 판별한 연구들이 이루어졌고, 근적외선분광분석법(Near-Infrared spectroscopy)을 이용하여 원산지가 다른 시료들의 근적외선 영역 스펙트럼 차이를 통계처리하여 피스타치오(9), 올리브오일(10), 한약재(11, 12) 등의 원산지 판별을 연구한 자료들이 보고된 바 있다.

따라서 본 연구에서는 원산지에 따라 볶은 검정깨의 무기원소 함량과 유기물의 흡수스펙트럼을 통계적으로 해석하여 원산지 판별 가능성을 연구

하였다. 무기원소 함량은 에너지 분산형-형광 X선 분석법(ED-XRF)을 이용하였고, 근적외선분광 분석법(NIR)을 이용하여 근적외선 영역에서 볶은 검정깨의 흡수스펙트럼을 측정하였다. ED-XRF는 고전압을 이용하여 강한 X선을 발생시켜 시료에 조사하면, 시료에서 나오는 형광 X선을 분광하여 목적하는 원소의 형광X선만 추출하여 분석하는 방법이다. 또한 이 방법은 무기성분을 분석할 수 있는 원자흡수분광법이나 유도결합플라즈마 분석법에 비해 검출한계가 높은 단점이 있지만, 산분해와 같은 전처리 과정을 거치지 않아 그에 따른 실험 오차를 최소화할 수 있고, 분석 비용이 저렴하며 여러 무기원소의 동시 분석이 가능한 신속한 비파괴 분석법이다(13~14). NIR은 시료에 대해 1,000~2,500 nm($10,000\sim4,000\text{cm}^{-1}$) 근적외선 영역에서 C-H, O-H, N-H, S-H 작용기의 공명에 의한 흡광에너지를 통해 스펙트럼을 얻은 후 통계 분석하여 원산지를 판별하는 방법을 응용하였다(11).

재료 및 방법

1. 시료 및 분석방법

2015년부터 2016년까지 서울지역에서 유통되는 볶은 검정깨 101건(국산 30건 및 수입 71건)을 구매하여 원산지 판별을 위한 시료로 사용하였다. 모든 시료는 물리화학적으로 처리하지 않고 원형 그대로 기기분석을 수행하였다. 볶은 검정깨를 플라스틱 XRF 시료 용기(30 mm diameter, Chemplex, USA)와 NIR 시료 용기(12 mm diameter, ThermoFisher Scientific, USA)에 각각 넣어 XRF와 NIR로 분석하였다.

2. 에너지분산형 X-선 형광분석기(Energy dispersive-X ray fluorescence, ED-XRF)

ED-XRF(Applied Rigaku Technologies, Inc., USA)는 50W Pd X-ray tube와 4개의 secondary target(RX9, Cu, Mo, Al)으로 진공 상태($<50\text{Pa}$)에서 분석하였다. 검정깨와 동일한 matrix의 표준물질이 없어 상대적 원소함량값을

분석하는 standardless fundamental parameter (FP) 방법을 적용하였고, 그 중 함량이 높은 원소만을 선정하여 통계처리하였다. 원산지별 무기원소 함량 차이에 대한 유의성을 검정하고(t-test, $p < 0.05$), 판별분석을 수행하여 무기원소 함량에 따른 원산지 판별 가능성을 검토하였다. 판별분석은 두 개 이상의 그룹에서 추출된 시료의 데이터를 이용하여 그 데이터가 어느 그룹에서 추출된 것인가를 결정해 줄 수 있는 기준(판별함수)을 만들고, 이것을 미지 시료의 데이터에 적용하여 구별이나 예측에 활용하는 통계적 방법이다(13, 15). 모든 통계분석은 IBM SPSS Statistics 20(SPSS Inc. Chicago, IL, USA)을 이용하였다.

3. 근적외선분광분석기 (Near-Infrared spectroscopy, NIR)

근적외선분광분석기(NIR, Antaris II, Thermo Fisher Scientific Co., USA)는 시료에 대해 1,000~2,500 nm($10,000 \sim 4,000 \text{cm}^{-1}$) 근적외선 영역에서 스펙트럼을 3.857cm^{-1} interval로 측정하여 이 측정값을 TQ Analysis software(Thermo Fisher Scientific Co., USA)의 Classification 분석 중 판별분석을 수행하였다. NIR 스펙트럼은 분석 대상 시료의 물리적 특성이나 noise에 영향을 받기 때문에 이를 제거하기 위해 스펙트럼 전처리방법 중 1차 미분법을 적용하였다(16).

결과 및 고찰

1. 국산 및 수입 볶은 검정깨의 무기원소 함량 비교

ED-XRF 분석 결과, 볶은 검정깨 중 Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sn 함량에 대해 원산지별로 검출범위, 평균, 표준편차를 표 1에 나타내었다. K, Mn, Zn을 제외한 10종의 원소함량이 원산지에 따라 유의적으로 차이를 나타내었다($p < 0.05$). Mg와 P함량은 국산이 수입산보다 높게 나타났지만 Al, Si, S, Cl, Ca, Fe, Cu, Sn 함량은 수입산이 국산보다 더 높게 나타났다.

2. 무기원소 함량을 이용한 판별분석

볶은 검정깨의 원산지 판별을 위해 국산과 수입산에 따라 평균의 유의성이 인정된 10개 무기원소(Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Fe, Cu, Sn) 함량을 이용하여 판별분석을 수행하였다. 변수의 단계진입 방식으로 판별분석을 수행한 결과, 7개 무기원소(Mg, Al, Si, P, S, Ca, Fe)만이 독립변수로 선정되어 볶은 검정깨를 판별하기 위한 판별함수식이 성립되었다. 국산 볶은 검정깨의 집단 중심점은 -4.028, 수입산 볶은 검정깨의 집단 중심점은 1.702로 두 그룹의 중심점 간의 거리가 5.730로 나타났으며 이는 방풍, 시호, 천궁, 황기(14) 등 원산지 판별에 대한 다른 연구 결과보다 검정깨의 원산지별 분류가 잘 되었음을 보여주었다. 판별함수(Wilks' Lamda=0.125, $p=0.000$, canonical correlation=0.935)는 통계적으로 유의한 모델이었고, 이를 이용하여 얻어진 원산지별 각 시료의 판별점수를 그림 1에 나타내었다. 판별분석 결과, 해당 시료의 판별점수에 따라 101개 볶은 검정깨 중 국산 1개 시료만이 수입산으로 분류되고 이를 제외한 모든 시료가 올바르게 분류되어 원산지 판별 정확도는 99.0%로 나타났다(표 2). ED-XRF를 이용하여 콩의 원산지 판별을 연구한 Otaka 등(17)은 91.3%의 판별 정확도를 보고하였고, Choi 등(18)은 참깨의 경우 95.6% 판별 정확도를 나타내었다. ICP로 무기원소를 분석하여 원산지를

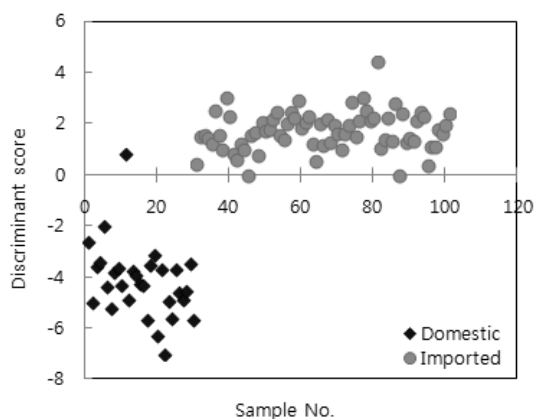


Fig. 1. Plot of discriminant scores for roasted black sesame seeds cultivated in Korea and other countries.

Table 1. Ranges, mean values, and standard deviation(SD) of elements measured in roasted black sesame seeds cultivated in Korea and other countries by ED-XRF

Elements (mg/kg)	Domestic(n=30)		Imported(n=71)	
	Range	Mean \pm SD	Range	Mean \pm SD
Mg	1,008~2,030	1575* \pm 292	557~1590	1067 \pm 231
Al	102~752	277* \pm 138	165~673	430 \pm 122
Si	128~1381	402* \pm 247	304~1297	765 \pm 202
P	208~476	285* \pm 60.7	152~375	250 \pm 43.0
S	502~889	713* \pm 92.8	670~1031	829 \pm 82.1
Cl	25.1~230	51.3* \pm 43.4	35.6~132	64.1 \pm 20.0
K	1,973~4,927	2625 \pm 576	1980~3427	2612 \pm 322
Ca	13,333~21,200	16566* \pm 2200	17067~26200	21507 \pm 2175
Mn	16.3~30.3	21.9 \pm 3.43	16.4~27.8	22.7 \pm 3.03
Fe	44.5~167	58.6* \pm 21.3	54.9~80.0	67.7 \pm 5.94
Cu	11.9~17.7	14.3* \pm 1.42	15.8~21.6	18.3 \pm 1.42
Zn	32.4~53.2	42.4 \pm 5.06	36.0~53.4	43.8 \pm 3.78
Sn	1.70~11.8	5.57* \pm 3.30	4.21~37.4	8.74 \pm 6.19

Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn and Sn concentrations were determined at the mg/kg level when C was used as a balance for the FP method in ED-XRF.

Mean value* shows difference at $p < 0.05$ between two groups based on t-test.

n = sample size.

Table 2. Classification result for the origin of roasted black sesame seeds using discriminant function of inorganic elemental concentration by ED-XRF

	Predicted origin		Total	Correctly classified(%)
	Domestic	Imported		
Domestic seeds	29	1	30	96.7
Imported seeds	0	71	71	100.0
Total			101	99.0

판별한 양배추(5)의 경우 87.2%, pomelo(19)의 경우 91.3%, 참깨(20)의 경우 92.0%, 녹차(21)의 경우 96.4% 판별률을 나타내어 이러한 연구결과들과 비교해 보았을 때, 볶은 검정깨의 경우 더 높은 판별정확도를 나타내었다.

3. NIR 스펙트럼을 이용한 판별분석

NIR을 이용하여 국산 30개, 수입산 71개 볶은 검정깨에 대한 근적외선 영역의 스펙트럼을 측정하여 이를 통계처리함으로써 원산지 판별 가능성을 검토하였다. 분석 대상 시료의 물리적 특성이

Table 3. Classification result for the origin of roasted black sesame seeds using the discriminant analysis of NIR spectra

	Predicted origin		Total	Correctly classified(%)
	Domestic	Imported		
Domestic seeds	30	0	30	100.0
Imported seeds	0	71	71	100.0
Total			101	100.0

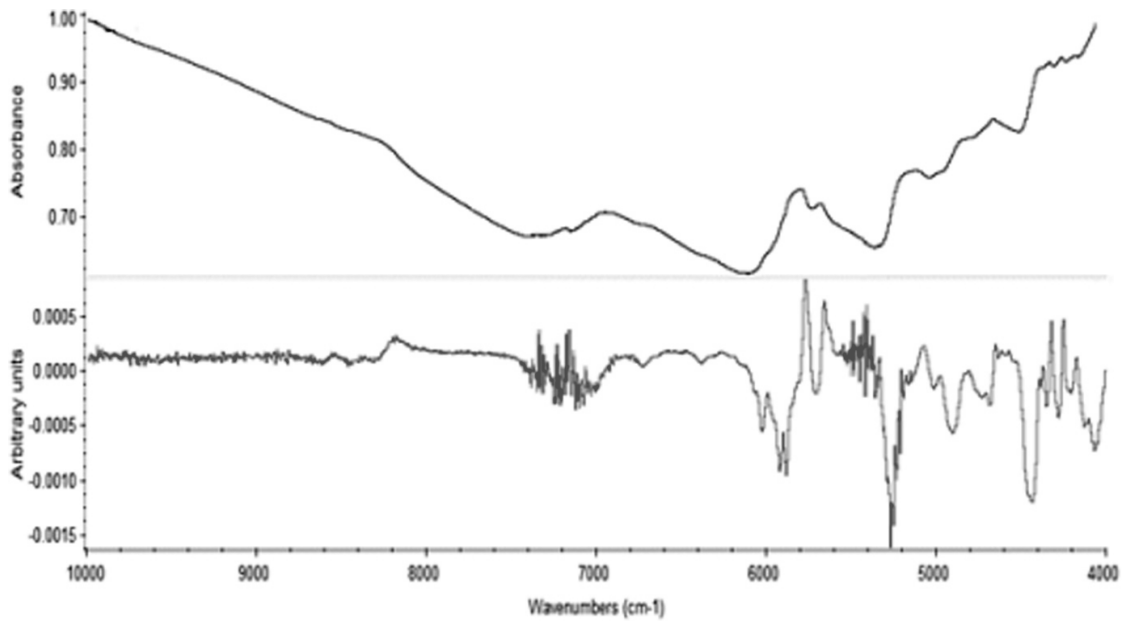


Fig. 2. The spectrum for roasted black sesame seed before(up) and after(down) first derivative preprocessing.

나 noise를 제거하고 국산과 수입산의 판별률을 향상시키기 위해 스펙트럼 전처리방법 중 1차 미분법을 적용하였고 이를 3.857cm^{-1} interval로 측정된 값을 이용하여 판별분석을 수행하였다. 볶은 검정깨의 raw spectrum과 이를 1차 미분하여 얻은 spectrum은 그림 2와 같다. 두 그룹의 중심점으로부터 각 시료와의 거리를 Mahalanobis 거리값으로 계산하여 그림 3과 같이 도표로 나타내었다. 분석 시료는 각 그룹의 중심점에서 가장 가까운 거리값으로 계산된 그룹으로 분류되어진다. 전체 101개 시료 중 국산 30개, 수입산 71개 모두가 해당 그룹으로 정확하게 분류되어 100%의 판별

정확도를 나타내었다.

Vitale 등(9)은 피스타치오를 대상으로 NIR과 다변량 통계분석을 접목하여 원산지를 판별한 결과, 90% 이상의 판별률을 나타내었고, Lin 등(22)은 Radix Pseudostellariae에 대해 92.5%의 판별률을 보였고, Woo 등(12)은 한국산과 중국산 당귀에 대해 100%의 판별 정확도를 나타내었다고 보고한 바 있다. 그 외에도 올리브유(10, 23), black tea(24) 등에 대해서도 NIR 스펙트럼을 이용하여 원산지 판별을 연구한 자료들이 보고되었다. 이러한 연구 결과들과 유사하게 NIR은 볶은 검정깨의 원산지 판별에도 적용 가능한 유용한 분석방법이

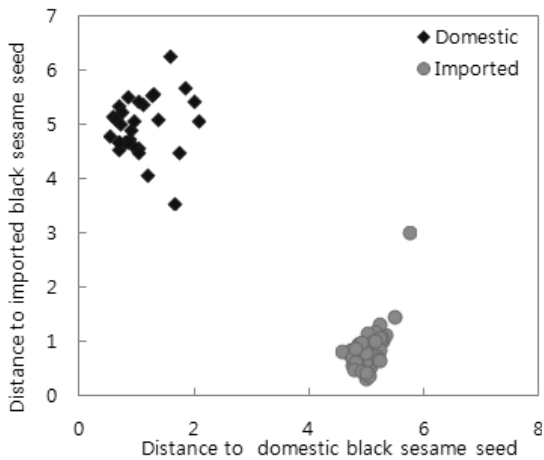


Fig. 3. Calibration results plot based on computation of the distance from each class center in Mahalanobis distance units.

었다. NIR 분석법은 신속하고 경제적으로 저렴하며, 또한 이화학적 전처리과정 없이 분석이 가능하기 때문에 향후 다양한 통계기법과 접목하여 원산지 판별에 유용하게 적용될 수 있을 것이다.

요 약

볶은 검정깨의 원산지를 판별하기 위해 비파괴 분석법인 ED-XRF와 NIR spectrometry를 이용하여 분석한 데이터로 판별분석을 수행하였다. 국산 볶은 검정깨 30개, 수입산 볶은 검정깨 71개를 대상으로 판별모델을 개발하였다. ED-XRF 분석 결과, 13개 무기원소(Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sn) 중 10개 무기원소(Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Fe, Cu, Sn)만이 함량 평균의 유의적인 차이를 나타내었고($p < 0.05$), 이를 변수로 판별분석을 수행하여 판별함수식이 성립되었다. 101개 볶은 검정깨 중 국산 시료 1개만이 수입산으로 분류되고 그 이외의 시료는 모두 바르게 분류되어 99.0%의 판별률을 나타내었다. NIR의 경우, 시료의 근적외선 흡수스펙트럼을 이용하여 판별분석을 수행하였을 때, 101개 시료가 모두 정확하게 분류되어 100.0%의 판별률을 나타내었다. 따라서 본 연구결과는 ED-XRF와

NIR 분석으로 얻은 데이터를 통계적으로 해석하여 판별분석을 적용함으로써 볶은 검정깨의 원산지 판별 가능성을 제시하였다.

참고문헌

1. 박정리, 채경연, 홍진숙 : 흑임자의 조리 조건에 따른 항산화 효과의 비교. *J. East Asian Soc Dietary Life*, 17(4):520~531, 2007.
2. http://www.foodsafetykorea.go.kr/portal/safefoodlife/foodImport/statistics/item.do?meun_grp=MENU_NEW01&menu_no=2634#
3. 강천식, 김경훈, 신성현, 손재한, 현종내, 김경호, 박철수 : 국내 밀 품종 및 재배환경이 Arabinoxylan 함량 변이에 미치는 영향. *한국육종학회*, 45(2):81~95, 2013.
4. 김성업, 오기원, 이명희, 이병규, 배석복, 황정동, 김명식, 백인열, 이정동 : 참깨 원산지 및 재배지역에 따른 리그난 함량 변이. *한국작물학회지*, 59(2):151~161, 2014.
5. Bong, YS, Song, BY, Gautam, MK, Jang, CS, An, HJ and Lee, KS : Discrimination of the geographic origin of cabbage. *Food Control*, 30:626~630, 2013.
6. Ariyama, K, Shinozaki, M and Kaxasaki, A : Determination of the geographic origin of rice by chemometrics with strontium and lead isotopes and multielement concentrations. *J. Agric. Food Chem.*, 60:1628~1634, 2012.
7. Galgano, F, Favat, F, Carugo, M, Scarpa, T and Palma, A : Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. *LWT - Food Sci. Technol.*, 41:1808~1815, 2008.
8. Liou, CH, You, CF, Chen, Cy, Liu, YC and Chung, MT : Geographic determination of

- coffee beans using multi-elements analysis and isotope ratios of boron and strontium. *Food Chem*, 142:439~445, 2014.
9. Vitale, R, Bevilacqua, M, Bucci, R, Magri, AD, Magari, AL and Marini, F : A rapid and non-invasive method for authenticating the origin of pistachio samples by NIR spectroscopy and chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 121:90~99, 2013.
 10. Galtier, O, Dupuy, N, Dreau, YL, Ollivier D, Pinatel, C, Kister, J and Artaud, J : Geographic origins and compositions of virgin olive oils determined by chemometric analysis of NIR spectra. *Analytica Chimica Acta*, 595:136~144, 2007.
 11. Wang, P, Yu : Species authentication and geographical origin discrimination of herbal medicines by near infrared spectroscopy. *J. Pharm. Anal.* 5:277~284, 2015.
 12. Woo, YA, Kim, HJ, Ze, KR and Chung, H : Near-Infrared(NIR) spectroscopy for the non-destructive and fast determination of geographical origin of *Angelicae Gigantis Radix*. *J. Pharmacol. Biomed.*, 36:955~959, 2005.
 13. 최진영, 방경환, 한기영, 노봉수 : 식품의 원산지 판별분석. *한국식품과학회*, 44(5):503~525, 2012.
 14. 정명실, 이수복 : 에너지분산형 X-선 형광분석기를 이용한 한약재의 무기질 분석 및 이에 의한 원산지 판별. *한국식품과학회*, 40(2): 135~140, 2008.
 15. 한광중 : SPSS활용 통계조사분석. p.381~438, 2012.
 16. 정희일, 김효진 : 근적외선 분광법의 원리. *한국분석과학회*, 13(1):1A~14A, 2000.
 17. Otaka, A, Hokura, A and Nakai, I : Determination of trace elements in soybean by X-ray fluorescence analysis and its application to identification of their production area. *Food Chem.*, 147:318~326, 2014.
 18. Choi, YH, Hong, CK, Park, GY, Kim, CK, Kim, JH, Jung, K and Kwon, JH : An nondestructive approach for discrimination of the origin of sesame seeds using ED-XRF and NIR spectrometry with chemometrics. *Food Sci. Biotechnol.*, 25(2):433~438, 2016.
 19. Yan, J, Li, J, Xiong, Y, Qin, W and Tang, C : Identification of the geographical origins of pomelos using multielement fingerprinting. *J. Food Sci.*, 80: 228~233, 2015.
 20. Choi, YH, Hong, CK, Kim, MS, Jung, SO, Park, JS, Oh, YH and Kwon, JH : Multivariate analysis to discriminate the origin of sesame seeds by multi-element analysis inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Food Sci. Biotechnol.*, 26(2):375~379, 2017.
 21. Ma, G, Zhang, Y, Zhang, J, Wang, G, Chen, L, Zhang, M, Liu, T, Liu, X and Liu, C : Determining the geographical origin of Chinese green tea by linear discriminant analysis of trace metals and rare earth elements: Taking Dongting Biluochun as an example. *Food Control*, 59:714~720, 2016.
 22. Lin, H, Zhao, J, Chen, Q, Zhou, F and Sun, L : Discrimination of *radix pseudostellae* according to geographical origins using NIR spectroscopy and support vector data description. *Spectrochim. Acta A* 79:1381~1385, 2011.
 23. Mezghani, LS, Vanloot, P, Molinet, J, Duppy, N, Hammami, M, Kamoun, NG, and Artaud, J : Authentication of tunisian virgin olive oils by chemometric analysis

- of fatty acid compositions and NIR spectra. Comparison with maghrebian and French virgin olive oils. Food Chem., 173:122~132, 2015.
24. Ren, G, Wang, S, Ning, J, Xu, R, Wang, Y and Xing, Z : Quantitative analysis and geographical traceability of black tea using fourier transform nearinfrared spectroscopy(FT-NIR). Food Research International, 53:822~826, 2013.