

ED-XRF와 NIRS를 이용한 볶음 땅콩의 원산지 판별

특수검사팀

조성애 · 김성단 · 김지혜 · 조주연 · 박주성 · 김무상 · 신용승

Identification of The Geographical Origin of Roasted Peanuts Using ED-XRF and NIRS

Special Inspection Team

**Sung-ae Jo^{*}, Sung-dan Kim, Ji-hye Kim, Ju-yeon Jo,
Ju-sung Park, Mu-sang Kim and Yong-seung Shin**

Abstract

This study was conducted to determine the origin of roasted peanuts. The roasted peanut discriminative analysis was conducted based on data that was analyzed using the non-destructive analysis methods ED-XRF and NIRS(48 domestic and 23 imported samples). The results of the ED-XRF analysis showed that out of 71 cases, two imported samples were classified as domestic while all other samples were correctly classified, showing a 97.2% reliability of the discriminative rate. In the case of the NIRS-based approach, one domestic sample was classified as imported, indicating a 98.6% identification rate when the identification was performed using the sample absorption spectra. In conclusion, the results of this study showed that both the ED-XRF and NIRS analysis data could be potentially useful for determining the geographical origin of roasted peanuts when the discriminant analysis is applied by statistical analysis.

Key words : roasted peanuts, geographical origin, discriminant analysis, ED-XRF, NIRS

서 론

땅콩(*Arachis hypogaea* L.)은 콩과(*Leguminosae*)에 속하는 일년생 식물로 우리나라, 인도, 중국, 미국 등에서 재배되고 있다. 또한 지방과 단백질을 많이 함유하고 있는 고열량 식품으로 직접 식용으로 이용하거나, 식용유, 땅콩버터, 마가린, 캔디, 쿠키 등 제과 제빵용의 부재료 등 다양한 분야에 이용되고 있다(1). 땅콩은 항암, 항산화와 같은 다양한 생리활성이 검증된 천연 폴리페놀계 화합물인 레스베라트롤(resveratrol) 물질을 다량 함유하고 있으며, 지방과 단백질 함량이 높아 유지원료 작물뿐만 아니라 단백질 식품원으로도 이용되고 있다(2). 국내 땅콩 소비량은 연간 5만 톤 규모로 이 가운데 국내산이 25% 정도를 차지하고 나머지 75%는 대부분 중국에서 수입하고 있으며(3), 가격 면에서 국산 볶음땅콩이 수입산에 비해 약 2배 정도 더 비싼 가격으로 판매되고 있다. 외관상으로 구별하기 어렵기 때문에 원산지를 허위로 표기하여 판매됨으로써 유통질서를 어지럽히는 일들이 일어나고 있어 원산지 판별 관리가 요구되고 있다. 유럽연합에서는 PDO(Protected Designation of Origin, 원산지 표시 보호제), PGI(Protected Geographical Indication, 지리적 표시 보호제), TSG(Traditional Speciality Guaranteed, 전통 특산물 인증제)와 같은 식품 표시 보호제에 대한 참여를 장려하고 있다(4). 또한 식품안전을 보장하기 위해 농산물의 지리적 기원을 과학적으로 결정하는 기법의 개발이 요구되어 왔으며 이것은 식품의 원산지를 판별하는 적절한 기술이 많이 필요하다는 것을 의미한다. 원산지 판별 방법 중 기존의 이화학적인 성분분석에 의한 판별방법은 분석 소요 시간과 비용의 손실이 크고 실험오류가 발생하기 쉬운 단점이 있어 근래에는 식품의 원산지 판별에 근적외선분광분석법(NIRS), X선 형광분석기(XRF), 전자코(E-nose) 등 전처리 과정 없이 분석이 가능한 다양한 비파괴 기술이 도입되고 있다. ED-XRF는 고전압을 이용하여 강한 X선을 발생시켜 시료에 조사하면, 시료에서 나오는 형광X선을 분광하여 목적하는 원소의 형광X선만 추출하여 분석하는 방법으로 여러

무기원소의 동시 분석이 가능한 신속한 비파괴 분석법이다(5~6). NIRS은 시료에 대해 1,000~2,500 nm(10,000~4,000 cm⁻¹) 근적외선 영역에서 C-H, O-H, N-H, S-H 작용기의 공명에 의한 흡광에너지를 통해 스펙트럼을 얻은 후 통계 분석하여 원산지를 판별하는 방법이다(7~8). 본 연구에서는 에너지 분산형-형광X선 분석법(ED-XRF)과 근적외선분광분석법(NIRS)을 이용하여 볶음 땅콩의 무기원소 함량과 유기물의 흡수스펙트럼을 통계적으로 해석하여 원산지 판별 가능성을 연구하였다.

재료 및 방법

1. 재료

2018년 서울지역에서 유통되는 땅콩 71건(국산 48건 및 수입(중국) 23건)을 구매하여 원산지 판별을 위한 시료로 사용하였다. 모든 시료는 후드믹서(HIF-3000S, KOREA)로 분쇄한 후 분석을 수행하였다. 땅콩을 플라스틱 XRF 시료 용기(30 mm diameter, Chemplex, USA)와 NIR 시료 용기(12 mm diameter, Thermo Fisher Scientific, USA)에 각각 넣어 XRF와 NIRS로 분석하였다.

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

분광광도계는 에너지분산형 X선 형광분석기(ED-XRF, Applied Rigaku Technologies, Inc., USA)를 이용하여 무기 성분별 형광에너지를 측정하여 무기성분의 함량을 분석하였다. X-ray tube는 50W Pd를 사용하며 ED-XRF의 분석 조건은 1과 같다. 모든 실험은 진공상태(< 50 Pa)에서 분석하였다.

3. 에너지분산형 X선 형광분석기(Energy dispersive X-ray fluorescence, ED-XRF) 판별식 설정

땅콩의 동일한 matrix 표준물질이 없어 무기성분을 반정량법인 Standardless Fundamental Parameter(SLFP) 방법으로 무기성분의 함량

Table 1. The conditions of a secondary target in ED-XRF

Secondary target	Tube voltage(kV)	Measurement time(sec)
RX9	25	100
Cu	50	100
Mo	50	100
Al	50	200

분석 데이터를 얻었다. SLFP법은 다량 무기질의 형광 X-선 강도(Intensity)를 기준으로 분석원소의 함량이 많고 적음을 상대적인 비율로 나타내어 함량구성비를 산출하는 방법이다. SLFP법은 시료와 matrix 조성이 동일한 인증표준물질이 없을 때 이용되는 함량 분석법으로 지리적 기원의 구별이 그룹들 간의 다중 요소의 내용 또는 구성을 비교하기 때문에 농산물 등의 무기성분의 함량 분석에 이용된다(9, 10). 무기성분 함량 분석 중 그 중 함량이 높은 원소만을 선정하여 다변량 통계분석법의 하나인 정준판별분석(Canonical Discriminant Analysis)을 이용하여 판별식을 설정하여 통계처리하였다. 이 판별분석법은 둘 이상의 모집단에서 선별된 다변량의 분석 정보를 이용하여 판별함수를 만들고, 이를 활용하여 데이터를 구분하는 방법이다(11, 12). 무기원소 함량을 국산과 수입산 시료에 대해 원산지별 무기원소 함량 차이에 대한 유의성을 검정하고(t -test, $p < 0.05$), 판별분석을 수행하여 무기원소 함량에 따른 원산지 판별 가능성을 검토하였다. 모든 통계분석은 IBM SPSS Statistics 20(SPSS Inc., USA)을 이용하였다.

4. 근적외선분광분석기(Near-Infrared spectroscopy, NIRS)

근적외선분광분석기(NIRS, Antaris II, Thermo Fisher Scientific Co., USA)는 시료에 대해 1,000~2,500 nm(4,000~10,000 cm^{-1}) 근적외선 영역에서 스펙트럼을 3.857 cm^{-1} interval로 시료의 반사도(Reflectance, R)를 측정하고 이를 토대로 흡광도(log I/R, Absorbance)를 분석하였다.

5. 근적외선분광분석기(Near-Infrared spectroscopy, NIRS)법의 판별식 설정

판별식을 설정하기 위하여 스펙트럼 범위를 1,000~2,500 nm(10,000~4,000 cm^{-1}) 전 구간을 선택하였으며, 분석조건 및 판별식 설정을 위한 데이터 분석 프로그램은 TQ Analysis software(Thermo Fisher Analysis Scientific Co., USA)을 이용하였다. TQ Analysis software의 분류분석(Classification Analysis) 중 판별분석(Discriminant Analysis)을 수행하였으며, NIR 스펙트럼은 분석 대상 시료의 물리적 특성이나 noise에 영향을 받기 때문에 이를 제거하기 위해 스펙트럼 전처리방법 중 1차 미분법을 적용하였다(7).

결과 및 고찰

1. 땅콩의 무기원소 함량 비교

ED-XRF를 이용하여 무기원소 함량을 분석한 결과, 3회 평균한 값에서 무기성분 분석 함량이 높은 원소(Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sn)를 선정하여 함량에 대해 국산과 수입산 별로 검출범위, 평균, 표준편차를 표 2에 나타내었다. 황(S), 칼슘(Ca), 망간(Mn), 구리(Cu)의 원소함량이 원산지에 따라 유의적으로 차이를 나타내었으며($p < 0.05$), 황(S), 칼슘(Ca), 망간(Mn), 구리(Cu)의 원소함량 모두가 수입산이 국산보다 높게 나타났다. 볶음 땅콩의 무기성분 함량 순서는 $K > P > S > Mg > Ca$ 순으로 나타났

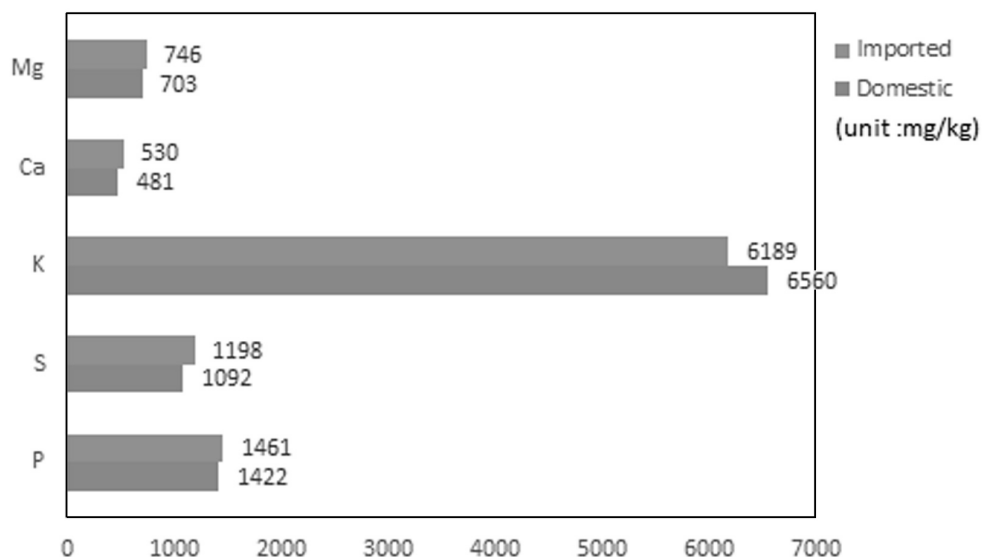


Fig. 1. Comparison of trace element contents between domestic and imported roasted peanuts.

Table 2. Ranges, mean values, and standard deviation of elements measured in roasted peanuts cultivated in Korea and other countries (단위 : mg/kg)

Elements	Domestic(n=48)		Imported(n=23)	
	Range	Mean \pm SD	Range	Mean \pm SD
Mg	333 ~ 946	703 \pm 128	552 ~ 1000	746 \pm 107
Al	56.4 ~ 177	111 \pm 18.5	90.0 ~ 145	114 \pm 15.0
Si	30.7 ~ 416	89.4 \pm 71.8	34.1 ~ 234	99.0 \pm 40.9
P	612 ~ 1777	1,422 \pm 256	1,090 ~ 1810	1,461 \pm 184
S	520 ~ 1307	1,092* \pm 178	876 ~ 1477	1,198 \pm 153
Cl	33.6 ~ 154	62.2 \pm 17.3	37.6 ~ 533	79.0 \pm 77.7
K	3,777 ~ 7613	6,560 \pm 850	4,420 ~ 6987	6,189 \pm 681
Ca	287 ~ 649	481* \pm 78.7	382 ~ 653	530 \pm 75.7
Mn	7.63 ~ 15.3	12.5* \pm 1.51	7.84 ~ 39.0	20.9 \pm 7.80
Fe	15.2 ~ 21.2	18.2 \pm 1.17	13.7 ~ 21.5	18.3 \pm 2.01
Cu	5.91 ~ 10.0	8.76* \pm 0.91	7.2 ~ 10.8	9.35 \pm 0.91
Zn	13.0 ~ 29.0	24.0 \pm 3.24	14.8 ~ 28.0	23.7 \pm 3.31
Sn	3.45 ~ 11.7	9.01 \pm 1.36	5.06 ~ 11.8	9.14 \pm 1.88

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 SLFP method in ED-XRF.

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

n = sample size.

다(그림 1). 특히 포타슘(K)함량은 국산 6,560 mg/kg, 수입산 6,189 mg/kg로 371 mg/kg의 가장 큰 차이를 나타냈고, 인(P)함량은 국산 1,422 mg/kg, 수입산 1,461 mg/kg으로 나타났다. 황(S)은 국산 1,092 mg/kg, 수입산 1,198 mg/kg, 마그네슘(Mg) 함량은 국산 703 mg/kg, 수입산 746 mg/kg, 칼슘(Ca)은 국산 481 mg/kg, 수입산 530 mg/kg으로 나타났다. 포타슘(K)함량을 제외한 인(P), 황(S), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 함량은 국산보다 수입산에서 높게 나타났다. 문(13) 등의 ED-XRF를 이용한 인삼의 무기원소 분석결과에서도 다른 원소보다 포타슘(K)함량이 가장 높게 나타났으며, 국산의 포타슘(K)함량이 수입산 포타슘(K)함량 보다 높게 나타났다.

2. 무기원소 함량을 이용한 판별분석

볶음땅콩의 원산지 판별을 위해 무기성분 함량 분석 중 함량비가 높은 13건의 무기원소(Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sn) 함량을 이용하여 판별분석을 수행하였다. 판별계수(discriminant score)는 두 그룹을 판별하기 위한 함수값으로 얻어지는데 판별하고자 하는 두 그룹이 가장 잘 구분될 수 있는 각 그룹의 중심값을 의미하며 국산 볶음땅콩의 판별계수(discriminant score)는 2.343이었고, 수입산 볶음땅콩의 판별계

수(discriminant score)는 -1.122이었다. 두 그룹간의 평균거리는 3.465이었으며, 보통 이 값이 2이상이면 두 그룹간의 구분이 가능한 것으로 판단하는데(14), 본 연구결과는 2 이상인 3.465로 높은 상관성을 나타내었다.(표 3)

판별식의 정확성은 상관계수(correlation coefficient)로 확인하는데 0.7이상이면 상관성이 높은 것으로 판단하는데 0.854로 높은 상관성을 보였으며, 판별함수에서 얻어진 원산지별 각 시료의 판별점수를 그림 2에 나타내었다. 판별분석 결과, 해당 시료의 판별점수에 따라 71건의 볶음 땅콩 중 수입산 2건 시료만이 국산으로 분류되고 이를 제외한 모든 시료가 올바르게 분류되어 원산지 판별 정확도는 97.2%로 나타났다(표 4). 강 등(15)은 ED-XRF에서 측정된 14종(Na, Cl, K, P, Mg, Ca, S, Si, Fe, Ni, Zn, Cu, Hg, Pb)의 무기성분 함량을 이용하여 청국장의 원산지 판별을 연구한 결과 98.0%의 판별정확도를 보고하였고, Akiko 등(16)은 콩의 8종(Mg, P, Cl, K, Mn, Cu, Br, and Ba)의 무기성분 함량을 이용하여 콩의 원산지를 판별한 결과 91.3% 판별정확도를 보고하였다. Choi 등(17)은 참깨의 경우 95.6%, 문 등(18)은 한약재 황금의 경우 95.2% 판별정확도를 보고하였다. 이러한 연구결과들과 비교해 보았을 때, 볶음 땅콩의 경우도 97.2%의 높은 판별

Table 3. Comparison of discriminant score between domestic and imported roasted peanuts

Parameters	Score	
Distance between centroid	3.465	
Distance Score	Domestic	-1.122
	Imported	2.343

Table 4. Classification result for the origin of roasted peanuts using discriminant function of inorganic elemental concentration by ED-XRF

	Predicted origin		Total	Correctly classified(%)
	Domestic	Imported		
Total			71	97.2
Domestic	48	0	48	100
Imported	2	21	23	91.3

정확도를 나타내어 ED-XRF를 이용한 원산지 판별이 가능할 것으로 판단된다.

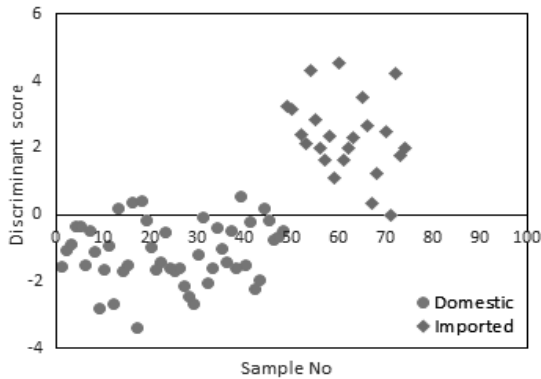


Fig. 2. Plot of discriminant scores for domestic and imported roasted peanuts.

3. NIR 스펙트럼을 이용한 판별분석

근적외선분광분석법으로 확보한 스펙트럼은 다양한 유기성분들의 복합적인 물리 화학적 결합 정보를 나타낸다. NIRS을 이용하여 국산 48건, 수입산 23건 볶음땅콩에 대한 근적외선 영역의 스펙트럼을 측정하여 이를 통계 처리함으로써 원산지 판별 가능성을 검토하였다. 일반적으로 NIRS 스펙트럼은 시료의 형태에 관계없이 측정할 수 있으나 그 흡수대가 겹치거나 측정하는 물질의 화학적

성분, 입자의 크기 및 밀도 같은 물리적 영향에 의해 바탕선의 변화가 일어나는데 이러한 오차를 줄이고 겹쳐 있는 파장을 분리하기 위해 미분법을 통한 수처리를 한다(19). 그림 4는 그림 3의 스펙트럼을 1차 미분하여 수처리한 스펙트럼이다. 원래의 스펙트럼을 수처리를 통해 1차 미분함으로써 바탕선의 변화 제거 및 겹친 흡수대의 분리 등으로 스펙트럼 간의 차이를 확인할 수 있다.

두 그룹의 중심점으로부터 각 시료와의 거리를 Mahalanobis 거리값으로 계산하여 그림 5와 같이 나타냈다. 71건 볶음 땅콩 중 국산 1건 시료만이 수입산으로 분류되고, 수입산 23건 볶음땅콩은 모두 수입으로 판명되어 원산지 판별 정확도는 99.0%로 나타났다. 권(20) 등은 NIRS를 이용하여 참깨의 원산지 판별 근거가 지질 성분보다는 단백질 성분이 많은 포함된 참깨박성분에 크게 관여하며, 중국산과 국산의 혼합비율에 따른 원산지 판별 시 혼합비율이 낮을수록 판별 정확성이 떨어졌으나 95.2% 이상의 판별률을 보인다고 보고하였다. 이(21) 등은 NIRS을 이용한 송이버섯의 원산지 판별 시 92.9% 판별 정확도를 보고하였으며, 문(13) 등은 인삼 및 인삼가공품의 원산지 판별 시 수삼과 홍삼은 100%의 판별률을 나타냈으며, 백삼의 경우 95.8%의 판별률을 나타냈다고 보고하였다. 이와 같이 NIRS를 이용한 원산지

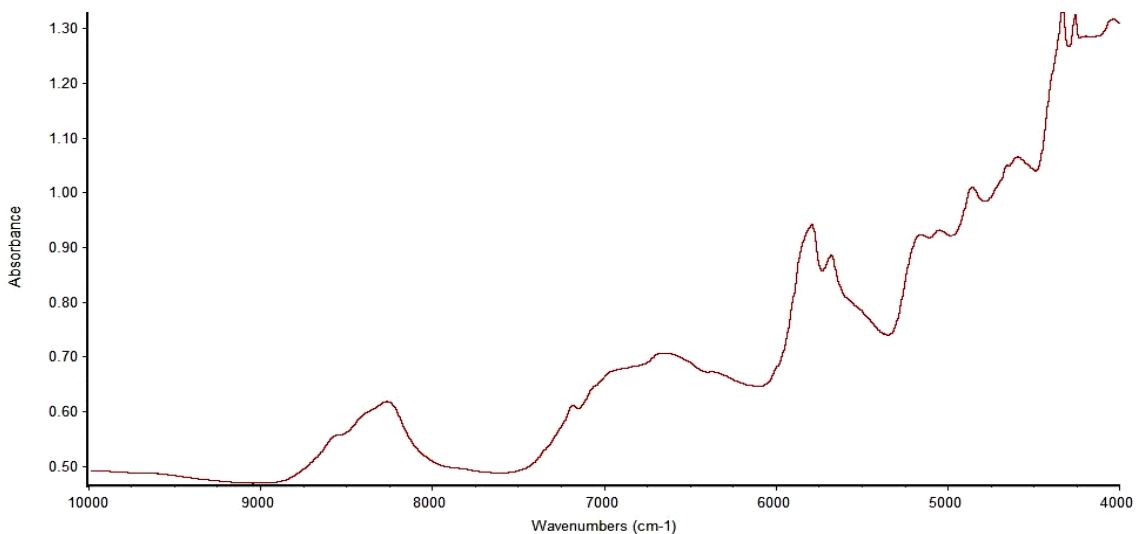


Fig. 3. The raw NIR spectrum of domestic roasted peanuts.

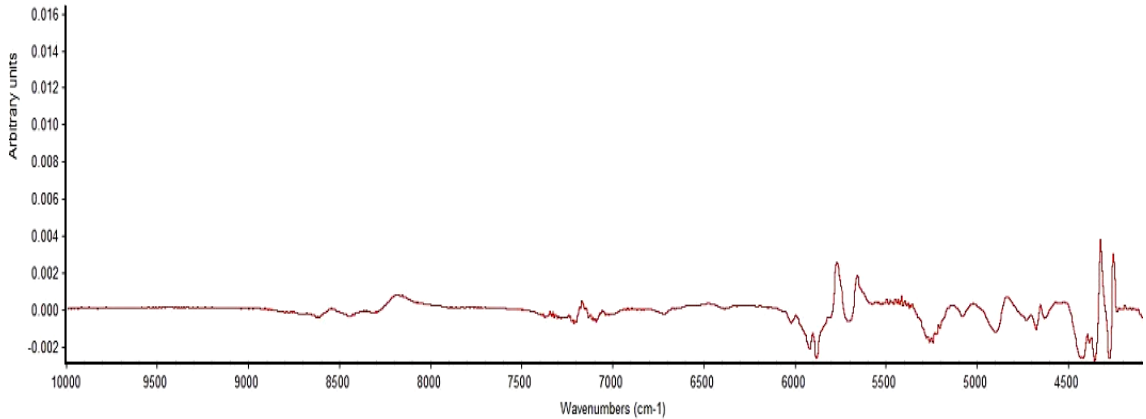


Fig. 4. The first derivative NIR spectrum of domestic roasted peanuts.

판별에 다양한 품종들이 확보되어 검량식이 유도된다면 정확하고 신속한 원산지 판별이 가능할 것으로 판단되며, 볶음 땅콩의 경우도 98.6%의 높은 판별정확도를 나타내어 NIRS를 이용한 원산지 판별이 가능할 것으로 판단된다.

결론

볶음 땅콩의 원산지 판별가능성을 알아보기 위해 국내산 48건 수입산 23건을 비파괴분석법 중 ED-XRF와 NIRS를 이용하여 분석한 데이터로 판별분석을 수행하였다. ED-XRF 분석결과, 71건 볶음 땅콩 중 수입산 시료 2건이 국산으로 분류되고, 그 이외 시료는 모두 바르게 분류되어 97.2%의 판별률을 나타내었다. NIRS의 경우, 시료의 근적외선 흡수 스펙트럼을 이용하여 판별분석을 수행하였을 때, 국내산 시료 1건이 수입산으로 분류되어 98.6%의 판별률을 나타내었다. 연구결과 ED-XRF와 NIRS 분석으로 얻은 데이터를 통계적으로 해석하여 판별분석을 적용하였을 때 볶음 땅콩의 원산지 판별에 유용할 것으로 보이며, 원산지 판별 연구 시 원산지 판별의 한계점을 극복하고 오차를 최소화하기 위해서는 두 가지 이상의 다른 분석기기를 활용하여 다양한 통계분석을 통

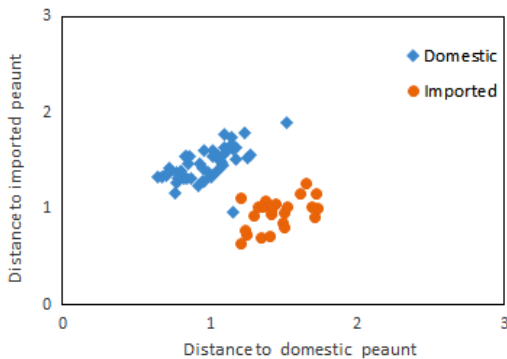


Fig. 5. Calibration result plot based on computation of the distance from each class center in Mahalanobis distance units.

Table 5. Classification result for the origin of roasted peanut using the discriminant analysis of NIR spectrum

	Predicted origin		Total	Correctly classified(%)
	Domestic	Imported		
Total			71	98.6
Domestic	47	1	48	97.9
Imported	0	23	23	100.0

해 판별률을 높이는 것이 필요하다고 판단된다.

참고문헌

1. Lee, SE, Park, CH, Bang JK, Seong NS and Chung TY : Comparison on antioxidant potential of several peanut varieties. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 33:941~945, 2004.
2. Lee YR : Antioxidant Activity of Peanut Flours with Germination and Roasting. *Korean J. Food Nutr.* 32(2):155~159, 2019.
3. 특용작물생산실적. 농림축산식품부. 2019.
4. European commission website.
5. 최진영, 방경환, 한기영, 노봉수 : 식품의 원산지 판별분석. *한국식품과학회*, 44(5):503~525, 2012.
6. 정명실, 이수복 : 에너지분산형 X-선 형광분석기를 이용한 한약재의 무기질 분석 및 이에 의한 원산지 판별. *한국식품과학회*, 40(2):135~140, 2008.
7. 정희일, 김효진 : 근적외선 분광법의 원리. *한국분석과학회*, 13(1):1A~14A, 2000.
8. Wang P, Yu : Species authentication and geographical origin discrimination of herbal medicines by near infrared spectroscopy. *J. Pharm. Anal.* 5:277~284, 2015.
9. Omote J, Kohno H and Toda K : X-Ray fluorescence analysis utilizing the fundamental parameter method for the determination of the elemental composition in plant samples. *Analytica Chimica Acta.*, 307:117~126, 1995.
10. Pereira AMT and Brandro PRG : Statistical validation of standardless and Standard-based analysis by x-ray fluorescence spectrometry in iron ores characterisation. *Minerals Engineering*, 14(12):1659~1670, 2001
11. 최진영, 방경환, 한기영, 노봉수 : 식품의 원산지 판별분석. *한국식품과학회*, 44(5):503~525, 2012.
12. 한광중 : SPSS활용 통계조사분석. 381~438, 2012.
13. 문지영 : Development of Discrimination for Geographical Origins of the Domestic and Chinese Ginseng and it s Products. 서울여자대학교 일반대학원 박사논문.
14. 정명실, 이수복 : 에너지분산형 X-선 형광분석기를 이용한 한약재의 무기질 분석 및 이에 의한 원산지 판별. *한국식품과학회*, 40(2):135~140, 2008.
15. Kang DJ, Moon JY, Lee DG and Lee SH : Identification of the geographical origin of cheonggukjang by using fourier transform near-infrared spectroscopy and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry : *Korea J. Food Sci. Technol.*, 48(5):418~423, 2016.
16. 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 areas. *Food Chemistry*, 147:318~326, 2014.
17. Choi YH, Hong CK, Park GY, Kim CK, Kim JH, Jung K and 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(2):433~438, 2016.
18. Moon JY, Lee YJ, Kang JM, Cho SJ and Noh BS : Discrimination of Geographical Origin for *Scutellaria baicalensis* using Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer. *Korea J. Food Sci. Technol.*, 44(4):484~487, 2012.
19. Ahn, HG and Kim YH : Discrimination

- of Korean Domestic and Foreign Soybeans using Near Infrared Reflectance Spectroscopy. Korean J. Crop Sci., 57(3): 296~300, 2012.
20. 권영길, 조래광 : 근적외선 분석법에 의한 참깨의 원산지 판별. 한국농화학회지, 41(3): 240~246, 1998.
21. Lee NY, Bae HR and Noh BS : Discrimination of geographical origin of mushroom(*Tricholoma matsutake*) using near infrared spectroscopy. Korean J. Food Sci. Technol. 38:835~837, 2006.