

## 특용작물의 산지판별을 위한 전자코 응용

노봉수 · 고재원\* · 김상용\*\* · 김수정\*\*\*

서울여자대학교 식품 미생물공학과, \*한국알파사이언스,  
\*\*동양제과 기술연구소, \*\*\*국립농산물검사소

### Application of Electronic Nose in Discrimination of the Habitat for Special Agricultural Products

Bong-Soo Noh, Jae-Won Ko\*, Sang-Yong Kim\*\* and Su-Jeong Kim\*\*\*

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

\*Korea Alpha Science Corporation, \*\*R & D Center, TongYang Confectionery Co.

\*\*\*National Agricultural Products Inspection Office, MAFF

#### Abstract

The discrimination of the agricultural origin, especially locally produced or imported from the products such as *Ganoderma lucidum*, sesame and arrowroot were investigated by using the electronic nose. Volatile components from these products were discriminated by twelve of conducting polymer sensors without any pretreatment. Pattern recognition was carried out. Multiple discriminant analysis showed the difference between imported agricultural product and locally produced ones such as *Ganoderma lucidum*, sesame and arrowroot. Unknown habitat of sesame and arrowroot could be identified by multiple discriminant analysis whether the imported or the locally produced one.

Key words: electronic nose, *Ganoderma lucidum*, sesame, arrowroot, multiple discriminant analysis

#### 서 론

최근 농산물의 수입이 급격히 증가하면서 가격과 품질이 떨어지는 수입농산물의 원산지를 표기하지 않거나 속이거나 하여 사회적인 물의를 일으킨 사건들이 발생하고 있다. 사실, 생산지별로 기후적 특성이나 토양화학적 차이로 인해 같은 품종이라 하더라도 각기 다른 성분으로 구성될 수 있으며 또는 특이성분의 함량이 커다란 차이를 보이기도 하지만 많은 경우 그 차이점이 미미하다. DNA 표지인자를 이용하여 다양한 농작물의 품종판별이나 버섯류의 식별, 식물병원균 등을 진단 판별하거나 미량까지 측정이 가능한 분석기기를 활용할 수도 있으나 일반적으로 기존의 분석 기기로 분석이 복잡하며 설사 분석이 가능하더라도 걸리는 시간이나 비용, 그리고 숙련된 사람이 필요한 것 등을 고려하여 볼 때 기존의 분석방법으로 실용

화시키기에는 어려운 점이 많다. 더욱이 값이 비싼 원료로서 파괴되면 상품적 가치를 잃게 되는 특용작물의 경우 더욱 그러하다.

김 등<sup>(1)</sup>은 NIR를 사용하여 국내산과 일본산 녹차의 산지를 판별할 수 있는 가능성을 제시한 바 있으며 Scott 등<sup>(2)</sup>은 NIR의 spectra를 이용하여 정준판별분석(canonical discriminant analysis)에 의해 유지의 판별을 시도한 바 있다. 비파괴분석으로 알려진 근적외선 반사방법은 수분, 단백질, 지방 등 일반적인 성분을 측정할 수 있으나, 특이성이나 감응도가 떨어져 수분을 제외하고는 각 성분마다 특별한 보정이 뒤따라야 한다<sup>(3)</sup>. 또 보다 정확한 분석을 위해서는 빛의 분산을 최소화하기 위해 분말로 만들어야 한다.

향기 분석의 경우 가스크로마토그래피가 널리 활용되고 있으나 이 또한 전처리 과정이 뒤따르고 성분에 따라 컬럼을 교체하여야 하며 수십가지 이상의 peak 중 기준물질 설정하기가 쉽지 않다. 또, 숙련된 사람을 활용하여 관능 검사를 통하여 품질의 차이를 식별할 수 있겠지만 주관적이고 많은 종류의 시료와 반복

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

시험을 하게 되는 경우 미세한 차이를 판별하기에 역부족이다.

이러한 문제를 해결할 수 있는 방법의 하나로 전자코의 응용을 생각할 수 있다. 이것은 사람의 기능을 100% 따라 갈 수는 없지만, 사용하고자하는 센서의 주의깊은 선택에 의해 인간과 같이 향기물질에 비슷하게 반응할 수 있다. 그러나 사람과 전자코의 반응메카니즘은 근본적으로 다르다. 전자코는 측정용기내의 headspace안의 향기물질에 반응하는 일련의 화학적 센서들을 통합하는 센서기술에 기초하고 있으며 인간이 맡는 냄새의 똑같은 향기물질에 대해 반응할 뿐만 아니라 인간이 맡을 수 없는 화학물질에도 반응한다<sup>(4,5)</sup>. 각 센서는 각 향기물질에 대한 반응 정도가 각기 다르며 이것은 conducting polymer의 저항변화로 나타나는 데 기준이 되는 값에 대한 상대적인 저항값의 변화로 각 센서마다 각 물질에 대한 다른 값을 얻게 된다. 사용된 센서가 얻어낸 응답들을 이용함으로써 이들 휘발성분에 대한 패턴을 확립할 수 있다<sup>(6)</sup>. 전자코의 12개 센서가 시료에 대하여 보인 감응도는 결국 하나의 패턴을 형성하며 이러한 패턴을 분석하여 결과를 해석하는 일들이 최근 많이 이루어지고 있다<sup>(7,8)</sup>. 즉 전자코 시스템은 시료용기내의 headspace에서 센서들이 시료에 노출되면, 각 센서들이 시료와 화학적 상호작용을 일으켜 특징적인 반응을 보여준다. 이러한 장점 때문에 전자코의 적용범위는 다양할 것으로 예상된다. 전자코는 얻어진 자료의 객관적인 자료화가 가능하며 재현성이 보장되고 일정 기간이 지난 후에도 이미 분석한 향분석 자료를 기준자료로 활용할 수 있다는 장점이 있다. 또 단일가스센서의 경우 선택성이 낮아 가스의 종류와 농도를 구별하기에 어려움이 많으므로 가스센서 array에 의한 패턴인식과 보정과정을 통하여<sup>(9,10)</sup> 사람의 뇌신경조직과 같은 분석방법으로 상당히 많은 종류의 향을 인식할 수 있다<sup>(4)</sup>. 센서 array로 확보한 데이터로 반응의 패턴 또는 시료의 패턴을 대표할 수 있는 fingerprint를 나타내며 서로 다른 시료에 대한 패턴인식을 통해 인식한 시료의 향기가 서로 다르다는 것을 보여준다<sup>(11)</sup>. 일반적으로 비슷한 향기를 가진 시료는 비슷한 패턴을 가지고, 다른 향을 가진 시료는 서로 다른 패턴을 보인다는 것이다. Pattern library는 컴퓨터 데이터베이스 안에 저장되어, 시험 시료로부터 얻어진 자료를 library에 내장된 자료와 비교할 수 있어 시험 시료의 원산지 분류가 가능해진다.

노 등<sup>(12)</sup>은 국내산 및 수입 인삼, 당근, 마늘의 향기 성분을 분석하여 수입산과 국내산을 구분할 수 있었으며 미지의 시료에 대하여 원산지가 국내인지 아니

면 수입산인지를 확인하는 실험을 통하여 높은 적용율을 보인 바 있다. 아울러 사람과 달리 주위 환경이나 심적상태에 전혀 영향을 받지 않기 때문에 이러한 특성을 활용하여 품질관리<sup>(13-15)</sup>, 신제품 개발<sup>(16)</sup>, 폐수와 같은 불쾌한 시료에 대한 분석 및 관리<sup>(17)</sup>에 응용할 수 있을 것이다.

본 연구는 최근 문제가 되는 농산물의 원산지 문제를 해결하는 방법의 하나로 전자코를 활용하고자 국내산 및 수입된 영지(*Ganoderma lucidum*)를 비롯하여 참깨, 칩과 같은 특용작물의 향기 성분을 전자코로 분석하였다. 여기서 얻어진 자료를 database화한 후 미지의 시료가 국내산인지 수입된 것인지 여부를 판별할 수 있는가를 검토하였다.

## 재료 및 방법

국내산 영지(*Ganoderma lucidum*) 및 수입산 영지를 비롯하여 본실험에 사용된 수입산 및 국내산의 참깨(경기 여주, 이천, 연천군, 경남 함안, 창녕군, 충북 진천군, 전북 정읍, 강원 화천군, 남제주군), 칩의 원료는 국립농산물검사소(영등포, 서울)로부터 직접 전달 받았다. 본 실험에 사용된 전자코는 e-NOSE 4000 (Neotronics Scientific Ltd.)으로 이를 구성하고 있는 시스템의 역할은 Fig. 1과 같다. 휘발성분의 감지용으로 사용된 센서는 conducting polymer (polypyrrole) sensor가 활용되었으며 Neotronics사의 type 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 278, 279, 283, 297가 사용되었다. 시료용기내에 노출된 12개의 센서 head가 감지한 결과는 시간에 따라 각각 다음과 같이 센서감응도를 나

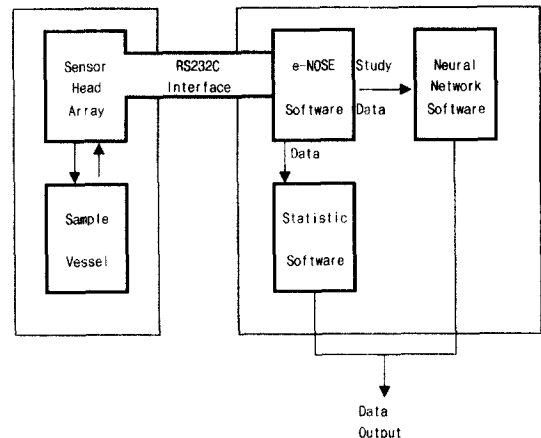


Fig. 1. Schematic diagram of electronic nose system (e-NOSE 4000).

타내었다.

$$\text{Response} = \frac{\Delta R}{R} \times 100 (\%)$$

R: 센서의 고유 저항  
 ΔR: 센서의 저항 변화값

각 센서의 감응도는 RS232C를 통하여 전자코내의 소프트웨어로 보내져 통계처리하였다. 각 향기물질에 대한 반응 정도는 conducting polymer의 저항변화로 나타나는데 기준값(baseline)에 대한 상대적인 저항값의 변화(백분율)로 나타내어 판별분석(discriminant analysis)에 의해 두 그룹간의 차이가 있는지의 여부를 확인하였다.

각 센서로부터 감지된 자료는 다변량 통계분석의 하나인 판별분석을 행하였으며<sup>(18)</sup>, 두 부분집단의 모공분산행렬을 각각 표본공분산행렬(COV)로 추정하여 다변량관찰값(X<sub>i</sub>)으로부터 부분집단 G<sub>i</sub>까지의 일반화된 거리(generalized distance: D<sub>i</sub>(X<sub>i</sub>))를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$D^2(i) = (X - M_i)' \cdot \text{COV}_i^{-1} \cdot (X - M_i) + \text{Ln} |\text{COV}_i|$$

M<sub>i</sub>: 부분집단 G<sub>i</sub>의 중심  
 D: 다변량관찰값으로부터 부분집단까지의 일반화된 거리  
 COV: 표본공분산행렬

여기서 얻어진 D값을 토대로 각 개체 X가 집단 G<sub>i</sub>에 속할 사후확률(posterior probability)은 다음과 같이 계산할 수 있으며 이 값들로부터 두 집단을 판별할 수 있다

$$Pr(G_i | X) = \frac{\exp(-0.5D_i^2(X))}{\sum_{i=0}^k \exp(-0.5D_i^2(X))}$$

G<sub>i</sub>: i번째 부분집단  
 Pr: 사후확률

D: 다변량관찰값 (X)으로부터 부분집단 G<sub>i</sub>까지의 일반화된 거리

시료는 고체형태로 사용하였고 참깨의 경우 향이 없는 관계로 살짝 볶아서(130°C에서 2~3분) 터지기 시작한 후 시료로 사용하였다. 영지 및 칩은 시료용기 및 센서의 head 온도는 실온에서 행하여졌으며, 참깨의 경우는 센서 head와 시료용기의 온도를 30±1°C로 유지하였다. 각 시료의 분석조건은 Table 1과 같다. 센서 head 부분의 purging은 3.5~6.5 분동안 행하여졌으며 1분간 안정화시킨 다음 시료용기는 2분간 purging을 행하였다. 시료를 측정 용기에 넣은지 90~120 초 후 다시 2분 정도 purging을 실시한 후에 휘발성향기 성분의 분석을 실시하였다. 매 시료마다 3회 반복실험을 행하였다.

원산지를 알고 있는 원료를 토대로 얻어진 자료는 database화 하였으며 학습(training)을 통하여 판별하는데 미지의 시료를 분석하여 얻은 결과를 토대로 원산지를 규명하게 된다.

### 결과 및 고찰

본 실험에서 수입특용작물과 국내에서 생산된 특용작물간에는 특이한 향기성분을 내포하고 있다고 보며 전자코 내부에 내재되어 있는 12개의 센서에 의하여 측정된 상대적인 저항값의 변화를 시간에 따라 측정 한 값은 Fig. 2와 같다. 40초까지는 직선적인 관계를 보이며 그 이후는 거의 일정한 값을 보이는데 Fig. 2에서 40초 정도 지난 시점에서 얻은 값은 Table 2~4와 같다. 본 실험에서는 1분 시점에서 data를 토대로 분석하였으나 시료에 따라 다른 조건(시간)에서의 자료를 이용할 수 있을 것이다.

참깨의 경우 L1~L9는 국내산 참깨값이며 i1~i12까지는 외국에서 생산된 참깨값이다. Table 2에 제시된 값은 실험중 얻은 값의 일부이며 실험에서 얻은 값 모두를 SAS 통계프로그램에 의해 부분집단 모분포들의

Table 1. Operating condition of e-NOSE 4000 for analysis of special agricultural products

	Ganoderma lucidum	Sesame	Arrowroot
Sample type	solid	solid(roasted)	solid
Sampling time(min)	1.5	1.5	1.5
Sensor head temperature (°C)	ambient	30±1	ambient
Sensor head purging time(min)	6.5	3.5	6.0
Vessel temperature (°C)	ambient	30±1	ambient
Vessel purging time(min)	2.0	0.5	2.0
Vessel equilibrium time(min)	6.5	7.0	6.0

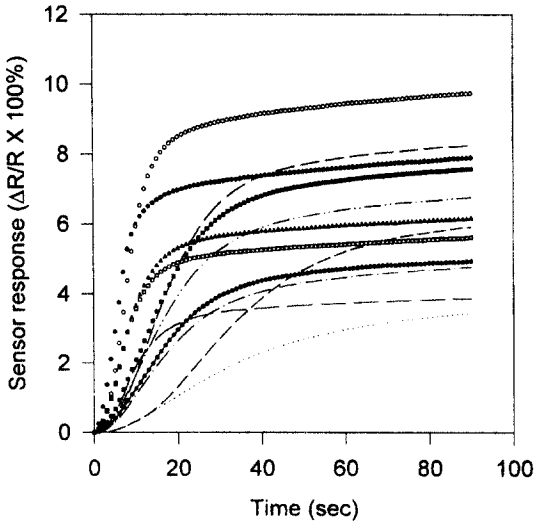


Fig. 2. Sensor responses of the locally produced sesame by electronic nose with 12 conducting polymer sensors for 90 sec.

공분산행렬이 같은지 여부를 확인한 결과 카이 제곱 ( $\chi^2$ : 218.043722) 값이  $p < 0.1$  수준에서 유의성이 있는 것으로 나타나 두 부분집단의 모공분산행렬을 각각 표본공분산행렬로 추정하여 다변량 관찰값으로부터 부분집단까지의 일반화된 거리, D값과 사후확률을 구하였다. 이 값들로부터 두 집단간의 차이를 판별한 결과 Table 5와 같다.

국내산 참깨를 국내산 참깨로 판별한 확율이 1.0000인 경우가 27개 국내산 시료중 18개이었으며 0.9991 확율로 나타난 것이 2개, 0.9986확율로 나타난 것이 3개등 27개 시료 모두를 국내산으로 판별하였다. 반면수입산 참깨의 경우 수입산 참깨로 판별한 것이 1.0000인 경우 36개중 29개이었으며 0.9999가 2개 0.7707이 1개 그리고 국내산으로 오판된 것(0.0964)이 1개로 나타나 36개중 34개는 95%이상의 확율로 판별하였다. 전체 시료 63개중 61개는 뚜렷하게 판별하는 것으로 나타났다.

Table 2. Sensor response of the imported and the locally produced sesame by electronic nose

Sample	Sensor response $\left( \frac{\Delta R}{R} \cdot 100\% \right)$											
	Sensor type											
	297	283	279	278	264	263	262	261	260	259	258	257
L1 <sup>1)</sup>	4.22	2.31	3.50	2.84	5.30	11.46	2.91	3.03	5.29	4.81	3.18	1.50
L2	4.69	2.53	3.87	3.21	5.79	11.95	3.04	3.26	5.60	5.05	3.41	1.60
L3	4.59	2.45	3.72	3.06	5.68	11.74	2.94	3.22	5.49	4.99	3.34	1.58
L4	4.63	2.51	3.92	3.28	5.75	11.92	3.07	3.23	5.53	5.04	3.40	1.59
L5	4.53	2.42	3.67	3.04	5.57	11.54	2.88	3.13	5.41	4.94	3.30	1.56
L6	4.96	2.65	4.16	3.38	6.07	12.47	3.22	3.40	5.75	5.22	3.53	1.67
L7	4.36	2.37	3.63	2.97	5.38	11.02	2.78	2.99	5.14	4.69	3.22	1.51
L8	4.73	2.55	3.95	3.26	5.80	12.05	3.11	3.34	5.72	5.17	3.45	1.63
L9	5.04	2.65	4.16	3.48	6.12	13.01	3.50	3.57	6.06	5.53	3.72	1.71
i1	4.61	2.46	3.78	3.11	5.59	11.72	2.96	3.13	5.38	4.96	3.37	1.59
i2	4.34	2.36	3.62	2.99	5.31	10.88	2.71	2.91	5.04	4.70	3.18	1.52
i3	4.70	2.53	3.87	3.25	5.76	12.03	3.05	3.26	5.57	5.08	3.43	1.62
i4	4.65	2.51	3.90	3.21	5.74	12.00	3.03	3.16	5.46	4.98	3.40	1.60
i5	4.60	2.49	3.88	3.16	5.68	11.91	3.02	3.11	5.35	4.90	3.36	1.58
i6	4.48	2.43	3.71	3.06	5.50	11.41	2.88	3.07	5.27	4.85	3.27	1.56
i7	4.36	2.37	3.59	2.99	5.39	11.21	2.83	3.02	5.28	4.78	3.23	1.53
i8	4.21	2.35	3.46	2.64	5.13	10.34	2.74	2.97	5.23	4.79	3.05	1.49
i9	4.52	2.54	3.73	2.95	5.58	11.33	2.90	3.13	5.42	4.96	3.13	1.54
i10	4.22	2.36	3.46	2.85	5.19	10.43	2.72	2.98	5.28	4.80	3.02	1.48
i11	4.61	2.51	3.77	3.11	5.44	10.93	3.04	3.23	5.54	5.04	3.22	1.56
i12	5.20	2.81	4.21	3.42	6.16	12.32	3.36	3.68	6.25	5.67	3.55	1.71
U1	3.76	2.09	2.90	2.54	4.49	7.12	1.99	2.63	4.71	4.27	2.84	1.42
U2	3.89	2.06	2.83	2.68	4.40	7.02	2.15	2.68	4.76	4.26	2.91	1.44
U3	3.93	2.07	2.85	2.74	4.34	6.92	2.11	2.68	4.69	4.26	2.88	1.44
U4	4.57	2.53	2.83	3.07	5.91	12.67	4.51	3.34	5.63	5.11	3.11	1.39
U5	4.69	2.61	2.86	3.10	6.07	13.0	4.56	3.39	5.84	5.15	3.16	1.40
U6	4.59	2.58	2.75	3.12	6.01	12.94	4.61	3.42	5.87	5.19	3.15	1.40

<sup>1)</sup>Number means different geographical origin. L1~L9: locally produced sesame, i1~i12: imported sesame, U1~U6: Unknown sample

**Table 3. Sensor response of the imported and the locally produced arrowroot by electronic nose**

Sample	Sensor response $\left( \frac{\Delta R}{R} \cdot 100\% \right)$											
	Sensor type											
	297	283	279	278	264	263	262	261	260	259	258	257
L1 <sup>1)</sup>	1.15	5.08	4.02	2.27	2.30	4.87	8.97	2.19	2.71	4.94	4.86	2.94
L2	1.24	5.21	4.03	2.27	2.30	4.88	9.79	2.44	2.87	5.25	5.20	3.09
L3	1.29	5.07	3.96	2.26	2.31	4.96	9.94	2.43	2.81	5.12	5.12	2.98
L4	1.28	4.99	3.95	2.27	2.29	5.03	10.27	2.50	2.87	5.16	5.13	2.97
L5	1.23	4.60	3.70	2.15	2.18	4.86	10.07	2.48	2.72	4.87	4.86	2.82
L6	1.26	4.75	3.77	2.20	2.21	4.87	9.96	2.50	2.79	4.93	4.96	2.91
L7	1.25	4.64	3.71	2.17	2.23	4.95	10.47	2.64	2.84	4.97	4.97	2.87
i1	1.33	4.91	3.88	2.25	2.28	5.11	10.73	2.64	2.87	5.15	5.20	2.97
i2	1.39	4.93	3.87	2.26	2.36	5.21	11.29	2.72	2.98	5.23	5.18	2.94
i3	1.35	4.86	3.87	2.26	2.31	5.11	10.69	2.61	2.84	5.05	5.06	2.92
i4	1.30	4.82	3.84	2.24	2.31	5.14	10.88	2.71	2.90	5.21	5.24	2.94
i5	1.27	4.60	3.72	2.17	2.29	5.01	10.54	2.62	2.84	5.05	4.95	2.80
i6	1.39	4.87	3.84	2.24	2.28	5.13	10.94	2.66	2.89	5.13	5.12	2.93
i7	1.35	4.96	3.93	2.28	2.35	5.19	11.17	2.73	2.95	5.21	5.22	2.96

<sup>1)</sup> Number means different geographical origin. L1, L2, L3..... : locally produced arrowroot and i1, i2, i3..... : imported arrowroot.

**Table 4. Sensor response of the imported and the locally produced *Ganoderma lucidum* by electronic nose**

Sample	Sensor response $\left( \frac{\Delta R}{R} \cdot 100\% \right)$											
	Sensor type											
	297	283	279	278	264	263	262	261	260	259	258	257
L1 <sup>1)</sup>	1.1	5.13	3.94	2.23	2.32	4.52	7.68	2.07	2.67	4.86	4.66	2.93
L2	1.31	5.01	3.88	2.23	2.32	4.94	9.78	2.57	2.86	5.06	5.11	2.91
L3	1.33	4.92	3.87	2.22	2.43	5.15	10.38	2.65	3.03	5.24	5.14	2.87
L4	1.22	4.68	3.61	2.10	2.22	4.72	9.40	2.49	2.79	4.84	4.77	2.78
L5	1.15	4.35	3.52	2.05	2.11	4.55	8.84	2.30	2.63	4.64	4.74	2.65
L6	1.33	4.68	3.68	2.15	2.31	5.09	11.03	2.90	3.05	5.13	5.10	2.81
L7	1.19	4.56	3.61	2.10	2.24	4.83	9.78	2.58	2.84	4.85	4.88	2.77
L8	1.27	4.79	3.79	2.19	2.33	4.82	9.34	2.46	2.90	4.92	4.95	2.83
L9	1.24	5.04	3.93	2.26	2.36	4.86	9.18	2.40	2.84	5.00	5.04	2.89
L10	1.41	4.97	3.91	2.29	2.43	5.33	11.28	2.88	3.09	5.32	5.40	2.91
i1	1.63	5.35	4.14	2.42	2.69	5.98	13.29	3.43	3.47	5.85	5.87	3.04
i2	1.69	5.60	4.23	2.48	2.69	6.00	13.29	3.45	3.49	6.00	5.92	3.14
i3	1.51	5.33	4.21	2.38	2.59	5.58	11.67	3.06	3.25	5.63	5.81	3.04
i4	1.45	5.09	4.00	2.34	2.54	5.42	11.10	2.88	3.11	5.33	5.45	2.94
i5	1.40	5.38	4.13	2.35	2.48	5.21	10.05	2.65	3.07	5.40	5.41	3.03
i6	1.58	5.47	4.21	2.44	2.59	5.65	12.02	3.16	3.28	5.59	5.71	3.05
i7	1.74	5.72	4.33	2.51	2.65	5.95	13.56	3.52	3.46	5.98	6.04	3.19
i8	1.54	5.36	4.09	2.39	2.57	5.5	11.67	3.11	3.26	5.60	5.66	3.10
i9	1.57	5.44	4.16	2.41	2.65	5.68	12.27	3.27	3.36	5.79	5.82	3.11
i10	1.65	5.45	4.17	2.45	2.71	5.88	12.85	3.47	3.40	5.86	5.84	3.14
U1	1.08	4.76	3.74	2.21	2.17	4.79	7.95	2.47	2.83	4.98	4.93	2.81
U2	1.33	5.30	3.96	2.28	2.46	5.08	9.58	3.03	3.05	5.30	5.26	3.02
U3	1.55	5.90	4.39	2.49	2.63	5.51	11.08	3.35	3.32	5.76	5.81	3.20
U4	1.45	5.69	4.24	2.42	2.61	5.29	9.86	3.07	3.10	5.35	5.42	3.11
U5	1.59	6.15	4.79	2.69	2.78	5.97	11.83	2.80	3.27	6.07	5.83	3.32
U6	1.52	6.00	4.68	2.59	2.74	5.63	10.81	2.59	3.13	5.84	5.62	3.24
U7	1.68	6.42	4.86	2.69	2.82	5.98	12.58	3.00	3.42	6.35	5.97	3.39
U8	1.65	6.21	4.76	2.63	2.92	6.34	13.99	3.27	3.66	6.71	6.17	3.40

<sup>1)</sup>Number means different geographical origin. L1~L10: locally produced sesame, i1~i10: imported sesame, U1~U8: Unknown sample

**Table 5. Posterior probability of multiple discriminant analysis by electronic nose for agricultural products**

From Species	Classified into species	Posterior Probability					
		Sesame		<i>Ganoderma lucidum</i>		Arrowroot	
		Foreign	Korea	Foreign	Korea	Foreign	Korea
Korea	Korea		1.0000 (18)		1.0000 (30)		1.0000 (20) <sup>1)</sup>
			0.9991 (2)				0.9986
			0.9986 (3)				0.7879
			0.9961				
			0.9788				
			0.9759				
Foreign	Foreign		1.0000 (29)		1.0000 (28)		1.0000 (21)
			0.9999 (2)		0.9998 (2)		0.9999
			0.9996				
			0.9990				
			0.9560				
			0.7707				
		0.0954					

<sup>1)</sup>The value in parenthesis is a number of same posterior probability.

영지의 경우는 국내산 30개의 시료중 국내산으로 판별한 것이 30개(1.0000)로 나타났으며 수입산 영지를 수입산으로 판별한 것(1.0000)이 28개로 나타났고 2개는 0.9998의 확률로 나타나 뚜렷하게 구분되고 있음을 알 수 있다.

취의 경우 국내산 22개시료중 1.0000의 확률로 국내산으로 판별한 것이 20개로 나머지 2개는 0.9986, 0.7879의 확률로 22개 대부분이 뚜렷하게 판별할 수 있었다. 수입산 취의 경우 22개중 21개는 1.0000의 높은 확률을 보였으며 나머지 하나도 0.9999로 나타나 전자코에 의해 수입산과 국내산을 구분함을 알 수 있었다.

원산지를 모르는 영지시료 8개(U1~U8)를 가지고 분석, 검색한 결과 U1, U2, U3, U4는 수입산, U5, U6, U7, U8은 국내산으로 판명되었고 확률값도 1.0000으로 매우 우수하게 판별하고 있는 것으로 나타났다. 상기 결과는 시료 제공처로부터 전자코의 산지판별 결과가 사실임이 확인 되었다. 참깨의 경우 다른 시료와

는 달리 원상태에서 향기에 의한 판별이 가능치 못하여 약간의 볶음 과정을 거쳤는데 이 과정을 통해서도 높은 판별력을 보여 주었다(Table 6). 취의 경우 미확인 시료를 확보치 못하여 학습과정만을 시행하였다.

시료 분석시 화합물의 증기압은 온도에 의해 결정되는데 분석용기내의 headspace에서 휘발성분의 생성은 온도의 변화로부터 유발되고 결국 headspace에서 휘발성분의 농도는 상대적으로 변한다. 그러므로 재현성을 높이기 위해서 온도는 일정하게 조절해야 한다<sup>(19)</sup>. 온도가 조절된 e-Nose 4000에서 행해진 31회 연속적인 분석은 3.0% 미만의 표준편차를 보여 주었다. 뿐만아니라 전자코에 사용된 conducting polymer의 반응도 온도에 민감하므로 반응이 일정한 상태로 유지되기 위해서는 용기내 headspace와 더불어 모든 센서를 일정한 온도로 유지하였다.

전자코에 사용된 semi-conducting polymer의 장점은 극성분자 물질과 반응한다는 것이다. 이것은 semi-conducting polymer가 시료용기내의 headspace 안에서

**Table 6. Posterior probability of multiple discriminant analysis by electronic nose for the unknown habitat of agricultural products**

From Species	Classified into species	Posterior Probability			
		Sesame		<i>Ganoderma lucidum</i>	
		Foreign	Korea	Foreign	Korea
Korea	Korea	-	1.0000 (2) <sup>1)</sup>	-	1.0000 (4)
Foreign	Foreign	1.0000 (4)	-	1.0000 (4)	-

<sup>1)</sup>The value in parenthesis is a number of same posterior probability.

수증기와 반응하는 것을 의미한다. 따라서 시료에 따라 상대습도를 다양하게 조절하는 것이 중요하다. 이러한 문제는 기계적으로나 소프트웨어를 조절하여 상대습도를 조절할 수 있다.

전자코에 의해 분석된 결과만을 여기서는 제시하였으나 전자코에 의한 분석결과와 일반적인 방법에 의한 분석한 data를 함께 통계분석하는 경우 보다 높은 신뢰도를 제공할 것으로 여겨지며 추후 이러한 부분들은 함께 수행되어야 할 것이다.

이상에서 살펴본 바와 같이 전자코는 미세한 성분을 인식하여 산지별 구분이 가능함을 알 수 있었다. 자연산 특용작물의 경우 수확한 이후 시료를 측정할 때까지의 시간에 따라 각기 다른 향기성분을 배출할 수 있고 미생물의 번식이나 효소작용 등에 따라 유통과정 중 독특한 향기성분의 생성이 가능한 점을 고려한다면 본 실험에서 전자코에 의해 얻어진 패턴인식 정보는 농산물 개방에 대응할 수 있는 대안으로 매우 유용하게 활용될 수 있을 것으로 보인다.

## 요 약

영지, 참깨, 취과 같은 특용작물의 수입산 또는 국내산인지의 여부를 확인하기 위하여 전자코를 사용하였다. 특용작물이 배출하는 가스성분을 아무런 전처리 과정 없이 12개의 conducting polymer sensor로 감지하고 여기서 얻어진 자료를 판별분석을 통하여 특용작물의 원산지가 수입산 또는 국내산인지를 판별할 수 있었다. 원산지를 모르는 시료(영지, 참깨)를 분석한 결과 이들 농산물이 수입산인지 국내산인지를 뚜렷하게 구별할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 1998년도 서울여자대학교 자연과학연구소의 연구비를 지원받아 수행되었음을 감사드립니다.

## 문 헌

- McFarlane, I.: *Automatic Control of Food Manufacturing Process*, Applied Science Publishers, London (1983)
- Kim, Y.S., Scotter, C.N.G., Voyiagis, M.N. and Hall, M.: Potential of NIR spectroscopy for discriminating geographical origin of green tea from Korea and Japan. *Foods Biotechnol.*, **6**, 74-80 (1997)
- Scotter, C.N.G. and Voyiagis, M.N.: Oil discrimination by canonical variate analysis of near-infrared reflectance spectra. p.21. In *Food Authentication by Spectroscopic Techniques*. Lee, M. and Scotter, C.N.G.(ed), Flair/Quest
- Neotronics Scientific Ltd. *An Introduction to Electronic*

*Nose Technology*. Essex. UK. (1996)

- Abe, H., Yoshimura, T., Kanaya, S., Takahashi, Y., Miyashita, Y. and Sasaki, S.: Automated odor-sensing system based on plural semiconductor gas sensors and computerized pattern recognition techniques. *Anal. Chim. Acta*, **194**, 1-9 (1987)
- Mielle, P.: Electronic nose; Towards the objective instrumental characterization of food aroma, *Trends Food Sci. Technol.* **7**, 432-438 (1996)
- Stetter, J.R., Jurs, P.C. and Rose, S.L.: Detection of hazardous gases and vapors: pattern recognition analysis of data from an electrochemical sensor array. *Anal. Chem.*, **58**, 860-866 (1986)
- Hong, H.K., Shin, H.W., Park, H.S., Yun, D.H., Kwon, C.H., Lee, K.C., Kim, S.T. and Moriizumi, T.: Gas identification using micro gas sensor array and neural-network pattern recognition. *Sensor & Actuators*, **B33**, 68-71 (1996)
- Park, H.S., Yun, D.H., Hong, H.K., Shin, H.S., Kwon, C.H., Lee, K.C.: Fabrication of oxide semiconductor gas sensor array. *Proceed. of the 6th conference on sensor technology*, **6**(1), 184-189 (1995)
- Kwon, Y.S., Kim, J.M., You, S.Y., Chang, S.M. and Kim, Y.H.: Response characteristics of organic gas for polymer coating materials by using quartz crystal microbalance. *Proceed. of the 6th conference on sensor technology*, **6**(1), 396-401 (1995)
- Pisanelli, A.M., Qutob, A.A., Travers, P., Szyszko, S. and Persaud, K.C.: Application of multi array polymer sensors to food industries. *Life Chem. Reports*, **2**, 303-308 (1994)
- Noh, B.S. and Ko, J.W. Discrimination of the habitat for agricultural products by using electronic nose (in Korean). *Food Eng. Progress*, **1**, 103-106 (1997)
- Pearce, T.C. Gardner, J.W. Friel, S., Bartlett, P.N. and Blair, N.: Electronic nose for monitoring the flavor of beer, *Analyst.*, **118**, 371-377 (1993)
- Gardner, J.W., Shurmer, H.V. and Tan, T.T.: Application of an electronic nose to the discrimination of coffee. *Sensors and Actuators*, **B6**, 71-75 (1992)
- Weber, K. and Poling, J.: Study of pure hops with an electronic nose. *The 3rd International Symposium Proceedings of Olfaction and Electronic Nose*, (Abstract), Miami, Florida, Nov. 3-6 (1996)
- Aishima, T.: Aroma discrimination by pattern recognition analysis of responses from semiconductor gas sensor arrays. *J. Agri. Food Chem.*, **39**, 752-756 (1991)
- Bartlett, P.N. and Gardner, J.W.: Odor sensors for an electronic nose. In *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*. Bartlett, P.N. and Gardner, J.W.(ed) NATO ASI series E, Applied Sciences. Vol. 212, Ch. 4 Kluwer, Dordrecht, 1992
- Lee, Y.J. Multiple Discriminant Analysis by using SPSS/PC\* (in Korean). p.301. Sukjung Publishing Co., Seoul (1993)
- Hodgins, D.: The electronic nose : Sensor array-based instruments that emulate the human nose. in *Techniques for Analyzing Food Aroma*. (editor Marsili R.) p. 331-371, Marcel Dekker, Inc. New York (1997)