

연구노트

근적외선 분광광도법을 이용한 송이버섯의 원산지 판별

이남윤¹ · 배혜리¹ · 노봉수*

¹국립농산물 품질관리원 시험연구소, 서울여자대학교 식품공학과

Discrimination of Geographical Origin of Mushroom (*Tricholoma matsutake*) using Near Infrared Spectroscopy

Nam-Youn Lee¹, Hey-Ree Bae², and Bong Soo Noh*

¹Experiment Research Institute of National Agricultural Products Quality Management Service
 Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University

Abstract The geographical origin of *Tricholoma matsutake* mushrooms was studied using near-infrared spectroscopy. Modified partial least-square regression analyses were used to discriminate geographical origin. Two-hundred fifty-six of 259 actual domestic *Tricholoma matsutake* were classified as domestic produce. Sixty of 81 actual imported mushrooms were correctly classified as imported, while the other 21 imported from North Korea were not clearly classified. The accuracy of geographical origin discrimination was 92.94%. The correlation coefficient, standard error of calibration, and standard error of prediction from modified partial least-square regression analysis were 0.84, 15.10% and 18.30%, respectively.

Key words: near infrared spectroscopy, mushroom, geographical origin

서 론

우리나라에서 생산되는 것과 같은 종의 송이버섯(*Tricholoma matsutake*)은 일본, 중국, 타이완 등과 스칸디나비아 반도에서도 자생하고 있으며 국내에서는 태백, 소백산맥의 적송림에서 특히 많이 생산되고 있다. 인공재배가 불가능하여 매우 높은 가격으로 거래되고 있으나 최근 수입산이나 북한산 송이 등이 국내산으로 둔갑하여 판매됨으로써 유통질서를 어지럽히는 일들이 늘어나고 있다. 이러한 불법 유통을 방지하기 위해 산지나 재배 조건에 따라 발생하는 품질의 차이를 효율적으로 구분할 수 있는 원산지 식별법이 요구되고 있다.

송이버섯의 원산지 판별은 주로 외관상 특성으로 구별하는 주관적인 방법에 의해 이루어지고 있어 사법처리 및 국제교역의 원활화를 위하여 객관적인 방법에 의한 판별이 요청되고 있다. 객관적인 방법의 확립을 위한 기초연구로 GC-MS를 이용하여 국내산 송이버섯의 주요성분이 1-octene-3-ol (73.95%) methyl cinnamate (12.52%), 2-octanol (7.62%) 그리고 octyl alcohol (2.78%) 이 주로 차지한다고 보고한 바 있으며(1) 또한 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 등의 성분을 바탕으로 주성분분석에 의해 가열처리 전후과정에서 송이버섯의 등급화한 연구결과를 제시한 바 있다(2).

이런 접근 방법과는 달리 산림 속에 있는 다양한 외생균근균

혹은 목재 부식균들에 대한 계통 분류적 연구를 바탕으로 국내산 송이의 18S rDNA의 염기서열을 밝힌 바 있어(3) 수입산 송이버섯과의 차별가능성을 모색하기도 하였다. 그러나 이러한 방법들은 여러 단계의 전처리 과정을 요구하고 있으며 신속한 분석을 요하는 현장에서는 사용상에 한계가 있다. 원산지 판별 방법으로 많이 활용되어온 전자코나 근적외선 분광광도법의 경우 신속할 뿐만 아니라 정확도면에서도 우수하여 송이버섯의 원산지 판별에 적용 가능하다고 여겨진다. 전자코를 이용한 방법의 경우 특용작물(4), 당귀(5), 천궁(6) 등의 원산지 판별을 수행하여 85% 이상의 높은 확률로 해당작물의 원산지를 판별한 바 있다.

근적외선 분광광도법은 시료에 함유된 성분들의 분자관능기에 대한 정보를 바탕으로 신속하게 분석할 수 있는데 230점의 별꽃 시료의 품질평가를 토대로 꽃꿀의 순도를 판별하는데 활용되기도 하였으며(7) 한국산 쌀의 품질을 측정하여 각 성분별로 자동 측정할 수 있음을 보여준 바 있다(8). 한편, Sato(9)는 근적외선 분광분석법과 여기서 얻어진 주성분 분석결과를 토대로 식물성 유지를 분류하기로 하였다. 이러한 품질 특성에 활용한 것을 바탕으로 참깨(10), 참기름(11), 황기(12), 생약(13) 및 녹차(14)의 원산지 판별 등에 적용한 연구 들이 보고 되었다.

송이버섯은 그 자체만으로 매우 높은 가격에 거래되고 있으며 원산지에 따라 품질의 차이가 크며 가격 또한 큰 격차를 보이고 있다. 본 연구의 목적은 신속하고 객관적인 분석 방법으로 원산지 판별을 하기 위해 근적외선 분광광도법을 활용하여 송이버섯의 품질 특성을 토대로 수입산과 국내산 송이버섯의 원산지를 판별하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

국내산 송이버섯(259점)은 국립농산물 품질관리원의 현지 출장

*Corresponding author: Bong Soo Noh, Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University, 126 Kongleung 2-dong, Nowon-gu, Seoul 139-774, Korea
 Tel: 82-2-970-5636
 Fax: 82-2-970-5977
 E-mail: bsnoh@swu.ac.kr
 Received October 17, 2006; accepted December 2, 2006

소의 도움을 받아 산지에서 수집하였고 북한산 (21점), 수입산 송이버섯(60점)은 국내유통시장에서 구입하거나 각 검역소를 통하여 통관절차중인 시료를 의뢰하여 확보하였다.

송이버섯 200 g을 두께 1 cm의 절편을 만들어 $-40\sim-50^{\circ}\text{C}$ 에서 냉동한 후 동결건조기에서 3일간(시료건조실 25°C) 건조한 다음 1분간 Food Mixer기(FM-681, Hanil, Seoul, Korea)로 분쇄하여 시료로 사용하였다.

근적외선 분광분광도법에 의한 분석

시료 5 g을 담아 근적외선 분광분석기(NIRS model 6500, Foss-NIR Systems, USA)를 사용하여 근적외선 영역 800-2500 nm 파장대에서 매 2 nm 간격으로 반사도(reflectance, R)를 측정후, 검량식 개발을 위해서 흡광도는 측정된 반사도에 대한 역수의 대수값(Log 1/R, absorbance)으로 환산된 것을 사용하였다.

검량식의 작성

판별을 위한 회귀분석방법은 소수 몇 개의 파장만을 선택하는 기존의 방식이 아닌 측정 파장 전체 영역 spectra에 대해서 가장 일반적으로 사용되고 있는 변형된 부분최소제곱법(modified partial least square, MPLS)을 이용하여 검량식을 작성하였다(15). 얻어진 검량식의 정확도는 상관계수(R), 검량부의 표준오차(standard error of calibration, SEC)와 예측 표준오차(standard error of prediction, SEP)를 통해 확인하였다. 이때 사용된 프로그램은 WINISI II(Infrasoft International, LLC, USA)을 활용하였다

결과 및 고찰

근적외선 분광분석법으로 확보한 스펙트럼은 송이버섯에 함유된 다양한 유기성분들의 복합적인 물리 화학적 결합 정보를 나타내므로 이를 체계적으로 통계분석하여 원산지 판별에 적용하고 있다(10-14).

각 파장별 흡광도를 나타낸 관계는 Fig. 1A와 같다. 국내산과 수입산 송이버섯간에 약간의 차이가 있음은 알 수 있으나 어떤 파장에서 서로 다른 차이를 보이는가를 보다 더 쉽게 알아보기 위하여 각 파장별 흡광도를 나타낸 관계를 미분하여 그래프로 나타내었다. Fig. 1B에서 보는 바와 같이 수입산과 국내산 송이버섯의 1210, 1500, 1680, 1900, 1970, 2290 nm 부근에서 강도의 차이를 보여 주고 있다. 파장별 스펙트럼은 시료에서 오는 다양한 원인들에 의해 band의 겹침, 바탕선의 변동, 잡음, 산란 등이 있으므로 회귀 분석시 변수를 줄이고 안정된 검량식을 위해 1차 미분은 간격 4 nm로, 2차 미분은 간격 10 nm로 하여 얻은 자료는 다변량 회귀분석을 실시하였다.

시료의 판별요소는 국내산은 100(arbitrary value), 수입산은 1(arbitrary value)로 하였으며 MPLS에 의해 분석한 결과를 이용하여 검량선을 검증하였을 때 국내산 송이버섯 259점 중 256점을 국내산으로 인식하여 98.84%의 정확도를 보여 주었으나 수입산 시료의 경우 81점중 21개의 북한산을 제외한 시료 모두를 수입산으로 판정하였고 수입산의 판별 정확도는 74.07%로 낮은 값을 보여주었다(Table 1). Fig. 1B는 MPLS에 의하여 얻어진 값을 그림으로 나타낸 것이다. 임의 값(x축의 값, arbitrary value 1은 수입산, 100은 국내산)을 적용하여 국내산과 수입산으로 구분하였을 때 99% 신뢰범위내에서 MPLS에 의한 판정을 실시한 결과, 국내산 판정범위(Fig. 1B의 y축의 값)는 64~131로, 수입산의 송이버섯의 판정 범위는 -47~59로 하였을 때 전체 판별 정확도는 92.94%로 산출되어 매우 높은 확률로 원산지를 판별할 수 있었

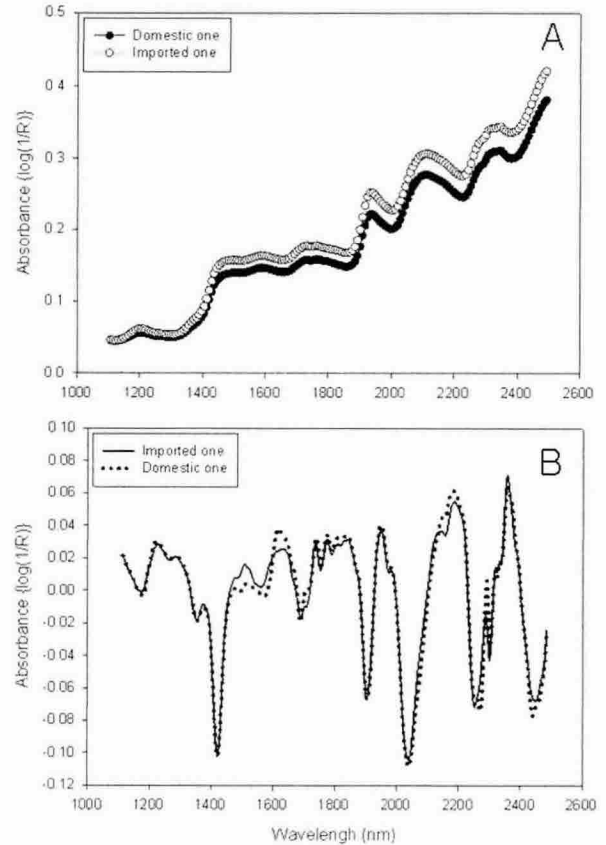


Fig. 1. A (top): The raw NIR spectra of domestic *Tricholoma matsutake* and the imported one. Domestic *Tricholoma matsutake*; (●), the imported one; (○). B (bottom): The first derivative NIR spectra of domestic *Tricholoma matsutake* and the imported one. Domestic *Tricholoma matsutake*; (···), the imported one; (—).

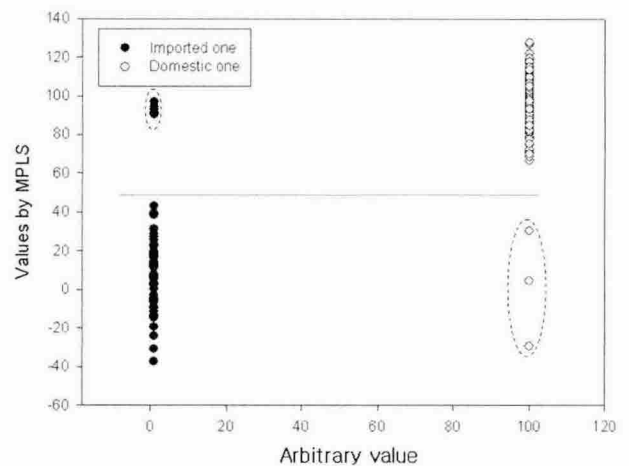


Fig. 2. Plot of discrimination of geographical origin for *Tricholoma matsutake* by modified partial least square method. Arbitrary value 1; imported one, arbitrary value 100; domestic one.

다. 북한산을 국내산으로 간주해야 할지 수입산으로 간주해야 할지 어려움이 많았으나 일단 북한산을 수입산으로 간주하여 분석을 하였으나 Fig. 2의 왼쪽 상단에 나타난 바와 같이 국내산에 가까운 특징을 보여 주기도 하였다. 북한산을 제외한 시료들에 대하여 99.05%로 매우 높은 정확도를 보여 주고 있다.

Table 1. Classification of geographical origin for *Tricholoma matsutake* using results of modified partial least square regression analysis

Classified	Domestic one Imported one NK ¹⁾	Actual geographical origin		Total
		Domestic one	Imported one	
Number of sample	Domestic one	256 (98.84%)	0	256
	Imported one	3 (1.16%)	60 (74.07%)	63
	NK ¹⁾		21 (25.93%)	21
Number of sample		259	81	340

Data were obtained by near infrared spectroscopy.

¹⁾NK means that they were produced in North Korea.

Accuracy of classification: $\frac{(256 + 60)}{340} \times 100(\%) = 92.94\%$.

Accuracy of classification except NK sample: $\frac{(256 + 60)}{(340 - 21)} \times 100(\%) = 99.05\%$.

Table 2. Results of modified partial least square regression analysis for *Tricholoma matsutake*

Type of Eqn.	R ¹⁾	SEC (%) ²⁾	SEP (%) ³⁾
1st derivative log (1/R)	0.84	15.10	18.30
2st derivative log (1/R)	0.83	15.63	18.58

¹⁾Correlation coefficient.

²⁾Standard error of calibration.

³⁾Standard error of prediction.

북한산 송이버섯의 경우 원산지 판별을 원활하게 위해서는 근적외선 분광광도법과 더불어 비파괴분석 방법에 하나인 전자코에 의한 분석을 함께 실시하여 교차 확인하는 것이 바람직할 것으로 사료된다. 그것은 전자코를 이용한 분석에서는 별도의 전처리 과정을 거치지 않으므로 전처리 과정에 따른 영향을 최소화할 수 있기 때문이다.

MPLS를 이용하여 작성된 송이버섯의 산지별 스펙트럼의 검량식은 Table 2와 같다. 상관계수(R)는 1차 미분의 경우 0.84, 2차 미분은 0.83으로 유사하게 나타났고 검량선의 표준오차와 예측 표준오차는 1차 미분에서 각각 15.10%, 18.30%로 2차 미분 15.63%, 18.53%보다 좋은 것으로 나타났다. Kim 등(12)은 MPLS를 이용하여 교차 검량을 수행해 최적의 인자 선정을 거쳐 over fitting을 방지하고 정확도를 높인 바 있고 이런 경우 상관계수값은 높아지는 것으로 나타나 본 연구에서도 이 방법을 도입하였다. 그러나 본 실험에서 얻어진 상관계수, 검량선의 표준오차와 예측 표준오차 값은 황기의 원산지 판별에서 얻어진 결과들에 비하여 상관계수는 적은 값을, 검량선의 표준오차와 예측 표준오차는 큰 값을 보여 주고 있다. 이는 시료에 따라서 발생되어질 수 있거나 또는 미세분말화 과정에 따라 차이를 보일 수 있다고 여겨진다.

요 약

근적외선 분광광도법을 이용하여 송이버섯의 원산지 판별을 시험하였다. 259개의 국내산 시료중 256개는 국내산으로 판별하였고(98.84%) 수입산 81개중 60개는 수입산으로 판별하였으나(74.07%) 21개의 북한산은 판별하기가 모호하여 잘못 판정한 것으로 간주할 때 시료 판별의 전체정확도는 92.94%로 나타났다. MPLS에 따른 분석의 경우 상관계수는 0.84, 검량선의 표준오차는 15.10%, 예측 표준오차는 18.30% 이었다.

문 헌

- Ahn JS, Lee KH. Studies on the volatile aroma components of edible mushroom (*Tricholoma matsutake*) of Korea. J. Korean Soc. Food Nutr. 15: 253-257(1986)
- Cho IH, Choi HK, Kim YS. Difference in the volatile composition of pine-mushrooms (*Tricholoma matsutake* Sing.) according to their grades. J. Agric. Food Chem. 54: 4820-4825 (2006)
- Lee SS, Hong SW. The 18S rDNA sequence of the basidiocarps of *Tricholoma matsutake* in Korea. Korean J. Mycology 26: 256-264 (1998)
- Noh BS, Ko JW, Kim SY, Kim SJ. Application of electronic nose discrimination of the habitat for special agricultural products. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 1051-1057 (1998)
- Noh BS, Oh SY, Kim SJ. Pattern analysis of volatile components for domestic and imported *Angelica Nakai* using the electronic nose. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 144-148 (2003)
- Noh BS, Oh SY. Analysis of volatile components for domestic and imported *Cnidium officinale* using GC based on SAW sensor. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 994-997 (2003)
- Cho HJ, Ha YL. Determination of honey quality by near infrared spectroscopy. Korean J. Food Sci. Technol. 34: 356-360 (2002)
- Moon SS, Lee KH, Cho RK. Application of near-infrared reflectance spectroscopy in quality evaluation of domestic rice. Korean J. Food Sci. Technol. 26: 718-725 (1994)
- Sato T. Application of principal component analysis on near-infrared spectroscopic data of vegetable oils for their classification. J. Am. Oil Chem. Soc. 71: 293-298(1994)
- Kwon YK, Cho RK. Identification of geographical origin of sesame seeds by near infrared spectroscopy. Agric. Chem. Biotechnol. 41: 240-246 (1998)
- Kim YS, Scotter C, Voyiagis M, Hall M. Potential of NIR spectroscopy for discriminating the geographical origin of sesame oil. Food Sci. Biotechnol. 7: 18-22 (1998)
- Kim EY, Kim JH, Lee NY, Kim SJ, Ryu MR. Discrimination of geographical origin for *Astragalus* root (*Astragalus membranaceus*) by capillary electrophoresis and near-infrared spectroscopy. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 818-824 (2003)
- Woo YA, Cho CH, Kim HJ, Cho JH, Cho KK, Chung SS, Kim SJ, Kim JH. Discrimination of herbal medicine according to geographical origin (Korea, China) using near infrared reflectance spectroscopy. Yakhak Hoeiji 42: 359-363 (1998)
- Kim YS, Scotter C, Voyiagis M, Hall M. Potential of NIR spectroscopy for discriminating the geographical origin of green tea from Korea and Japan. Food Sci. Biotechnol. 6: 74-78 (1997)
- Chung HI, Kim HJ. Near-infrared spectroscopy: principles. Anal. Sci. Technol. 13: 1A-14A (2000)