

근적외선 분광분석법에 의한 고춧가루의 원산지 및 고추씨 혼입 판별

권혜순* · 이남윤 · 김수정 · 정승성 · 김종환

농협농산물가공기술연구소*, 국립농산물검사소
(1999년 4월 10일 접수; 1999년 6월 15일 채택)

Discrimination of Geographical Origin and Seed Content in Red Pepper Powder by Near Infrared Reflectance Spectroscopic Analysis

Hye-Soon Kwon*, Nam-Yun Lee, Soo-Jung Kim, Seung-Sung Chung and Joong-Hwan Kim

Institute for Agricultural Food Technology,
The Experimental Station of national Agriculture products Inspection Office
(Received April 10, 1999; Accepted June 12 1999)*

ABSTRACT : Red pepper powder (*Capsicum annum L.*) is an important seasoning as a kimchi ingredient in Korea and most Korean consumers tend to eat the Korean red pepper powder as the better than other oriental country such as China.

Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) was applied for discrimination according to geographical origin (Korea, China) of red pepper powder.

The objective of this study is to determine if NIR technique could be used to discriminate between the Korean red pepper powder and non-Korean red pepper powder according to seed content and mixing ratio in red pepper powder by using the new method.

Rapid, precise and nondestructive analysis methods for determination of the geographic origin of red pepper powder by near infrared spectroscopy and chemometrics were performed.

It has been observed discriminant analysis with PLS is adequate to determine the geographical origin of red pepper powder.

It tends to be difficult the discrimination of geographical origin according to increase the seed content of red pepper powder.

The accuracy of discrimination in mixed red pepper powder was range from 95.2% to 100%.

Keywords : Near infrared spectroscopy, Red pepper powder, Partial least squares method, Discrimination, Geographical origin

1. 서 론

고추(*Capsicum annum L.*)는 우리나라 고유의 조미식품으로 우리식생활에 큰 비중을 차지하고 있으며 그 품종에 따라 모양, 색깔, 크기, 매운맛의 정도가 다르며 품종만도 50여

종이 넘는다(1).

고추의 성분상 특징을 살펴보면 비타민 A와 비타민 C가 다량 함유되어 있다(2). 또한 고추의 빨간 빛깔은 체내에 들어가서 비타민 A의 효력을 나타내는 carotene과 capsanthin에 의한 것이며(3) 맛성분에는 매운맛을 내는

capsicin과 그외에 감칠맛을 내는 adenine, betaine등도 함유되어 있다(4).

고추는 당성분과 매운맛 성분이 잘 조화되었을 때 좋은맛을 내는데 일본산동의 수입산 고추는 우리나라 고추에 비해 매운맛이 강하나 당분이 모자라서 좋은맛을 못내는 것으로 평가된다. 외국에서도 김치를 담그는 경우 고추만은 한국산 고추로 담겼을 때 고유의 김치맛을 낼수 있다고 하는 것은 한국산 고추의 당성분과 매운맛 성분이 잘 조화되어 있기 때문이다(5).

따라서 수입산 고추들이 한국산으로 판매되거나 혼입되는 사례가 빈번하며 고춧가루의 색상 및 보존성에 영향을 미치는 고추씨 함량의 첨가도 일정하지 않은 경향이 있다. 시판 건조 고추분말의 경우 고추씨가 혼입되어 판매되는 경우가 많지만 그 혼입량 표시가 불분명할 뿐만아니라 혼입량을 측정할수 있는 적절한 분석방법도 확립되어 있지않은 상태이다.

근적외선 분광분석법은 1960년대부터 컴퓨터 산업의 발전과 더불어 근적외선 스펙트럼 해석이 가능해지면서 발전하기 시작하여 현재 농산물, 식품, 제약, 섬유, 석유화학등의 여러 산업분야에서 (6, 7) 이용되고 있는 실정이다.

최근 근적외선 스펙트럼의 일부과장 및 전체 파장의 스펙트럼 특성을 주성분 분석(principal component analysis, PCA), Partial least square analysis (PLS), 다중판별분석(multiple discriminant analysis) 및 mahalnobis distance(MD) 등(6-9)의 여러통계 방법으로 해석하는 판별분석(정성분석)이 새로운 응용분야로 발전하고 있다. 이러한 판별분석으로 밀가루 순도(6), 보밀과 가을밀(10), 밀의 품종(8), 밀가루 경도(11), 완두관능평가 결과(12), 밀가루 제빵특성과 맥주맥의 맥아 특성(6), 제약원료품의 적정성 여부(13, 14, 15) 및 제품담배(9)등을 판별하는 방법이 보고되어 있다.

농산물의 수입개방에 따라 중국을 중심으로 여러나라의 고춧가루가 많이 한국내에 유입되어 널리 유통되고 있는 실정이다. 특히 문제가 되고 있는 점은 외국의 저가의 수입 고춧가루가 국산으로 둔갑하거나 국산과 혼합되어 판매가 되고 있으며 이로인한 국산 재배 농가의 피해가 막심하며 상대적으로 품질관리가 떨어지는 외국제품을 국내 소비자들이 섭취하게

되는 문제가 있다.

이러한 실정으로 인하여 국가기관에서는 농산물의 원산지 표기를 의무화하고 있으며 수시로 이를 점검하고 있다. 그러나 원산지 규명은 이화학적 분석의 경우 정확성도 떨어지지만 시간이나 비용이 많이 소요되어 최근에는 근적외선 분광법이 새로운 방법으로 제시되고 있다. 그러므로 정확하고 신뢰성 있는 원산지 판별 분석법 개발을 위하여 여러 방법이 연구되고 있는데 본 연구에서는 근적외선을 이용한 원산지 판별을 연구하였다.

본 실험에서는 고춧가루의 고추씨 혼입량의 신속한 측정과 한국산, 중국산 원산지 판별에 근적외선 분광분석법을 도입함으로써 보다 과학적이며 신속하고 정확한 판별기준을 마련하도록 하였다. 또한 본 연구에서 사용한 통계적 분석 방법은 다변량 분석중 주로 근적외선 분광 분석법에서 많이 사용되고 있는 partial least squares(PLS) 방법 (16)을 적용하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 고추(학명 *Capsicum annuum L.*)는 국산의 경우 농산물검사소 각 지역 80개소로 부터 공급을 받았으며 중국산의 경우 대도시의 소비지, 농수산물 유통공사, 세관등에서 공급받았다.

이때 한국산은 농산물검사소 각 출장소 80개로부터 32점을 공급받았고 중국산은 소비지, 농수산물유통공사, 세관등으로부터 145점의 시료를 공급받아 분쇄기로 분쇄후 근적외선 분광분석기로 측정하였다.

고춧가루의 수분은 6-7%로 하였으며 고추씨 함량은 0%, 10%, 20%, 30%로 첨가하여 다음과 같이 시료를 제조하였다.

2. 실험방법

(1) 근적외선 분광분석법

근적외선 분광분석기는 Foss NIRSystems사의 NIRSystem 6500(USA)을 사용하였다. 측정조건은 Table 1과 같다. 스펙트럼은 NSAS (Foss NIRSystems, USA)를 이용하였다.

Table 1. Condition of Scanning Parameters

Range	1100 - 2500 nm
Sample cell	Standard sample cup
Detection mode	Reflectance
Instrument	Near-Infrared Spectrophotometer (Foss NIRSystems, USA)

(2) 시료 제조법

시료는 고춧씨 함량 0%, 10%, 20%, 30%에 따라 Table 2처럼 random selection 방법으로 판별식을 만들기 위한 training set과 이것을 다시 확인하기 위한 validation set으로 나누어서 실험 하였다. 또한 중국산과 국산의 혼합비율을 국산 60% : 중국산 40%, 국산 70% : 중국산 30%, 국산 80% : 중국산 20%, 국산 90% : 중국산 10%으로 하여 Table 3처럼 training set과 prediction set으로 나누어서 실험하였다.

Table 2. Sample Numbers for Training and Validation by Addition Ratio of Red Pepper Seed

For training							
Korea				China			
0%	10%	20%	30%	0%	10%	20%	30%
158	40	46	41	29	33	32	31
For validation							
Korea				China			
0%	10%	20%	30%	0%	10%	20%	30%
20	20	20	20	20	20	20	20

Table 3. Number of Red Pepper Powder Samples for Training and Validation According to Seed Content

For training							
Korea				China			
0%	10%	20%	30%	0%	10%	20%	30%
158	40	46	41	29	33	32	31
For validation							
Korea				China			
0%	10%	20%	30%	0%	10%	20%	30%
20	20	20	20	20	20	20	20

Table 4. Number of Red Pepper Powder Samples for Training and Prediction According to Korean and Chinese Mixed Samples

For training				
Korean	60:40	70:30	80:20	90:10
140	30	30	30	30
For prediction				
Korean	60:40	70:30	80:20	90:10
156	15	40	39	40

(3) 통계분석

고춧가루의 스펙트럼에서 입자크기나 수분에 의한 물리적 성질에 의한 산란효과를 줄이기 위해 원래의 스펙트럼을 20 nm moving window 단위로 이차 미분한 다음 PLS 방법으로 분석하였다. 모든 통계적 처리는 상업용 프로그램인 WINISI(Foss NIRSystems, USA)를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 근적외선 스펙트럼

근적외선 영역의 스펙트럼은 시료의 형태에 관계없이 측정할수 있는 장점은 있지만 그 흡수대가 모두 겹쳐져 있다. 또한 근적외선 반사 스펙트럼은 측정하는 물질의 화학적 성분뿐 아니라, 입자의 크기나 밀도 같은 물리적 영향에도 민감하다. 본 실험에서는 이러한 물리적 영향을 감소시키고 겹친 흡수대의 분리도를 증가시키기 위해 스펙트럼을 20 nm 간격의 moving window에 의한 convolution법으로 1차 및 2차 미분하였다. Fig. 1-2는 한국산 고춧가루와 중국산 고춧가루의 근적외선 반사 스펙트럼을 나타낸 것이다. 1100-2500 nm 영역에서 측정된 것으로 외관상으로 보이는 스펙트럼에서 한국산 시료와 중국산 시료에 따른 차이는 거의 없었다.

2. 고춧씨 함량별 고춧가루의 원산지 판별

본 실험에서 중국산 고춧가루 시료 20여점에 대한 loading value를 0으로 하고 한국산 시료 20여점에 대한 loading value는 100으로 임의로 넣어준 다음 이차미분한 스펙트럼을

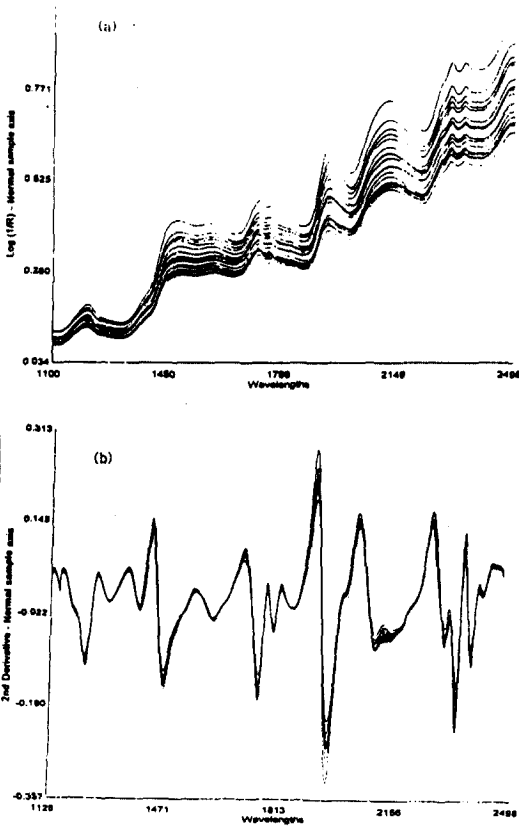


Fig. 1 NIR Spectra of Korean Red Pepper Powder.
(a) original, (b) second derivatization

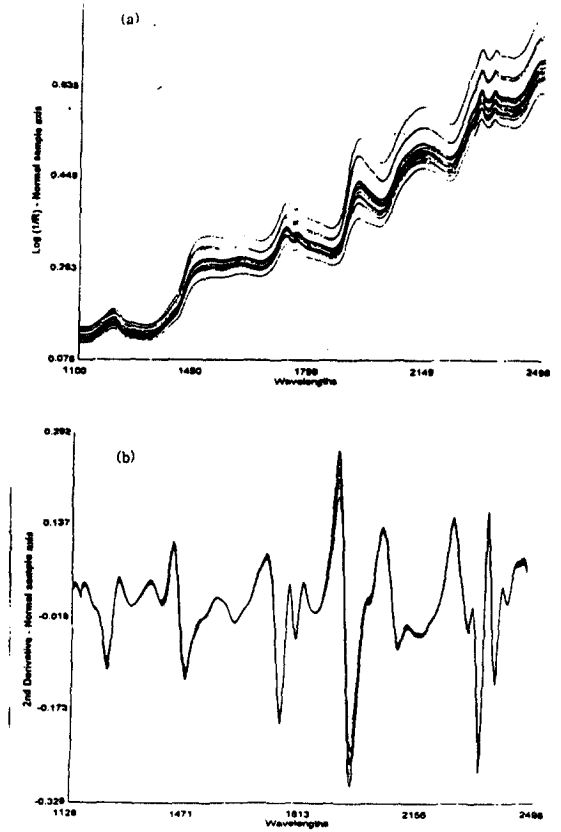


Fig. 2 NIR Spectra of Chinese Red Pepper Powder.
(a) original, (b) second derivatization

PLS분석을 하였다. 상대적인 평가에 의한 최소오차(minimum standard error of cross validation)을 측정하여 최적의 factor를 구하여 분석에 필요한 점량식을 결정하였다.

- 고추씨 함량이 0% 일때는 PLS분석에 의한 계산값이 중국산의 경우는 Fig. 3에서 보는 것처럼 35 이하의 값을 한국산의 경우는 80이상의 값을 보인다는 기준을 모든시료의 값을 비교했을 때 경험적으로 결정할수 있었다. 이러한 기준을 확인하기 위해서 판별식 결정에 사용하지 않은 한국산 시료 20개와 중국산 시료 20개를 위의 판별식을 이용하여 분석한 결과 Table 5와 6에서 나타난 것 처럼 중국산 시료는 평균 12이하의 값을 나타내어 중국산으로 구별이 되었고 한국산은 평균 80이상의 값을 나타내어 한국산으로 정확하게 구별이 되었다.

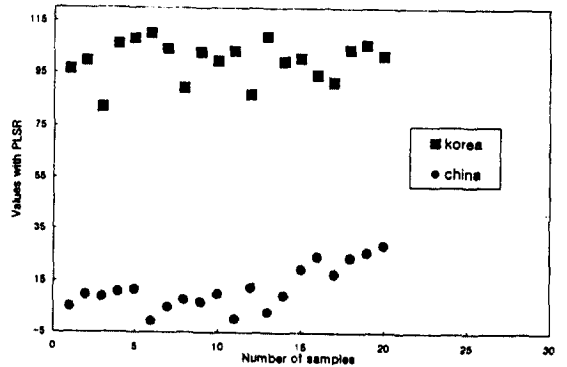


Fig. 3. Scores plot of Korean and China samples with PLS regression using NIR spectrum(0% seed).

- 고추씨 함량이 10%일때는 Fig. 4에서 보는 것 처럼 중국산은 40 이하의 값을 한국산의 경우는 90이상의 값을 보여 주었다. 이를 확인하기 위하여 판별식 결정에 사용하지 않은 한국산 시료 20개와 중국산 시료 20개를 위의 판별식을 이용하여 분석한 결과 Table 5와 6에서 나타난 것 처럼 중국산 시료는 평균 19 이하의 값을 나타내어 중국산으로 구별이 되었고 한국산은 평균 80이상의 값을 나타내어 한국산으로 구별이 되었다.

30이하의 값을 나타내어 중국산으로 구별이 되었고 한국산은 평균 80이상의 값을 나타내어 한국산으로 정확하게 구별이 되었다.

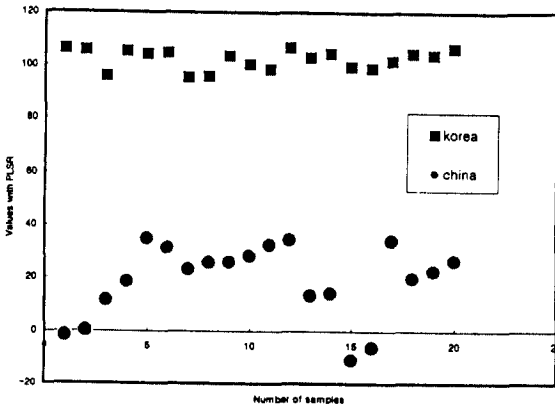


Fig. 4. Scores plot of Korea and China samples with PLS regression using NIR Spectrum(10% seed).

- 고추씨 함량이 20% 일때는 중국산의 경우 Fig. 5에서 보는 것 처럼 50 이하의 값을 한국산의 경우는 95 이상의 값을 보인다는 기준을 모든시료의 값을 비교했을 때 경험적으로 결정할수 있었다. 이러한 기준을 확인하기 위해서 판별식 결정에 사용하지 않은 한국산 시료 20개와 중국산 시료 20개를 위의 판별식을 이용하여 분석한 결과 Table 5와 6에서 나타난 것 처럼 중국산 시료는 평균 35이하의 값을 나타내어 중국산으로 구별이 되었고 한국산은 평균 80이상의 값을 나타내어 한국산으로 구별이 되었다.

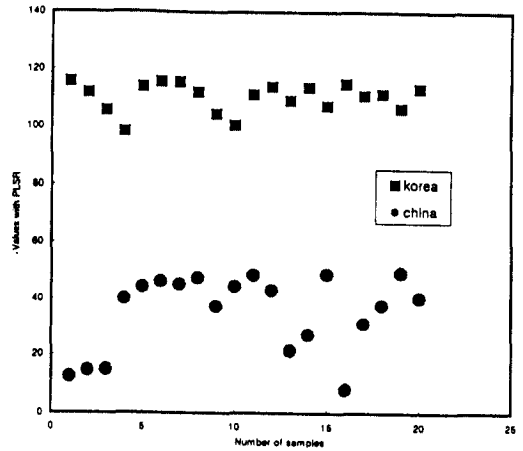


Fig. 5. Scores plot of Korea and China samples with PLS regression using NIR Spectrum(20% seed).

- 고추씨 함량이 30% 일때는 Fig. 6에서 보는 것 처럼 중국산의 경우 70 이하의 값을 한국산의 경우는 100 이상의 값을 보여주었으며 이를 확인하기 위해서 판별식 결정에 사용하지 않은 한국산 시료 20개와 중국산 시료 20개를 위의 판별식을 이용하여 분석한 결과 Table 5와 6에서 나타난 것 처럼 중국산 시료는 평균

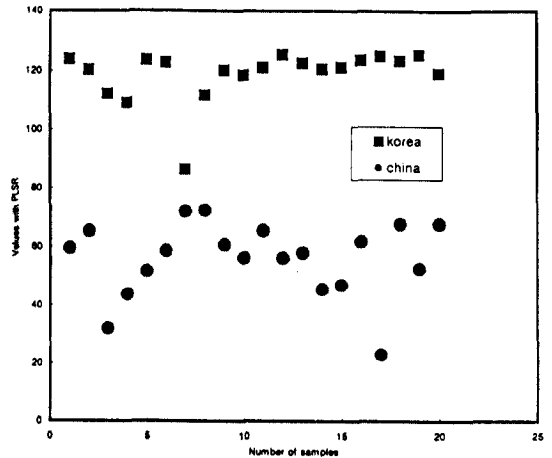


Fig. 6. Scores plot of Korea and China samples with PLS regression using NIR Spectrum(30% seed).

Table 5. Validation Results Originated in China

sample number	country origin	0%	10%	20%	30%
1	China	5.20	-1.56	12.47	59.50
2	China	9.74	0.29	14.55	65.24
3	China	8.93	11.28	14.89	31.94
4	China	10.80	18.52	39.99	43.77
5	China	11.90	34.89	44.19	51.91
6	China	-0.53	31.45	46.11	58.76
7	China	5.12	23.25	44.97	71.76
8	China	7.87	25.83	47.35	72.11
9	China	7.00	25.98	37.29	60.69
10	China	10.18	28.43	44.33	56.38
11	China	0.35	32.53	48.40	65.29
12	China	12.66	34.55	42.98	56.26
13	China	3.22	13.02	21.46	57.96
14	China	9.72	13.98	26.93	45.63
15	China	19.43	-10.76	48.78	47.11
16	China	24.17	-6.02	8.39	61.83
17	China	17.80	34.19	31.01	23.05
18	China	23.89	19.72	37.66	67.56
19	China	25.87	22.50	49.30	52.72
20	China	28.58	26.61	40.44	67.64
Average		12.14	19.09	35.07	55.85

Table 6. Validation Results Originated in Korea

sample number	country origin	0%	10%	20%	30%
1	Korea	96.18	106.24	115.70	123.99
2	Korea	99.36	105.80	111.85	120.41
3	Korea	82.09	95.84	105.62	112.26
4	Korea	105.83	105.32	98.03	109.09
5	Korea	107.99	104.23	113.91	123.76
6	Korea	110.02	104.81	115.57	122.92
7	Korea	103.94	95.43	115.46	86.50
8	Korea	89.18	95.78	111.94	111.95
9	Korea	102.64	103.60	104.30	120.28
10	Korea	99.20	100.37	100.17	118.65
11	Korea	103.02	98.51	111.08	121.18
12	Korea	86.84	106.84	113.90	125.44
13	Korea	108.87	102.99	109.02	122.65
14	Korea	98.99	104.46	113.70	120.64
15	Korea	100.33	99.46	107.10	121.31
16	Korea	94.19	98.96	114.87	123.75
17	Korea	91.54	101.75	110.85	125.13
18	Korea	103.74	104.57	111.45	123.57
19	Korea	105.60	104.07	106.37	125.56
20	Korea	101.45	106.61	113.34	119.35
Average		99.55	102.28	110.21	118.91

Table 7. Validation Accuracy of Mixed Red Pepper Powder(Korea:China=60:40) among 2nd Derivative Spectra

	Validation		
	N	Error	Accuracy(%)
Korean red pepper powder	156	0	100
Mixed red pepper powder(60:40)	15	0	100

SECV 0.1799

Table 8. Validation Accuracy of Mixed Red Pepper Powder(Korea:China=70:30) among 2nd Derivative Spectra

	Validation		
	N	Error	Accuracy(%)
Korean red pepper powder	156	0	100
Mixed red pepper powder(70:30)	40	1	97.50

SECV : 0.1662

Table 9. Validation Accuracy of Mixed Red Pepper Powder(Korea:China=80:30) among 2nd Derivative Spectra

	Validation		
	N	Error	Accuracy(%)
Korean red pepper powder	156	2	98.7
Mixed red pepper powder(80:20)	39	1	97.4

SECV : 0.1961

Table 10. Validation Accuracy of Mixed Red Pepper Powder(Korea:China=90:10) among 2nd Derivative Spectra

	Validation		
	N	Error	Accuracy(%)
Korean red pepper powder	156	7	95.5
Mixed red pepper powder(90:10)	40	2	95.2

SECV : 0.2419

이상 고추씨 함량에 따른 원산지 구별은 고추씨 함량이 증가할수록 중국산과 한국산의 차이가 크지 않음을 알수 있었다.

3. 중국산과 국산고춧가루의 혼합비율에 따른 고춧가루의 원산지 판별

본 실험에서 사용한 고춧가루는 한국산 100% 156점, 중국산과 혼합비율에 따라 한국산 고춧가루 : 중국산 고춧가루를 60:40, 70:30, 80:20, 90:10의 시료 각각을 15점, 40점, 39점, 40점에 대한 스펙트럼을 PLS 분석을 하였다. 이 분석방법의 정확성을 확인하기 위하여 판별식을 만드는데 사용하지 않은 한국산 시료와 중국산 시료의 혼합비율에 따른 검사 결과 Table 6 - 9에서 볼수 있듯이 신뢰도는 60:40 혼합의 경우 100%, 70:30 혼합의 경우 97.5%, 80:20 혼합의 경우 97.4%, 90:10 혼합의 경우 95.2%를 나타냈다. 중국산 고춧가루의 혼합비율이 낮을수록 판별의 정확성이 약간 떨어지는 것으로 판단되지만 근적외선 분광분석법에 의한 한국산 및 중국산 고춧가루의 판별이 가능한 것으로 사료된다.

IV. 결 론

본 실험에서 분석한 고춧가루 시료의 한국산 및 중국산 원산지를 판별하기 위하여 근적외선 분광분석기로 1100 - 2500 nm의 영역에서 반사 스펙트럼을 측정한 다음 2차 미분하여 1100-2500 nm에서 PLS를 응용한 supervised learning법을 이용하여 다변량 분석한 결과 한국산 시료는 한국산으로 중국산 시료는 중국산으로 판별할수 있었다.

앞으로 보다 광범위하게 농산물의 원산지 판별에 본 방법을 이용할수 있도록 꾸준한 연구가 필요하다. 정확한 판별법을 위하여 본 연구에서 사용한 PLS 방법 뿐아니라 여러 가지 자료처리법 즉 분광스펙트럼의 전처리 방법 등을 연구하여 패턴분석에 의한 방법의 적용과 개발을 지속적으로 수행해야 할 것이다.

그리고 몇몇 농산물에 적용되고 있는 근적외선 분광법을 더욱 다양하게 많은 농산물에 적용시켜 활용할수 있도록 지속적인 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

1. 김상순 : 한국전통식품의 과학적 고찰, 숙명여자대학교 출판부, 161(1985)

2. 이성우, 김광수, 이수성, 조영관 : 고춧품종에 따른 과실형질과 화학성분에 관한 연구, 한국원예학회지, 13, 27(1973)

3. 전재근, 박상기 : 고춧가루의 색도측정과 품질과의 관계, 한국농화학회지, 22(1), 18 (1979)

4. Patrick G. Hoffman, Mary C. Lego and William G. Galetto : Separation and quantitation of red pepper major heat principles by reverse-phase high-pressure liquid chromatography, J. Agric. Food Chem., 31(6), 1326(1983)

5. 배명희, 이성우 : 고추의 역사와 품질평가에 관한 연구, 한양대학교 한국생활과학연구, 197 (1987)

6. Osborne, B.G. and T. Fearn : Near infrared spectroscopy in food analysis, Longman Scientific & Technical, Harlow Essex, U.K., pp 1-182 (1986)

7. Williams, phil and Norris, Karl : Near infrared technology in the agricultural and food industry, American Association of Cereal Chemists, Inc., Minnesota, 201 (1987)

8. Bertrand, D., P. Robert and W. Loisel : J. Sci. Food Agric. 36, 1120 (1985)

9. Dominguez, L.M. and Seymour S.K. : Making light work, Advances in NIR spectroscopy, VCH publishers, New York, U.S.A., 179 (1992)

10. Delwiche, S. R. and K. H. Norris : Cereal Chem., 70(1), 29 (1993)

11. Norris, K. H., W. R. Hruschka, M. M. Bean and D. C. Slaughter : Cereal Foods World, 34 (9), 696 (1989)

12. Kjolstad, L., L. Isaksson and H. J. Rosenfield : J. Sci. Food Agric., 51, 247 (1990)

13. Gemperline, P. J., L.D. Webber and F.K. Cox : Anal. Chem., 61, 138 (1989)

14. Mark, H. L. and D. Tunnell : Anal. Chem., 57, 1449 (1985)

15. Shah, N. K. and P.J. gemperline : J. Amer. Chem. Soc., 62, 465 (1990)

16. Beebe, Kenneth R. and Kowalski, Bruce R. : An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis, Ana. Chem., 59, 1007 (1987)