홍삼의 자기 공명 특성

Nuclear Magnetic Resonance Characteristics of Korean Red Ginsengs

이승조* 임종국* 김성민* 김철수*
정회원 정회원 정회원
S. J. Lee J. G. Lim S. M. Kim C. S. Kim

1. 서론

인삼은 가공 방법에 따라 수삼, 홍삼, 태극삼, 백삼등으로 분류할 수 있으며 이 중에서 홍삼은 인삼을 장기간 저장할 목적으로 제조된 13% 내외의 함수율을 가지는 삼을 일컫는다. 홍삼의 원료로는 6년근 수삼을 주로 사용하며 밭에서 채굴한 원료수삼을 세척한 후 증기 또는 기타방법으로 쪄서 익혀 말리는 과정등을 거치며 담황갈색 또는 담적갈색의 색상을 띤다. 홍삼은 국내에서 생산되는 농산물중 높은 부가가치를 가지고 있으며, 이렇듯 고부가가치의 홍삼에 있어서 내부 품질 평가 요소인 내공을 비롯한 내백 및 생내백의 판별은 양성된 전문 인력에 의존하여 관능적으로 실시되고 있다. 내공은 몸통 또는 다리내부에 공간이 생긴 것을 말하며 내백은 몸통 또는 다리내부에 갈색화 되지 아니한 백색의 부분이 생긴 것을 말한다.(박명규, 1996)

자기 공명을 이용한 분석방법은 시료의 물리적, 화학적 성질에 대한 정보를 정확히 측정할 수 있으며, 생물체를 대상으로 했을 때 안전하고, 비파괴적인 방법을 사용하는 장점이 있다. 그래서 화학, 생물, 농업 등 많은 분야에서 50년 넘게 연구가 이루어져 왔으며, 농산물의 내부 품질에 관한 연구 또한 활발히 진행되고 있다(Kim, 1999). 저수분의 농산물을 대상으로 한 연구로 Brusewitz(1988) 등은 20% 이내의 함수율을 가지는 밀의 함수율 측정에 NMR(Nuclear Magnetic Resonance)을 이용하였으며, 국내에서는 밀가루, 고춧가루등 저수분의 농산물에 대한 NMR 특성에 대한 연구가 이루어졌다(Cho *et al.*, 1997; Cho *et al.*, 1996). 최근에는 Jang(1998)등이 홍삼의 용적밀도 측정 및 내부 조직의 특성을 분별하는데 NMR을 이용하였다.

NMR에서 이완 상수인 스핀-격자 이완시간(T_1)과 스핀-스핀 이완 시간(T_2) 그리고 프로톤밀도(ρ)는 대상물의 상태에 따라 변하는 중요한 인자들로써 T_1, T_2 의 측정은 NMR 연구에 기초가 되는 것이다. 본 연구의 목적은 홍삼의 NMR 특성인자를 측정하여 특성을 분석하고 NMR 특성인자와 홍삼 등급간의 관계를 분석하는 것이다.

2. 재료 및 방법

* 전북대학교 농과대학 생물자원시스템공학부 생물자원기계공학전공(농업과학기술연구소)

가. 홍삼 시료

실험에는 부여 고려인삼창에서 제조하고 홍삼 선별 전문가에 의해서 천삼(heaven's grade), 지삼(earth's grade), 양삼(good grade) 세 등급으로 분류된 52편(片)의 홍삼을 사용하였다. 양삼의 경우 조직 상태에 따라 내공삼(internal cavity), 내백삼(inside white part), 생내백삼으로 분류되었다. 등급별 실험 샘플수는 천삼 10편, 지삼 13편, 양삼 29편 (내공삼 12편, 내백삼 8편, 생내백삼 9편)이었다.

나. NMR 장비

본 실험에서는 University of California, Davis의 Department of Food Science & Technology에서 보유하고 있는 NMR spectrometer를 사용하였다. 사용된 장비는 NMR 전문생산업체인 독일의 Bruker 社에서 제작한 10MHz pulsed NMR로서 주요 사양 및 특성은 Table.1과 같다.

Table.1 Specifications of NMR equipment

10MHz Pulsed NMR equipment		
specifications		properties
Company	Bruker, Germany	- Pulsed NMR - Measuring the quantity of hydrogen atoms in an area of interest - Fast - Three typical analysis; 1) ratio → solid-state content of edible oil 2) absolute → oil content in seeds 3) relaxation → T_1 and T_2 measurement
Pulse	10MHz	
Model	PC110	
Magnet	PC MAG 50x125	
Probeheads	PCPH 10/40 RTA	
Tube size	ϕ = 30mm, 40mm	

다. 펄스 파형(pulse sequence)

홍삼 시료에 대한 T_1 값을 측정하기 위해 inversion recovery pulse sequence를 사용하였다. 180° pulse를 부여하고 반전 시간(inversion time)을 0.1 msec 로 지연한 후 90° pulse를 주고 그 후 재 초점 pulse로 180° pulse를 사용하여 데이터를 획득하였다. 데이터 포인트 획득에 있어서 포인트 수는 20으로 했으며 pulse sequence를 5번 적용하여 그 평균의 값을 이용하였다. 또한 시간 간격은 최초 0.2 msec에 데이터 획득 후 매번 1.6 배를 하여 시간 간격을 넓혀 갔다. T_2 값을 측정하기 위하여 CPMG(Carr Purcell Meiboom Gill) pulse sequence(Davenel *et al.*, 1992)를 사용하였다. 데이터 포인트 수는 30으로 했으며 TE=0.1 msec로 하였다. T_2^* 값 측정에 있어서 사용한 FID(free induction decay, 자유 유도 감쇠) 신호 획득 간격은 0.03 msec로 하였고 데이터 획득 포

인트 수는 80으로 하였으며, 동일 샘플에 대해 3일간 1일 1회씩 반복 측정하였다.

라. T_1 , T_2 및 T_2^* 곡선 근사 프로그램(curve fitting program)

NMR로부터 얻어진 데이터는 high level programing 언어인 MATLAB(version 5.0 for window, Mathworks)을 이용 exponential curve fitting 알고리즘을 이용하여 T_1 , T_2 및 T_2^* 값을 추정하였다.

마. 홍삼의 건조중량 측정

NMR 측정 후 뇌두가 제거된 홍삼을 실톱을 이용하여 뇌두 아랫부분에서 약 5-10mm 부분을 절단하여 절편을 만든 후 이를 건조중량(dry weight) 측정 시료로 사용하였다. 전체 52편의 홍삼을 절단하여 측정용 시료를 준비했으며 절편의 두께는 3~5mm, 무게는 2.2~3.63g 사이의 범위였으며 시료당 2~3개를 만들었다. 홍삼 절편의 건조에는 진공오븐을 사용하였으며, 압력은 *140torr* , 온도는 *40℃*를 유지하여 *48*시간 동안 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 홍삼의 물성치인 건조 중량과 NMR 특성인자들과의 상호관계를 나타낸 것으로써, 그림에 보듯이 건조 중량이 가장 높은 등급인 지삼이 T_1 시간(14.60 msec), FID ratio(3.83)은 가장 작은 값을 나타냈으며, T_2 시간(0.26 msec), T_2^* 시간(0.11 msec)은 가장 큰 값을 나타냈다.

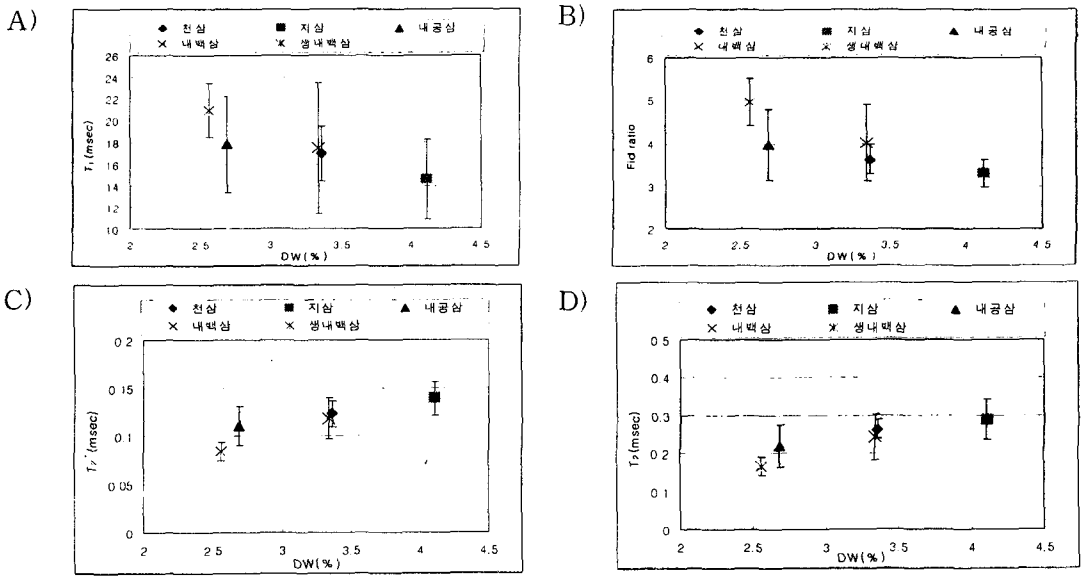

Fig.1 Comparison of dry weight and each red ginseng grade calculated NMR parameters

Table.2 NMR parameters and D.W of red ginsengs

grade \ parameters		T_1(msec)			T_2(msec)			T_2^*(msec)			FID ratio			D.W (%)
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	
천삼	mean	16.9260	17.1509	16.8015	0.2632	0.2584	0.2721	0.1230	0.1054	0.1268	3.6290	4.2990	3.5710	3.3602
	Std.	2.4732	2.5550	2.4694	0.0259	0.0270	0.0246	0.0185	0.0140	0.0109	0.4110	0.5520	0.1320	0.8392
	mean	16.9594			0.2645			0.1184			3.8329			
	Std.	0.1770			0.0069			0.0114			0.4048			
지삼	mean	14.6030	14.5942	14.6166	0.2887	0.2835	0.2846	0.1391	0.1243	0.1380	3.3070	3.7940	3.3360	4.1091
	Std.	3.7662	3.6750	3.5650	0.0587	0.0517	0.0523	0.0222	0.0212	0.0159	0.3880	0.5160	0.3000	0.8675
	mean	14.6044			0.2855			0.1338			3.4791			
	Std.	0.0113			0.0027			0.0082			0.2733			
양삼 내공삼	mean	17.7620	18.0720	18.3467	0.2194	0.2129	0.2189	0.1104	0.0872	0.1075	3.9720	5.3730	4.3930	2.6874
	Std.	4.2435	4.3330	4.7813	0.0610	0.0579	0.0492	0.0212	0.0178	0.0250	0.5450	1.3470	0.9400	0.7405
	mean	18.0601			0.2170			0.1017			4.5793			
	Std.	0.2926			0.0036			0.0126			0.7189			
양삼 내백삼	mean	17.4210	17.4852	17.8007	0.2430	0.2338	0.2419	0.1183	0.0884	0.1073	4.008	5.0550	4.1920	3.3383
	Std.	6.1816	5.9329	6.0657	0.0626	0.0561	0.0634	0.0282	0.0168	0.0204	0.9650	1.0740	0.8980	0.7632
	mean	17.5688			0.2395			0.1047			4.4183			
	Std.	0.2033			0.0050			0.0151			0.4565			
양삼 생내백삼	mean	20.9490	21.4891	22.3523	0.1656	0.1694	0.1599	0.0846	0.0706	0.0865	4.9660	6.1240	5.0120	2.5597
	Std.	2.5387	2.7423	2.7354	0.0298	0.0222	0.0251	0.0098	0.0098	0.0129	0.5170	0.9200	0.7560	0.5746
	mean	21.5966			0.1649			0.0804			5.3676			
	Std.	0.7079			0.0047			0.0086			0.6558			
mean		17.5322			0.2342			0.1078			4.3354			3.1449
Std.		2.2741			0.0465			0.0199			0.7275			0.7176

또한, 건조중량이 가장 낮은 등급인 생내백삼이 T_1 시간(21.59 msec), FID ratio(5.36)은 가장 큰 값을 나타내었고, T_2 시간(0.16 msec), T_2^* 시간(0.08 msec)은 가장 작은 값을 나타내었다. 홍삼 시료내 수분의 함량이 많을수록 자유수의 증가에 의해 T_2 값이 증가하는 것으로 보고되었으며(Jang *et al.*, 1998), 실험 결과 T_2 의 경우 알려진 바와 일치하는 것을 볼 수 있다.

Fig.1에서 보듯이 T_1의 경우 다른 NMR 특성인자 들에 비해 편차가 크게 나타났다. 홍삼의 경우 내부 조직의 특성의 차이에 의해 넓은 범위의 T_1을 가지는 것으로 보고되었고(Jang *et al.*, 1998), 실험 결과 내백삼 등급이 편차가 가장 큰 T_1 을 가지는 것으로 나타났다. 이것은 내백 조직이 홍삼에서 차지하는 비율의 차이에 의해 발생한 것으로 생

각된다.

Table.2는 각 등급별 홍삼의 날짜별 NMR 특성인자를 나타낸 것으로 T_1 의 경우 14.60~21.59 msec, T_2 는 0.16~0.26 msec, T_2^* 는 0.08~0.13 msec, FID ratio 는 3.47~5.36 msec 수준의 값을 나타내었다. 각 등급별로 T_1, FID ratio 값은 양삼 > 지삼 > 천삼 순으로 높았으며, T_2, T_2^* 값은 지삼 > 천삼 > 양삼 순으로 높았다. 용적 밀도와 T_1, T_2와의 관계에서 용적밀도가 증가할수록 양성자가 흡수한 에너지를 주위 격자에 신속하게 공급하여 이완이 촉진되기 때문에 T_1 값은 감소하고, 양성자와 다른 원자와 결합력의 세기가 약한 물질의 함량이 많기 때문에 T_2 값은 증가하는 것으로 보고되었다(Jang *et al.*, 1998). 홍삼의 경우 정상조직은 내백조직에 비해 치밀한 조직을 가지는 것으로 알려져 있으며(Do *et al.*, 1985; Park *et al.*, 1998), 내백 조직은 정상조직에 비해 용적밀도가 낮은 것으로 보고되었다(Jang *et al.*, 1998). Table.2에서 보듯이 내백, 생내백삼은 천삼, 지삼에 비해 T_1, FID ratio 값은 작고 T_2, T_2^* 값은 큰 것으로 나타나 T_1, T_2의 경우 알려진 바와 동일한 결과를 얻었으나, 표준편차를 고려해 볼 때 등급간에 뚜렷한 차이가 있다고 보기는 곤란하다. 그러나, 이는 실험에 사용된 각 등급별 샘플수가 적기 때문에 발생한 오차일 것으로 생각되며 향후 더 많은 샘플을 대상으로 실험하면, 보다 정확한 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

T_2와 T_2^*를 비교해 보면 Table.2 와 Fig.2에서 보듯이 T_2 의 경우 날짜별로 계산한 결과값이 비슷한 값을 가지나 T_2^* 의 경우 날짜별로 계산한 결과값간의 차이를 보였다. 이는 T_1, T_2 값이 시료의 고유값을 나타내는데 반해 T_2^* 의 경우는 NMR 장비의 자장의 불균일에 의해 발생한 시료내 국소적 자기장의 변화에 의한 T_2 값을 나타내기 때문으로 동일한 장비를 사용할 경우에도 주위 환경의 변화 등에 의해 다른 값이 나올 수 있는 가능성이 높다. 그러므로, 홍삼의 등급 판정에 있어 T_2^* 값을 이용할 경우 측정 NMR 장비의 안정성이 우선 되어야 할 것으로 생각된다. 또한 일반적으로 $T_2 > T_2^*$ 이며 본 실험에서 T_2^* 는 T_2 에 약 50 % 수준의 값을 나타내었다.

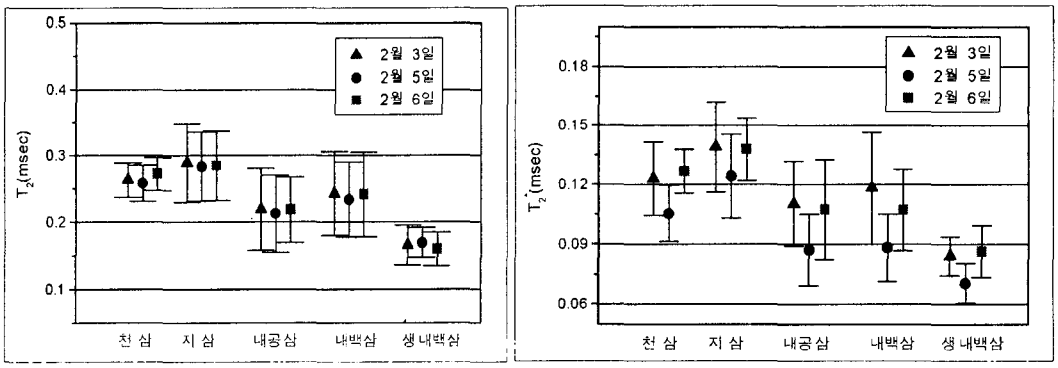

Fig.2 Comparison of each ginseng grade T_2 and T_2^*

4. 요약 및 결론

NMR을 이용하여 홍삼의 각 등급별 T_1, T_2 , T_2^* , FID ratio를 측정하여 NMR 특성을 분석하였고, 홍삼 등급과 NMR 특성인자의 상호관계를 알아보았다. 내부 조직이 불량인 홍삼(내백삼, 생내백삼)은 정상적인 홍삼(천삼, 지삼) 에 비해 T_1, FID ratio 값은 작고, T_2, T_2^* 값은 컸으며, 건조 중량이 높을수록 T_2, T_2^* 값은 커지고, T_1, FID ratio 값은 작아지는 것으로 나타나 홍삼의 내부조직상태와 수분 함량에 따라 NMR 특성인자값의 차이가 있음을 알 수 있었으며, NMR 특성인자를 이용하여 홍삼의 등급을 판정 할 수 있는 가능성을 확인하였다.

5. 참고문헌

1. Brusewitz, G. H., M. L. Stone. 1987. Wheat Moisture by NMR. ASAE Vol.30(3):858~863

2. Cho, S. J., C. H. Chung 1996. Development of NMR Based Prototype Sensors for Non-destructive Sugar Content Measurement in Fruits. Journal of the Korean Society for Agricultural Machinery Vol.21(3):336~442

3. Cho, S. J., C. H. Chung, D. H. Noh. 1997. Moisture Content Measurement of Red-pepper Powder Using 10 MHz pulsed NMR. Food Engineering Progress Vol. 1(1):42~46.

4. Davenel, A., P. Marchal. 1992. Discrimination Analysis Applied To Moisture Determination in Raw Materials For Animal Feed By Pulsed NMR. ASAE Vol.35(6):1891~1897

5. Do, J. H., S. D. Kim, H. S. Sung. 1985. Biochemical and Histological Characteristics of Inferior Red Ginseng . Korean J. Ginseng Sci. Vol.9(2):256~263

6. Jang, G. C., R. Ruan. 1998. Determination of Bulk Density and Internal Structure of Red Ginseng Root Using NMR. Korean J. Ginseng Sci. Vol.22(2):96~101

7. Kim, S. M. 1999. Applications of Magnetic Resonance Techniques in Agriculture. Journal of the Korean Society for Agricultural Machinery Vol.24(3):275~288

8. Park, H., B. G. Cho, J. S Lee. 1988. Ultrastructure of Normal and Inside White Part in Korea Red Ginseng. Korean J. Ginseng Sci. Vol.12(2):153~157

9. 박명규. 1996. 최신고려인삼(성분 및 효능편). 한국인삼연초연구원 225~239