

## 수집약쑥의 휘발성 향기성분 패턴분석

류수노\*<sup>†</sup> · 양종진\* · 이동진\*\*

\*한국방송통신대학교 자연과학대학 농학과, \*\*단국대학교 생명자원과학대학

### Pattern Analysis of Volatile Components for Collected Mugwort (*Artemisia spp.*)

Su-Noh Ryu<sup>†</sup>, and Jong-Jin Yang

\*Department of Agricultural Science, Korea National Open University, Seoul 110-791, Korea

\*\*College of Bio-resources Science, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

**ABSTRACT :** This study was performed to investigate the differences among three varieties of Mugwort by using the electronic nose. Volatile components from these products were discriminated by the VaporPrint™ without pretreatment. Pattern recognition was carried out, VaporPrint™ analysis showed the differences among locally produced ones. Polar derivative pattern for the collected mugwort using VaporPrint™ between Sajabalssuk and Sajuarissuk had no difference, but Ssajuarissuk and Injinssuk had a lot of difference. Thus aroma pattern between locally produced ones could be distinguished.

**Keywords:** mugwort, VaporPrint™, aroma analysis.

**휘발성** 향기 성분을 함유한 작물은 재배생산지의 기후조건과 토양조건 등의 영향에 따라 구성성분이나 함량의 차이를 보이기도 한다. 또한 그 차이점이 미세하여 분석기기로 분석하는데 여러 가지 한계에 부딪히기도 한다. 특히, 많은 종류의 시료와 반복실험을 하게 되는 경우 미세한 함량 차이를 판별한다는 것은 쉽지 않은 일이다.

이러한 문제를 해결하는데 전자코가 활용되었다. 전자코는 별도의 전처리 과정없이 손쉽게 내장된 센서에 의해 감지된 물질에 대한 응답을 통하여 패턴인식을 하게 하여 분별할 수 있는 장치이다. 제1세대 전자코의 경우, Conducting polymer 센서나 metal oxide 센서를 활용하여 다수의 센서를 사용하여 시료를 측정한다음 그 결과를 통계 프로그램을 활용하여 2차원, 3차원으로 압축하여 나타냈다. 1세대 전자코의 문제점은 특정센서로 분석하기 때문에 개개의 센서와 특정성분간 반응이 어떻게 일어나는지가 명확하지 않고 표준물질을 사용하여도 정량적 분석에 한계가 있었다.

제2세대 전자코의 경우, 전처리가 중요한 GC와 센서의 한계성을 갖고 있는 1세대 전자코의 단점을 상호보완하고 있다. z-

Nose는 GC에 SAW센서(Surface Acoustic Wave : SAW)를 검출기로 머무름 시간값이 초단위로 약 30초 내외에 분석이 이루어지는 온도 프로그램에 따라 휘발도에 의해 각기 다른 휘발성분들이 순차적으로 센서에 전달된다. 휘발성분들이 비특정 센서의 응답 중복범위를 벗어날 수 있을 뿐만 아니라 휘발성분이 SAW센서에 흡착과 탈착을 반복하면서 불과 10초 동안 500여개의 chemical sensor가 분석할 수 있는 효과가 있다.

이러한 기술은 한약재인 당귀와 천궁의 원산지 판별에도 활용된 바 있으며 식품분야에서도 완제품의 품질관리나 원료의 이취, 유통기간에 따른 향의 변화, 그리고 발효공정의 조절 및 숙성 정도 파악 등 다양한 분야에서 응용이 가능하다.

본 연구의 목적은 시료의 전처리가 필요 없고, 초단위로 분석이 가능하면서 아주 미량성분까지도 검출할 수 있는 2세대 전자코 시스템을 이용하여 자생쑥의 향기분석 결과와 패턴 인식을 토대로 국내에서 많이 이용되고 있는 사자발쑥과 시주아리쑥, 그리고 인진쑥을 판별하고 저장년도에 따른 향기성분 변화 pattern을 조사, 분석하였다.

### 재료 및 방법

#### 재 료

본 연구에 사용된 쑥은 강화도에서 2003년과 2004년 직접 수집하여 분석에 사용하였다. 1년, 2년, 3년 저장된 시료를 강화 현지에서 직접 수집하여 분석 재료로 이용하였다. 향기 성분의 휘발이 잘 되도록 막자사발을 이용하여 분말 상태(20 mesh)로 만든뒤, 분말 시료는 240 ml vial(Supelco. Bellefonte, PA, USA)에 3 g을 넣고 테프론으로 코팅된 septa (PTFE/Silicone septa, Supelco)로 밀봉하였고, 건조된 시료는 40 ml vial에 1.5 g을 넣어 같은 방법으로 밀봉하여 24°C에서 1시간 방치 후 분석에 사용하였다.

#### 전자코 분석

실험에서 분석에 사용된 기기는 z-NOSE™ M4100(Electronic

<sup>†</sup>Corresponding author: (Phone) +82-02-3668-4631 (E-mail) ryusn@knou.ac.kr

Sensor Technology, Newbury park, CA, USA)이며, 이 전자코(GC/SAW Electronic Nose)는 GC 시스템에 SAW라는 검출기가 사용되었다.

준비된 시료가 평형이 이루어졌을 때, 내장되어 있는 펌프의 가동으로 인하여, 시료의 주입구를 통하여 시료의 휘발성 성분만 주입되며 쑥은 20초 동안 향기성분을 채취하였다. 이렇게 주입된 시료는 경로에 따라 트랩에 저장되었다가, 운반기체(고순도 헬륨: 99.9995%)에 의해 DB-5 capillary 컬럼(0.33  $\mu\text{m}$ , 0.25 mm  $\times$  1 m, J & W Scientific, Folsom, CA, USA)으로 전달되며 여기서 온도 프로그램에 의해 물질 분리가 일어나고, SAW 센서에 의하여 검출되어졌다. 재현성을 보기 위하여 매 시료마다 3회 반복 실험을 하였으며, 분석 소요시간은 30초 내외, 컬럼의 온도는 30°C에서 120°C까지 3°C/sec로 프로그램하였고, 주입구 온도는 130°C, 밸브의 온도는 110°C, 센서의 온도는 30°C로 설정하여 분석하였다.

### 패턴분석

SAW센서로부터 얻어진 머무름 시간별 frequency의 변화를 미분하여 얻은 크로마토그램 즉 derivative형태는 VaporPrint™ 이미지 소프트웨어를 이용하여 머무름 시간을 angular variables로, 전자코의 응답정도를 radia variables를 사용하여 초기의 머무름 시간으로부터 마지막 성분이 검출된 머무름 시간까지를 360° 원형 모양의 polar derivative pattern으로 이미지화하여 나타내었다.

### 결과 및 고찰

z-Nose 전자코 시스템에 의하여 분리된 시료의 휘발성 성분들이 SAW 센서에 흡착되면 센서는 일정하게 진동을 하고 있다, 흡착과 동시에 진동수의 변화를 일으킨다.

Fig. 1은 분말쑥시료의 크로마토그램이고 Fig. 2는 건조된 쑥시료의 크로마토그램이다.

노 등이 제시한 바와 같이 머무름시간(Retention time)에 따라 SAW센서로부터 얻어진 진동수의 변화패턴을 미분하여 나타낸 것이다(Noh, 1997, 2002).

10초 동안에 16가지의 성분이 검출되었으며 이들 성분들은 대부분 사자발쑥과 싸주아리쑥은 비슷하게 구성되어 있으나 인진쑥에선 다른 패턴을 보여주었고 함량도 차이가 크게 나타났다.

R5 이후 사자발쑥, 싸주아리, 인진쑥의 피크 양상이 두드러진 차이를 뱀으로써 향의 조합이 다름을 알 수 있었다. 여러 피크 성분 중 대표적으로 인진쑥은 R9 이후 여러개의 피크가, 싸주아리쑥의 경우 R7 이후 R8, R9의 성분피크 차이가 나타났다. 이는 Fig. 2에서 R7 함량 차이와 R6과 R7사이의 피크 양상으로 차이를 볼 수 있다. 이들 성분이 구체적으로 어떤 성분인지 밝혀진 상태는 아니지만 이들 각 성분의 함량에 따

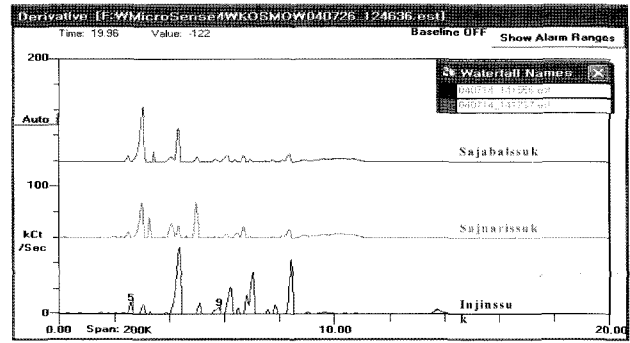


Fig. 1. Derivative pattern of chromatogram for the mixed mugwort by GC based on SAW sensor.

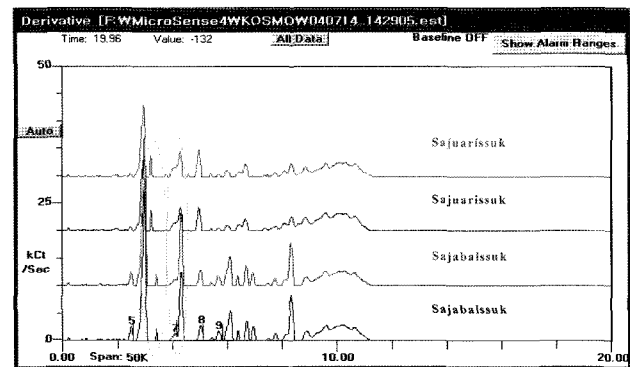


Fig. 2. Derivative pattern of chromatogram for the the dried mugwort by GC based on SAW sensor.

른 차이를 VaporPrint™로 이미지화하여 향의 패턴 차이를 나타낸 결과, 사자발쑥과 싸주아리쑥, 그리고 인진쑥의 polar derivative 패턴이 확연히 차이가 있음을 알 수 있었다(Fig. 3).

향기 성분으로부터 개개 성분을 분리시키는 것도 의미 있는 일이지만, 같은 성분이라 할지라도 성분의 조합 비율이 어떻게 이루어져 있는가에 따라서 다른 냄새로 인식 될 수 있다. 그러므로 휘발 성분의 조합 비율을 패턴으로 표현할 수 있는 방법으로 VaporPrint™를 사용하여 나타내면 Fig. 3처럼 한눈으로 향의 패턴을 볼 수도 있다. 사람마다 지문이 제각기 다른 것처럼 VaporPrint™로 나타낸 그림 이미지가 그 향만이 가지고 있는 지문과도 같이 특성을 잘 나타낼 수 있는 것이다. 이와 같은 방법을 이용하여 같은 성분의 향이 있을지라도 향의 조합비율에 따라 세 시료간의 차이를 보다 확실히 파악할 수 있었다.

또한 자원식물의 경우 채취시기, 재배기후 및 토양조건 등 같은 식물종이라 할 지라도 지역에 따라 향의 차이가 나기 마련이다.

본 실험에서는 3종의 쑥 시료를 통하여 미세한 향의 조합에서 차이가 있었는데 Fig. 4에서와 같이 뚜렷하게 차이가 나고 있으며 다른지역에서 생산된 쑥이라 할 지라도 전체적인 양상은 일정한 양상을 보이고 있으나, 패턴양상의 차이가 확실하

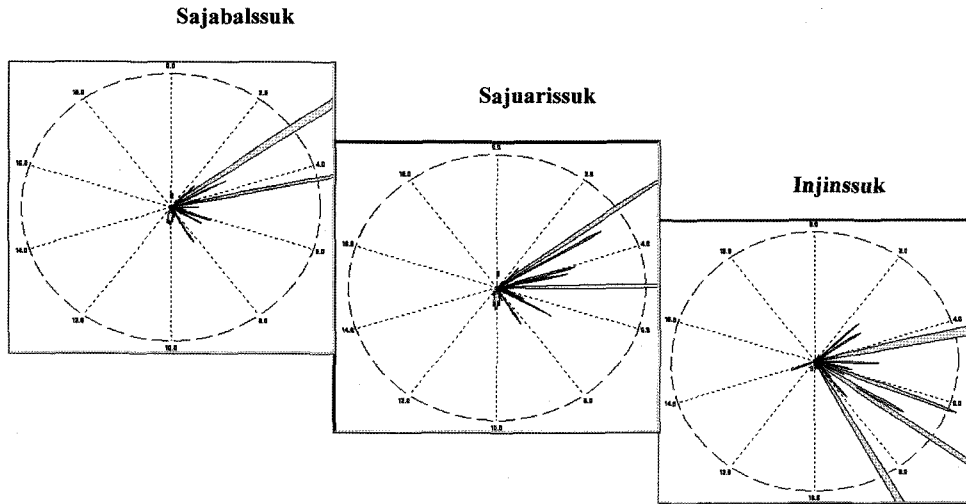


Fig. 3. Polar derivative patterns for the collected mugwort using VaporPrint™. ※Number means retention time (sec) of GC

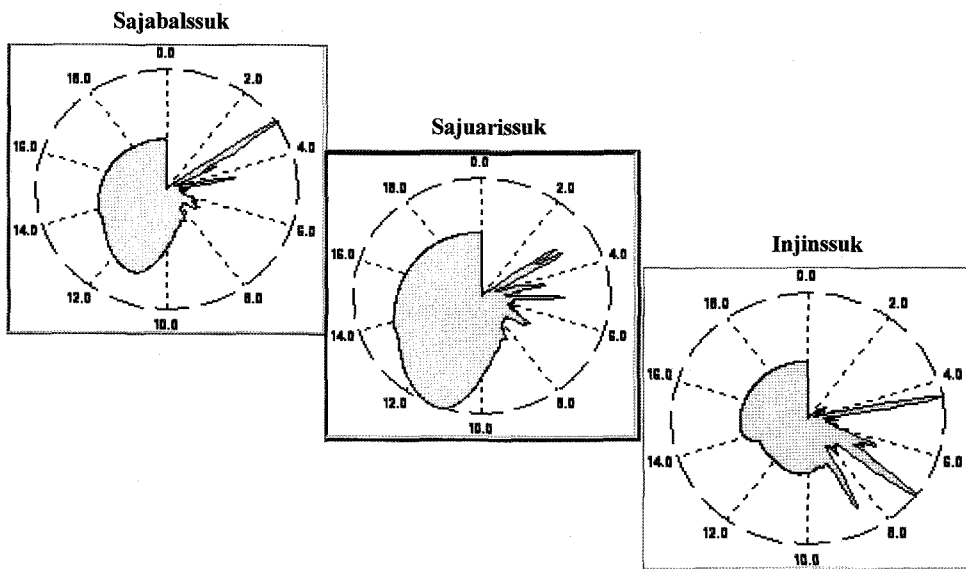


Fig. 4. Freeuency derivative patterns for the collected mugwort produced using VaporPrint™. ※ Number means retention time (sec) of GC

였다. 이 실험 결과에 의해 시료간 향기 패턴의 공통점과 차이점을 확연히 알 수 있다.

한편, 저장기간에 따른 사자발쑥 향의 변화를 Fig. 5에서 보면 수확당년의 시료에 비해 저장기간이 길수록 향성분의 절대량이 줄어들음을 알 수 있었고, 3년 이후의 사자발쑥에는 그 변화가 적었다. 반면에 4분대에 나오는 성분의 경우는 오히려 그 양이 증가함을 볼 수 있었다.

크로마토그램에 나타난 특정 peak에 해당하는 것이 어떤 성분인지는 구체적으로 파악되지 못하였는데 전자코는 어떤 특징적인 성분의 패턴을 갖고 있는 제품인지, 원료인지를 분석할 수 있다. 본 연구에서는 쑥의 종류를 확인하는 패턴분석만으로도 원하는 목적을 이루었다고 보며 또 다른 목적을 위하

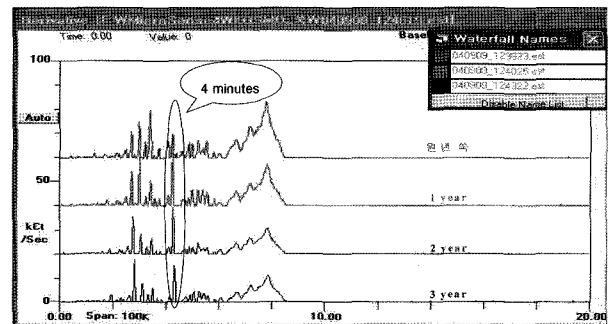


Fig. 5. Derivative pattern of chromatogram for the collected Ssajuari mugwort under different storage period

여 구체적인 성분을 동정하여야 하는 경우, 표준시료를 대비 하는 실험이 뒤따라야 할 것으로 보인다.

## 적 요

약썩의 식물종 판별을 위해 SAW센서가 부착된 GC로 구축된 시스템을 이용하여 휘발성 성분을 분석하였다. 사용된 재료는 별도의 전처리 과정없이 분석되어 15초 이내에 분석된 크로마토그램을 VaporPrint™ 이미지 소프트웨어를 사용하여 패턴화 하였으며 패턴인식을 통하여 비교한 결과, 싸주아리썩과 사자발썩, 인진썩의 패턴 차이를 조사하였다.

1. 싸주아리썩, 사자발썩, 인진썩의 휘발성분의 분석을 통해 polar derivative 패턴이 확연히 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 용매추출과 같은 복잡하고 시간이 오래 걸리는 전처리의 과정없이 20초간의 Vapor 성분 분석만으로도 썩의 종류를 구분할 수 있었다.

2. 썩의 보존기간별 향의 변화를 측정해 본 결과, 수확당년의 시료에 비해 해가 갈수록 성분들의 양이 줄어들어 확인되었고 2년 이후의 시료들에서는 그 변화가 적음을 알 수 있었다. 그러나 4분대의 특정향기성분의 경우에는 오히려 그 양이 증가함을 볼 수 있었다.

## 인용문헌

- Noh, B.S. and Ko, J.W. 1997. Discrimination of the habitat for agricultural products by using electronic nose. Food Eng. Progress 1 : 103-103
- Cho, Y.S., Han, K.Y., Kim, S.J. and Noh, B.S. 2002. Application of electronic nose in discrimination of the habitat for black rice. Korean J. Food Sci. Technol. 34 : 136-139
- Noh, B.S., Ko, J.W., Kim S.Y. and Kim, S.J. 1998. Application of electronic nose in discrimination of the habitat for special agricultural products. Korean J. Food Sci. Technol. 30 : 1051-1057
- Yang, Y.M., Han, K.Y. and Noh, B.S. 2002. Analysis of lipid oxidation of soybean oil using the portable electronic nose. Food Sci. Biotechnol. 9 : 146-150
- Staples, E.J. 1999. Electronic nose simulation of olfactory response containing 500 orthogonal sensors in 10 seconds. Proceedings of the 1999 IEEE Ultrasonic frequency control and ferroelectrics Symposium. Oct. 18-21, Lake Tahoe, USA
- Staples, E.J. 2000. Real time characterization of food and beverages using an electronic nose with 500 orthogonal sensors and Vapor-print™ imaging. sensors Expo Convention. May, lake Tahoe, USA
- Noh, B.S., Oh, S.Y. and Kim, S.J. 2003. Pattern analysis of volatile components for domestic and imported *Angelica gigas* Nakai using GC based on SAW sensor. Korean J. Food Sci. Technol. 35 : 144-148