

근적외 분광분석법에 의한 분말고추중의 씨앗 및 꼭지혼입량의 신속한 측정

조래광 · 손미령 · 안재진

경북대학교 농화학과

Rapid Determination of Seed and Stem Content in Red Pepper Powder by Near-Infrared Reflectance Spectroscopic Analysis

Rae-Kwang Cho, Mi-Ryeong Sohn and Jae-Jin Ann

Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University

Abstract

Red pepper peels stored with seeds or stems in the powder state at 30°C resulted in decrease of quality components such as capsaicin, capsaicin and total sugars. The effect of seeds on the quality deterioration was larger than stems. A near-infrared reflectance spectroscopic(NIRS) method was evaluated for the determination of seed and stem contents in red pepper peels. The standard error of prediction was 1.76% in seeds and 0.43% in stems. It is concluded that the NIRS method is suitable for the determination of seed and stem contents in red pepper powder.

Key words: near-infrared spectroscopic analysis, red pepper

서 론

우리국민의 식생활에 있어서 대표적인 향신료라고 할 수 있는 고추는 거의가 건조상태로 유통되고 있는데 그 대부분이 가정에서 조리의 목적으로 이용되고 있으며 일부가 고추장, 라면스프, 혼합양념 등으로 쓰이고 있다.

전보⁽¹⁾에서는 건조고추제품의 capsaicin, capsaicin, total sugars 등의 품질성분을 근적외 분광분석법에 의하여 비파괴적으로 측정할 수 있는 가능성을 발표하였다.

통고추에 있어서 씨앗과 꼭지의 구성비율은 각각 30% 및 7% 정도이다. 시판 건조고추분말의 경우 씨앗이나 꼭지가 혼입되어 판매되는 경우가 많지만 그 혼입량 표시가 불분명할 뿐만 아니라 혼입량을 측정할 수 있는 적절한 분석방법도 확립되어 있지 않은 상태이다.

본 연구에서는 분말고추제품에 씨앗이나 꼭지분말이 혼입된 경우, 이들이 분말고추제품의 저장 및 유통기간 중 capsanthin, total sugars 및 capsaicin 등 품질성분의 변화에 미치는 영향을 조사하는 한편 혼입된 씨앗이나 꼭지분말의 함량을 신속한 비파괴 측정방법인 근적외 분광분석법⁽²⁾으로 측정할 수 있는지의 가능성을 조사하였다.

재료 및 방법

재료 및 시료조제

1989년도 국내산 시판 건조고추를 5종 구입하여 과피, 씨앗 및 꼭지를 분리시켰다. 씨앗은 냉수에 침지시킨 후 표면에 묻어있는 가용성 및 점질물질을 타월로 닦아서 세거하여 실온에서 건조하였다. 시중 방아간에서 고추분쇄기로 과피, 씨앗 및 꼭지를 각각 분쇄하여 이들을 실험재료로 사용하였다.

저장 실험

과피에 씨앗이 10% 및 30% 혼입된 시료와 과피에 꼭지가 3% 및 8% 혼입된 시료를 각각 조제하여 8°C와 30°C에서 30일간 저장시킨 후 실험에 이용하였다.

풀질성분의 화학분석

Capsanthin, capsaicin 및 total sugars의 분석은 전보⁽¹⁾에서와 같은 방법으로 각각 측정하였다. 꼭지에 함유되어 있는 chlorophyll의 함량은 시료 5g을 아세톤으로 추출한 후 염산을 가하고 암소에 방치하여 pheophytin으로 전환시킨 다음 655 nm 및 666 nm에서 흡광도를 측정하는 MacKinney 등의 방법⁽³⁾으로 조사하였다.

근적외 분광분석

과피에 대한 씨앗의 혼입율을 0%에서 40%까지 다르게

Corresponding author: Rae-Kwang Cho, Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, 1370 Sankyuk-dong, Pook-gu, Daegu 702-701, Korea

조정한 85점의 시료와 꼭지의 혼입율을 15%까지 다르게 한 55점의 시료를 각각 조제한 후 균적의 스펙트럼 측정용 시료용기(closed cup, Bran & Luebbe사)에 약 5g을 넣고 일정 체적이 되게 조정하여 연구용 균적의 분광분석장치(InfraAlyzer 500C형, Bran & Luebbe사)에 장착하였다. 1100 nm에서 2500 nm까지 2 nm 간격으로 측정한 흡광도 데이터를 컴퓨터(IBM PS/2 model 50)에 입력시키고 IDAS(InfraAlyzer Data Analysis Software) 프로그램으로 微分변환 및 重回歸分析⁽⁴⁾ 등의 계산을 행하였다.

검량식 작성용 시료의 씨앗 및 꼭지 혼입치와 균적의 스펙트럼 데이터와의 사이에 중회귀분석을 행하여 씨앗 및 꼭지의 혼입량 측정에 필요한 각각의 후보 검량식을 작성하였고 균적의 분석치와 기지의 혼입치간에 중상관계수(MCC)와 표준오차(SEE)도 작성하였다. 얻어진 각각의 후보검량식의 측정 정확도를 확인하기 위하여 씨앗이 혼입된 34점의 미지시료와 꼭지가 혼입된 18점의 미지시료에 각각 적용시켜 얻은 균적의 분석치와 기지의 혼입치간에 표준오차(SEP)를 비교함으로써 실행 정확도가 우수한 검량식을 선정하였다.

결과 및 고찰

분말고추제품의 저장중 품질열화에 미치는 씨앗 및 꼭지의 혼입영향

과피에 씨앗이 혼입된 시료를 8°C와 30°C에서 30일간 저장한 후 capsanthin, total sugars 및 capsaicin의 함량변화를 조사한 결과는 Table 1과 같다. 시료의 저장일수가 증가할수록, 저장온도가 높을수록 그리고 과피에 씨앗이 10% 혼입된 것보다 30% 혼입된 시료에 있어서 capsanthin, capsaicin 및 total sugars 등 모든 성분의 함량이 감소하는 현상을 나타내었다. 과피에 씨앗이 30% 혼입된 시료를 30°C에서 30일간 저장한 경우가 가장 변화가 크게 나타났는데 저장 전과 비교하여 볼때 capsanthin이 36%, capsaicin이 16%, total sugars가 9% 감소

하였다.

과피에 꼭지가 혼입된 시료를 8°C와 30°C에서 30일간 저장한 후 capsanthin, chlorophyll, total sugars 및 capsaicin의 함량변화를 조사한 결과는 Table 2와 같다. 시료의 저장일수가 증가할수록, 저장온도가 높을수록 그리고 과피에 꼭지가 3% 혼입된 것보다 8% 혼입된 시료에 있어서 capsanthin, capsaicin 및 total sugars의 함량이 감소하는 현상을 나타내었다. 과피에 꼭지가 8% 혼입된 시료를 30°C에서 30일간 저장한 결과 capsanthin이 18%, capsaicin이 8%, total sugars가 5% 감소하였다. 그러나 저장일수, 저장온도 및 꼭지 혼입량에 따른 chlorophyll의 함량변화는 거의 인정되지 않았다.

이상의 결과를 볼때 분말고추제품에 씨앗이나 꼭지가 혼입되어 저장 유통될 경우 capsanthin, capsaicin 및 total sugars 등의 품질성분이 현저히 감소됨을 알 수 있었는데 감소 정도가 가장 큰 성분은 capsanthin이었다. 꼭지가 혼입된 시료에서 보다 씨앗이 혼입된 시료에서 이러한 성분변화가 더욱 현저한 이유는 혼입된 씨앗 중의 지질성분이 저장 중에 산화되어 생성된 저급 카르보닐화합물이 과피의 여러 성분과 반응하였기 때문인 것으로 사료된다.

분말 고추가루에 혼입된 씨앗의 함량측정

씨앗의 혼입율을 달리하는 검량식 작성용 분말고추시료의 균적의 스펙트럼을 측정하여 얻은 흡광도 데이터와 기지의 씨앗 혼입치간에 중회귀분석을 행한 결과는 Table 3과 같다. 두 파장에서 다섯 파장으로 구성되는 각각의 검량식에 34점의 확인용 시료를 적용시켜 실행측정오차(SEP)를 조사한 결과 1716 nm, 1732 nm 및 1536 nm의 세 파장으로 구성된 검량식의 SEP가 1.762%로서 측정정확도가 가장 높았는데, 이 검량식에 의하여 측정된 씨앗 혼입량과 실제로 혼입된 씨앗함량과의 상호관계를 Fig. 1에 나타내었다.

한편, 측정오차가 가장 적은 검량식의 파장으로 채택된 1716 nm, 1732 nm 및 1536 nm의 근거를 확인하기 위

Table 1. Changes of capsanthin, total sugars and capsaicin contents of ground red pepper peels with seed powder after storage for 30 days at 8°C and 30°C

Constituent	Mixed seed content (%)	Storage period (days)			
		0	15	8°C	30°C
Capsanthin (%, dry weight)	0	9.85	9.82	9.26	9.78
	10	8.87	8.78	8.05	8.57
	30	6.90	6.64	6.09	6.51
Total sugars (%, dry weight)	0	15.97	15.96	15.66	15.96
	10	14.37	14.30	14.02	14.27
	30	11.18	11.07	10.77	11.06
Capsaicin (mg%, dry weight)	0	49.97	49.97	48.42	49.81
	10	44.86	44.32	43.10	44.14
	30	34.95	34.24	42.94	33.92
					28.81

Table 2. Changes of capsanthin, chlorophyll, total sugars and capsaicin contents of ground red pepper peels with stem powder after storage for 30 days at 8°C and 30°C

Constituent	Mixed stem content (%)	Storage period (days)			
		0	15	30	30
8°C	30°C	8°C	30°C	8°C	30°C
Capsanthin (%, dry weight)	0	9.92	9.84	9.37	9.80
	3	9.62	9.45	8.96	9.39
	8	9.13	8.81	8.25	8.73
Chlorophyll (mg%, dry weight)	0	0.12	0.07	0.10	0.09
	3	0.67	0.60	0.58	0.60
	8	1.26	1.22	1.17	1.10
Total sugars (%, dry weight)	0	15.99	15.97	15.70	15.96
	3	15.51	15.42	15.17	15.40
	8	14.71	14.57	14.32	14.56
Capsaicin (mg%, dry weight)	0	49.98	49.97	48.86	49.86
	3	48.48	48.27	47.15	47.96
	8	45.98	45.44	44.19	45.37
					42.22

Table 3. Result of multiple regression analysis of mixed seed content in ground red pepper samples^a

Used wavelengths(nm)	MCC ^b	SEE ^c (%)	SEP ^d (%)
1704	0.868	6.196	5.408
1716, 1732	0.968	3.148	2.963
1716, 1732, 1536	0.989	1.884	1.762
1708, 1732, 2252, 2464	0.996	1.205	2.002
1708, 1732, 2252, 2412, 2464	0.996	1.155	1.966

^aNumber of samples n=51 (Mixed seed content range was from 0% to 40% and mean value was 20%)

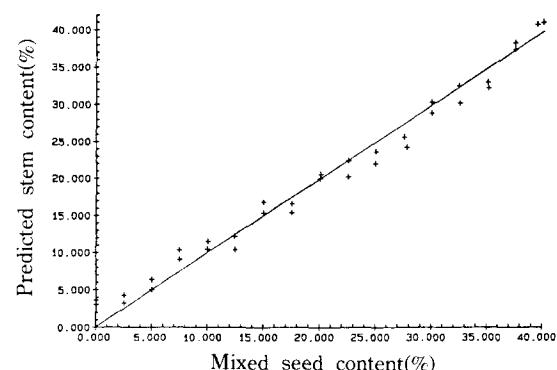
^bMCC: Multiple correlation coefficient between known mixed seed content and NIR estimated values

^cSEE: Standard error of estimation

^dSEP: Standard error of prediction (n=34)

하여 혼입된 씨앗의 함량이 0%, 10%, 20% 및 40%로 서로 다른 시료들의 2차 미분 스펙트럼을 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 2차 미분 스펙트럼에서는 peak가 아래로 돌출될수록 흡광도가 강함을 의미하는데 시료 중의 씨앗 혼입량이 증가할수록 1700 nm에서 1735 nm 사이의 흡광도가 점차 강하여짐을 알 수 있었다. 이 파장영역에서의 흡수는 주로 지질 등의 C-H에 유래되는 것으로 알려져 있는데⁽⁵⁾ 이로서 검량식에 채용된 파장 중 1708 nm와 1732 nm는 시료에 혼입되어 있는 씨앗의 주성분인 지질을 감지하고 있다고 판단되었다.

씨앗이 혼입된 분말고추시료의 아세톤 추출잔사와 고추씨앗분말 그리고 고추씨기름의 스펙트럼을 Fig. 3에 제시하였다. 1700 nm와 1735 nm 사이에서 고추씨앗분말과 고추씨기름은 강한 흡수를 나타내는 반면 분말고추시료의 아세톤 추출잔사는 거의 흡수를 나타내지 않아, 즉 검량식에 채택된 1716 nm와 1732 nm에서의 흡수는 고추씨앗의 약 26%를 차지하는 지질⁽⁶⁾ 성분의 주된 구성지방산인 리놀산과 올레인산에 기인⁽⁷⁾ 되는 것으로 판

**Fig. 1. Relationship between predicted seed contents by NIR data at 1536 nm, 1716 nm and 1732 nm and known seed contents of 34 red pepper samples**

단되어진다. 한편, 1536 nm는 단백질 등 지질이외의 혼존성분에서 유래되는 오차를 보정하기 위한 파장으로 채택된 것으로 생각된다.

분말고추가루에 혼입된 꼭지의 함량측정

꼭지의 혼입율을 달리하는 검량식 작성용 분말고추시료의 근적외 스펙트럼을 측정하여 얻은 흡광도 데이터와 기지의 꼭지혼입치간에 중회귀분석을 행한 결과는 Table 4와 같다. 두 파장에서 다섯 파장으로 구성되는 각각의 검량식에 28점의 확인용 시료를 적용시켜 실행측정오차(SEP)를 조사한 결과 1176 nm, 1376 nm, 1800 nm, 2052 nm 및 2252 nm의 다섯 파장으로 구성된 검량식의 SEP가 0.433%로서 측정정확도가 가장 높았는데 이 검량식에 의하여 측정된 꼭지 혼입량과 실제로 혼입된 꼭지함량과의 상호관계를 Fig. 4에 나타내었다.

한편, 검량식에 채택된 파장을 중에서, 측정오차가 가장 적어 기여도가 가장 높은 2256 nm 부근에서의 흡수는

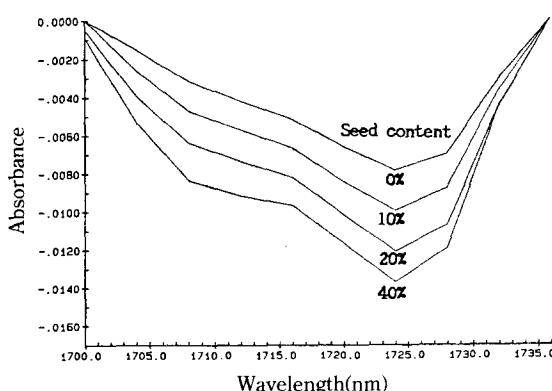


Fig. 2. Second derivative spectra of red pepper samples containing 0, 10, 20 and 40% seeds

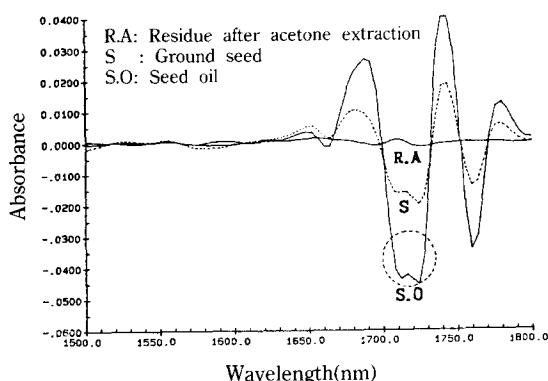


Fig. 3. Second derivative spectra of the residue after extraction with acetone, ground seed, and seed oil of red peppers

일반적으로 당질의 카르복실기에 기인하는 것으로 알려져 있는데⁽⁵⁾ 고추꼭지의 주성분인 셀룰로오스가 감지되고 있는 것으로 추정된다.

이상의 실험결과에서 특기할만한 사실은 중화귀분석의 계산 항목으로서 종래의 습식분석법으로 측정한 화학분석치를 사용하지 않고 단순히 씨앗과 꼭지의 중량%만을 계산 항목으로 입력시켜 계산하고 그 결과 채택된 근적외파장의 광학정보만으로 구성된 검량식에 의하여 고추분말시료 중에 혼입된 씨앗과 꼭지의 함량을 약 30초 이내에 분석할 수 있다는 사실이다. 이 방법을 국내산 건조고추제품 전반에 적용시키기 위해서는 capsanthin, capsaicin 및 total sugar 등의 함량치 폭이 다양한 고추시료를 추가로 입수하여 분쇄방법 등을 일정하게 통일하여 범용성이 있는 검량식을 작성해야 할 필요가 있을 것으로 생각된다. 이로서 종래 화학적 성분명과 화학적 분석방법이 확립되어야만 측정 가능한 것으로 간주되어 왔던 식품에 함유된 각종 이물질의 혼입정도가 근적외

Table 4. Result of multiple regression analysis of mixed stem content in ground red pepper samples^a

Used wavelengths(nm)	MCC ^b	SEE ^c (%)	SEP ^d (%)
1408	0.994	0.528	0.505
1404, 1408	0.994	0.504	0.566
1408, 1480, 1872	0.996	0.445	0.482
1176, 1800, 2052, 2256	0.998	0.282	0.454
1176, 1376, 1800, 2052, 2252	0.999	0.265	0.433

^aNumber of samples n=37 (Mixed stem content range was from 0% to 15% and mean value was 7.5%)

^bMCC: Multiple correlation coefficient between known mixed stem content and NIR estimated values

^cSEE: Standard error of estimation

^dSEP: Standard error of prediction (n=18)

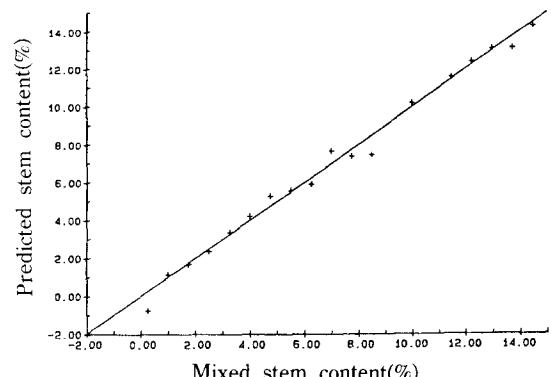


Fig. 4. Relationship between predicted stem contents by NIR data at 1176 nm, 1376 nm, 1800 nm, 2052 nm and 2252 nm and known stem contents of 18 red pepper samples

분광분석법에 의해 측정될 수 있는 가능성이 더욱 확대될 것으로 생각되며, 최근 근적외 분광분석학 분야에서 개발된 주성분 분석 및 관별 분석에 관한 연구^(8~10)는 이러한 농산물의 품질평가 분야의 연구에 크게 활용될 것으로 기대된다.

요약

분말고추가루에 씨앗이나 꼭지를 혼입시켜 저장시킨 결과 capsanthin, capsaicin, total-sugars 등의 성분이 감소되었으며 특히 꼭지가 혼입된 시료보다 씨앗이 혼입된 시료에 있어서 품질의 열화정도가 큼을 알 수 있었다. 이와 관련하여 씨앗이나 꼭지의 함량을 근적외분광분석법으로 측정할 수 있는지의 가능성을 조사한 결과 씨앗의 혼입량은 1.76%의 측정오차로, 꼭지의 혼입량은 0.43%의 측정오차로 각각 30초 이내에 동시 측정할 수 있음을 확인하였다.

문 헌

1. Cho, R.K., Hong, J.H., Kim, H.K. and Park, M.H.: Rapid quality evaluation of dried red pepper by Near-infrared spectroscopy. *Korean J. Food Sci. Tech.*, 22, 675(1990)
2. 조래평 : 식품공업에 있어서 근적외 분석법의 응용. *식품과학*, 20, 4(1987)
3. MacKinney, G.: Absorption of light by chlorophyll solutions. *J. Biol. Chem.*, 140, 315(1941)
4. Williams, P. and Norris, K.: *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*. American Association of Cereal Chemists Inc., St. Paul, Minnesota, USA, p.45(1987)
5. Osborne, B.G. and Fearn, T.: *Near-Infrared Spectroscopy in Food Analysis*. Longman Scientific & Technical, England, p.38(1986)
6. Kim, J.C. and Rhee, J.S.: Studies on processing and analysis of red pepper seed oil. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 12, 126(1980)
7. Cho, R.K. and Iwamoto, M.: The purity identification of sesame oil by near-infrared reflectance spectroscopy. *The Proceedings of the Second International Near-Infrared Spectroscopy Conference*. Korin Publishing Co., Japan, p.142(1987)
8. Cowe, I.A. and Mcnicol, J.W.: The use of principal components in the analysis of near-infrared spectra. *Appl. Spectroscopy*, 39, 257(1985)
9. Dunmire, D.L. and Williams, R.C.: Automated qualitative and quantitative NIR reflectance analyses. *Cereal Foods World*, 35, 913(1990)
10. Aishima, T.: Application of chemometrics to near-infrared analysis. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 38, 166(1991)

(1991년 4월 8일 접수)