

한국산 쌀의 품질측정에 있어서 근적외분광분석법의 응용

문성식 · 이경희 · 조래광
경북대학교 농화학과

Application of Near Infrared Reflectance Spectroscopy in Quality Evaluation of Domestic Rice

Sung-Sik Moon, Kyung-Hee Lee and Rae-Kwang Cho

Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University

Abstract

The applicability of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to determine moisture, protein, fat and amylose content of domestic rice was studied. The standard error of prediction (SEP) of moisture, protein, fat and amylose in polished rice was 0.014, 0.196, 0.098 and 1.427%, and those SEP of brown rice was 0.12, 1.226, 0.153 and 1.923%, respectively. It is concluded that the NIRS method allowed to detect the content of moisture and protein in rice samples with fair precision comparing conventional analysis, but the accuracy for determining amylose and fat was not acceptable.

Key words: near infrared reflectance spectroscopy, polished rice, brown rice, rice quality, non-destructive quality evaluation

서 론

밥맛은 쌀의 품질과 취반조건에 따라 달라지는데⁽¹⁾, 과건조미는 미립내의 결함수의 제거로 인해 식미가 떨어지며, 단백질 및 아밀로오스함량치와 식미간에는 부의 상관성이 있고, 지방은 저장중에 산화되어 고미화에 영향을 주는 것으로 알려져 있다^(2,3).

현재 쌀의 성분 측정 방법은 이화학적 분석 또는 관능검사에 의존하고 있는데, 이들 방법은 많은 단점을 내포하고 있어 근적외선을 이용하여 농산물의 품질을 비파괴적으로 측정할 수 있는 근적외분광분석법이 최근 주목되고 있다.

근적외영역에서는 수분에 기인한 흡수가 아주 미약하여 전수검사가 가능하며, 유기물을 구성하는 C-H, N-H, O-H 등의 관능기가 나타내는 정보가 근적외영역에 압축되어 나타나므로 농산물의 수분, 단백질, 지질, 경도, 당도, 색깔 등의 물리화학적 특성 정보를 동시에 얻을 수 있고, 분석시 숙련된 기술이 필요없으며 동일 시료를 반복하여 사용할 수 있는 장점이 있어 쌀의 식미와 같은 종합적 품질측정에 적합하다^(4,5). 일본에서는 근적외분광분석법을 응용한 쌀의 각종 식미측정 장치가 개발되어 있으나⁽⁶⁾ 그 원리나 프로그램에 대해 정립된 학설이 부족한 상황이며 아직 한국형 식미측정장치는

개발되지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 근적외분광분석법을 응용하여 장차 한국산 쌀의 식미측정장치를 개발하기 위한 기초연구로서 식미의 주된 요소로 알려진 수분, 단백질, 지방, 아밀로오스함량을 현미 및 백미상태로 자동 측정할 수 있는지의 가능성을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

1992년도에 국내에서 생산된 Japonica系 멥쌀 18점과 Indica系 멥쌀 12점의 백미와 현미를 영남작물시험장으로부터 제공받아 지름 0.5 mm체가 내장된 Cyclone Mill (UDY Co., USA)로 분쇄하여 이화학분석과 검량식 작성용 및 검정에 각각 사용하였다.

이화학 분석방법

수분함량은 쌀가루 5g을 105°C에서 3시간 건조한 후 중량 감소로 정량하였으며, 단백질함량은 쌀가루 2g을 Kjeldahl method로, 지방함량은 쌀가루 1g을 Soxhlet method로, 아밀로오스함량은 AutoAnalyzer(Bran & Luebbe Co., Germany)를 사용한 요오드정색법⁽⁷⁾으로 정량하였다.

근적외스펙트럼 측정

쌀가루 약 3g을 근적외분광분석 전용 시료용기(Closed cup)에 넣고, 근적외 분광분석장치(InfraAlyzer 500C형,

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

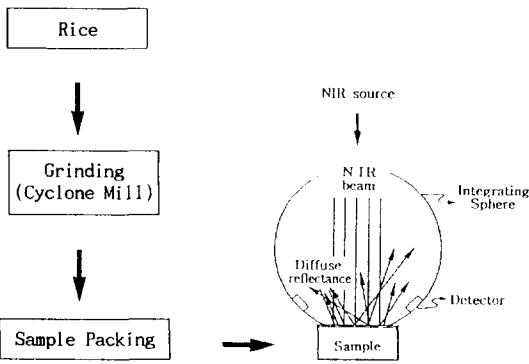


Fig. 1. Schematic diagram for measuring spectra of rice

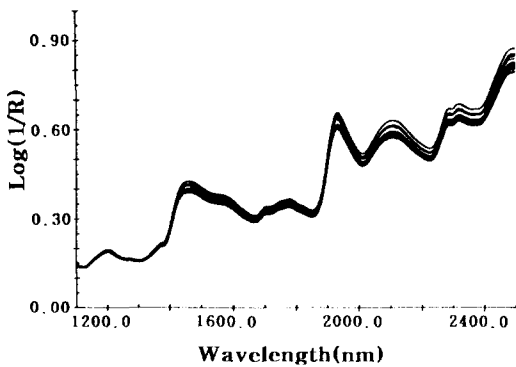


Fig. 2. NIR spectra of polished rice

Bran & Luebbe사)를 사용하여 1100 nm에서 2500 nm 까지 2 nm간격으로 측정된 스펙트럼의 흡광도 데이터 (Log 1/R)를 IDAS(InfraAlyzer Data Analysis Software) 프로그램에 의해 컴퓨터에 수록시켰다. 스펙트럼의 측정과정은 Fig. 1에, 근적외분광분석 장치에 의해 측정된 쌀의 스펙트럼은 Fig. 2와 같으며 X축은 파장을, Y축은 흡광도(Log 1/R)를 나타내고 있다.

검량식 작성 및 확인

검량식 작성용 시료 그룹의 근적외 스펙트럼 데이터와 이화학 분석 데이터를 IDAS 프로그램으로 중회귀분석 하여 각각의 성분치를 측정할 수 있는 복수의 검량식을 작성하였다. 검량식 작성에 사용하지 않은 별도의 시료 그룹을 미지시료로 하여 상기의 후보검량식에 적용시켜 측정 정확도를 조사하였다. IDAS 프로그램으로 중회귀 분석하여 얻어진 중상관계수(R)와 측정표준오차(SEE), 미지시료에 대한 측정오차(SEP)는 다음 식에 준하여 계산하였으며 SEP를 근거로 최적검량식을 선별하였다.

$$R = \sqrt{1 - \frac{SEE^2(n-k-1)}{SD^2range(n-1)}}$$

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum(NIR\ value - chemical\ value)^2}{n-k-1}}$$

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum(NIR\ value - chemical\ value)^2}{n}}$$

- R : Multiple correlation coefficient
- SEE : Standard error of estimate
- SEP : Standard error of prediction
- SD_{range} : Standard deviation of the range
- n : Number of samples
- k : Number of wavelengths
- NIR_{value} : Predicted value obtained by NIR method
- Chemical_{value} : Analytical value obtained by chemical method

결과 및 고찰

이화학 분석방법에 의한 현미 및 백미의 성분 측정 결과

쌀의 식미는 매우 복잡한 요인들에 의해 지배되는 것으로 아직 정설이 확립되지 못한 상태이지만 식미에 관련있는 것으로 알려져 있는 수분, 단백질, 지방 및 아미로오스 함량을 기존의 이화학적 분석방법에 의해 측정된 결과는 Table 1과 같다. 각 시료의 수분, 단백질, 지방에 대해 기존의 화학분석 방법으로 3반복 분석하였을 때 얻어진 표준오차는 수분 0.07%, 단백질 0.026%, 지방 0.002%이었으며, 아미로오스는 1회만 측정된 것으로서 계산할 수 없었다. 이들 성분 함량치를 복잡한 분석조작을 거치지 않고 동시에 신속하게 비파괴 측정하기 위한 검량식작성 과정의 이화학 분석치 데이터로서 사용하였다.

근적외분광분석법에 의한 백미의 성분 측정 결과

쌀의 식미에 관련되는 성분중에서 수분, 단백질, 지방, 아미로오스함량을 근적외분광분석법으로 측정가능한지를 조사한 결과는 다음과 같다.

수분

수분함량 측정용 검량식 작성을 위해 사용한 쌀 시료 19점의 수분함량 범위는 11.80%에서 12.73%이었으며 그 평균치는 12.15%로서 일반분쇄기로 가루로 낸 시료에 비해 사이클론 분쇄기를 거친 관계로 약 2%가량 낮은 수치를 나타내었다. 사이클론식으로 분쇄한 쌀가루를 건조법으로 측정된 수분함량치와 근적외영역의 흡광도 데이터 사이에 중회귀분석을 행한 결과는 Table 2와 같다.

중회귀분석의 목적은 항수 즉 채용 파장수를 증가시켜 중상관계수(R)를 점차 1에 가까워지게 하고 측정표준오차(SEE)는 점차 작아져 기존의 분석치에 근접시킴에 있는데 항수를 증가시키는 과정에서 over fitting의 위

Table 1. Result of the contents of moisture, protein, fat, and amylose in domestic rice by physico-chemical analysis

Variety	Moisture		Protein		Fat		Amylose		Origin
	P.R	B.R	P.R	B.R	P.R	B.R	P.R	B.R	
Milyang 95	11.94*	10.82	7.00	7.88	0.14	2.26	21.4	-	J
Milyang 96	12.10	10.85	6.16	8.92	0.16	2.20	22.2	-	J
Milyang 99	12.43	11.26	5.60	7.07	0.16	2.67	22.4	-	J
Milyang 100	12.59	11.14	5.74	8.89	0.21	2.38	23.4	-	J
Milyang 101	12.25	11.11	5.41	8.11	0.05	2.19	21.0	-	J
Milyang 102	12.03	11.20	6.32	8.43	0.10	2.51	21.9	-	J
Nagdongbyeo	12.73	11.26	6.10	7.37	0.08	2.32	21.8	-	J
Nomeongbyeo	12.04	11.04	7.74	7.34	0.39	2.25	17.9	-	J
Seogwangbyeo	11.95	11.53	5.61	8.48	0.31	2.03	20.8	-	J
Palgongbyeo	12.10	10.95	6.31	7.69	0.06	1.97	20.8	-	J
Sangpungbyeo	12.08	10.86	5.96	7.36	0.36	2.23	20.4	-	J
Seohaebyeo	12.08	10.99	5.49	8.27	0.23	2.34	20.3	-	J
Hwaseongbyeo	11.80	10.98	5.40	7.80	0.16	2.30	22.5	-	J
Nampungbyeo	12.14	11.04	5.63	6.64	0.53	2.31	22.7	-	J
Donghaebyeo	12.20	10.93	5.48	8.71	0.13	2.48	20.6	-	J
Daechangbyeo	12.19	11.65	6.54	7.50	0.10	2.32	20.8	-	J
Hwajinbyeo	12.02	10.84	5.72	6.87	0.12	2.14	22.0	-	J
Tamjinbyeo	12.06	11.13	5.31	6.90	0.09	2.01	22.3	-	J
Milyang 98	12.09	11.10	5.84	7.93	0.29	2.56	24.1	-	I
Milyang 103	12.44	10.82	6.13	10.16	0.11	2.66	22.4	-	I
Jungweonbyeo	12.12	10.89	6.33	7.22	0.53	2.16	16.8	-	I
Weonpungbyeo	12.65	11.02	7.46	7.88	0.27	2.32	23.5	-	I
Yongjoobyeo	11.90	10.65	5.98	7.08	0.27	1.99	19.5	-	I
Samgangbyeo	12.06	10.94	6.60	8.87	0.36	2.08	18.7	-	I
Jangseongbyeo	12.58	11.37	5.20	7.19	0.03	2.29	22.5	-	I
Gayabyeo	12.34	11.42	6.66	7.96	0.18	2.40	21.6	-	I
Chilseongbyeo	12.38	10.96	7.03	8.56	0.41	2.25	19.6	-	I
Cheongcheongbyeo	12.15	10.95	6.94	7.82	0.31	2.21	16.4	-	I
Taebeckbyeo	12.03	11.10	6.04	8.32	0.10	2.37	21.2	-	I
Jado	12.42	11.07	8.67	7.55	0.23	2.31	34.5	-	I
Mean	12.20	11.08	6.21	7.89	0.22	2.28	21.5	-	
Range	11.80 -12.73	10.65 -11.85	5.20 -8.87	6.64 -10.18	0.03 -0.53	1.97 -2.87	16.4 -34.5	-	

*: %, P.R: Polished rice, B.R: Brown rice, J: Japonica Type, I: Indica Type, -: not detected

Table 2. Result of the multiple linear regression analysis for determining the content of moisture in polished rice

Used wavelengths(nm)	R	SEE	SEP
1284, 1308	0.936	0.084	0.121
1284, 1308, 1440	0.950	0.077	0.104
1284, 1308, 1420, 1412	0.976	0.056	0.114
1284, 1308, 1420, 1412, 1372	0.983	0.048	0.133

R: Multiple correlation coefficient

SEE: Standard error of estimate(n=19)

SEP: Standard error of prediction(n=10)

Range: 11.80-12.73% Mean: 12.15%

형성이 포함될 수 있다. 이를 파악하기 위해 10점의 미지시료를 후보검량식에 적용시켜 예측한 근적외 분석치

와 건조법에 의한 분석치간의 측정오차(SEP)를 조사한 결과, 1284, 1308 및 1440 nm의 3파장으로 구성된 검량식의 측정오차가 0.104%로 가장 적었다. 측정하고자 하는 백미의 수분함량은 상기 3파장에서 측정되어진 OD치를 중회귀분석과정에서 상수가 이미 결정되어 있는 다음의 검량식에 대입하면 곧 산출된다.

백미중의 수분(%)

$$= 15.626 - 2070.665 \times \text{OD at } 1284 \text{ nm} + 2091.870 \times \text{OD at } 1308 \text{ nm} - 8.116 \times \text{OD at } 1440 \text{ nm}$$

쌀시료의 수분측정에 채용된 파장중 1440 nm는 적외 영역에 나타나는 물의 OH基의 1차 배음에 기인되는 것으로 알려져 있으며 나머지 파장은 쌀에 존재하는 수분이외의 혼존성분들에 의한 오차를 보정하기 위한

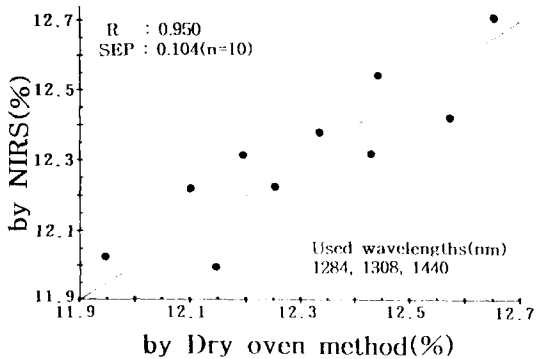


Fig. 3. Relationship between NIR method and dry oven method for determining the content of moisture in polished rice

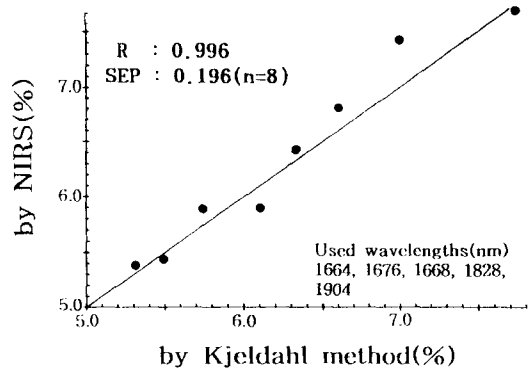


Fig. 4. Relationship between NIR method and Kjeldahl method for determining the content of protein in polished rice

Table 3. Result of the multiple linear regression analysis for determining the content of protein in polished rice

Used wavelengths(nm)	R	SEE	SEP
1664, 1676	0.984	0.154	0.259
1664, 1676, 1668	0.990	0.127	0.247
1664, 1676, 1668, 1828	0.993	0.106	0.218
1664, 1676, 1668, 1828, 1904	0.996	0.090	0.196
1664, 1676, 1668, 1828, 1876, 1824	0.997	0.072	0.215

R: Multiple correlation of coefficient
 SEE: Standard error of estimate(n=21)
 SEP: Standard error of prediction(n=8)
 Range: 5.2-8.67% Mean: 6.20%

Table 4. Result of the multiple linear regression analysis for determining the content of fat in polished rice

Used wavelengths(nm)	R	SEE	SEP
1112, 1116	0.695	0.080	0.124
1112, 1116, 1104	0.766	0.074	0.130
1112, 1116, 1104, 1124	0.825	0.067	0.147
1112, 1116, 1100, 1124, 1128	0.842	0.066	0.098
1112, 1116, 1100, 1124, 1128, 1108	0.858	0.066	0.105

R: Multiple correlation of coefficient
 SEE: Standard error of estimate(n=20)
 SEP: Standard error of prediction(n=8)
 Range: 0.03-0.36% Mean: 0.17%

과장으로서 이들에 대한 소상한 귀속을 할수 없는 것이 근적외 분석법의 단점으로 지적되고 있다⁸⁾.

건조법으로 측정된 수분함량치를 X축에 상기 검량식에 의한 근적외 분석치를 Y축에 나타내어 상호 비교한 결과 근적외분석법은 0.1% 이하의 오차 범위내에서 백미중의 수분함량을 측정할 수 있어 장차 쌀 수매 또는 저장, 유통기술의 개발 및 품질변화를 신속히 평가하는 수단으로서 채택될 수 있을 것으로 판단되었다(Fig. 3).

단백질

단백질함량 측정용 검량식 작성을 위해 사용한 쌀 시료 21점의 단백질함량 범위는 5.2%에서 8.67%이었으며 그 평균치는 6.20%이었다. 켈달법으로 측정된 단백질 함량치와 근적외영역의 흡광도 데이터 사이에 중회귀분석을 행한 결과는 Table 3과 같다.

얻어진 후보검량식에 8점의 미지시료를 적용시켜 예 측한 근적외 분석치와 켈달법에 의한 분석치간의 측정 오차(SEP)를 조사한 결과 1664, 1676, 1668, 1828 및 1904 nm의 5파장으로 구성된 검량식의 측정오차가 0.196 %로 가장 낮았으며 검량식은 다음과 같다.

백미중의 단백질(%)

$$= 8.373 - 2393.493 \times OD \text{ at } 1664 \text{ nm} + 5104.075 \times OD \text{ at } 1676 \text{ nm} - 2163.891 \times OD \text{ at } 1668 \text{ nm} - 568.090 \times OD \text{ at } 1828 \text{ nm} + 29.210 \times OD \text{ at } 1904 \text{ nm}$$

검량식에 채용된 과장은 주로 CH基와 OH基의 1차 배수에 유래되는 과장으로서 직접 펩타이드 또는 아미이드에 관련이 적는데 이는 쌀속에 존재하는 단백질이 전분과 결합된 형태로 존재하고 있어 간접적인 결합기에 측정근거를 가지는 것으로 생각되어진다.

켈달법으로 측정된 단백질 함량치와 상기 근적외의 검량식으로 예측한 분석치를 상호 비교한 결과는 Fig.4와 같은데 백미의 단백질 함량이 이 정도의 오차범위 내에서 측정할 수 있는 근적외 분석법은 단백질 함량이 높은 쌀 일수록 밥맛이 나쁘다는 보고가 있어⁹⁾ 良質米 생산을 위한 적정 시비량의 산출 및 지도에 근거를 제시할 수 있는 수단으로서 활용될 것으로 판단된다.

지방

지방함량 측정용 검량식 작성을 위해 사용한 쌀 시료 20점의 지방함량 범위는 0.03%에서 0.36%이었으며 그 평균치는 0.17%이었다. Soxhlet법으로 측정된 지방함량

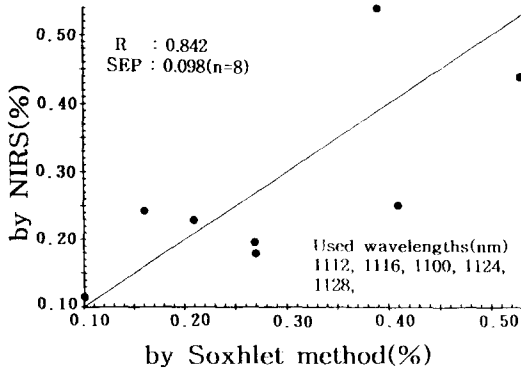


Fig. 5. Relationship between NIR method and Soxhlet method for determining the content of fat in polished rice

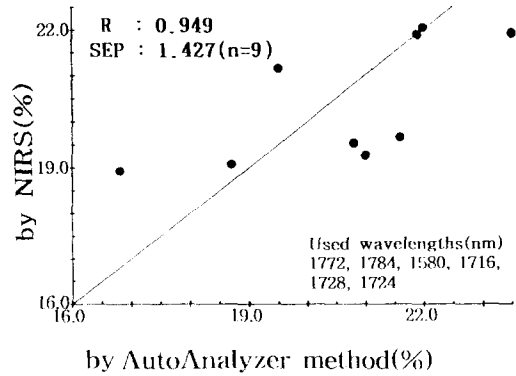


Fig. 6. Relationship between NIR method and AutoAnalyzer method for determining the content of amylose in polished rice

Table 5. Result of the multiple linear regression analysis for determining the content of amylose in polished rice

Used wavelengths(nm)	R	SEE	SEP
1772, 1784	0.767	1.235	1.676
1772, 1784, 1776	0.801	1.187	1.626
1772, 1784, 1776, 1780	0.830	1.143	1.699
1772, 1784, 1592, 1756, 1776	0.873	1.031	1.874
1772, 1784, 1580, 1716, 1728, 1724	0.949	0.696	1.427

R: Multiple correlation of coefficient
 SEE: Standard error of estimate(n=20)
 SEP: Standard error of prediction(n=9)
 Range: 16.4-24.10% Mean: 21.29%

과 근적외영역의 흡광도 데이터 사이에 중회귀분석을 행한 결과는 Table 4와 같다.

얻어진 후보검량식에 8점의 미지시료를 적용시켜 예측한 근적외 분석치와 기존의 분석방법에 의한 분석치간의 측정오차(SEP)를 조사한 결과 1112, 1116, 1100, 1124 및 1128 nm의 5파장으로 구성된 검량식의 측정오차가 0.098%로 가장 낮았으며 검량식은 아래와 같다.

$$\text{백미중의 지방(\%)} = -1.551 + 544.770 \times \text{OD at } 1112 \text{ nm} - 1173.620 \times \text{OD at } 1116 \text{ nm} + 292.916 \times \text{OD at } 1100 \text{ nm} + 781.899 \times \text{OD at } 1124 \text{ nm} - 440.572 \times \text{OD at } 1128 \text{ nm}$$

Soxhlet법으로 측정한 지방함량치와 상기 근적외의 검량식에 의해 예측한 지방 함량치를 상호 비교한 결과는 Fig. 5와 같은데 그 측정 정확도는 실용화 하기에는 아직 정확한 편이 못된다고 판단되었다. 장차 전분과 결합된 지질의 상태분석 및 내부지질까지 충분히 추출할 수 있는 지방 정량법의 개선을 통하여 근적외 분석법의 측정오차를 작게 할 연구가 추가되어 식미와 관련된 지방의 역할 또는 유통과정에 있어서의 古米化 정도를 평가하기

위한 용도로서 활용될 수 있어야 하겠다.

아밀로오스

아밀로오스는 쌀의 식미 및 가공적성을 예측하거나 표현할 수 있는 가장 중요한 성분으로서, 그 함량을 측정하는데는 비색정량, 전압적정, 전류적정 등에 의해 구하는 Schoch의 n-butanol침전법, McCready의 요오드 정색비색법, Juliano법 등 여러가지 방법이 있으나^(10,11), 그 차이는 전분중의 아밀로오스의 요오드 반응을 측정하는 단계의 차이에 있는데 복잡한 분석조작을 필요로 하기 때문에 근적외분광분석법으로 신속, 간편하게 측정할 수 있는지의 가능성을 조사하였다.

아밀로오스함량 측정용 검량식 작성을 위해 사용한 쌀 시료 20점중 자도를 제외한 아밀로오스 함량범위는 16.4%에서 24.1%이었으며 그 평균치는 21.1%이었다. 그리고 Japonica系 18점의 평균치는 21.4%, Indica系 11점의 평균치는 20.6%이었다.

AutoAnalyzer법으로 측정한 아밀로오스함량과 근적외 영역의 흡광도 데이터 사이에 중회귀분석을 행한 결과는 Table 5와 같다.

얻어진 후보검량식에 9점의 미지시료를 적용시켜 예측한 근적외 분석치와 AutoAnalyzer법으로 측정한 분석치간의 측정오차(SEP)를 조사한 결과 1772, 1784, 1580, 1716, 1728 및 1724 nm의 6파장으로 구성된 검량식은 아래와 같으며 측정오차가 1.427%로 가장 낮았지만, 米質판단 등의 목적에 바로 사용하기에는 그 오차가 크다고 판단되었다.

$$\text{백미중의 아밀로오스(\%)} = 44.093 - 30699.381 \times \text{OD at } 1772 \text{ nm} + 23725.352 \times \text{OD at } 1784 \text{ nm} + 3595.905 \times \text{OD at } 1580 \text{ nm} - 10489.104 \times \text{OD at } 1716 \text{ nm} - 14570.103 \times \text{OD at } 1728 \text{ nm} + 28463.943 \times \text{OD at } 1724 \text{ nm}$$

Table 6. Result of the multiple linear regression analysis for determining the content of moisture in brown rice

Used wavelengths(nm)	R	SEE	SEP
1960, 2032	0.864	0.106	0.131
1960, 2032, 1332	0.879	0.103	0.120
1968, 2000, 1952, 1948	0.970	0.054	0.208
1968, 2000, 1952, 1948, 1944	0.985	0.040	0.200
1968, 2000, 1952, 1948, 1944, 1988	0.990	0.034	0.189

R: Multiple correlation coefficient
 SEE: Standard error of estimate(n=20)
 SEP: Standard error of prediction(n=10)
 Range: 10.82-11.53% Mean: 11.05%

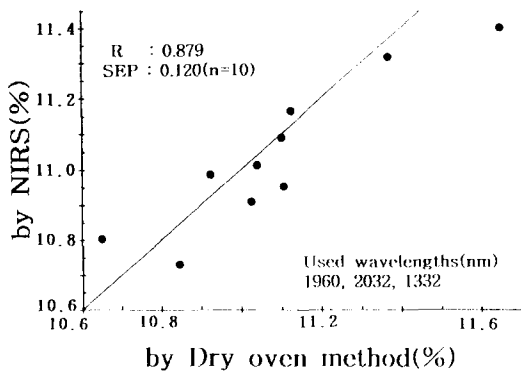


Fig. 7. Relationship between NIR method and dry oven method for determining the content of moisture in brown rice

AutoAnalyzer법으로 측정된 아밀로오스함량치와 상기 검량식에 의한 측정치를 상호 비교한 결과는 Fig. 6과 같다.

밥맛을 결정하는 중요한 요소로 인정되고 있는 아밀로오스 함량은 일본쌀에 비해 국내산 쌀에 있어서 아직 높은편이어서⁽⁷⁾ 아밀로오스함량이 낮은 쌀을 육성해야 할 목적을 위해 신속한 아밀로오스함량 분석수단이 필요하다. 본 실험의 결과에서 AutoAnalyzer방법에 비해 1.427%의 측정오차를 나타내는것은 아밀로오스 정량법에 있어 비색의 대상이 일정치 못함에 의한 것으로 추정되는데^(7,12), 일본의 경우에 있어서도 아직 아밀로오스 함량치는 근적외 분석법에 의해 그 측정오차가 본 연구와 유사한 수준이다. 이를 개선하기 위해서는 일반계와 다수확계를 구분하여 우리와 유사한 식미기준을 갖고있는 국가간에 쌀의 전분자체에 대한 구체적인 공동 연구를 전개하여 아밀로오스를 패턴별로 나눈뒤 비교과 평가를 시도하는 등 개선방안이 검토되어야 할 것이다.

근적외분광분석법에 의한 현미의 성분 측정 결과 백미에 대해 근적외분광분석법으로 쌀의 성분 측정의

Table 7. Result of the multiple linear regression analysis for determining the content of protein in brown rice

Used wavelengths(nm)	R	SEE	SEP
2308, 2336	0.710	0.644	1.793
2308, 2336, 2148	0.760	0.614	2.429
2320, 2336, 2076, 2364	0.851	0.513	1.226
2320, 2336, 2076, 2364, 1968	0.891	0.459	1.377

R: Multiple correlation of coefficient
 SEE: Standard error of estimate(n=20)
 SEP: Standard error of prediction(n=8)
 Range: 6.64-10.16% Mean: 7.97%

가능성을 조사했으나 현미상태로도 측정이 가능하다는 도정에 소요되는 시간과 노력이 절약될 수 있어 米質개선 및 쌀의 유통기술 개발을 위한 연구에 도움이 될 것으로 판단되어 근적외분광분석법으로 측정 가능한지를 조사하였다.

수분

수분함량 측정용 검량식 작성을 위해 사용한 현미 시료 20점의 수분함량 범위는 10.82%에서 11.53%이었으며 그 평균치는 11.05%이었다. 건조법으로 측정된 수분함량치와 근적외영역의 흡광도 데이터 사이에 중회귀분석을 행한 결과는 Table 6과 같다.

얻어진 후보검량식에 10점의 미지시료를 적용시켜 예측한 근적외 분석치와 건조법에 의한 분석치간의 측정 오차(SEP)를 조사한 결과 1960, 2032 및 1332 nm의 3 파장으로 구성된 검량식의 측정오차가 0.120%로 가장 작았으며 검량식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{현미중의 수분}(\%) &= 12.831 + 90.836 \times \text{OD at } 1960 \text{ nm} - 108.071 \times \text{OD at } 2032 \text{ nm} + 7.137 \times \text{OD at } 1332 \text{ nm} \end{aligned}$$

건조법으로 측정된 수분함량치와 상기 근적외 검량식에 의한 분석치를 상호 비교한 결과는 Fig. 7과 같으며, 그 측정오차의 정도로 보아 건조법을 대신하여 현미중의 수분함량을 신속히 측정할 수 있는 수단으로서 채용 가능할 것으로 판단되었다.

단백질

단백질함량 측정용 검량식 작성을 위해 사용한 현미 시료 20점의 단백질함량 범위는 6.64%에서 10.16%이었으며 그 평균치는 7.97%이었다. 켈달법으로 측정된 단백질 함량치와 근적외영역의 흡광도 데이터 사이에 중회귀분석을 행한 결과는 Table 7과 같다.

얻어진 후보검량식에 8점의 미지시료를 적용시켜 예측한 근적외 분석치와 켈달법에 의한 분석치간의 측정 오차(SEP)를 조사한 결과 2320, 2336, 2076 및 2364 nm의 4파장으로 구성된 검량식의 측정오차가 1.226%로 가장 작았으며 검량식은 아래와 같다.

Table 8. Result of the multiple linear regression analysis for determining the content of fat in brown rice

Used wavelengths(nm)	R	SEE	SEP
2460, 2472	0.705	0.125	0.197
2288, 2472, 2500	0.818	0.105	0.153
2276, 2472, 2500, 2268	0.915	0.076	0.182
2276, 2472, 2500, 2268, 2388	0.938	0.068	0.186

R: Multiple correlation of coefficient
 SEE: Standard error of estimate(n=19)
 SEP: Standard error of prediction(n=8)
 Range: 1.99-2.66% Mean: 2.27%

Table 9. Result of the multiple linear regression analysis for determining the content of amylose in brown rice

Used wavelengths(nm)	R	SEE	SEP
1816, 1832	0.739	0.948	1.923
1816, 1832, 1828	0.809	0.854	2.132
1760, 1832, 1828, 1696	0.852	0.788	2.703
1760, 1832, 1828, 1696, 1684	0.872	0.764	2.825
1760, 1832, 1828, 1696, 1684, 1824	0.906	0.688	2.790

R: Multiple correlation of coefficient
 SEE: Standard error of estimate(n=19)
 SEP: Standard error of prediction(n=7)
 Range: 18.70-23.50% Mean: 21.39%

현미중의 단백질(%)

$$= -29.932 + 3069.206 \times \text{OD at } 2320 \text{ nm} - 3551.054 \times \text{OD at } 2336 \text{ nm} - 703.590 \times \text{OD at } 2076 \text{ nm} + 1144.571 \times \text{OD at } 2364 \text{ nm}$$

측정오차가 약 1.2%이어서 Soxhlet법을 대신할 정도의 정확성은 인정되지 않으나 초기 육성 단계 및 유통기술 개발의 목적에 신속한 참고치를 제공할 수 있는 용도로서는 이용가능하다고 판단된다. 백미에 비해 측정오차가 큰편인데 미강층에 존재하는 단백질이 배유층에 존재하는 단백질과 존재형태가 다르기 때문인 것과 분쇄한 가루상태의 시료중에 미강층이 고루 분산되지 못하였을 것이 그 이유로서 생각되어진다.

지방

지방함량 측정용 검량식 작성을 위해 사용한 현미 시료 19점의 지방함량 범위는 1.99%에서 2.66%이었으며 그 평균치는 2.27%이었다. Soxhlet 방법으로 측정된 지방함량과 근적외영역의 흡광도 데이터 사이에 중회귀분석을 행한 결과는 Table 8과 같다.

언어진 후보검량식에 8점의 미지시료를 적용시켜 예 측한 근적외 분석치와 Soxhlet 방법에 의한 분석치간의 측정오차(SEP)를 조사한 결과 2288, 2472 및 2500 nm의 3파장으로 구성된 검량식의 측정오차가 0.153%로 가장 작았으며 검량식은 다음과 같은데, 기존방법을 대신하기 위해서는 측정오차가 크며, 오차를 줄이기 위한 추가

연구가 따라야 할 것으로 판단되었다.

현미중의 지방(%)

$$= 1.212 + 35.853 \times \text{OD at } 2288 \text{ nm} - 300.780 \times \text{OD at } 2472 \text{ nm} + 268.049 \times \text{OD at } 2500 \text{ nm}$$

아밀로오스

현미 상태로는 아밀로오스함량 측정의 오차가 크기 때문에 현미를 93% 이하로 도정해서 측정해야 한다⁷⁾. 그러나 도정을 하지 않은 현미 상태로도 아밀로오스함량치를 예측할 수 있는지의 가능성을 조사하기 위해 AutoAnalyzer에 의해 분석한 백미의 아밀로오스 분석치를 현미의 아밀로오스함량치로 간주하고 현미의 근적외 스펙트럼 데이터와의 상관관계를 조사하였다. 아밀로오스함량 측정용 검량식을 작성하기 위해 사용한 현미 시료 19점의 아밀로오스함량 범위는 18.70%에서 23.50%이었으며 그 평균치는 21.39%이었다. AutoAnalyzer를 이용하여 측정된 백미의 아밀로오스함량치와 현미의 근적외영역의 흡광도 데이터 사이의 중회귀분석을 행한 결과는 Table 9와 같다.

언어진 후보검량식에 7점의 미지시료를 적용시켜 예 측한 근적외 분석치와 AutoAnalyzer법에 의한 분석치간의 측정오차(SEP)를 조사한 결과 1816 및 1832 nm의 2파장으로 구성된 검량식의 측정오차가 1.923%로 가장 낮았으며 검량식은 다음과 같다.

현미중의 아밀로오스(%)

$$= 27.675 - 17336.463 \times \text{OD at } 1816 \text{ nm} + 17726.672 \times \text{OD at } 1832 \text{ nm}$$

근적외분광분석법으로 백미중의 아밀로오스 함량치를 측정된 결과에 비해 현미에서의 측정오차(SEP)가 크게 나타난 것은 아밀로오스와 관련이 적은 성분이 많이 혼존하는 미강의 혼입 및 그 분산 상태가 백미에 비해 다르기 때문인 것으로 생각되며, 채용된 파장이 당질의 COH기에 근원을 두고 있음은 아밀로오스의 측정가능성을 비추고 있다고 생각된다. 근적외법에 의한 백미의 아밀로오스 분석치 정확도가 낮은 편이지만 현미에 있어 0.5% 정도 오차가 더 큰 것은 장차 계속적인 연구를 통하여 비파괴 측정이 실현가능해질 경우 백미로 도정하는 수고를 생략하고 현미상태로도 아밀로오스 함량의 예측이 가능할 것으로 사료된다.

요 약

국내산 멥쌀 30종으로 쌀의 米質과 관련이 큰 수분, 단백질, 지방 및 아밀로오스 함량을 근적외 분광분석법에 의해 동시에 신속, 정확하게 비파괴 측정할 수 있는지의 가능성을 조사하였다.

기존의 습식분석법에 의한 수분, 단백질, 지방 및 아밀로오스 함량치 데이터와 근적외영역의 흡광도 데이터

사이에 중회귀분석을 행한 결과, 백미의 수분, 단백질, 지방, 아밀로오스 함량의 측정오차(SEP)는 각각 0.104, 0.196, 0.098 및 1.427%이었고, 현미의 경우는 0.120, 1.226, 0.153 및 1.923%이었다.

이상의 결과로서 근적외분광분석법을 응용함으로써 쌀의 수분과 단백질은 비파괴적으로 동시에 신속, 정확하게 측정 가능함을 알 수 있었으나, 지방과 아밀로오스의 측정정확도는 낮은편이었다.

문 헌

1. 竹生新治郎: 米の食味, ニューフレバ, 10月号, 6(1987)
2. 岩元睦夫: 米麥における近赤外分析技術の現況. 精米工業, 111, 10(1988)
3. 신명곤: 쌀밥의 식미 향상을 위한 취반기술 개발 연구. 농림수산부 보고서, G 1045-0364(1993)
4. 趙來光: 식품공업에 있어서 근적외 분광법의 응용. 식품과학, 20, 4(1987)
5. Yoshinori, W., Yoshihiko, I., Yasuo, N., Junichi, M. and Tsuyoshi M.: Determination of various properties of sake and rice using the near infrared reflectance Analyzer. *J. Brew. Soc. Japan*, 79, 445(1984)
6. 岩元睦夫: 米の食味計測技術開發の現況. ジャパンフードサイエンス, 10, 41(1992)
7. 稻津 脩: 米の食味の理化學性. 北海道立農業試驗場資料, 15권, 637(1982)
8. Osborne, B.G. and Fearn, T.: *Near infrared spectroscopy in food analysis*. Longman scientific & Technical, New York, p.20(1986)
9. 沼田 拓也: 近赤外分析計の食品工業への利用. 食品機械装置, 28, (1991)
10. 農林省 食糧研究所: 食糧技術普及シリーズ 第7號, 米の品質と貯藏, 利用・創文印刷所, 東京, (1969)
11. Houston, D.F.: *Rice Chemistry and Technology*. American Association of Cereal Chemistry, Inc, USA, 102 (1972)
12. 강길진, 김 관, 김성곤: 일반쌀 및 통일쌀 아밀로오스의 분자구조적 성질. 한국식품과학회 제48차 학술발표회초록(1992)

(1994년 8월 3일 접수)