

전자코 시스템에 의한 香米의 芳香性 成分 分析

문형인* · 이재학** · 이동진***

Analysis of Volatile Flavour Components in Aromatic Rices using Electronic Nose System

Hyung In Moon*, Jae Hak Lee** and Dong Jin Lee***

ABSTRACT: Volatile flavour components rates from aromatic rices were analyzed by Electronic nose systems. In functional group, polar compounds and aldehyde compounds showed much of volatile flavour components than apolar compounds, sulphur compounds and aminated compounds. The profiles of volatile flavour components rates were markedly different of sensing times, amylose content.

Key words: Volatile flavour components, Functional group, Electronic nose system, Aromatic rice.

일반적으로 향기는 취각을 통하여 감지되며 맛, 색 및 조직감과 함께 식품의 품질을 평가하는 데 단지 중요한 요소중의 하나로서 인식되어 있다³⁾. 요즘과 같이 소비자들의 식생활 수준이 높아져서 식품의 선택이 고급화되고 다양한 종류의 식품을 요구할 때에는 식품의 독특한 맛과 냄새가 식품의 품질평가 및 선택에 우선적으로 중요한 비중을 차지한다^{7,15)}. 최근 쌀의 경우도 이용적 측면에서 독특한 맛과 향기에 대한 다양한 관심을 가지게 되면서 세계의 많은 국가에서 이것에 대한 연구가 진행되고 있으며¹⁴⁾ 그 중 하나가 향미로서, 향미는 취반시에 팝콘과 같은 향이 발산되는 쌀로서 이러한 향기화학에 대한 분석은 Gas Chromatography와 Fast-mass spectrometry의 발전으로 비교적 최근에 관심이 고조되어 연구되기 시작하였다.

향미의 성분 연구는 GC-MS의 분석기법에 의

하여 약 100여종의 방향성 성분이 동정되었으며, 그중에서도, α -pyrrolidone과 2-acetyl-1-pyrroline이 향미의 특징을 결정적으로 지배하는 것으로 보고 되어 있다^{4,17)}. 휘발성 향기성분과 식품조성과의 관계에 대한 연구보고의 예로는 Ebeler 등⁶⁾은 전분과 검(gum)류같은 다당류는 일반적으로 휘발성 향기성분의 휘발을 감소시킨다고 보고하였고, Jennings 등⁹⁾은 엽류는 휘발성 화합물의 Headspace농도를 증가시킨다고 보고하였으며, O'Neill 등¹³⁾은 단백질은 향기화합물과 결합하여 식품의 향기에 영향을 미치는데, 단백질들의 Conformational state간의 관계, 이들의 표면성질 및 향기성분과의 결합형태는 향기에 영향을 미치므로 이러한 성질을 이용하여 이취를 최소화시킬 수 있다고 보고하였다. 저장에 관련된 향기성분 변화에 대한 보고의 예로는 Koller 등¹²⁾은 동결건조와 더불어 50℃ 및 80℃에서 air drying시켜서 밀봉

* 서울대학교 천연물과학연구소(Natural Product Research Institute, Yeonkundong, Jongrogu, Seoul, 110-460, Korea)

** 농촌진흥청 작물시험장(Crop Experiment Station, RDA, Suwon 440-100, Korea)

*** 농촌진흥청 농업과학원(National Agricultural Science and Technology Institute, RDA, Suwon 440-100, Korea)

〈96. 7. 22 接受〉

한 thyme와 sage를 대상으로 headspace방법으로 포집된 휘발성 향기성분을 조사한 결과 동결건조 및 50℃ air drying시킨 경우에는 저장기간의 경과에도 불구하고 향기의 패턴이 거의 비슷하게 나타났으나 80℃에서 건조시킨 경우에는 상이한 패턴을 보였다고 보고하였다. 향미의 방향성 실험에 있어서는 1립 또는 몇립의 쌀을 씹어서 향기의 유무와 강도를 구분하거나, 밥을 지어서 향기를 관능으로 비교하거나, 또는 종자를 KOH용액에 넣어 밀폐한 후 일정시간 가열한 후, 향기를 검정하므로^{2,5,8)}, 향기성분의 관능적 실험의 경우에는 실험자의 주관적인 요인이 많이 작용하여 객관적인 기준설정이 모호하게 되어있는 실정이다.

본 연구자는 대부분의 경우에 향기의 강도가 주화합물의 농도 조합 및 변이에 관련이 있음에 착안하여, 황화합물에 선택적으로 반응하는 센서의 배열을 측정근간으로 하는 전자코시스템에 의하여 쌀의 방향성 성분의 그룹분류에 대한 기초자료를 얻었기에 보고하는 바이다.^{1,16,18)}

材料 및 方法

1. 시험재료

본 시험에 사용된 향미품종은 농촌진흥청 농업과학원 유전자원과에서 Japonica계열 6품종과 Indica계열 5품종을 분양받아 사용하였다. 종실의 저장형태는 Pet병에 실리카겔을 넣은 후 종실을 넣고 밀봉한 후 4℃에서 분석전까지 저장된 시료를 사용하였다.

2. 방향성 성분조성비율 비교분석

방향성 성분분석은 백미상태와 취반상태로 나누어서 실시하였으며, 그 방법은 백미를 100mesh 정도로 분쇄하여 즉시, sealing tube(20ml)에 5g의 쌀가루를 칭량하여 넣어 밀봉한 것과, sealing tube(20ml)에 미리 증류수 2ml를 넣고, 5g의 쌀가루를 칭량하여 넣어 80℃의 끓는 물에 호화시킨 후 40℃로 식힌 것을 분석 시료로 하였다.

분석기기로는 Alpha사의 electronic nose system(그림 1)을 이용하였으며, 분석 방법은 준

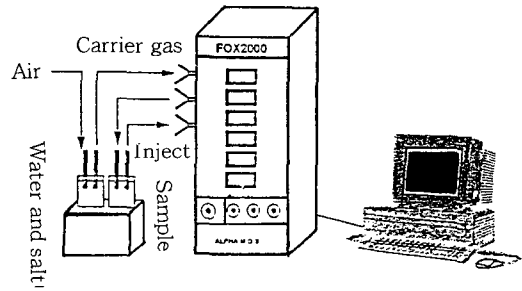


Fig. 1. Representation of electronic nose system.

비된 시료를 jar에 넣고 80℃까지 승온시킨 다음 headspace generation time을 5분간 진행시킨 후 1차적으로 60초동안 sensor를 통과시켜 방향성 성분의 그룹별 성분비율을 비교하였고, 2차적으로는 발생된 방향성 성분을 0, 10, 20, 30, 40, 50초 간격으로 electronic nose system에 부착된 각 sensor를 통과시켜 시간별 발생율을 측정하였다. 각 sensor는 polar compounds, apolar compounds, aminated compounds, sulphur compounds, aldehyde compounds에 선택적으로 작용하는 것으로 구성되어 있으며, 각 시료는 3반복으로 행하여 얻은 결과를 electronic nose system의 통계처리프로그램인 unisense로 전환시켜, 각 성분의 정량적인 조성비율을 저항값으로 환산하여 수치화하였다.

3. 아밀로스함량 검사

Juliano방법⁸⁾에 따라 쌀가루 100mg을 100ml 메스플라스크에 넣고 95% ethanol 1ml와 1N NaOH 9ml를 넣은 후 끓는 물이 든 water bath에서 10분간 호화시키고 24시간 실온에서 냉각시킨 다음 증류수를 100ml까지 채웠다. 여기에서 5ml를 뽑아 20ml정도의 증류수를 미리 채워 놓은 다른 메스플라스크에 넣고 1N CH₃COOH 1ml와 2% I₂-KI용액 2ml를 넣은 후 증류수를 100ml까지 채우고 잘 흔든 후 20분간 발색시킨 다음 UV-VIS Spectrometer(Shimadzu)를 이

Table 1. Amylose contents of eleven rice varieties

Variety groups	Varieties	Amylose contents(%)
Japonica type	Hwanambyeo	18.6
	Suwon 413	18.7
	Suwon 425	13.8
	Milyang 145	18.2
	Milyang 146	3.4
	Irri 413	17.1
Indica type	Hyangmibyeo 1	17.6
	Basmati-6141	19.5
	P33-1-19	11.5
	Pusa 33-30	18.6
	IR841-76-1	9.7

용하여 600nm에서 흡광도를 조사한 후 순수아밀로스를 이용하여 만든 표준곡선식에 대입하여 아

밀로스함량을 계산하였으며 각 품종별 아밀로스의 함량은 표 1과 같다.

結果 및 考察

1. 품종별 각 compounds의 방향성 성분조성비율

전자코를 이용하여 분석한 방향성 성분의 조성은 그림 2에서 보는 바와 같이 모든 품종의 경우에 있어서 Polar compound계열과 Aldehydes compound계열이 높은 함량비율을 보였고, 다음으로 apolar compound계열과 aminated compounds계열, sulphur compound계열이 비슷한 함량 비율을 보였다. 이러한 compound별 함량 비율은 밀양 146호를 기준으로 볼 때, polar com-

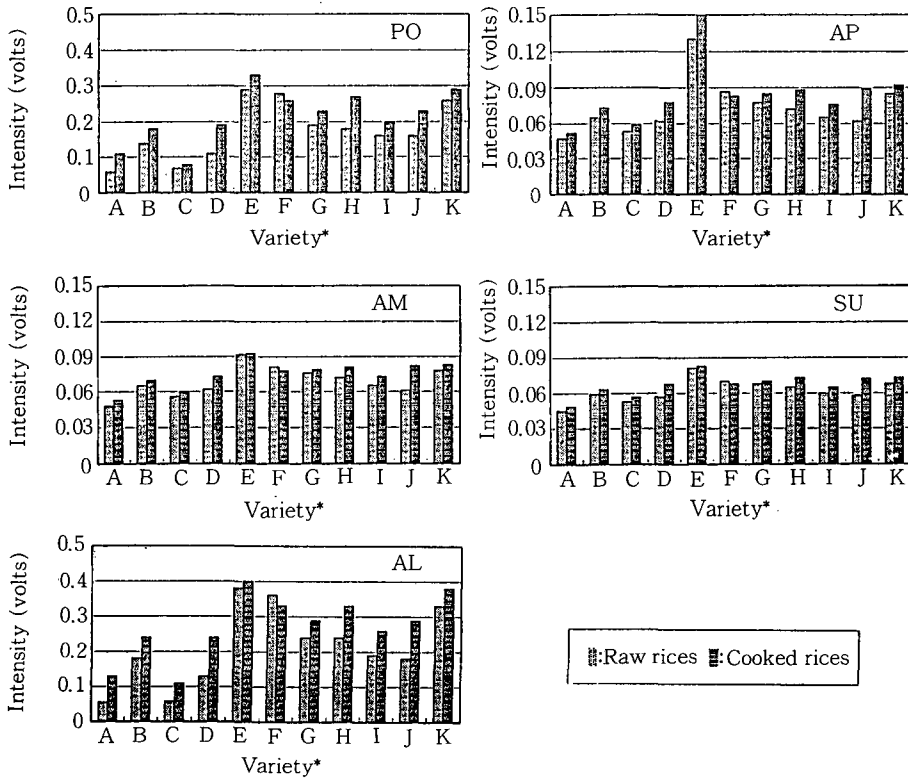


Fig. 2. Intensity of various functional group compounds from raw rices and cooked rices.

* A : Hwanambyeo, B: Hyangmibyeo 1, C: Irri 413, D: IR841-76-1, E: Milyang 145, F: Milyang 146
G : P33-1-19, H: Pusa 33-30, I: Suwon 413, J: Suwon 425, K: Basmati-6141

** PO: Polar compounds, AP: Apolar compounds, AM: Aminated compounds

SU: Sulphur compounds, AL: Aldehyde compounds

pound계열과 aldehydes compounds계열이 apolar, aminated, sulphur compounds계열보다 약 3배정도의 많은 함량 비율을 보였다. 품종별로는 Japonica계열로서는 밀양 145호, 밀양 146호, Indica계열로서는 Basmati-6141이 방향성 정도가 가장 강한 것으로, 그 다음으로 Japonica계열인 수원 413호, 수원 425호, Indica계열인 IR 841-76-1, P33-1-19, Pusa 33-30, 향미벼 1호가 방향성 정도가 중간 정도의 것으로, Japonica계열인 이리 413호는 방향성 정도가 가장 약한 것으로 나타났다.

2. 여러 가지 조건에서 방향성 성분 변화

방향성 성분 함량은 밀양 145호, Basamiti-6141, 밀양 146호, Pusa 33-30, P33-1-19, 수원 413, IR841-76-1, 향미벼 1호, 이리 413호의 순으로 감소하는 경향을 보였으며, Japonica품종의 경우 방향성 성분의 함량은 대체적으로 유색미인 수원 425호와 찰벼인 밀양 146호를 예외로 하면 amylose함량이 높을수록 증가하는 분포를 보였다. Indica품종의 경우도 amylose함량이 높을수록 증가하는 분포를 보였으며 Indica품종은 Japonica품종보다 대체적으로 방향성 성분 함량비율이 높은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 기초로 하면 방향성 성분을 상대적으로 많이 갖는 품종은 식미에 가장 큰 영향을 미치는 아밀로스함량⁹⁾이 대체적으로 높은 경향을 보이므로 양식미로서의 이용보다는 가공하여 이용할 수 있는 부분의 연구가 선행되어야 할 것이다.

백미상태와 취반상태에서 방향성 강도의 변화는 apolar, aminated, sulphur compounds계열의 경우에는 약간씩 증가하는 경향만을 보여 주지만, polar compounds계열과 aldehyde compounds계열의 경우에는, IR841-76-1, Pusa 33-30, 수원 425호, 수원 413호, 향미벼 1호, P33-1-19가 백미상태보다 취반한 상태에서 현저히 방향성 강도가 증가하는 경향을 보여 주었고, 밀양 145호, 이리 413호, Basmati-6141은 약간 증가하는 경향을 보여 주었다. 그러나, 밀양 146호의 경우에는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 증가의 정도가 가장 강한

IR841-76-1호와 감소의 경향을 보이는 밀양 146호의 경우는 열에 의해 쉽게 분해 또는 다른 방향성 성분으로 쉽게 변하는 성분의 존재 가능성을 유추할 수 있었고, 이 두 품종이 공통적으로 찰벼라는 점을 감안하면 찰벼의 경우에는 방향성 성분의 조성 및 변화에 영향을 주는 또 다른 요인이 존재할 수 있음을 유추할 수 있었다. 또한 백미상태와 취반상태에서 방향성 성분의 저항값의 평균값은 polar compounds계열과 aldehydes compounds계열의 경우, 가장 방향성 성분의 저항값이 높은 밀양 145호와 가장 낮은 이리 413호의 비교할 때 밀양 145호의 경우는 저항값 평균이 0.3에서 0.35수준이었으나 이리 413호의 경우는 0.05에서 0.1의 수준이었다. 또한 취반시에 저항값의 증가는 밀양 146호를 제외하고는 0.02에서 0.1정도의 저항값의 증가를 보였다. Apolar compounds계열과 sulphur compounds, aminated compounds계열의 경우는 방향성 성분의 저항값이 높은 밀양 145호와 가장 낮은 이리 413호의 비교할 때 밀양 145호의 경우는 저항값 평균이 0.09에서 0.1수준이었으나 이리 413호의 경우는 0.05에서 0.06의 수준으로 커다란 차이를 찾아볼 수는 없고 품종간의 차이 정도만을 인지할 수 있는 정도였다. 또한 취반시에 저항값의 증가는 밀양 146호를 제외하고는 0.005정도의 저항값의 증가를 보이므로 취반시와 백미상태에서 방향성 성분함량차이에는 커다란 차이가 없었다. 또한 국내에서 육성한 향미벼 1호와 외국도입종 Basmati-6141에서는 apolar, sulphur, aminated compounds계열의 경우는 0.02정도의 적은 수치의 저항값의 증가를 보여 주었지만 polar compounds계열과 aldehydes compounds계열의 경우에는 두 품종간에 저항값이 0.1에서 0.15정도의 현저한 차이를 보였다.

방향성 성분이 휘발되어 센서에 감지되는 시간 대별로 비교한 결과는 그림 3에서 보는 바와 같이 향미벼 1호, P33-1-19, Pusa 33-30, 수원 413호, 수원 425호, IR841-76-1호의 경우는, headspace 진행 후 30~40초 경과시에 가장 많은 방향성 성분이 검출되었고, 이리413호의 경우는 30초 부근에서 가장 많은 방향성 성분의 발산을 보이다가 급격히 감소하는 경향을 보였다. Basmati-6141

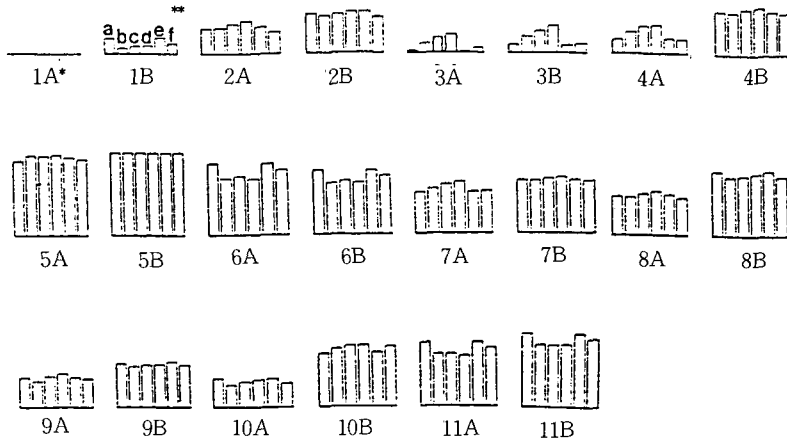


Fig. 3. Composition of volatile flavour components in various edible portion of raw rices(A) and cooked rices(B).

* 1: Hwanambyeo, 2: Hyangmibyeo 1, 3: Irri 413, 4: IR841-76-1, 5: Milyang 145, 6: Milyang 146, 7: P33-1-19, 8: Pusa 33-30, 9: Suwon 413, 10: Suwon 425, 11: Basmati-6141.

** Time: a: start time, b: 10 sec, c: 20 sec, d: 30 sec, e: 40 sec, f: 50 sec

와 밀양 146호의 경우는 시작시점과 50초대에 가장 많은 향기성분의 발산을 보였지만, 밀양 145호와 비슷하고 고르게 방향성 성분이 분포하는 것을 확인할 수 있었다. Basmati-6141을 제외한 Indica 품종은 대부분 headspace 후 센서를 30~40초 경과시에 가장 많은 방향성 성분을 발산함을 볼 수 있었다.

이러한 결과로 미루어 볼 때 향미에 함유되어 있는 방향성 성분의 발산이 품종에 따라서는 가열 시간에 의해 향기성분의 양적분포양상이 달라지므로, α -pyrrolidone과 2-acetyl-1-pyrroline로서 향미의 방향성 정도를 결정하기에는 알려지지 않은 많은 성분의 존재와 실험적인 조건이 관여함을 인지할 수 있었다. 그러므로 품종별로 보다 근원적인 방향성 물질의 탐색과 관능 및 화학적 분석에 있어서 전자코시스템의 기준점 조건의 확립이 진행되어야 향미의 품질개량에 기초가 될 수 있는 자료를 확보할 수 있을 것이다.

摘 要

전자코를 이용하여 향미품종에 대한 방향성 성

분함량비율을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 작용기별로는 polar compound 계열과 aldehydes compounds 계열이 apolar compounds 계열과 sulphur compounds, aminated compounds 계열에 비해 약 3배 정도 높은 함량 비율을 보였다.
2. 백미와 취반상태에 있어서 방향성 성분 함량 변화는 대부분 0.02에서 0.1수준으로 증가하는 경향을 보였으나, 찰성을 가진 밀양 146호의 경우는 취반 상태에서 방향성 성분의 함량이 오히려 감소하는 경향을 보였다.
3. 향기와 amylose 함량 관계에서는 Japonica와 Indica 계열 모두 아밀로스 함량이 높을수록 방향성 성분의 함량이 증가하는 경향을 보였다.
4. Headspace 진행 후 센서에 감지되는 시간대는 대부분의 품종에서 30~35초에서 가장 많은 향기성분의 양을 검출할 수 있었으나, 이리 413호의 경우는 방향성성분의 검출이 30초대 이후에 급격히 감소하였다.

引用文獻

1. Walmsley, A., S. Haswell, and E. Metcalfe. 1991. Evaluation of chemometric techniques for the identification and qualification of solvent using a thin film metal oxide sensor array. *Anal. Chim. Acta.* 250:257-264.
2. Bemer, D. K. and B. J. Hoff. 1986. Inheritance of scent in american long grain rice. *Crop Sci* 26:876-878.
3. Birch, G. G., and M. G. Lindley. 1986. *Developments in Food Flavours.* Elsevier Applied Science Publishers Ltd. New York.
4. Buttery, R. G., L. C. Ling, B. O. Juliano and J. G. Turnbaugh. 1983. *J. Agric. Food Chem.* 31:823-826.
5. Choudhury, D. and A. K. Ghosh. 1978. Evaluation of agronomic and physiochemical characteristics of fine and scented rice varieties. *Indian J. Agric. Sci.* 48:573-578.
6. Ebeler, S. E., R. M. Panborn, and W. G. Jennings. 1988. Influence of dispersion medium on aroma intensity and headspace concentration of methane and isoamyl acetate. *J. Agric. Food Chem.* 36(4):791.
7. 허문희, 박순직. 1990. 쌀품질고급화 및 다양화개발심포지움:41-58. 농진청
8. Huang, H. Q. and X. Y. Zou. 1992. Inheritance of aroma in two aromatic rice varieties. *IRRN.* 17(5):6-7.
9. Jennings, W. G. 1965. Influence of temperature and salt addends on vapor equilibrium of headspace. *J. Food Sci.* 30:445.
10. Juliano, B. O. 1985. Criteria and tests for Quality. in *Rice: Chemistry and Technology.* AACC. 443-524.
11. 김광호, 조수연, 문현팔, 최해춘. 1994. 쌀의 품질고급화와 다양화 육종전략. *한국육종학회지.* 26(별호):1-15.
12. Koller, W. D. 1988. Problems with the flavour of herbs and spices. In *frontiers of flavour. proceeding of the 5th International Flavour Conference.* Elsevier Science Publishers Co., Inc., Amsterdam, Netherlands.
13. O'Neill, T. E. and J. E. Kinsella. 1987. Binding of alkanone flavors to β -lactoglobulin: Effects of conformational and chemical modification. *J. Agric. Food Chem.* 25(5):770
14. Pinson, S. R. 1994. Inheritance of aroma in six rice cultivar. *Crop Sci.* 34:1151-1157.
15. 신순희. 1987. 향신천원물질자원. 제1회 유용천연물질개발심포지움(한국산 천연물자원). 한국생약학회편집. P8. 한국생약학회.
16. Aishima, T. 1993. Discrimination of liquor aromas by pattern recognition analysis of responses from a gas sensor array. *Analyt.* 118:371-377.
17. Yajima, I., T. Yanai, M. Nakamura, H. Sakakivara and K. Hayashi. 1979. *Agric. Biol. Chem.* 43:2425
18. Miyashita, Y., M. Ishikawa and S. Sasaki. 1989. Classification of brandies by pattern recognition of chemical data. *J. Sci. Food Agri.* 19:325-333.