

보리種實 成分分析을 위한 近赤外線分光光度計의 利用方法

金炳鏞* · 朴義浩** · 徐亨洙*

Use of Near Infrared Reflectance Spectroscopy for Determination of Grain Components in Barley

Byung Joo Kim*, Eui Ho Park** and Hyung Soo Suh*

ABSTRACT : Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) has been used as a tool for the rapid, accurate and nondestructive assay of small grain and forage quality analysis. The objective of this study was to establish the rapid, easy and accurate analysis method for major components of covered barley using NIRS system. NIRS used in this study was filter type instrument, Neotec 102. To obtain a useful calibration equation, standard regression between the data was analyzed by chemical analysis and by NIRS method. Standard errors of prediction (SEP) and simple correlations for unknown samples were calculated using obtained equation. SEPs for starch, β -glucan, protein and ash contents were 2.75%, 0.64%, 0.26% and 0.19%, respectively. The simple correlations for starch, β -glucan, protein and ash contents were 0.932, 0.588, 0.984 and 0.867, respectively. It was concluded that the NIRS method would be applicable for the rapid determination of starch, protein and ash contents in barley grains.

Key words : Covered barley, Grain components, NIRS.

우리나라의 보리는 1960년대까지만 하여도 쌀 다음가는 주요 식량작물로 이용되어 왔다⁷⁾. 그러나 1970년대 쌀의 획기적인 증산과 막대한 양의 밀 도입으로 보리는 주식뿐만 아니라 가공용, 주정용 및 사료용 등으로 그 용도가 다양화되기 시작하였다. 또한 우리나라에서의 보리품질연구는 1960년대까지만 하여도 매우 부진하여 보리밥의 맛이나 제면, 제빵 등에 대한 연구가 거의 없었으나 1970년대 들어 경제성장과 더불어 보리이용이 다양화되고 식품이 고급화됨에 따라 품질을 우선한 품종육성이 시작되었다⁷⁾. 그러나 다른 주요작물에 비해 체계적인 분석은 실질적으로 미흡한 실

정이며 보리종실의 이화학적 특성을 분석하기 위한 기존의 방법에는 많은 양의 시료와 분석시간이 소요되어 육성 초기세대의 많은 계통들에 대한 효과적인 분석이 이루어지지 못하여 양질의 보리품종육성을 더욱 힘들게 하고 있다.

그러나 최근 신속하고 정확한 분석이 가능한 시험기들이 개발, 보급되고 있는데 그 중에서도 특히 근적외선분광분석법(NIRS : Near Infrared Reflectance Spectroscopy)에 대한 연구가 최근 활발히 전개되고 있으며^{9,12,14,15)} 우리나라에서도 이를 이용한 연구결과가 발표되고 있다^{2,3,4,8)}.

본 연구에서는 근적외선분광광도계를 이용하여

* 嶺南農業試驗場 (National Yeongnam Agricultural Experiment Station, Milyang 627-130, Korea)

** 嶺南大學校 自然資源大學 (College of Natural Resources, Yeongnam University, Kyongsan 712-749, Korea)

〈95. 8. 21 接受〉

겉보리의 품질에 관여하는 종실성분들을 신속하고 간편하게 분석할 수 있는 방법을 확립코자 전분, β -glucan, 단백질 및 회분함량을 대상으로 근적외선분광도계의 이용가능성을 검토하였으며 그 결과를 보고한다.

材料 및 方法

알보리 등 겉보리 34계통 및 품종을 1993년 10월 20일에 농촌진흥청 영남농업시험장 전작포장(덕평동)에 10a당 13kg의 종자를 휴폭 40cm, 파폭 18cm로 조파하였다. 시비량은 10a당 질소-인산-칼리를 10-8-8kg 수준으로 시비하되 질소는 기비와 추비를 각각 50%씩, 그리고 인산과 칼리는 전량기비로 사용하였다. 수확된 겉보리를 수분함량이 14%이하로 상온에서 건조시킨 후 Heico sample mill(Model TI-100)을 이용하여 60mesh체를 통과시켜 분석에 사용하였다.

겉보리의 이화학적 성분중 전분은 somogy법¹⁾에 준하여 실시하였으며, β -glucan은 McCleary 법¹³⁾에 준하여 실시하였다. 단백질성분은 시료 0.5g을 H_2O_2 - H_2SO_4 로 습식분해시켜 micro-Kjeldahl법¹¹⁾에 따라 전질소함량을 정량하여 전질소함량(%) \times 6.25=단백질함량(%)으로 환산하였고, 회분은 600 $^{\circ}$ C에서 4시간 회화하는 회화법¹⁾을 이용하여 분석하였다.

근적외선분광분석은 34계통의 보리가루를 근적외 스펙트럼 측정용 시료용기에 일정체적이 되게 조정된 후 연구용 근적외선분광분석장치(Neotec 102, filter type instrument:NIRS system사)에 장착한 뒤 NSAS(NIRS system data analysis software)프로그램을 사용하여 스펙트럼을 측정하고 흡광도 자료를 컴퓨터에 입력시켜 미분 변환 및 중회귀분석 등의 계산을 실시하였다. 檢量式(calibration equation)은 34계통중 27계통의 화학분석치와 근적외선 스펙트럼분석치간의 중회귀분석을 실시하여 얻었다. 산출된 몇 개의 후보검량식별 중상관계수(R^2) 및 표준오차(SEC)을 구하였고 7계통의 미지시료를 실험실에서 분석하여 이들 식에 적용시켜 근적외선분석치와

화학분석치간의 추정치 표준오차(SEP)를 산출하였고 각각의 값을 비교하여 우수 검량식을 선택하였다. 선택된 검량식에 의한 NIRS분석치와 실측치간의 상관계수(r)를 계산하여 2차적으로 검량식의 이용가능성을 판단하였다.

結果 및 考察

근적외선분광분석법의 검량식작성을 위해 공시한 겉보리 27계통과 확인용 시료 7계통에 대해 화학분석방법에 의한 성분분석을 실시한 결과는 표 1 및 표 2에 나타내었다.

Table 1. Starch, β -glucan, protein and ash contents of 27 varieties used to obtain calibration equation

Accession No.	Starch (%)	β -glucan (%)	Protein (%)	Ash (%)
1	50.81	4.73	10.53	2.44
2	50.89	5.01	10.41	2.14
3	55.09	4.80	11.29	1.96
4	52.62	4.18	12.64	2.28
5	55.09	4.58	12.62	2.89
6	47.18	5.41	10.76	2.64
7	51.19	4.70	10.61	2.14
8	52.12	4.64	12.16	2.27
9	52.12	3.58	9.91	2.75
10	50.84	5.60	11.19	3.15
11	48.66	5.10	12.80	2.31
12	52.12	5.21	10.41	2.29
13	53.11	4.46	11.83	2.46
14	47.67	4.45	11.96	2.66
15	47.72	4.08	11.57	2.75
16	49.05	5.71	12.14	2.12
17	53.60	4.87	10.23	2.01
18	50.14	4.41	11.30	2.63
19	54.10	4.16	10.89	2.08
20	50.64	4.45	11.58	2.52
21	53.60	4.65	10.14	1.88
22	51.63	3.33	10.76	2.45
23	54.10	3.62	10.86	1.86
24	52.64	4.24	10.97	2.78
25	52.12	5.87	11.24	1.87
26	50.47	5.62	12.04	1.99
27	51.57	6.51	10.91	3.02

Table 2. Starch, β -glucan, protein and ash contents of 7 varieties used to test applicableness of selected equation

Accession No.	Starch (%)	β -glucan (%)	Protein (%)	Ash (%)
1	52.12	4.57	12.55	1.99
2	34.42	5.42	13.68	3.10
3	49.15	4.24	11.01	2.60
4	52.62	4.40	11.77	2.55
5	44.70	5.31	11.23	2.39
6	53.11	3.16	9.57	2.06
7	57.56	5.21	9.95	2.10

검량식 작성을 위해 공시된 27계통의 주요 성분함량을 표 1에서 보면 전분은 47.18%~55.09%, β -glucan은 3.33%~6.51%, 조단백질은 9.91%~12.80%, 회분은 1.86%~3.15%의 범위를 각각 나타내었다. 이들 27계통의 분석치를 근거로 후보검량식을 만든 뒤 그들의 측정 정확도를 판별키 위해 표 2의 7계통이 사용되었다. 7계통 중에는 성분에 따라 27계통이 가진 함량별 변이폭을 벗어난 계통도 있었는데 따라서 후보검량식들의 측정 정확도 판별을 위한 재료로는 다소의 문제가 있다고 하겠다. 다만 보다 우수한 검량식 작성을 위해서는 집단크기의 증대, 성분별 변이폭의 확대가 있어야만 하는데 본 실험 공시재료들(표 1)은 이러한 측면에서 매우 만족스럽지는 못하였으며 추후 보완되어야 할 사항으로 지적되었다. 특히 전분과 단백질 함량의 경우 보다 다양한 재료들을 이용하여 변이폭이 큰 집단으로부터 우수한 검량식이 도출되어야 할 것으로 사료되었다.

전분에 대한 검량식을 구하고자 공시된 34계

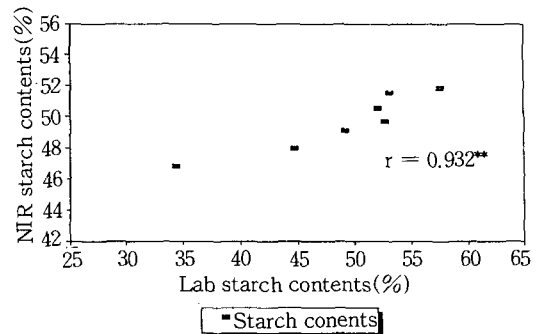


Fig. 1. Relationship between predicted starch contents by NIR data at 2272, 2078, 2053 and 2055nm and analyzed starch contents of 7 covered barley varieties.

통 중 27계통의 근적외 스펙트럼으로 얻은 흡광도 성적과 Somogy법으로 분석한 전분함량치간에 중회귀분석을 실시하여 표 3의 결과를 얻었다. 먼저 중상관계수(R^2) 및 표준오차(SEC)면에서 측정 정확도가 높은 1파장에서 4파장으로 구성되는 4개의 검량식을 후보로 선택하였다. 7계통을 이용하여 작성된 4개의 후보 검량식 중 근적외분석치와 화학분석치간의 실험 정확성을 검증하는 percent predict과정에서 각각의 검량식을 적용시켜 본 결과 2272/2078/2053/2055nm의 파장으로 구성되는 검량식에서 추정치 표준오차(SEP)가 2.75로 가장 낮아 측정 정확도가 높게 나타났다. 이 식에 의한 분석수치와 Somogy법에 의한 실측치간에 상관관계수가 0.932의 매우 높은 유의성을 나타내어 전분분석에서의 NIRS 이용가능성이 충분함을 보여 주었다. Czuhajowska 등⁵⁾은 보리 전분을 근적외선 분광분석법으로 분석할 경우 유의성이 인정되어 근적

Table 3. The standard regression analysis for starch contents using NIRS in covered barley

Wavelength(nm)	Calibration related		Application related	
	R^2	SEC	SDD	SEP
2272	0.606	1.75	7.63	7.59
2272/2078	0.738	1.52	6.02	4.84
2272/2078/2053	0.781	1.44	6.59	5.44
2272/2078/2053/2055	0.814	1.37	5.90	2.75

R^2 : Coefficient of multiple determination
SDD : Standard deviation of difference

SEC : Standard error of calibration
SEP : Standard error of prediction

Table 4. The standard regression analysis for β -glucan contents using NIRS in covered barley

Wavelength(nm)	Calibration related		Application related	
	R ²	SEC	SDD	SEP
2276	0.471	0.672	0.740	0.733
2276 /2086	0.665	0.581	0.656	0.643
2276 /2086 /2277	0.758	0.518	0.690	0.658
2276 /2086 /2277 /2268	0.796	0.492	0.759	0.651

R² : Coefficient of multiple determination
SDD : Standard deviation of difference

SEC : Standard error of calibration
SEP : Standard error of prediction

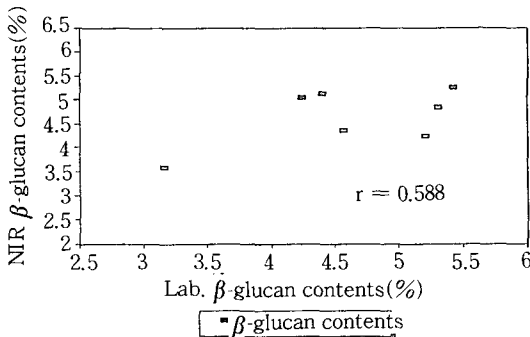


Fig. 2. Relationship between predicted β -glucan contents by NIRS data at 2276 and 2086nm and analyzed β -glucan contents of 7 varieties.

외선 분광분석법으로 전분분석을 실시할 수 있다고 보고하였는데 본 연구의 결과에서도 보리 전분함량은 근적외선 분광분석법으로 측정이 가능할 것으로 판단되었다.

β -glucan함량에 대한 분석결과는 표 4와 같다. 표 4에서 보는 바와 같이 4개의 후보검량식 중 2276/2086nm의 파장으로 구성된 검량식에서 중상관계수(R²)가 0.665로 가장 작았으며 추정

치 표준오차(SEP)가 0.643을 나타내 4개의 검량식 중에서는 가장 낮은 값을 보였다. 그러나 이 검량식에 의해 NIRS로 분석된 7개 시료의 분석치와 McCleary법에 의한 분석치간 상관에서 유의성이 인정되지 않아 β -glucan분석에 NIRS 이용의 가능성을 확신할 수 없었다. Czuhajowska 등⁶⁾은 보리종실내 β -glucan성분에 대하여 분석을 실시하여 2270~2370nm 파장영역과 2090~2200nm영역, 그리고 1700~1780nm 영역과 1900~1970nm영역에서 12개의 파장으로 구성된 검량식에서 실측치와의 상관관계에서 유의성이 인정된다고 보고하였으나 본 연구에서는 이와 상반된 결과를 보였다. 이것은 Czuhajowska 등⁶⁾이 보고한 1700nm와 1780nm 영역은 근적외선 분광분석법에 있어 1차 배음대에 속하는 파장영역이나 본 실험에서 사용된 근적외선 분광광도계의 파장영역이 1차 배음대를 포함하지 않으며, 본 실험에서는 β -glucan에 대한 흡광도의 peak가 2090nm에서 높았는데 2090nm는 수분과 전분 함량 분석이 동시에 이루어지는 영역이므로 β -glucan에 대한 근적외선 분광분석법은 불가능하였다. 그러나 1차, 2차 및 3차 배음대를 가진 근적외선 분광광도계를

Table 5. The standard regression analysis for protein contents using NIRS in covered barley

Wavelength(nm)	Calibration related		Application related	
	R ²	SEC	SDD	SEP
1932	0.881	0.388	0.380	0.364
1932 /2242	0.927	0.315	0.425	0.356
1932 /2242 /2110	0.943	0.285	0.330	0.257
1932 /2242 /2110 /2105	0.962	0.240	0.492	0.484

R² : Coefficient of multiple determination
SDD : Standard deviation of difference

SEC : Standard error of calibration
SEP : Standard error of prediction

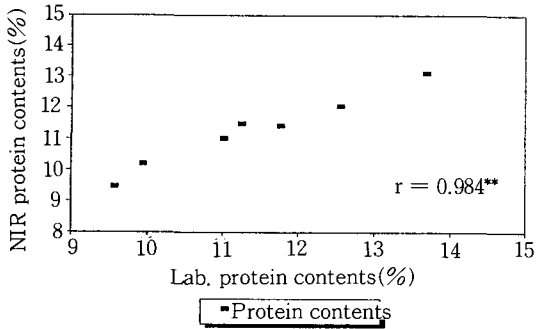


Fig. 3. Relationship between predicted protein contents by NIR data at 1932, 2242, and 2110nm and analyzed protein contents of 7 varieties.

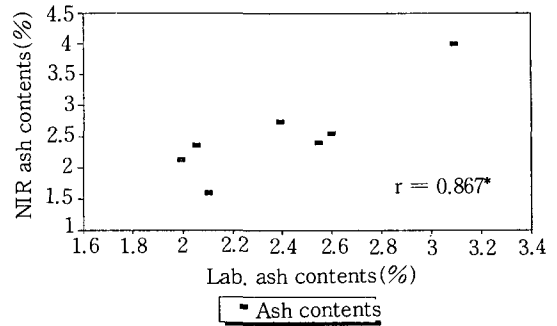


Fig. 4. Relationship between predicted ash contents by NIR data at 2160, 1943 and 1941nm and analyzed ash contents of 7 varieties.

사용하여 분석한다면 Czuhajowska 등⁶⁾이 보고한 1700~1780nm의 영역도 분석할 수 있어 β -glucan 성분 측정이 가능할 것으로 생각되었다.

단백질함량에 대한 중회귀분석을 실시한 결과는 표 5에 나타내었다. 4개의 후보검량식을 얻었으며 이 중 1932/2242/2110nm의 파장으로 구성된 검량식이 추정치 표준오차(SEP)가 0.257로 낮게 나타나 타 검량식에 비해 실행 정확성이 높게 나타났다. 또한 그림 3에서 보는 바와 같이 이 식에 의한 NIRS 분석치와 실제 화학분석치간에도 매우 높은 정의 유의한 상관성이 인정되었다. 金 등¹¹⁾은 맥주보리 단백질함량 측정시 중상관계수(R^2)가 0.95, 추정치 표준오차(SEP)가 0.67이라고 보고하였는데 본 실험에 사용된 결보리의 경우도 이와 유사한 근적외선분광분석의 성적을 얻을 수 있었다.

27계통의 회분함량을 분석하고 그 결과와 시료

및 NIRS를 이용하여 중회귀분석을 실시하여 표 6의 결과를 얻었다. 표 6에서 보는 바와 같이 4개의 후보검량식중 2160/1943/1941nm 파장이 사용된 검량식과 2160/1943/1941/1936nm 파장으로 구성된 검량식에서 중상관계수(R^2)가 0.857, 0.901로 나타났다. 실행 정확성을 검증한 결과 2160/1943/1941nm의 파장으로 구성된 검량식의 추정치 표준오차(SEP)가 0.194로 가장 낮게 나타났다. 이 검량식에 의한 NIRS 분석치와 회화법에 의한 분석치간의 상관계수는 그림 4에서 보는 바와 같이 0.867로 정의 유의한 상관성이 인정되어 회분함량도 근적외선분광분석법이 가능할 것으로 생각되었다. 黃 등⁸⁾은 벼에서 K, Mg등의 무기성분을 근적외선 분광분석법으로 측정하여 관행의 화학분석방법과 유의성이 인정된다고 보고하였으며, 姜 등¹⁰⁾은 작약에서 회분함량을 근적외선 분광분석법으로 측정하여 그 가

Table 6. The standard regression analysis for ash contents using NIRS in covered barley

Wavelength(nm)	Calibration related		Application related	
	R^2	SEC	SDD	SEP
2160	0.642	0.287	0.320	0.198
2160/1943	0.775	0.241	0.414	0.202
2160/1943/1941	0.857	0.201	0.445	0.194
2160/1943/1941/1936	0.901	0.173	0.433	0.205

R^2 : Coefficient of multiple determination
SDD : Standard deviation of difference

SEC : Standard error of calibration
SEP : Standard error of prediction

능성을 보고하였다. 회분함량에 대한 흡광도 peak를 살펴본 결과 1940nm의 파장에서 높게 나타났으며 Czuhajowska 등⁶⁾은 이 파장이 수분 측정 영역이라고 보고하였는데 이를 근거로 유추해 볼 때 회분은 수분과 결합되어 근적외선 분광분석법이 가능한 것으로 생각되었다.

摘 要

겉보리 품질에서 중요한 전분, β -glucan, 단백질 및 회분을 근적외선분광분석법을 이용하여 신속하고 정확하게 분석할 수 있다면 양질의 겉보리 품종육성에 있어 선발효율을 높일 수 있을 것이다. 이러한 목적으로 겉보리 34계통을 공시하여 근적외선 분광광도계 Neotec 102를 이용한 근적외 스펙트럼과 각각의 화학분석치간의 중회귀분석에 의해 검량식을 작성하고 각 검량식별 측정 정확성을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 전분함량 분석시 2272/2078/2053/2055nm의 4개 파장으로 구성된 검량식이 추정치 표준오차(SEP)가 2.75, 상관계수가 0.932로 측정 정확성이 높았다.
2. β -glucan 함량분석은 2276/2086nm의 2개 파장으로 구성된 검량식에서 추정치 표준오차(SEP)가 0.643, 상관계수가 0.588을 나타내 유의성은 인정되지 않았으나 본 실험에 사용된 근적외선 분광광도계 파장영역이 넓은 기기를 사용한다면 분석은 가능할 것으로 생각되었다.
3. 단백질은 1932/2242/2110nm의 3개 파장으로 구성된 검량식의 추정치 표준오차(SEP)가 0.257로 낮았고, 상관계수가 0.984로 측정 정확성이 매우 높게 나타났다.
4. 회분은 2160/1943/1941nm의 3개 파장으로 구성된 검량식을 이용하여 NIRS로 분석가능할 것으로 판단되었다.

引用文獻

1. AOAC. 1984 . Official method of Analysis. 14th Ed. Arlington, Virginia, USA.
2. 趙來光. 1987 . 食品工業에 있어서 近赤外分光分析法의 應用. 韓國食品科學會誌 20:4-12.
3. 조래광, 홍진환, 김현구, 박무현. 1990 . 근적외분광분석법에 의한 건조고추의 품질측정. 한국식품과학회지 22:676-680.
4. 조래광, 손미령, 안재진. 1991 . 근적외분광분석법에 의한 분말고추 중의 씨앗 및 꼭지혼입량의 신속한 측정. 한국식품과학회지 33:447-451.
5. Czuhajowska, Z., J. Szczodark and Y. Pomeranz. 1992. Characterization and estimation of barley polysaccharides by near infrared spectroscopy 1. Barleys, Starches, and β -glucans. Cereal Chemistry 69(4):407-412
6. _____, _____ and _____. 1992. Characterization and estimation of barley polysaccharides by near infrared spectroscopy 2. Estimation of total β -glucans. Cereal Chemistry 69(4):413-418.
7. 河龍雄, 李殷燮, 南重鉉, 宋賢淑, 洪丙熹, 曹章煥. 1988. 麥類品質 研究現況과 展望. 韓作誌 33 별책:10-30.
8. 黃興九, 趙來光, 孫再根, 李壽寬. 1994. 近赤外分光分析法에 의한 米質관련 성분측정. 韓作誌 39:7-14.
9. Hymowitz, T., J. W. Dudley, F. I. Collins and C. M. Brown. 1974. Estimation of protein and oil concentration in corn, soybean, and oat seed by near infrared light reflectance. Crop Sci. 14:713-715.
10. 姜光熙, 鄭明根, 金炳鑄. 1994. 芍藥根에서 NIR을 利用한 Paeoniflorin 및 一般成分 檢定. 韓育誌 學術研究發表要旨 別冊1號:88-89.
11. 金炳鑄, 徐得龍, 徐亨洙. 1994. 近赤外分光分析法과 Micro-Kjeldahl法間의 麥酒보리 種實의 蛋白質含量 分析比較. 韓作誌 39(5):489-494.
12. Marten, G. C., J. L. Halgeron and J. H.

- Cherney. 1983. Quality prediction of small grain forage by near infrared reflectance spectroscopy. *Crop Sci.* 23:94-96.
13. McCleary, B. V. and M. Glennie-Holmes. 1985 . Enzymic equation of (1,3)(1,4)- β -D-glucan in barley and malt. *J. Inst. of Brew.* 91:285-295.
14. Rubenthaler, G. L. and B. L. Bruinsma. 1979. Lysine estimation in cereals by near infrared reflectance. *Crop Sci.* 19:1039-1042.
15. Shenk, J. S., I. Landa, M. R. Hoover and H. O. Westerhaus. 1981. Description and evaluation of a near infrared reflectance spectro-computer for forage and grain analysis. *Crop Sci.* 21:355-358.