

전북산 브랜드 쌀의 근적외선 분광스펙트럼과 기계적 식미치간의 상호관계

송영주*[†] · 송영은* · 오남기* · 최영근* · 조규채**

*전라북도 농업기술원, **두리테크

Relationship between Near Infrared Reflectance Spectra and Mechanical Sensory Score of Commercial Brand Rice Produced in Jeonbuk

Young-Ju Song*[†], Young-Eun Song*, Nam-Ki Oh*, Yeong-Geun Choi*, and Kyu-Cha Cho**

*Jeonbuk Agricultural Research & Extension Services, Iksan 570-704, Korea

**Doo Ree Tech, 310-4 Jangan-Dong, Dongdaemun-Ku, Seoul 130-839, Korea

ABSTRACT The purpose of this study was to assess whether mechanical sensory score by Toyo Midometer can be substituted by near-infrared spectroscopy (NIRS) method in whole-grain milled rice samples. Toyo values of collected commercial brand rice (n=127) had comparatively wide ranges from 62.9 to 84.2 (Mean=70.5; S.D.=4.0). Calibration equation was developed using 73 samples. Standard error of calibration (SEC) for sensory score equation and R^2 were 0.95, and 0.94, respectively, however, percentage of variation in the reference method values (1-VR) which give a true indication of equation performance was slightly lower (1-VR=0.81) than calibration equation. It was demonstrated that, even though NIRS has potential as a rapid tools to predict rice sensory score, the prediction of sensory score in rice by NIRS needs to be further investigation on a large number of sample with different varieties and growing locations.

Keywords : commercial brand rice, near-infrared spectroscopy (NIRS), Toyo value

쌀을 밥으로 조리하여 섭취할 때 느끼는 소위 밥맛은 주로 쌀알의 물리·화학적 특성과 입체적 구조에 따라 좌우된다. 밥의 물리적 특성인 찰기, 고실한 정도, 부드러움과 탄력성 등은 쌀알의 전분구조 및 단백질 분포와 호화특성에 의해 좌우되며, 구수한 밥 냄새와 감칠 맛 등은 당질, 유리아미노산, 방향성 휘발성분 등이 관여하는 것으로 밥맛을 구성하는 요소는 매우 복잡한 것으로 알려져 왔다(Choi, 2002; 최, 2005).

이러한 밥맛의 평가는 다소 번거롭고 주관적인 측면이 있다 하더라도 똑같은 조건으로 지은 밥을 직접 여러 사람의 감각기관을 통하여 관능검사를 하는 것이 바람직하다. 물론 평가자는 맛의 감각이 예민한 사람으로 여러 번의 반복훈련을 통하여 잘 훈련된 사람을 선정하여야 한다. 그러나 이 식미관능검사법은 많은 시간과 노력이 필요하고 평가결과의 객관성이 다소 미흡하다는 단점이 있기 때문에 그동안 일본을 중심으로 식미를 객관적으로 평가할 수 있는 장치를 개발하는데 많은 노력을 기울여 왔다(Yun & Huang, 1996; Kim *et al.*, 1994; Kim *et al.*, 1994).

일본에서 개발된 식미계는 근적외선분광방식을 이용한 식미계와 비색계 유사방식을 이용하는 식미계로 크게 나눌 수 있는데 우리나라에 알려져 있는 사다케, 세이끼사 제품 등은 근적외선 분광분석방법을, 도요미도메타는 비색방법의 원리를 이용한 제품이다. 이들 식미계는 그동안 우리나라의 일부 연구기관에서 도입하여 우리 쌀의 식미 측정 가능성을 탐색해 왔으나 이들 모두가 한국인이 선호하는 밥맛을 제대로 평가하지 못하고 있다는 보고(Kim *et al.*, 1998)와 도요미도메타는 실제 관능 평가치와 비교적 상관성이 높아 나름대로 식미평가에 활용이 가능하다는 보고(Hong, 1997)로 엇갈려 왔다.

그럼에도 불구하고 현재 국내에서 보고되는 기계적 식미치는 밥맛의 관능검사치와 높은 상관성을 보였다는 보고에 근거하여 대부분 도요미도메타를 이용 측정하고 있는 것이 현실이다. 특히, 국내산 쌀의 재고미 증가 및 외국산 쌀의 국내시장 판매와 같은 쌀 산업 환경의 급격한 변화로 인하여 어떤 형태로든 생산된 쌀에 대한 밥맛의 정도를 측정하여 경쟁우위성을 확보하려는 생산자의 욕구 증가와 함께,

[†]Corresponding author: (Phone) +82-63-634-7387
(E-mail) syj418@hanmail.net

미도메타의 측정치를 차년도 벼 재배시 질소비료사용 등 영농기준 설정의 참고자료로서 활용하고자하는 쌀 생산자조합과 미곡종합처리장이 늘어나면서 도요미도메타에 대한 관심과 수요가 급격히 증가하고 있는 추세이다. 그러나 도요미도메타는 백미시료를 매우 얇은 원형 sampler에 넣고 약 10분정도 짧은 시간 내에 끓는 물속에 넣었다가 꺼내어 쌀알이 반 정도 호화된 밥 표면에 나타난 윤기정도를 반사 측정값으로 얻은 수치로 나타내는 것으로 쌀 시료를 준비하여 호화과정을 거치는 등 약간의 복잡한 절차를 거쳐야 하기 때문에 좀더 간편하게 밥맛의 정도를 표현할 수 있는 대체 방법의 개발과 한국산 쌀의 밥맛을 보다 정확히 평가할 수 있는 한국형 식미계의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

한편, 기존의 근적외선 분광분석법은 식품이나 농산물을 구성하는 유기성분들의 관능기인 C-H, O-H, N-H 등이 근적외선영역의 전자파에너지가 투입되고 반사 될 때 생기는 에너지 차이를 응용하여 농산물의 수분, 탄수화물, 지질, 단백질 및 호화도와 같은 이화학성분에 관계되는 물질과의 상관관계를 수량화 한 것으로 다수의 이화학적 특성 정보를 동시에 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한, 비 파괴적이므로 시료를 반복 사용할 수 있어 쌀의 식미와 같은 종합적 품질측정에 적합하며, 최근에는 농산물뿐만 아니라 식품, 제약, 섬유와 화학분야에서 정량 및 정성적 계측에 널리 이용되고 있다(Stephen *et al.*, 1996; Murray & Williams, 1987; Moon *et al.*, 1994).

따라서 본 실험은 현재 쌀의 기계적 밥맛 평가에 가장 일반적으로 사용되고 있는 도요미도메타 측정값을 쌀 상태에서 근적외선 분광분석기로 손쉽게 측정하여 이를 대체 표현할 수 있는지 여부를 조사하기 위하여 실시하였다.

재료 및 방법

분석시료 수집 및 도요 미도치 측정

본시험에 사용된 분석시료는 전북지역 유명마트에서 판매되고 있는 브랜드 쌀을 임의로 지정한 후 2004년 하반기와 2005년 상반기에 걸쳐 수집된 총 127개의 샘플을 사용하였다. 수집된 브랜드 쌀 중 품종명이 기재된 것은 총 80개 브랜드였으며, 나머지 47개는 일반미로 기재된 혼합미 상태의 브랜드였다. 품종명이 기재된 80개의 브랜드 쌀의 품종 수는 8개였다. 시기별로 수집된 브랜드 쌀은 즉시 근적외선 분광분석기로 스펙트럼을 측정한 후 도요미도메타(MA-90, Toyo, Japan)를 이용하여 미도치를 측정하였다.

도요미도메타를 이용한 도요 미도치 측정은 쌀 시료 33g를 칭량 하여 1개의 링과 2개의 판으로 구성되어 있는 원형 sampler에 넣은 후 항온수조에서 10분 경과시킨 후 꺼내어 수조 밖의 실온 거치대에 5분 정치시킨 다음 sampler의 판을 제거한 후 취반된 쌀을 도요미도메타에 장착하여 측정하였다.

근적외선 스펙트럼 수집 및 검량식 작성

모든 브랜드쌀 시료의 근적외선 스펙트럼은 근적외선 분광광도계(M-6500, Foss NIRsystems, U.S.A.)를 이용하여 400~2500 nm 범위에서 측정하였다. 먼저 브랜드 쌀을 Coarse sample cup에 충전한 후 실온에서 scanning 한 후 얻은 스펙트럼을 Standard Normal Variance와 Detrend로 입도 차이에서 오는 산란을 보정 하였으며, 획득된 스펙트럼을 파일로 작성한 후 각 스펙트럼 영역별 증첩에서 기인하는 오차를 최소화 하기위해 1차미분(1st derivative) 으로 스펙트럼을 처리하여 데이터 분석 및 성분에 대한 검량식을 작성하고 이를 미지의 시료에 적용하여 그 결과를 얻었다. 한편, 1차미분한 스펙트럼을 대상으로 WINISI 프로그램의 center sample 기능을 이용하여 주성분 분석(principal component analysis) 분석을 수행한 후 중심샘플로부터의 각 시료간 거리(mahalanobis distance)를 구해 중복되는 샘플들을 순차적으로 제거하여 모집단 127개 샘플 스펙트럼으로부터 공간적 분포가 비교적 고르게 분포된 샘플 102개를 선정하여(Fig. 1) 검량식 작성에 사용 하였다. 검량식 작성은 검량식 작성과 동시에 교차검증(cross validation)을 통하여 기존의 미지샘플 검증결과를 동시에 얻을 수 있는 MPLS (Modified Partial Least Square) 방법을 사용하였다.

실험치와 NIR 데이터의 통계적인 모집단 분포의 해석과

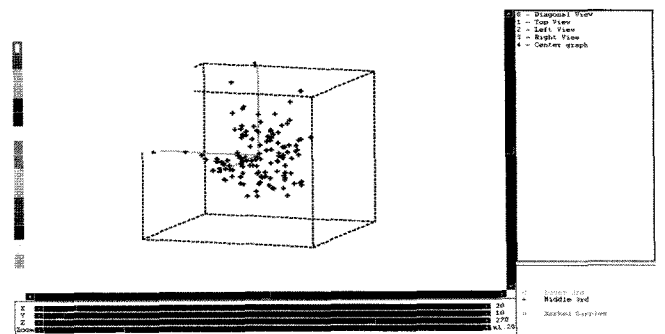


Fig. 1. Three dimensional display of 3 major principal component analysis axis on commercial brand rice produced in jeonbuk.

그 상관관계에 의한 통계분석은 Infrasoftware International Software WINISI를 사용하였다.

결과 및 고찰

브랜드 쌀의 도요미도메타 측정치

본 시험에 사용된 브랜드 쌀의 도요 미도치를 요약하면 Table 1 및 Fig. 2와 같다. 수집된 브랜드 쌀의 도요 미도치의 평균은 70.5였으며, 최저 62.9로부터 최대 84.2까지 비교적 큰 차이를 나타내었다. 분석에 사용된 127개 브랜드 쌀은 동일브랜드이나 생산자 또는 생산지가 다른 것, 동일품종으로서 브랜드명만을 달리한 경우 그리고 알 수 없는 2개 이상의 품종이 섞인 브랜드 쌀로 대별할 수 있는데, 브랜드 쌀 간에 도요미도치의 차이가 비교적 크게 나타난 것은 원료 쌀의 생산이력과 지역간 차이, 혼합에 따른 품질저하 및 품종별 고유의 품질 차이에서 기인된 것으로 보여지며 (Kim & Joo, 1990; Choi *et al.*, 1997), 이런 결과는 향후 브랜드 쌀의 등급화를 위한 지표자료로서 활용가치가 있을 수 있으나 아직도 우리나라에서 유통되는 브랜드 쌀의 품질이 균일하지 못함을 보여주는 것이라 할 수 있다. 한편, 수집된 샘플의 평균에 대한 분포의 비대칭 정도를 표현하는 왜도(skewness)와 도요미도치의 계급별 분포 정도를 보면 평균치를 중심으로 양의방향(skewness=0.5), 즉 평균치보다 높은 샘플 분포대가 다소 넓게 퍼져 있으나 전체적으로는 정규분포에 가까운 양상을 나타내고 있어(Fig. 2) 근적외선

분광분석기를 이용하여 도요 미도치에 대한 검량식 작성에 사용된 샘플집단으로서 무리가 없는 것으로 판단되었다.

브랜드 쌀의 근적외선 스펙트럼 획득 및 특성

수집된 브랜드 쌀에 대한 근적외선 스펙트럼 양상은 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 가시광선 대역인 400 nm에서 700 nm는 주로 색도와 관련되는 영역으로 도정된 브랜드 쌀의 특성상 흡광도의 차이가 적은 반면, 700 nm에서 2500 nm 대역은 근적외선 영역으로서 대체적으로 흡광도 차이가 크게 나타났는데, 이는 일반 화학성분의 변위보다도 입도 및 물성의 변위에 기인하는 기준선의 변동이 심하고 흡광도가 커질수록 다중산란(multiplicative scatter)현상에 의해 흡광도가 증가하기 때문으로 보여진다. 또한 1400 nm를 정점으로 그 이하에서는 피크들이 3차, 4차배음대로 나타나며 가시광선부근으로 갈수록 흡광도가 적어지고 증첩되는 현상을 보였으나, 1400 nm 이상 특히 1450 nm 이상 대역에서는 스펙트럼이 포화되는 현상이 나타났는데 이는 쌀을 분쇄 하지 않고 그대로 측정하였기 때문에 분리도가 그리 크지 않은데서 기인된 것으로 생각된다. 대체적으로 1460 nm 부근의 O-H 2차 배음대, 1570 nm 부근의 단백질과 관련된 N-H 영역 그리고 1780 nm 부근의 C-H기를 갖는 영역에서 차이를 나타내었다. Fig. 4는 획득된 original spectra들의 겹쳐진 peak와 폭이 넓은 단일 극대 흡수 양태를 좀더 선명히 하기 위해(Tano *et al.*, 1998; Woo *et al.*, 1998) 1차 미분을 실시한 경우로서 스펙트럼의 peak가 좀더 세분화되어 있음

Table 1. Some statistical value on Toyo value of commercial brand rice produced in jeonbuk.

	Average	Minimum	Maximum	Standard deviation	Skewness
Toyo value	70.5	62.9	84.2	4.0	0.5

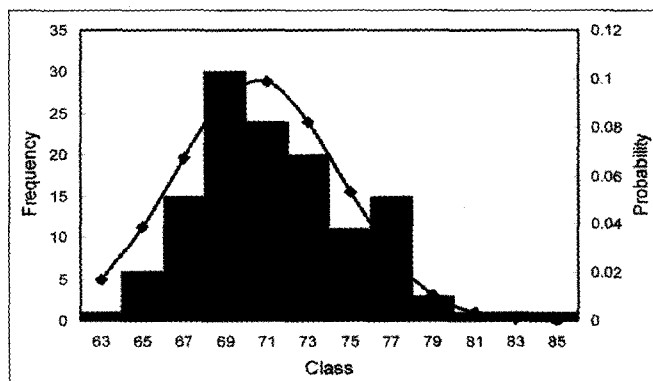


Fig. 2. Frequency distribution of Toyo value on commercial brand rice (n=127) produced in jeonbuk.

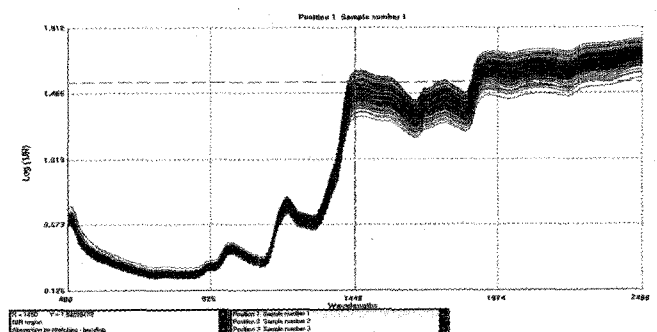


Fig. 3. Reflectance spectra of commercial brand rice produced in jeonbuk.

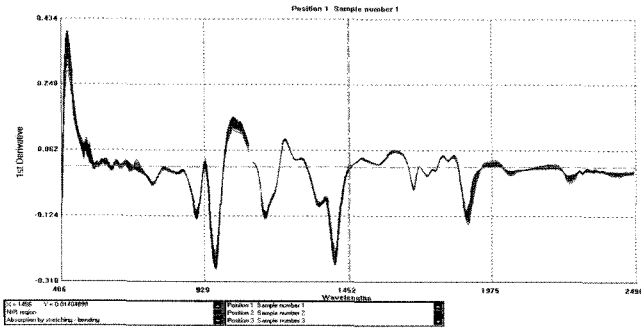


Fig. 4. First derivative absorbance spectra of commercial brand rice produced in Jeonbuk.

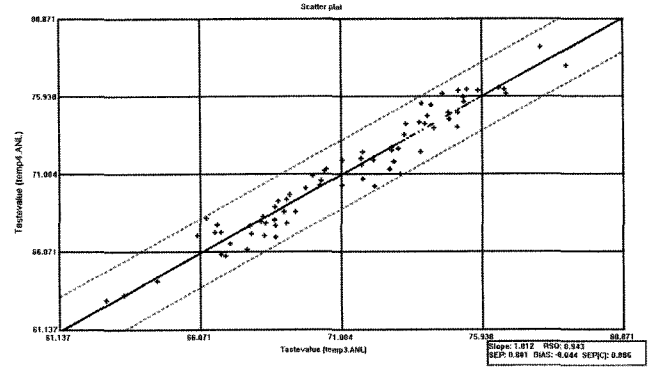


Fig. 5. Relationship between NIR method and Toyo value of commercial brand rice produced in Jeonbuk.

Table 2. Statistical summary of calibration and prediction of Toyo value of commercial brand rice produced in Jeonbuk using WINISI.

Variable	n ¹⁾	Mean	SEC ²⁾	R ^{2 3)}	SECV ⁴⁾	1-VR ⁵⁾	Math treat.
Value	73	71.2	0.95	0.94	1.64	0.81	1,4,4,1

n¹⁾ : Sample numbers, SEC²⁾ : Standard error of calibration.
 R^{2 3)} : Coefficient of determination of calibration.
 SECV⁴⁾ : Standard error of cross validation.
 1-VR⁵⁾ : 1-variance ratio.

을 알 수 있고 original spectra에서 볼 수 없었던 peak도 선명히 나타남을 알 수 있다.

도요 미도치와 근적외선 분광스펙트럼치와의 상호관계

브랜드 쌀의 도요 미도치와 근적외선 분광스펙트럼치를 이용한 검량식 작성은 select sample 기능을 통해 선정된 102개의 샘플집단을 대상으로 MPLS(modified partial least square)방법에 의해 이루어졌으며 이때 검량식 작성에 사용된 샘플 수는 73개였다. Fig. 5는 도요 미도치와 근적외선 분광분석에 의한 분석치와 상관정도를 나타낸 것으로 결정계수(R²)가 0.94로서 양호한 검량식을 얻을 수 있었다. 검량식의 평균은 71.2, 검량식 표준오차(SEC)는 0.95였다(Table 2).

작성된 검량식의 정확도를 검증(validation)하기 위하여 cross validation한 결과 검량식 검증 표준오차는 1.64, 검증시 상관정도(1-VR)는 0.81을 나타내어 검량식 작성시 보다는 다소 낮은 결과를 보였으나, 도요 미도치를 근적외선분광분석기로 손쉽게 대체 분석할 수 있는 가능성을 제시할 수 있었다. 이와 같은 결과는 일정지역 단위에서 생산되는 쌀을 원료로 하여 브랜드 쌀을 조제 시판하는 경우 원료 쌀의 연차 별 도요 미도치 경향 파악 및 혼합미 조제시 밥맛 저하 방지를 위한 도요 미도치의 하한 기준선 등을 결정하

는데 유용하게 사용할 수 있을 것이며 양질의 브랜드 원료 쌀의 확보를 위한 영농조건 설정에도 참고자료로서 활용될 수 있을 것으로 생각된다. 다만 검량식 검증시 상관계수가 다소 낮아 범용적인 검량식으로 고정시키기에는 다소 무리가 있으나, 이런 이유가 브랜드 쌀의 종실 자체를 사용하여 근적외선스펙트럼을 획득하였기 때문에 벼 품종별 입도 및 샘플별 충진 밀도 등의 차이로부터 기인된 근적외선 흡광치의 차이에서 오는 영향과, 검량식 작성에 사용된 샘플은 샘플의 변이인자를 대부분 포함하여야 분석의 정확도가 높으나(Osborne & Fearn, 1986; Williams & Norris, 1987) 본시험에서 사용된 샘플의 공간적 분포가 다소 고르지 못하였던 점이 복합적으로 작용한 것으로 생각되기 때문에 금후 모집단내의 시료 변이 밀도와 폭을 증가시켜 상호 상관성을 높일 수 있도록 좀더 다양한 품종 및 환경조건에서 생산된 시료를 수집·보완함과 동시에 근적외선 스펙트럼 획득에도 신중을 기하는 경우에 도요 미도치를 충분히 대체할 수 있는 검량식 작성이 가능할 것으로 판단된다.

적 요

쌀의 기계적 식미치 측정용으로 최근 많이 사용되고 있는

도요 미도메타의 미도치를 근적외선 분광분석기를 이용 신속·간편하게 측정할 수 있는지를 검토하고자 실험 하였던 바 그 결과는 다음과 같다.

1. 수집된 브랜드 쌀의 도요 미도치는 최저 62.9, 최고 84.2까지의 비교적 넓은 범위를 보였으며, 샘플의 분포 양상도 정규분포에 가까웠다.

2. MPLS(Modified Partial Least Square) 방식에 의한 검량식 작성시 도요 미도치와 근적외선 스펙트럼 간 결정계수(R^2)는 0.94, 표준오차(SEC)는 0.95정도로 비교적 높은 상관성을 보였다.

3. 검량식 검증 표준오차는 1.64, 검증시 상관정도는 0.81로서 근적외선 분광분석기로 도요 미도치를 비 파괴적으로 손쉽게 측정할 수 있는 가능성을 제시 할 수 있었다.

인용문헌

- Choi, H. C., H. C. Hong, and B. H. Nahm. 1997. Physicochemical and structural characteristics of grain associated with palatability in Japonica rice. *Korean J. Breed.* 29(1) : 15-27.
- Choi, H. C. 2002. Current status and perspectives in varietal improvement of rice cultivars for high-quality and value-added products. *Korean J. Crop Sci.* 47(S) : 15~32.
- Hong, H. C. 1997. Test of milled rice quality on breeding line. Research report of National Crop Experiment Station, RDA (Rice) 10 : 4-115.
- Kim, K. H. and H. K. Joo. 1990. Variation of grain quality of rice varieties grown at different locations. I. Locational variation of quality-related characteristics of rice grain. *Korean J. Crop Sci.* 35(1) : 34-43.
- Kim, K. H., S. Y. Cho, H. P. Mon, and H. C. Choi. 1994. Breeding strategy for improvement and diversification of grain quality in rice. *Korean J. Breed.* 26(2) : 3-19.
- Kim, S. S., S. H. Hong, B. K. Min, and M. G. Shin. 1994. Evaluation of panel performance by analysis of variance, correlation analysis and principal component analysis. *Korean J. Food Sci. Technol.* 26(1) : 57-61.
- Kim, S. S., B. K. Min, and D. C. Kim. 1998. Accuracy of imported rice taster in Korea. *Agricultural Chemistry and Biotechnology.* 41(7) : 560-562.
- Moon, S. S., K. H. Lee, and R. K. Cho. 1994. Application of near reflectance spectroscopy in quality evaluation of domestic rice. *Korean J. Food Sci. Technol.* 26(6) : 718-725.
- Murray, I. and P. C. Williams. 1987. Chemical principals of near-infrared technology. Pages 17-34 in : *Near-Infrared technology in the agricultural and food industries.* P. C. Williams and K. H. Norris, eds. American Association of Cereal Chemistries : St. Paul, MN.
- Osborne B. G. and T. Fearn. 1986. *Near infrared spectroscopy in food analysis*, pp. 1-182, 1st ed. B. G Osborne and T. Fearn Ed., Longman Scientific & Technical, Harlow Essex, U. K.
- Stephen R. D., K. S. McKenzie, and B. Webb. 1996. Quality characteristics in rice by Near-Infrared Reflectance Analysis of whole-grain milled samples. *Cereal Chem.* 73(2) : 257-263.
- Williams, P. C. and K. H. Norris. 1987. *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*, pp. 1-246, 1st ed. P. C. Williams, and K. H. Norris Ed., Amer. Asso. of Cereal Chem. Minnesota, U.S.A.
- Woo, Y. A., C. H. Cho, H. J. Kim, J. H. Cho, K. K. Cho, S. S. Vhung, S. J. Kim, K. K. Cho, S. S. Vhung, S. J. Kim, and J. H. Kim. 1998. Discrimination of herbal medicine according to geographical origin (Korea, China) using Near Infrared reflectance spectroscopy. *Yakhak Hoeji.* 42(4) : 359-363.
- Yano, T., K. I. Suehara, and Y. Nakano. 1998. Determination of the content of water and rice bran in solid media used for mushroom cultivation using Near-infrared spectroscopy. *J. Form. Bioengin.* 86(5) : 472-476.
- Yun, J. N. and J. J. Huang. 1996. Sensory analysis of cooked rice. *Food Quality and Preference.* 7(3) : 263-270.
- 최혜춘. 2005. 쌀을 알자 II. 과학원예. p 56-63.