

분광분석법을 이용한 단립 쌀의 함수율 및 단백질 측정

Measurement of Moisture and Protein Content for Single Kernel Rice by Spectroscopy

김재민*	최창현*	민봉기**
정회원	정회원	정회원
J.M.Kim	C.H.Choi	B.K.Min

1. 서론

분광분석법은 시료 내·외부의 상태에 따른 광학적 특성을 분석하여 품질을 비파괴적으로 평가하는 방법이다. 근적외선 영역에서는 수분에 의한 흡수가 아주 미약하여 전수검사가 가능하며, 유기물을 구성하는 C-H, N-H, O-H 등의 관능기가 나타내는 정보가 근적외선 영역에서 압축되어 나타나므로 농산물의 물리화학적인 특성 정보를 동시에 얻을 수 있다. 또한 분광분석법은 시료의 상태를 표현할 수 있는 특정 파장이 결정되면 다른 비파괴검사법에 비하여 품질 평가 시스템을 구성하기 쉽고, 분석시 숙련된 기술이 필요 없으며, 결과의 해석이 간편할 뿐만 아니라 저 비용으로 측정 시스템을 구성할 수 있는 장점이 있다. 그러므로, 분광분석법은 쌀의 식미와 같은 종합적 품질 측정에 적합하다.

본 연구는 단립 현미의 분광반사 특성을 이용하여 함수율과 단백질 함량을 측정할 수 있는 모델을 개발하기 위하여 수행되었다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

함수율 및 단백질 함량 측정에는 생산 지역과 지역별 주 생산 품종을 고려하여 1996년 10월~11월에 생산된 동진벼(전북), 추청벼(충북), 일품벼(경기)의 3품종을 이용하였다.

나. 실험방법

(1) 스펙트럼 측정

스펙트럼 측정을 위하여 근적외선 분광분석기(NIRSystems, Model 6500, Silver Spring, USA)를 이용하였다. 본 실험에서는 400~2500nm의 파장영역에서 2nm간격으

* 성균관대학교 생물기전공학과

** 특허청

로 스펙트럼을 측정하였으며, 근적외선 분광분석기의 구동을 위하여 전용 프로그램인 NSAS(NIRSystems, Silver Spring, USA)를 이용하였다. 시료에 광선을 32회 주사(scan)하여 측정한 후 평균한 스펙트럼은 흡광도($\log(1/R)$)로 변환되어 컴퓨터의 파일로 저장되었다. 단립 시료의 스펙트럼은 근적외선 분광분석기에 수평시료장치(Horizontal Setup Module)를 부착하여 반사 스펙트럼을 측정하였다. 또한 시료의 위치를 일정하게 유지하기 위하여 시료대를 제작하여 수평시료장치에 부착하였다.

(2) 함수율 측정

시료의 함수율은 곡물의 표준함수율측정법인 135도법으로 측정하여 105도법으로 환산하였다.

(3) 단백질 함량 측정

단립 시료의 단백질 함량은 함수율 측정이 끝난 건조된 시료를 대상으로 자동질소분석기(Auto Nitrogen Analyzer, NA-1500, Italy)를 이용하여 측정하였다. 시료의 단백질 함량은 A.O.A.C.(American Association of Official Analytical Chemistry)의 기준에 따라 자동질소분석기에서 측정되는 질소 함량에 상수 5.95를 곱하여 환산하였다.

다. 모델 개발

각 성분의 예측 모델은 다중회귀 분석법(Multiple Linear Regression; MLR), 부분최소자승법(Partial Least Square; PLS)을 이용하여 개발하였다. 각 모델의 예측성능은 교정부 오차(Standard Error of Calibration, SEC), 검증부 오차(Standard Error of Prediction, SEP), bias를 이용하여 분석하였다. 또한, 모델의 성능은 검증부 오차(SEP)를 검증부의 화학분석값의 평균값(mean)으로 나눈 모델의 오차변위(SEP/mean)를 이용하여 분석하였다. 각 모델의 개발에는 원시 스펙트럼, 분할간격(gap) 및 평활화 간격을 변화시킨 1차 및 2차 미분 스펙트럼이 사용하였다. 산란보정을 위한 전처리 방법으로서 다분산 보정(Multiplicative Scatter Correction; MSC)과 표준 정규화(Standard Normal Variate and Detrending; SNV & Dtr.)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 단립 현미의 함수율 측정 모델 개발

근적외선 분광분석법으로 단립 현미의 함수율을 측정하기 위하여 다중회귀 모델과 PLS 모델을 개발하였다. 모델의 개발 결과, 다중회귀 모델은 1100~1400nm, PLS 모델은 1100~1500nm의 파장에서 검증부의 결정계수가 높고, 검증부 오차 및 bias가 낮게 나타났다.

다중회귀 모델은 6개의 파장을 사용하여 분할간격 10nm로 1차 미분한 스펙트럼을 표준 정규화로 전처리한 모델이 가장 우수하여 검증부의 최소 결정계수가 0.987, 최대 검

증부 오차가 0.189%로 나타났다(표 1). 그러나 다른 모델들도 단립 현미의 함수율 측정 모델로 사용할 수 있을 것으로 판단되었다. PLS 모델은 수학적 처리에 관계없이 전처리로서 다분산 보정을 하면 함수율의 측정성능이 우수할 것으로 판단되었으며, 모델들의 검증 결과는 최소 결정계수가 0.988, 최대 검증부 오차가 0.225%로 나타났다(표 2).

본 연구에서 개발된 다중회귀 모델과 PLS 모델은 우리 나라에서 생산되는 기타 단립종의 벼에 적용하여도 우수하게 함수율을 측정할 것으로 사료된다. 특히 미곡종합처리장에서 함수율을 측정할 때, 최대 허용오차가 $\pm 0.5\%$ 임을 감안하면 단립 현미의 함수율 측정용 다중회귀 모델 및 PLS 모델은 적용성이 아주 높은 것으로 판단되었다.

나. 현미의 단백질 함량 측정 모델 개발

단립 현미의 단백질 함량 예측을 위하여 다중회귀 모델과 PLS 모델을 개발하였다. 단립 현미의 단백질 함량 예측용 다중회귀 모델은 1100~2000nm의 파장 영역에서 분할간격 10nm로 2차 미분한 스펙트럼을 표준 정규화로 전처리 하면 모델이 가장 우수한 예측성능을 보여주었다. 검증부의 결과, 최대 결정계수가 0.819, 최소 검증부 오차가 0.485%로 나타나 예측 결과가 우수하였다(표 3).

1100~1500nm의 파장을 이용하여 개발한 PLS 모델은 전처리로서 다분산 보정을 하면 수학적 처리에 관계없이 적용 가능하였으며, 특히 분할간격 4nm로 1차 미분하여 표준 정규화로 전처리한 PLS 모델은 동진, 일품, 추청 등 3개 품종의 검증결과가 다중회귀 모델 및 다른 PLS 모델보다 우수하였다(표 4). 본 연구에서 개발된 PLS 모델은 최소 결정계수가 0.837, 최대 검증부 오차가 0.479%로 나타나 예측 정밀도가 우수하였다. 따라서, PLS 모델은 우리 나라에서 생산되는 다른 품종의 현미에도 적용성이 높은 것으로 판단되었다.

4. 요약 및 결론

본 연구는 가시광선과 근적외선 영역의 스펙트럼을 이용하여 쌀의 품질인자인 함수율과 단백질함량을 측정할 수 있는 모델을 개발하기 위하여 수행되었다. 시료의 스펙트럼은 400~2500nm의 파장 영역에서 근적외선 분광광도계를 이용하여 측정하였다. 현미의 함수율 및 단백질 함량별 스펙트럼의 측정은 단립 시료를 이용하였다. 현미의 함수율 및 단백질 함량 예측 모델은 다중 회귀분석법, 부분최소자승법(PLS)을 이용하여 개발하였다.

단립 현미의 함수율은 1100~1400nm영역의 스펙트럼을 이용한 다중회귀 모델과 1100~1500nm영역의 스펙트럼을 이용한 PLS 모델에 의한 예측이 가장 우수하였다. 다중회귀 모델은 1166nm · 1174 nm · 1262nm · 1300nm · 1364nm · 1388nm의 6개 파장을 사용하여 분할간격 10nm로 1차 미분한 스펙트럼을 표준 정규화로 전처리한 모델이 우수하였다. 모델 개발에 이용한 세 품종(동진, 추청, 일품)으로 검증한 결과, 검증부의 R^2 는

0.987이상, SEP는 0.189%이하로 나타났다. PLS 모델은 수학적 처리에 관계없이 전처리로서 다분산 보정을 한 모델이 우수한 예측 성능을 보여주었다.

1100~2000nm의 파장 영역에서 개발된 단백질 함량 예측용 다중회귀 모델은 분할간격 10nm로 2차 미분한 모델의 경우 교정부의 결과는 가장 우수하였으나, 모델 개발에 이용한 세 품종(동진, 일품, 추청)으로 검증한 결과, 검증부의 결정계수가 낮고, 검증부 오차가 높아 모델로 사용할 수 없었다. 1100~1500nm의 파장영역을 이용하여 다분산 보정을 한 PLS 모델은 수학적 처리에 관계없이 단백질 함량 측정에 적용 가능할 것으로 판단되었다. 특히, 모델 개발에 이용한 세 품종(동진, 일품, 추청)으로 검증한 결과, PLS 모델은 검증부의 R^2 가 0.829이상, SEP가 0.508%이하로 나타났다.

5. 참고 문헌

1. 문성식, 이경희, 조래광. 1994. 한국산 쌀의 품질측정에 있어서 근적외분광분석법의 응용. 한국식품과학회지 26(6):718-725.
2. 한충수, M.Y. Natsuga. 1996. 근적외선 분광분석계를 이용한 국내산 쌀의 성분예측모델 개발(I)-현미와 백미의 성분예측모델-. 한국농업기계학회지 21(2):198-210.
3. Batten, G. D., A. B. Blackeney, M. G. Holmes, R. J. Henry, A. C. McCaffery, P. E. Bacon, and D. P. Heenan. 1991. Rapid Determination of Shoot Nitrogen Status in Rice Using Near Infrared Reflectance Spectroscopy. J. Sci. Food Agric. 54(1):191-197.
4. Delwiche, S. R., M. M. Bean, R. E. Miller, B. D. Webb, and P. C. Williams. 1995. Apparent Amylose Content of Milled Rice by Near-Infrared Reflectance Spectrophotometry. Cereal Chemistry 72(2):182-187.
5. Li, W. S. and J. T. Shaw. 1995. Determination of Chemical Compositions of Rough Rice by a Visible-Near-Infrared Spectroscopy. Food Processing Automation IV. Proceedings of the FPAC IV Conference. p288-302.
6. Williams, P. C., K. H. Norris. 1987. Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. A. A. C. C. Inc., St. Paul, Minnesota, USA.

Table 1 Validation results of MLR models for the moisture content of brown rices

Varieties	Mathematical Treatment	Preprocessing	n	R ²	SEP	bias	$\frac{SEP}{mean}$ (%)
Dongjin	none	SNV & Dtr.		0.985	0.264	-0.008	1.63
	1st derivative	SNV & Dtr.	52	0.987	0.148	-0.060	0.91
	2nd derivative	None		0.986	0.275	0.013	1.69
Ilpum	none	SNV & Dtr.		0.992	0.240	-0.007	1.45
	1st derivative	SNV & Dtr.	52	0.992	0.137	-0.026	0.83
	2nd derivative	None		0.985	0.296	0.002	1.79
Chucheong	none	SNV & Dtr.		0.988	0.288	-0.028	1.80
	1st derivative	SNV & Dtr.	53	0.991	0.189	0.007	1.18
	2nd derivative	None		0.988	0.219	0.067	1.37

Table 2 Validation results of PLS models for the moisture content of brown rices

Varieties	Mathematical Treatment	Preprocessing	n	R ²	SEP	bias	$\frac{SEP}{mean}$ (%)
Dongjin	none	MSC		0.989	0.225	-0.050	1.39
	1st derivative	MSC	52	0.989	0.100	0.029	0.62
	2nd derivative	MSC		0.988	0.122	0.024	0.75
Ilpum	none	MSC		0.993	0.225	-0.007	1.36
	1st derivative	MSC	52	0.994	0.154	-0.008	0.93
	2nd derivative	MSC		0.993	0.114	0.010	0.69
Chucheong	none	MSC		0.994	0.189	-0.005	1.18
	1st derivative	MSC	53	0.993	0.094	-0.010	0.59
	2nd derivative	MSC		0.992	0.148	-0.011	0.93

Table 3 Validation results of MLR models for protein content of brown rices

Varieties	Mathematical Treatment	Preprocessing	n	R ²	SEP	bias	$\frac{SEP}{mean}$ (%)
Dongjin	none	SNV & Dtr.		0.591	0.817	0.168	7.80
	1st derivative	SNV & Dtr.	51	0.644	0.732	-0.029	6.99
	2nd derivative	SNV & Dtr.		0.803	0.570	0.163	5.47
Ilpum	none	SNV & Dtr.		0.774	0.681	0.157	6.47
	1st derivative	SNV & Dtr.	52	0.819	0.613	0.179	5.82
	2nd derivative	SNV & Dtr.		0.876	0.485	-0.021	4.61
Chucheong	none	SNV & Dtr.		0.760	0.537	-0.278	4.23
	1st derivative	SNV & Dtr.	51	0.766	0.485	-0.187	6.15
	2nd derivative	SNV & Dtr.		0.777	0.471	-0.179	5.97

Table 4 Validation results of PLS models for protein content of brown rices

Varieties	Mathematical Treatment	Preprocessing	n	R ²	SEP	bias	$\frac{SEP}{mean}$ (%)
Dongjin	none	MSC		0.851	0.475	-0.053	4.54
	1st derivative	SNV & Dtr.	51	0.857	0.463	0.014	4.42
	2nd derivative	MSC		0.829	0.508	0.018	4.85
Ilpum	none	MSC		0.924	0.400	-0.081	3.80
	1st derivative	SNV & Dtr.	52	0.887	0.479	-0.151	4.55
	2nd derivative	MSC		0.901	0.433	0.066	4.11
Chucheong	none	MSC		0.830	0.427	-0.183	5.41
	1st derivative	SNV & Dtr.	51	0.837	0.412	-0.184	5.22
	2nd derivative	MSC		0.838	0.450	-0.247	5.71