

백미의 총 식이섬유함량 예측 모델 개발을 위한 푸리에변환 근적외선분광계의 적용

이진철[†] · 윤연희 · 은종방¹

동신대학교 생물자원산업화지원센터, ¹전남대학교 식품공학과

Application of Fourier Transform Near-Infrared Spectroscopy for Prediction Model Development of Total Dietary Fiber Content in Milled Rice

Jin-Cheol Lee[†], Yeon-Hee Yoon and Jong-Bang Eun¹

Biotechnology Industrialization Center, Dongshin University, Gwangju 500-757, Korea

¹Department of Food Science and Technology, Chonnam National University, Naju 520-714, Korea

Abstract

Fourier transform-near infrared (FT-NIR) spectroscopy is a simple, rapid, non-destructive technique which can be used to make quantitative analysis of chemical composition in grain. An interest in total dietary fiber (TDF) of grain such as rice has been increased due to its beneficial effects for health. Since measuring methods for TDF content were highly depending on experimental technique and time consumptions, the application of FT-NIR spectroscopy to determine TDF content in milled rice. Results of enzymatic-gravimetric method were 1.17-1.92%. Partial least square (PLS) regression on raw NIR spectra to predict TDF content was developed. Accuracy of prediction model for TDF content was certified for regression coefficient (*r*), standard error of estimation (SEE) and standard error of prediction (SEP). The *r*, SEE and SEP were 0.9705, 0.0464, and 0.0604, respectively. The results indicated that FT-NIR techniques could be very useful in the food industry and rice processing complex for determination of TDF in milled rice on real time analysis.

Key words : FT-NIR, TDF, milled rice, PLS, prediction model

서 론

초기에 비 영양물질로 간주해 오던 식이섬유는, 최근 들어 그 구성요소의 물리적인 특성에 따라 식품 및 영양학적인 면에서 볼 때 변비개선(1), 성인병 예방(2) 등 다양한 생리활성이 입증되어 식생활에 기능성 성분으로 부각되고 있다. 한편, 하루 열량의 30% 이상을 차지하는 쌀은 국내 가장 중요한 식량자원(3)으로 현재 약 120만 ha의 경지에서 연간 530만 톤이 생산되고 있다(4). 비타민, 식이섬유 섭취원으로 현미가 최근 각광을 받고 있으나, 식감, 소화도 등의 이유로 아직은 그 소비가 한정적이며 주로 백미의 형태로

섭취되고 있다. 이와 같은 곡류의 식이섬유 섭취는 건강에 유익하다고 알려져 왔고(5), 백미는 대다수 국민의 주식이며 식이섬유의 공급원으로도 그 의미가 크다 할 수 있다. 따라서 기능성 인자 혹은 식미의 영향을 주는 요인으로 백미 식이섬유 함량은 최근의 식생활 패턴에 미루어 봤을 때 반드시 고려해야 할 부분으로 생각된다.

근적외선 분광분석기를 이용한 비파괴분석법은 신속하고도 경제적이며, 시료의 특별한 전처리 없이 동시 다분석 정량 및 정성분석이 가능한 친환경적 분석법(6)으로, 종류가 다른 종실류 간의 oil의 종류를 판정하는 정성분석(7), 식품 등의 성분 분석(8), 소화흡수율 예측(9), 품질관리(10) 등 활발한 연구가 수행되어 왔다. 또한 쌀의 경우는 미질에 영향을 주는 단백질(11) 및 아밀로스 함량(12), 밥의 노화도(13) 등에 대한 연구보고는 있지만, 식이섬유 함량에 대한

[†]Corresponding author. E-mail : coolguyj@hanmail.net,
Phone : 82-61-336-3106, Fax : 82-61-336-3118

연구는 전무한 실정이다. 또한 대부분의 관련 연구보고들은 근적외선 영역에서 특정 성분에 관여하는 파장만을 선택한 예측 모델로 개발되었으나, 선택된 파장은 특정 성분뿐만 아니라 다른 분자 진동과도 관련이 있으므로 실제 적용에는 오차 등의 문제가 따를 수 있다.

따라서 본 연구에서는 그 분석 과정이 번거롭고 시간 소비가 많은 백미 중 식이섬유 함량을 신호대 잡음비를 크게 하여 보다 정확한 결과 예측이 가능하고 기존에 주로 사용되었던 grating 방식이 아닌 moving mirror에 의한 파장대를 이용하였다. 예측 모델은 몇 개의 특정 파장들의 선택에 따른 오차를 최소화하도록 측정되는 전체 파장 영역에 대해서 Fourier 변환 근적외선 분광계를 이용하여 보다 신속하게 분석하였으며, 이를 효소중량법과 비교하여 적용성을 검토하였다.

재료 및 방법

재료

시료는 2002년도에 재배된 국내산 멥쌀(*Oryza sativa* L.: Japonica type)로 수확 후, 전남 농업기술원에서 일정기간의 건조과정을 거친 벼 상태의 것을 사용하였다.

시료의 전처리

전남 농업기술원에서 제공받은 47개 품종의 벼는 제현기(SY88-TH, Ssangyong Machine Ind. Co. Ltd, Korea)로 왕겨를 제거하고, 정미기(MC90A, Toyo, Japan)로 호분층을 완전히 제거하여 백미로 하였다. 제조된 백미는 0.05 mm nylon과 polyethylene 복합필름으로 진공 포장 후 -85°C deep freezer(MDF U50V, Sanyo, Japan)에 보관하면서 시료로 하였고 또한, 현재 유통 중인 각 지역 브랜드 쌀 13개를 구매하여 백미시료로 하였다. 각각의 시료는 품종을 상온과 동일하게 한 후 실험을 행하였다.

총 식이섬유 정량

백미의 총 식이섬유 정량은 AOAC 법(14)에 준해 분석하였다. 식이섬유 분석용 효소(Sigma) α -amylase, protease 및 amyloglucosidase를 순차적으로 반응시켰다. 반응 후, ethanol 침전물은 전용 crucible로 여과하여 침전 잔사량을 구하고, 잔사 중 회분과 조단백질 함량을 감하여 시료 중 total dietary fiber (TDF) 함량을 산출하였다. 위의 모든 과정은 blank를 포함하여 4반복으로 실시하였다.

스펙트럼 측정

각 시료에 대한 스펙트럼은 FT-NIR(Fourier Transform-Near Infrared, NIR Lab N-200, Buchi, Switzerland) spectroscopy를 이용하여 측정하였다(Table 1). 스펙트럼은

한 품종 당 무작위 시료 10개를 대상으로 각 3반복으로 측정하였고 채미, 이물질 등을 제거한 것을 측정용 시료로 하였다. 스펙트럼은 NIRLab Ware(Ver. 3.0, Buchi, Switzerland)를 사용하여 1,000~2,500 nm 범위에서 매 2 nm 간격으로 반사도(R, reflectance)를 측정 후, 검량식 개발을 위해서 흡광도(Log 1/R)로 변환하였다.

Table 1. Operating conditions of FT-NIR spectroscopy for total dietary fiber content in milled rice

Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy (Buchi NIRLab System, model NIRLab N-200/MCS 100, Switzerland)	
Instrument	
Spectrum range	1,000~2,500 nm (10,000-4,000 cm^{-1})
Interferometer	Cube Corner Michelson Interferometer
Detection mode	Diffuse Reflectance
Sample cell	Glass petri dish
Scanning interval	2 nm

예측모델 개발 및 검증

예측 모델은 NIRCal Chemometric Software(Ver. 4.21, Buchi, Switzerland)를 이용하여 총 식이섬유함량에 대해 작성되었다. 전체 측정된 spectra는 2/3가 검량식을 위한 교정부(calibration)로, 나머지 1/3은 이를 확인하는 검증부(validation)로 사용되었다(15). 사용되어질 교정부의 범위는 실측치 범위를 포함하며 또한 가장 높고, 가장 낮은 농도의 spectrum도 이에 속하도록 하였고, 검증부는 교정부의 95% 이상 수용할 수 있도록 고루 분산시켰다(16). 식이섬유와 관련된 근적외선의 흡수 band는 특정 파장이 아닌 근적외선 전 영역에서 관찰되므로, 예측 모델 개발을 위한 회귀 분석은 측정 파장 전체영역 spectra에 대해서 PLS법(partial least squares regression)을 이용하여 검량식을 작성하였다(17). 얻어진 검량식의 정확도는 교정부의 오차(SEE: standard error of estimation), 미지시료에 대한 예측 오차인 검증부의 오차(SEP: standard error of prediction), 상관계수(r) 및 회귀 분석에 의한 예측 값과 실제 분석 값과의 평균차(bias)를 통해 확인하였다(18).

결과 및 고찰

식이섬유 함량

근적외선 분광분석법의 검량식 작성을 위한 각 품종별 백미의 총 식이섬유 함량을 효소 중량법으로 분석 결과는 Table 2와 같다. 백미의 TDF 함량은 1.17-1.92%, 평균 $1.45 \pm 0.19\%$ 로, 기존의 보고(19-21)와 유사한 범위의 값을 나타내었다.

Table 2. Total dietary fiber content in domestic milled rices used for near infrared spectroscopic analysis

Variety	Dietary fiber content (%)	Variety	Dietary fiber content (%)	Variety	Dietary fiber content (%)
Goamibyeo	1.67±0.11 ¹⁾	Seokjeongbyeo	1.60±0.13	Hoanbyeo	1.40±0.02
Gumnambyeo	1.27±0.18	Seolgaeng	1.38±0.04	Hojinbyeo	1.65±0.05
Namgangbyeo	1.24±0.04	Sobibyeo	1.34±0.09	Hwabongbyeo	1.48±0.08
Nampyeongbyeo	1.22±0.08	Soorabyeo	1.26±0.13	Hwaseongbyeo	1.48±0.05
Nonghobyeo	1.17±0.06	Soojinbyeo	1.30±0.10	Hwashinbyeo	1.23±0.01
Damagum	1.86±0.08	Sindongjinbyeo	1.56±0.00	Hwaanbyeo	1.74±0.06
Daepyeongbyeo	1.40±0.04	Yangjobyeo	1.49±0.02	Hwayoungbyeo	1.80±0.06
Donganbyeo	1.34±0.07	Younganbyeo	1.42±0.13	Nampyeongbyeo*	1.59±0.36
Dongjinlho	1.52±0.02	Younghaebyeo	1.22±0.11	Samcheonbyeo*	1.65±0.13
Mangumbyeo	1.22±0.05	Odaebyeo	1.28±0.06	Odaebyeo*	1.87±0.04
Manweolbyeo	1.37±0.05	Inweolbyeo	1.38±0.12	Ilmibyeo*	1.40±0.14
Manpoongbyeo	1.28±0.08	Ilmibyeo	1.35±0.06	Sampakilpoombyeo*	1.51±0.13
Mihyangbyeo	1.41±0.05	Ilpoombyeo	1.79±0.11	Sangjuilpoombyeo*	1.92±0.04
Bakjinju	1.40±0.01	Jongnambyeo	1.19±0.18	Ilpoombyeo*	1.27±0.09
Samcheonbyeo	1.26±0.06	Junambyeo	1.32±0.04	Ilmibyeo*	1.84±0.13
Sangmibyeo	1.42±0.06	Joonghwabyeo	1.41±0.08	Nampyeong+Ilmibyeo*	1.65±0.10
Saegyehwabyeo	1.38±0.36	Chucheongbyeo	1.41±0.06	Chucheongbyeo I *	1.59±0.00
Saesangjubyeo	1.43±0.19	Taebongbyeo	1.45±0.08	Chucheongbyeo II *	1.20±0.13
Sae-chucheongbyeo	1.59±0.04	Haepyeongbyeo	1.66±0.04	Chucheongbyeo III *	1.22±0.11
Seoganbyeo	1.37±0.14	Hyangnambyeo	1.43±0.07	Kumseongbyeo*	1.34±0.06

¹⁾Mean ± standard deviation (n=4).

*Variety of current milled rice as a regional brand.

백미 총 식이섬유함량 측정 모델 개발

백미의 근적외선 스펙트럼은 다음 Fig. 1과 같이 전분과 수분을 많이 함유하고 있는 전형적인 시료의 peak 양상을 보여주고 있다. 얻어진 raw spectrum은 시료 성상 등 여러 요인에 의거 흡수 band들 간의 겹침이나 base line의 변동(13)이 있으므로, 회귀분석 시 변수를 줄이고 안정된 검량식을 위해 스펙트럼을 수학적 전처리하였다. 수학적 처리는 먼저 근적외선스펙트럼을 1차 미분 및 다분산보정(multiplicative scattering correction) 후, 측정 파장 영역에서 normalization하였다(Fig. 2). 수분의 OH기와 전분 중 CH기의 분자 운동(12,22)과 깊은 관계가 있는 1,900 nm와 1,420 nm 부근에서 피크가 아래로 가장 많이 돌출돼 흡광도가 강하였고(23), 다당류의 신호대로 생각되는 2,100 nm에서도 비교적 강한 흡광대를 형성하였다. Kim(24)은 다당류인 starch와 cellulose의 근적외선흡수 spectrum은 유사하며, cellulose의 peak는 1,450 nm 부근과 2,100 nm 부근에서 나타난다고 하였다. 또한 보리 β-D-glucan(25,26)의 근적외선 흡수 영역은 단일 파장일 때, 2,264 nm 혹은 2,348 nm이며, 3파장을 선택할 때에는 2,260-2,380 nm 사이에 흡수 band가 존재한다고 보고된 바 있다. 따라서, 미분 등과 같이 전처리된 본 spectra에서도 위의 보고들과 유사한 흡수 band들을 보이고 있는데, 이들 신호대역이 백미의 총 식이섬유함량과 관계가 깊은 것으로 생각된다. 반면에, Kim 등(27)

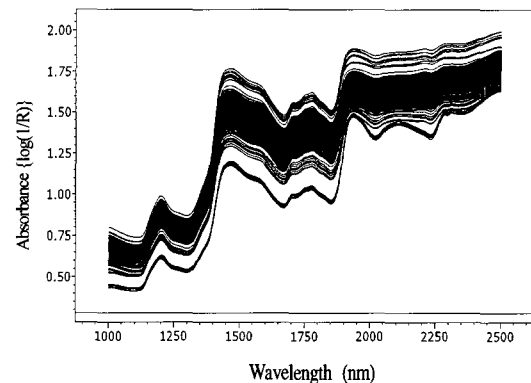


Fig. 1. Fourier transform-near infrared reflectance spectra, $\log(1/R)$, of milled rice. (n=600).

의 보고처럼 파장선택을 어떻게 하느냐에 따라 분석하고자 하는 성분의 근적외선 분광분석이 가능할지 여부가 결정되고, 선택된 파장도 특정성분의 신호만을 흡광하는 것은 아니며(13,28,29), 파장 선택의 정확성은 실험자간의 차이가 있기 때문에, 특정 파장 몇 개만을 선택하여 작성된 검량식은 실제 적용에서의 오차(11,12)를 야기할 수 있으므로, 본 실험에서와 같이 측정 파장 전체 영역에 대한 회귀식이 개발되어야 할 것으로 여겨진다.

Table 3에는 총 식이섬유함량에 대해 PLS 회귀분석을 행하였고 이때의 검량 및 검증 결과를 나타내었다. Primary

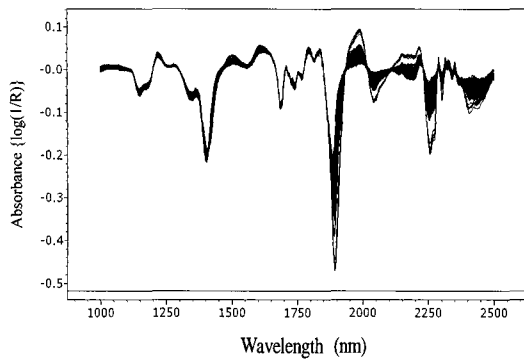


Fig. 2. Pre-treated* spectra of total dietary fiber content in milled rice (*1st derivative, multiplicative scattering correction and normalization).

와 secondary factor 수는 각각 15와 1-14를 사용하여 spectra의 방향성을 부여하였다. 검량식의 SEE는 0.0464, 상관계수가 0.9705, 예측 모델의 전체적인 평가를 보여주는 Q-value(quality value)가 0.8037로 개발된 검량식의 정확도가 높게 평가되었다. 예측 모델의 검증결과에서도 bias -0.0006, SEP 0.0604, 상관계수는 0.9407로 개발된 총 식이섬유 예측 회귀모델이 현장 적용 가능성이 높게 인정되었다. Fredstrom 등(9)의 연구보고에 따르면, 식이섬유의 흡수율을 근적외선분광도법을 이용하여 측정하였는데 섭취된 식이섬유원에 따른 유의적인 차이가 없고, 높은 상관관계를 갖는 검량식 개발이 가능하므로, in vivo 상태에서 식이섬유 소화와 흡수에 관한 연구에 응용이 가능하다고 보고하였다. Fig. 3은 백미의 TDF 함량에 대해 표준분석법(AOAC)과 NIR 예측 값과의 관계를 1차 함수 그래프로 나타내었다. 앞서 언급한 바와 같이, 각각의 상관계수 및 함수 기울기가 1에 가깝고, y 절편도 0에 근접하므로 예측 성능이 뛰어난 검량 및 검증 결과로 판단된다.

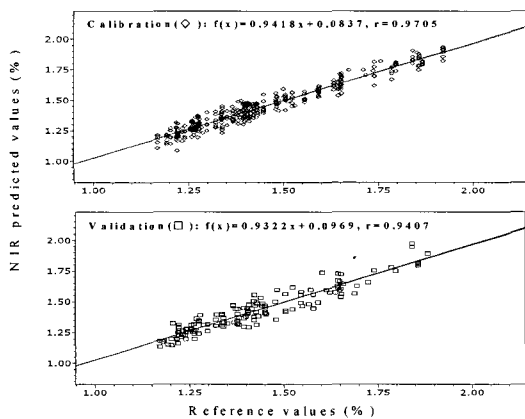


Fig. 3. Plot of linear correlation between NIR method and enzymatic-gravimetric method for determining the content of total dietary fiber in milled rice.

(upper: calibration set, lower: validation set; r=regression coefficient).

Table 3. Calibration and validation results of partial least square regression analysis for total dietary fiber content in milled rice

Parameter Item	Calibration			Validation				Q-value ⁶⁾
	n ¹⁾	r ²⁾	SEE ³⁾	n	r	SEP ⁴⁾	Bias ⁵⁾	
Total dietary fiber	372	0.9705	0.0464	144	0.9407	0.0604	-0.0006	0.8037

¹⁾Number of calibration or validation spectra. ²⁾Regression coefficient. ³⁾Standard error of estimation. ⁴⁾Standard error of prediction. ⁵⁾Difference between reference and NIR values(predicted values). ⁶⁾Quality value.

이상의 결과를 볼 때, 식이섬유 측정에 영향을 주로 미치는 특정 파장이 존재하기는 하나, 측정되는 NIR 전 영역에 대해서 영향을 받으므로, 그 함량을 결정하는 몇몇 파장대를 선택할 수밖에 없다면, 그 검량식의 오차는 커지게 된다. 그러므로 측정 파장 전체를 대상으로 회귀분석이 행해졌을 때 개발된 예측 모델 오차의 폭을 최소화할 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

친환경적이면서 신속한 비파괴 분석방법인 FT-NIR를 이용하여 백미의 총 식이섬유(TDF) 함량 예측모델을 개발하였다. 백미는 국내산으로 전남 지방에서 재배된 47개 품종과, 시중 유통 중인 13개 브랜드 미에 대해서 AOAC 방법에 준한 효소법에 의해 TDF 함량을 분석하였다. 습식 분석된 TDF 함량의 범위는 1.17-1.92% 이었다. FT-NIR로 측정된 스펙트럼의 검량식은 빛의 산란 효과를 최소화하기 위해 수학적 처리를 하였고, 몇 개의 특정 파장이 아닌 전 파장 영역(1,000-2,500 nm)에 대해서 PLS법으로 작성하였다. 얻어진 검량식의 정확도는 상관계수(r), SEE 및 SEP로 확인하였다. 백미 중 총 식이섬유 함량에 대한 회귀분석을 행한 결과, 검량식의 r은 0.9705, SEE는 0.0464, 검증식의 bias는 -0.0006, SEP가 0.0604로 측정 정확도가 우수하여 실제 적용이 가능함을 보여주었다.

참고문헌

1. Seung, J.J. (1995) Physiological activities and utilization of dietary fiber. Food Sci. and Ind., 28, 2-23
2. Harris, S.S. (1992) Health claims for foods in the international market. Food Tech., 46, 92-94
3. Lee, K.O. (2005) Rice consumption and market trends of instant rice. The Monthly Food World, 6, 76-82
4. Chae, J.C., Jung, M.S., Jun, D.K. and Son, Y.M. (2002) Relationship between yield and quality of rice varieties

- grown in reclaimed saline paddy field. Korean J. Crop Sci., 47, 259-262
5. Lee, H.J., Byun, S.M. and Kim, H.S. (1988) Studies on the Dietary fiber of brown rice and milled rice. Korean J. Food Sci. Technol., 20, 576-584
 6. Williams, P.C. and Norris, K.H. (1990) Qualitative applications on near-infrared reflectance spectroscopy. In: Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. Phil Williams, Karl Norris. AACC, St. Paul, MN, USA, 15, p.241-243.
 7. Sato, T. (1994) Application of principal-component analysis on near-infrared spectroscopic data of vegetable oils for their classification. J. Am. Oil Chem. Soc., 71, 293-298
 8. Kim, Y.H., Kang, C.S. and Lee, Y.S. (2004) Quantification of tocopherol and tocotrienol content in rice bran by near infrared reflectance spectroscopy. Korean J. Crop Sci., 49, 211-215
 9. Fredstrom, S.B., Jung, H.G., Halgerson, J.L., Eyden, C.A. and Slavin, J.L. (1994) Trial of near-infrared reflectance spectroscopy in a human fiber digestibility study. J. Agric. Food Chem., 42, 735-738
 10. Bae, Y.M., Cho, S.I. and Chun, J.G. (1996) Measurement of fat content in potatochips by near-infrared spectroscopy. Korean J. Food Sci. Technol., 28, 916-921
 11. Han, C.S. and Natsuga, M.Y. (1996) Development of a constituent prediction model of domestic rice using near infrared reflectance analyzer(I)-Constituent prediction model of brown and milled rice- J. Kor. Soc. Agric. Machinery, 21, 198-210
 12. Moon, S.S., Lee, K.H. and Cho, R.K. (1994) Application of near-infrared reflectance spectroscopy in quality evaluation of domestic rice. Korean J. Food Sci. Technol., 26, 718-725
 13. Cho, S.Y., Choi, S.G. and Rhee, C. (1994) Determination of degree of retrogradation of cooked rice by near-infrared reflectance spectroscopy. Korean J. Food Sci. Technol., 26, 579-584
 14. AOAC. (2000) Official Method of Analysis of AOAC Intl. 17th ed. Method 985.29. Association of Official Analytical Chemists International, Gaithersburg, MD, USA
 15. Reeves, J.B. (1997) Discriminant analysis of selected food ingredients by near infrared diffuse reflectance spectroscopy. J. Near infrared Spectrosc., 5, 209-221
 16. ASTM. (1995) Standard practices for infrared, multivariate, quantitative analysis. Vol. 03.06, Doc. E1655-94. In: American Society of Testing and Materials, Annual book of standards. ASTM, West Conshohochen, PA, USA
 17. Chung, H.I. and Kim, H.J. (2000) Near-infrared spectroscopy: principles. Analytical Science & Technology, 13, 1A-14A
 18. Sohn, M.R. and Cho, R.K. (2000) Possibility of nondestructive evaluation of pectin in apple fruit using near-infrared reflectance spectroscopy. J. Kor. Soc. Hort. Sci., 41, 65-70
 19. Choe, J.S., Ahn, H.H. and Nam, H.J. (2002) Comparison of Nutritional composition in Korean rices. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 31, 885-892
 20. Kim, E.H., Maeng, Y.S. and Woo, S.J. (1993) Dietary fiber contents in some cereals and pulses. Korean J. Nutri., 26, 98-106
 21. Lee, H.J., Byun, S.M. and Kim, H.S. (1988) Studies on the dietary fiber of brown rice and milled rice. Korean J. Food Sci. Technol., 20, 576-584
 22. Seong, K.C. (1999) Status and prospect of nondestructive quality evaluation techniques for horticultural crops by near infrared spectroscopy(NIR). Kor. Res. Soc. Protected Hort., 12, 103-111
 23. Cho, H.J. and Ha, Y.L. (2002) Determination of honey quality by near infrared spectroscopy. Korean J. Food Sci. Technol., 34, 356-360
 24. Kim, Y.B. (1996) Utilization on the Near-Infrared(NIR) for the chemical composition analysis of foods(I). Food Technol., 9, 24-37
 25. Czuchajowska, Z., Szczodrak, J. and Pomeranz, Y. (1992) Characterization and estimation of barley polysaccharides by near-infrared spectroscopy. I. Barleys, starches, and β -D-glucans. Cereal Chem., 69, 413-418
 26. Szczodrak, J., Czuchajowska, Z. and Pomeranz, Y. (1992) Characterization and estimation of barley polysaccharides by near-infrared spectroscopy. II. Estimation of total β -D-glucans. Cereal Chem., 69, 419-423
 27. Kim, B.J., Park, E.H. and Suh, H.S. (1995) Use of near infrared reflection spectroscopy for determination of grain components in barley. Korean J. Crop Sci., 40, 716-722
 28. Song, H.S., Lee, K.T., Park, S.M. and Hwang, S.Y. (2002) Utilization of near infrared spectroscopy for analysis of proximate composition and starch in alaska pollack surimi. J. Korean Fish. Soc., 35, 321-326
 29. Kjolstad, L., Isaksson, T. and Rosenfeld, H.J. (1990) Prediction of sensory quality by near infrared reflectance analysis of frozen and freeze dried green peas (*Pisum sativum*). J. Sci. Food Agric., 51, 247-260

(접수 2005년 9월 9일, 채택 2005년 11월 29일)