

현미 및 백미의 저장기간에 따른 지방산가 및 향기 패턴 분석

- 연구노트 -

성지혜 · 김 훈 · 최희돈 · 김윤숙[†]

한국식품연구원

Fat Acidity and Flavor Pattern Analysis of Brown Rice and Milled Rice according to Storage Period

Jeehye Sung, Hoon Kim, Heedon Choi, and Yoonsook Kim[†]

Korea Food Research Institute, Gyeonggi 463-746, Korea

Abstract

This study was conducted to compare the quality of the brown rice (BR) and milled rice (MR) during storage. To assess quality, BR and MR were analysed by their fat acidity and flavor pattern using a SMart Nose[®]. BR was stored for 30 days at 30°C, and analysed after 5, 15, 20, and 30 days of storage. MR produced in 2005, 2009, and 2010 were also tested. The fat acidity of both rice groups was increased with extended storage and the fat acidity of BR was more rapidly increased than that of MR in general. The flavor patterns from the SMart Nose[®] results were analyzed by the principal component analysis (PCA). The major groups of atomic mass unit (amu) for good discrimination contribution were from 41 to 85 amus. The PCA1 and PCA2 of BR were 95.64% and 2.78%, respectively when the samples were categorized by storage period. The PCA1 and PCA2 of MR were 81.18% and 13.85%, respectively when the samples were compared by production year. Both rice groups could be practically differentiated into flavor patterns by volatile properties for storage period. With regard to the correlation between fat acidity and flavor pattern, we could find that increasing storage period increased fat acidity value and changed flavor pattern from SMart Nose[®]. Accordingly, SMart Nose[®] could be successfully used for easy screening and quality evaluation of stored rice.

Key words: rice, storage, fat acidity, flavor pattern, smart nose

서 론

쌀(*Oryza sativa* L.)은 세계적으로 주요한 당질 급원으로 식품에서 중요한 주요산물로서 왕겨층과 과피, 종피 및 호분층으로 되어있는 쌀겨층과 배유와 배아로 되어있다. 현미는 최외각 층인 왕겨만이 벗겨진 것으로서 현미 그 상태로 혹은 도정과정을 거쳐 백미로 가공하여 이용한다(1). 쌀의 도정과정에 중 미강의 제거정도는 도정도(degree of milling)로 나타내는데, 도정도는 현미중량에 대한 미강의 중량비로서 쌀의 품질은 물론 도정수율(milling yield)과 밀접한 관계가 있다(2). 벼 저장 중 일어나는 물리적 변화로는 도정수율 및 흡수율의 저하, 취반 시 팽창용적의 증가, 미반립의 경화 및 광택감소 등이 있으며, 화학적 변화로는 지방산과 아밀로오스 복합체 형성에 의한 전분의 용해도 및 팽윤력 감소, 산도 변화, 불포화지방산의 자동산화에 의한 고미취의 주성분인 hexanal 등 카르보닐 화합물의 증가 및 단백질의 용해도 감소 등의 변화가 대표적으로 알려져 있다(3,4). 지금까지 쌀의 연구를 살펴보면, 저장조건별 쌀의 저장 중 이화학적 및 관능

적 특성, 쌀의 성분과 물리적 성질에 관한 연구, 쌀의 품종별에 따른 전분 및 취반 특성에 관한 연구 등이 있다(2,5-7). 이와 같이 쌀에 대한 여러 가지 연구보고가 있지만, 쌀의 저장조건에 따른 쌀의 품질을 결정하는 쌀 고유의 독특한 향기 패턴과 지방산가를 비교 분석한 연구는 전무한 실정이다.

최근 관심을 끌고 있는 SMart Nose는 화학 센서가 내장된 것으로 화학 센서가 휘발성 물질과 반응하여 특징적 향기 패턴(fingerprint)을 보여준다. SMart Nose는 기존의 MOS 타입의 전자코가 아닌 질량분석기(mass)를 바탕으로 한 전자코로 신속하고 편리한 비파괴적 분석 방법으로 판별분석(discriminant function analysis) 및 주성분 분석(principal component analysis)의 패턴 인식 소프트웨어를 사용하여 시료간의 분별이 가능하다(8,9). 따라서 SMart Nose는 비파괴적 방법으로 시료 전체의 향을 감지하는 특성을 가지고 있어 농산물의 산지판별, 쇠고기의 원산지 판별, 트리메틸아민과 쌀뜨물간의 결합 분석 등 식품의 품질 평가 및 분석에 널리 사용되고 있다(10-12).

본 연구에서는 현미 및 백미를 이용하여 시료의 저장기간

[†]Corresponding author. E-mail: kimyus@kfri.re.kr
Phone: 82-31-780-9281, Fax: 82-31-780-9281

에 따른 향기패턴의 차이를 알아보고, 지방산가와 비교하여 현미 및 쌀의 품질을 비교 분석해 보고자 하였다.

재료 및 방법

시료

사용한 시료 중 현미는 경기 화성군에서 수확한 2009년산 추정벼로서, 시료를 30°C 향온기에 넣고 30일간 저장하면서 5일 간격으로 각 시료를 채취하였다. 채취한 시료의 지방산가를 고려하여 5개의 시료에 대하여 실험용 현미기(THU-35A, Satate Engineering Co., Tokyo, Japan)로 현미를 제조하고 색채 선별기(ACS-12, A-Meces, Seoul, Korea)를 이용하여 비정상립을 제거한 후 정상립을 공시하였다. 백미는 추정벼인 햇살드리(2010년산, 경기도 화성군)와 슈퍼오닝(2009년산, 경기도 평택시), 오대미인 철원오대(2005년산, 강원도 철원군) 제품을 분석 시료로 사용하여 각각의 지방산가와 향기성분의 변화를 비교하였다.

지방산가

지방산가는 AACC 방법(13)에 준하여 측정하였다. 분쇄한 시료 10 g을 원통여지에 취하여 탈지면으로 가볍게 충전한 후, Soxhlet 방법으로 지방을 추출하였다. 추출 용매로는 petroleum ether를 사용하였으며, 16시간 지방을 추출한 다음 증발기(rotary vacuum evaporator)에서 용매를 제거하여 지방성분만을 취하였다. 그 후 50 mL의 benzene alcohol phenolphthalein 용액 50 mL로 재 용해시킨 후 표준색인 분홍색이 될 때까지 0.0178 N의 KOH 용액으로 적정하여 지방산가로 환산하였다.

$$\text{Fat acidity} = \frac{(T-B) \times 10}{100 - W}$$

T: 시료의 KOH(0.0178 N) 소비량(mL)

B: 공실험의 KOH(0.0178 N) 적정 소비량(mL)

W: 시료 100 g 당의 수분량(g)

SMart nose에 의한 분석

쌀 시료는 SMart Nose(SMart Nose200, SMart Nose, Marin-Epagnier, Switzerland)를 이용하여 분석하였으며 실험조건은 Table 1에 나타내었다. 각각의 시료를 4 g씩 넣은 10 mL vial을 실험 직전 14°C의 향온 tray holder에 놓아 두었으며, 실험 시 샘플병을 90°C에서 10분 동안 가온하여 생성되는 기체상의 휘발성 화합물을 headspace syringe를 사용하여 향기성분을 채취하였다. Tenax가 충전된 inside needle direct extraction(INDEx) syringe를 사용하여 20번 stroke하여 농축한 후 200°C의 주입구 온도를 유지한 가운데 자동시료채취기가 연결된 SMart Nose로 분석하였다. 이때 사용한 가스는 질소(99.95%)였으며 분당 220 mL의 유속으로 흘려보냈다. 이 전자코는 질량분석기(Quadrupole Mass Spectrometer, Balzers Instruments, Liechtenstein, Switz-

Table 1. Operating condition of SMart Nose for analysis of brown rice (BR) and milled rice (MR) (Static Headspace Method and INDEx (Tenax) Method)

Analysis conditions	
Number of channels	160 (bargraph mode, 10~160 amu)
Scan rate	500 msec/amu
Purge gas	Nitrogen 99.95%
Incubation temperature/time	80°C/20 min
Syringe temperature	105°C
Syringe type	Tenax
Injector temperature	160°C
Delay time before 1st cycle saving	10 sec

erland)가 연결되어 있으며 휘발성 물질을 70 eV에서 이온화시켜 180초 동안 생성된 이온물질을 사중극자(quadrupole) 질량 필터를 거친 후 특정 질량범위(10~160 amu)에 속하는 물질을 정수단위로 측정하여 channel 수로 사용하였다.

실험분석 초기에 공기 시료를 대조구로 사용하여 4번 반복하여 시행하였고 시료는 3번 반복을 실시하였다.

통계분석

주성분분석법(PCA, Principal Component Analysis)은 일반적으로 데이터를 처리할 때 사용되는 방법으로, 각각의 성분들이 얼마나 분리가 되었는지 Discrimination Index를 사용하여 나타낸다. 향기 패턴 분석은 SMart Nose를 활용하였고 각기 다른 channel의 intensity는 matrix 형태로 기록되었으며 이온화되어 얻어진 분자들 중 가장 차별성을 높게 표현하는 amu(atomic mass unit)값을 갖는 variables 그룹을 10~20개 선정하여 PCA를 실시하여 상대적인 향기 패턴을 분석하였다. 이때 사용된 소프트웨어는 SMart Nose statistical analysis software를 사용하였다.

결 과

지방산가 변화

쌀의 저장 시에 화학적인 성분 변화 중 한 가지는 지방산의 증가이다. 쌀에는 oleic acid와 linoleic acid가 주지방산인 중성지질로 구성된 약 1% 정도의 지방질이 있는데 쌀의 저장 중 지방은 쉽게 가수분해나 자동산화를 일으켜 고미취를 생성하거나 산가 증가에 영향을 미친다. 가수분해는 지방질의 에스테르 결합에 작용하여 유리지방산을 생성하게 하는데 여기에는 lipase, lipoxidase 등의 여러 가지 효소들이 관여하고 있는 것으로 알려져 있으며 특히, 곡물의 온도와 함수율이 높을 경우 대단히 빨리 진행된다(14-16). 따라서 지방산의 변화는 저장 중에 품질의 가치를 떨어뜨리는 중요한 지표로서 이용된다(17). 본 실험에서 현미의 경우 30°C 향온기내에서 저장기간에 따른 지방산가 변화는 Fig. 1과 같다. 초기 지방산가는 12.3±1.03 mg KOH/100 g으로 나타났고 저장기간이 증가할수록 5일차 22.9±1.73 mg KOH/100 g, 15일차 42.9±2.68 mg KOH/100 g, 20일차 52.7±1.95 mg

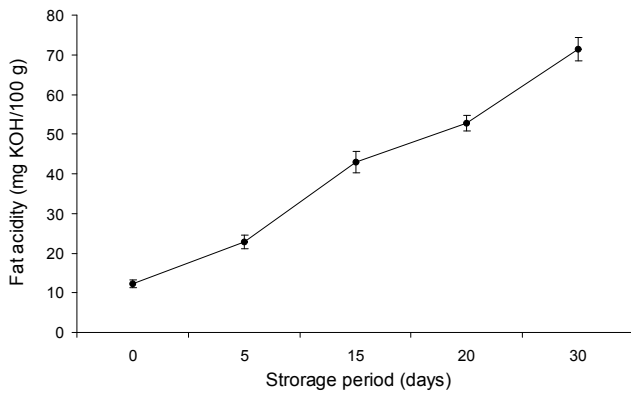


Fig. 1. Changes of fat acidity of BR according to storage periods at 30°C.

KOH/100 g, 30일차 71.5±2.96 mg KOH/100 g으로 지방산가의 증가폭이 크게 나타났다. 따라서 저장기간이 길어질수록 지방산가는 크게 증가하여 현미의 품질에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

백미 경우는 2005년, 2009년 및 2010년 생산된 쌀의 지방산가를 비교 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 생산년도가 오래되어 묵은 쌀일수록 지방산가가 매우 높게 나타났으며 2010년 햅쌀인 경우의 지방산가는 매우 낮게 측정되었다. 즉, 2005년산 쌀의 지방산가는 72.0±6.35 mg KOH/100 g, 2009년산 쌀의 지방산가는 19.9±1.50 mg KOH/100 g, 2010년산 쌀의 지방산가는 4.8±0.51 mg KOH/100 g이었다. 백미와 현미의 초기 지방산가를 비교해 보았을 경우 백미보다는 현미에서의 지방산가가 더 높게 측정되었다. 이는 일반적으로 현미의 경우 백미보다 쌀겨층 부분이 더 많이 존재하는데 쌀의 겨층 부분에 지방함량이 높아 현미의 지방산가가 더 높게 측정되었을 것으로 판단된다(18). 또한 본 연구의 현미와 백미의 지방산가를 측정된 결과 전반적으로 저장기간이 증가하고 백도가 낮을수록 지방산가의 증가폭이 크다는 Yoon 등(19)의 보고와 일치하는 경향을 나타냈다.

향기성분의 변화

저장조건을 달리한 현미 및 생산년도가 다른 백미의 향기

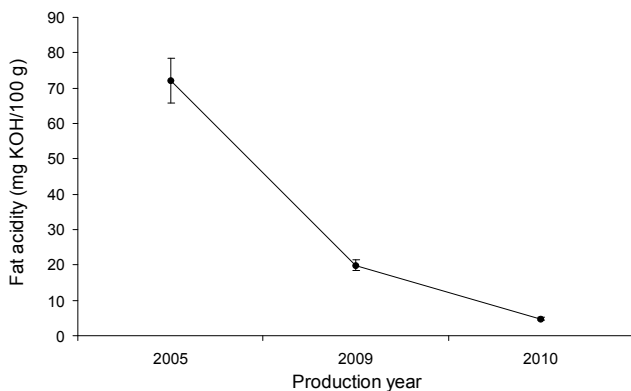


Fig. 2. Changes of fat acidity of MR according to production year.

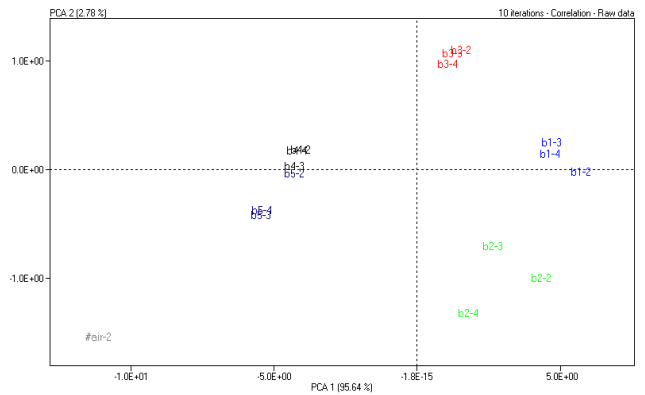


Fig. 3. PCA representation of BR according to storage periods at 30°C on normalization data (by 40) by Static Headspace Method. b1, 0 day; b2, 5 day; b3, 15 day; b4, 20 day; b5, 30 day.

패턴의 변화를 SMart Nose를 사용하여 분석하였다. 시료 분석을 위해 시료채취 및 주입 시 발생 가능한 휘발성 향기 성분에 의한 오차를 최소화하기 위하여 syringe에 질소를 충전함으로써 zero index를 유지하여 사용하였다. 모든 분석은 3회 반복하여 주성분 분석을 실시하였으며, 향의 포집온도는 80°C에서 30분간 실시하였다. 40 amu 이하인 fragment (m/z)는 주로 공기성분에 해당하는 것으로 40~85 amu에서의 intensity에 초점을 두어 비교분석 하였다. 현미와 백미의 경우 여러 가지 성분들의 amu값이 85까지 검출되는 것을 보여주고 있으며 전반적으로 현미와 백미간의 휘발성 향기 성분의 감응도가 매우 유사하게 나타났다.

저장조건을 달리한 현미의 휘발성 향기성분에 의해 얻어진 이온화된 질량 스펙트럼 중에서 다양한 변수들의 판별력에 가장 차별성을 높게 표현하는 18종류의 질량을 선택하여 주성분 분석을 수행한 결과 Fig. 3와 같다. 30°C 항온기내에서 저장기간에 따른 현미의 향기패턴 주성분 분석 결과 제1주성분(PCA1) 값의 기여율은 95.64%로 나타났으며 제2주성분(PCA2) 값은 2.78%로 나타나서 PCA1값만으로도 분별화에 필요한 정보가 충분하였다. 또한, 저장기간이 증가할수록 시료의 PCA1이 음의방향으로 가는 것으로 나타났다. 앞서 실험한 저장기간에 따른 현미의 지방산가와 향기패턴의 변화를 비교 분석해 본 결과 저장온도가 높고 저장기간이 증가할수록 지방산가가 높아지고 향기패턴에 따른 PCA1이 음의 값을 나타냈다. 생산년도가 다른 백미의 휘발성 향기성분을 SMart Nose를 사용하여 분석하여 얻어진 이온화된 질량 스펙트럼 중에서 다양한 변수들의 판별력에 가장 차별성을 높게 표현하는 18종류의 질량을 선택하여 주성분 분석을 수행한 결과는 Fig. 4와 같다. 백미의 향기패턴 주성분 분석의 결과 PCA1값의 기여율은 81.18%, PCA2값의 기여율은 13.85%로 나타났다. 그림에서 보는 바와 같이 2010년도에 생산된 백미(r3)는 다른 시료와 뚜렷하게 분리되었지만 2009년(r2), 2005년(r1)에 생산된 백미는 차이를 구별하기 어려웠다. 반면, 2010년 생산된 백미만 PCA1이 양의 값을 나타냈으

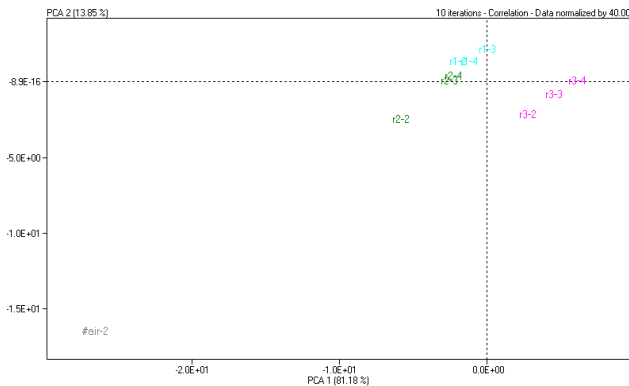


Fig. 4. PCA representation of MR according to production year on normalization data (by 40) by Static Headspace Method. r1, 2005; r2, 2009; r3, 2010.

며 생산년도가 오래된 묵은 백미일수록 PCA1이 음의 값을 나타냈다. 생산년도에 따른 지방산가와 향기패턴과의 차이를 비교해본 결과 현미의 분석 결과와 마찬가지로 생산년도가 오래된 묵은 쌀일수록 지방산가는 증가하며 PCA1의 값이 음의 값을 나타내는 것을 볼 수 있었다. 따라서 저장기간이 증가할수록 지방산가는 크게 증가하고 향기패턴이 변화하며 쌀의 품질에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

본 실험에서는 저장조건에 따른 쌀의 지방산가와 SMart Nose를 활용한 쌀의 향기패턴을 구별 및 비교할 수 있었다. 그 결과, 저장조건과 생산년도에 따른 쌀의 지방산가와 향기패턴이 차별적인 결과를 나타내었다. 따라서 쌀의 품질을 판별하는데 있어서 SMart Nose에 의해 측정하여 얻어진 자료를 활용한다면 기존의 방식들보다 더 용이하게 쌀의 품질 관리에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

요 약

본 연구에서는 현미 및 백미를 이용하여 시료의 저장기간에 따른 향기 패턴의 차이를 알아보고 지방산가와 비교하여 현미 및 쌀의 품질을 비교 분석해 보고자 하였다. 현미는 30°C 항온기에 넣고 30일간 저장하면서 5일 간격으로 각 시료를 채취하였고 백미는 저장기간의 차이를 두기 위해 생산년도에 따라 시료를 수집하여 분석에 이용하였다. 현미와 백미 모두 저장기간이 길어질수록 지방산가가 크게 증가하여 품질에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 저장기간에 차이를 둔 현미 및 백미의 향기패턴 변화를 SMart Nose를 사용하여 분석한 결과 전반적으로 현미와 백미 사이에 휘발성 향기성분의 감응도가 매우 유사하게 나타났다. 다양한 변수들의 판별력에 가장 차별성을 높게 표현하는 18종류(41~81 amu)의 질량을 선택하여 주성분 분석 결과 현미의 PCA1 및 PCA2 값 기여율은 각각 95.64%, 2.78%로 나타났고 백미의 PCA1 및 PCA2 값 기여율은 각각 81.18%, 13.85%로 나타났다. 백미보다는 현미의 저장기간에 따른 향기패턴의 차이가 분명하게 나타났으며 두 시료 모두 저장기간이

증가할수록 시료의 PCA1값이 음의 방향으로 가는 것으로 나타났다. 따라서 저장기간이 증가할수록 쌀의 지방산가는 크게 증가하고 향기패턴이 변화하며 품질에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 또한 쌀의 품질을 판별하는데 있어서 SMart Nose에 의해 측정하여 얻어진 자료를 활용한다면 기존의 방식들보다 더 용이하게 쌀의 품질 관리에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

문 헌

- Choi YH, Kim SL, Jeong EG, Song J, Kim JT, Kim JH, Lee CG. 2008. Effects of low-temperature storage of brown rice on rice and cooked rice quality. *Korean J Crop Sci* 53: 179-186.
- Yoon DH, Kim OW, Kim H. 2007. The quality of milled rice with reference to whiteness and packing conditions during storage. *Korean J Food Preserv* 14: 18-23.
- Villareal RM, Resurreccion AP, Suzuki LB, Juliano BO. 1976. Changes in physicochemical properties of rice during storage. *Starch* 28: 88-94.
- Yelandur M, Indudhara S, Chakrabhavi MS, Bhattacharya KR. 1978. Changes in the physicochemical properties of rice with aging. *J Sci Food Agric* 29: 627-639.
- Moon GS, Kim MJ, Jin MH, Kim SY, Park SY, Ryu BM. 2010. Physicochemical and sensory properties of rice stored in an unused tunnel. *Korean J Food Cookery Sci* 26: 220-228.
- Choi YH, Choung JI, Cheong YK, Kim YD, Ha KY, Ko JK, Kim CK. 2005. Storage period of milled rice by packaging materials and storage temperature. *Korean J Food Preserv* 12: 310-316.
- Kum JS, Lee CH, Haek KH, Lee SH, Lee HY. 1988. Influence of cultivar on rice starch and cooking properties. *Korean J Food Sci Technol* 27: 365-369.
- Kim JY, Jang JS, Lee JW, Lee KT. 2008. Flavor pattern analysis of imported wines using electronic nose system. *J East Asian Soc Dietary Life* 18: 14-21.
- Son HJ, Kang JH, Hong EJ, Lim CL, Choi JY, Noh BS. 2009. Authentication of sesame oil with addition of perilla oil using electronic nose based on mass spectrometry. *Korean J Food Sci Technol* 41: 609-614.
- Noh BS, Ko JW. 1997. Discrimination of the habitat for agricultural products by using electronic nose. *Food Engineering Process* 1: 103-106.
- Lim CL, Son HJ, Hong EJ, Noh BS. 2008. Discrimination of geographical origin of beef using electronic nose based on mass spectrometer. *Korean J Food Sci Technol* 40: 717-720.
- Hong EJ, Son HJ, Kang JH, Noh BS. 2009. Analysis of binding trimethylamine with rice-washed solution using electronic nose based on mass spectrometer. *Korean J Food Sci Technol* 41: 509-514.
- AACC. 1983. *Official methods of analysis*. 8th ed. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, USA. p 1-2.
- Sauer DB. 1992. *Storage of cereal grains and their products (Monograph Series)*. 4th ed. AACC publisher, St. Paul, MN, USA. p 108-218.
- Juliano BO. 1985. *Rice: chemistry and technology (Monograph Series 4)*. 2th ed. AACC publisher, St. Paul, MN, USA. p 25-27.
- Han JG, Kim K, Kang KJ, Kim KK. 1996. Shelf-life prediction of brown rice in laminated pouch by n-hexanal and

- fatty acids during storage. *Korean J Food Sci Technol* 25: 643-648.
17. Ohtsubo K, Yanase H, Ishma T. 1987. Colorimetric determination of fat acidity in rice—relation between quality change of rice during storage and fat acidity determined by improved Duncombe method. *Rep Natl Food Res Inst* 51: 59-65.
 18. Kim HI. 2004. Comparison of Korean and Japanese rice cultivars in terms of physicochemical properties (I) The comparison of Korean and Japanese rice by NIR and Chemical Analysis. *J East Asian Soc Dietary Life* 14: 135-144.
 19. Yoon DH, Kim OW, Kim H. 2007. The quality of milled rice with reference to whiteness and packing conditions during storage. *Korean J Food Preserv* 14: 18-23.

(2010년 12월 1일 접수; 2011년 3월 11일 채택)