

연구노트

전자코를 이용한 도정 및 저장에 따른 쌀의 휘발성분 패턴 판별

한현정 · 동혜민 · 노봉수*
서울여자대학교 식품공학과

Discrimination of Rice Volatile Compounds under Different Milling Degrees and Storage Time Using an Electronic Nose

Hyun Jung Han, Hyemin Dong, and Bong Soo Noh*

Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University

Abstract The objective of this study was to analyze the volatile compounds in rice under various milling degrees using a mass spectrometry-based electronic nose and discriminant function analysis (DFA). Less volatile components were more frequently found in rice with a lower milling degree. Milling degree resulted in a shift of DF1 to the left side of the DFA plot. This indicated that the DF1 scores were correlated with the milling degree of rice. Brown rice was found to have more volatile components regardless of the milling degree. Thus, rice prepared at different milling degrees could be effectively discriminated with electronic nose analysis. Moreover, more volatile components were detected with an increase in storage time. A slight change in volatile components was found with an increase in the milling degree. The electronic nose could predict the milling degree and storage time of rice.

Keywords: rice, milling degree, storage, electronic nose

서 론

쌀은 아시아에서 인간 열량의 주요 원천이며, 많은 나라의 주된 식품이다(1). 쌀의 재배지역, 품종, 도정도, 저장기간 등에 따라 성분의 차이가 날 수 있다(2). 현미는 최 외각층의 껍질만이 벗겨진 것으로 쌀은 현미 상태 또는 도정과정을 거쳐 백미로 가공하여 이용된다(3). 현미를 도정하여 백미로 사용하는 이유는 밥의 찰기와 질감 등의 소비자 기호를 좋게 하기 위해서이다(4).

우리나라의 쌀 소비량이 지속적으로 감소하고 있으며, 연속 풍년 및 MMA (minimum market access) 수입량으로 인하여 쌀 재고량이 증가하고 있다. 쌀의 품질은 수확 후 관리 방법에 따라 변이가 크기 때문에 품질의 저하 방지를 위하여 건조, 도정, 저장 방법의 개발 및 개선이 필요하다(5). 또한, 쌀을 저장할 경우 밥의 관능적 특성 이외에도 향 변화, 조직 변화, 노화는 일반적으로 발생할 수 있다(6).

쌀의 지방질 함량은 현미의 경우 약 2-3%, 백미의 경우 도정도에 따라 약 0.3-1.3%까지 함유되어 있으며 쌀눈은 약 30%, 쌀겨는 약 18%이다(7). 또한, 쌀겨에는 불포화 지방산이 높게 함유되어 있다(8). 쌀의 저장이나 가공 중의 지방질은 저장 중 쉽게 산화나 가수분해를 일으켜 이미나 이취를 생성하기 때문에 쌀의 품질을 저하시킨다(9). 이러한 이미나 이취를 주는 주요 화합물

은 alcohol류, aldehyde류, ketone류, amine류, ester류 및 phenol류 등으로 쌀의 저장과정 중에 자동산화에 의하여 생성된다고 알려져 있다(10,11). 휘발성 생성물이 총 분해 생성물의 작은 부분일지라도, 이것들은 맛과 향에 중요한 영향을 미친다(12).

쌀의 저장에 관한 물리 화학적 변화에 관한 선행 연구는 장기 저장된 쌀의 다양한 이용 방법을 개발하기 위하여 수입산과 국내산 쌀의 품질 특성을 분석하여 가공 가능성을 평가하였다(13). 또한, So 등(14)의 연구에서는 미곡의 저장 기간 동안 환원당, 조단백, 점도는 증가하며 배아올과 배아활성은 감소하는 것을 확인하였다. 또한 Zhou 등(15)의 연구에서는 저장 중에 지방산 조성을 분석한 결과 현미의 linoleic acid와 oleic acid의 양이 감소하였다고 발표하였다. 그러나 쌀의 도정도를 고려하여 저장 기간에 따른 휘발 성분의 변화를 본 연구는 전무한 실정이다.

전자코 분석은 시료의 전처리 과정이 필요 없는 신속하고 간편한 방법으로 시료성분의 미세한 변화까지도 감지할 수 있어 시료간의 차이 정도를 신속하게 예측할 수 있다. 현재 국내에서 전자코를 이용한 쌀 연구로 Lee와 Kim(16)은 동진벼과 향남벼 현미의 휘발성분을 분석, 비교하여 일반계 품종에 비해 향미에서 저급 알데히드류와 알코올류가 더 많이 검출되었다고 하였으며, Song 등(17)은 MOS 전자코 시스템을 이용하여 자포니카 품종 44개의 쌀과 밥의 향기패턴을 분석하여 다섯 품종의 쌀을 제외한 39품종의 향을 구별하였다. 또한 Kim 등(18)은 전자코를 사용하여 국내산과 수입산 홍삼농축액을 대상으로 원산지와 혼합된 시료까지 어떠한 비율로 혼합이 이루어졌는지 판별한 사례가 있다.

본 실험에서 전자코에 적용된 Inside Needle Direct Extraction Syringe (INDEX) system은 시료를 정제하고, 화합물을 충분히 농축하기 위하여 사용하는 방법이다. INDEX system은 높은 재현성을 가지며 분석속도가 매우 빠르다는 장점이 있다. 기존의

*Corresponding author: Bong Soo Noh, Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University, Seoul 01797, Korea
Tel: 82-2-970-5636
Fax: 82-2-970-5977
E-mail: bsnoh@swu.ac.kr
Received February 12, 2016; revised March 28, 2016;
accepted March 29, 2016

휘발성분 농축 방법인 Solid Phase Micro Extraction (SPME) system 은 수명이 매우 짧고 재현성이 부족하지만, INDEX system 은 이러한 단점을 보완해주는 방법이다(19).

따라서 본 연구는 쌀의 미세한 향기성분 차이를 전자코를 사용하여 쌀의 도정도에 따라 판별할 수 있는지 알아보려고 하였으며, 도정도에 따라서 실온에 저장하였을 경우 쌀에서 어떠한 휘발 성분 변화가 일어나는지 전자코의 변화를 알아보려고 하였다.

재료 및 방법

시료

본 실험에서 사용된 쌀은 2014년도에 수확한 햅쌀(Gyeongbuk Gimcheon, Korea)이며 품종은 고시카리를 사용하였으며, 쌀 시료는 도정률에 따라 0, 1, 3, 5, 10, 12%로 도정하여 사용하였다. 위의 시료들은 서울 시내 시중의 마트(Seoul, Korea)에서 즉석 도정미를 구입하여 사용하였으며, 20 mL vial (La-Pha-Pack GmbH, Langerwehe, Germany)에 도정도에 따른 쌀 시료를 넣은 후 PTFE/silicone 뚜껑(Pharma-Fix, Chemmea, Slovakia)으로 밀봉하여 20°C incubator (VS-1203P3N, Vision Scientific Co. Ltd., Daejeon, Korea)에서 12주간 저장하였다.

INDEX system

1.2 g의 시료를 10 mL vial 에 넣은 후 PTFE/silicone 뚜껑으로 밀봉하여 사용하였다. 후에 shaker에서 90°C에서 350 rpm으로 10 분간 교반한 뒤 tenax가 충전된 INDEX syringe (Hamilton,

Bonaduz, Switzerland)를 사용하여 10번 stroke 하여 주사바늘 내부에서 농축하였다. 이때, 200°C의 주입구 온도를 유지한 가운데 농축된 시료를 주입하였다. INDEX 시스템의 재현성은 앞선 연구에서 수행되었다(14).

전자코 분석

Headspace 분석 시 syringe purge는 300 ms를 유지한 후 thermostatted tray holder에 놓은 후 2.5 mL를 취하였으며 headspace system을 이용하여 시료의 기체성분을 분석하였다. 시료는 자동시료채취기(CombiPAL, CTC analytics, Zwingen, Switzerland)가 연결된 전자코(SMart Nose300, SMart Nose, Marin-Epagnier, Switzerland)로 분석하였다. 분석에 사용된 전자코는 질량분석기(Quadrupole Mass Spectrometer, Balzers Instruments, Masin-Epagniger, Switzerland)가 연결되어 있으며 휘발성 물질들은 70 eV에서 이온화시켜 180초 동안 생성된 이온물질을 사중극자(quadrupole) 질량 필터링을 거친 후 특정 질량 범위(10-200 amu)에 속하는 물질을 정수단위로 측정하였다. 공기를 대조구로 사용하였으며 각각의 시료는 3회 반복을 실시하였다. 이온화되어 얻어진 분자들은 Ar을 토대로 normalization하였으며 이 중 가장 차별성을 높게 표현하는 분자량(m/z)을 갖는 variables 그룹을 선정하여 통계분석 하였다. Fig. 1에서는 차별성이 높은 분자량은 41, 44, 46, 49, 50, 51, 53, 56, 57, 61, 67, 69, 70, 71, 83, 84, 85, 95, 97, 98, 99 amu이었고, Fig. 2에서는 41, 51, 52, 53, 55, 56, 57, 69, 91 amu, Fig. 3에서는 41, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 61, 63, 65, 66, 67, 80, 81, 83, 86, 90, 92, 93, 96 amu이었다.

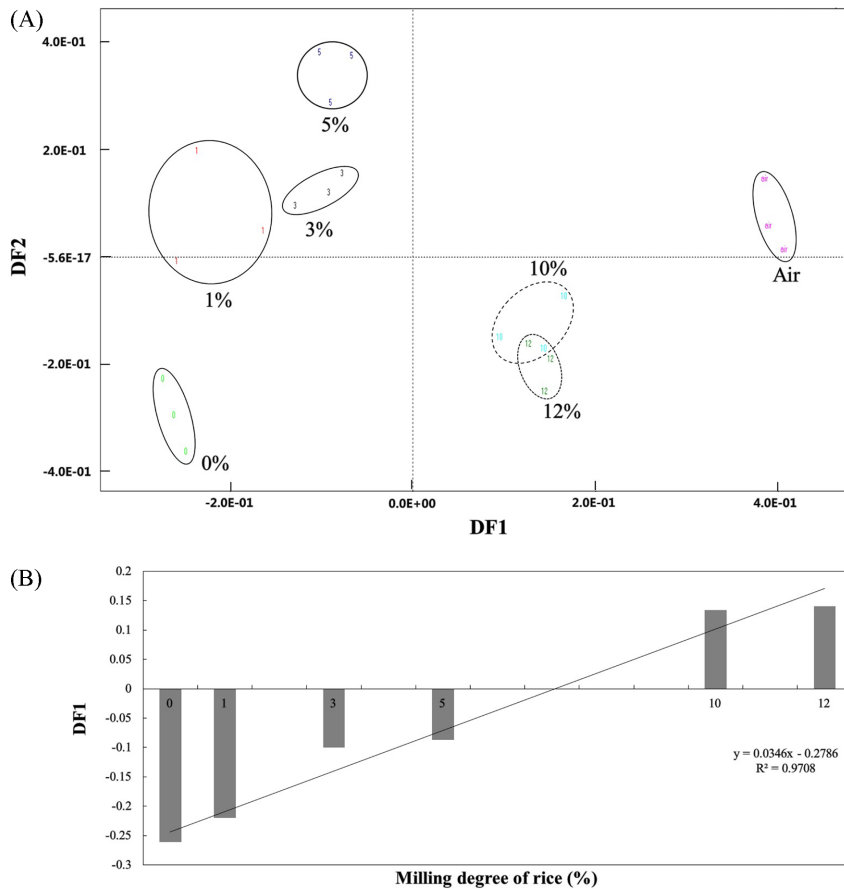


Fig. 1. Discriminant function analysis of the obtained data by electronic nose of milling degree of rice (A), the relationship between DF1 of milling degree of rice (B). DF1: $r^2=0.9894$, $F=217.75$, DF2: $r^2=0.9385$, $F=35.62$

판별함수분석(Discriminant Function Analysis; DFA)

전자코 분석에서 사용된 판별함수 분석은 휘발성 향기성분으로부터 생성되는 10-200 amu의 ion fragment 중 각 시료 간에 차별성이 높은 30개 미만의 fragment (m/z)를 독립변수로 선택한다. 선택된 독립변수의 해당 감응도 값을 이용하여 다음 식에 따라 판별함수분석(DFA)를 실시하였으며 종속변수에 영향을 주는 독립변수를 검정하였다.

$$DFA=B_0+B_1X_1+B_2X_2+B_3X_3 \dots\dots\dots +B_nX_n$$

B₀는 constant값이고 B₁는 coefficients를, x는 각각의 amu값에서의 감응도를 나타낸다. 판별함수 값은 독립변수 중에서 response 값에 해당되는 종속변수에 영향을 많이 준 DF1 (first score from discriminant function analysis), DF2 (second score from discriminant function analysis)를 대상으로 x축에는 DF1을 y축에는 DF2를 나타내 2차원의 패턴형식으로 나타난다.

결과 및 고찰

쌀의 도정도에 따른 휘발 성분 패턴 분석

쌀의 도정도에 따른 휘발 성분 차이를 알아보기 위하여 전자코 휘발 성분 패턴 분석 결과를 Fig. 1(A)에 나타내었다.

그 결과 DF1의 F값은 217.75, DF2의 F값은 35.62으로 약 6배에 해당하는 차이가 나타나는 것으로 보아 주로 DF1에 의하여 영향을 미치는 것을 의미한다. 즉 두 시료간의 차별 정도는 x, y 축의 영향 정도를 6:1의 비율로 미치는 것으로 나타났다. 공기는

냄새가 존재하지 않기 때문에 이를 대조구로 보았을 때 DF1을 기준으로 공기는 상대적으로 오른쪽(양의 방향)에 위치하였으며 쌀 시료는 왼쪽(음의 방향)에 위치하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 휘발성분이 많아질수록 DF1의 왼쪽 방향에 위치하는 경향을 보여준다.

Fig. 1(A)를 보면 쌀의 도정도에 따라서 DF1의 방향으로 구분되었음을 확인할 수 있었다. 전자코의 경우 도정도가 낮아질수록 휘발 성분이 더 많이 검출되어 DF1의 왼쪽 방향으로 이동하여 DF1값이 작아짐을 알 수 있었다. 이에 따라 DF1의 평균값을 막대그래프로 나타낸 것이 Fig. 1(B)이다. 도정도가 증가할수록 DF1의 값이 증가하는 것을 보여주었으며, 이에 따른 추세선의 r² 값이 0.9708로 전자코로도 비교적 정확하게 도정도를 판별할 수 있을 것이라고 사료되는 바이다.

Tsugita 등(20)의 연구에서는 도정률에 따른 일반미 밥의 휘발성분을 알아보았다. 그 결과 도정률이 높은 쌀일수록 밥의 휘발성분이 줄어들었고, 밥의 향 강도도 약해졌다고 하였다. 이러한 현상은 밥의 특징적인 휘발 성분은 쌀알의 표피층에서 형성된다고 결론지었다. 위의 연구 결과와 본 연구결과는 쌀과 밥의 차이가 있지만 유사한 결과를 보여주었다. 따라서 도정미의 경우 전자코 분석을 통하여 도정 정도를 예측할 수 있을 것이다.

쌀의 도정도에 따른 저장 시 휘발 성분 패턴 변화 분석

쌀의 도정도에 따른 저장 시 휘발 성분의 차이는 Fig. 2에 나타내었다. 품종은 고시히카리를 선택하였고, 도정 정도는 0, 1, 3, 5, 10, 12%이었고 저장 기간은 12주이었다.

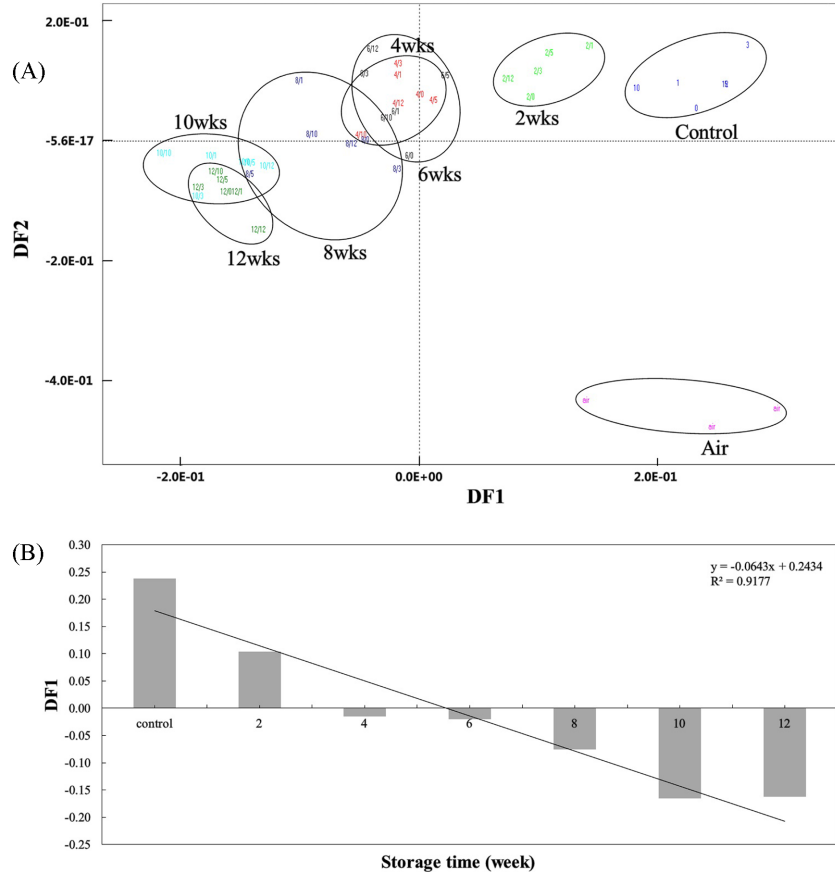


Fig. 2. Discriminant function analysis of the obtained data by electronic nose of milling degree of rice during 12 weeks of storage (A), the relationship between DF1 and storage time (B). DF1: r²=0.9547, F=108.37, DF2: r²=0.9296, F=67.89

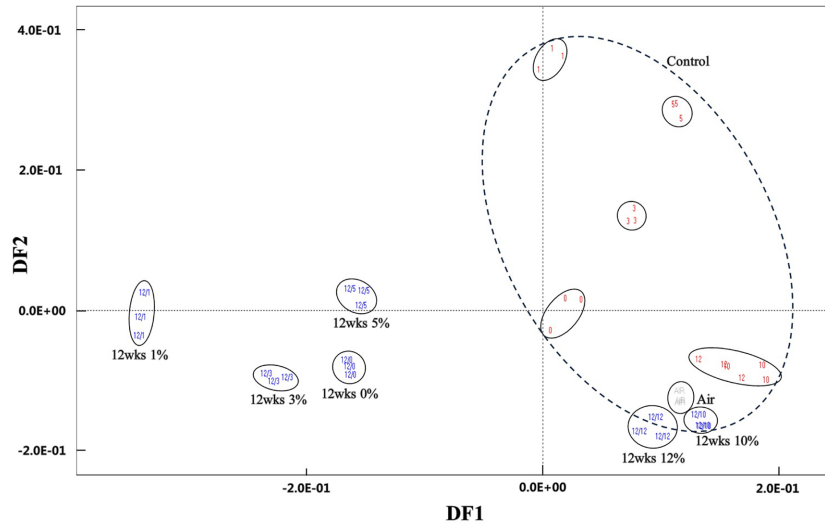


Fig. 3. Discriminant function analysis of the obtained data by electronic nose of milling degree of 0 day and 12 weeks stored rice. DF1: $r^2=0.9976$, $F=900.09$, DF2: $r^2=0.9938$, $F=34.530$

DF1의 F값은 108.37, DF2의 F값은 67.89으로 약 2배에 해당하는 차이가 나타나는 것으로 보아 주로 DF1에 의하여 영향을 미치는 것을 의미한다. 즉 두 시료간의 차별 정도는 x, y축의 영향 정도를 2:1의 비율로 미치는 것으로 나타났다. 공기는 냄새가 존재하지 않기 때문에 이를 대조구로 보았을 때 DF1을 기준으로 공기는 상대적으로 오른쪽(양의 방향)에 위치하였으며 쌀 시료는 왼쪽(음의 방향)에 위치하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 휘발성분이 많아질수록 DF1의 왼쪽 방향에 위치하는 경향을 보여준다.

Fig. 2(A)를 보면 도정도와 관련 없이 저장 기간이 길어질수록 냄새가 없는 공기와 DF1의 거리 차이가 많이 나는 것을 보여주었다. 이는 저장 기간이 길어질수록 휘발 성분이 증가하는 것으로 볼 수 있다.

DF1의 평균값을 막대그래프로 나타낸 Fig. 2(B)는 저장 기간이 증가할수록 DF1값이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 휘발 성분이 증가하는 이유를 추측해 보자면 쌀을 저장할 경우 지방은 쉽게 자동산화나 가수분해를 일으켜 고미취를 생성한다고 알려져 있다(21). 따라서 저장기간이 길어질수록 휘발 성분이 많아지는 것으로 여겨진다.

저장 기간 내에서 쌀의 도정도는 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위하여 저장하지 않은 쌀과 12주 저장 쌀을 변수로 선택하여 통계처리를 시행하여 휘발 성분 패턴을 본 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

그 결과 DF1의 F값은 900.09, DF2의 F값은 345.30으로 약 3 배에 해당하는 차이가 나타나는 것으로 보아 주로 DF1에 의하여 영향을 받는 것을 의미한다. 즉 두 시료간의 차별 정도는 x, y축의 영향 정도를 3:1의 비율로 미치는 것으로 나타났다. 저장을 하지 않은 대조구의 쌀 시료보다 12주 저장한 쌀의 시료가 DF1의 왼쪽 방향으로 공기와 멀게 나타나는 것을 보아 휘발 성분이 많이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 도정을 많이 할수록 대조구의 시료와 DF1의 거리가 가까워 휘발 성분의 변화가 적은 것을 확인할 수 있었으며, 5% 이하로 도정할 경우 대조구와 DF1의 차이가 나기 때문에 도정도도 저장 시에 영향을 미칠 수 있음을 보여주었다. 도정을 많이 한 10% 도정 쌀과 12% 도정 쌀의 시료의 경우 시료의 변화가 12주 저장 시에도 거의 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다. 또한, 도정 % 가 증가할수록 휘발 성분이 많이 변하지만 0% 도정 쌀의 경우 위치가 시

료 5% 쌀의 DF1의 위치와 비슷하게 나타나 0% 도정 쌀이 상대적으로 휘발 성분이 적게 변화되었음을 보여주었다.

선행 연구에 따르면 저장기간에 따른 휘발 성분의 변화는 저장 기간이 증가할수록 많아졌다. 이는 저장 기간 중의 지방산화에 의한 carbonyl 화합물의 증가에 의한 것으로 알려져 있다(22,23). 쌀의 지방은 쌀의 눈과 겨에 많이 분포되어 있기 때문에 도정도가 증가할수록 이의 함량이 감소하게 되고 저장성도 달라지게 된다(24).

Yoon 등(21)은 저장기간이 길어질수록 지방 산가가 크게 증가하였고, 백미보다는 현미가 더 지방 산가가 높게 나타났다고 하였다. 이러한 사실로 도정도가 증가할수록 지방의 함량이 줄어 도정도가 높은 백미로 저장하는 것이 다른 도정미 보다 향미의 변화를 적게 가져올 수 있을 것이라고 생각된다.

요 약

쌀의 도정도에 따른 휘발성분의 변화를 알아보기 위하여 전자코 분석을 시행하여 보았다. 그 결과 도정도가 증가할수록 대조구인 공기와 DF1의 거리가 가까워져 적은 휘발성분을 갖는 것으로 나타났다. 이는 도정도를 전자코로 판별할 수 있다고 보여진다. 또한 도정도에 따른 쌀의 저장기간이 늘어날수록 휘발 성분이 증가하는 것을 보여주었다. 이는 쌀을 저장 하였을 경우 지방의 산패가 일어나게 되고 이는 곧 이취로 이어지게 되기 때문에 저장기간이 길어질수록 휘발 성분이 많아지는 것으로 여겨진다.

감사의 글

2016년도 서울여자대학교 교내 연구비에 의해서 수행되었음을 감사드립니다.

References

- Ariyama K, Shinozaki M, Kawasaki A. Determination of the geographic origin of rice by chemometrics with strontium and lead isotope ratios and multielement concentrations. *J. Agr. Food Chem.* 60: 1628-1634 (2012)
- Lee JS, Won YJ, Cho JH, Lee JH, Park HM, Lee JH, Yoon MR,

- Kwak JE, Chun AR. Varietal difference of eating quality on different milling degree in *japonica* rice. Korean J. Crop Sci. 59: 47-53 (2014)
3. Choe JS, Ahn HH, Nam HJ. Comparison of nutritional composition in Korean rices. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 31: 885-895 (2002)
 4. Choi YH, Kim SL, Jeong EG, Song J, Kim JT, Kim JH, Lee CG. Effects of low-temperature storage of brown rice on rice and cooked rice quality. Korean J. Crop Sci. 53: 179-186 (2008)
 5. Choi YH, Choung JI, Cheong YK, Kim YD, Ha KY, Ko JK, Kim CK. Storage period of milled rice by packaging materials and storage temperature. Korean J. Food Preserv. 12: 310-316 (2005)
 6. Tananuwong K, Malila Y. Changes in physicochemical properties of organic hulled rice during storage under different conditions. Food Chem. 125: 179-185 (2011)
 7. Lee HJ, Lee HJ, Byun SM, Kim HS. Studies on the lipid content and neutral lipid composition of brown rice and milled rice. Korean J. Food Sci. Technol. 20: 585-593 (1988)
 8. Jelen HH, Obuchowska M, Zawirska-Wojtasiak R, Wasowicz E. Headspace solid-phase microextraction use for the characterization of volatile compounds in vegetable oils of different sensory quality. J. Agr. Food Chem. 48: 2360-2367 (2000)
 9. Yasumatsu K, Moritaka S, Wada S. Studies on cereal-stale flavor of store rice. Agric. Biol. Chem. 30: 483-489 (1966)
 10. Tanako K. Mechanism of lipid hydrolysis in rice bran. Cereal Food. World 38: 695-698 (1993)
 11. Ohta H, Aibra S, Yamashita H, Sekiyama F, Morita Y. Post-harvest drying of fresh rice grain and its effects on deterioration of lipids during storage. Agric. Biol. Chem. 54: 1157-1164 (1990)
 12. Frankel EN, Neff WE, Selke E, Brooks DD. Thermal and metal-catalyzed decomposition of methyl linolenate hydroperoxides. Lipids 22: 322-327 (1987)
 13. Han HM, Koh BK. Quality characteristics of long-term stored rice. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 41: 1571-1576 (2012)
 14. So KH, Kim YS, Hong JS, Jeong JY, Cho JM. Studies on the change of components with long-term storage of paddy. Korean J. Food Nutr. 12: 409-414 (1999)
 15. Zhou Z, Blanchard C, Helliwell S, Robards K. Fatty Acid Composition of Three Rice Varieties Following Storage. J. Cereal Sci. 37: 327-335 (2003)
 16. Lee JC, Kim YH. Comparison of volatile flavor components of Korean aromatic rice and nonaromatic rice. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 28: 299-304 (1999)
 17. Song J, Son JR, Park NK, Cho HY, Chang KS. Classification of japonica varieties by volatile component patterns of milled and cooked rice using electronic nose. Korean J. Crop Sci. 50: 447-452 (2005)
 18. Kim KH, Dong HM, Han HJ, Lee YH, Moon JY, Bang KH, Noh BS. Analysis of geographical origin of red ginseng extract using mass spectrometer-based electronic nose. Korean J. Food Sci. Technol. 45: 652-656 (2013)
 19. Han HJ. Discrimination of geographical origins of rice and analysis of volatile compounds from degree of milling of rice using the electronic nose. MS thesis, Seoul Women's University, Seoul, Korea (2016)
 20. Tsugita T, Kurata T, Kato H. Volatile components after cooking rice milled to different degrees. Agric. Biol. Chem. 44: 835-840 (1980)
 21. Yoon DH, Kim OW, Kim H. The quality of milled rice with reference to whiteness and packing conditions during storage. Korean J. Food Preserv. 14: 18-23 (2007)
 22. Yasumatsu K, Moritaka S. Fatty acid compositions of rice lipid and their changes during storage. Agr. Biol. Chem. 28: 257-264 (1964)
 23. Bergman CJ, Delgado JT, Bryant R, Grimm C, Cadwallader KR, Webb BD. Rapid gas chromatographic technique for quantifying 2-acetyl-1-pyrroline and hexanal in rice (*Oryza sativa*, L.). Cereal Chem. 77: 454-458 (2000)
 24. Kim IH, Chun HS. Composition of fatty acid and phenolic acid in rice with the different milling fractions. J. Korean Soc. Sci. Nutr. 25: 721-726 (1996)