

인지질을 이용한 쌀과 현미의 생산연도 판별 분석

홍지화^{1,†} · 안종성¹ · 김용경¹ · 최경후¹ · 이민휘¹ · 박영준¹ · 김현태¹ · 이재훤¹

Discrimination Analysis of Production Year of Rice and Brown Rice based on Phospholipids

Jee-Hwa Hong^{1,†}, Jongsung Ahn¹, Yong-Kyoung Kim¹, Kyung-Hu Choi¹, Min-Hui Lee¹, Young-Jun Park¹, Hyun-Tae Kim¹, and Jae-Hwon Lee¹

ABSTRACT The mixing of rice and brown rice produced in different years is banned in Korea by the grain management act. However, there has been no reported method for discriminating the production year of rice. The objective of this study was to develop a method for discriminating the production year of rice and brown rice based on their phospholipids content. One hundred rice samples and 130 brown rice samples produced between 2012 and 2015 were collected. Twelve phosphatidylcholine components were analyzed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Phosphatidylcholine was used as an internal standard to calculate the peak intensity of the samples. A statistical analysis of the results showed that the centroid distance between the stale and new rice was 4.16 and the classification ratio was 97%. To verify the calculated discriminant, 61 and 40 rice samples were collected. The accuracy of discrimination was 82% by primary verification and 80% by secondary verification. The statistical analysis of brown rice showed that the centroid distance between the stale and new brown rice was 3.14 and the classification ratio was 96%. To verify the calculated discriminant, 10 samples of new rice and 30 samples of stale rice were collected and the accuracy of discrimination was 93%. The accuracy of discrimination for rice stored at room temperature was 57.9–92.1% and that for rice stored at a low temperature was 86.8–94.7%, depending on the storage period. For brown rice, the detection accuracy was 94.7–100% at room temperature and 92.1–100% at a low temperature, depending on the storage period. The accuracy of discrimination for rice was affected by the storage temperature and time, while that for brown rice was more than 92% regardless of the storage conditions. These results suggest that the developed discriminant analysis method could be utilized to determine the production year of rice and brown rice.

Keywords : brown rice, discrimination analysis, phospholipids, production year, rice, storage conditions

쌀은 우리의 주 식량으로 식생활에서 가장 많이 섭취하고 있는 식품 중의 하나이다. 쌀 등 양곡의 효율적인 수급관리와 안정적인 식량 확보 등을 위하여 양곡관리법이 제정되었고 양곡가공업자나 매매업자가 양곡을 판매하려면 양곡의 생산연도(연산), 품질 등을 포장재에 표시하여야 한다. 양곡의 혼합금지 조항에 따라 생산연도가 다른 양곡을 혼합하여 판매하는 행위는 금지되어 있지만 생산연도가 다른 쌀을 혼합하여 유통, 판매하면서 생산연도를 거짓으로 표시하는 사례가 지속적으로 발생되고 있고 이에 관련된 검정 의뢰도

증가하고 있는 실정이다. 쌀의 연산을 외형적으로 구분하는 것은 매우 어렵기 때문에 이를 판별할 수 있는 과학적인 판별법 개발이 필요하다. 이를 위해서는 시간이 지남에 따른 쌀의 유전적, 화학적 변화에 관련된 지표물질을 찾는 것이 급선무이다. 하지만 유전적인 지표로 쌀의 생산연도를 판별하는 것이 매우 어렵기 때문에 쌀의 노화와 관련된 성분 지표에 대한 탐색과 지표발굴이 필요하다고 판단된다.

일반적으로 쌀에 포함된 주요영양 성분으로는 단백질, 지질, 탄수화물, 전분 및 유리당이 있는데 쌀은 현미에 비

¹국립농산물품질관리원 시험연구소 (Experiment Research Institute, National Agricultural Products Quality Management Service, Gimcheon 39660, Korea)

[†]Corresponding author: Jee-Hwa Hong; (Phone) +82-54-429-7722; (E-mail) hongjh19@korea.kr

<Received 1 March, 2017; Revised 22 May, 2017; Accepted 28 May, 2017>

하여 단백질, 지질 및 유리당의 함량은 낮은 반면 탄수화물과 전분 함량은 높은 것으로 알려져 있다(Juliano, 1985). 이는 벼에서 왕겨를 제거한 상태인 현미로 제현 하고, 현미를 백미 쌀로 가공하면서 현미의 겨층과 쌀눈 등이 제거되고 탄수화물을 제외한 이외의 영양성분이 도정과정에서 많이 손실되기 때문이다. 이에 따라 쌀의 연산 판별을 위한 지표물질을 발굴하는 것이 매우 어려운 실정이며 쌀의 연산을 판별하기 위한 연구 결과도 국내외적으로 보고된 바가 없는 실정이다. 다만 연산 판별이 아닌 쌀의 품질관리 차원에서 신선한 정도 판별하기 위한 연구로 Koyachi *et al.* (2013)은 peroxidase 효소 활성도 분석을 수행하였고 Chuang *et al.* (2014)은 근적외선 분광분석 기법을 활용한 신선도(freshness)검정 연구를 수행한 바 있다. Zhou *et al.* (2001)은 저장된 쌀의 시간이 지남에 따른 화학적, 물리적인 변화에 관한 연구 결과로 지방산의 산화 등으로 쌀의 품질변화가 나타난다고 밝혔고 쌀의 지질 종류 중에서 인지질(phospholipids)은 중성지방, 당지질 및 유리지방산에 비하여 저장환경에 따른 변화가 적은 것으로 보고하였다. 또한 Liu *et al.* (2013)은 인지질은 전체 지방 함량의 10%정도를 차지하며 glycerol에 1개의 인산기와 2개의 지방산이 결합된 구조로 되어있는데 인산기에 결합된 유기물의 종류에 따라 인지질의 종류가 달라지며 이 중에서 phosphatidylcholine (PC)는 phosphatidylethanolamine (PE) 및 phosphatidylinositol (PI)와 함께 쌀 인지질 함량의 80%를 차지한다고 하였다. 국내에서는 벼의 저장온도 및 기간에 따른 쌀의 지방산 조성 변화에 대한 연구 결과가 보고되었지만(Kim *et al.* 2014) 연산 판별을 위한 지표로 채택하기는 어려운 실정이며 판별식 개발을 통한 실용적인 판별 체계 구축이 필요하다고 생각된다. 기존의 연구 결과를 종합해볼 때 인지질의 경우 중성지방에 비해 변화가 적고 세포막에 위치하여 세포조직에 중요한 성분이기 이를 지표물질로 이용하여 연산 판별이 가능한지에 대한 연구가 필요하였다.

따라서 본 연구에서는 쌀과 현미의 생산연도를 과학적으로 판별하기 위하여 쌀과 현미에 포함 되어 있는 성분 중에서 인지질 phosphatidylcholine (PC) 성분을 지표물질로 이용하여 쌀과 현미의 생산연도를 확인할 수 있는 판별법 개발 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

쌀 및 현미 분석시료

인지질 분석을 이용한 쌀의 연산 판별식 작성을 위해 국립농산물품질관리원 시험연구소에서는 생산연도가 확실한

벼 2012년산 10점, 2013년산 10점, 2014년산 40점, 2015년산 40점 총100점을 수집하였고 시료의 대표성 확보를 위하여 전국적으로 주요 생산되는 품종인 오대, 운광, 삼광, 새누리, 신동진, 일품, 일미 등을 수집하였다. 수집된 벼는 제현기(SY-88, Ssangyong, Incheon, Korea)로 제현한 후 도정기(MC-90A, Toyo, Tokyo, Japan)를 이용하여 12분도로 가공된 쌀을 시료로 사용하였다. 쌀 연산 판별식 검증 시료로는 2012년산 10점, 2013년산 10점, 2014년산 20점, 2015년산 21점 총 61점의 벼를 수집한 후 쌀로 가공하여 분석에 사용하였다.

현미의 연산 판별식 작성을 위해 2012년산 25점, 2013년산 25점, 2014년산 40점, 2015년산 40점의 벼 130점을 수집하였고 제현기(SY-88, Ssangyong, Incheon, Korea)로 제현한 시료를 분석에 활용하였다. 현미 판별식 검증 시료는 2012년산, 2013년산, 2014년산, 2015년산 각 10점씩 총40점을 분석시료로 사용하였다.

저장환경에 따른 쌀과 현미의 판별정확도를 알아보기 위하여 2012년산 10점, 2013년산 10점, 2014년산 8점, 2015년산 10점의 벼를 확보하였고 이를 상주에 있는 양곡도정 공장 보관창고에 보관하였다. 동일한 시료를 상온보관 창고와 저온보관(15℃) 창고에 나눠서 보관하였고 시기 및 저장기간별(4월, 6월, 8월, 10월)로 시료를 채취한 후 쌀과 현미로 가공하여 인지질 분석에 이용하였다.

인지질 추출 및 LC-MS/MS 분석

인지질 표준물질은 17:0-14:1 PC (Avanti, LM-1004)를 구매한 후 메탄올로 희석하여 1 ppm 농도로 맞춘 후 사용하였다. 쌀 및 현미 시료 100립(완전립)을 채취한 후 분쇄하여 2 ml 튜브에 0.2 g 칭량한 다음 내부표준물질(17:0-14:1 PC) 20 μ l를 넣고 메탄올을 980 μ l 첨가하였다. Vortex로 튜브를 섞어준 후 인지질 추출을 위해 10분간 냉장고에 보관하였고 13,000 rpm에서 5분간 원심 분리하였다. 원심분리 된 시료의 상층액을 20 μ l 취하여 vial에 넣은 후 메탄올 980 μ l을 첨가하여 시험용액으로 하였다. 인지질 분석 기기는 액체크로마토그래피 Agilent 1260 LC system (Agilent, Santa Clara, USA)와 질량분석기 QTRAP 6500 MS/MS (AB SCIEX, Foster City, CA, USA)를 사용하였다. LC 분석 컬럼은 Luna HILIC (150 m \times 4.6 mm, phenomenex)을 이용하였고 이동상은 0.2% formic acid, 10mM ammonium formate in 증류수와 100% acetonitrile를 사용하였다. LC-MS/MS의 기기분석 조건은 Table 1에 요약하였고 질량분석기 분석 성분의 MRM (multi reaction monitoring) 조건은 Table 2와 같다. Table 2의 인지질 성분에 대하여 각각

Table 1. Analytical conditions of LC-MS/MS.

Parameter	Conditions			
	Time (min)	Flow rate (mL)	A (%)	B (%)
Mobile phase	0.00	0.9	5.0	95.0
	1.00	0.9	5.0	95.0
	3.00	0.9	40.0	60.0
	7.00	0.9	40.0	60.0
	7.01	0.9	5.0	95.0
	13.00	0.9	5.0	95.0
Column temp. (°C)	20			
Run time (min)	13			
Injection vol. (µl)	5			
Detector	Ion source	ESI (Electro spray ionization)		
	Polarity	Positive		
	Gas	N ₂		
	Ion spray voltage	4500 V		
	Source temp.	550°C		
	Resolution	Q1 (unit) Q3 (unit)		

Table 2. Multiple reaction monitoring conditions for phosphatidylcholine using LC-MS/MS.

Compound name	Q1 Mass (Da)	Q3 Mass (Da)	DP ¹⁾ (Volts)	EP ²⁾ (Volts)	CE ³⁾ (Volts)	CXP ⁴⁾ (Volts)
PC_IS	718.1	184.0	86	5	39	6
PC_IS	718.1	125.2	86	5	103	4
PC16:0/18:2	758.7	184.0	86	5	39	6
PC16:0/18:2	758.7	125.2	86	5	103	4
PC18:2/18:2	782.7	184.0	86	5	39	6
PC18:2/18:2	782.7	125.2	86	5	103	4
PC18:1/18:2	784.6	184.0	86	5	39	6
PC18:1/18:2	784.6	125.2	86	5	103	4
PC16:0/18:2-OH	774.7	184.0	86	5	39	6
PC16:0/18:2-OH	774.7	125.2	86	5	103	4
PC18:2/18:2-OH	798.7	184.0	86	5	39	6
PC18:2/18:2-OH	798.7	125.2	86	5	103	4
PC18:1/18:2-OH	800.6	184.0	86	5	39	6
PC18:1/18:2-OH	800.6	125.2	86	5	103	4

¹⁾DP: declustering potential

²⁾EP: entrance potential

³⁾CE: collision energy

⁴⁾CXP: collision cell exit potential

분석된 인지질 함량(peak intensity, cps)을 내부표준물질로 나눠준 후 12개 인지질 화합물에 대한 분석 값을 통계 분석을 위한 자료로 활용하였다.

통계분석을 통한 판별식 작성 및 검증

분석된 결과의 통계분석은 UNISTAT (Ver. 6.5, England) 프로그램의 다중판별분석 multiple discriminant analysis 중

정준판별분석(canonical discriminant analysis)을 이용하여 수행하였다. 연산 판별식 작성은 2015년산 이면 “1”, 2014년산 이면 “2”, 2013년산 이면 “3”, 2012년산 이면 “4”로 구분한 후 각 연산별로 적중되는 비율을 계산하여 판별식을 작성하였다. 신·구곡 판별식 작성은 신곡이면 “1”, 구곡이면 “2”로 구분한 후 신곡과 구곡별로 적중되는 비율을 계산하여 판별식을 작성하였다. 확립된 판별식의 검증은 기 확립된 판별식에 미지시료“*”의 값을 대입하여 정준판별 분석하여 연산 및 신·구곡의 판별 정확도를 검증하였다.

결과 및 고찰

쌀 및 현미의 인지질 성분 분리

쌀과 현미의 인지질 성분 중 PC 성분의 머무름 시간(Retention time, RT)은 화합물 별로 차이가 있었으나 5.2~5.3분대에 나타났다(Fig. 1). PC 성분의 모분자 질량값을 이온화시켜 가장 감도가 높은 대표적인 질량 값을 2개를 선발하였고 Q1과 Q3의 값을 PC 내부표준물질 질량 값으로 나눠준 후 최종 인지질 함량(peak intensity, cps)값을 산출하였다. 쌀

과 현미의 인지질 성분은 본 연구에서 확립된 메탄올 추출 방법으로 추출하였고 피크 분리가 잘 되는 것으로 나타났다. Zhao & Xu (2010)는 인지질 추출을 위한 다양한 방법들 중에서 메탄올을 이용한 추출법이 분석법이 간단하고 재현성이 높아서 많은 수의 시료 분석에 적합하다고 보고한 바 있는데 본 연구에서도 메탄올을 이용하여 쌀과 현미의 인지질 성분을 추출하였을 때 분석에 사용된 인지질 화합물들의 피크가 잘 분리되는 것을 확인하였다.

쌀 연산 및 신·구곡 판별식 작성

쌀의 인지질 화합물별 Q1과 Q3 정량값을 변수로 이용하여 다변량 통계분석 하였고 통계 분석결과를 이용하여 판별식을 작성한 결과 2015년산(햅쌀, 신곡)과 2012년산, 2013년산, 2014년산(묵은쌀, 구곡)간에 6개의 인지질 화합물과 인지질 산화물의 판별함수 값을 분석한 결과 2015년산의 판별분석 평균 값은 2.9026, 2014년산의 판별분석 값 평균은 -1.0292, 2013년산 판별분석 값 평균은 -3.1580, 2012년산 판별분석 값 평균은 -4.3356으로 나타나 신곡은 양의 방향, 구곡은 음의 방향으로 값이 나타났다. 2012년산과 2015

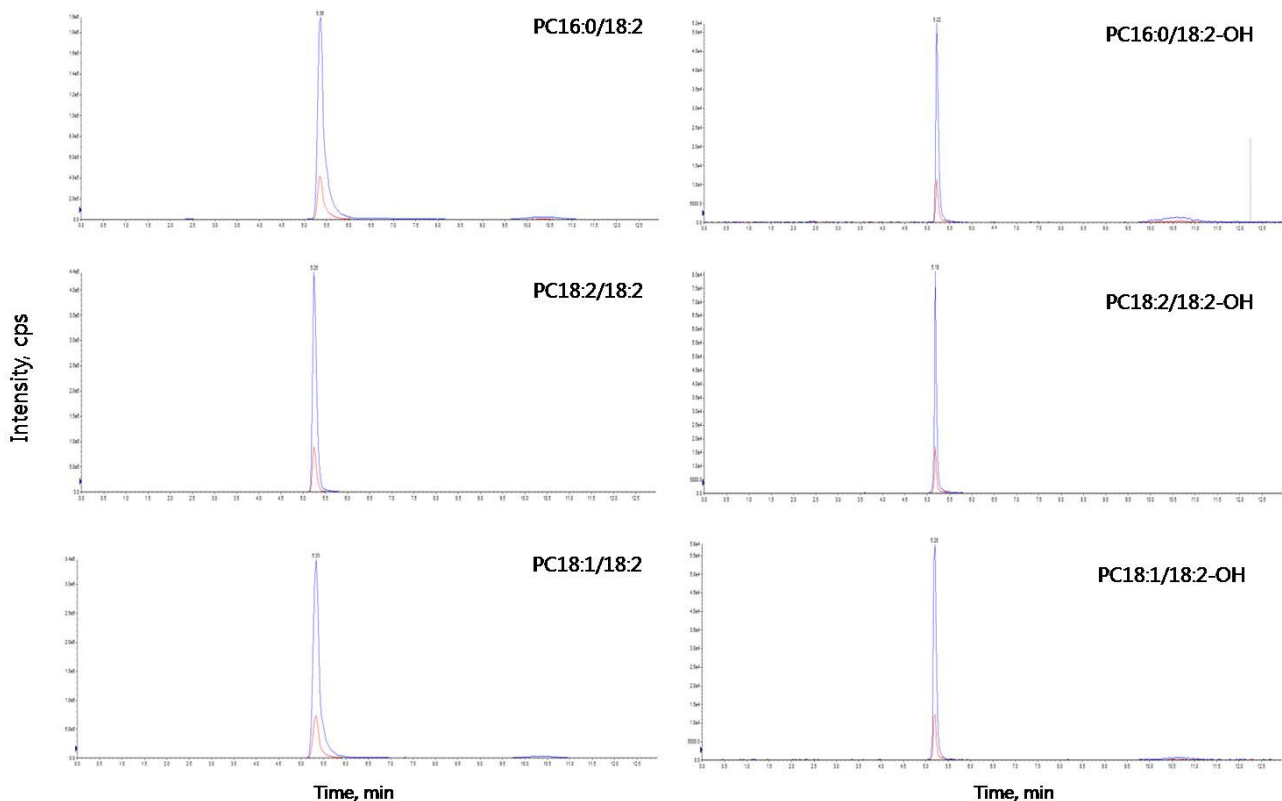


Fig. 1. Chromatograms of phosphatidylcholine compounds in rice grains. The blue peaks represent Q1 mass and the red peaks represent Q3 mass.

년산 그룹의 평균 간의 통계적 거리(centroid)는 7.33으로 나타났고 2013년산과 2015년산의 통계적 거리는 6.11로 나타났으며 2014년과 2015년산의 통계적 거리는 4.21로 나타나 신곡과 수확기로부터 1년이 지난 구곡은 통계적으로 거리가 좁게 나타났지만 오래된 구곡인 경우 신곡과의 통계적인 유의차가 발생되어 분류되는 경향을 나타내었다(Fig. 2). 판별분석 값을 토대로 판별식을 작성한 결과 2012년산 10점 중 8점만 2012년산으로 분류되었고, 2013년의 경우 10점 중 7점이 2013년산으로 분류되었으며, 2014년산은 40점 중 35점이 2014년산으로 분류되었다. 2015년산의 경우 40점 모두 2015년산으로 분류되어 전체 분류되는 적중률은 90%로 나타났다(Table 3). 하지만 연산을 정확하게 분류되는 비율이 90%로 10%는 정확하게 분류가 되지 않기 때문에 인지질 지표의 연산 판별식을 채택하기는 어려웠다. 따라서 2012년산, 2013년산, 2014년산 구곡은 연산에 관계없이 구곡으로 그룹화하였고 신곡과 구곡 2개의 그룹에 대한 판별함수 값을 분석한 결과 신곡 판별분석 값

평균은 2.4954이었고, 구곡 판별분석 값 Y의 평균은 -1.6636으로 신곡은 양의 방향으로 구곡은 음의 방향으로 값이 나타났다. 각각의 그룹간 상관계수(correlation coefficient) 값은 0.8995로 기준인 0.7보다 높게 나타났고 두 그룹의 통계적 거리는 4.16으로 centroid 값이 2 이상인 경우 판별이 이루어진다고 하는데 2보다 높은 수치를 나타내었다(Fig. 2). 판별분석 값을 토대로 신곡과 구곡 판별식을 작성한 결과 판별되는 정확도는 97%로 나타나 최종 판별식으로 확립하였다(Table 3). 개발된 신·구곡 판별식에 포함된 구곡 60점 중 3점은 신곡으로 분류되었는데 이는 수집된 시료들의 보관 상태 등이 매우 다양하기 때문에 환경 변수에 따른 결과로 사료된다.

쌀 신·구곡 판별식 검증

쌀 신곡과 구곡 판별식의 실용적인 활용 가능성을 판단하기 위해서 연산을 정확하게 알고 있는 미지의 시료를 수집하여 개발된 판별식에 대입하여 판별 정확도를 분석하였

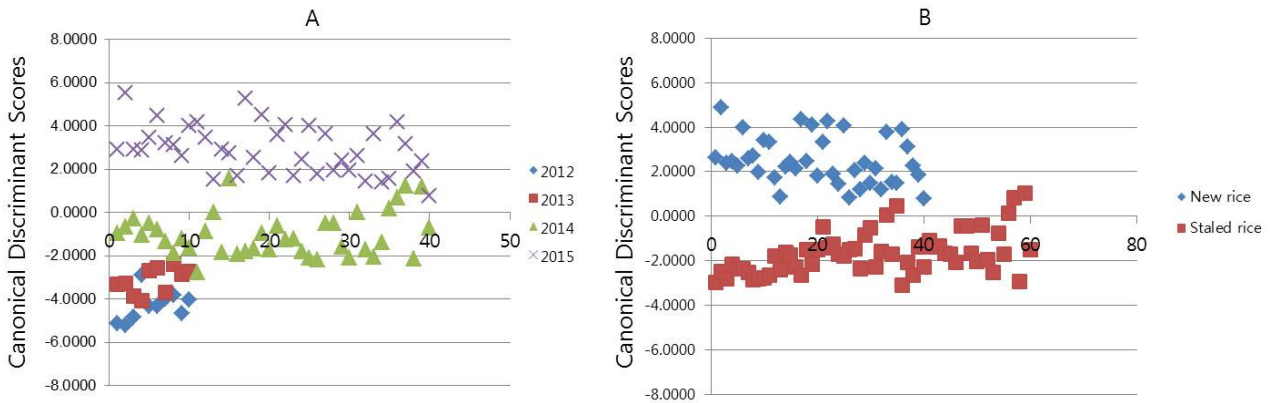


Fig. 2. Comparison of discriminant function data for rice grains based on their phospholipids content. A: Production years for rice (2012, 2013, 2014, and 2015). B: New and staled rice.

Table 3. Development of discrimination analysis for new and staled rice using phosphatidylcholine components.

Classification	Number of samples	Year of production				Classification rate
		2012	2013	2014	2015	
2012	10	8 (80.0%)	2 (20.0%)	0 (0.0%)	0 (0.0%)	90%
2013	10	2 (20.0%)	7 (70.0%)	1 (10.0%)	0 (0.0%)	
2014	40	0 (0.0%)	2 (5.0%)	35 (87.5%)	3 (7.5%)	
2015	40	0 (0.0%)	0 (0.0%)	0 (0.0%)	40 (100.0%)	
Classification	Number of samples	New and staled rice		Classification rate		
		2012, 2013, 2014	2015			
2012, 2013, 2014	60	57 (95.0%)	3 (5.0%)	97%		
2015	40	0 (0.0%)	40 (100%)			

다. 검증 1차 실험에서는 신곡 21점, 구곡 40점을 수집하여 인지질 분석한 후 판별식에 대입하여 통계 분석 한 결과 판별 정확도는 신곡 100%, 구곡 72.5%로 나타나 전체 판별 정확도는 82%였다. 판별 정확도가 낮게 나타난 이유는 다양한 환경에서 보관된 시료를 무작위로 수거하였으므로 보관이 잘 된 구곡의 경우 산패가 더디어 상대적으로 지방함량이 많은 신곡으로 판별된 것으로 사료된다. 검증 2차 실험에서는 신곡 10점, 구곡 30점을 수집하였고 인지질 분석을 통해 판별 정확도를 분석한 결과 신곡 100%, 구곡 73.3%로 나타나 평균 판별정확도는 80%를 보여주었다(Table 4). 두 차례의 검증 시험 결과 신곡은 모두 신곡으로 판별되었으나 구곡 중 26.7~27.5%의 시료는 신곡으로 판별되는 양상을 나타내었다. 검증 결과를 종합적으로 판단해 볼 때 신곡의 경우는 수확시점으로부터 시간이 많이 지나지 않았으므로 환경의 영향을 구곡에 비해 덜 받지만 구곡은 보관상태에 따라 지질 함량이 차이가 많이 나타나며 특히 저온보관 시료는 산패되는 정도가 상대적으로 더디므로 인지질 함량이 높게 나타났기 때문인 것으로 사료된다. Zhou *et al.* (2001)은 쌀의 저장환경에 따른 지방 종류별 함량 변화에 대한 연구를 수행하였고 이를 통해 쌀을 5°C 보관 시에는 1년 동안 인지질 함량의 변화가 없었지만 35°C 보관 시에는 1년 동안 인지질 함량이 0.2% 떨어졌다고 보고하였다. 본 연구에서도 신곡의 경우 판별 정확도의 변화가 적었지만 구곡은 시료에 따라 정확도 차이가 나타났으므로 인지질 성분이 수확시점으로부터 1년 정도의 기간에는 변화가 적음을 확인할 수 있었지만, 변화의 정도는 벼 시료의 보관

상태 등에 따라 다를 수 있었다. 따라서 저장환경에 따른 인지질 지표의 판별 정확도 추이 등에 대한 연구가 수행 되어야 할 것으로 판단된다.

현미 신·구곡 판별식 작성 및 검증

현미 판별식 작성시료를 대상으로 2015년산(신곡)과 2012년산, 2013년산, 2014년산(구곡) 2개 그룹의 판별함수 값을 분석한 결과 신곡의 평균 값은 2.1736, 구곡의 평균 값은 -0.9660로 신곡은 양의 방향으로 구곡은 음의 방향으로 값이 나타났다. 신곡과 구곡 판별함수 값의 통계적 거리는 3.14로 기준 2보다 높게 나타났다. 판별분석 값을 토대로 판별식을 작성한 결과 신곡은 100% 분류되었고 구곡은 94.4%가 정확하게 분류되어 전체 분류되는 적중률은 96%로 나타났다. 현미 신·구곡 판별식의 실용 가능성을 알아보기 위하여 미지시료를 이용한 판별 정확도를 산출한 결과 신곡은 90%, 구곡은 93.3%의 정확도로 판별되었고 평균 판별 정확도는 93%를 나타내었다(Table 5). 현미의 지질 함량은 1.6~2.8%, 백미의 지질 함량은 0.3~0.5%로 현미가 백미에 비해 지방함량이 4배 정도 많은 것으로 보고된 바 있다(Juliano, 1985). 쌀에 비해 현미에서 판별 정확도가 높게 나타난 것은 현미가 백미에 비해 지방 함량이 많기 때문에 신곡과 구곡 간의 인지질 함량 차이가 더 많이 발생되었으므로 판별 정확도가 높게 나타난 것으로 사료된다.

쌀, 현미의 저장환경에 따른 인지질 지표의 판별정확도 분석 벼의 보관온도와 시기에 따른 인지질 지표의 판별정확도

Table 4. Validation of the discrimination between new and stale rice using discrimination analysis of phosphatidylcholine.

1st validation		New and stale rice		Classification rate
Classification	Number of samples	2012, 2013, 2014	2015	
2012, 2013, 2014	40	29 (72.5%)	11 (27.5%)	82%
2015	21	0 (0.0%)	21 (100.0%)	
2nd validation		New and stale rice		Classification rate
Classification	Number of samples	2012, 2013, 2014	2015	
2012, 2013, 2014	30	22 (73.3%)	8 (26.7%)	80%
2015	10	0 (0.0%)	10 (100.0%)	

Table 5. Validation of new and stale brown rice using discrimination analysis of phosphatidylcholine.

Validation		New and stale brown rice		Classification rate
Classification	Number of samples	2012, 2013, 2014	2015	
2012, 2013, 2014	30	28 (93.3%)	2 (6.7%)	93%
2015	10	1 (10.0%)	9 (90.0%)	

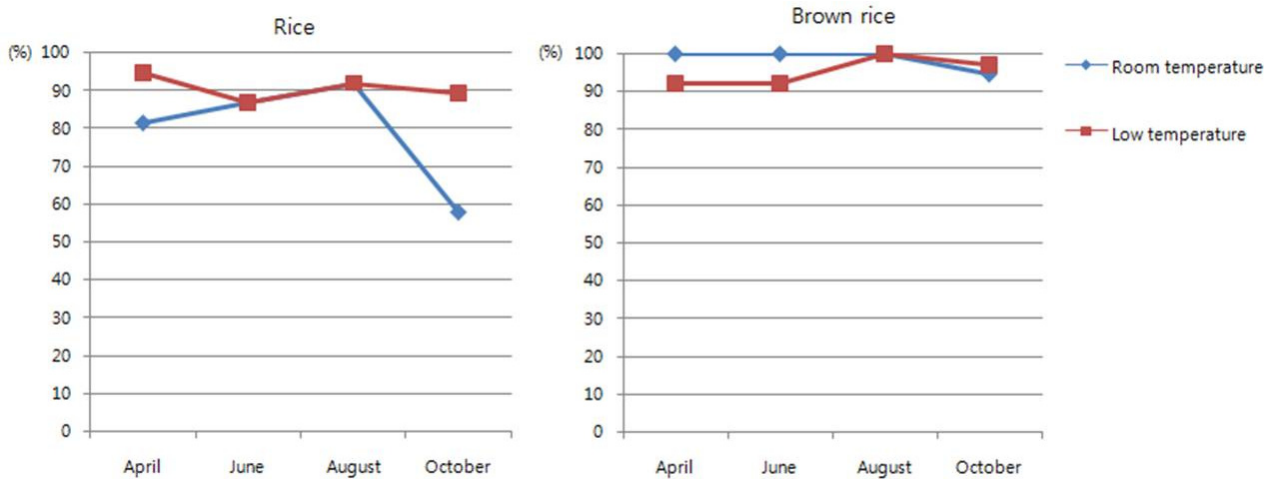


Fig. 3. Change of discrimination accuracy of phosphatidylcholine analysis for rice and brown rice by temperature and storage period.

를 분석하기 위하여 저장조건(상온, 저온)과 저장기간별(4월, 6월, 8월, 10월)로 수집된 벼를 쌀, 현미로 가공한 후 인지질 지표의 판별정확도를 분석한 결과는 Fig. 3과 같이 나타났다. 쌀은 동일한 시료라도 저장온도 및 기간에 따라 인지질 판별 정확도가 달라지는 것으로 나타났고 상온 보관된 쌀의 경우 수확 후 1년이 지나는 시점인 10월경에는 판별정확도가 57.9%로 급격히 낮아졌다. 이 시기에는 2016년산 신곡이 수확되는 시기이므로 2015년산은 구곡이 되기에 판별정확도가 낮게 나타난 것으로 사료된다. 반면 저온 보관된 쌀을 10월에 분석한 판별정확도는 89.5%로 나타났는데 이는 저온 보관된 시료가 상온 보관 시료에 대비하여 산화되는 정도가 더디므로 시기별 판별 정확도의 차이가 적음을 알 수 있었다. Aibara *et al.* (1986)도 6개월 이상 저온(4°C)에서 보관된 쌀의 경우 인지질 PC 성분은 양이 미비하게 감소하였다고 보고하여 본 연구 결과와 유사한 경향을 보였다. 반면 현미의 경우 저장온도와 시간에 관계없이 판별정확도가 92%이상으로 나타났다(Fig. 3). 이는 인지질 지표를 이용하여 판별식을 작성하였을 때 쌀에 비해 현미의 판별정확도가 높았던 것처럼 저장환경에 따른 판별 정확도 추이를 알아봄으로써 현미의 인지질 판별 정확도는 크게 떨어지지 않는 것을 확인 할 수 있었다. Choi *et al.* (2012)는 식품에 대한 원산지 판별의 경우 판별 확률이 95%를 넘지 못하면 법적 효력을 갖지 못하므로 95% 이상의 신뢰도가 높은 분석법 개발이 요구된다고 밝힌 바 있다. 본 연구에서는 현미의 경우 92%이상의 정확도를 보였지만 쌀은 80%이상의 정확도를 보여주었으므로 판별 정확도를 높이기 위한 다양한 지표 발굴과 분석법 개발이 필요하다

고 생각된다. 쌀은 벼를 현미로 제현하고 현미를 쌀로 가공함으로써 얻어지기 때문에 쌀의 원료인 벼의 보관상태에 대한 이력을 잘 알고 있어야 하지만 이에 대한 정보를 알기가 매우 어려운 실정이므로 저장환경에 따른 지표물질 분석 값에 대한 데이터베이스 구축, 확립된 판별식의 보정 등을 통하여 쌀 신곡과 구곡 판별을 위한 자료들을 지속적으로 축적해 나가야 할 것으로 사료된다. 본 연구에서 확립된 인지질 지표를 이용한 쌀과 현미 판별식은 신곡과 구곡의 판단을 위한 과학적이고 객관적인 기초자료로 활용이 될 수 있을 것이라 생각되며 다양한 환경에 보관된 시료들에 대한 판별 정확도를 높이기 위해서는 신규지표 발굴과 판별법 개발 연구를 지속적으로 추진해야 할 것으로 생각된다.

적 요

본 연구는 쌀과 현미의 연산 또는 신·구곡 판별법을 개발하기 위하여 쌀의 저장기간 동안 변화되는 지방의 일종인 인지질 성분을 지표물질로 이용하여 쌀과 현미의 신·구곡 판별식을 작성하였고 미지의 시료를 이용하여 판별식 검증을 수행하였다. 또한 벼의 저장 온도와 시기에 따른 인지질 지표의 판별정확도를 분석함으로써 인지질 지표의 실용적인 활용 가능성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 인지질 지표를 이용하여 쌀에 대한 판별식을 작성한 결과 쌀의 연산별 분류적중률은 90%, 신·구곡의 분류적중률은 97%로 나타나 연산 판별식보다 신·구곡 판별식의 적중률이 높게 나타났다. 따라서 신·구곡

판별식을 쌀의 판별식으로 확립하였고 연산을 알고 있는 미지의 시료를 이용하여 개발된 판별식의 정확도를 분석한 결과 판별식 정확도는 1차 분석에서는 82%, 2차 분석에서는 80%로 나타났다.

2. 현미에 대한 인지질 지표의 신·구곡 분류적중률은 96%로 나타나 95%이상의 적중률을 보여주었으므로 현미의 신·구곡 판별식을 확립하였다. 미지의 시료를 이용하여 개발된 판별식의 정확도를 분석한 결과 93%로 나타나 판별 정확도가 쌀에 비해 높게 나타났다. 현미는 백미에 비해 지방 함량이 많기 때문에 신곡과 구곡 간의 인지질 함량의 차이가 크게 나타나는 경향이였다.
3. 저장온도와 시기에 따른 쌀의 판별 정확도를 분석하기 위하여 벼 보관창고에서 동일한 시료를 수집하여 기 확립된 쌀의 신·구곡 판별식에 대입하였을 때 상온 보관된 쌀의 정확도는 57.9~92.1%로 나타났고, 저온 보관된 쌀의 정확도는 86.8~94.7%의 범위로 나타났다. 쌀의 경우 저장 온도와 시기에 따라 판별되는 정확도가 달라졌고 저온 보관된 시료가 상온 보관된 시료에 비해 시기별 판별 정확도의 차이가 적은 것으로 나타났다.
4. 현미의 저장온도 및 시기에 따른 판별 정확도를 분석하기 위하여 벼 보관창고에서 동일한 시료를 수집하여 기 확립된 현미의 신·구곡 판별식에 대입하였을 때 상온 보관된 현미의 정확도는 94.7~100%로 나타났고, 저온 보관된 현미의 정확도는 92.1~100%의 범위로 나타났다. 현미의 경우 쌀에 비해 지방함량이 많고 강층의 존재로 산패가 더디게 진행되기 때문에 저장온도 및 시기에 상관없이 92%이상의 판별 정확도를 나타내었다.

사 사

본 연구는 국립농산물품질관리원 시험연구사업(세부과제명: 쌀 연산판별법 개발)의 지원을 받아 연구되었음.

인용문헌(REFERENCES)

- Aibara, S., I. A. Ismail, H. Yamashita, H. Ohta, F. Sekiyama, and Y. Morita. 1986. Changes in rice bran lipids and free amino acids during storage. *Agric. Biol. Chem.* 50(3) : 665-673.
- Choi, J. Y., K. H. Bang, K. Y. Han, and B. S. Noh. 2012. Discrimination analysis of the geographical origin of foods. *Korean J. Food Sci. Technol.* 44(5) : 503-525.
- Chuang, Y. K., Y. P. Hu, I. C. Yang, S. R. Delwiche, Y. M. Lo, C. Y. Tsai, and S. Chen. 2014. Integration of independent component analysis with near infrared spectroscopy for evaluation of rice freshness. *Journal of Cereal Science.* 60 : 238-242.
- Juliano, B.O. 1985. Rice chemistry and technology. 2nd ed. B. O. Juliano, Ed. Am Assoc. Cereal Chem., St. Paul, MN.
- Kim, J. J., M. K. Baek, K. S. Kim, M. R. Yoon, G. Y. Kim, and J. H. Lee. 2014. Changes of physicochemical properties and fatty acid compositions of rough rice stored at different storage temperatures and periods. *Korean J. Crop Sci.* 59(4) : 413-426.
- Koyachi, E., K. Kojima, T. Satake, and H. Suzuki. 2013. Electrochemical microdevice for on-site determination of rice freshness. *Biosensors and Bioelectronics.* 42 : 640-645.
- Liu, L., D. L.E. Waters, T. J. Rose, J. Bao, and G. J. King. 2013. Phospholipids in rice: significance in grain quality and health benefits: A review. *Food Chemistry.* 139 : 1133-1145.
- Zhao, Z. and Y. Xu. 2010. An extremely simple method for extraction of lysophospholipids and phospholipids from blood samples. *Journal of Lipid Res.* 51 : 652-659.
- Zhou, Z., K. Robards, S. Helliwell, and C. Blanchard. 2001. Ageing of stored rice: changes in chemical and physical attributes. *Journal of Cereal Science.* 33 : 1-15.