

연구과제 연차실적·계획서

과 제 명	경과 연도별 쌀의 성분함량 조사					
총연구기간	2018년 1월 ~ 2019년 12월		당해연도 연구기간	2018년 1월 ~ 2018년 12월		
수행부서/ 세부수행부서	시험연구소 성분검정과 (공동)	연구 책임자	구분	직위(급)	성명	
			정	과장	안종성	
			부	팀장	조순길	
		참여 연구원	직위(급)		성명	
			팀장		최경후	
			팀장		박영준	
			팀장		박수민	
			주무관		박해진	
			주무관		김호진	
주무관		이민희				
참여부서	품질조사과					
사업구분	단년도 () 다년도 (√)		총 (2)개년 중 (1)차 연도			
연구결과 요약	<p>○ Sucrose는 향온 저장상태인 2017년산에서 가장 많은 함량이 검출되었으며, 2018년산 상온, 2017년산 상온이 가장 적은 양이 검출되었음.</p> <p>○ Sorbitol은 2018년산과 2017년산 향온 저장상태에서는 검출되지 않아 구별할 수 없었으며, 상온으로 보관된 2017년산에서는 솔비톨이 검출되었음.</p> <p>○ 통계처리 결과 VIP는 Sucrose 1.37892, Sorbitol 1.26162이며 그림과 같이 구별이 되었음.</p> <p>○ 발열량 및 공업분석결과 수분과, 휘발분, 열량에서 차이를 보이고 있고, 통계분석 결과, VIP는 수분 1.40434. 열량 1.2719, 휘발분 1.23861로 구별요소임.</p> <p>○ GC/TOF를 이용한 휘발성 물질 분석결과 많은 성분이 검출되었으며, VIP 1이상인 물질은 n-Nonylcyclohexane 2.14337~ 3-tert-Butyl-4-hydroxyanisole 1.0948으로 나타났고, 구별되었음</p>					

경과연도별 쌀의 성분함량 조사

1. 연구배경 및 목표

가. 연구배경

현행 쌀의 신·구곡 감정을 위한 연구결과는 GOP, GSP 등 시약처리로 색깔의 차이를 이용하여 감정하고 있다. 더 나아가 세포막의 성분인 인지질의 함량차이에 따라 감정하는 방법이 제시되고 있으나 아직은 활용한 사례가 없다. 이러한 신·구곡 감정방법은 여러 가지 여건에 따라 다른 결과로 감정될 수 있다. 예를 들면 보관 상태가 아주 양호한 경우, 구곡임에도 불구하고 신곡으로 감정될 수 있다. 보관온도, 저장형태(톤백, 포대버), 지역, 품종 등에 따라서도 실제와 다른 결과로 나타나기도 한다. 우리나라에서는 1년 단위로 벼가 생산되기 때문에 이에 따른 연도별 성분의 차이가 있을 것으로 판단되고, 분석을 통해 차이가 있는 성분을 탐색하여 쌀의 신·구곡 감정에 활용할 필요가 있다.

나. 연구목표

본 연구는 HPLC/MS/MS를 이용하여 탄수화물의 분해산물인 당(糖)을 분석하여 glucose, solbitol, fructose, sucrose의 함량과 비율을 조사하여 경과연도별 차이를 연구하고, 열량계와 공업분석을 통해 수분, 휘발분, 열량을 측정하여 연도별 함량변화를 조사하고, 시간이 경과함에 따라 발생하는 쌀의 냄새성분의 종류와 양을 GC/TOF/MS를 활용하여 분석하고자 한다. 이러한 3가지 방법을 바탕으로 경과연도별 쌀의 성분변화와 양의 차이로 쌀의 신·구곡을 구별하고자 한다.

2. 연구내용 및 방법

가. 연구내용

1) 시료

시료는 경기도 이천에서 생산된 벼를 가공한 2018년산 쌀, 시험연구소에서 18℃ 정도의 향온으로 보관중인 2017년산과 2016년산 벼를 가공한 쌀, 전라남도 나주에서 생산된 벼를 가공한 2017년산 쌀과 2016년산 쌀을 분쇄하였다. 당류 분석을 위한 시료는 분쇄하지 않고 실험용으로 사용하였고, 열량계와 공업분석을 위한 시료는

분쇄한 시료를 사용하였다.

2) 분석 성분

쌀 중 당류분석을 위한 대상성분은 탄수화물의 분해산물인 glucose, sorbitol, fructose, sucrose이며, 칼로리메터를 이용한 열량, 공업분석기를 이용한 수분, 휘발분이었다. 또한, 쌀에 열을 가해서 발생하는 휘발성 성분을 GC/TOF를 이용하여 측정대상으로 하였다.

나. 연구방법

1) 표준물질

당류 표준물질은 순도 95 % 이상으로 glucose, sorbitol, fructose, sucrose를 각각 50,000mg/L 농도로 물에 녹여서 조제한 다음 희석하여 사용하였다.

2) 용매

연구에 사용된 용매는 D·W와 Acetonitrile 등으로 HPLC급 시약을 사용하였다.

3) 분석장비

연구에 사용된 분석장비는 당류분석을 위해서는 HPLC/MS/MS를 사용하였고, 발열량을 측정하기 위해 Parr사의 자동열량 분석기(Parr-6400, USA)를 사용하였다. 자동열량분석기의 일반적인 원리는 측정하고자 하는 물질을 태워 발생하는 열로 냉각수의 온도를 변화시켜 그 차이에 따라 열량을 측정하는 것이다. 공업분석은 건식상태 시료에 포함되어 있는 수분, 휘발분을 정량적으로 분석하는 방법으로 열중량분석기(TGA-701)을 사용하여 공업분석을 실시하였다. 수분은 105℃에서 감량되는 양을 측정하고, 휘발분은 940℃에서 고순도 질소를 주입하여 감량되는 양을 측정하였다.

다. 표준원액, 표준용액 조제 및 표준검량선 작성

연구에 사용된 표준품은 순도 95%이상으로 증류수에 녹여 50,000 mg/L 농도로 표준용액을 사용하였다. 당류분석에 적합하게 표준원액 50,000 mg/L 일정량을 증류수에 희석하여 검량선을 작성하기 위해 혼합표준용액 200, 100, 50, 10, 1 mg/L 농도로

조제한 후 갈색병에 담아 -20 ℃ 냉동고에 보관하고 실험에 사용하였다.

라. 시료전처리 방법

1) 당류분석

분쇄된 쌀 5그램을 튜브에 칭량한 다음, 증류수 25mL을 추가하여 85℃ 항온수조에서 30분간 정치한 다음, 진탕기로 3,000rpm 속도로 5분간 진탕하였다. 상등액을 0.2uL PVDF 필터로 여과하여 glucose, sorbitol, fructose분석을 위한 시험용액은 증류수로 2배희석하였고, sucrose분석을 위해서는 증류수로 10배 희석한 다음 시험용액으로 하였다.

2) 발열량분석

시료 1그램을 샘플컵에 칭량한 다음 칼로리메터의 헤드부분에 올려 놓고 점화실을 Wire에 묶어 가급적 시료위에 놓이게 한다. 실린더 안에 헤드를 장착한 다음 열량계 뚜껑을 닫고 시료분석을 한다.

3) 수분 및 휘발분 분석

공업분석기는 다양한 시료를 연소법을 이용한 무게측정으로 수분, 휘발분을 질량 감소비율을 자동 계산하여 분석하는 분석기기이다. 시료의 수분을 먼저 측정하고, 순차적으로 질량감소를 측정하여 휘발분을 측정한다. 식품, 육류, 사료, 건과류, 제분, 촉매, 석탄 등의 다양한 시료에 포함되어 있는 수분이나 휘발분의 분석이 가능하다.

4) 휘발성 물질 분석

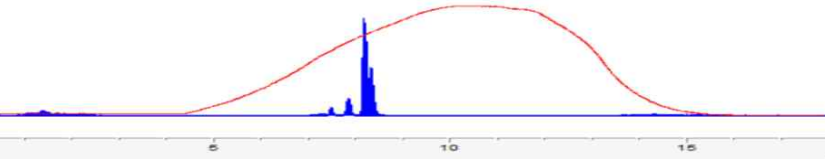
쌀의 휘발성 물질 분석을 위하여, 분쇄된 쌀 5g을 전자저울에 칭량하여 20mL 용기에 담았다. 상기 담아진 시료에 0.5kgf/cm²의 압력으로 질소가스를 충전한 다음 마개로 막았다. 그런 다음, 상기 용기를 오븐으로 옮겨서 100℃의 온도에서, 30분간 500rpm으로 진동시켜, 쌀 속에 함유되어 있는 휘발성 물질을 추출하였다. 상기 용기의 빈공간으로 추출된 기체를 2.5mL 헤드 스페이스용 시린지로 2mL 채취하여 가스크로마토그래프(GC) 주입구에 주입하여 분석하였다.

마. 기기분석방법

1) 당류분석

당류분석은 아래 표와 그림과 같은 조건으로 분석을 하였다.

구분	분자량	전구이온	frag	product	c · c	형식
glucose	180	179.2	50	59.3	5	n
glucose	180	179.2	50	89.4	5	n
fructose	180	179.3	50	59.3	10	n
fructose	180	179.3	50	89.4	5	n
sorbitol	182	181.3	50	89.2	15	n
sorbitol	182	181.3	50	101.4	10	n
sucrose	342	341.2	50	89	10	n
sucrose	342	341.2	50	179	5	n



2) 발열량 기기분석

실험은 fill cycle, preperiod cycle, fire the sample, post period cycle, exhaust the bomb, cool/rinse cycle를 자동으로 진행된다.

3) 수분 및 휘발분 분석

시료 1그램을 세라믹 재질의 도가니에 칭량한 다음, 기기를 작동하면 자동으로 분석이 진행된다.

4) 휘발성 물질 분석

휘발성 물질의 분석조건은 아래 표와 같다

인큐베이트 온도	100℃ / 30min / 500RPM			
컬럼	길이(m)	직경(mm)	두께(um)	종류
	30	0.25	0.25	Wax
세컨더리(Secondary)	0.1	0.1	0.1	Rtx-17
오븐 온도	40(2min)→ 4/min→ 160℃ → 10/min→ 280℃(5min)			
모듈레이터 온도	2 nd oven temperature + 15℃			
모듈레이션 주기(s)	Hot Pulse Time 0.5			
	Cool Time Between Stages 1.00			
전자 에너지	70 volts			
이온원(Ion source)	100℃			

3. 결과 및 고찰

1) 당류분석 결과

당류분석 결과, fructose, glucose, sucrose, sorbitol 함량은 아래 표와 같다.

Name			Result(ppm)			
			Fructose	Glucose	sucrose	Sorbitol
	2018	1	75.60	1025.313	2918.15	0.00
	2018	2	76.94	1085.718	2784.71	0.00
	2018	3	75.33	1076.983	2761.98	0.00
	2018	4	80.46	1117.019	2825.57	0.00
	2018	5	86.20	1050.59	2699.31	0.00
N	2017	1	81.28	1157.548	2038.91	17.12
N	2017	2	77.14	1131.059	1934.44	19.45
N	2017	3	76.77	1079.32	1771.25	18.47
N	2017	4	77.27	1063.097	1913.22	13.32
N	2017	5	76.19	991.089	1692.24	11.18
C	2017	1	123.99	1098.507	3712.23	0.00
C	2017	2	113.37	1084.383	3745.99	0.00
C	2017	3	108.43	1085.623	3737.53	0.00
C	2017	4	119.61	968.028	3934.52	0.00
C	2017	5	115.16	975.715	4069.02	0.00

sucrose는 항은 저장상태인 2017년산에서 가장 많은 함량이 검출되었으며, 2018년산 상온, 2017년산 상온이 가장 적은 양이 검출되었다. sorbitol은 2018년산과 2017년산 항온 저장상태에서는 검출되지 않아 구별할 수 없었으며, 상온으로 보관된 2017년산에서는 솔비톨이 검출되었다. 통계처리 결과 VIP는 Sucrose 1.37892, Sorbitol 1.26162이며 그림과 같이 구별이 되었다.

2) 발열량 및 공업분석결과

발열량 및 공업분석결과 수분과, 휘발분, 열량에서 차이를 보이고 있고, 그 결과는 아래와 같고 통계분석 결과, VIP는 수분 1.40434. 열량 1.2719, 휘발분 1.23861로 나타났고, 그림과 같이 구별되었다.

3) 휘발성 물질 분석결과

GC/TOF를 이용한 휘발성 물질 분석결과 아래와 같은 많은 성분이 검출되었으며, VIP 1이상인 물질은 n-Nonylcyclohexane 2.14337~ 3-tert-Butyl-4-hydroxyanisole 1.0948으로 나타났고, 아래 그림과 같이 구별되었다.

Peak	Mass	RT	VIP[1]
n-Nonylcyclohexane	82	1611	2.14337
Nonanal	57	1217	2.12978
1-Hexene	56	1143.8	2.12414
Pentadecane	57	1398.8	2.11483
1-(Adamantyl)cyclohexene	135	1911.2	2.10363
Tetradecane	57	1470	2.09665
Hexadecane, 4-methyl-	57	1524.8	2.09463
3-tert-Butyl-4-hydroxyanisole	165	2455.9	2.07205
Oxalic acid, butyl cyclohexylmethyl ester	97	1671.4	2.02826
Pentadecane, 5-methyl-	85	1481.71	2.02317
1-Hexanol, 2-ethyl-	57	1408	2.01931
1,4-Methanobenzocyclodecene,	134	2111.2	2.00769
Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	207	1943.2	1.9919
2,5-Dihydroxybenzaldehyde	267	1436.2	1.98919
Pentadecane, 4-methyl-	57	1500.57	1.98365
Phenol	94	2183	1.95618
9-Iodotricyclo[4.2.1.1(2,5)]decane	135	1922.93	1.94368
1H-3a,7-Methanoazulene,	135	1785.6	1.9306
1-Nonanol	56	1718.64	1.92139
Hexanal	56	583.3	1.09983
Isopropyl myristate	102	2204.2	1.09949
3-tert-Butyl-4-hydroxyanisole	137	2533.38	1.0948

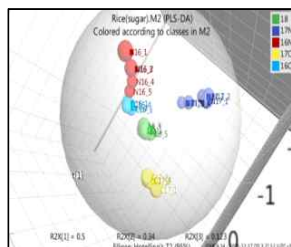
4. 기대성과 및 활용방안

가. 기대성과

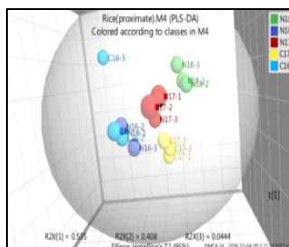
- 양곡관리법에 따른 원료곡의 수확년도 표시 정착에 기여
- 쌀값하락에 따른 생산년도 둔갑 예방
- 쌀에서 발생하는 냄새성분 원인 조사에 기여

나. 활용방안

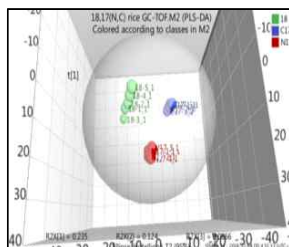
- 학회 발표 등을 통한 기관 위상제고
- 정량화로 과학적인 신·구곡 판별법 활용



【당류분석】



【공업분석】



【GC/TOF】