

農産物의 品質計測

慶北大學校 農化學科 趙來光

農産物의 貿易自由化가 임박한 오늘, 國內産 農産物이 살아남기 위해서는, 가공 원료로서 보다 우수한것, 生食用으로서 보다 맛이 좋은 것을 생산하여 유통시켜야 함은 너무나도 분명한 사실이며 農産物의 수확후, 選別, 貯藏, 出荷, 加工등의 각종 유통과정에 걸쳐 품질이나 성분 및 등급을 迅速, 正確, 간편하게 계측할수 있는 품질 평가법의 개발의 필요성이 일층 높아지고 있다.

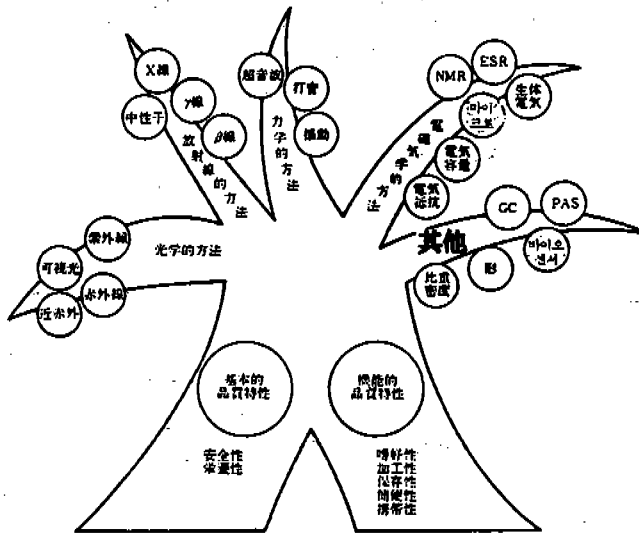
農産物의 품질로서 가장 중요한 것은 安全성과 영양, 칼로리를 가지며 정상적인 食味를 지니고 變質되지 않은 것이야 한다는 기본적 품질과, 외관이나 맛, 크기, 형상 등의 심리적 만족감 즉, 기호적 품질이 최근 중요시 되고 있다. 그밖에 품질 바로 그 자체는 아니지만 適正重量, 포장, 규격, 유통기한등도 품질과 중요한 관계가 있으므로 이들을 流通機能的 品質이라고도 한다. 특히 青果物에 있어서의 特有한 품질척도는 新鮮도와 熟度가 있는데 이들은 상기 기본적 품질, 기호적 품질, 유통 기능적 품질중 어느것과도 관련있는 품질척도로 볼수 있다.

農産物의 품질이나 안전성 향상이 강하게 요구됨에 따라 시료를 파괴해야만 하는 종래의 품질측정법은 全數검사가 되지 않으며 시간이 걸리며, 고도의 기술이 필요한 등 여러가지 문제점이 있어 어떻게 하면 시료를 파괴하지 않고 상품성을 살린 채 품질이나 성분을 측정할수 있을까 하는 강한 욕망이 생기게 되었다.

農産物의 외부에서 광, 진동, 전자파등의 물리적 에너지를 시료에 투과시키거나 반사시켜 생기는 에너지 변화를 해석하여 시료의 특성이나 성분을 분석하는 방법이 연구 개발되었는데 이것이 바로 비파괴 분석법이다.

비파괴 분석법은 분해, 추출, 정제, 농축, 가열등의 전처리를 필요로 하는 종래의 습식화학분석에 비하여 다량의 화학약품을 필요로 하지 않으며 신속하며, 숙련된 기술자를 필요치 아니하며, 동일시료를 반복하여 사용할수 있으며, 방법에 따라서는 동시에 여러가지 분석정보를 얻을수 있으며, On-line (현장)분석이 가능한 점등의 여러가지 특징이 있다.

비파괴 분석법은 사용되는 에너지의 종류에 따라 光學的 방법, 放射線的 방법, 力學的 방법, 電磁氣學的 방법등으로 분류되는데 본 심포지움에서는 農産物의 품질 계측 수단으로서 실제 현장에서 쓰이고 있는 비파괴 측정방법에 대해 소개하고자 한다.



農産物의 品質特性에 따른 非破壞 測定法

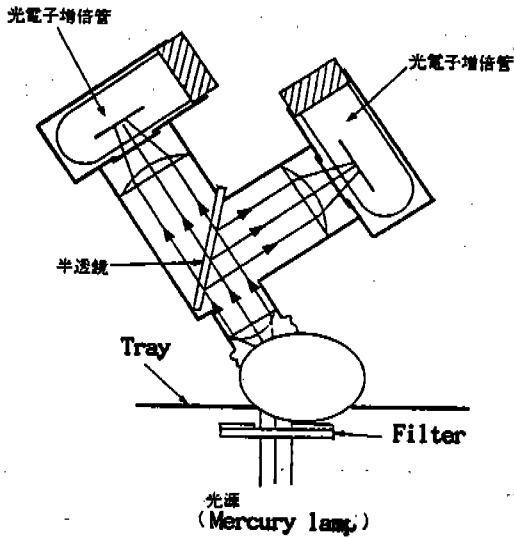
(1) 光學的方法

광학적 방법에는 자외선, 가시광선, 근적외선, 적외선을 이용하는 방법이 있다. 최근 주목되고 있는 근적외분석법은 별도로 설명키로 한다.

1) 자외선을 이용한 비파괴 측정법

자외선에 의해 생겨진 勵起상태에 있는 전자 에너지가 基態상태로 돌아갈때 방사하는 형광의 강도를 측정하는 방법으로서 부패된 계란을 측정할 때에는 곰팡이에서 생긴 형광을 490nm와 510nm의 두 파장으로 측정하여 兩者의 강도比를 지표로 검출하는데 1분에 500개의 속도로 부패란을 검출할수 있었다 한다.

이 밖에 낙화생등에 부착된 아플라톡신의 검출이나 감귤류의 표면 손상검출등에도 이용되고 있다.



계란의 Green rot 檢出機(Norris)

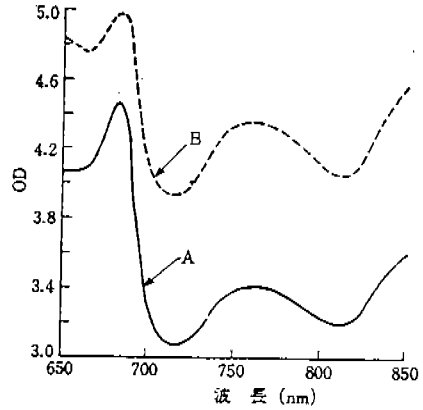
2) 可視光을 이용한 비파괴 측정법

가시광선흡수의 방사현상을 물질의 조성, 정량에 이용한 방법으로서 측정대상인 農産物의 표면에 조사되었을때 확산, 반사한 빛을 이용하는 반사법과 대상물을 투과한 빛을 이용하는 투과법 및 遲延발광(delayed light emission : DLE)을 이용하는 방법이 있다.

투과법 및 반사법은 클로로필, 카로티노이드, 안토시아닌과 같은 靑果物 특유의 색소량을 측정하므로써 간접적으로 과실의 성숙도를 측정하는 방법으로서 이 방법은 과실의 내용성분(당, 산 함량)추정과 저장중 품질 측정기술에 널리 이용되고 있다. 투과광을 이용한 사과외 수침 또는 밀병(Water core)을 간단하게 측정하는 장치가 있는데 그 원리는 수침된 사과일수록 빛을 많이 투과시키는 현상을 이용한 것이다.



光透過法을 이용한 사과
의 密病 判定器(Trebor社)



사과의 分光 透過 스펙트럼
(A: 밀병사과, B: 정상사과)

위와 유사한 원리를 이용한 예로서 단감중에 가끔 떨어진 맛이 제거되지 않은 것을 선별할수가 있는데 柿의 아래에서 He-Ne 레이저 광선을 照射시킬때 가용성 탄닌상태로 존재하는 澱柿의 경우는 빛을 많이 투과시키는 현상과 완전한 단감에서는 육안으로도 관찰될 정도의 불용화된 탄닌 멍어리가 나타내는 갈색 반점에 의해 빛의 투과량이 감소되는 원리를 이용한 탈삼 판정기가 개발되어 있다

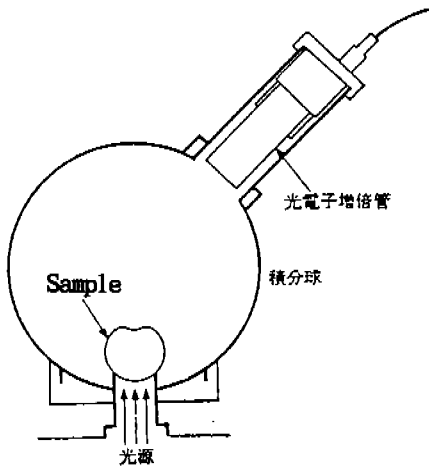


감의 脫澱 判定 裝置

반사광의 스펙트럼 해석법은 손상된 앵두의 검출, 오렌지의 표피 함몰검출등에 이용되고 있으며, 또 화상처리기술에 의해 은주밀감의 과피손상 판정, 참쌀의 粒質 판정, 玄米의 胴割판정에도 쓰이고 있다.

지연광 확산 특성(DLE)은 先照射를 받은 과실등의 클로로필이 늦게 형광을 발생하는 현상인데 이를 이용하여 靑果物의 색채나 상태를 측정할수 있다. DLE를 녹차의 품질평가에 이용한 예로는 新茶와 古茶의 선별이 가능하며 품질의 良否판정도 가능하다.

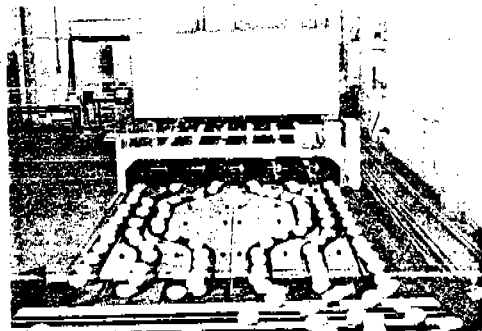
최근에는 저온장해를 입은 오이를 조기 검지하여 저온장해의 생리학적 연구수단으로 이용되고 있다. 밀을 제분할때 혼입되는 밀기울의 함량에 의해 등급이 정해지는데 종래 회분함량을 측정하여 밀기울 혼입량을 측정하여 오던것을 제분된 가루가 나타내는 갈색과장에서의 반사흡수 정도로부터 밀기울을 손쉽게 측정할수 있게 되었다. 그리고 최근 백화점등에 판매되기 시작한 커트(Cut)야채의 품질판정에도 갈색화정도를 반사광으로 측정하는 방법이 이용되고 있다. 최근, 과실의 선과장에서 벨트 컨베이어에 흘러가는 과실의 측면에서 CCD(Charge-Coupled Device : 電荷結合素子)카메라로 촬영하여 색채를 과실의 全面 반사광과 녹색 반사광의 強度比로 산출한 밀감과 사과속도 판정 자동장치가 개발되어 있다.



積分球를 이용한 靑果物 透過 散亂光의 測定裝置

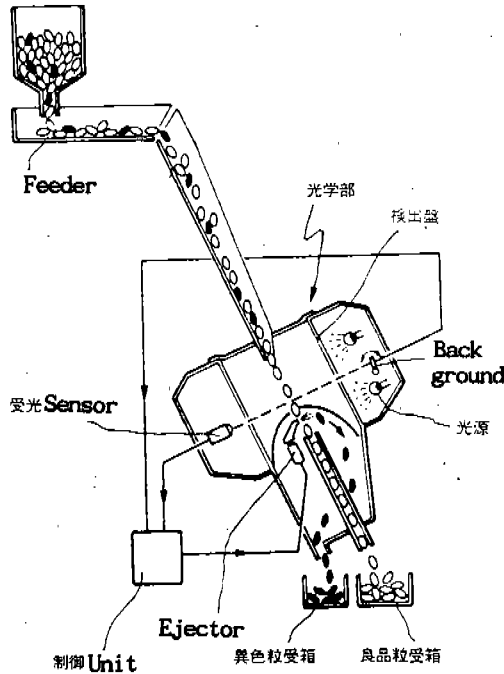
生茶와 古茶의 DLE 強度

葉의種類	試料數	葉의 表裏	平均值 (V)	分散	標準偏差
新 葉	22	表	0.693	0.032	0.178
		裏	0.688	0.039	0.198
古 葉	18	表	0.794	0.014	0.120
		裏	1.08	0.029	0.170



果實의 Color sorting 裝置

한편, 얻어진 화상은 64×128 의 8192점으로 분할하여 분할된 부분의 반사광 강약으로 부터 손상부 면적을 산출하여 과실의 흠을 판별하는데 직경 0.2-0.3mm의 미세한 흠까지도 판별가능하다. 色彩선택기는 최근 밥맛이 좋은 쌀을 지향하는 요구에 당달아 백색 쌀알에 혼입된 異色米粒을 선별할 목적으로 수요가 급증하고 있다. 그 원리는 米粒에 가시광선이 비춰져 米粒에서 얻어지는 光量을 受光센서가 검출하여 설정한 기준치보다 光量値가 다른 異色粒인 경우는 제거장치가 작동하여 고압공기로 불어서 날려보내는 방법인데 일반쌀, 현미, 녹차, 원두커피등의 선별에 이용되고 있다.



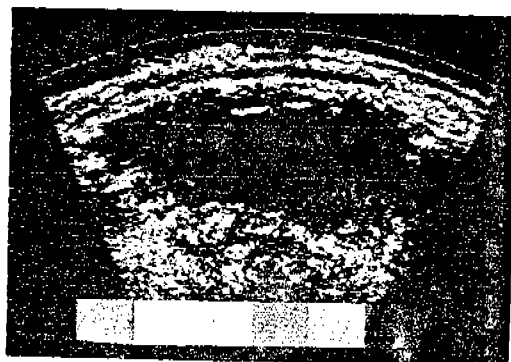
色彩選別機의 構造圖

(2) 力學的方法

역학적 방법은 音波나 波動에너지를 사용하며, 農産物의 텍스처, 조직구조, 점탄성등 주로 역학적 특성이 관여하는 품질을 평가하는 방법이다. 이 방법에는 超音波에 의한 방법, 진동勵起에 의한 방법, 打音에 의한 방법이 있다. 초음파를 이용한 계측법으로는 소, 돼지등 가축 生體의 피하지방이나 근육지방의 상태파악, 진동여기를 이용한 계측법으로서 과실의 성숙에 따른 과육텍스처의 측정, 타음을 이용한 계측법으로 과실중의 空洞판정등이 있다.

超音波를 이용한 肉用牛의 肉質계측

장치로서는 켈러스켄닝 스코프 USL-21형이 있는데 구체적 사용방법을 소개하면 소를 고정시키고 측정부위와 探觸子를 밀착시키기 위해 表皮를 바리깡으로 깎은뒤 유동 파라핀을 흘려 문질러준 다음 초음파 탐촉자를 走査시켜 부라운관에 반사음파를 7가지 색깔로 齣像처리하므로써 로-스 면적이나 지방두께, 그리고 지방의 混在 정도를 파악하여 肉牛의 육질을 판정할수 있다.

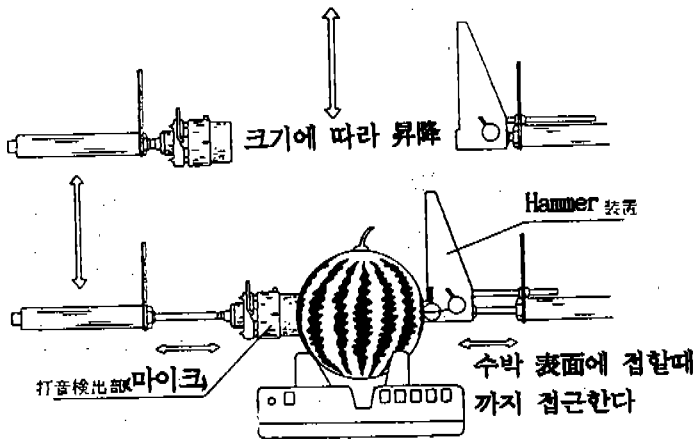


超音波를 利用한 肉牛品質 判定裝置

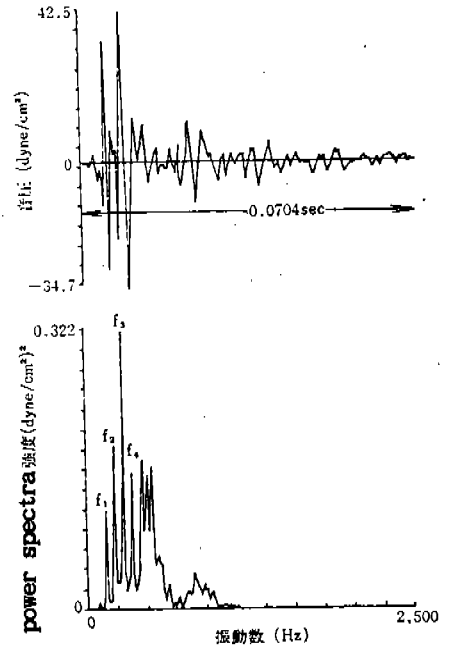
打音에 의한 수박의 속도 및 空洞 판정

수박의 익은정도를 손으로 두드려서 소리로 판정하는 방법은 과거부터 자주 볼수 있는데 選果場에서도 숙련된 검사원이 품질 체크를 위해 이 방법을 쓰고 있지만 검사원의 판정에는 개인차가 있기 때문에 적정판정이 어려우며, 처리량도 最盛期에는 하루 5만개나 되므로 노동부담등의 문제가 있다.

이를 배경으로 개발된 실용화 방법인 打音에 의한 수박의 空洞 판정장치는 일본의 마끼제작소가 개발하여 시판되고 있는데 打音時의 음파 파형을 powder스펙트럼으로 변환시킨 주파수 데이터와 실제 절단한 수박을 사용한 맛, 조직, 경도, 空洞상태와 비교한 데이터에 의해 작성된 판정식을 사용하므로써 과육의 軟化정도나 空洞을 대상 수박마다 신속하게 판정할수 있게 된다.



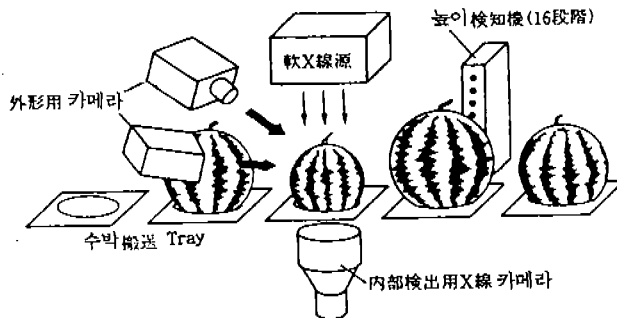
打音에 의한 수박의 空洞 判定裝置(마커 제작소 株)



수박의 打音音波 波型(上) 과 power spectra(下)

(3) 放射線的方法

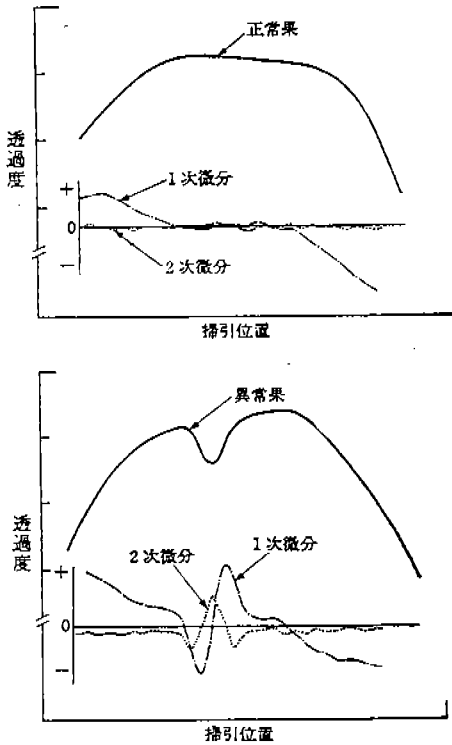
파장이 길고 투과력이 약한 軟 X선은 주로 물체의 밀도차를 X線상으로 나타내어 農産物의 내부결합 상태를 판정하는 장치로서 (株)Softex가 개발한 수박공동 선별 장치를 보기로 들수 있는데 판정시스템은 軟 X선에 의한 투과 화상자료로부터 空洞 판정을 함과 동시에 형상의 良否에 대해서 판정하고 있다



軟 X線에 의한 수박의 空洞判定裝置 (Softex 社)

보다 정확한 판정을 내리기 위해 수박의 크기를 제어, 크기에 따라 軟 X線 量을 조절하고 있으며 처리능력은 1초에 1개정도 계측이 가능하다. 이 밖에 不良 누에고치의 검출에도 軟 X선을 이용하고 있는데 그 원리는 정상 누에고치의 경우 번데기가 누에고치의 거의 중앙에 위치하므로 X선 흡수과형이 대칭형 산 모양을 나타냄에 대해 불량 누에고치의 경우는 한쪽에 치우쳐져 있으므로 인해 파형이 비대칭으로 나타나는데 이들 패턴을 기계에 기억시켜 선별하는 것인데 무우나 감귤류의 바람들이 판정, 玄米의 胴割판정 및 양파의 異常萌芽측정과 양상치의 結球정도에 따른 속도판정에도 이용되고 있다.

감자의 空洞를 판정하기 위해 감자의 長軸방향으로 얻어낸 X선 투과성 곡선의 특성을 비교하므로써 그림 과 같이 정상감자와 空洞(공동용적 2.6-13.3cm³)감자를 완전히 선별할수가 있다.



軟 X線에 의한 감자의 空洞判定裝置

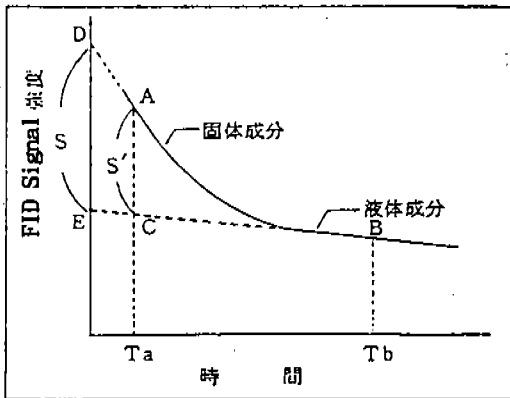
그 밖에 방사선적 방법은 곡류종의 해충검출, 감과실의 종자분포를 측정하여 뚫은 감의 선별, 오렌지의 凍傷害검출등에 쓰이고 있다. 최근에는 안정화 탄소 동위원소의 존재비율(¹³C/¹²C ratio)을 측정할수 있는 Stable isotope mass spectroscopy를 사용하므로써 벌꿀 및 과즙의 純度를 판정하는 기술이 보급되고 있다.

(4) 電磁氣學的方法

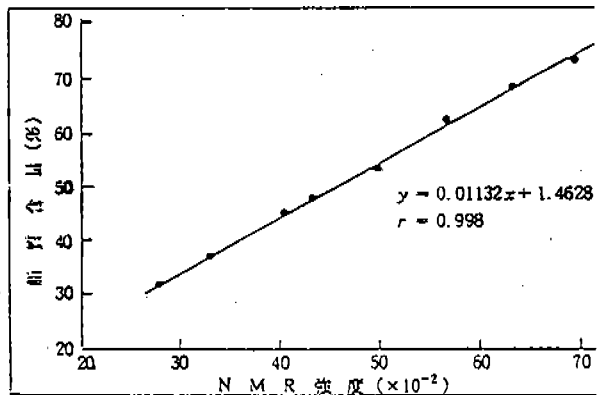
전자기학적 방법은 대상물이 지닌 전자기학적 특성을 이용한 것으로서 전기전도법, 유전율, 인피던스에 핵자기공명(NMR)이나 電子스핀 공명(ESR)을 이용한 計測法이 개발되어 있다. 전자기학적 방법은 長波장영역에 속하는 전자파의 흡수변화를 분석에 이용하는데 이들 방법은 물질의 분자나 원자라고 하는 극히 미세한 부분의 전기적, 자기적성질을 이용하기 때문에, 감각적으로 알기 어렵고 이론적으로 어려운점이 많다. 핵자기공명(NMR)법과 같이 장치로서 개발된것은 오래되지 않았고 아직도 발전도중에 있는것도 있다. 그 때문인지, 農産物이나 식품분석으로서는 아직 연구 단계에 있는 기기가 대부분이며, 데이터의 축적도 많지 않은 실정이다. 그러나 이 방법은 農産物이나 식품의 이화학적 특성과 관련된 많은 정보를 취득할수 있기 때문에 새로운 평가법으로서 크게 기대되고 있다. 이하에 NMR, 전기전도도, 유전율, 인피던스를 이용한 몇가지 예를 소개한다.

NMR에 의한 아보가도의 수분 및 지방정량

農産物의 펄스 NMR에서는 유량종자와 같이 지방함량이 많은 아보가도의 경우 고체성분과 액체성분에 의한 FID시그널 강도가 다른데 수분에 의해 액체성분의 시그널이 겹쳐지지만 건조시켜 제거한 뒤 지방함량 차이에 따른 시그널 변화량을 계산하므로써 지방함량을 측정할수 있으며 제거된 수분함량에 의해 감쇠된 시그널 변화로부터 수분함량의 측정도 가능하다



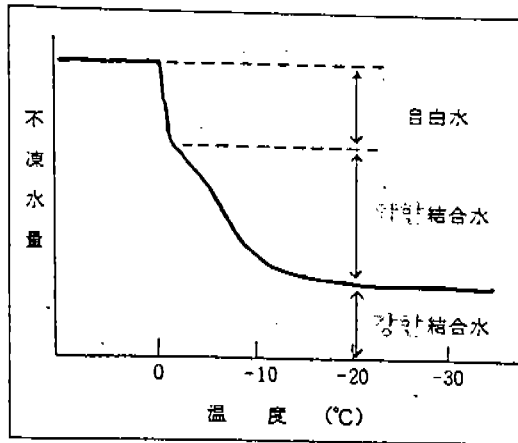
FID Signal의 模式圖



NMR에 의한 信號強度와 아보가도 地質含量

NMR에 의한 農産物중에 존재하는 물의 상태분석

FID시그날의 크거나 감쇠속도는 물질의 이동속도에 따라 변화한다. 물은 農産物중에 있는 각종 물질을 녹이거나, 단백질과 같은 고분자와 수소결합등으로 상호작용을 하여, 순수한 물과는 다른 상태로 존재한다. 이와 같은 물은 건조하면 휘발하기 어렵고, 영하의 저온에서도 얻기 어려운 특수한 성질을 띠므로 속박수, 결합수, 부동수(不凍水)등으로 불리우고 있다. 펄스 NMR도 물의 시그날을 측정하므로서凍結특성을 조사할수 있는데 동결에 의해 얼음으로 바뀐 물의 함량과 아직도 용액 상태로 존재하는 물의 함량을 측정할수 있는 방법이 개발되어 있다.

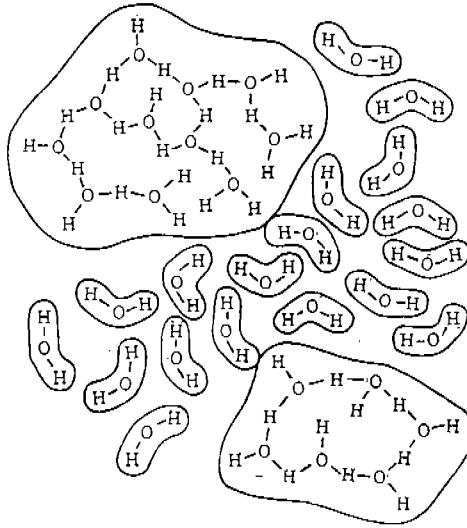


Pulse-NMR을 이용한 食品의 凍結曲線

農産物이나 가공식품에서 凍結溫度나 不凍水의 함량은 生體면에서 중요할 뿐만 아니라 품질관리면에서도 중요하며 凍結 및 건조등의 가공조작에 있어서도 최적조건을 판단하는 기초지식으로 이용되기도 한다. 특히 동결시의 不凍水함량을 최소화 할수 있는 조건설정에 의해 동결건조성이 향상된다고 알려져 있다.

NMR에 의한 물맛의 판정

물은 용존된 금속이온의 종류와 농도에 따라 집단을 형성하거나 집단의 크기분포에 차이가 나타나는데 그 존재형태에 따라 물맛의 좋고, 나쁨을 주장하는 학설이 있으나 아직 충분한 증명자료가 부족한 편이다.



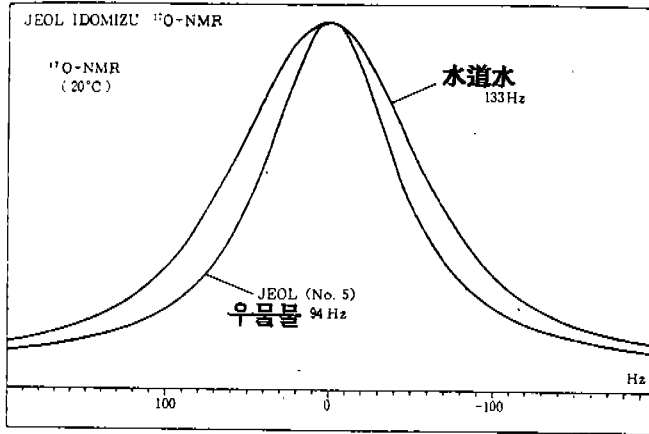
물의 cluster 構造모델

최근에 물을 평가하는 방법중 맛있는 물은 용존 이온 농도(ppm)로 계산되기도 하며 건강에 좋은 물이란 Ca이온 농도가 비교적 높은것으로 알려져 있다.

$$\text{맛있는 물의 지표} = \frac{\text{Ca} + \text{K} + \text{SiO}_2}{\text{Mg} + \text{SO}_4} \quad (2\text{이상이면 맛이 좋음})$$

$$\text{건강에 좋은 물의 지표} = \text{Ca} - 0.87\text{Na} \quad (5.2\text{이상이면 건강에 좋음})$$

한편, 물의 산소 원자핵(17O)을 NMR로 측정한 결과에서, 맛이 극히 좋은 우물물의 경우 신호폭이 일반 수도물의 그것에 비해 약 30% 좁게 나타났으며 이를 근거로 계산할때 우물물 분자가 형성한 집단이 1회전 하는데 소요되는 시간이 수도물의 그것에 비해 1.76×10^{-12} 초정도 빠름을 알게되어 그 차이를 발생할수 있는 물의 집단일때 인간의 감성(Sensor)은 물맛이 좋은것으로 민감하게 구별하게 된다고 한다. 장차 맛있는 물을 제조하기 위한 기술이 물의 존재형태에 대한 연구에 의해 가능하게 되리라 생각된다.



우물물과 수도물의 17O-NMR

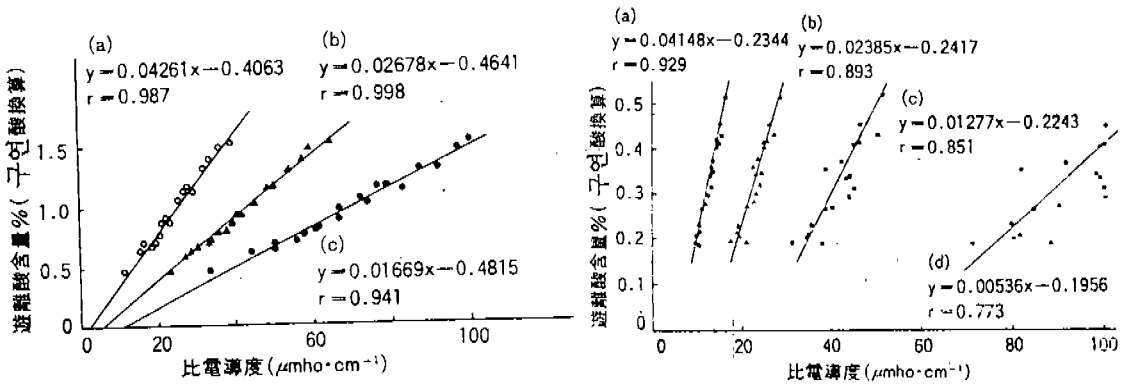
NMR-이미징에 의한 靑果物의 熟度판정

과실이나 야채에 존재하는 물의 수소원자핵(1H)을 NMR-CT방법으로 측정하여 화상처리하므로써 조직중의 물의 양이나 존재상태를 판단할수 있는 방법이 개발되어, 靑果物을 자르지 않고 통채로 속도를 판정할수 있으며 추숙과정에서 일어나는 조직의 연화와 물의 관계를 연구함에 있어서도 중요한 정보를 얻을수 있게 되었으나 아직 데이터의 축적이 적어 품질을 평가할수 있을 정도의 응용단계에 이르지 못한 실정이다.

電氣傳導度를 이용한 有機酸 分析

종래 農産物의 酸度는 수산화나트륨 표준액을 사용한 증화적정조작으로 측정되어 왔지만, 力價의 변동이나 pH메타 조작시의 주야간 전위차에 의한 오차등에 의해 자동측정화 하는데는 상당한 결점을 지니고 있다.

과즙을 얻어 바로 전기전도도를 측정하여 유기산을 정량할 경우 유기산이외의 強 전해질(주로 회분)에 의한 영향이 크므로 靑果物 용액을 잘 희석하므로써 유기산 이온만이 크게 기여하게 되는 전기전도도를 산도측정에 이용할수 있게 된다. 밀감과 토마토 주스의 희석배수에 의한 比傳導度와 유리산 함량과의 관계를 조사한 결과 밀감주스의 경우 300배로 희석하였을 경우가, 토마토 주스의 경우 600배로 희석 하였을때 산도를 가장 정확히 측정할수 있다고 한다.



希釈率 : (a) 600倍 (b) 300倍 (c) 150倍

希釈率 : (a) 600倍 (b) 300倍 (c) 150倍 (d) 60倍

温州밀감 果汁의 구연산 含量과 測定液의 比電導度 間의關係

加工用 토마토 주스의 구연산 含量과 測定液의 比電導度 間의關係

시판 장치로서는 일본의 富士平工業(株)의 Acilyzer 모델 5형(감귤用)과 5G형 (포도用)이 있다.

(5) 近赤外 分析法의 原理와 그 應用

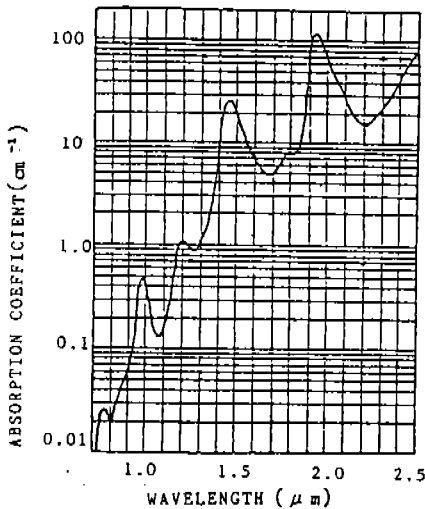
1) 非破壞分析法으로서 近赤外 分析法의 適合性

穀物, 靑果物등을 구성하는 有機物의 原子團은 赤外領域에 吸收를 가진다. 赤外領域은 近赤外(0.7-2.5 μ m), 中赤外(2.5-50 μ m), 遠赤外로 나눌수 있는데, 종래 化學物質의 構造解析에는 거의 中赤外領域이 利用되어 왔다. 그러나 非破壞分析을 위해서는 아래의 두가지 이유 때문에 中赤外領域의 吸收情報를 그대로 利用할 수가 없다.

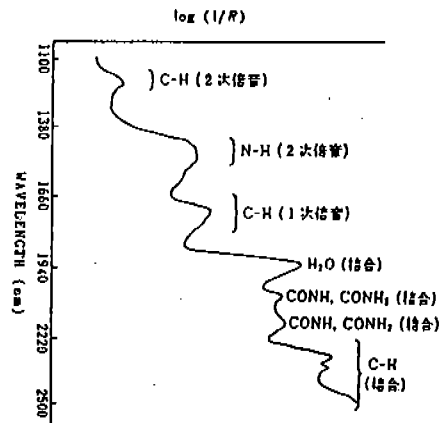
첫째로, 測定對象物이 대개 穀物이나 油糧種子인 경우 乾燥物 또는 半乾燥物로서 대단히 高濃度의 상태이므로 入射光이 거의 吸收되어져 出力이 되지 않으므로 測定 때마다 일일이 稀釋하여 측정한다면 非破壞分析法으로서의 의의가 없어져 버리고 말기 때문이다.

둘째 이유는 穀物의 경우 乾燥物이던 水分含量이 10-15%程度이며, 半乾燥品이라도 約 50%, 靑果物이던 約 85%以上の 水分을 含有하고 있어 中赤外 領域에서는 水分에 의한 吸收가 너무 커서 他成分 由來의 정보는 거의 얻어질수가 없기 때문이다. 반면 近赤外領域에서는 水分由來의 吸收가 中赤外領域에 비해 아주 微弱하며, 蛋白質, 脂肪, 澱粉등에 의한 吸收도 약하므로, 試料의 乾燥 또는 稀釋조작을 필요로 하지 않는 非破壞測定이 可能하게 된다. 그리고, 農産物의 成分을 구성하는 O-H, N-H, C-H등의 官能基는 中赤外領域에 基準伸縮振動 또는 變角振動등의 형태로 吸收를 가지는데, 이들의 結合音은 대체로 1.8-2.5 μm 에, 1次배음은 1.1-1.8 μm 에, 2次배음은 0.7-1.1 μm 에 압축되어 나타나므로 近赤外領域의 스펙트럼을 한번 측정하므로서 食品중의 水分, 蛋白質, 澱粉, 脂肪等 復數의 品質成分이 同時에 측정되는 것이다.

이렇게 近赤外分析法은 各種 農産物을 구성하는 成分의 分子構造에 유래되는 吸收스펙트럼을 利用하는 測定方法이기 때문에, 可視光線을 利用하여 靑果物의 糖, 酸 含量을 色素含量과의 相關으로 부터 算出하는 間接的 測定方法과는 달리, 直接的으로 農産物의 構成分子에 根源을 둔 測定法이라고 할 수 있다. 다른 例로서, 腐敗된 계란이나 微生物에 汚染된 穀物에 紫外線을 照射하면 螢光을 發하는 原理를 利用하는 非破壞測定法도 있으나, 食用에 適合한지의 可否를 判定하는 경우가 아닌, 內容物의 成分含量을 직접 測定하거나 등급을 종합적으로 분류하고자 할 때에는 適合한 方法이 되지 못한다.



近赤外領域에 있어서 물의 吸光係數



大豆粉末의 近赤外스펙트럼과 歸屬

2) 近赤外分析法의 實際

農産物의 非破壞分析을 目的으로 近赤外分析法을 應用하기 시작한 것은 USDA의 K. Norris氏가 1963년 穀類나 種子의 水分測定을 위해 特別히 設計한 近赤外分析計를 使用하여 0.7-2.4 μ m 波長領域에서 透過스펙트럼을 측정한 것이 처음이다.

近赤外分析計의 普及

近赤外分析計는 大別해서 研究用과 日常用으로 分類할 수 있다. 研究用은 回折格子를 使用하여 近赤外領域 全體에 걸쳐 연속적으로 스펙트럼을 測定할 수 있는 裝置인데, 얻어지는 스펙트럼을 상세히 解析할 수 있는 컴퓨터가 갖추어져 있어서, 未知의 測定對象物에 대한 定量法의 研究開發 또는 스펙트럼의 定性的 解析에 適合하다. 日常用은 研究用에 의해 開發된 水分, 蛋白質, 炭水化合物 등 目的成分만을 分析하는데 필요한, 한정된 파장만을 分光하는 裝置로서, 食品素材 및 加工品 등 빈번한 일상분석에 適合하다. 장치의 제조회사로서는 Dickey-John社, Techicon社(現在, Bran-Luebbe社), Neotec社(現在, NIRS-System社), Trebor社, Per Con社가 있다.

1975年 캐나다의 穀物委員會(CGC)가, 1980年 美國연방 穀物檢査所(FGIS)가 近赤外分析法을 小麥中의 蛋白質을 測定하는 公定法으로 採用하였다. 그후 廣範圍하게 사용되어 美國은 6000台, 英國, 프랑스, 獨逸은 각각 1200-2000台, 日本은 1100台, 한국은 최근 보급되기 시작하여 약 50台에 달하고 있다. 用途別 內譯은 製造業 27%, 飼料業 26%, 製油業 12%, 釀造業 3%, 加工食品 및 纖維, 石油化學, 製藥, 필름산업이 32%를 차지하고 있다.

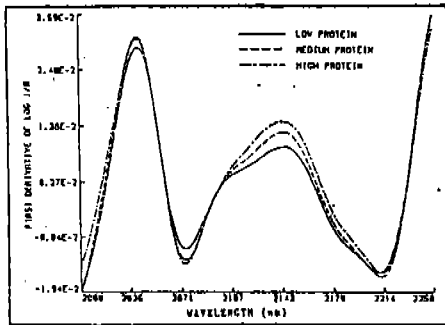
定量的測定을 위한 檢量式作成

近赤外分析法도 일종의 分光分析法이므로 定量的分析目的을 수행하기 위해서는 일단 檢量式을 作成할 필요가 있다. 檢量式의 作成은 從來의 化學分析法에 의해 얻어진 分析值를 컴퓨터에 入力시켜둔 뒤, 粉碎된 試料 또는 溶液狀 試料를 近赤外分析裝置에 넣어서 얻어지는 各 波長에 대한 吸光度를 컴퓨터에 入力시켜 兩者間의 重回歸分析을 행하여 이루어 진다. 小麥粉을 例로서 설명하자면, 蛋白質含量이 서로 다른 試料의 蛋白質%를 절달法으로 求한 뒤, 그 試料를 使用해서 近赤外領域의 各 波長에서의 吸光度를 읽어내어, 兩者間의 重回歸分析을 통하여

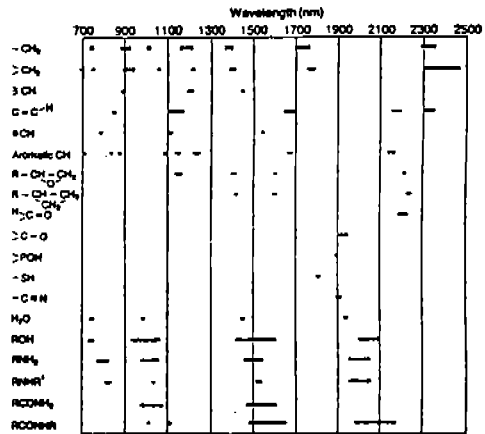
蛋白質의 펩타이드 결합에 歸屬되는 波長(2050, 2132, 2150, 2180nm) 및 그 波長에서의 계수, 그리고 셀룰로스, 전분등 他 成分由來로 겹쳐진 吸光度를 補正하기 위한 波長 및 계수로 구성된 檢量式이 아래와 같이 얻어진다.

$$\text{蛋白質 \%} = \text{계수} \times \text{OD (펩타이드結合波長)} + \text{계수} \times \text{OD (보정파장)}$$

동일한 원리로 蛋白質 이외의 水分, 澱粉, 섬유소등을 測定할 수 있는 檢量式이 얻어지게 된다. 이들 成分을 구성하는 官能基의 특정흡수대는 그림과 같다. 얻어진 檢량식중에 選定된 波長은 계수를 일단 近赤外分析裝置에 기억시켜 두면 그후 未知의 試料를 分析하고자 할 때에는 試料만 裝置에 투입하면 各 成分의 檢量式에 선정된 파장의 吸光度가 동시에 代入되므로 약 30초 이내에 水分, 蛋白質, 脂肪, 澱粉등의 성분치가 計算되어 記錄되어 나오게 된다.



蛋白質含量이 서로 다른 小麥粉의 近赤外 스펙트럼



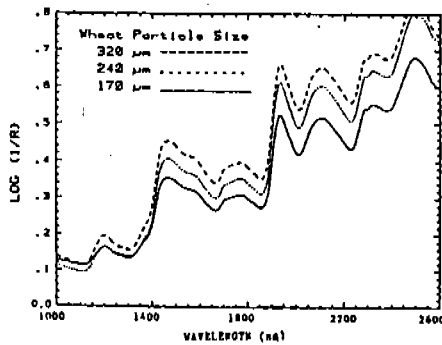
近赤外領域에 있어서 化學物質의 스펙트럼 歸屬

近赤外分析法の 精確도에 미치는 要因

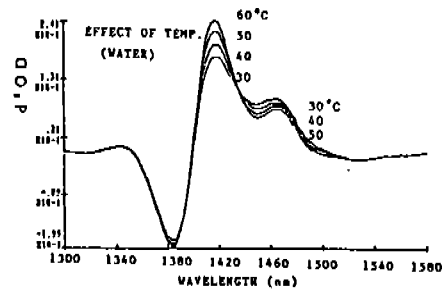
近赤外分析法으로 農産物의 成分을 測定할 때 精確도에 미치는 要因으로서 試料의 粒度, 溫度, 變質등을 들 수 있다. 粉體試料의 경우 粒子크기에 따라 吸光度의 變化를 나타내지만, 同一한 粉碎機를 使用하여 粒度分布를 均一하게 콘트롤 함으로서

光散亂反射率을 均一하게 할 수가 있고, 微細한 오차는 重回歸分析의 독립變數에, 成分濃度에 吸光度의 變化를 보이지 않는 中立波長을 포함시키는 方法, 스펙트럼을 微分變換 시키는 方法 등에 의해 해결할 수 있다.

액체상태의 試料中 특히 水分은 온도의 영향을 크게 받는데, 온도가 상승될수록 수소결합에 의한 속박도가 낮은 물의 吸收強度가 增加되어 진다. 그러므로 高水分系 試料의 경우는 測定온도가 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 등 심하게 變化받지 않게 주의할 필요가 있다. 液體라도 脂質의 경우는 비교적 온도의 영향이 적지만 酸化등에 의한 심한 變質 등이 일어나 있는 試料는 구분하여 測定할 필요가 있다.



粒도가 다른 小麥粉의 近赤外스펙트르



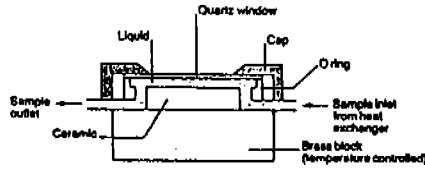
물의 近赤外스펙트르에 미치는 溫度의 影響 (2次微分스펙트르)

測定容器的 種類와 所要試料量

從來, 近赤外分析法에서는 비교적 수분함량이 적은 穀物을 粉粒상태로 測定하여 왔지만, 最近 수년간의 개발로 인하여, 試料의 형태가 液體, 페이스트, 슬라리, 펠레트, 시-트 등 어떠한 상태라도 測定가능하게 되었다.

液體試料는 그림과 같은 光散亂透過反射 장치를 사용하는데, 近赤外光이 試料層을 통과할 동안 溶質과 溶媒에 散亂을 받고, 밑바닥材質인 세라믹, 金땀기板, 알루미늄板에 反射되어 다시 試料를 통과할 때 試料에 의한 吸收가 일어나므로 물질의 成分測定이 가능하며, Flow Cell 式으로 使用하면 연속測定도 可能한데, 透過形 試料容器도 있다.

測定에 要求되는 試料量은 粉體의 경우 約 5g에서 100mg까지, 液體의 경우, 100 μ l 까지도 測定가능한 試料容器가 개발되어 있다. 그리고 測定時의 試料溫度를 加溫 또는 冷却시킬수 있는 보온장치도 개발되어 있다. 試料測定室을 개조하여 球狀의 果實 또는 濃度の 分布差가 심한 試料를 測定할 수 있는 장치도 개발되어 있다. 뿐만 아니라, 最近에는 光fiber를 使用하여 醱酵槽 및 떨어진 거리에 있는 立體試料(動植物)등의 品質測定도 가능하게 되었다.



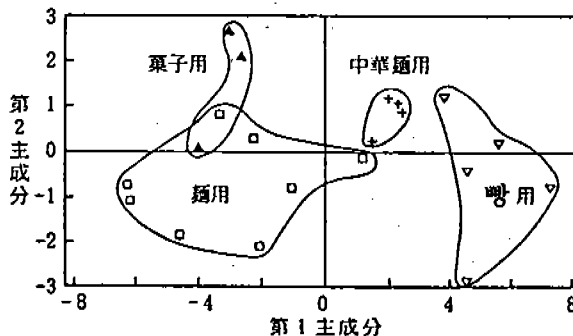
Transflectance (透過反射)式 測定 장치의 구조

3) 近赤外分析法의 應用例

近赤外分析法의 應用例는 農畜産物의 1,2次 加工品이 압도적으로 많으며, 最近에는 화장품, 왁스, 洗劑, 製藥, 화학섬유등 化學工業의 領域에 까지 應用이 擴大되고 있지만, 農産物 및 食品에 밀접한 應用例는 표와 같다. 最近 研究된 그리고 研究中에 있는 몇가지 例를 소개하고자 한다.

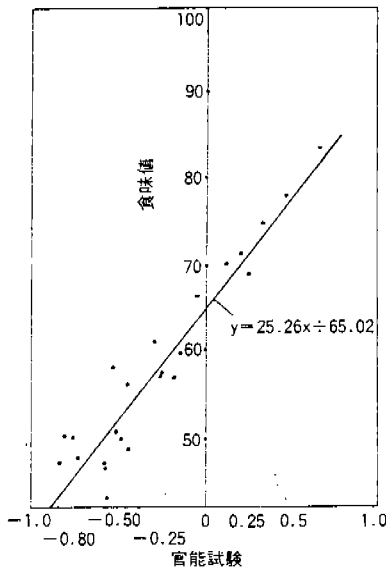
穀類 및 油糧種子에 관한 應用

小麥의 경우는 제빵, 제면, 제과등 用途別로 적합한 蛋白質含量을 갖추고 있는지를 測定하여 왔으며, 品種 및 産地別로 곧 實用化 할 수 있는 檢량식이 확립되어 있다. 最近에는 小麥試料의 스펙트럼을 解析하여 製菓用, 麵用, 中華麵用, 빵用등 加工適性を 판정할 수 있게 되었다.



加工適성이 서로다른 小麥粉의 近赤外 스펙트럼 데이터의 主成分 分析結果

쌀의 경우는 食味が 좋은 品種을 선발, 육종하기 위한 프로그램이 開發되고 있으며, 최근 日本의 佐竹제작소가 近赤外分析法을 高度로 應用하여 食味計를 開發하였다. 직접 밥을 지어 試食시켜 얻어낸 관능검사치와 食味計의 상관 관계와 실제 모습이다.



食味計에 의한 쌀의 食味値와 官能檢査간의 相關

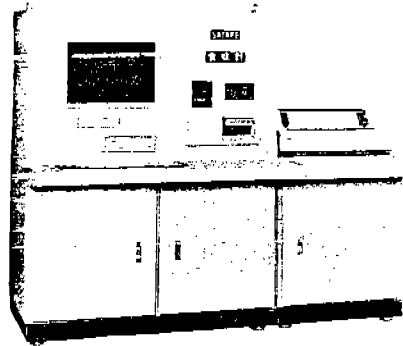
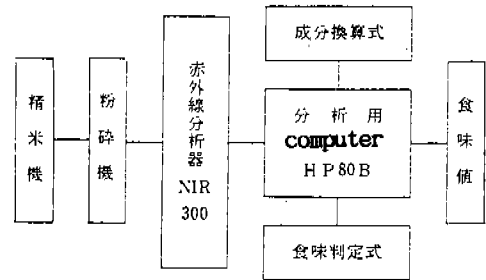


写真 1 食味計



食味 측정 Flow chart

개발된 프로그램은 粉碎한 쌀가루를 近赤外分析 裝置에 넣어 쌀 試料의 食味를 종합점수로 산출할 수 있는데, 米質이 다른 복수의 쌀 탱크로부터, 일정한 食味를 지닐수 있게 쌀을 혼합한다든가, 일정한 금액으로 가장 食味が 좋은 쌀을 混合할 수가 있다. 大麥의 경우는 최근 食用으로서 外面되고 있으나 高蛋白質, 高Lysine品種이 최근 育種, 開發되어 飼料 및 加工用으로 利用하게 되었는데, 約 2g의 試料를 써서 하루에 800점의 試料를 분석할 수가 있다.

大豆는 搾油후 脫脂大豆로서 多樣하게 이용되고 있는데, 최근에는 엑스트루더에 의해 肉狀食感을 가진 製品으로 加工되고 있다. 이때 라이신等 아미노산의 變化 및 組織狀 구조를 형성하는 메카니즘의 해석에 近赤外分析이 應用되고 있다. 그리고 大豆蛋白質의 7S, 11S成分은 종래 超遠心分析에 의해 測定되었으나 이들成分 및 그 比率도 近赤外分析法으로 測定可能하게 되었다.

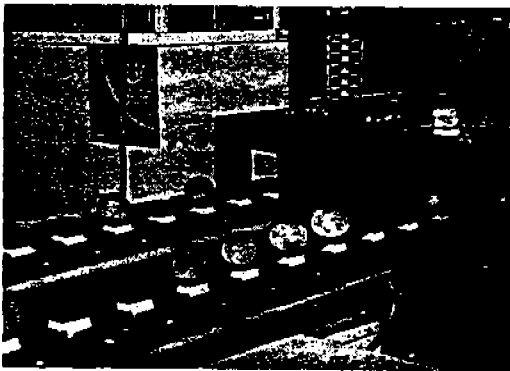
油糧種子로서 大豆, 참깨, 채종등은 搾油後의 殘油分을 近赤外法으로 測定 하므로써 工程관리에 利用할 수가 있다. 그리고 硬化油製造 또는 食用油의 變質에 關聯된 酸價, 오드價등의 測定도 가능하다. 나아가 최근 社會的으로 問題가 되고 있는 食用참기름의 眞偽判別을 위한 方法으로서 近赤外分析法이 應用되어 實用化 段階에 있다.

飼料에 관한 應用

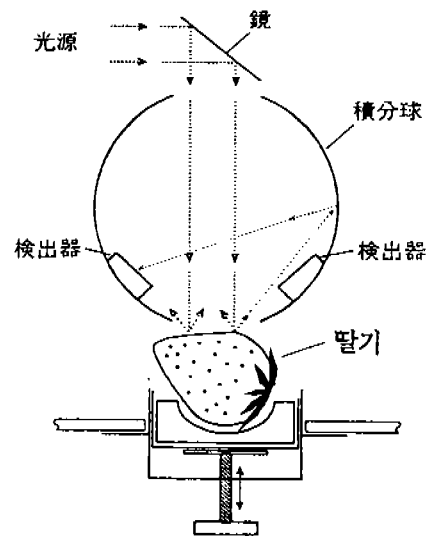
最近, 自給飼料 운동이 日本등지에 정책적으로 추진되고 있는데 生草, 乾草등의 成分分析法改良, 가축의 소화기관을 切開한뒤 사료를 넣어 消化過程中的의 變化를 近赤外分析法으로 測定하고 있다.

育果物에 관한 應用

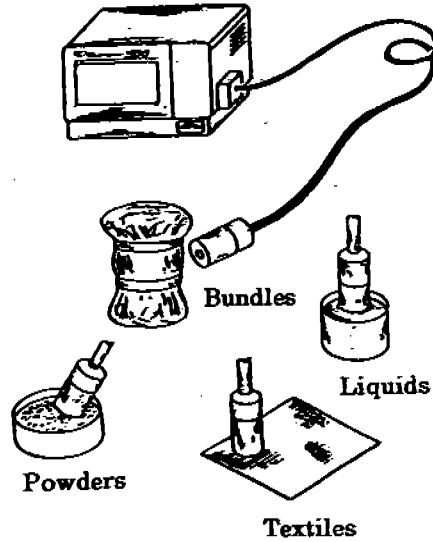
果汁 및 果肉의 切斷에 관한 기초연구에 이어서 최근에는 果實에 전혀 손상을 주지않은채 糖, 酸, 硬度등을 近赤外分析法으로 測定하려는 研究가 進行되고 있다. 대상은 果皮가 비교적 얇은 복숭아, 배, 토마토, 포도, 사과, 딸기등이며 장차 果樹育種 및 選果場에서 사용될 계획인데 일부 실용화되고 있다.



복숭아의 糖度判定裝置(三井金屬工業 株)



近赤外分析法에 의한 딸기의 Brix 測定



光 Fiber probe의 利用例

專賣品에 관한 應用

담배葉의 경우는 還元糖, 全糖, 水分, 全窒素, 니코틴 함량등이 測定되고 있고, 人糞의 경우는 粗사포닌 및 藥效성분의 測定에 관한 연구가 進行중에 있다.

4) 最近의 近赤外 分析學界의 動向

1987年 7월에 제 1회 近赤外分析法 國際學會가 英國에서, 1989年 5월에는 제 2회 大會가 日本에서, 1990年 6월에 제 3회 大會가 벨지움에서, 1991年 8월에 제 4회 大會가 스코틀랜드에서, 1992年 6월에 제 5회 大會가 노르웨이에서 개최되었으며, 1994年 4월에 제 6회 大會가 호주에서 개최될 예정이다. 日本의 경우 식품공업학회 주최의 非破壞計測 심포지움이 매년 개최되고 있는데 발표과제는 주로 近赤外 分光 分析法의 應用에 관한 것이다. 各 산업분야에 있어서의 實用性이 세계적으로 인정 받아, 보급이 날로 확대되고 있으며, 잠재력을 지닌 연구수단이라는 사실이 기초연구분야에 있어서도 인정받기 시작하여, 금후 活用分野가 더욱 擴大될 것을 기대하며 국내 연구자들의 많은 참여가 있기를 권유하는 바이다.