가시광선/근적외선 분광분석법을 이용한 사과의 당도 및 경도 측정[1]

Prediction of Soluble Solid and Firmness in Apple by Visible/Near-Infrared Spectroscopy

최창현* 이강진** 박보순***[2]
정회원 정회원
C. H. Choi K. J. Lee B. Park

1. 서론

농산물의 품질을 정의하기는 쉽지 않다. 품질이란 주관적인 용어이며, 식품 또는 농산물일 경우에는 더욱 정의하기 어렵다. 우수한 품질이란 우리의 감각적 판단을 만족시키며, 외관, 촉감, 향기, 맛, 영양가 등이 좋아야 한다. 산물 또는 가공용으로 사용되는 농산물은 사용 목적에 따라 품질의 기준도 달라지게 되며, 일반적으로 무게, 크기, 색깔, 형상, 표면 상태 등의 외부 요인과 숙성도, 식미, 영양가, 육질, 보존성, 가공성, 내부 공동 및 결함 등의 내부 요인으로 분류된다. 사과의 경우, 숙성도는 품질 평가에 매우 중요한 요인중에 하나이며, 당의 함량, 향기, 경도에 큰 영향을 준다. 당의 함량은 파괴적인 방법으로 사과의 즙을 추출하여 가용성 고형물의 함량을 감지하여 측정할 수 있으며, 향기는 검사관이나 실험실의 화학적 분석 방법으로 검사하며 많은 시간과 인력을 필요로 한다. 현재까지도 미국에서는 사과의 품질 평가 기준으로 경도를 측정하고 있으며, 표준방법으로 껍질을 벗긴 사과의 표면에 직경 11.1mm의 프로브를 접촉하고 힘을 주어, 프로브가 깊이 7.9mm에 도달할 때까지 최대의 힘을 측정하는 마그네스-테일러(Magness-Taylor, MT) 측정방법을 사용하고 있다 (Abbott et al., 1976; Magness and Taylor, 1925). 이러한 측정방법은 오직 일부 샘플을 측정하는 표본조사에 의존하고 있다.

농산물의 비파괴적 품질 검사를 위하여 다양한 기술이 개발되어 왔다. 국내에서는 최근까지도 영상처리기술을 비롯한 외부품질 판정에 주력해 왔으며, 내부품질 판정에 대한 연구 역사는 그리 오래되지 않아 관련 기술개발 실적도 미흡하다. 해외에서는 1970년대부터 비파괴적인 품질 측정기술이 개발되기 시작하였다. 농산물의 경도에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 탄성 계수이며, 탄성 계수는 압력에 의한 변형, 과일의 진폭 및 주파수 반응, 음파의 전달 속도 및 감도, 등을 변화시킨다. 이러한 사실에 착안하여, 음파 및 진동의 반응을 이용하여 사과의 경도를 측정하였다 (Abbott et al., 1994; Finney et al., 1978).

근적외선(NIR) 분광분석법은 농산물의 화학적 성분을 정확하고 신속하게 측정할 수 있는

1 본 연구는 NICEM 해외 연구교수 연구비 지원에 의해 수행되었음.
2 * 성균관대학교 생명자원과학대학 생물기전공학과
** 농촌진흥청 농업기계화연구소
*** 미국 USDA-ARS, Instrumentation and Sensing Laboratory

기술로 개발되어 왔다. NIR 광선이 물체에 부딪치면, NIR 광선은 반사, 흡수, 투과하며, 대상물의 물리적 또는 화학적 성분에 따라 이러한 현상이 각기 다르게 나타난다. 가시광선/근적외선 분광기술은 곡류나 종자의 수분 (Lamb and Hurburgh, 1991), 밀의 단백질 및 전분 함량 (Delwiche, 1995), 쌀의 품질 (Delwiche et al., 1996), 청과물의 당의 함량 (Kawano et al., 1993) 등의 측정에 사용되고 있다.

본 연구의 목적은 가시광선/근적외선 스펙트럼을 이용하여 사과의 당도 및 경도를 예측할 수 있는 모델을 개발하며 과일의 품질판정시스템 개발에 필요한 기초자료를 제공하는데 있다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

본 실험은 미국 Washington. D. C. 외곽의 Maryland주 Beltsville에 위치한 미농무성(USDA), 농업연구청(ARS) 산하의 계측 및 센서 실험실(Instrumentation and Sensing Laboratory, ISL)에서 수행되었으며, 딜리셔스(Delicious)와 갈라(Gala), 두 품종의 사과를 공시재료로 사용하였다. 품종간의 상관관계는 고려되지 않았으며 각 품종은 분리되어 측정 및 분석되었다. 1995년 가을에 Washington주의 농장에서 수확된 딜리셔스는 저장 창고에 일정 기간 보관되었으며 1996년 6월 실험실로 우송되어 왔다. 딜리셔스의 저장 조건은 정확히 알 수 없었다. 갈라는 1996년 가을에 Pennsylvania주의 농장에서 직접 손으로 수확되었으며, 너무 크거나 작은 사과는 제거하고 중간 크기의 사과만을 공시재료로 사용하였다. 실험실에서 도착된 사과는 다시 검사되어 외부에 결함이 있는 사과는 제거하고, 품종별로 번호를 매긴 후, 비닐로 싸서 종이상자에 넣고, 0℃의 저장고에 저장하였다. 딜리셔스 940개와 갈라 400개를 공시재료로 선택하였다.

보관중인 시료의 가시광선/근적외선 스펙트럼, MT 경도, 당도를 차례로 측정하였다. MT 경도를 측정하기 전에 시료의 최소지름, 최대지름, 높이, 무게를 측정하였다. 실험을 진행중에도 시료의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 저장고에서 시료를 5개씩 꺼내어 실험을 수행하고, 다시 상자에 넣어 0℃의 저장고에 보관하였다. 시료가 실험실의 온도에 노출된 시간은 30분 미만이므로 시료의 온도 변화에 의한 내부 품질의 변화는 무시하였다.

나. 스펙트럼 측정

광섬유 프로브가 장착된 분광광도계(NIRSystems, Model 6500, Silver Spring, 미국)를 이용하여 가시광선/근적외선 반사 스펙트럼을 측정하였다. 시료의 표면에 접촉되는 프로브는 광원의 단색광을 시료에 투사하고, 시료에서 반사된 에너지를 분광분석기에 전달하기 위하여 여러 가닥의 광섬유가 분리되어 연결되어 있다. 광섬유 프로브 장치는 400~1,098 nm와 1,100~2,498 nm의 파장 영역을 분리하여 측정할 수 있도록 설계되어 있으므로 두 영역에서 2nm 간격으로 반사 스펙트럼을 측정하였다.

각 시료마다 외관상 결함이 없는 지점과 그 반대쪽을 선정하여 표시를 하고 두 지점에서 각 영역의 스펙트럼을 측정하였다. 표시된 지점은 시료의 경도와 당도의 측정에도 사용되었다. 분광광도계는 32번 반복해서 반사된 에너지를 감지(scan)하고 평균하여 측정하며,

log(1/Reflectance)의 형태로 변환한 스펙트럼을 컴퓨터에 저장하였다. 백색 테프론(Teflon) 블럭을 반사 측정의 기준으로 사용하였으며 5개의 시료마다 기준 스펙트럼을 측정하였다.

다. 경도 및 당도 측정

인스트론(Instron) 다목적 실험장치에 직경 11.1mm의 MT (마그네스-테일러) 프로브를 장착하여 시료의 MT 경도를 측정하였다. 인스트론 실험장치는 컴퓨터로 조정되며, 힘을 가하는 속도는 25.4mm/min, 관통 깊이는 7.9mm로 설정하였다. 각 시료당 네 지점을 선정하여 측정 부위의 껍질을 벗기고 에서 경도를 측정하였으며, 각 지점은 약 90도씩 떨어져 위치하고, 이 중에서 두 지점은 스펙트럼의 측정 위치와 동일하다. ISL에서 개발된 컴퓨터 프로그램은 측정된 힘-변형의 곡선으로부터 여러 가지 정보를 제공하나, 관통에 필요한 최대의 힘만을 자료로 사용하였다.

사과의 당도는 대부분 가용성 고형물의 함량과 일치하므로 디지탈 굴절당도계(Atago Co, PR-1 Brix-Meter, Tokyo, 일본)를 이용하여 시료의 당도를 측정하였다. MT 경도를 측정할 때 시료에서 추출된 즙을 채취하여 당도의 측정에 사용하였다. 딜리셔스는 한 지점에서 추출되는 즙의 양이 너무 적어 네 지점의 즙을 혼합하여 당도를 측정하였으므로, 측정값을 전체 시료의 평균값으로 취급하였다. 갈라는 각 지점에서 충분한 양의 즙이 추출되므로 네 지점에서 각각의 당도를 측정하였다.

라. 예측모델의 개발

스펙트럼을 이용한 예측모델을 개발하기 위하여 시료는 각 품종별로 교정부, 검증부, 평가부의 3 부분으로 분류되었다. 전체 범위의 시료가 각 부분에 포함될 수 있도록 전체 시료를 측정된 당도와 경도의 분포를 고려하여 교정부에 50%를, 검증부와 평가부에 각각 25%를 설정하였다. 교정부와 검증부는 모델의 개발 단계에서 반복하여 사용되었으며, 평가부는 개발된 모델의 평가를 위하여 최종적으로 오직 1번만 사용되었다. 사용된 광섬유의 특성으로 인하여 1,850 nm이상의 스펙트럼에서 많은 노이즈(noise)가 검출되었으므로 모델의 개발에는 400~1,850 nm의 파장 영역을 사용하였다.

부분최소자승(partial least square, PLS) 방법을 이용하여 스펙트럼을 분석하였으며 당도 및 경도의 예측을 위하여 각각의 모델을 개발하였다. 샘플에 따라 프로브의 접촉 면적이 달라질 수 있으므로 샘플간의 분산효과를 줄이기 위하여 모든 스펙트럼은 미리 다분산보정(multiplicative scatter correction, MSC)을 적용하였다. 부분최소자승을 이용한 모델을 개발하기 위하여 상업용 프로그램인 GRAM/386(Galactic Industries, Salem, 미국)을 사용하였으며, PRESS(Prediction Residual Error Sum of Squares)의 수치를 검토하여 최적 팩터의 수를 결정하였다. 모델의 오차는 SEP(Standard Error of Prediction) 값을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 사과

본 연구에 사용된 사과는 두 품종으로서 딜리셔스 940개와 갈라 400개가 사용되었다. 딜

리셔스의 당도는 9.6~18.8%, 경도는 21.1~72.3N으로 나타났으며, 갈라의 당도와 경도는 각각 9.6~14.1%, 47.9~71.4N이었다. 농장에서 직접 수확된 갈라는 딜리셔스보다 경도는 10N 정도가 크나 당도는 낮으며, 크기와 중량도 작았다. 갈라의 당도 및 경도는 각각 4회씩 측정하여 분석되었으며, 같은 샘플에서도 당도 및 경도의 측정값은 약간의 차이를 보였다. 샘플내 당도 차이는 평균 1.0% 였으며, 최대 3.0%의 차이를 보여주고 있다. 또한 샘플내 경도 차이는 평균 7.12N 였으며, 최대 16.88N의 차이가 있어 샘플내의 측정 위치에 따라 당도 및 경도의 측정값이 다를 수 있음을 보여주고 있다. 그러므로, 사과의 당도 및 경도 측정은 특정 지점보다는 여러 지점에서 측정한 평균값을 사용하는 것이 바람직하다.

나. 사과의 당도

사과의 당도는 근적외선 영역에서 비교적 높은 상관관계를 보여주었으며, 수분과 설탕의 스펙트럼 피크와 많은 관계가 있었다. 측정된 스펙트럼의 피크를 중심으로 영역을 분리하여 PLS 분석을 시행한 결과 사과의 당도는 860~1078nm 영역에서 가장 높은 상관관계를 보여주었다.

딜리셔스의 경우, 교정부의 PRESS값을 검토하여 적절한 팩터의 수를 8로 결정하고 모델을 작성하였으며, 교정부의 오차는 0.34%, 검증부의 오차는 0.31%로 나타났다. 작성된 모델을 이용하여 최종평가부의 당도를 예측한 결과 SEP는 0.38%, 결정계수(r^2)는 0.93으로 나타났다(그림 1). 갈라는 팩터의 수는 7로 모델을 작성하였으며, 교정부와 검증부의 오차는 각각 0.23%, 0.26%로 나타났다. 갈라 최종평가부의 당도를 예측한 결과 SEP는 0.23%, 결정계수(r^2)는 0.94로 나타났다(그림 2). 위와 같은 결과는 860~1078nm 영역의 스펙트럼을 이용한 PLS 모델을 사용하여 사과의 당도를 예측에 매우 유용하게 적용할 수 있었다.

다. 사과의 경도

사과의 경도는 440~738nm, 920~1058nm 영역에서만 상관관계를 보여주었으나, 스펙트럼을 이용하여 경도를 예측하기는 매우 어려웠다. PLS 모델을 이용하여 사과의 경도를 예측한 결과, 딜리셔스는 SEP 7.4%, 결정계수(r^2) 0.43, 갈라는 SEP 5.4%, 결정계수(r^2) 0.13으로 나타났다. PLS 분석방법은 특정파장대의 흡광도를 비교하여 화학적 성분을 예측할 수 있으나, 사과의 경도가 변하면 피크의 크기보다는 피크가 나타나는 파장대가 변화되므로 PLS 모델을 이용하여 사과의 경도를 예측할 수 없었다.

4. 결론 및 요약

본 연구는 가시광선/근적외선 스펙트럼을 이용하여 사과의 당도 및 경도를 예측할 수 있는 모델을 개발하기 위하여 수행되었다. 공시재료는 딜리셔스(Delicious)와 갈라(Gala), 두 품종의 사과를 사용하였으며, 시료의 가시광선/근적외선 스펙트럼, MT 경도, 당도를 차례로 측정하였다. 스펙트럼의 측정은 광섬유 프로브가 장착된 분광광도계를 이용하였다. 또한, 경도와 당도의 측정에는 인스트론(Instron) 다목적 실험장치와 디지탈 굴절당도계를 각각 이용하였다.

사과의 당도는 860~1078nm 영역에서 가장 높은 상관관계를 보여주었으며, PLS 모델을 사용하여 사과의 당도를 예측에 매우 유용하게 적용할 수 있었다. 사과의 경도는 440~

738nm, 920~1058nm 영역에서만 상관관계를 보여주었으나, 스펙트럼을 이용하여 경도를 예측하기는 매우 어려웠다. PLS 분석방법은 특정파장대의 흡광도를 비교하여 화학적 성분을 예측할 수 있으나, 사과의 경도가 변하면 피크의 크기보다는 피크가 나타나는 파장대가 변화되므로 PLS 모델을 이용하여 사과의 경도를 예측할 수 없었다.

5. 참고문헌

1. Abbott, J.A., A.E. Watada, and D.R. Massie. 1976. Effe-gi, Magness-Taylor, and Instron fruit pressure testing device for apples, peaches, and nectarines. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 101(6):698-700.

2. Abbott, J.A. and L.A. Liljedahl. 1994. Relationship of sonic resonant frequency to compression tests and Magness-Taylor firmness of apples during refrigerated storage. Transactions of the ASAE 37(4):1211-1215.

3. Delwiche, S.R. 1995. Single wheat kernel analysis by near-infrared transmittance: Protein content. Cereal Chem. 72(1):11-16.

4. Delwiche, S.R., K.S. McKenzie, and B.D. Webb. 1996. Quality characteristics in rice by near-infrared reflectance analysis of whole-grain milled samples. Cereal Chem. 73(2):257-263.

5. Finney, E.E. and K.H. Norris. 1978. Determination of moisture in corn kernels by near-infrared transmittance measurements. Transactions of the ASAE 21:581-584.

6. Kawano, S., T. Fujiwara, and M. Iwamoto. 1993. Nondestructive determination of sugar content in satsuma mandarin using near infrared (NIR) transmittance. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 62(2):465-470.

7. Lamb, D.T. and C.R. Hurburgh. 1991. Moisture determination in single soybean seeds by near-infrared transmittance. Transactions of the ASAE 34( ):2123-2129.

8. Mitsumoto, M., S. Maeda, and T. Mitsuhashi. 1991. Near-infrared spectroscopy determination of physical and chemical characteristics in beef cuts. J. Food Sci. 56(6):1493-1496.

9. Magness, J.R. and G.F. Taylor. 1925. An improved type of pressure tester for the determination of fruit maturity. USDA Dept. Circ. No. 350. Washington D.C. : U.S. Dept. of Agric.

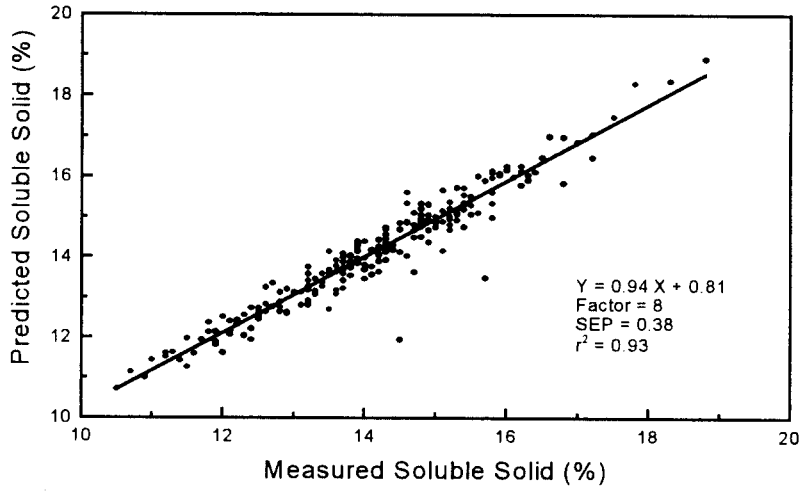

Fig. 1. Actual Vs Predicted Soluble Solid for Dilicious

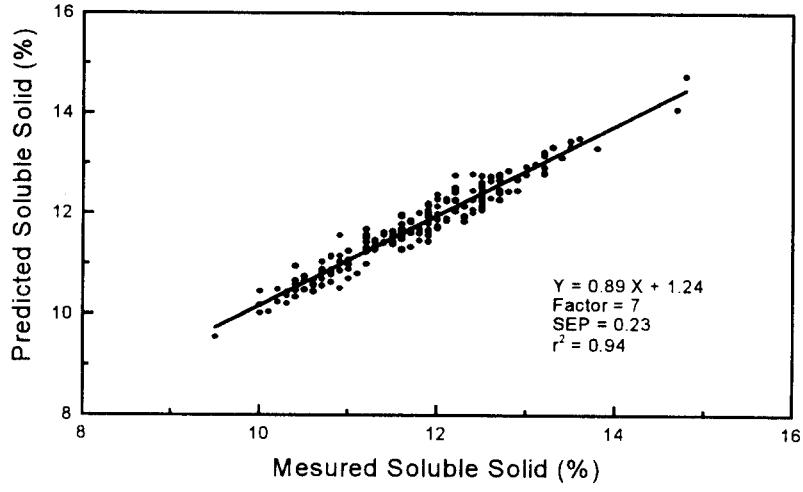

Fig. 2. Actual Vs Predicted Soluble Solid for Gala