

분광 반사 특성을 이용한 주요 과실의 비파괴 당·산도 측정 Nondestructive Measurements of Sugar · Acid Content in Fruits Using Spectral Reflectance

노상하*

김우기*

정희원

S. H. Noh

W. G. Kim

1. 서론

과실류의 선별인자는 농산물의 종류 및 소비형태에 따라 여러 가지가 있지만 기본항목은 ① 크기, 무게 등의 계급 인자, ② 색깔, 표면상태, 외관 등의 외부품질 인자, ③ 당도, 산도, 내부부패 등의 내부품질 인자로 구분 할 수 있다. ③은 부분적으로 화학적인 측정법이 이용되고 있으나, 비파괴적인 검사법의 이용은 연구 초기단계라고 할 수 있다. 특히, 최근에는 국민 소득 증가와 국제화에 힘입어 소비자의 욕구를 충족시키고 국가 경쟁력을 강화시키기 위해서는 내부 품질에 의한 선별이 선행되어야 한다.

1960년대 초 Norris 등에 의해 개발된 근적외선 분광분석법(Near Infrared Spectroscopic Analysis)은 비교적 정확하고 간편한 방법으로, 외국의 경우 곡물이나 사료 등의 농산물에서부터 사과, 복숭아, 멜론 등 과실의 내부품질의 측정과 식품가공공정에서의 품질계측과 제어에까지 비파괴검사법으로 널리 이용되고 있다.

본 연구에서는 600~1100nm 파장 대역에서 국내산 사과, 배, 복숭아에 대한 흡광 스펙트럼의 2차 미분값을 이용하여 과실의 당·산도를 예측할 수 있는 회귀모델을 개발하고자 한다.

2. 재료 및 실험방법

가. 시료의 수집

본 연구에서 사용한 과실은 사과, 배, 복숭아로서 사과는 경기도 안성에서 11초에, 복숭아는 경기도 장호원에서 8월 중순에 구입하였으며 배는 경북 김천에서 10월 중순에 생산된 것을 실험재료로 사용하였다. 모델 작성 및 검증에 사용한 시료의 당·산도 범위와 개수는 표 1과 같다.

* 서울대학교 농업생명과학대학 농공학과 농업기계전공

Table 1. Calibration and prediction sample sets of fruits selected for multilinear regression analysis.

Items	Sugar content(Brix value)				Acidity(%malic acid)			
	No. of data		Sugar content range(%)		No. of data		Acid content range(%)	
	Calibration set	Prediction set	Calibration set	Prediction set	Calibration set	Prediction set	Calibration set	Prediction set
Apple	84	84	10.4~18.2	10.6~18.7	42	42	0.29~0.50	0.30~0.53
Pear	42	42	9.4~16.5	10~16.6	39	39	0.045~0.061	0.06~0.064
Peach	52	52	8.7~15.8	9.0~16.2	-	-	-	-

나. 측정항목

1) 근적외선 스펙트럼

본 실험에 사용된 스펙트럼 측정장치는 서울대학교 농업생명과학대학의 농업과학공동기기센터(The National Instrumentation Center for Environmental Management: NICEM)의 분광광도계(Model HON6500, NIRSystems사, USA)를 사용하였다. 반사율 측정 모듈에서 지름 27mm의 샘플홀더(sample holder)로 과실을 고정시킨 후 스펙트럼을 얻었다.

2) 당도

디지털 굴절 당도계(Model DBX-55, ATAGO사, Japan)를 사용하여 당도를 측정하였다. 굴절당도계는 굴절정도를 이용하여 가용성 고체함량(%)을 측정하는 것으로 실제 당함량을 측정하는 것은 아니지만 감귤류와 같이 산함량이 많은 것과 tannin의 함량이 많은 감 등을 제외한 과실에서는 가용성 고체함량의 대부분이 당이기 때문에, 디지털 굴절당도계의 값을 당도값으로 하였다.

3) 산도

실험에 사용된 과실은 전체 산 함유량 중 malic산이 대부분을 차지하기 때문에 산도는 % malic acid로 환산하여 나타내었다. 스펙트럼 측정 부위에 대해 당도를 측정한 다음 시료의 과피를 제거한 내부 과육을 1~2cm 절단하여 산도를 측정하였다. 산도는 적정산도법으로 구하였다.

다. 분석

1) 2차 미분 데이터의 변환

분석에 앞서 데이터의 전처리로 2차 미분을 이용하였다. 그러나 2차 미분은 노이즈에 민감하기 때문에 평활화 간격(smoothing size: n)과 미분 간격(gap size: g)을 변화시키면서 스펙트럼의 정보가 소실되지 않고 잡음을 최소화할 수 있도록 했다.

HON6500 분광광도계는 반사율 데이터를 흡광도($\log(1/R)$)의 값으로 변환하여 출력한다. 따라서 파장범위 400~1100nm의 흡광도 데이터를 평활화 간격 2~14nm로 하여 평활화하였고, 각각에 대해 미분 간격을 4~20nm로 하여 미분을 수행하였다. 평활화와 미

분은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{평활화} : \log(1/R)_n = \frac{1}{2m+1} \sum_{i=(n-m)}^{n+m} \log(1/R)_i \dots\dots\dots(1)$$

여기서, $m = \text{smoothing size}$ (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)

$n = m+1, m+2, \dots\dots$.

$$\text{2차 미분} : d^2 \log(1/R)_n = \log(1/R)_{n+2g} - 2 \log(1/R)_n + \log(1/R)_{n-2g} \dots(2)$$

여기서, $g = \text{gap size}$

2) 다중회귀 모델 개발

통계패키지(SAS ver 6.11, SAS Institute Inc.)를 이용하여 흡광 스펙트럼의 2차 미분 값과 당·산도 사이에 높은 상관관계를 갖는 파장을 몇 개 선택하여 다중회귀모델을 작성하였다. 회귀모델에 대한 정밀도는 표준오차(SEC : Standard Error of Calibration)와 결정계수(r^2 : Coefficient of determination)로 나타내었다. 회귀모델의 검증은 예측값의 표준오차(SEP : Standard Error of Prediction)와 bias로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

가. 평활화와 미분 간격 결정 및 파장의 선정

각 과실에 평활화 간격은 2nm, 미분 간격은 4nm를 단위간격으로 하여 변화시키면서 상관분석을 하였다. 사과와 배의 주요 당은 과당이므로 결정 과당의 2차 미분 스펙트럼을 분석하여 참고하였고, 복숭아의 주요 당은 자당이므로 결정 자당의 흡수 파장대역에서 상관계수가 가장 높은 것을 선정하였다. 과실에서 산의 함량은 아주 적기 때문에 산의 흡수 파장대역을 찾기는 쉽지 않았다. 산도 파장 선정 역시 결정 사과산의 흡수 파장대역을 중심으로 파장을 선정하였다. 회귀모델에 사용된 평활화 간격, 미분 간격, 가장 유의한 파장은 표 2와 같다.

Table 2. The smoothing size, gap size and wavelength used in regression models for the sugar content.

	Fuji apple	Shingo pear	peach
smoothing size	2nm	4nm	2nm
gap size	12nm	4nm	4nm
wavelength	902nm	1210nm	986nm

나. 과실의 당·산도 예측 다중회귀 모델 개발

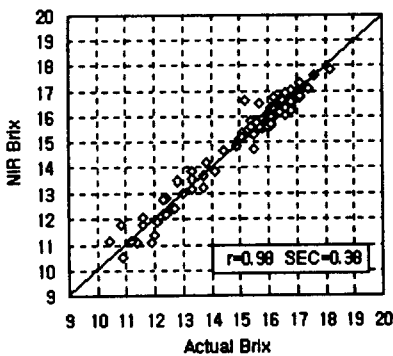
본 연구에서는 4개 이내의 과장을 선택하여 회귀모델을 구하였다. 과장 선택 방법은 표 2에서 제시한 과장을 포함시켜 작성된 여러 회귀식 중에서 가장 결정계수가 높은 것을 선택하였다.

배에 대한 산도 실험 결과 산함량 범위가 0.045~0.064g/100ml로 나타났다. 따라서 다량의 주성분 분석법인 근적외선 분광분석법으로는 미량의 배 산도 측정이 바람직하지 않다고 판단되어 분석에서 제외시켰다. 산도에 대해서는 후지사과에 한해서 회귀모델을 개발하였다. 그러나 독립변수를 4개로 하였을 때 결정계수는 0.47로 매우 낮게 나왔다. 이러한 결과의 원인으로 다음 두 가지를 생각할 수 있다. 첫째, 앞에서 살펴본 바와 같이 근적외선은 사과 표면에서 대략 4mm 정도 투과하는데, 산도 측정 실험에서는 이보다 훨씬 두꺼운 2cm 정도를 절단하여 사용하였기 때문에 측정된 산도는 흡광 스펙트럼 측정 부위의 산도라고 할 수 없다. 둘째, 사과에 함유된 산은 대략 0.3% 정도로 매우 미미한 양이기 때문에 산에 의한 흡광 피크는 존재하지 않거나, 산도에 따라 흡광도의 차이가 없는 것으로 생각된다. 당도에 대해서 개발된 다중회귀 모델과 검증 결과는 표 3과 그림 1~그림 3에 나타내었다.

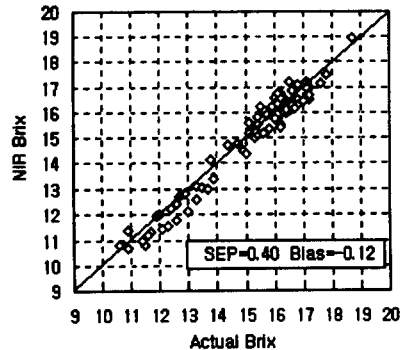
Table 3. The multilinear regression models for the sugar content of fruits

	regression models
Fuji apple	Brix % = 14.858 - 0.083L(902) + 1.053L(872) + 0.179(952)
Shingo pear	Brix % = 8.381 - 3.926L(904) + 7.733L(878) + 0.255L(666)
peach	Brix % = 5.777 - 2.061L(986) + 5.465L(882) + 3.646L(876) + 0.748L(958)

$$L(\lambda) = d2 \log(1/R(\lambda))$$

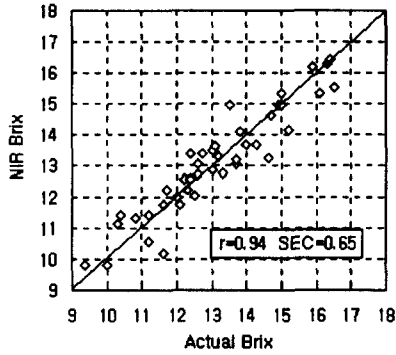


(a) Calibration

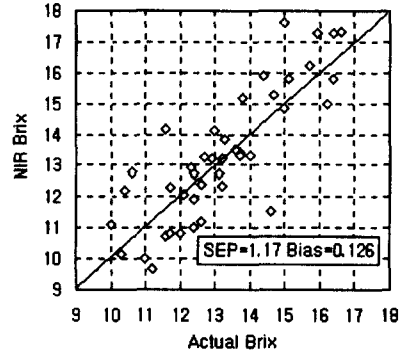


(b) Prediction

Fig. 1. The regression model for the sugar content of Fuji apple in the range of 600~1100nm.

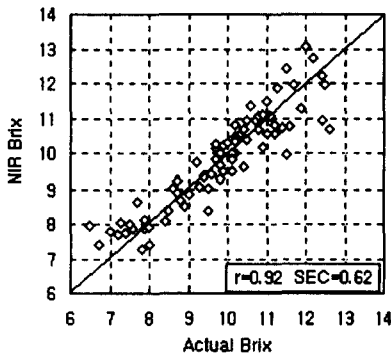


(a) Calibration

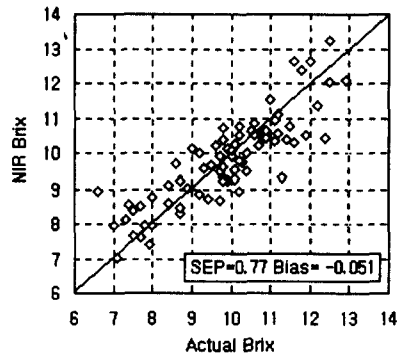


(b) Prediction

Fig. 2. The regression model for the sugar content of Shingo pear in the range of 600~1100nm.



(a) Calibration



(b) Prediction

Fig. 3. The regression model for the sugar content of Yumung peach in the range of 600~1100nm.

4. 결론

본 연구는 흡광 스펙트럼의 2차 미분값을 이용하여 과실의 당·산을 비파괴적으로 측정할 수 있는 회귀모델을 개발하기 위해 수행되었다. 600~1100nm의 파장대역에서 평활화 간격과 미분 간격을 변화시키면서 최적의 모델을 찾고자 하였다. 이상의 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 전체적으로 볼 때, 평활화 간격과 미분 간격이 커질수록 당도와 2차 미분값과의 상

관관계는 감소하였으며 최적 간격은 각 과실 종류와 분석 파장대역에 따라 다르게 나타났다.

- (2) 600~1100nm의 파장대역에서 당도에 대한 가장 좋은 예측 결과는 사과(후지)가 $r^2=0.96$, SEP=0.4 Brix %, 배(신고)가 $r^2=0.88$, SEP=1.17 Brix %, 복숭아(유명)가 $r^2=0.84$, SEP=0.77 Brix %이었다.
- (4) 사과의 적정산도와 2차 미분값과의 상관계수는 매우 낮게 나왔으며 개발된 회귀식의 결정계수는 0.47로 나왔다.

5. 참고문헌

1. Bellon-Maurel, V. V. Steinmetz, L. Dusserre-Bresson. 1996. Nir application for food and agricultural product quality evaluation. Proc. of the international symposium on quality evaluation of agricultural products and foods using nondestructive techniques, Seoul, Korea. 87-109.
2. Harald Martens and Hellmut Russwurm Jr. 1985. Food research and Data Analysis. Applied Science Publishers.
3. Kawano, S., H. Watanabe and M. Iwamoto. 1992. Determination of sugar content in intact peaches by near infrared spectroscopy with fiber optics in interactance mode. J. Jpn. Soc. Hort. Sci. 61(2):445-451.
4. Kawano S., Sato T., Iwamoto M. (1991) Determination of sugars in Satsuma Oranges using NIR Transmission. Paper L11-05, Proc. of 4th International Conference on NIR spectroscopy, 19-24 Aout 1991, Aberdeen, Ed. par I.Murray, Scottish College of Agriculture.
5. Lanza, E. and B. W. Li. 1984. Application for near infrared spectroscopy for predicting the sugar content of fruit juices. J. Food Sci. 49:995-998.
6. Owen R. Fennema. 1985. Food Chemistry(Second Edition, Revised and Expanded), Marcel Dekker, Inc
7. Phil Williams and Karl Norris. 1990. Near-infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. American Association of Cereal Chemists.inc
8. Wilson, R.H. and E. K. Kemsley. 1992. On-line process monitoring using infrared techniques. In Proc. Food Processing Automation Conf. Lexington, KY.
9. Douglas A. Skoog and James J. Leary, 1992, Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing.