

근적외선 분광분석법을 이용한 고춧가루의 수분 및 지방 함량 측정

Measurement of Moisture and Fat Contents in Pepper-powder using Near-infrared Spectroscopy

조성인*	배영민*	노대현*
정회원	정회원	정회원
S.I. Cho	Y.M. Bae	D.H. No

1. 서론

고추는 한국인의 식생활에 뿌리깊이 토착화하여 전통적 식생활에 빼놓을 수 없는 양념채 소작물이다. 생산면에서도 재배면적이 85,000ha(1993년 현재)로써 전체채소재배면적의 22.5%를 차지하며 농가의 소득 기여도도 높다. 생식용으로 이용되는 고추를 제외하고 대부분은 건조된 뒤 가루로 분쇄되어 이용되는데, 전통적으로 가정마다 1년분 건조를 일시에 구입하여 분쇄하여 보관하는 형태를 취해 왔다. 그러나, 최근에는 수시로 소량의 포장 고춧가루를 구입 소비하는 가정이 늘고 있으며, 이에 따라 농협을 위주로 한 고춧가루 공장이 증가하고 있다(김 등, 1996).

일반적으로 고추는 태양에 의해서 직접 건조되거나, 석탄이나 전기 같은 에너지에 의한 열풍 건조기를 이용하여 건조된다. 열풍 건조기를 이용하여 건조할 때, 효과적인 에너지 이용과 품질 결정을 위해서 수분 함량 측정이 필요하다. 수분 함량의 측정은 오븐 건조법 같은 분석적 방법으로 수행될 수 있지만, 이 방법은 시간이 너무 오래 걸리기 때문에 건조 공정의 제어에 이용되기에는 적절하지 않고, 신속한 수분 함량의 건조 방법에 관한 연구가 필요하게 되었다. 따라서, 조 등(1997)은 핵자기공명법(Nuclear magnetic resonance)을 이용하여 고춧가루 수분 함량의 신속 측정에 대한 가능성을 제시하였다.

고추 가루내에는 보통 고추의 외피를 분쇄한 것과 고추씨를 분쇄한 것이 혼합된 형태로 존재한다. 고추씨에는 지방 함량이 28%정도 포함되어 있기 때문에 시중에 나오는 고춧가루에는 어느 정도의 지방을 포함한다. 그런데, 고춧가루에 포함되어 있는 지방은 고춧가루의 장시간 보관이 부패의 원인이 될 수 있기 때문에 시판되는 고춧가루의 지방 함량의 조절이 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 농산불이나 식품 등의 성분 측정(배 등, 1996)에 많이 응용되고 있는 근적외선 분광 분석법을 이용하여 고춧가루의 수분 함량과 지방 함량의 측정 가능성에 대하여 알아보았다. 근적외선분광분석법은 농산물에 대한 근적외선 영역의 흡광 스펙트럼의 분석에 의해서 이루어지는데, 신속하고, 비파괴적 측정이 가능하며 시료의 조제가 필요하지

* : 서울대학교 농업생명과학대학 농공학과 농업기계전공

않아서, 공정 제어 등의 온라인(on-line)모니터링이 많이 이용된다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료의 제조

검량식 개발에 이용되는 시료는 측정하고자 하는 성분의 함량이 나타날 수 있는 영역을 모두 포함해야 하므로, 시료마다 각 성분의 양을 조절하는 과정을 거쳤다.

고춧가루의 수분 함량 존재 영역을 확장시키기 위해서 가수(加水)과정을 거쳤다. 고춧가루에 시료별로 서로 다른 양의 수분을 첨가하였고, 첨가된 수분이 시료 전체에 적절히 확산되도록 3일 간의 템퍼링(tempering) 기간을 거쳤다.

고춧가루의 지방 함량은 대부분이 고추씨에서 나오기 때문에, 지방 함량이 폭넓은 범위에서 나타나도록 고춧가루와 고추씨의 성분비를 적절히 변화시켜가면서 혼합하였다. 혼합된 고춧가루는 지방이 적절히 확산되도록 3일 간의 템퍼링기간을 거쳤다.

2.2 스펙트럼의 측정

서울대학교 농업과학기술기공동이용센터에 있는 근적외선 분광분석기(NIRS, USA)를 이용하여 고춧가루의 가시/근적외선(400nm~2500nm) 반사스펙트럼(reflectance, R)을 측정하였다. 측정된 반사스펙트럼은 다시 흡광도($\log(1/R)$)로 변환시켰다.

2.3 분석적 방법에 의한 성분 측정

수분 함량은 진공 건조법을 이용하여 건조된 시료의 무게 변화를 측정하여 측정하였다. 진공 건조는 0.5g정도의 시료를 43°C에서 12시간 건조시키는 것으로 이루어졌다.

지방 함량은 식품 성분 분석에 표준 방법으로 인정되는 속슬렛(soxhlet)법(주 등, 1994)을 이용하였다. 지방을 녹이는 데 이용된 용매는 에틸에테르(ethyl-ether)였다.

3. 예측 모형의 개발 및 검증

각 파장의 흡광도와 성분과의 상관 관계를 분석하였고, 그것을 바탕으로한 step-wise 변수 선택법에 의해서 회귀 모형을 개발하였다. 개발된 모형의 결정 계수(R^2)를 계산하였고, 정확도를 평가하기 위해서 SEC(Standard Error of Calibration)를 계산하였다.

개발된 모형은 다시 검증용 데이터를 이용하여 검증을 수행하였으며, 검량식의 과도적합(overfitting)을 평가하기 위해서 SEP(Standard Error of Prediction)을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고춧가루의 흡광 스펙트럼

고춧가루의 흡광 스펙트럼과 수분과 지방 함량간의 파장별 상관 관계는 그림 1과 같다. 400-700nm의 파장대는 가시광선 영역으로 700nm 근방에서부터 흡광도가 매우 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 고춧가루의 색은 빨간색이고, 빨간색의 광반사 영역인 700nm이기 때문인 것으로 볼 수 있다. 700nm 이상의 파장대에서는 여러개의 완곡한 봉우리(peak)를 이루면서 흡광도가 증가하고 있다. 각 봉우리는 고춧가루에 존재하는 C-H 또는 O-H 등의 결합

의 흡광 봉우리들이다. 본 연구에서 검량식 작성의 대상이 되는 수분과 지방은 O-H 또는 C-H 등으로 구성되어 있기 때문에 개발되는 검량식의 독립 변수들은 이들 관련 흡광 봉우리들의 흡광도가 될 것이다.

수분 함량과 근적외선 영역의 흡광도와와의 상관 관계는 전반적으로 상당히 높게 나온 반면에, 지방 함량의 경우, 1200nm, 1700nm, 2000nm 근방의 파장이 상관 관계가 높게 나왔다.

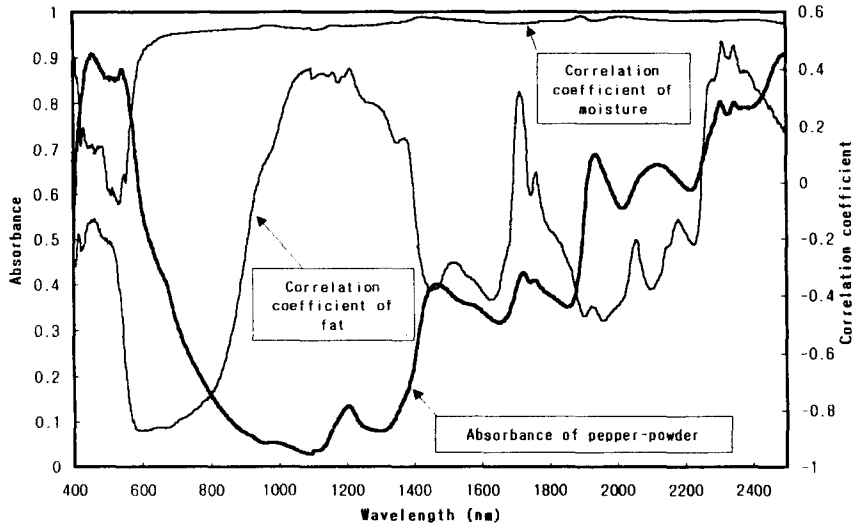


Fig. 1. NIR absorbance spectrum of pepper powder

3.2 수분 함량의 검량식 개발

총 53개의 시료에 대한 흡광 스펙트럼과 수분 함량을 측정하였다. 시료는 검량식 작성용 시료와 검증용 시료의 두 집단으로 나누었다. 다음 표는 각 집단의 통계적 특성을 나타낸다.

Table 1. The statistic of samples in development of model predicting moisture content

	Calibration	Prediction
Number	27	26
Range (%)	8.82 - 30.68	9.13-27.46
Mean (%)	14.88	14.64
Std. Dev (%)	5.54	4.87

검량식은 다중 회귀식을 이용하였고, 다중 회귀식에 이용된 독립 변수는 step-wise 변수 선택법에 의해서 선택하였다. 개발된 검량식은 식 (1) 과 같다. Step-wise 변수 선택법에 의해서 1204nm의 파장이었으며, 이 파장대는 물이 이루는 분자 구조인 O-H의 2차 배음의 영역이다(Williams 등, 1987). 이 파장은 조 등(1990)이 고춧가루의 수분 함량 측정에서 이용한

1240nm의 파장이다.

$$\text{Moisture content (\%)} = 34.416 - 204.891 \times \log\left(\frac{1}{R_{1204}}\right) \quad (1)$$

개발된 검량식의 결정 계수는 0.99이고, SEC는 0.62%였다. 검증용 데이터를 이용하여 검량식을 검증하였을 때 SEP는 0.65%였다. 이 값은 검량식의 SEC값과 거의 같은 수준으로 개발된 검량식은 근적외선 분광 분석법에 의한 수분 함량에 측정이 가능함을 보여주었다.

그림 2, 3은 검량식을 이용하여 측정된 수분 함량을 나타낸다.

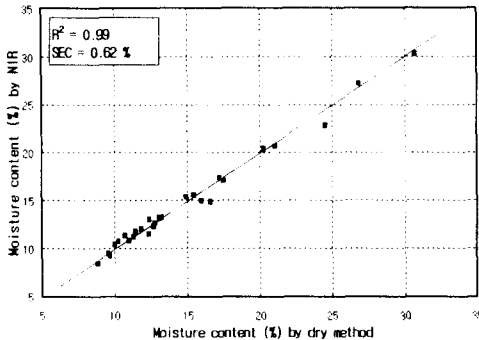


Fig. 2. Prediction of fat content of pepper powder using prediction model (Calibration data)

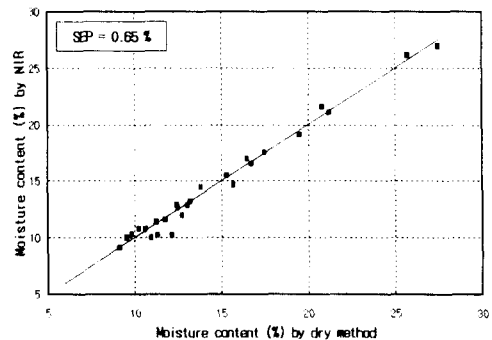


Fig. 3. Prediction of fat content of pepper powder using prediction model (Prediction)

3.3 지방 함량의 검량식 개발

총 52개의 시료에 대한 흡광 스펙트럼과 지방 함량을 측정하였다. 시료는 수분 함량의 검량식 개발에서와 마찬가지로 검량식 작성용 시료와 검증용 시료의 두 집단으로 나누었다. 표 2는 각 집단의 통계적 특성을 나누었다. 각 집단은 비슷한 통계량을 나타내고 있기 때문에 비슷한 특성의 데이터로 판단할 수 있다.

Table 2. The statistic of samples in development of model predicting moisture content

	Calibration	Prediction
Number	26	26
Range (%)	6.45-12.60	6.72-12.90
Mean (%)	9.196	9.305
Std. Dev (%)	1.713	1.738

검량식은 다중 회귀 모형을 기본 모형으로 하였고, 독립 변수 선택은 step-wise 변수 선택법을 이용하였다. 식 (2)는 지방 함량 측정을 위해서 개발된 검량식이다.

$$\text{Fat content (\%)} = 50.123 - 66.240 \times \log\left(\frac{1}{R_{1932}}\right) \quad (2)$$

검량식 개발에 이용된 1932nm의 파장은 지방에 포함되어 있는 탄소(C)와 수소(H)의 이중 결합의 제 3 차 배음(overtone)이며, 이 파장이 지방 함량과 가장 상관 관계가 높은 것으로 나타났다. 개발된 검량식의 결정 계수는 0.82이고, SEC는 0.71%였다. 검증용 데이터를 이용하여 검량식을 검증하였을 때 SEP는 0.87%로 SEC와 비슷한 값을 나타내었다.

그림 4는 검량식을 이용하여 검증용 데이터에 적용한 결과이다.

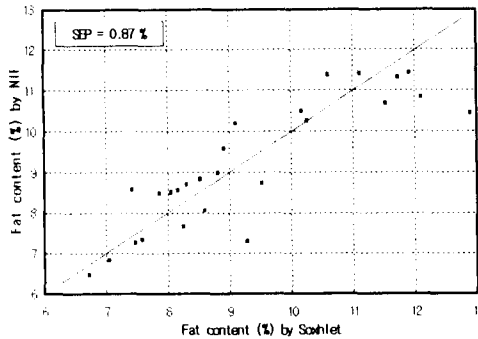


Fig. 4. Prediction of fat content of pepper powder using prediction model

지방 함량을 측정하는 검량식의 경우, 수분 함량과는 달리 우수한 측정 능력을 나타내고 있지 않다. 이는 고춧가루 입자의 크기, 측정 시료의 밀도 등의 영향 등에 의한 것으로 볼 수 있다 따라서, 이러한 영향들을 개선시키기 위한 검량식 개발법이 이용되어야 한다.

최근에 검량식 개발법으로 많이 이용되는 분석법으로는 측정된 스펙트럼 중 한두개의 파장을 이용하는 방법이 아닌 전파장을 이용하는 PCR(principal component regression)이나 PLS(partial least square) 등의 통계적 방법과 신경회로망(neural network) 같은 인공 지능 기법 등이 있으며, 이들을 이용하여 검량식의 성능을 개선시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 요약 및 결론

근적외선 분광 분석법을 이용하여 고춧가루의 수분 함량과 지방 함량의 신속 측정 가능성에 대해서 연구하였다. 검량식의 기본 모형은 다중 회귀 모형으로 하였으며, 회귀 모형의 독립 변수의 선택은 step-wise법을 이용하였다.

수분 함량을 예측하기 위해서 개발된 검량식은 SEC가 0.62%, SEP은 0.65%정도로 근적외선 분광 분석법에 의한 고춧가루의 수분 함량의 측정 가능성이 매우 높은 것으로 나타났다.

지방 함량을 예측하기 위해서 개발된 검량식은 정확도는 SEC가 0.71%, SEP가 0.87%로 우수한 결과를 나타내고 있지는 않았다. 하지만, 검량식의 기본 모형으로 다중 회귀 모형 이외에, PCR, PLS, 신경회로망 등으로 이용할 경우 검량식의 성능 개선이 이루어 질 수 있을 것으로 판단된다.

5. 참고 문헌

1. 김병수, 김광용, 김상기, 성진근. 1996. 고추, 수지맞는 기술과 유통 전략. 농민신문사
2. 배영민, 조성인. 1996. 근적외선 분광 분석법에 의한 감자칩의 지방 함량 측정. 28(5):p.916-921
3. 조래광, 홍진환, 김현구, 박무현. 1990. 근적외 분광분석법에 의한 건조고추의 품질 측정. 22(6):p.675-680
4. 조성인, 정창호, 노대현. 1997. 10MHz Pulsed NMR을 이용한 고춧가루의 함수율 측정. 한국산업식품공학회지. 1(1):p42-46
5. 주현규 외 5인. 1994. 식품분석법. 유림 출판사
6. Williams, Phil, Karl Norris. 1987. Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. American Association of Cereal Chemists USA