

분광반사특성을 이용한 온주밀감의 품질판정

Quality Evaluation by Spectroscopy in *Citrus unshiu*

이강진* 최규홍* 강경희** 최영훈**

정희원 정희원

K.J. Lee K.H. Choi K.H. Kang Y.H. Choi

1. 서론

제주도에서 생산되는 감귤은 1980년에 12,000ha의 면적에 161,000M/T의 생산량에 불과하던 것이 점차 증가되어 1996년 현재 25,000ha, 514,000M/T으로 그 생산면적과 생산량이 증가되고 있는 추세이다. 또한 생산액면에서 볼 때도 과실의 총 생산액 2조 5천억 중 사과 다음으로 5,448억원의 많은 비중을 차지하고 있으며²⁾, 이는 포도와 배의 생산액을 합친 액수보다 많다.

그러나 이러한 현실에도 불구하고 감귤의 생산성과 부가가치를 향상시키기 위한 농업기계 및 기술의 개발은 미흡한 실정이다. 이는 온난한 지역에서 생산되는 감귤의 특성상 대부분 생산지역이 제주도에 한정되어 있음에 기인한 바 크다.

본 연구에서는 지금까지 크기 선별에만 의존하고 있는 감귤의 수확 후 선별기준을 고급화되어가는 소비자의 기호도와 맞출 수 있게 하기 위하여 감귤의 당도, 산도 및 경도 등의 품질인자를 동시에 판정할 수 있는 선별장치를 개발하기 위한 전 단계로서 가시광선과 근적외선을 이용하여 각각의 품질인자에 대한 감귤의 분광반사특성을 구명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료 및 방법

본 실험의 공시재료는 제주지역에서 생산된 '96년도산 온주밀감을 가락동 도매시장과 영등포 도매시장에서 구매하여 사용하였다.

먼저 대형 시료실이 장착된 적분구 방식의 UV-3101pc Spectrophotometer(Shimadzu, Japan)를 사용하여 400nm에서 1700nm까지의 가시광선 및 근적외선을 시료에 조사한 후 반사스펙트럼을 측정하였다.

경도는 감귤을 종으로 세운 상태에서 적도면의 3 지점을 TA-XT₂ Texture Analyzer(SMS, England)를 이용하여 직경 3mm Needle 프로브로 과피를 관통할 때 나타내는 평균값으로 하였으며, 다음에 감귤을 착즙하여 묽러가제(150 μ m이하)로 여과한 뒤 당산도 동시분석기(Horiba HH-1000, Japan)에 주입하여 굴절 당도와 적정산도를 측정하였다.

* 농촌진흥청 농업기계화연구소

** 농촌진흥청 제주감귤연구소

또한 감귤의 색깔 분포를 측정하기 위하여 감귤의 적도부근 과피 중 평균 착색된 4지점의 착색 정도를 Color-Eye 2145 색채색차계(Macbeth, U.S.A)로 측정하고 Hunter 색좌표로서 평균한 L, a, b값을 나타내었다.

당도, 산도 및 경도를 예측하기 위한 모델개발용 시료로서 감귤 98개를, 예측모델의 검증을 위해서 미지 시료 33개를 각각 이용하였으며, 여기서는 다중회귀분석기법을 도입하여 각각의 품질인자 예측모델을 개발하였다.

나. 스펙트럼의 전처리

측정된 반사스펙트럼(R)은 각 품질인자의 예측모델개발에 이용하기 위하여 흡광도($\log(1/R)$)로 환산한 후 미분 간격을 20nm로 하여 각각을 2차 미분하였다. 당도와 산도, 경도 등을 예측하기 위한 다중회귀모델에는 반사율(R), 반사율의 2차미분값(미분 간격 20nm), 흡광도($\log(1/R)$), 흡광도의 2차미분(미분 간격 20nm)한 값과 각 값들의 비를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 공시재료의 분광 반사율

분광광도계를 이용하여 감귤을 파쇄하지 않은 온전한 상태에서 400nm에서 1700nm까지 측정된 반사율과 흡광도, 그리고 미분간격을 20nm로 하여 2차미분한 흡광도의 2차미분스펙트럼은 그림 1과 같다.

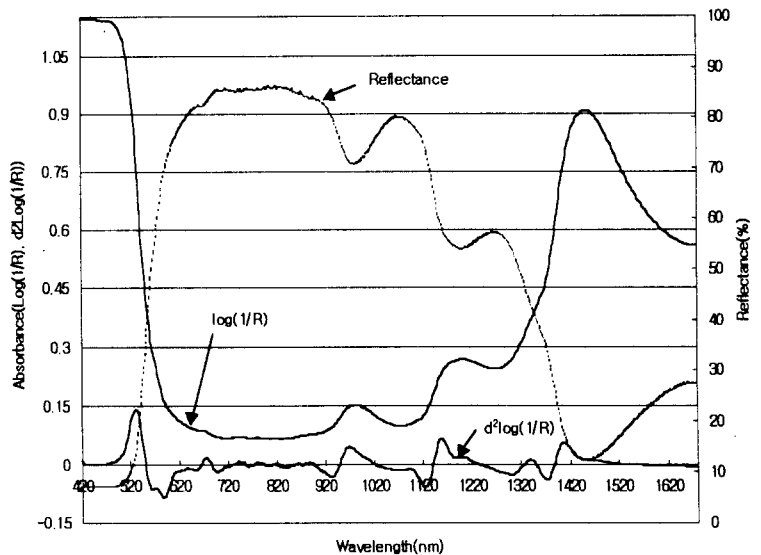


Fig 1. Reflectance, Absorbance and 2nd derivative absorbance of *citrus unshiu*

나. 공시재료의 특성

실험에 사용된 감

귤의 당도와 산도, 과중

및 과육중, 과피중, 경도 등을 측정된 결과는 표 1에 나타난 바와 같다. 당도는 최소 9 brix에서 15 brix까지, 산도는 0.41에서 2.13%까지, 경도는 383.7g에서 991.2g까지 분포하였다. 감귤의 평균적인 과중은 92.67g으로서 과육은 과실 전체무게의 약 79%인 73.25g을 차지하였다. 색채색차계로 측정된 a와 b값은 그림 2에 나타난 바와 같이 색깔의 변화를 나타내는

인자인 a/b가 최소 0.959에서 최대 1.308 사이에 존재하여 전통적인 오렌지색의 범위에 있을 수 있었다⁶⁾.

Table 1 Characteristics of *citrus unshiu*.

	S. S. (Brix)	Acidity (%)	Weight(g)			Firmness (g/3mm ϕ)	Color		
			total	flesh	skin		L	a	b
mean	12.09	0.833	92.67	73.25	19.45	670.23	52.60	33.45	29.35
S. D.	1.03	0.215	7.11	6.17	2.33	111.15	1.27	1.50	0.95
min.	9.00	0.410	78.40	59.50	14.10	383.70	49.54	29.53	26.86
max.	15.00	2.130	114.60	91.70	25.80	991.20	55.43	36.88	31.94

다. 품질인자들의 상관성
 앞에서 측정된 요인
 사이의 상관관계는 표 2에서
 보는 바와 같이 당도와 산도,
 경도, 색깔 인자들 사이에는
 상관계수 0.33이하로 상관성이
 아주 미약한 것으로 나타났
 다. 한편 과실의 무게는 과육
 과는 상관성이 높으나($r=0.95$)
 과피의 무게와는 상관성이 아주
 낮은 것($r=0.53$)으로 나타났
 다.

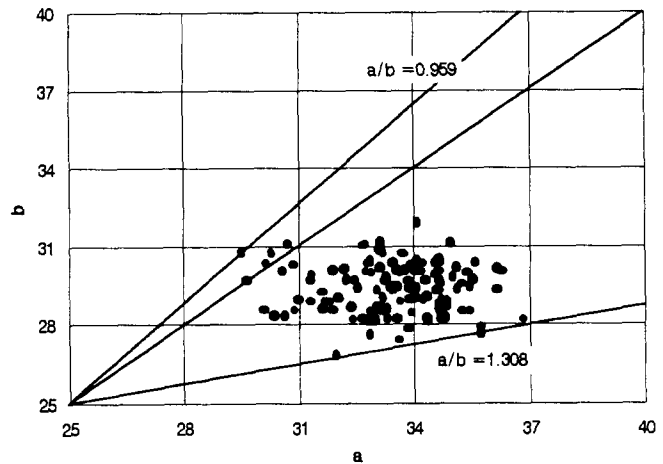


Fig 2. Color distribution of *citrus unshiu*.

라. 분광반사특성을 이용한 품질인자 예측모델 개발

(1) 당도

당도를 예측하기에 유의한 파장을 구명하기 위하여 400nm에서 1700nm까지 전 파장대역에서의 반사율의 2차 미분값(미분 간격 20nm)을 입력변수로 하고, 당도를 종속변수로 하는 당도예측용 다중회귀모델을 개발하였다. 개발된 모델의 R^2 와 SEC는 그림 3에 나타낸 바와 같이 각각 0.796, 0.509 brix이었다.

이 때 사용된 파장은 총 16개로서 566nm, 750nm, 1578nm, 830nm, 772nm, 842nm,

Table 2 Correlation coefficients physical properties.

	soluble solid c.	titrated acidity	total weight	flesh weight	skin weight	firmness	L	a	b	a/b
soluble solid c.	1									
titrated acidity	0.13	1								
total weight	-0.04	-0.14	1							
flesh weight	-0.09	-0.11	0.95	1						
skin weight	0.08	-0.14	0.53	0.25	1					
firmness	0.30	0.10	0.11	0.07	0.16	1				
L	-0.33	0.01	-0.06	0.08	-0.37	-0.05	1			
a	-0.07	0.27	-0.16	-0.20	0.05	-0.04	-0.28	1		
b	-0.32	0.05	-0.02	0.09	-0.28	-0.10	0.87	-0.04	1	
a/b	0.13	0.19	-0.12	-0.21	0.20	0.03	-0.72	0.82	-0.61	1

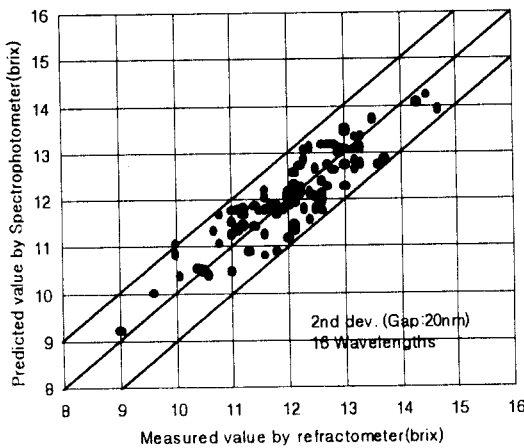


Fig 3 Calibration of soluble solid content by 2nd derivative reflectance. (gap 20nm)

적정산도를 예측하기 위하여 2차미분 전처리한 반사율값의 비와 흡광도의 비, 그리고 2차미분한 흡광도를 입력변수로 한 3가지 다중회귀모델을 개발하였다. 각 모델은 모두 16개의 파장을 입력파장으로 사용하였는데, 3가지 모델 중 가장 양호한 결과를 나타낸 것은 그림 4에 나타낸 바와 같이 2차미분 전처리한 흡광도를 입력변수로 채택한 모델로서 R^2 와 SEC가 각각 0.8320, 0.0964%로 나타났다. 그러나 미지시료를 예측하고자 했을 경우, 그 정확도가 낮아 많은 보완이 요구되었다.

1348nm, 484nm, 1180nm, 634nm, 788nm, 1442nm, 1548nm, 1022nm, 1478nm, 928nm 등이다. 이 모델은 흡광도나 비를 이용한 모델보다 모델개발시의 오차는 작았으나 미지시료를 예측하기에는 미흡하였다. 이는 광에너지가 과피의 두께를 투과할 만큼 세지 못하여 반사되어 나오는 빛이 감광의 성분정보를 충분히 반영하지 못했기 때문인 것으로 판단된다.

(2) 산함량

산함량은 적정산도로서 표시하였는데 여기서는 감광의 대표적 산인 구연산의 함량을 측정하여 나타내었다.

(3) 경도

흡광도와 반사율, 2차미분한 흡광도 등 여러 가지 자료를 입력으로 한 경도예측용 다중회귀모델을 개발한 결과 가장 양호한 결과는 그림 5에 나타난 바와 같이 2차미분 전처리한 흡광도를 입력변수로 채택한 모델로서, R^2 와 SEC가 각각 0.823, 0.907g/3mm ϕ 로 나타났다. 그러나 적정산도와 마찬가지로 미지시료를 예측하고자 했을 경우, 그 정확도가 낮아 많은 보완이 요구되었으며, 이후 광원의 에너지를 높이고 투과형 프로브를 이용하는 등의 시험장치를 개선할 필요성이 제기되었다.

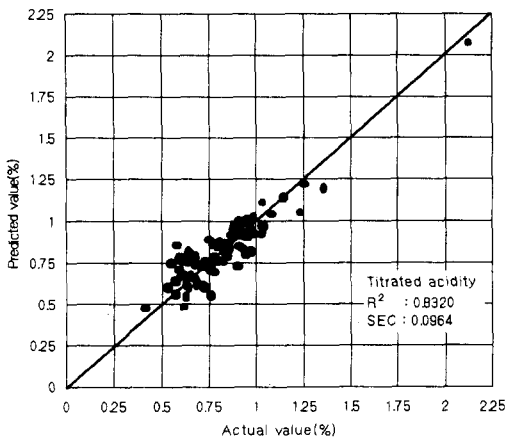


Fig. 4 Calibration of titrated acidity by 2nd derivative absorbance. (gap 20nm)

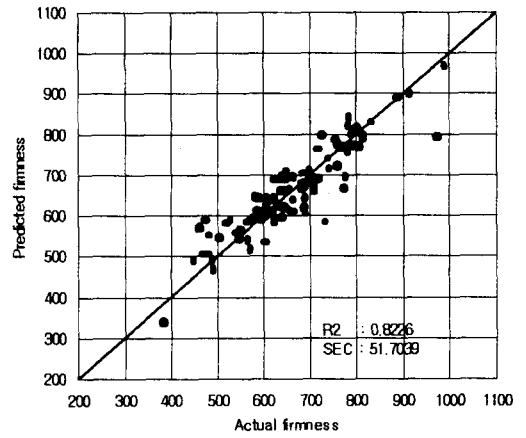


Fig. 5 Calibration of firmness by 2nd derivative absorbance. (gap 20nm)

(4) 흡광도의 2차미분값을 이용한 예측모델

당도를 제외한 경도와 산함량 등을 예측하기 위한 다중회귀모델의 개발에 있어서 흡광도를 2차미분하여 그 값을 그대로 이용하거나, 또는 흡광도의 비를 이용하여 모델을 개발한 결과가 반사도나 흡광도를 미분하지 않은 결과보다 양호하였으며, 이를 이용한 분석 결과는 표 3과 같다.

표 3에서와 같이 당도나 산도, 경도 등을 예측하기 위한 모델개발에 있어서 미지 시료의 예측성능은 떨어졌지만 결정계수 0.8 정도의 가능성을 보임으로서 보다 많은 데이터의 축적과 시험방법의 개선 등으로 감귤의 품질을 비파괴적인 방법으로 평가할 수 있을 것으로 판단되었다.

Table 3 Wavelength(nm) for absorbance use to predict soluble solid content(brix), titrated acidity(%) and firmness(g/3mm ϕ).

Soluble solid content(brix)		Titrated acidity(%)				Firmness(g/3mm ϕ)					
2nd-derivative absorbance (λ nm)		2nd-derivative absorbance ratio (λ_1/λ_2)		2nd-derivative absorbance(λ)		2nd-derivative absorbance ratio (λ_1/λ_2)		2nd-derivative absorbance (λ nm)		2nd-derivative absorbance ratio (λ_1/λ_2)	
		λ_1 nm	λ_2 nm			λ_1 nm	λ_2 nm			λ_1 nm	λ_2 nm
754	950	1508	1336	754	856	754	1330	1392	876	1094	1046
1514	780	856	728	852	792	856	1634	950	852	1332	446
1506	756	1348	1670	870	852	852	1554	1394	694	1434	1428
838	884	788	832	786	864	792	832	842	868	518	1664
1368	1552	780	794	1260	1016	870	798	664	554	456	666
1358	1518	1504	768	1350	1258	852	768	1640	1508	1350	576
1040	1024	838	660	982	1024	786	660	1186	1030	894	782
760	1338	856	880	918	932	864	880	802	1528	440	726
R ² : 0.7388		R ² : 0.7058		R ² : 0.8320		R ² : 0.8028		R ² : 0.8226		R ² : 0.8056	
SEC : 0.5747		SEC : 0.6099		SEC : 0.0964		SEC : 0.1044		SEC : 51.7039		SEC : 54.1233	

4. 요약 및 결론

본 연구는 가시광선 및 근적외선 분광반사특성을 이용하여 감귤의 당도와 산도, 경도 등의 품질인자를 비파괴적으로 예측하기 위한 모델을 개발하고자 수행되었다. 분석방법으로서 400nm에서 1700nm의 파장대역의 반사율과 흡광도, 각각의 흡광도의 2차 미분값과 비를 이용하여 품질인자를 파괴하지 않고 예측할 수 있도록 다중회귀분석기법을 도입하였다.

이상의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 가. 당도예측모델에서 가장 양호한 결과를 나타낸 모델은 반사율을 2차미분한 값을 입력 변수로 한 모델이었으며, 모델개발시의 결정계수와 SEC는 각각 0.796, 0.509brix였다.
- 나. 산도예측모델에서는 반사율을 이용하기보다 2차미분 전처리한 흡광도를 입력변수로 채택한 모델이 가장 양호한 결과를 보였는데 이 때의 결정계수와 SEC는 각각 0.8320, 0.0964%로 나타났다. 그러나 미지시료를 예측하고자 했을 경우, 그 정확도가 낮아 많은 보완이 요구되었다.
- 다. 경도예측용 다중회귀모델에서는 2차미분 전처리한 흡광도를 입력변수로 채택한 모델이 가장 양호한 결과를 나타내었으며 이 때의 결정계수와 SEC는 각각 0.823, 0.907g/3mm ϕ 였다. 그러나 적정산도와 마찬가지로 미지시료를 예측하고자 했을 경우, 그 정확도가 낮아 많은 보완이 요구되었으며, 이후 광원의 에너지를 높이고 투과형 프로브를 이용하는 등의 시험장치를 개선할 필요성이 제기되었다.
- 라. 가시광선과 근적외선 분광특성을 이용하여 감귤의 당도와 산도, 경도 등을 예측하기

위한 모델의 개발에 있어서 미지 시료의 예측성능은 떨어졌지만 결정계수 0.8 정도의 가능성을 보임으로서 보다 많은 데이터의 축적과 시험방법의 개선 등으로 감귤의 품질을 비파괴적인 방법으로 평가할 수 있을 것으로 판단되었다.

5. 참고문헌

1. 김우기. 1997. 분광반사특성을 이용한 주요 과실의 비파괴 당·산도 측정. 서울대학교 대학원 석사학위논문.
2. 농림부, 1997. 농림통계연보, 264.
3. 이강진의 4인. 1997. 근적외선을 이용한 사과와 당도예측모델 개발과 비교. 한국농업기계학회지 22(1):206-212.
4. 최창현외 2인. 1997. 가시광선/근적외선 분광분석법을 이용한 사과와 당도 및 경도 측정. 한국농업기계학회지 22(1):200-205.
5. 市川哲生ら. 1992. 近赤外重回歸分析裝置とその應用. 島律評論 別刷. 49(1・2):11-18.
6. Francis, F. J. and F. Clydesdale. 1975. Food Colorimetry: Theory and Application. The AVI Publishing Company, Inc., Westport, Conn.
7. 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.
8. Williams, P. and K. Norris. 1987. Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. American Association of Cereal Chemist Inc., St. Paul, MN.