

# 근적외선 분광기술을 이용한 휴대용 감귤 당도 선과기 성능특성에 관한 연구

윤성운\*, 김재열<sup>+</sup>, 마상동<sup>++</sup>, 김명운<sup>+++</sup>  
(논문접수일 2005. 11. 15, 심사완료일 2006. 8. 10)

## A Study on the Performance Characteristics of Portable Analyzer for Determination of Sugar Content in Citrus Unshiu using Near Infrared Spectroscopy

Sung-un Yoon\*, Jae-yeol Kim<sup>+</sup>, Sang-Dong Ma<sup>++</sup>, Myung-yun Kim<sup>+++</sup>

### Abstract

The purpose of this study is to develop a portable near infrared analyzer measuring the sugar content of the fruits on a tree before harvesting ones. The portable near infrared system consists of a tungsten lamp, a coaxial optical fiber bundle and a multi-channel detector, which has 256 pixels and a concave transmission grating. Reflectance NIR spectra of orange were recorded by using a coaxial optical fiber bundle. The spectra were collected over the spectral range 400~1100nm. Partial least squares regression(PLSR) was applied for a calibration and validation for determination of sugar contents. The multiple correlation coefficient was 0.99 and standard errors of calibration(SEC) was 0.069 brix. The calibration model predicted the sugar content for validation set with standard errors of prediction(SEP) of 0.092 brix. The sugar content in fruits was successfully quantified using the portable near infrared analyzer.

**Key Words** : Near Infrared Spectroscopy(근적외선분광기술), Sugar Contents(당함량), Partial Least Squares Regression(부분최소제곱회귀법), Portable Fruit Analyzer(휴대용과일분석기)

## 1. 서론

과실류의 선별인자는 농산물의 종류 및 소비 형태에 따라

여러 가지가 있지만 기본 항목은 주로 크기, 무게 등의 계급 인자와 색깔, 표면 상태, 외관 등의 외부 품질 인자 그리고 마지막으로 당도, 산도, 내부 부패 등의 내부 품질 인자로

\* 조선대학교 기계공학과  
+ 교신저자, 조선대학교 첨단금형부품소재 BK21 사업단 (jykim@chosun.ac.kr)  
주소: 501-759 광주광역시 동구 서석동 375번지  
++ 조선대학교 대학원 정밀기계공학과  
+++ 서강정보대학 자동차과

구분 할 수 있다.

현재는 주로 청과물의 내부 품질 요인, 즉 당도나 산도의 측정, 내부 갈변과 부패, 결함 등을 검사하는 데 있어서 파괴적인 방법에 의존하고 있는 화학적인 방법은 신속하지 못하고, 전수 검사가 아닌 표본 검사이기 때문에 정확성이 부족하다. 또한 생산자와 소비자의 입장에서 보면 표본 검사로 인한 소비자의 신뢰성이 떨어져 결국에는 생산자는 제 값을 받지 못하는 결과를 초래한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 신속하고 동시에 전수검사를 할 수 있는 내부 품질 판정 기술개발이 절실히 요구 되고 있다.

최근 연구들<sup>(1-8)</sup> 통해서 비파괴 검사법이 널리 이용되고 있으며 일부는 실용화 단계에 있다. Jaren<sup>(9)</sup> 등은 포도의 당도를 근적외선 분광 분석법을 사용하여 분석 하였다. Munchiro<sup>(10)</sup> 등은 배의 당도에 관한 연구에서 근적외 분광 분석법을 이용 하였다.

노상하<sup>(11)</sup>는 650~1050nm 범위에서 후지 사과와 흡수스펙트럼을 2차 미분하여 스펙트럼과 당도와의 상관관계를 분석한 결과 당도 판정이 가능하다는 연구결과를 발표하였다.

본 연구에서는 비파괴용 과실선별장치로 개발된 휴대용 분석 장비를 사용하여 국내 제주도산 감귤의 당도를 비파괴적으로 측정할 수 있는 다중 회귀 예측 모델을 개발하고, 미지 시료인 감귤에 대한 당도를 검증하고자 하였다.

## 2. 당도예측용 근적외선 모델의 개발

물질내의 성분이 빛을 흡수하는 세기(흡광도)는 그 성분의 농도에 비례하므로 성분농도와 흡광도와의 관계를 미리 구해두면 흡광도에서 미지 시료의 성분 농도를 구할 수 있다. 농산물이나 식품과 같은 생물 시료의 흡광도는 몇 개 성분의 단일 파장에서의 흡수가 겹쳐 나타나기 때문에 하나의 광파장만으로 그 성분을 추정하기가 어려우므로 흡수파장 이외의 다른 성분의 영향을 제거해야 한다.

근적외선분광법에서는 당도를 예측하기 위해 다중회귀분석법(multiple linear regression, MLR)이나 부분최소제곱회귀법(partial least square regression, PLSR), 인공신경망(artificial neural network, ANN), 주인자분석(principal component regression, PCR) 등의 다양한 기법이 도입되고 있다. 본 연구에서는 근적외선 분광분석기에 사용하는 수학적 모델중 정확도가 가장 높은 것으로 알려진 부분최소제곱회귀법을 이용한 시스템을 제작 하였다.

### 2.1 부분 최소제곱회귀법 모델

부분최소제곱회귀법(PLSR)은 스펙트럼 행렬을 고유벡터 집합과 스코어로 분해하고 회귀시키기 전 분해과정시에 농도정보를 사용한다. 이런 이유로 고농도의 스펙트럼은 저농도의 스펙트럼보다 더 많은 가중치를 가진다.

PLSR은 기존에 존재하는 스펙트럼 데이터와 구성농도 사이의 상호관계를 이용하는 것에 불과하다. 스펙트럼 데이터는 가장 일반적인 변형형태별로 분해될 수 있으므로 농도데이터도 또한 분석이 가능하다. 따라서 두 개의 벡터집합과 그에 상응하는 두 개의 스코어 집합이 생성된다. 그 중에 하나는 스펙트럼 데이터, 다른 하나는 구성농도를 위한 것이다.

PLSR은 단일단계 공정으로서 분리된 회귀단계가 없는 대신 스펙트럼 데이터와 농도 데이터에 대한 분해를 동시에 실시한다. 모델에 대한 각각의 새로운 인자가 계산되면, 그 인자의 기여도가 초기 데이터에서 제거되기 전에 스코어는 변환된다. 새롭게 형성된 데이터 행렬은 다음 인자를 계산하는데 쓰이고, 그 과정은 설정된 인자 수(desired number of factors)에 도달할 때까지 반복된다. 최종 스펙트럼벡터가 관심 있는 구성요소(constituents)에 직접 관계를 갖는 것이다.

PLSR과 PCR의 가장 큰 차이점은 농도가 스펙트럼 분해시 계산 과정에 포함 된다는데 있고, 이로 인해 두 개의 고유벡터 집합이 생긴다. 이는 스펙트럼 데이터의 공통편차(common variation)를 나타내는 스펙트럼 부하집합(spectral loadings)과 회귀구성요소(regression constituent)에 해당하는 스펙트럼의 변화를 나타내는 스펙트럼 가중치(spectral weights) 집합이다. 따라서, 두 개의 스코어 집합이 있는데 하나는 스펙트럼 데이터(S), 다른 하나는 농도데이터(U)를 위한 것이다.

### 2.2 PLSR 회귀모델의 예측

PLSR 모델은 스펙트럼 행렬을 고유벡터 집합과 스코어로 분해하는데 이 때 농도정보를 이용함으로써 고농도의 스펙트럼은 저농도의 스펙트럼보다 큰 가중치를 가지게 된다.

일반적인 스펙트럼분석에 필요한 요인수를 증가시키면서 PRESS(prediction residual error sum of squares)의 변화를 관찰하여 그 값이 수렴될 때의 요인수를 최적의 요인수로 보고, 이를 이용한 모델을 미지시료의 예측에 적용하는 것이 일반적이다.

PRESS는 아래와 같은 식 (1)로 정의된다.

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (1)$$

여기서,  $n$  : 시료의 수  
 $y$  : PLS 회귀분석에 의한 예측 값  
 $\bar{y}$  : 실험에 의한 측정 값

### 3. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용한 과실은 제주도 농업 시험장에서 재배한 감귤을 48시간 동안 숙성한 제주도 감귤만을 대상으로 하였으며, 크기는 50mm~66mm 사이의 감귤만 사용하였다.

본 연구에서 과실의 가시광선 및 근적외선흡수 스펙트럼을 측정하기 위해 사용된 휴대용 비파괴 근적외선 분광 광도계는 Fig. 1에 나타내었다. 휴대용 비파괴 근적외선 분광광

도계는 시료에서 반사된 에너지를 분광 분석기에 전달하기 위해서 프로브에 70여 가닥의 다발형 광섬유로 구성되어 있으며, 본체에는 텅스텐 할로겐 광원과 400~1100nm를 측정할 수 있도록 PDA 형태의 분광기로 구성되어 있다. 또한 휴대가 가능하도록 본체 내부에 산업용 컴퓨터를 적용하여 실시간으로 측정이 가능하도록 구성되어 있다.

Fig. 2는 휴대용 비파괴 과일 선별기의 본체를 3차원으로 설계한 것으로 도면에서와 같이 내부에서는 텅스텐- 할로겐 광원(Light source), 분광기(spectrometer), 검출기(Detector)로 구성되어 있다. 이것은 흡광도 측정을 위하여 기본적으로 구성하는 구성품이며, 이 데이터를 산업용 일체형 PC를 통해서 데이터를 확인 할 수 있도록 설계 제작 하였다.

Fig. 3은 3차원 프로브 도면이다. 과일의 표면에 접촉이 잘 되며, 과일과 프로브 사이에 차폐가 가능하도록 제작하여 최소한의 잡광(stray light)이 들어가도록 제작 하였으며, 또한 광 파이버 부분에는 슬릿형태로 구성되어 있어 프로브 내로 들어오는 잡광을 배제하도록 설계하였다.

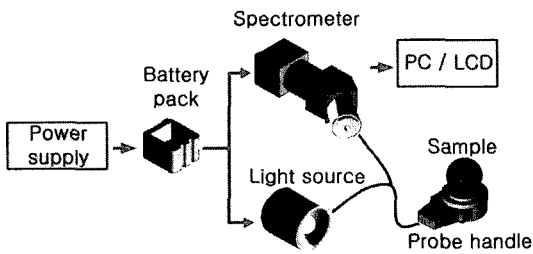
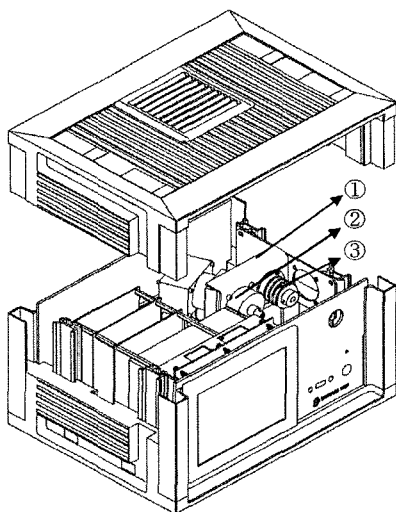
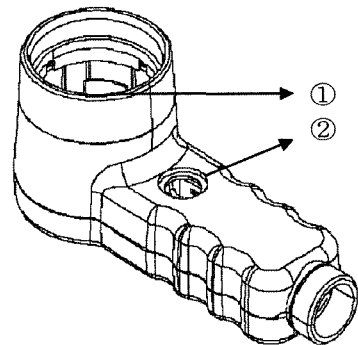


Fig. 1 Schematic diagram of Portable near infrared analyzer



① Spectrometer ② Detector ③ Light Source

Fig. 2 3D Drawing of Portable near infrared analyzer



① 과일측정부, ② on/off 스위치

Fig. 3 3D Drawing of Probe handle in Portable near infrared analyzer

Table 1 Specifications of Portable near infrared analyzer

Measuring list	Sugar degree
Measuring method	Near Infrared Spectroscopy method(400~1100nm)
Measuring time	2s~5s
Power	AC220V/60Hz battery
Size	310×190×250
Weight	10kg

### 3.1.2 시판 굴절 당도계를 이용한 당도 측정

스펙트럼을 측정한 과실은 ± 0.2% Brix의 정밀도를 가진 디지털 굴절 당도계(PR-1, ATAGO, Japan)를 사용하여 측정하는데, 대부분 가용성 고형 함량의 당이므로 이 측정장비를 사용하여 당도를 측정하여 비교 하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 감귤의 물성

본 연구에서 사용된 감귤의 당도분포는 가장 낮은 당도 값 6.5brix 부터 가장 높은 당도 값 9.7brix 이다. 감귤의 크기는 측정데이터의 정확도를 유지하기 위하여 휴대용 근적외선 분광 광도계의 프로브 직경보다 더 큰 크기인 50~66mm의 감귤만을 선별하여 측정하였다.

### 4.2 당도별 스펙트럼 특성

특정한 과실의 당 함량은 과수에서 자라는 동안 품종과 토양 그리고 기후 조건에 따라 상당히 변할 수 있으며, 이러한 과실의 당도를 비파괴 근적외선 분광 광도계로 측정하기 위해서 본 연구에서는 서로 다른 당도를 가진 감귤만을 사용하여 시료별 스펙트럼의 특성을 연구하였다. 스펙트럼 특성 연구를 위하여 서로 다른 당도를 가진 감귤(7.1, 8.3, 9.0 brix)의 흡광도 스펙트럼을 측정하였는데, 이 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 당도가 다른 하우스 감귤의 흡광 스펙트럼은 0.2AU에서부터 1.2AU까지 흡광도가 나왔다. 이때 사용된 기준 스펙트럼을 측정하기 위하여 검체 측정 직전에 테프론을 사용하여 샘플링 측정을 시행하였다. 400부터 1100nm까지의 스펙트럼을 얻었으며, Fig. 4는 그중에서 500부터 1100nm까지의 스펙트럼을 나타내고 있다. 이 스펙트럼을 보면 600nm에서 700nm부근에서 당도의 차이를 볼 수가 있는데 이 특성 스펙트럼은 카로티노이드 색소 흡수로 판단된다. 그리고 500부터 600nm의 특성 스펙트럼은 감귤의 성숙 정도에 따라 감귤에서는 붉어지는 경향이 다른 과실에 비해 상대적으로 낮게 나타나 차이가 없는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 측정한 감귤의 특성 스펙트럼을 1차 미분한 스펙트럼이다. 카로티노이드 색소 흡수부분의 스펙트럼을 명확하게 볼 수 있으며 이 경우 당도 스펙트럼은 600에서 700 nm 까지가 확실한 당도에 따른 차이가 나타난다는 것을 볼 수 있다. 특히 미분 스펙트럼이 전처리 이전의 흡광 스펙트럼에 비해 명확하게 데이터 차이가 나는 것을 알 수 있다.

### 4.3 당도 측정 결과

400nm부터 1100nm까지 3nm간격으로 추출한 256개의 파장에 대한 흡광도를 입력 데이터인 독립 변수로 한 다중 회귀 분석을 이용하여 당도 예측 모델을 개발 하였다. 분석용으로 40개의 시료를 취하여 검량식 작성용으로 사용하였다. 본 실험에서는 부분최소제곱법을 이용하여 당도 성분을 분석하였다. 검량식은 굴절 당도계를 사용하여 당도값과 스펙트럼 사이의 수학적 관계를 평가하는 과정이며, 비어의 법칙(Beer's law)에 의하여  $\text{Log}(1/T)(X)$ 와 당도 값에 의해 측정된  $(Y)$ 는 수학적으로 선형이며 관계식은 다음과 같다.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 \cdots \beta_p X_p \quad (2)$$

여기서  $\beta_0$ 는 검량식의 절편,  $\beta_1 \beta_2 \cdots \beta_p$ 는 요인 변수의 계수를 나타낸다. 검량식 작성은 요인 변수를 변화 시키면서

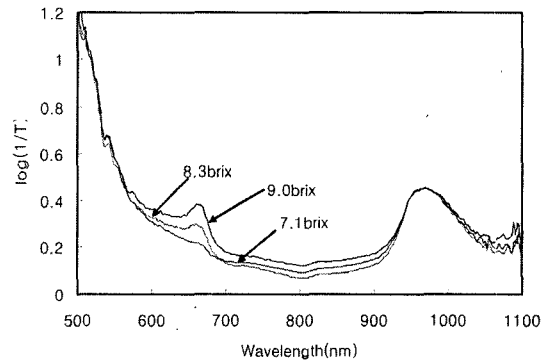


Fig. 4 Absorbance spectra of Citrus unshiu with different Brix values

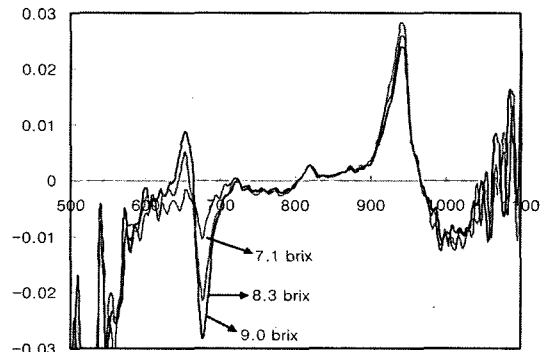


Fig. 5 1st derivative spectra of citrus unshiu with different Brix values

결정계수 (R)과 표준오차(SE)로 평가하여 적합한 검량식을 결정하게 된다. 이러한 타당성 검사에 있어 스펙트럼을 분석

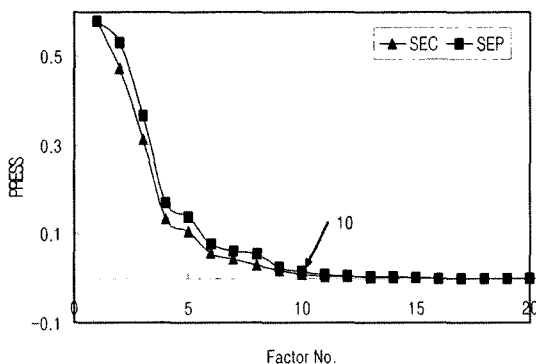
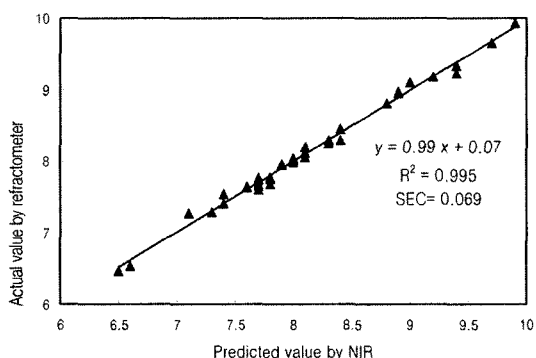
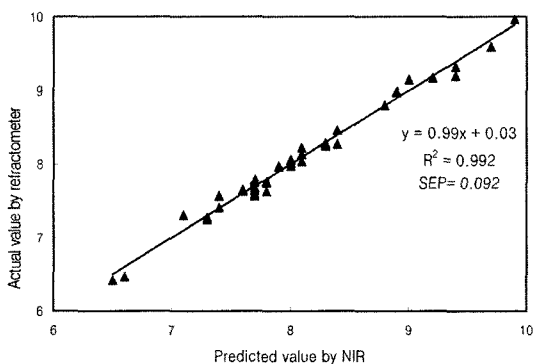


Fig. 6 Determination of optimal no. of factor in PLSR between NIR spectrum and Citrus unshiu



(a) Calibration



(b) Prediction

Fig. 7 Calibration and prediction using PLSR model in 400 to 1100nm wavelength region

하는데 필요한 요인수를 임의로 증가 시키면서 동시에 PRESS의 변화를 관찰하여 그 값이 수렴될 때 요인수를 최적의 요인수로 선정하여 모델을 개발한 다음, 개발된 모델을 이용하여 미지 시료를 예측하는 방법을 사용하였다.

Fig. 6에서 요인수가 10에서부터 press의 변화가 거의 나타나지 않으므로 이 값을 최적의 요인수로 결정하였다. 여기서 총 10개의 요인을 적용하여 PLSR 모델을 개발한 결과 Fig. 7 (a)와 같이 결정 계수는 0.995이고, SEC는 0.069 brix이다. 이 모델을 이용하여 미지 시료의 당도를 예측한 결과 Fig. 7 (b)에서 보는 바와 같이 결정계수가 0.992이고 Bias는 -0.004 brix, SEP는 0.092 brix로 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 개발된 휴대용 비파괴 과일 선별기를 통해서 감귤의 당도측정이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

## 5. 결론

개발된 휴대용 근적외선 과일 선과기를 사용하여 감귤의 당도를 측정된 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 당도 함량을 측정하기 위하여 PLSR 회귀법을 사용하여 40개의 검량식을 구성하였으며, 최적의 요인수는 10개로 하였을 때 가장 양호한 결과를 확인할 수 있었다.
- (2) 성능 측정을 위하여 측정된 데이터의 검정한 결과는 요인 변수 10에 대한 검량식의 결정 계수 R은 0.992, SEP는 0.092 brix로 성능이 우수함을 확인할 수 있었다.
- (3) 개발된 휴대용 근적외선 과일 선과기를 사용하면 수확 전 과일의 당도를 비파괴 적으로 선별 출하가 가능하다는 것을 알 수 있었다.

## 후기

이 논문은 2003년도 조선대학교 연구조교 지원에 의해서 연구되었음.

## 참고문헌

- (1) Norris, K. H. and Hart, J. R., 1965, "Direct spectrophotometric determination of moisture content of grain and seeds," *Principles and Methods of measuring moisture in Liquids and Solid*, Vol. 4, pp. 19~25.
- (2) Osborne, B. G. and Feam, T., 1986, *Near Infrared*

- Spectroscopy in Food Analysis*, John Wiley & Sons, New York.
- (3) Williams, P. and Norris, K., 1987, "Near Infrared Technology in the Agriculture and Food Industries," *American Association of Cereal Chemist*, Vol.16, pp. 122~218
- (4) Williams, P. C. and Rreston, K. R., Nomis, K. H. and Starkey, P. M., 1984, "Determination of Amino Acids in Wheat and Barley by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy," *Journal of Food Science*, Vol. 49.
- (5) Pedretti, N., Bertrand, D., Devaux, M. F. and Sire, A., 1982, "Identification of Chemical Constituents by Multivariate Near-Infrared Spectral Imaging," *Anal. Chem.* Vol. 64, pp. 664~670.
- (6) Kim, H. U., 1995, "Nondestructive Determination of sugar content in Fruit by Near Infrared Spectroscopy Thesis of Master," Seoul National University.
- (7) Seo, U. J., 2003, "Determination of the water content in Citrus leaves by portable near infrared system," *TKSAS*, Vol. 16(3), pp. 277~280.
- (8) Choi, C. H., 1997, "Prediction of soluble Solid and Firmness in Apple by Visible Near-Infrared Spectroscopy," *KSAM*, Vol. 22, pp. 256~261.
- (9) Jaren, C., Ortuno, J. C., Arazuri, S., Arana, J. I. and Salvadores, M. C., 2001, "Improved methods of continuous monitoring," *International Journal of Infrared & Millimeter Waves*, Vol. 22, pp. 1521~1530.
- (10) Munehiro, T. and Takayuki, K., 1996, "Simple rainflow counting algorithms," *J. Agric, Food chem*, Vol. 44, pp. 272~283.
- (11) Noh, S. H., 1997, "Non destructive Measurement of sugar Acid Content in Fruits using Spectral Reflectance," *KSAM*, Vol. 22, pp. 247~250.