

## 국내 원산지별 고춧가루의 매운맛 비파괴 측정기술 개발

모창연<sup>1</sup> · 이강진<sup>1</sup> · 임종국<sup>1</sup> · 강석원<sup>1</sup> · 이현동<sup>1</sup> · 조병관<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>농촌진흥청 국립농업과학원, <sup>2</sup>충남대학교 바이오시스템기계공학과

### Development of non-destructive pungency measurement technique for red-pepper powder produced in different domestic origins

Changyeun Mo<sup>1</sup>, Kangjin Lee<sup>1</sup>, Jong-Guk Lim<sup>1</sup>, Sukwon Kang<sup>1</sup>, Hyun-Dong Lee<sup>1</sup>, Byoung-Kwan Cho<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Suwon, Korea

<sup>2</sup>Department of Biosystems Machinery Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

Received on 7 November 2012, revised on 15 December 2012, accepted on 20 December 2012

**Abstract** : In this research, the feasibility of non-destructive measurement technique of pungency measurement was investigated for the red-pepper powders produced in different domestic areas in South Korea. The near-infrared absorption spectra in the range of 1100 nm~2300 nm was used to measure capsaicinoids content in red-pepper powders by using a NIR spectroscopy equipped with Acousto-optic tunable filters (AOTF). Four three different red-pepper powders from 14 different locations were collected and separated in three different particle size (below 0.425 mm, 0.425~0.71 mm, 0.71~1.4 mm) for the spectral measurements. The partial least square regression (PLSR) models to predict the capsaicinoids content depends on particle size were developed with the measured spectra. The determinant coefficients and standard errors of the developed models for the red-pepper powders of below 0.425 mm, 0.425~0.71 mm, and 0.71~1.4 mm were in the range of 0.859~0.887 and 12.90~12.99 mg/100 g, respectively. The PLS model with the pretreatment of Standard Normal Variate (SNV) for the red-pepper powders below 1.4 mm particle size showed the best performance with the determinant coefficient of 0.844 and the standard error of 14.63 mg/100 g.

**Key words** : Red-pepper powder, Capsaicinoids content, Near infrared spectroscopy, Partial least squares regression, Geographic origins

## I. 서론

고추는 농산물 중에서 미국 다음으로 가장 높은 생산액 (11,096 억원, 2010)을 차지하고 있는 농가 주요 소득원으로서 우리 식생활에서 빠질 수 없는 대표적인 매운맛의 향신 조미료 원료로 사용되고 있다. 또한 고추는 동일한 품종이라도 일조량, 강수량, 토양 특성 등 재배 조건이나 수확 시기의 차이에 따라 매운 맛을 내는 capsaicinoids 함량이 다르다. 따라서 고춧가루의 매운맛을 정량적으로 측정하고 등급화하는 것은 매우 중요하다. 하지만 고춧가루 매운맛 표시에 따른 매운 정도가 회사마다 또한 제품마다 일정하지 않아 고추나 고춧가루를 원료로 사용하는 김치나 고추

장 등의 고추가공식품에서 매운 정도의 규격화가 어려워 때로 소비자가 동일 제품에 대한 매운 맛에 대한 정도를 가늠하기 어려웠다.

지금까지 고춧가루의 매운 맛을 측정하기 위해서는 고춧가루에서 매운 맛을 나타내는 주성분인 capsaicinoids를 복잡한 전처리 작업을 거친 후 추출하여 고가의 고성능액체크로마토그래피(HPLC; High Performance Liquid Chromatography) 등의 정밀분석장비로 측정하고 있다. 이 방법은 숙련된 전문가의 고춧가루에서 capsaicinoids를 추출하기 위한 화학적 전처리를 필요로 하여 분석시간과 비용이 많이 소요되고, 또한 전수검사가 어렵다는 단점이 있다. 이러한 점을 개선하기 위하여 HPLC의 컬럼을 개선하거나 capsaicinoids를 추출하는 전처리 방법을 개선함으로써 HPLC 분석에 소요되는 시간을 단축시키는 연구가 수행 되었다(Barbero et

\*Corresponding author: Tel: +82-42-821-6715

E-mail address: chobk@cnu.ac.kr

al., 2008; Ha et al., 2008). 또한 전자코나 전류전압법 등을 이용하여 capsaicinoids 함량을 신속하게 측정하는 연구도 시도되고 있다(Korel et al., 2002; Kachoosnagi et al., 2008).

농식품의 내외부 품질이나 성분을 비파괴적으로 측정할 수 있는 대표적 기술 중 하나인 근적외선 분광법은 수분함량이나 단백질뿐만 아니라 가용성 고형물이나 산함량 측정하는 연구에 많이 활용되어 왔으며, 일부는 이미 산업현장에서 활용되고 있다(Kawano et al., 1993; Noh et al., 1997; Lee et al., 2004; Son et al., 2009). 또한 근적외선 분광 기술을 이용하여 고춧가루에 함유된 함수율이나 capsaicinoids 함량 같은 품질 측정에 관한 연구도 수행되었다(Cho et al., 1990; Lee et al., 2005). 특히 본 연구팀에 의해 동일 지역에서 생산된 고춧가루에 대하여 capsaicinoids 함량 예측을 위한 부분최소제곱(PLS) 회귀모델을 개발하여 capsaicinoids 함량 기술에 관한 기초자료를 제시한 바 있다(Mo et al., 2011). 그러나 개발된 고춧가루의 capsaicinoids 함량측정 기술이 여러 지역에서 생산되는 다양한 고춧가루에 적용될 수 있는가에 대한 추가적인 연구의 필요성이 제기되어 왔었다.

고추는 품종에 따라 매운맛의 주성분인 capsaicinoids의 함량이 다르고 동일한 품종이라도 재배 지역에 따라 캡사이신 함량의 차이가 크게 나타난다(Shin and Lee, 1991; Park, 2004; Kim et al., 2006). 따라서 단일지역에서 생산된 고춧가루뿐만 아니라 여러 지역에서 생산된 고춧가루들에 대해 통합 적용할 수 있는 캡사이신 함량 측정기술이 요구되고 있다.

본 연구에서는 고춧가루 시료를 수평으로 회전시키면서 시료 전체표면의 근적외선 스펙트럼을 측정하여 고춧가루의 캡사이신 함량을 비파괴적으로 측정할 수 있는 시스템을 구축하였다. 개발된 시스템을 이용하여 전국 여러 지역에서 생산된 고춧가루에 대하여 캡사이신 함량을 예측하는 부분최소제곱회귀(Partial Least Squares Regression, PLSR) 모델을 개발하였다. 또한 고춧가루 입도에 따라 캡사이신 함량 예측에 적합한 스펙트럼 전처리 조건을 구명하였다.

## II. 재료 및 방법

전국에서 생산된 고춧가루를 구입하여 시료를 만들었고

이 시료들에 대하여 각각 입도를 3수준으로 조제하였다. 고춧가루의 매운맛을 측정하기 위해 제작한 근적외선 스펙트럼 시험 장치를 사용하여 고춧가루의 스펙트럼을 측정하고 HPLC로 capsaicinoids 함량을 측정하여 비교하므로 근적외선 스펙트럼에 의한 capsaicinoids 함량을 비파괴적으로 예측할 수 있는 모델을 개발하고자 하였다. 획득한 스펙트럼에 다양한 전처리를 적용하여 PLSR 모델의 정확도를 높이고자 하였다. 개발한 예측모델의 예측 정확도를 검증하기 위해 교차검증법을 적용하였다.

### 1. 재료

2008년에 전국 14개의 고춧가루 가공공장에서 여러 가지 품종을 혼합하여 매운맛을 구분하여 판매하는 고춧가루 43종을 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 구입하였다. 이를 이용하여 김장용, 조미용, 고추장용 등으로 사용되는 고춧가루 입도와 같이 입도를 3수준으로 구분하였다. 이때 각각의 고춧가루 시료의 입자 크기는 표준망체(Chunggye Industrial MFG, Gunpo, Korea)를 이용하여 0.425 mm이하 (I), 0.425~0.71 mm (II), 그리고 0.71~1.4 mm (III)의 3수준으로 맞추었으며, 입도별 각 43개씩 총 129개의 공시재료를 만들었다. 이 때 고춧가루의 함수율은 9%~10% 정도였다.

### 2. 고춧가루 스펙트럼 측정 장치 및 스펙트럼 획득

Fig. 2에 보여준 바와 같이 고춧가루의 capsaicinoids

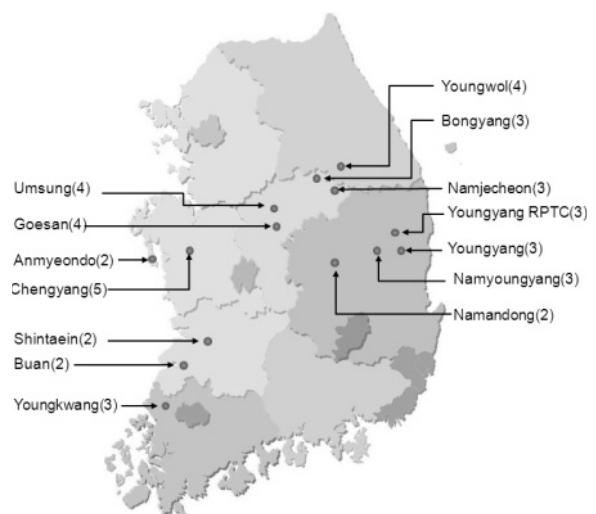
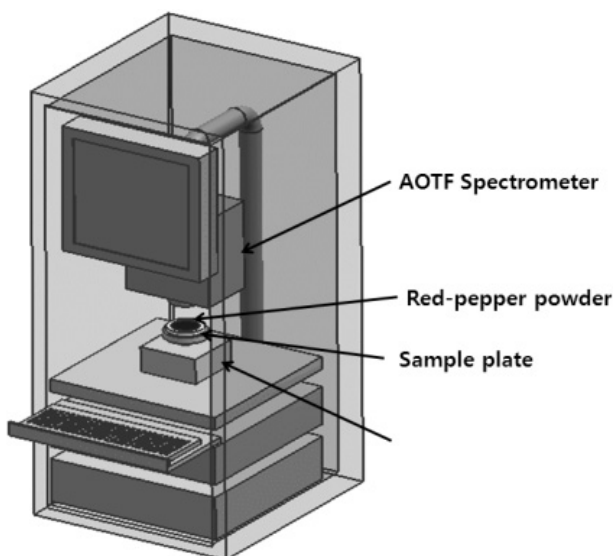


Fig. 1. Geographic origins of red pepper powders used in the experiments.

함량을 측정하기 위하여 1100 nm~2300 nm 영역의 근적외선 흡광도 측정용 Acousto-Optic Tunable Filter - Near Infra Red Spectrometer(Brimrose co., Luminar 2030, Sparks, Maryland, USA), 고춧가루를 담은 시료 용기와 시료용기를 회전시키는 시료 회전장치와 광원으로 텅스텐 할로겐 램프(35 W)로 구성된 시험 장치를 제작하였다.

고춧가루의 입자의 크기, 다짐 정도가 다르거나 표면의 상태가 고르지 않은 경우에 조사된 광의 산란이나 반사 정도가 달라져 동일 시료에서도 근적외선 흡광도 차이가 발생하므로, 이를 최소화하기 위하여 고춧가루를 시료용기에 담을 때 다짐 정도를 비슷하게 하고 표면을 최대한 균일하게 하였다. 또한 고추의 가식부는 과피, 종자, 태좌로 이루어져 있고, 이들 중 태좌는 양이 가장 적지만 capsaicinoids 함량이 가장 높기 때문에 태좌가 섞인 위치에 따라 매운 맛의 정도가 크게 달라진다(Shin and Lee, 1991). 따라서 태좌가 분포된 위치나 양에 따라 매운맛이 달라지는 영향을 최소화하기 위하여 고춧가루를 담은 용기를 회전시키면서 전체 표면의 스펙트럼을 50회 측정하였고, 안정적인 스펙트럼을 얻기 위하여 50번 측정한 데이터의 평균값을 이용하였다. 고춧가루를 담은 용기(직경 95 mm, 깊이 4.5 mm)를 4.4 rpm으로 회전시키면서 고춧가루 표면에 근적외선을 조사함과 동시에 반사 스펙트럼은 1100 nm에서 2300 nm 까지 2 nm 간격으로 측정하였고 이를 이용하여 근적외선 흡광도를 환산하였다.

고춧가루 시료는 밀폐용기에 담아 냉장고에 보관하였으



**Fig. 2.** Schematic diagram of the NIRS measurement system for the measurement of capsaicinoids contents of red pepper powders.

며, 하루에 3시간 간격으로 3회에 걸쳐 근적외선 흡광도를 측정하였다. 용기에 담긴 고춧가루를 스펙트럼 측정 전에 흔들어 혼합한 후 스펙트럼 측정용 시료를 채취하여 매번 측정용 시료를 동일하지 않도록 하였다. 실험시에는 냉장고에서 고춧가루를 꺼내어 스펙트럼을 1회 측정한 후 다시 밀폐용기에 담았으며, 약 3시간이 경과한 후 밀폐용기를 흔든 후 다시 고춧가루를 꺼내어 두 번째 측정을 하였으며, 세 번째도 두 번째와 동일한 방법으로 측정하였다. 총 9일 동안 반복하여 129개의 고춧가루 시료에 대해 27 차례 측정을 하여 총 3483개의 데이터를 얻었으며, 이를 데이터 분석에 사용하였다.

### 3. Capsaicinoids 분석

고춧가루시료의 capsaicinoids 함량 분석은 American Spice Trade Association(ASTA) 방법에 준하여 측정하였다(ASTA, 1997). 고춧가루 1 g을 정량하여 가압식 밀폐용기에 넣은 후 Ethanol(95%) 25 mL를 가하여 60°C로 2시간 30분 동안 가열하여 capsaicinoids를 추출하였다. 추출액은 GHP Acrodisc Syringe filter(PALL, P/N 6054563-1, USA)로 여과하고, 여과액 20  $\mu$ L를 HPLC에 주입하여 정량하였다. 이때 사용한 컬럼은 Unison UK-C18(Imtakt, USA)을 이용하였고, 이동상은 methanol : 0.1% Phosphoric acid = 65 : 35로 조제하였다. HPLC 분석조건은 이동상의 유속은 1.0 mL/min로 하고, UV 검출기를 사용하여 280 nm 파장에서 분석하였다. 검량식 작성에 사용된 표준물질은 capsaicin(Sigma, M-2028, USA)과 dihydrocapsaicin(Sigma, M-1022, USA)을 사용하였다. 고춧가루의 매운맛 성분인 capsaicinoid계 화합물중 capsaicin과 dihydrocapsaicin이 차지하는 비중이 90% 이상이므로 capsaicinoids 총량은 capsaicin과 dihydrocapsaicin의 합으로 하였다. 고춧가루의 캡사이신 함량 분석은 129개의 시료에 대하여 3번 샘플을 채취하여 387개의 시료에 대해 3회 반복 측정하였다.

### 4. 고춧가루 캡사이신 함량 예측 모델 개발

고춧가루 입도에 따라 0.425 mm 이하(Case I), 0.425~0.71 mm(Case II), 0.71~1.4 mm(Case III), 그리고 이들을 통합한 시료 1.4 mm이하(Case IV)등 4종에 대하여 capsaicinoids 함량 판정 모델 개발을 위해 Case I, Case II,

CaseⅢ는 1161개, Case IV는 각 수준을 통합한 3,483개의 데이터를 사용하였다.

고춧가루의 캡사이신 함량 예측모델을 개발하기 위하여 부분최소제곱회귀법(PLSR)을 사용하였다. 최적의 요인을 찾기 위하여 요인수 증가에 따라 PRESS(prediction residual error sum of squares)의 변화를 관찰하여 그 값이 최소가 되는 지점의 요인수를 최적의 요인수(number of factors)로 결정하고, 개발한 모델의 예측성능을 검증하기 위하여 교차검정(cross validation)을 실시하였다.

고춧가루에 함유된 캡사이신 함량의 예측정확도를 향상시키기 위해 여러 가지 스펙트럼 전처리 기법을 사용하여 PLSR 예측 모델을 개발하였다. 적용한 스펙트럼 전처리 기법들은 발생하는 빛의 산란이나 광원의 잡음 등을 제거하기 위하여 스펙트럼의 평균값으로 보정하는 평균정규화(mean normalization), 스펙트럼의 최대값으로 보정하는 최대값 정규화(maximum normalization), 스펙트럼의 최대값과 최소값으로 보정하는 범위 정규화(range normalization), 미분하여 보정하는 1차 미분(1st derivatives)과 2차 미분(2nd derivatives), 전체 스펙트럼의 표준 편차로 스펙트럼을 정규화하여 보정하는 SNV(standard normal variate), 이상적인 스펙트럼을 기준으로 스펙트럼을 보정하는 MSC(multiplicative scattering correction), 스펙트럼의 최소값으로 보정하는 기준선 보정(baseline)과 스펙트럼의 잡음을 제거되도록 완만하게 보정하는 평활화(smoothing) 등이었다. PLSR 모델의 정확도는 교차검증법을 적용하여 판단하였다. 스펙트럼 전처리 중 가장 적절한 것을 선정하기 위하여 검량결정계수( $R_c^2$ , determination coefficient of calibration), 검량표준오차(SEC, standard error of calibration) 검증결정계수( $R_v^2$ , determination coefficient of validation), 예측표준오차(SEP, standard error of prediction), 최적요인수(F, number of factors) 등을 비교하였다. 모델 개발은 입도별로 수행되었다. 캡사이신 함량 예측을 위한 PLSR 모델은 Unscrambler(v9.2, Camo., Norway) 소프트웨어를 이용하여 개발하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 고춧가루의 입도별 capsaicinoids 함량

고춧가루의 capsaicinoids 함량 예측모델을 개발하기

위하여 고춧가루 시료들의 capsaicin, dihydrocapsaicin 함량을 분석한 결과로서, 고춧가루 capsaicinoids 함량 범위는 7.58~170.77 mg/100 g로 나타났으며, 약 85% 정도가 60 mg/100 g이하로 나타났다(Fig. 3). 캡사이신 함량의 범위는 영양농협산 고춧가루의 경우 11.60~14.50 mg/100 g로 나타났으며, 영광농협산 고춧가루의 경우는 23.53~170.77 mg/100 g로 나타나 생산지역에 따라 capsaicinoids 함량의 차이가 크게 나타났다. 또한 0.71~1.4 mm로 가장 굵은 입도에서 capsaicinoids 함량이 가장 낮게 나타났으며, 0.425 mm 이하와 0.425~0.71 mm의 입도에서는 capsaicinoids 함량의 차이는 크지 않게 나타났다.

#### 2. 고춧가루의 근적외선 스펙트럼 측정

1100~2300 nm 대역의 근적외선을 이용하여 14개 지역에서 생산된 고춧가루 중 봉양지역에서 생산된 고춧가루 시료에 대하여 측정한 스펙트럼을 범위 정규화 전처리한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 생산된 지역에 관계없이 고춧가루의 스펙트럼의 피크들은 Mo(2011)에 보고한 바와 같이 capsaicinoids 분말의 스펙트럼 피크 대역인 1100~1120 nm, 1320~1350 nm, 1510~1530 nm, 1620~1640 nm, 1725~1745 nm, 1850~1890 nm에서 동일하게 나타났다. 따라서 여러 지역 생산 고춧가루에 대해서도 1100~2300 nm 대역의 근적외선 흡광도를 이용하여 고춧가루의 capsaicinoids 함량을 예측할 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 Fig. 4에

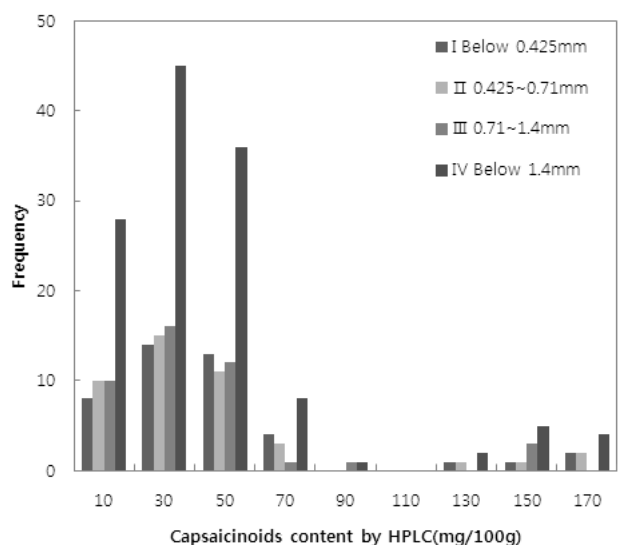
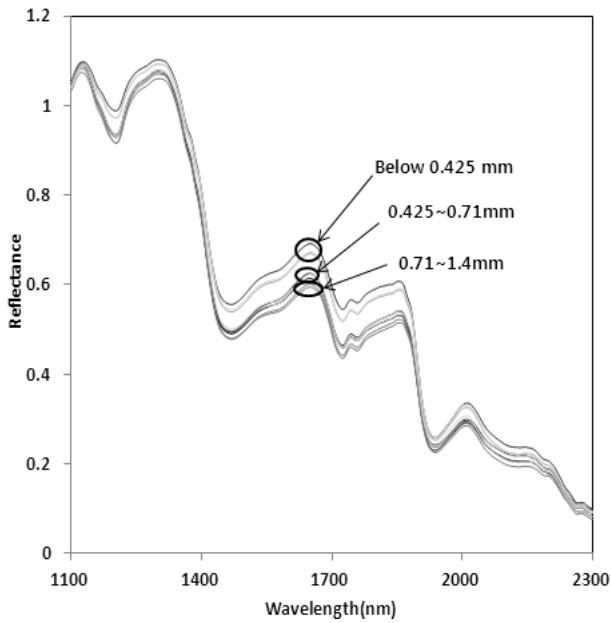


Fig. 3. Capsaicinoids content for red pepper powders produced by different domestic regions.



**Fig. 4.** Representative spectra with range normalization treatment of red-pepper powders with different particle sizes in Bongyang.

서 보는 바와 같이 고춧가루의 입도가 달라짐에 따라 스펙트럼이 구분되어 입도에 따른 특성이 다른 것을 확인할 수 있었다.

### 3. 고춧가루 캡사이신 함량 예측모델 개발

1100~2300 nm의 파장대역에서 10 nm 간격으로 추출한 총 121개의 고춧가루 흡광도 데이터를 이용하여 capsaicinoids 함량예측 PLSR 모델을 개발하였다. 고춧가루 입도를 0.425 mm 이하 (Case I), 0.425~0.71 mm (Case II), 0.71~1.4 mm (Case III), 1.4 mm 이하 (Case IV)와 같이 4수준으로 구분하여 입도에 따른 capsaicinoids 함량예측 모델을 개발하였다. 예측모델의 정확도를 향상시키기 위해 다양한 스펙트럼 전처리를 적용하여 입도별로 최적의 스펙트럼 전처리 조건도 구명하였다. Table 1은 고춧가루 입도에 따라 여러 가지 전처리를 적용하여 개발한 capsaicinoids 함량 예측

**Table 1.** Comparison of PLSR Models with respect to pretreatment.

	X <sup>1)</sup>	Normalization			SNV	MSC	BL <sup>4)</sup>	SM <sup>5)</sup>	1st D	2nd D	ND <sup>6)</sup>	NSD <sup>7)</sup>	
		Mean	Max <sup>2)</sup>	R <sup>3)</sup>									
I	R <sub>C</sub> <sup>2</sup>	0.862	0.884	0.867	0.836	0.856	0.875	0.884	0.856	<b>0.897</b>	0.874	0.894	0.890
	SEC	14.02	12.86	13.81	15.30	14.32	13.34	12.88	14.33	<b>12.11</b>	13.39	13.31	12.87
	R <sub>V</sub> <sup>2</sup>	0.846	0.864	0.855	0.825	0.847	0.856	0.866	0.844	<b>0.883</b>	0.858	0.879	0.880
	SEP	14.84	13.96	14.40	15.80	14.79	14.34	13.85	14.92	<b>12.92</b>	14.23	13.13	13.45
	F <sup>8)</sup>	16	19	16	13	13	16	18	16	<b>15</b>	14	14	12
II	R <sub>C</sub> <sup>2</sup>	0.863	0.864	0.868	0.866	0.866	0.864	0.873	0.865	<b>0.899</b>	0.863	0.888	0.890
	SEC	14.31	14.30	14.09	14.16	14.18	14.26	13.82	14.23	<b>12.30</b>	14.34	12.93	12.87
	R <sub>V</sub> <sup>2</sup>	0.855	0.855	0.859	0.858	0.858	0.856	0.864	0.858	<b>0.887</b>	0.851	0.878	0.880
	SEP	14.74	14.75	14.54	14.60	14.63	14.69	14.27	14.61	<b>12.99</b>	14.94	13.51	13.45
	F <sup>8)</sup>	13	13	13	13	12	12	14	14	<b>13</b>	11	12	12
III	R <sub>C</sub> <sup>2</sup>	0.834	0.843	0.847	0.849	0.858	0.846	0.830	0.841	<b>0.878</b>	0.843	0.868	0.868
	SEC	13.97	13.62	13.41	13.36	12.95	13.45	14.13	13.70	<b>11.98</b>	13.58	12.45	12.48
	R <sub>V</sub> <sup>2</sup>	0.822	0.828	0.833	0.835	0.845	0.832	0.817	0.829	<b>0.859</b>	0.830	0.854	0.853
	SEP	14.50	14.24	14.03	13.96	13.53	14.05	14.71	14.19	<b>12.88</b>	14.16	13.13	13.16
	F <sup>8)</sup>	14	15	15	15	14	14	14	15	<b>14</b>	12	13	13
IV	R <sub>C</sub> <sup>2</sup>	0.844	0.832	0.845	0.848	<b>0.852</b>	0.845	0.837	0.832	<b>0.847</b>	0.828	0.831	0.847
	SEC	14.65	15.20	14.57	14.46	<b>14.23</b>	14.58	14.50	15.17	<b>14.47</b>	15.38	15.24	14.50
	R <sub>V</sub> <sup>2</sup>	0.836	0.823	0.837	0.840	<b>0.844</b>	0.837	0.839	0.827	<b>0.841</b>	0.821	0.825	0.840
	SEP	15.03	15.61	14.96	14.84	<b>14.63</b>	14.98	14.89	15.43	<b>14.76</b>	15.68	15.50	14.82
	F <sup>8)</sup>	19	19	20	20	<b>20</b>	19	20	19	<b>16</b>	14	13	15

1) X : Non-Pretreatment, 2) Max.: Maxium, 3) R : Range, 4) BL : Baseline, 5) SM : smoothing with 18mm gap, 6) ND : Range Normalization+1st Derivatives, 7) NSD : Range Normalization + SNV + 1st Derivatives, 8) F : Number of Factors

용 PLSR 모델의 결과를 나타낸다. Table 2는 간격을 다양하게 하여 1차 미분 전처리를 적용한 capsaicinoids 함량 예측모델의 결과를 보여준다.

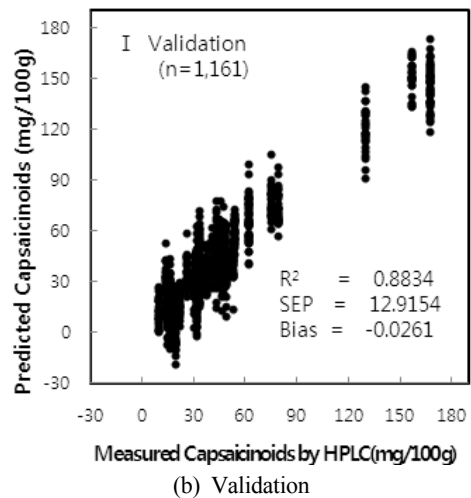
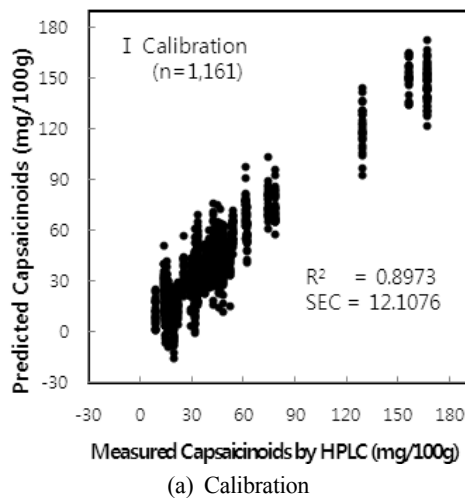
**가. Case I(0.425 mm 이하)**

0.425 mm이하의 입도를 가진 고춧가루에 대하여 측정

한 1,161개의 스펙트럼을 다양하게 전처리를 적용하여 capsaicinoids 함량 예측용 PLSR 모델을 개발하였다. 그 결과 Savizky-Golay법을 이용하여 34 mm 간격으로 1차 미분 전처리를 한 PLSR 모델에서 가장 우수한 결과를 나타냈으며, 이때 최적요인수는 15개이었다. Fig. 5에서 나타낸 바와 같이 PLSR 모델의  $R_c^2$ 는 0.897, SEC는 12.11 mg/

**Table 2.** Comparison of the PLS Models with the pretreatment of 1st order derivatives and its gap size.

	Gap (nm)	14	18	22	26	30	34	38	42	46
I	$R_c^2$	0.875	0.890	0.899	0.891	0.898	<b>0.897</b>	0.893	0.888	0.876
	SEC	13.34	12.56	11.99	12.50	12.08	<b>12.11</b>	12.39	12.67	13.32
	$R_v^2$	0.855	0.870	0.881	0.874	0.883	<b>0.883</b>	0.879	0.875	0.863
	SEP	14.40	13.65	13.05	13.41	12.94	<b>12.92</b>	13.15	13.39	13.96
	$F^{(8)}$	13	14	15	14	15	<b>15</b>	15	15	14
II	$R_c^2$	0.895	0.888	0.890	0.891	<b>0.899</b>	0.866	0.860	0.859	0.886
	SEC	12.56	12.98	12.82	12.80	<b>12.30</b>	14.17	14.48	14.55	13.08
	$R_v^2$	0.878	0.875	0.878	0.880	<b>0.887</b>	0.860	0.853	0.852	0.878
	SEP	13.51	13.73	13.53	13.44	<b>12.99</b>	14.50	14.83	14.88	13.52
	$F^{(8)}$	13	12	12	12	<b>13</b>	10	15	10	13
III	$R_c^2$	0.851	0.879	<b>0.878</b>	0.875	0.873	0.871	0.868	0.865	0.860
	SEC	13.25	11.95	<b>11.98</b>	12.12	12.22	12.33	12.45	12.61	12.82
	$R_v^2$	0.831	0.859	<b>0.859</b>	0.859	0.858	0.857	0.856	0.853	0.849
	SEP	14.12	12.90	<b>12.88</b>	12.90	12.92	12.97	13.03	13.16	13.33
	$F^{(8)}$	12	14	<b>14</b>	14	14	14	14	14	14
IV	$R_c^2$	0.839	0.843	0.840	0.835	0.829	<b>0.847</b>	0.847	0.842	0.841
	SEC	14.87	14.68	14.80	15.06	15.34	<b>14.47</b>	14.50	14.70	14.78
	$R_v^2$	0.830	0.835	0.833	0.828	0.823	<b>0.841</b>	0.841	0.837	0.835
	SEP	15.27	15.06	15.14	15.36	15.61	<b>14.76</b>	14.78	14.98	15.04
	$F^{(8)}$	14	14	14	14	14	<b>16</b>	16	16	17



**Fig. 5.** Calibration and cross-validation results of the PLS model for the red pepper powders of below 0.425 mm with the pretreatment of 1<sup>st</sup> order derivatives in 34 nm gap.

100 g로 나타났으며, 이 예측 모델을 교차검증으로 예측한 결과에서는  $R_v^2$ 가 0.883, SEP가 12.92 mg/100 g, Bias가 -0.0261 mg/100 g로 나타났다.

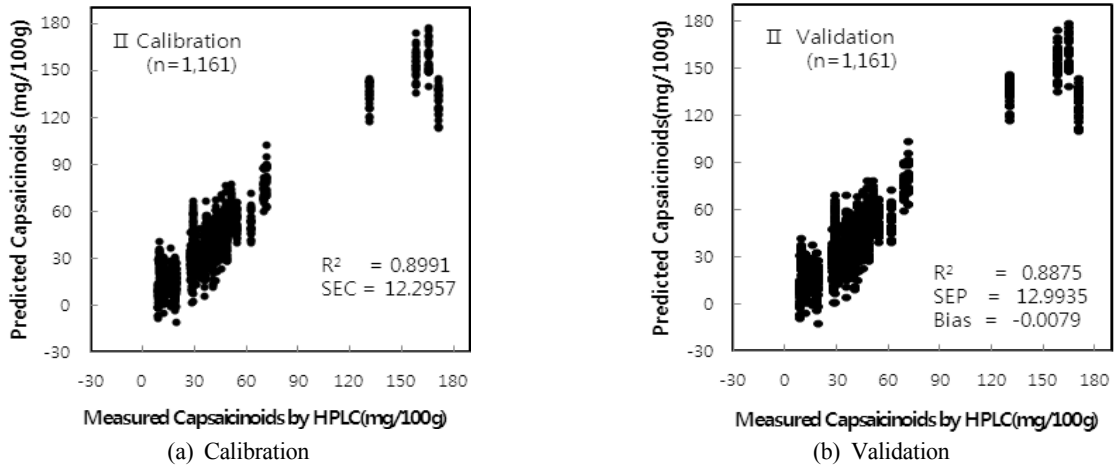
**나. Case II(0.425~0.71 mm)**

0.425 mm 이하의 입도의 고춧가루에서 측정된 1,161개의 스펙트럼에 대해 (1)에서와 같이 전처리를 적용하여 capsaicinoids 함량 예측용 PLSR 모델을 개발하였다. 그 결과 Case I과 마찬가지로 Savizky-Golay법을 이용한 1차 미분을 한 경우 PLSR 모델의 예측 정확도가 가장 높았으며 이때 미분 간격은 30 nm 였고 최적요인수는 13개이었다. Fig. 6에서 나타낸 바와 같이  $R_c^2$ 는 0.899, SEC는 12.30 mg/100 g으로 나타났으며, 교차검증의 결과  $R_v^2$ 가 0.887, SEP

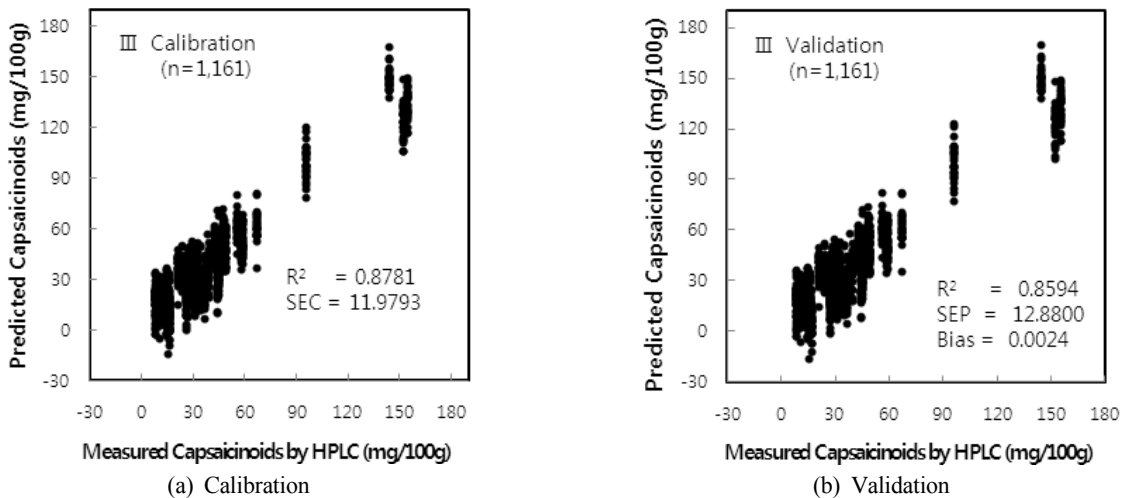
가 12.99 mg/100 g, Bias가 -0.0079 mg/100 g으로 나타났다.

**다. Case III(0.71~1.4 mm)**

0.71~1.4 mm 이하의 입도를 가진 고춧가루에 대하여 측정된 1,161개의 스펙트럼을 (1)과 동일한 전처리를 하여 capsaicinoids 함량 예측용 PLSR 모델을 개발하였다. 그 결과 Case I, II와 마찬가지로 Savizky-Golay법의 1차 미분 전처리를 적용하였을 때 PLSR 모델의 예측성능이 가장 우수하였고, 이때 미분간격과 최적요인수는 각각 22 nm 와 14개이었다. Fig. 7에서 나타낸 바와 같이  $R_c^2$ 가 0.878, SEC가 11.98 mg/100 g으로 나타났으며, 이 예측 모델을 교차검증법으로 검증한 결과  $R_v^2$  0.859, SEP 12.88 mg/



**Fig. 6.** Calibration and cross-validation results of the PLS model for the red pepper powders of 0.425~0.71 mm particle size with the pretreatment of 1<sup>st</sup> order derivatives in 30 nm gap.



**Fig. 7.** Calibration and cross-validation results of the PLS model for red pepper powders of 0.71~1.4 mm particle size with the pretreatment of 1<sup>st</sup> order derivatives in 22 nm gap.

100 g, Bias 0.0024 mg/100 g으로 나타났다.

**라. Case IV(1.4 mm이하) : 전체 고춧가루**

입도가 서로 다른 3가지의 경우(Case I, II, III)를 통합한 1.4 mm 이하의 전체 시료(Case IV)에 대하여 측정된 3,483개의 고춧가루 스펙트럼을 이용하여 전처리별로 캡사이신 함량을 예측하기 위한 PLSR 모델을 개발하였다. 그 결과 SNV 전처리를 한 PLSR 모델에서 가장 우수한 결과를 나타내었으며, 이때 최적요인수는 20개이었다. 이 PLSR 모델은  $R_c^2$ 가 0.852, SEC가 14.23 mg/100 g으로 나타났으며, 이 예측 모델을 교차검증법으로 검증한 결과에서도  $R_v^2$  0.844, SEP 14.63 mg/100 g으로 나타나 예측 성능이 양호하였다(Fig. 8).

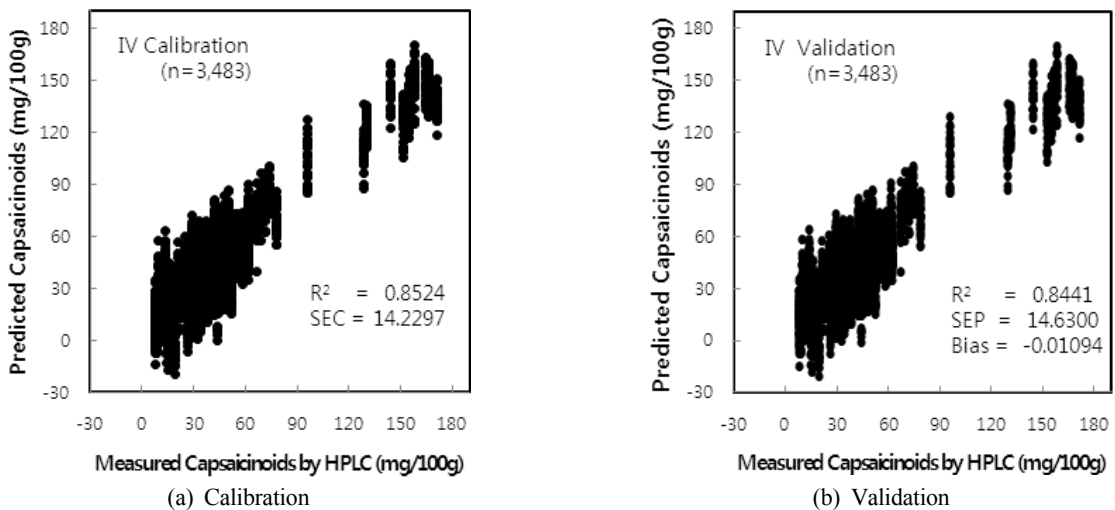
또한 1차 미분 적용한 PLSR 모델은 예측성능이 두 번째로 높았으며, SNV 적용한 PLSR 모델의 결과와 비교하면 검증예측오차(SEP)의 증가는 0.13 mg/100 g로 크지 않았지만, 최적요인수의 감소율은 20%로 크게 나타나는 특성을 보였다.

그리고 최대값 정규화, 영역 정규화, Baseline, MSC 등 전처리를 한 PLSR 모델들에서, 최적요인수는 19~20개였으며,  $R_c^2$ 가 0.837~0.848, SEC가 14.46~14.58 mg/100 g로 나타났으며, 이 예측 모델들을 교차검증법으로 검증한 결과  $R_v^2$ 가 0.837~0.840, SEP가 14.84~14.98 mg/100 g으로 예측성능이 비교적 양호한 것으로 판단되었다.

**4. 입도별 예측 모델의 결과 비교**

Table 1에서 나타낸 바와 같이 개별 입도(Case I, II, III)와 통합입도(Case IV)의 고춧가루에서 각각 1차 미분과 SNV 전처리를 적용하여 캡사이신 함량 예측 모델을 개발한 경우에 예측성능이 가장 우수하였으며, 개별 입도 고춧가루(Case I, II, III) 경우의 예측오차(SEP)는 12.90~12.99 mg/100 g으로 차이가 크지 않았으며, 이 3가지 입도를 통합한 전체 입도의 고춧가루(Case IV)에서는 예측오차(SEP)가 14.63 mg/100 g으로 각 개별입도의 예측오차보다 높게 나타났다지만 그 차이는 크지 않았다. 따라서 입도가 구분된 고춧가루에는 입도별 예측모델을 적용하고, 입도가 구분되지 않은 고춧가루는 통합 입도 예측모델에 적용함으로써 capsaicinoids 함량의 예측정확도를 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

1차 미분, 최대값 정규화, SNV, MSC 등의 전처리를 하여 개발한 PLSR 예측모델은 서로 다른 3가지 입도(Case I, II, III)와 이 3가지 입도를 통합한 전체 입도(Case IV) 모두에서 capsaicinoids 함량 예측 정확도가 개선되었다. 또한 3수준의 입도 Case I, II, III 각각에서는 스펙트럼 전처리에 의하여 최적요인수의 감소가 거의 없었지만, 이 3가지 입도가 통합된 전체 입도(Case IV)에서는 1차 미분 전처리를 함으로써 최적요인수가 감소하는 경향을 보였다. 또한 고춧가루 입도가 달라짐에 따라 동일한 전처리 조건에서도 capsaicinoids 함량 예측모델의 예측 정확도가 낮아지기도 하였다.



**Fig. 8.** Calibration and cross-validation results of the PLS model for the red pepper powders of below 1.4 mm particle size with SNV pretreatment.



## 5. 생산 지역에 따른 예측모델의 결과 비교

동일지역에서 생산된 고춧가루를 대상으로 캡사이신 함량 예측용 PLSR 모델을 개발한 결과, 영역 정규화, SNV, 1차 미분 3가지 전처리를 동시에 적용한 경우 예측 정확도가 가장 높게 나타났으며, 1차 미분과 다른 전처리를 동시에 적용한 경우에도 예측정확도가 개선되었다. 여러 지역에서 생산된 고춧가루를 대상으로 캡사이신 함량 예측 PLSR 모델을 개발한 결과, 1가지 전처리만을 적용하는 것이 2가지 이상의 전처리를 동시에 적용하는 것보다 예측정확도가 더 개선되었다. 또한 단일 지역에서 생산된 고춧가루 뿐만 아니라 여러 지역에서 생산된 고춧가루의 캡사이신 함량 예측에 있어서 1차 미분 스펙트럼 전처리에 의해 예측 정확도가 향상되었다.

여러 지역에서 생산된 고춧가루를 대상으로 근적외선을 이용하여 개발한 캡사이신 함량 예측모델은, 동일 지역에서 생산된 고춧가루를 대상으로 개발된 예측모델보다 검증 예측오차가 크게 나타났지만, Lee 등(2005)이 개발한 예측모델의 결정계수( $R^2$ )가 0.65, SEP가 31.60 mg/100 g 보다 개선되었고, 매운 정도를 기준으로 하여 고춧가루를 등급화하는 데 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

## IV. 결론

본 연구에서는 고춧가루의 매운맛을 내는 주성분인 capsaicinoids 함량을 신속하게 측정할 수 있도록 근적외선 흡광도를 측정할 수 있는 시스템을 구성하였다. 이를 이용하여 14개 지역에서 생산된 43종의 고춧가루에 대하여 입자의 크기별로 capsaicinoids 함량을 예측할 수 있는 PLSR 모델을 개발하였다. 또한 고춧가루 입도별로 capsaicinoids 함량 예측성능을 향상시키기 위한 최적의 스펙트럼 전처리 조건을 구명하였으며, 입도에 따라 capsaicinoids 함량 예측에 미치는 영향을 구명하였다. 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 스펙트럼의 전처리를 달리하여 고춧가루 입도별(0.425 mm이하, 0.425~0.71 mm, 0.71~1.4 mm)로 개발한 capsaicinoids 함량 예측모델들은 1차 미분 전처리를 적용한 경우 예측성능이 가장 우수하였으며, 이 예측 모델들의 결정계수( $R^2$ )와 예측오차(SEP)가 각각 0.859~0.887

과 12.90~12.99 mg/100 g로 거의 비슷하였으며, 0.425~0.71 mm 입도에서 예측오차가 가장 낮게 나타났다.

2. 3가지 입도를 통합한 고춧가루(1.4 mm이하)에 대하여 capsaicinoids 함량 예측용 PLSR 모델을 개발한 결과, SNV 전처리를 적용한 예측모델의 예측성능이  $R^2$  0.844, SEP 14.63 mg/100 g로 가장 높게 나타났다.
3. Capsaicinoids 함량 예측모델의 예측정확도는 각 개별 입도의 고춧가루에서 이를 통합한 입도의 고춧가루보다 더 우수하여 입도가 구분된 고춧가루에는 입도별 예측모델을 적용하고, 입도가 구분되지 않은 고춧가루는 통합 입도 예측모델에 적용함으로써 capsaicinoids 함량의 예측정확도를 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.
4. 여러 지역에서 생산된 고춧가루를 대상으로 예측모델을 개발한 결과, 동일 지역에서 생산된 고춧가루를 대상으로 할 때보다 예측오차(SEP)가 증가되었으나 매운 정도를 기준으로 하여 고춧가루를 등급화하는데 충분히 활용될 수 있으리라 판단된다.

## 참고 문헌

- ASTA. 1997. Official analytical method of the american spice trade association. 4th Edition Method 21.3, American Spice Trade Association, Englewood Cliffs, NJ, USA.
- Barbero GF, Liazid A, Palma M, Barroso CG. 2008. Fast determination of capsaicinoids from peppers by high-performance liquid chromatography using a reversed phase monolithic column. *Food Chemistry* 107:1276-1282.
- Cho RK, Hong JH, Kim HK, Park MH. 1990. Rapid quality evaluation of dried red pepper by near-infrared spectroscopy. *Korean Journal of Food Science and Technology* 22:675-680.
- Ha JH, Han KJ, Kim KJ, Jeong SW. 2008. Gas chromatography analysis of capsaicin in gochujang. *Journal of AOAC International* 91:387-391.
- Kachoosangi RT, Wildgoose GG, Compton RG. 2008. Carbon nanotube-based electrochemical sensors for quantifying the 'heat' of chilli peppers: the adsorptive stripping voltammetric determination of capsaicin. *Analyst*. 133:888-895.
- Kawano S, Fujiwara T, Iwamoto M. 1993. Nondestructive determination of sugar content in satsuma mandarin using near infrared (NIR) transmittance. *Journal of the Japanese Society for Horticultural Science* 62:465-470.
- Kim SA, Kim KS, Park JB. 2006. Changes of various chemical components by the difference of the degree of ripening and harvesting factors in two single-harvested peppers (*Capsicum*

- annuum, L.). Korean Journal of Food Science and Technology 38:615-620.
- Korel F, Bagdatlioglu N, Balaban MO, Hisil Y. 2002. Ground red peppers: capsaicinoids content, scoville scores, and discrimination by an electronic nose. Journal of Agricultural and Food Chemistry 50:3257-3261.
- Lee KJ, Kang S, Choi KH. 2004. Nondestructive quality measurement of fruits and vegetables using near-infrared spectroscopy. Food Engineering Progress 8:158-169.
- Lee SM, Kim SU, Park JB, Hwang IK. 2005. Prediction of chemical compositions for on-line quality measurement of red pepper powder using near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). Food Science and Biotechnology 14:280-285.
- Noh SH, Kim WK, Lee JH. 1997. Nondestructive Measurement of sugar-acid contents in fruits using spectral reflectance. Journal of the Korean Society for Agricultural Machinery 22:247-255.
- Mo C, Kang S, Lee K, Lim JG, Cho BK, Lee HD. 2011. Development of prediction model for Capsaicinoids content in red-pepper powder using Near-infrared - particle size effect. Food Engineering Progress 15:48-55.
- Park MJ. 2004. Research about ascorbic acid and capsaicin of red pepper from korea. Master degree thesis. Yeungnam Univ., Gyeongsan, Korea.
- Shin HH, Lee SR. 1991. Quality attributes of korean red pepper according to cultivars and growing areas. Korean Journal of Food Science and Technology 23:296-300.
- Son JR, Lee KJ, Kang S, Kim G, Yang GM, Mo CY, Seo Y. 2009. Development of prediction models for nondestructive measurement of sugar content in sweet persimmon. Journal of Biosystems Engineering 34:197-203.