

가시광 및 근적외선 스펙트럼에 의한 후지 사과의 실시간 당도판정 Determination of Sugar Content of Fuji Apple by Real-time VIS/NIR Spectrum

황인근*

노상하**

정희원

I.G.Hwang

S.H.Noh

1. 서론

근적외선은 가시광선과 중적외선(Mid Infrared)사이에서 존재하는 빛으로 1960년대 초 미국 농무성의 Karl Norris가 농업분야에서 처음으로 적용한 이래 응용범위가 확대되고 있다. 최근 국·내외에서 근적외 분광분석법을 농산물의 비파괴 품질판정에 응용한 대표적인 연구 사례는 다음과 같다.

Ama 등(1990)은 광섬유를 사용하여 680~1235nm범위의 사과(후지, 스타킹) 스펙트럼을 측정하여 당도 판정을 수행한 결과 두 품종을 혼합하여 작성한 검량식으로 당도판정을 수행하였을 때 측정오차는 후지는 0.374 Brix %, 스타킹은 0.336 Brix %라고 보고하였다.

이(1992)는 후지 사과의 신선도 판정에 주요한 요소인 경도, 수분 함량, 당도, 산도, 색도 등을 근적외선 분광 분석법에 의해 비파괴적으로 동시에 판정하기 위해 연구를 수행하였다. 당도 및 산도의 측정오차는 0.431 Brix % 및 0.025%라고 보고하였다. 김(1997)은 실시간 스펙트럼 측정장치(600~1100nm)에 의한 과일의 당·산도 판정 가능성을 검토하기 위해 흡광 스펙트럼의 2차 미분값으로 당도 판정을 수행한 결과 SEP가 0.40 Brix %라고 보고하였다.

본 연구의 목적은 가시광 및 근적외선 스펙트럼을 이용하여 사과의 내부품질 중 당도를 비파괴적으로 판정하는 기술을 개발하는 것이다.

3. 재료 및 방법

3-1. 실험장치 및 시료

순수 당 및 후지 사과의 흡광 스펙트럼을 분석하기 위하여 분광 광도계(6500, NIRS 사)를 사용하였고, 후지 사과의 당도 측정을 위하여 굴절 당도계(DBX-55, ATAGO 사)를 사용하였다. 본 실험에서 사용하는 실시간 스펙트럼 측정장치(PCD1000, Ocean Optics 사)의 시료대 및 프로브(probe)는 그림 1과 같다. 이와 같은 실험장치로 후지 사과의 스펙트럼을 실시간으로 측정하면 그림 2와 같다.

* 동양물산기업(주) 중앙기술연구소

** 서울대학교 농업생명과학대학 농업기계전공

공시 재료는 충남 아산에서 1997년 10월 9일에 수확한 후지 사과 30개를 실험에 사용하였다(총 240 부위). 검광식 작성 및 검증 실험에 각각 120부위를 사용하였다.

3-2. 가시광 및 NIR을 이용한 당도판정 원리

미숙한 과일은 엽록소가 많아 주로 녹색(green)을 띠게 되며, 성숙이 진행되면서 엽록소가 분해되는 동시에 그 과일에 고유한 색소가 생기게 된다. 사과의 경우도 마찬가지로 성숙이 진행되면서 엽록소는 감소하며 당도는 증가한다. 따라서, 가시광 영역의 스펙트럼이 당도판정에 유의한 인자로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

후지 사과내에는 과당(fructose; $C_6H_{12}O_6$), 포도당(glucose; $C_6H_{12}O_6$) 및 자당(sucrose; $C_{12}H_{22}O_{11}$)이 사과에 존재하는 전체 당의 대부분을 차지한다. 후지 사과내에 존재하는 이러한 당은 O-H, C-H 및 C=O기를 포함하고 있다. 따라서, 중적외 영역에서 이들 흡수기와 관련이 있는 파장대역에서 분자 진동에 의해 흡수가 일어나며, 이들과 관련이 있는 배진동(overtone vibration) 및 결합진동(combination vibration)에 의해 근적외 영역에서 흡수가 일어난다. 따라서, 후지 사과의 성숙정도 및 당도의 차이에 따라 가시광 및 근적외 영역에서의 스펙트럼에 차이가 발생하므로 이러한 원리를 이용하여 당도판정을 수행하고자 한다.

3. 연구 결과

3-1. VIS/NIR을 이용한 당도판정 가능성

비파괴적으로 당도를 판정하기 위해서는 측정 파장대역에서 당에 의한 흡수가 일어나야 한다. 정밀한 분광 광도계 및 실시간 스펙트럼 측정장치로 순수 당 및 사과의 흡광 스펙트럼을 측정하여 당에 의한 흡수 유무를 조사하였다. 또한, 흡수 스펙트럼과 당도와의 상관관계를 분석함으로써 600~1130nm 파장대역으로 당도판정의 가능성을 구명하였다.

가. 순수 당의 흡수 파장 분석

후지 사과의 흡수 파장 대역을 조사하기 위하여 분광 광도계와(NIRS 6500)와 실시간 스펙트럼 측정장치(PCD1000)로 순수 당(과당, 포도당 및 자당) 및 후지 사과의 흡광 스펙트럼을 측정하였다. 순수 당의 경우 전체적으로 6대역(617~619nm, 670~680nm, 750~840nm, 885~920nm, 980~1020nm 및 1060~1110nm)의 파장범위에서 흡수가 일어나는 것으로 판단된다. 후지 사과의 경우 4 파장 대역(680nm, 775nm, 840nm 및 960nm)에서 흡수가 일어났다. 이들 흡수 파장 중에서 680nm, 775nm 및 840nm는 순수 당의 흡수 파장과 어느 정도 일치한다. 960nm에서의 흡수는 흡수도가 크고 물의 흡수 파장 970nm와 가까운 것으로 보아 수분에 의한 것으로 판단된다. 실시간 스펙트럼 측정장치로 순수 당 및 후지 사과의 흡광 스펙트럼을 측정한 결과 순수 당의 경우 2 파장 대역(1079~1090nm 및 1113nm)에서 상대적으로 큰 흡수가 일어났고, 5개 파장 대역(625nm, 684~687nm, 765~777nm, 887~889nm 및 982~1006nm), 1079~1080nm에서 약한 흡수가 일어났다(그림 3). 후지 사과의 경우 순수 당의 흡수 파장과 유사한 흡수 경향을 나타낸다.

나. 가시광 및 근적외선에 의한 당도판정 가능성 구명

후지 사과와 당도 판정 가능성을 구명하기 위하여 후지 사과와 흡광 스펙트럼과의 상관관계를 구한 결과 978nm에서 1차 미분 스펙트럼 값과 당도와의 상관관계가 0.8954로 나타났다. 또한, 스펙트럼 측정시 광경로(optical path length)의 차이 및 scattering의 영향 등을 배제시키기 위하여 두 과장에서 흡광도의 차 및 비와 당도와의 상관관계를 구하였다. 과장 935nm 및 963nm에서 흡광 스펙트럼의 1차 미분치의 차와 당도와의 상관관계가 -0.9379로 가장 크게 나타났다.

두 과장에서의 흡광 스펙트럼의 1차 미분 값만으로도 당도와의 상관관계가 0.93이상인 것을 감안할 때, 600~1130nm 영역의 스펙트럼으로 당도 판정이 가능한 것으로 판단되었다.

3-2. 실시간 스펙트럼 측정장치를 이용한 당도판정

가. 스펙트럼의 전처리

그림 2에서와 같이 스펙트럼에 포함된 노이즈 성분을 제거하고 미분하기 위하여 푸리에 변환(Fourier transform) 및 이동 평균(moving average)을 적용하였다. 그림 4의 (a) 및 (b)는 그림 2를 푸리에 변환하였을 때의 푸리에 계수를 나타낸 것이다. 푸리에 계수를 줄이면서(100.0%, 25.0%, 12.5% 및 6.25%) 역 푸리에 변환(inverse Fourier transform)을 수행한 결과 스펙트럼이 점점 평활화 되며, 평활화 간격(segment) 및 미분간격(gap)이 증가할수록 노이즈가 감소함을 알 수 있다(그림 5).

나. 유의과장 선정

당도와 유의한 과장을 선정하기 위하여 스펙트럼을 전처리한 다음 각 과장에서의 흡광도 및 흡광도의 1, 2차 미분 값과 당도와의 상관관계를 구하였다. 상관관계를 분석한 결과 655~670nm에서 상관관계가 크게 나타났다. 두 과장에서의 스펙트럼의 2차 미분 값의 차 및 비와 당도와의 상관관계를 분석하였다.

다. 실시간 당도판정

당도 판정을 위한 검량식 작성을 위한 회귀모델의 입력 변수로는 일차 미분 값의 비(678nm, 1103nm)와 1차 미분 스펙트럼 값을 사용하였고, 120부위의 데이터로 중회귀 분석(SAS proc REG 이용)을 수행한 결과 회귀식에 포함되는 1차 미분 값의 과장은 721nm, 734nm, 870nm, 944nm, 964nm, 1007nm, 1064nm, 및 1076nm의 8개였다. 회귀식의 결정계수(R^2)는 0.782이며, 개발된 회귀식의 SEC는 0.68Brix %였다(그림 6). 120부위의 데이터로 검증 실험을 수행한 결과 SEP는 0.99 Brix%였고, 편차(bias)는 -0.126 Brix였고, 3등급으로 판정하였을 때 등급판정 오류가 25.0%로 나타났다.

4. 요약 및 종합 결론

본 연구는 가시광 및 근적외선 스펙트럼(600~1130nm)을 이용하여 후지 사과의 당도를

실시간/비파괴적으로 판정하기 위해 수행되었다.

600~1130nm 대역의 스펙트럼으로 후지 사과의 당도 판정 가능성을 구명하였으며, 푸리에 변환 및 이동 평균법을 적용하여 실시간 스펙트럼의 노이즈를 제거하였다. 당도 판정에 적합한 파장을 선정하기 위하여 두 파장에서의 2차 미분 스펙트럼의 차 및 비와 당도와의 상관관계를 분석하였다. 두 파장에서의 1차 미분 값의 비와 그외 8개 파장의 1차 미분 값으로 구성되는 검량식을 구하여 당도 판정을 수행한 결과 SEP는 0.99 Brix%였다.

6. 참고문헌

1. 김우기. 1997. 분광 반사 특성을 이용한 주요 과실의 비파괴 당·산도 측정. 서울대학교 대학원 석사학위 논문.
2. 이경희. 1992. 근적외 분광분석법에 의한 생사과의 신선도 측정. 경북대학교 대학원 석사학위논문.
3. B.G. Osborne, T. Fearn and P.H. Hindle. Practical NIR Spectroscopy with Applications in Food and Beverage Analysis. Longman Scientific Technical. 1993.
6. T. Ama, E. Ueda, H. Matsue, H. Shinoki. Determination of brix in intact apple by NIRS, Abstract of the 6th non-destructive measurement symposium. 98-102. 1990.

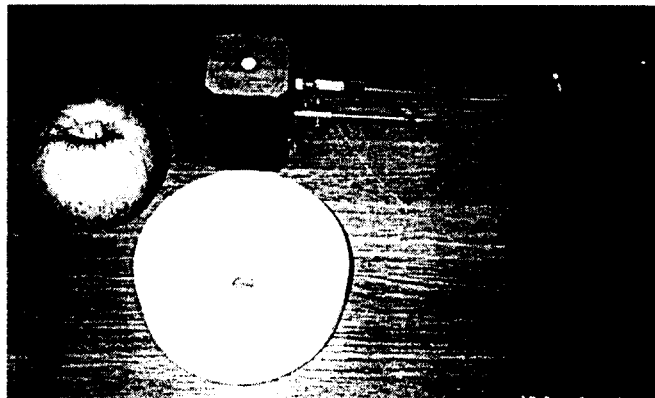


Fig. 1 Real time spectrum measuring probe.

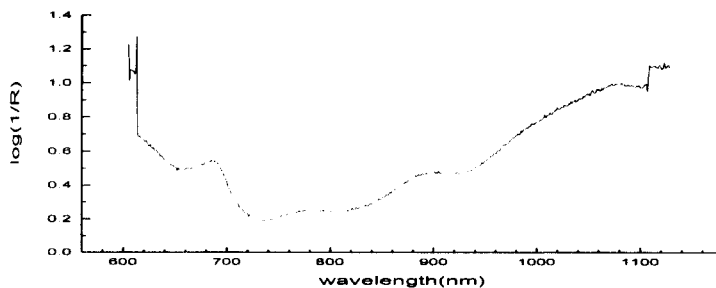


Fig. 2 Log(1/R) spectrum of Fuji apple(measured by real time spectrometer, PCD1000).

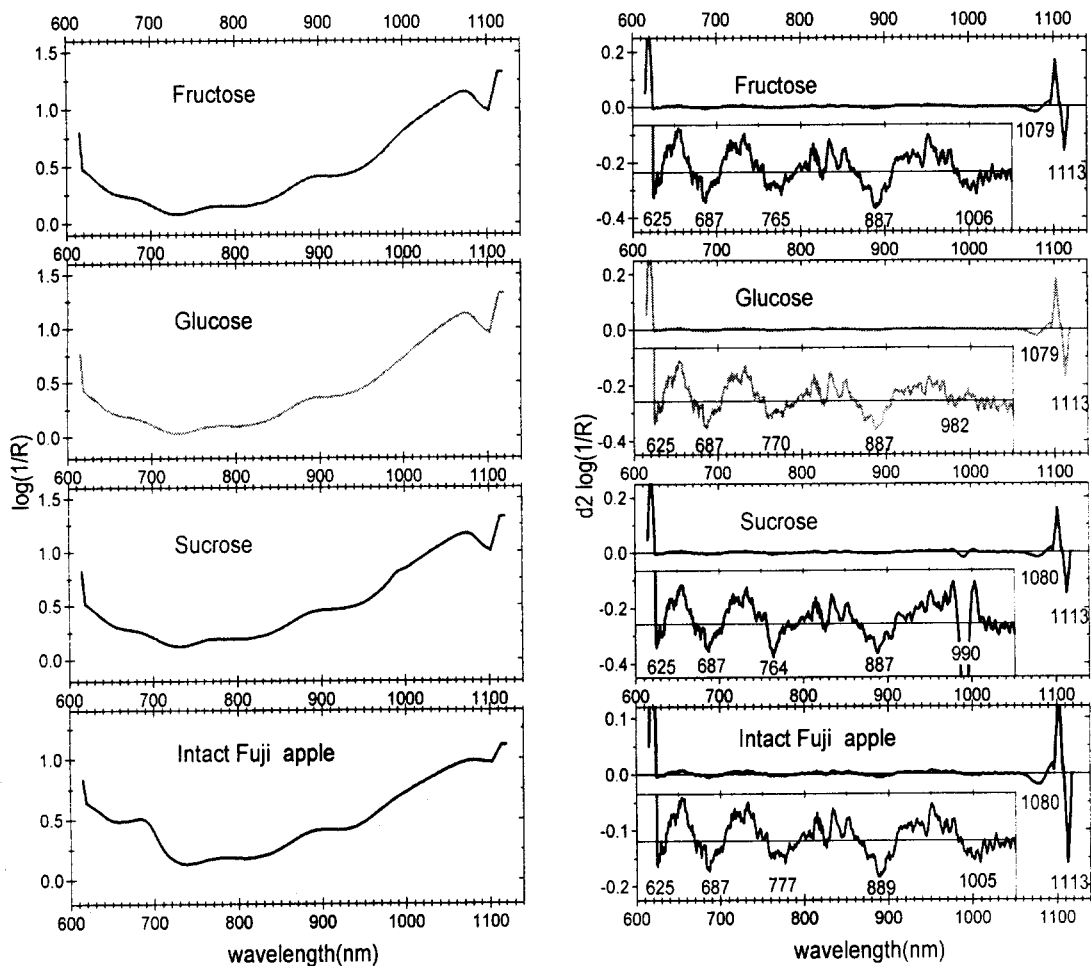


Fig. 3 Absorbance spectra of crystalline fructose, glucose, sucrose and intact Fuji apple(measured by real time spectrometer, PCD1000).

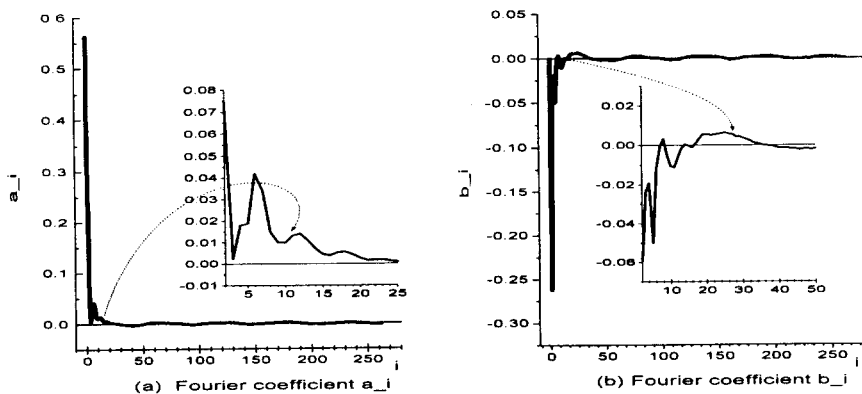


Fig. 4 Fourier transform of $\log(1/R)$ spectrum.

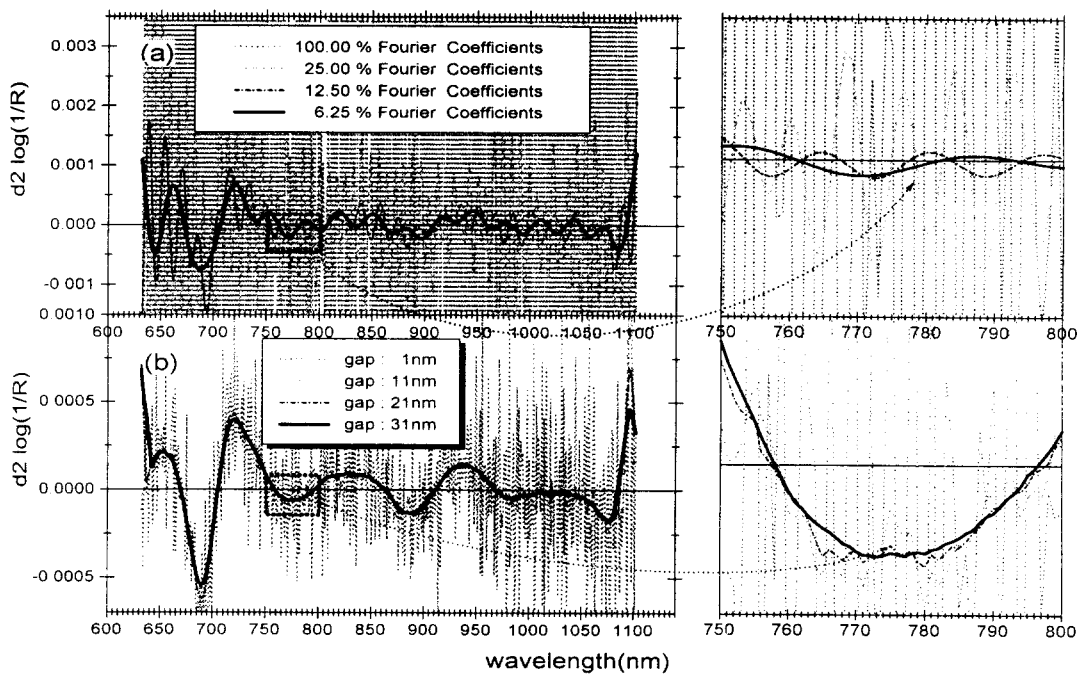


Fig. 5 $d^2 \log(1/R)$ spectrum of Fuji apple.

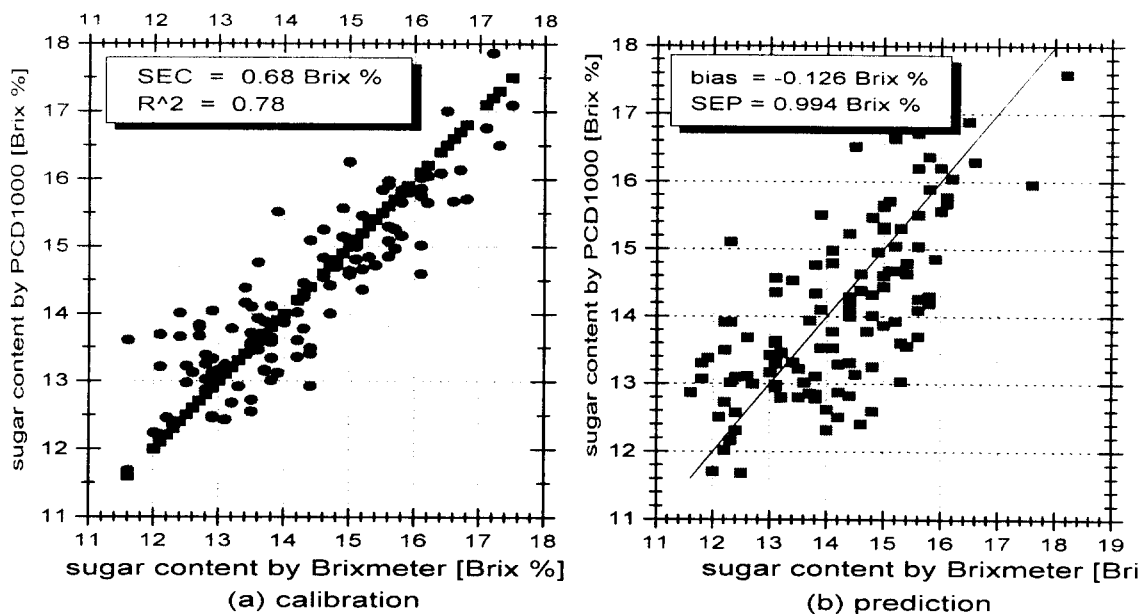


Fig. 6 Calibration and prediction of sugar content of Fuji apple.