

# 근적외선 반사스펙트럼을 이용한 분말식품의 저함수율 측정 기술

## Moisture Content Measurement Technique for Powdered Food using NIR Reflectance Spectroscopy

모 창 연\*      노 상 하\*  
정회원      정회원  
C. Y. Moh      S. H. Noh

### 1. 서론

식품의 수분함량에 따라 고유의 식품 특성도 달라진다. 수분은 식품 및 식품재료의 형태, 구조, 맛, 물성, 가공성 및 저장에 중요한 영향을 미친다. 물은 각종 미생물의 생육에 필수적인 비영양성 물질이기 때문에 식품 또는 식품재료의 저장성에 결정적인 영향을 미친다. 최근 근적외 분광분석법을 응용하여 농산물의 당, 수분, 단백질, 지방, 색도 등 구성성분을 비파괴적으로 측정하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 농산물의 경우는 농산물의 종류에 따라 차이가 있지만, 대부분 유통과정에서 함수율이 10%이상으로 유지된다. 그런데 1차 가공된 분말류의 적정유통 함수율은 5%이하가 대부분이다. 분말과 같은 저수분 식품의 함수율 측정을 위해 농산물을 대상으로 개발된 함수율 측정 장치를 사용하는 것은 적합하지 않으며, 이러한 저함수율을 측정할 수 있는 장치의 개발이 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 현재 시중에 나와 있는 실시간 분광광도계를 이용한 분말의 저함수율 측정 가능성을 확인하기 위해 400~2500nm의 VIS/NIR 전 파장 영역뿐만 아니라 550~950nm, 900~1700nm의 파장 대역에서 고춧가루와 분유 및 이유식을 대상으로 저함수율 예측모델을 개발하고 각 파장대역에서 예측 한계를 구명함으로써, 향후 개발할 실시간 저함수율 측정장치의 개발 가능성 및 예측 정밀도를 확인하고 분말의 반사 스펙트럼 해석을 위한 기초자료를 제시하고자 한다.

### 2. 재료 및 방법

#### 가. 공시재료

분말식품의 분광 스펙트럼을 이용한 저함수율의 예측가능성을 알아보기 위한 실험을 위해 실험재료로 고춧가루와 전지분유, 이유식을 선택하였다. 고춧가루는 입도에 따라 3종류로 구분하였다. 입도는 0.5mm이하, 0.5~0.85mm, 0.85~2mm로 구분하였다. 고춧가루(3종류)와 이

---

\* 서울대학교 농업생명과학대학 생물자원공학부

유식, 전지분유, 이 다섯 가지 각각에 대해 구입시 시료의 함수율을 측정하여 이보다 높은 함수율의 시료는 향온항습기에서 흡습시켜 만들었고, 낮은 함수율의 시료는 진공오븐에서 건조시켜 만들었다. 향온항습기는 30℃, 상대습도 80%로 하였으며, 진공오븐은 60℃ -100mmHg로 하였다. 원료들을 표1에 제시된 바와 같이 시료들을 만든다.

Table. 1 Specification of Samples

Sample		M.C. (%w.b)	No. of Samples		Remarks
			Calibration	Validation	
Powdered hot pepper	0.5 mm and below	0~25%	30	30	"Dabok"
	0.5~0.85mm		30	30	
	0.85~2.00mm		30	30	
Baby food		0~10%	30	30	
Powdered milk		0~10%	30	30	
Total		0~25%	150	150	

#### 나. 실험장치

시료들의 함수율 측정을 위해 진공오븐은 HK-VDO27(한국종합기기제작소)을 사용하였으며 중량을 측정하기 위해 실험에 사용한 저울은 다습인터스터리의 모델명 GR-200으로 측정 정밀도 0.1mg이었다. 고춧가루의 함수율을 측정하기 위해, 온도 70℃, 진공압력 -100mmHg 상태에서 6시간 건조하여 건조전후의 질량차이로 함수율을 측정하는 ASTA method를 사용하였다. 이유식과 분유는 오븐에서 102℃의 온도조건에서 2시간동안 건조하여 함수율을 측정하였다.

스펙트럼을 측정하기 위해 분광광도계(Model 6500, NIRSystems Inc. USA)를 사용하였다. Scan 속도를 1.8scan/sec로 하고 400~2500nm 파장 영역에서 분말의 반사 스펙트럼을 측정하였다.

#### 다. 함수율 예측 모델의 개발 및 평가

본 연구에서는 MLR 모델과 PLS 회귀 모델을 이용하여 함수율 예측 모델을 개발하였으며, MLR 모델을 구현하기 위해 흡광도의 합, 비 및 차의 비를 적용하였으며, PLS모델 구현을 위해 NIPALS(Nonlinear Iterative Partial Least Square, S. Wold) 알고리즘에 의해 성분과 관련된 인자를 분리하였고, PLS\_Toolbox (ver 2.0, Eigenvector Research, USA) 및 Matlab(ver 5.3, Mathwork, USA)을 사용하였으며, cross-validation법에 의한 최소 PRESS 법을 이용하여 최적 factor 수를 선정한다.

또한 검량 표준오차(Standard Error of Calibration)와 결정 계수( $R^2$ ) 및 예측표준오차(Standard Error of Prediction)를 통해 모델의 정밀도와 예측 성능을 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 시료별 흡광 스펙트럼 특성

그림 1은 함수율 5%의 5종류의 시료에 대한 흡광 스펙트럼을 나타낸 것으로 가시광 영역에서는 시료의 종류보다 시료의 색상에 영향을 많이 받는 것을 볼 수 있다. 그림 2은 전체 시료의 함수율과 각 파장에서의 흡광도 사이의 상관관계를 나타낸 것으로 550~950nm 영역에서는 상관계수가 0.44~0.53로 작았고, 1100nm 이상의 영역에서는 0.68~0.92로 높았으며, 특히 1430nm, 1920nm 부근에서 각각 0.87, 0.92로 높게 나타났다.

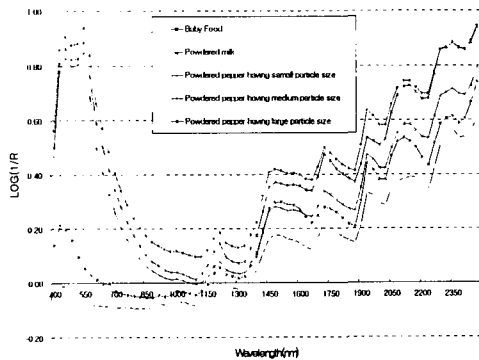


Fig. 5-1 VIS/NIR spectra of the samples having different moisture contents

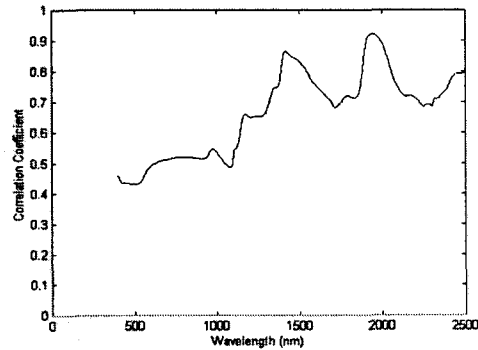


Fig. 5-9 Correlation coefficients between the raw spectra and moisture contents of total samples in spectrum range of 400~2500nm

#### 나. 시료별 함수율 예측

분유, 이유식, 고춧가루(3종류)에서 각각 함수율이 다른 60개의 시료에 대해 30개의 샘플은 검량식 작성에, 나머지 30개는 검증용 작성에 사용하였다.

표 2에 각각 550~950nm, 900~1700nm, 400~2500nm의 파장 영역에 따른 다양한 전처리와 그 조합들을 적용한 결과들 중에서 SEP 기준으로 상위 1개의 PLS 회귀모델을 선정하여 제시하였다. 표 3은 세 파장영역에서 분유, 이유식, 고춧가루(3종류)의 시료를 합친 전체시료의 함수율을 예측한 모델 중 SEP가 가장 좋은 것을 나타낸 것이다. 그림3, 그림4는 400~2500nm 영역에서 전체시료에 대한 함수율 예측결과를 나타낸 것이다. 향후 550~950nm 파장 대역과 900~1700nm 파장 대역을 이용한 입도에 무관한 온라인 함수율 측정장치의 개발 측면에서 그 가능성 충분히 있는 것으로 판단된다.

표 4는 MLR회귀 모델 중 400~2500nm 영역에서 각 시료에 대해 성능이 가장 우수한 것을 제시한 것이다. 모든 시료에서 PLS회귀 모델이 MLR회귀 모델보다 예측성능이 우수하였

다.

Table. 2 Results of calibration and validation of moisture contents of PLS Model

	Wavelength Range(nm)	Preprocessing				No. of factor	Results				
		Sm	D	MSC	SNV		Calibration		Validation		
							R <sup>2</sup>	SEC	R <sup>2</sup>	SEP	bias
Powdered milk	400~2500	3	1	0	0	28	1	0	0.9989	0.1207	0.0184
Baby food	900~1700	3	0	1	0	25	1	0.0001	0.997	0.1845	-0.0041
Powdered hot pepper having small particle size	400~2500	9	0	0	1	27	1	0.0029	0.9993	0.2335	0.0535
Powdered hot pepper having medium particle size	900~1700	15	0	1	0	12	0.9996	0.1487	0.9986	0.2326	0.0334
Powdered hot pepper having large particle size	900~1700	15	2	0	1	18	0.9998	0.1138	0.9992	0.2379	-0.1248
Powdered hot pepper	400~2500	3	0	1	0	22	0.9998	0.0909	0.9991	0.2172	-0.0686
Total samples	400~2500	21	2	0	0	30	0.9998	0.091	0.9986	0.2166	-0.0201

Table. 3 Results of calibration and validation of moisture contents of total samples using the 3 different wavelength ranges

Wavelength Range (nm)	Preprocessing				No. of factor	Results				
	Sm	D	MSC	SNV		Calibration		Validation		
						R <sup>2</sup>	SEC	R <sup>2</sup>	SEP	bias
550~950	9	1	0	0	27	0.9936	0.5598	0.9838	0.7405	0.01
900~1700	9	2	1	0	22	0.9995	0.1458	0.9985	0.2233	0.0215
400~2500	21	2	0	0	30	0.9998	0.091	0.9986	0.2166	-0.0201

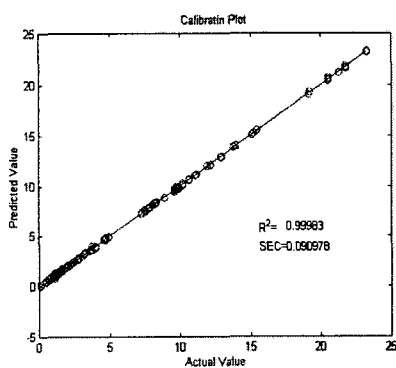


Fig. 5-29 Calibration results of the moisture content calibration model of total samples using the spectrum data at 400~2500nm

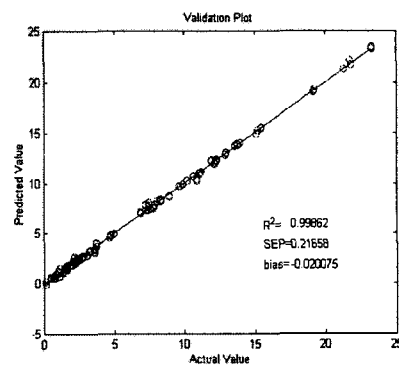


Fig. 5-30 Validation results of the moisture content calibration model of total samples using the spectrum data at 400~2500nm

Table. 4 Results of calibration and validation of moisture content of MLR Model using the 3~4 wavelengths at 400~2500nm

	MLR Model	Wavelength(nm)				R <sup>2</sup>	SEC	SEP
		$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$			
Powdered milk	$a_1w_1 + a_2w_2 + \dots$	1426	1896	1702		0.9995	0.0692	0.0940
Baby food	$a_1w_1 + a_2w_2 + \dots$	1392	1590	520		0.9990	0.1141	0.1610
Powdered hot pepper having small particle size	$a_1 \frac{w_1 - w_2}{w_3 - w_4}$	1552	1694	1102	406	0.9989	0.2505	0.3070
Powdered hot pepper having medium particle size	$a_1w_1 + a_2w_2 + \dots$	1898	588	406	1136	0.9994	0.1504	0.2050
Powdered hot pepper having large particle size	$a_1 \frac{w_1 - w_2}{w_3 - w_4}$	1726	1410	1768	1382	0.9975	0.2838	0.2730
Powdered hot pepper	$a_1 \frac{w_1 - w_2}{w_3 - w_4}$	1886	1838	2302	986	0.9977	0.3035	0.3500
Total Sample	$a_1w_1 + a_2w_2 + \dots$	1898	1394	596	778	0.9953	0.4408	0.4330

#### 다. 전처리효과

전처리를 함으로써 원시 스펙트럼의 예측 정밀도를 높일 수 있다. 하지만 전처리는 시료의 종류에 따라 효과가 다를 수 있으며, 그 효과를 구명하기 위해 각종 전처리를 수행하여 보았다. 그 결과 전체 시료의 경우, 400~2500nm와 550~950nm 영역에서 함수율 예측 모델의 경우 평활화 조건 및 미분은 예측성능을 향상시켰고, 900~1700nm 영역에서 함수율 예측 모델은 평활화 조건 및 미분뿐만 아니라 MSC, SNV 전처리 조건에서도 예측 성능이 향상되었다.

#### 4. 요약 및 결론

1. 시료의 흡광도는 입도가 커짐에 따라 전체 파장 영역에 걸쳐 증가하는 경향을 보였다. 가시광 영역에서는 입도 보다도 색상의 영향이 큰 것으로 나타났다.

2. 시료의 함수율과 각 파장에서의 흡광도 사이의 상관관계는 550~950nm 영역에서는 상관관계수가 0.53이하로 작았으며, 물의 흡수파장대역인 1430 nm 부근에서는 0.85~0.87로 높게 나타났다.

3. 각 시료들의 반사 스펙트럼을 이용하여 세 가지 파장 영역에 대해 PLS회귀모델과 MLR 모델에 의한 함수율 예측 모델을 개발하였다. 모든 시료에서 PLS회귀 모델이 MLR 회귀 모델보다 예측성능이 우수하였다.

4. PLS회귀 모델에서 전처리 효과를 분석한 결과, 시료의 입도에 따른 흡광도의 차이를

보정하기 위해 평활화, 미분, MSC, SNV 등의 전처리가 필요한 것으로 판단되었다.

5. 전체시료에 대해 함수율 예측을 위한 PLS회귀모델을 개발한 결과 400~2500nm영역에서의 개발된 모델의 예측성능은  $R^2=0.9986$ ,  $SEP=0.2166$ , 900~1700nm영역에서의 모델은  $R^2=0.9985$ ,  $SEP=0.2233$ 이었으며 550~950nm 영역에서의 모델은  $R^2=0.9838$ ,  $SEP=0.7405$ 로 나타났다. 각 시료의 종류별로 회귀모델을 개발할 경우 상기 결과보다 SEP가 더욱 작게 나타났다.

6. 이 연구 결과에 의하면 현재 시판되고 있는 실시간 분광기를 이용할 경우 시료의 입도에 무관한 온라인 함수율 측정장치의 개발이 가능할 것으로 판단된다.

## 5. 참고문헌

1. 김기복, 이종환, 노상하. 1999. 고주파 정전용량을 이용한 밀가루와 고춧가루의 수분 함량 측정에 관한 연구. 한국농업기계학회 Vol. 4 no. 2 : 626-631.
2. 남현수, 박찬복, 최병일, 이상봉. 1993. 수분. 공업진흥청.
3. 노상하 외 8인. 1998. 생물 자원의 비파괴 물성 측정. 문운당.
4. 류동수. 2001. VIS/NIR 투과 분광분석법을 이용한 감귤의 비파괴 내부품질 판정 시스템 개발. 서울대학교 박사학위논문.
5. 조성인, 노대현, 배영민. 1997. 근적외선분광분석법을 이용한 고춧가루의 수분 및 지방 함량 측정. 산업식품공학 Vol. 1 no.2 : 133-136.
6. 한응수, 홍성희, 배민정, 고경육, 김영미. 1996. 고추와 고춧가루의 품질관리체계 연구개발. 농림수산특정연구사업 보고서.
7. Hong Jin-Hwan, Kiyokazu IKEDA, Ivan KREFT. 1996. Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopic Analysis of the Amounts of Moisture, Protein, Amylose, and Tannin in Buckwheat Flours. J. Nutr. Sci. Vitaminol., 42 :359-366. 18.
8. Jackson, J. E..1991. A User's Guide to Principal Component. John-Willey& Sons. Inc.
9. Rob Frankhuizen. 1992. NIR Analysis of Dairy Products. Handbook of Near-Infrared Analysis. Marcel Dekker, Inc. : 609-641.