

반사 스펙트럼을 이용한 우유의 품질 요인 측정

Prediction of Quality Parameters of Raw Milk by Reflectance Spectra

최창현*	김용주*	남궁만준*
정회원	정회원	정회원
C. H. Choi	Y. J. Kim	M. J. NahmGung

1. 서론

최근 우리 주변의 급격한 상황 변화에 따라 우리나라 우유 시장도 많은 도전을 받고 있다. 1995년 1월부터 시작된 유제품 수입자유화로 해마다 많은 양의 모조분유, 치즈 등의 유제품이 수입되고 있어 직·간접적으로 외국 유제품과 품질 경쟁이 불가피해졌으며, 소비자들의 소득수준 향상으로 인한 고품질 제품의 선호와 더불어 신선하고 위생적인 식품을 찾는 경향이 더욱 강해졌다.

우리나라에서는 1972년 이전은 물량위주로 유대지급을 하였고, 1992년 이전은 유지방을 기준으로 유대를 지불하였다. 1993년 6월부터는 유지방에 비례하여 유대 차등지불제를 시작하였으며, 1995년 10월부터는 세균수와 체세포수의 등급기준을 일부 조절하여 시행하고 있다. 그 결과 원유의 품질등급에 따른 우유값의 차등지급제의 시행으로 위생적이고, 품질이 좋은 우유생산에 큰 효과를 거두었으며, 낙농가들도 높은 소득을 높이기 위하여 품질이 좋은 우유생산이 필요하다.

고품질 우유란 풍미가 좋고 단백질과 지방과 같은 우유성분 함량이 풍부하며 세균수가 적고 체세포수가 적은 신선한 우유를 말한다. 우유의 위생검사는 크게 수유검사와 시험검사로 나눌 수 있다. 수유검사는 관능검사, 비중검사, 알콜검사 등이 있으며, 시험검사로써는 세균수 시험, 체세포수 시험, 성분검사 및 기타검사 등이 있다. 우유의 품질에 영향을 미치는 요인으로 체세포수(somatic cell count, SCC), 지방(fat), 단백질(protein), 무지방형분(solid-not-fat, SNF), 유당(lactose), 총고형분(total solid, TS)등이 있다.

현재 우유의 품질요인을 검사하는데 주로 사용되는 화학적 분석 방법은 고가의 장비를 사용하고, 한번 사용한 샘플을 다시 반복하여 사용할 수 없는 단점이 있다. 대부분의 분석 방법은 전처리가 필요하므로 시간이 많이 소모되어 신속하지 못하고, 전수조사가 아닌 표본조사에 의존하고 있으므로 대표성에 대한 의문이 제기되고 있다. 따라서 우유의 품질판정의 신속하고 정확한 진단 및 판정 기술을 개발하여 생산지에서도 손쉽게 빠른 제품 판별을 실시함으로써, 고품질의 우유생산의 기반을 조성할 필요가 있다.

* 성균관대학교 생명공학부 바이오메카트로닉스학과

분광분석법은 시료 내·외부의 상태에 따른 광학적 특성을 분석하여 품질을 비파괴적으로 평가하는 방법이다. 또한 분광분석법은 시료의 특성을 분석할 수 있는 특정 파장영역이 결정되면 다른 비파괴검사법에 비하여 품질평가 시스템을 구성하기 쉽고, 분석할 때 숙련된 기술이 필요 없으며, 결과의 해석이 간편할 뿐만 아니라 적은 비용으로 시스템을 구성할 수 있는 장점이 있다.

본 연구의 목적은 가시광선과 근적외선 영역의 반사 스펙트럼을 이용하여 우유의 광학적 특성을 구명하고 우유의 성분을 예측할 수 있는 모델을 개발하여 우유의 품질평가 시스템 개발에 필요한 기초자료를 제공하는데 있다.

2. 재료 및 방법

가. 성분분석

우유 시료는 경기도 안산시 공업단지 내에 위치한 서울우유 지도소와 협조하여 낙농 농가에서 수집한 시료를 중심으로 우유 시료를 확보하였다. 본 실험에 사용된 우유 시료는 대부분 2001년 4월~5월경에 낙농 농가에서 수집한 우유 총 319점을 분석하였다.

우유 시료의 화학적 분석은 서울우유 지도소에 의뢰하여 수행하였으며 우유의 체세포수, 지방, 단백질, 무지고형분, 유당, 총고형분을 측정하였다. 우유시료는 화학적 성분 분석이 완료된 우유 시료의 일부를 25 ml의 저장 용기에 담아 성균관대학교로 이동한 후 1일 이내에 스펙트럼 측정을 완료하여 시료의 성분 변화를 최소화하였다. 우유의 성분측정은 지방, 단백질, 무지고형분, 유당, 총고형분, 체세포수를 우유성분시험기(model System 6000, Foss Electric, Denmark)로 측정하였다.

나. 스펙트럼 측정

성분 분석이 완료된 우유 시료는 25 ml의 저장 용기에 담아 성균관대학교로 이동한 후 분광분석기(model 6500, Foss NirSystems, USA)와 수평시료장치(horizontal setup module)를 장착하여 400~2498 nm의 파장영역에서 2 nm의 간격으로 우유 시료의 반사 스펙트럼을 측정하였다. 샘플 셀은 지름 50 mm, 높이 30 mm의 크기로 바닥은 두께 3 mm의 수정(crystal)판으로 제작되었으며, 반사판은 지름 35 mm의 알루미늄으로 제작되었다. 반사판의 바닥은 평면을 고르게 정밀 가공한 후 반사율을 높이기 위하여 금으로 도금하였다. 반사판의 높이에 따른 우유 시료의 흡광도가 변화되므로 시료의 투과 거리를 고려하여 반사판의 높이를 1 mm로 제작하였다. 분광분석기를 이용하여 기준(reference) 스펙트럼을 측정하고, 우유 시료를 샘플 셀에 부은 후 높이 1 mm의 반사판을 넣고 우유 시료가 완전히 정지한 후, 시료의 반사 스펙트럼을 측정하고 다시 기준 스펙트럼을 측정하는 방법으로 반복하여 우유 시료 319점의 반사 스펙트럼을 측정하였다. 기준 스펙트럼은 항상 일정한 흡광도를 나타내는 세라믹판을 이용하였으며, 반사 스펙트럼은 시료에 광선을 32회 주사하여 측정된 스펙트럼을 평균하여 흡광도($\log(1/R)$)로 변환한 스펙트럼을 컴퓨터의 파일로 저장하였다.

스펙트럼을 측정시 실내 온도 26℃, 습도는 58% 이었다.

다. 예측모델의 개발

스펙트럼을 이용한 예측 모델을 개발하기 위하여 전체 스펙트럼의 160점을 교정부로, 159점을 검증부로 분류하였다. 스펙트럼을 단백질 함량의 크기 순서로 정렬한 후 순차적으로 교정부와 검증부로 분류하였으며, 교정부와 검증부의 화학성분이 유사한 크기와 범위의 분포를 갖도록 조정하였다. 교정부의 스펙트럼은 모델의 개발단계에서 반복하여 사용되었으며, 검증부는 예측 모델의 최종평가에 1회 사용되었다.

부분최소자승(partial least squares, PLS)을 이용하여 우유 시료의 성분과 스펙트럼의 상관 관계를 분석하였다. PLS 분석은 상용 프로그램인 Unscrambler(ver6.7, Camo, Norway)를 사용하였으며, 각 성분의 예측 모델을 개발하기 위해서 원시 스펙트럼, 분할간격(gap) 및 평활화 간격을 변화시킨 1차 및 2차 미분 스펙트럼을 사용하였다. PLS 모델은 교차검증(cross validation)을 이용하여 개발하였으며, 팩터의 수와 PRESS(Prediction Residual Error Sum of Squares)값을 참조하고 상관계수(R)와 교정부 오차(Standard Error of Calibration, SEC)를 비교하여 선정하였다. 각 모델의 예측 성능은 검증부 오차(Standard Error of Prediction, SEP), 편차(bias)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 우유의 성분 분석

<표 1>은 실험에 사용된 우유 시료의 성분을 나타내고 있다. 우유에서의 체세포수는 우유내에 있는 세포의 수이고, 유방염 모니터링시 하나의 지표로 사용되어 진다. 체세포수는 우유 매 ml당 체세포의 개수로 나타내며, 17,000~2,797,000로 나타났으며, 297점(90.0%)의 시료가 750,000 이하로 나타났다. 현재 우리나라에서는 750,000이상의 체세포수를 가지고 있는 우유는 품질판정에서 등외판정을 받고 있다.

지방의 함량은 1.08~9.84%이며, 평균 4.04%로 나타났으며, 유대지급 기준치 3.4%보다 높게 나타났다. 현재 우유의 지방 함량이 낮은 원인으로는 비합리적인 젖소관리, 사료급여의 불균형, 착유관리의 미숙 등으로 파악되고 있으며, 50%이상은 젖소 개체의 생산능력으로 조사되고 있다. 또한 우리나라에서는 1993년 6월부터 유지방율과 유대 차등지불제 실시하여, 지방 함량이 적은 우유의 생산시, 농가에서는 막대한 금전적인 손실을 볼 수 있다.

단백질의 함량은 2.35~5.59%이며, 평균 3.33%로 나타났으며, 무지고형분의 함량은 6.96~10.33%이며, 평균 8.71%로 나타났다. 우리나라에서도 선진국과 같이 유지방과 함께 무지고형분이나 단백질 함량도 원유가격에 포함시키려는 개선안이 제시되고 있다.

유당의 함량은 3.38~5.19%이며, 평균 4.68%로 나타났으며, 총고형분의 함량은 9.42~19.28%이며, 평균 12.75%이었다.

나. 예측 모델의 개발

분광분석법을 이용하여 우유의 체세포수, 지방, 단백질, 무지고형분, 유당, 총고형분을 예측할 수 있는 PLS 모델의 개발을 위하여 반사 스펙트럼의 광학적 특성을 분석하였다. PLS 모델은 수학적 처리에 관계없이 전처리로서 다분산 보정을 하면 모델의 예측 성능이 우수한 경우도 있었으나 큰 차이가 없어 전처리 과정이 없이 분석하였다.

PLS 분석 결과 <표 2>와 <표 3>에 나타난 바와 같이 전반적으로 가시광선 영역에서는 거의 상관관계가 낮게 나타났고, 가시광선 영역에서 상관관계가 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 지방의 함량은 900~1300 nm에서 가장 높은 상관관계를 얻을 수 있었다. 그러나 모델의 검증 결과 상관계수는 0.751로 낮게 나타났고, 검증부 오차는 0.664로 나타났다.

단백질의 함량은 1400~1800 nm 파장 영역에서 모델의 검증 결과 상관계수는 0.968, 검증부 오차는 0.093로 나타났다. 무지고형분의 함량은 1100~1400 nm에서 모델의 검증 결과 상관계수는 0.915, 검증부 오차는 0.181로 나타났다. 유당의 함량은 1000~1700 nm의 넓은 영역에서 높은 상관관계를 보여주고 있다. 모델의 검증 결과 상관계수는 0.831, 검증부 오차는 0.151로 나타났다. 총고형분의 함량은 800~1300 nm 파장 넓은 영역에서 모델의 검증 결과 상관계수는 0.874, 검증부 오차는 0.601로 나타났다. 체세포수의 함량은 가시광선과 근적외선의 전영역에서 상관관계가 낮은 것으로 나타나, 모델이 실제로 체세포수의 함량을 예측하기 어려운 것으로 판단된다. 체세포수에 측정에 대한 개선과 실험의 고찰이 필요하다고 판단된다.

4. 결론 및 요약

본 연구는 가시광선과 근적외선 영역의 반사 스펙트럼을 이용하여 우유의 광학적 특성을 구명하고 우유의 성분을 예측할 수 있는 모델을 개발하기 위하여 수행되었다. 본 실험에서는 우유의 체세포수(SCC), 지방(fat), 단백질(protein), 무지고형분(SNF), 유당(lactose), 총고형분(TS)을 측정하였다. 분광분석기와 수평시료장치(horizontal setup module)를 이용하여 400~2500 nm의 파장 영역에서 2 nm의 간격으로 반사 스펙트럼을 측정하였다. 측정된 반사 스펙트럼은 교정부와 검증부로 분리하였으며, 교정부는 모델 개발에, 검증부는 모델의 검증에 각각 사용되었다. 부분최소자승(PLS)을 이용하여 우유 시료의 성분과 스펙트럼의 상관 관계를 분석하였다.

우유의 성분분석 결과, 우유 매 ml당 체세포의 개수인 체세포는 17,000~2,797,000의 범위이며, 297점(90.0%)의 시료가 750,000 이하로 나타났다. 지방의 함량의 범위는 1.08~9.84%, 평균함량은 4.04%로 유대지급 기준치 3.4%보다 높게 나타났다. 단백질의 함량은 2.35~5.59%의 범위이며, 평균함량은 3.33%로 나타났으며, 무지고형분의 함량은 6.96~10.33%의 범위이며, 평균함량은 8.71%로 나타났다. 유당의 함량은 3.38~5.19%의 범위이며, 평균함량은 4.68%로 나타났으며, 총고형분의 함량은 9.42~19.28%의 범위이며, 평균함량은 12.75%이었다.

PLS 분석 결과 전반적으로 가시광선 영역에서는 거의 상관관계가 낮게 나타났고, 근적외선 영역에서 상관관계가 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 지방의 함량은 900~1300 nm, 유당의 함량은 1000~1700 nm 파장대에서, 무지고형분과 단백질의 함량은 1100~1400 nm에서, 총고형분의 함량은 800~1300 nm의 영역에서 가장 높은 상관관계를 보여주고 있다. 그러나 체세포수의 함량은 가시광선과 근적외선의 전영역 파장대에서 상관관계가 거의 없는 것으로 나타나 모델이 실제로 체세포수의 함량을 예측하기 어려운 것으로 나타났다. 체세포수에 측정에 대한 개선과 실험의 고찰이 필요하다고 판단된다.

5. 참고문헌

1. Lein, C. C. and Y.N. Wan. 2000. The nondestructive detection of dairy cow mastitis by electrical conductivity. An ASAE Meeting Presentation Paper No.006114.
2. Whyte, D., R. Clacomb, R. Kunnemeyer. 1998. Measurement of somatic cell count, fat and protein in milk visible to near infra-red spectroscopy. ASAE Paper No.00-3010.
3. Otero, J. L. R., M. Hermida. 1996. Analysis of Fermented milk products by near-infrared reflectance spectroscopy. Journal of AOAC International 79(3):817-821.
4. Chen, J. Y., C. Iyo and S. Kawano. 1999. Development of calibration with sample cell compensation for determining the fat content of unhomogenised raw milk by a simple near infrared transmittance method. Journal of Near Infrared Spectroscopy 7(1):265-273.
5. 김재민, 최창현, 민봉기, 김종훈. 1998. 분광분석법을 이용한 단립 쌀의 함수율 및 단백질 함량 예측모델 개발. 한국농업기계학회지 23(1):49-56

Table 1 Quality properties of milk tested

	N	Ave.	Max.	Min.
SCC($\times 1,000$ cells/ml)	319	406	2,797	17
Fat(%)	319	4.04	9.84	1.08
Protein(%)	319	3.33	5.59	2.35
SNF(%)	319	8.71	1.33	6.96
Lactose(%)	319	4.68	5.19	3.38
TS(%)	319	12.75	19.28	9.42

Table 2 Results of PLS calibration for raw milk

	Wavelength(nm)	Factor	Corr.	SEC
SCC	1100-1700	1	0.108	605.352
Fat	900-1300	13	0.920	0.377
Protein	1000-1400	20	0.984	0.060
SNF	1100-1400	18	0.954	0.134
Lactose	1000-1700	18	0.952	0.091
TS	800-1300	18	0.951	0.373

Table 3 Result of PLS validation for raw milk

	Corr.	SEP	Bias
SCC	0.023	735.812	-61.891
Fat	0.751	0.664	0.032
Protein	0.968	0.093	0.005
SNF	0.915	0.181	0.021
Lactose	0.831	0.156	-0.007
TS	0.874	0.601	0.007