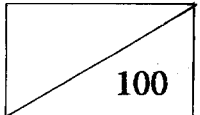


664 21
L-23E

GA 0064-0948



최 종
연구보고서

19810571

근적외분광법을 이용한 전통식품의 비파괴품질 평가법 개발

Development of Quality Assessing Method for the Traditional
Foods by Non-destructive Method using Near Infrared
Spectroscopy (NIRS)

김영준

연구기관
한국식품개발연구원

농 립 부

제 출 문

농 립 부 장관 귀하

본 보고서를 “근적외분광법을 이용한 전통식품의 비파괴 품질평가법 개발” 과제
의 최종보고서로 제출합니다.

1998년 6월 20일

주관연구기관명 : 한국식품개발연구원

총괄연구책임자 : 하 재 호

연 구 원 : 허 우 덕

연 구 원 : 신 동 빈

연 구 원 : 구 민 선

연 구 원 : 옥 현 이

연 구 원 : 정 두 원

연 구 원 : 김 주 연

연 구 원 : 박 은 영

협동연구기관명 : 경북대학교

협동연구책임자 : 조 래 광

연 구 원 : 권 영 길

연 구 원 : 손 미 령

요 약 문

I. 계 목

근적외분광법을 이용한 전통식품의 비파괴 품질평가법 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

1. 연구개발의 목적

전통 식품의 품질고급화에 필요한 생산제품의 품질관리를 신속하게 하기 위하여 근적외분광기(NIR)를 사용하여 비파괴분석법으로 전통식품의 품질을 평가할 수 있는 방법을 개발코자 함.

2. 연구개발의 중요성

1) 전통식품의 품질을 고급화하기 위하여 생산제품의 품질을 정확하고 신속하게 평가할 수 있는 기술의 개발은 꾸준히 그 필요성이 요구되어 왔으나 아직 그 연구가 매우 미미한 실정이다.

2) 기존의 분석법은 많은 시약과 용매를 사용하므로 분석 이후 파생되는 물질에 의해 환경 오염을 야기시키므로 이를 일으키지 않는 새로운 비파괴 분석법의 개발에 대한 요구가 매우 높다.

3) 근외선을 이용하여 식품과 그 원료의 품질을 평가하는 기술은 간단하고 신속하며 원료를 비파괴적으로 처리하므로 환경적인 문제를 발생시키지 않아 차세대 분석법으로 각광받을 것으로 사료된다.

4) 기존분석법인 습식분석이나 기기분석의 경우 정확한 분석결과를 얻을 수 있는 장점이 있으나 고가의 장비, 많은 인력, 오랜 분석시간 등으로 비경제적이다.

5) 습식분석과 기기분석의 경우 현장에서 원료와 가공품의 품질을 즉시 측정할 수가

없어, 실험실로 분석시료를 옮긴 후에야 측정이 가능하므로 분석결과는 정확하나 신속한 on-line 측정은 어려움이 있다.

6) 기존분석법의 경우 고가의 분석장비와 고도의 숙련된 분석가를 필요로하여 중소기업체가 대부분인 전통식품 가공공장의 경우 기계 설치와 운영에 상당한 재정적인 어려움을 지니고 있어 비파괴신속분석법을 개발하여 현장에 적용할 경우 기존분석법의 난제를 상당 부분 해소할 수 있다.

7) 전통식품의 제조에 사용된 원료의 산지 구별이 정확히 되지 않아 수입산이 국산으로 제조판매되는 경우가 많은데 원산지를 정확히 판별할 수 있는 기술을 개발하는 것은 전통식품 가공산업의 발전에 매우 중요하다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 근적외분광법을 이용한 간장의 비파괴 품질평가법 개발

가. 간장의 유효성분 분석 및 근적외선 스펙트럼의 측정

- 총질소, 염도, pH, 총색도, 에탄올, 환원당 및 아미노태질소

나. 시료셀의 pathlength별, cover plate별 근적외분광 스펙트럼의 차이분석

다. 유효성분 측정 정밀도를 향상시키기 위한 유효파장별 측정정밀도 비교

라. 간장의 유효성분을 측정하기 위한 근적외선의 파장수 갯수별을 측정정밀도 분석

2. 비파괴측정법을 응용한 고추장의 품질성분 측정

가. 고추장의 품질성분 분석 및 근적외선 스펙트럼의 측정

- 수분, 식염, 조단백질, 아미노태질소, pH, 당도, 산도의 측정

나. 연구용 근적외선 분석기에 의한 품질성분의 측정

다. 광섬유 케이블을 이용한 품질성분의 측정

라. 현장용 근적외선 분석기에 의한 품질성분의 측정

마. 근적외선 파장별 측정정밀도의 비교 분석

바. 셀로판지를 이용한 근적외 분석기의 측정정밀도 비교분석

3. 참기름의 비파괴 품질평가법 개발

가. 참기름의 유효성분 분석 및 근적외선 스펙트럼의 측정

- 산가, 과산화물가, 팔미틴산(P), 스테아린산(S), 올레인산(O), 리놀레인산(L),
P/S 비율, O/S비율, L/S비율 및 L/O 비율

나. 시료셀의 pathlength별, cover plate별 근적외분광 스펙트럼의 차이분석

다. 현장용 근적외선분광기와 연구용 근적외선분광기에 의한 스펙트럼의 비교

라. 유효성분 측정 정밀도를 향상시키기 위한 유효파장별 측정정밀도 비교

마. 간장의 유효성분을 측정하기 위한 근적외선의 파장수 갯수별 측정정밀도 분석

4. 참깨의 원산지 판별법 개발

가. 참깨 종류별 근적외분광의 측정

나. 현장에서 직접 측정할 수 있는 시료도입장치의 개발

다. 혼합참깨의 simulation에 의한 판별법 연구

라. 화상처리법에 의한 참깨의 원산지 판별법 연구

마. 참깨의 원산지 판별을 위한 프로그램의 개발

5. 벌꿀의 비파괴 품질평가법 개발

가. 벌꿀의 품질성분 분석 및 근적외 스펙트럼의 측정

- 수분, 과당(F), 포도당(G), 자당(S) 및 F/G 비율

나. 현장용 근적외분석기와 연구용 근적외분석기에 의한 스펙트럼의 비교

다. 시료셀의 pathlength별, cover plate별 근적외분광 스펙트럼의 비교

라. 벌꿀의 유효성분 측정정밀도 향상을 위한 유효파장의 분석

마. 벌꿀의 유효성분을 측정하기 위한 근적외선 파장수의 갯수별 측정정밀도 분석

6. 된장의 비파괴 품질평가법 개발

가. 된장의 품질성분 분석 및 근적외 스펙트럼의 측정

- 수분, 단백질 및 아미노태질소의 측정

나. 현장용 근적외분석기와 연구용 근적외분석기에 의한 스펙트럼의 비교

다. 시료셀의 종류별 근적외분광 스펙트럼의 비교

- 표준분체용컵 및 고수분용컵

라. 된장의 유효성분 측정정밀도 향상을 위한 유효파장의 분석

마. 된장의 유효성분을 측정하기 위한 근적외선 파장수의 갯수별 측정정밀도 분석

7. 식초의 비파괴품질 평가 및 진위판별법 개발

가. 근적외선 분석기의 종류별 식초의 근적외선 스펙트럼의 추출

나. 식초의 품질성분을 분석하기 위한 유효파장의 추출

다. 현장용 분석기와 연구용 분석기의 측정정밀도 비교

라. 비파괴 측정을 응용한 양조식초 판별

IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

1. 전통식품의 품질을 비파괴적으로 측정할 수 있는 방법을 개발하여 업체에 전수하고자 함.

가. 근적외 분석법을 응용하여 간장의 품질지표성분인 수분, 총단백질, 염도, 알콜 등을 측정하는 방법

나. 고추장의 품질지표성분인 수분, 식염, 조단백질 및 당도를 측정하는 방법

다. 참기름의 산가, 과산화물가, 지방산조성을 측정하는 방법

라. 벌꿀의 수분, 과당, 포도당, 자당의 함량을 측정하는 방법

다. 된장의 수분, 단백질 및 아미노태질소를 측정하는 방법

바. 식초의 산도측정법

2. 비파괴분석을 이용하여 참깨의 원산지를 판별하는 방법과 양조식초을 초산식초와 구분하는 방법을 관련단체에 전수하여 참깨생산 농가와 양조식초 제조업체를 보호하고자 함.

3. 간장, 고추장, 참기름, 된장과 같은 전통장류가공식품의 품질관리를 위하여 비파괴적으로 분석하는 방법을 생산현장에 적용시험하여 환경적으로 깨끗한 분석방법을 생산현장에 보급하여야 함.

4. 대표적인 장류업체에 보급하기 위하여 전통식품과 KS사후관리 식품에 근적외 분광법을 이용한 비파괴분석법을 실질 적용하여야 함.

5. 근적외선 분광법에 의한 비파괴 분석법과 판별분석법에 대한 정기적인 세미나를 개최하여 비파괴분석법을 확대 보급하여야 함.

6. 근적외분광법에 의한 식품성분의 비파괴분석법을 학회에 보고하여 활용도를 증진시켜야 함.

여 백

SUMMARY

I. Theme : Development of Quality Qssessing Method for the Traditional Foods by Non-destructive Method using Near Infrared Spectroscopy (NIRS)

II. Purposes and its Importance

The most dramatic expansion since 1973 in the use of IR spectroscopy for the analysis of foods has been in the aplications of NIR measurements. The NIR is the region in which absorptions corresponding to overtones and combinations of the fundamental vibrational transitions occur. NIR offers a number of advantages for quantitative analysis although its use in structure studies is limited.

Although wet analysis will certainly be one of the most widely used methods of food analysis, the trail adoptting the harmless methods in analysis of foods has been carried out for a long times. Among the many method in analysis of foods, near infrared spectroscopy (NIRS) has replaced the conventional methods and attracted a lot of attention by the chemists.

This study was carried out to ascertain the potential for utilizing NIR spectroscopy as a mean of rapid and non-destructive method to determine the constituents of the traditional foods such as soybean sauce, redpepper paste, sesame oil, akasia honey, soybean paste and vineger. In addition, discriminating method of the geographic and material origins for sesame seed and vineger were developed.

III. Contents and Results

1. Extraction of the effective wavelength to assess quality of the traditional foods such as soysauce, repper paste, sesame oil, honey, soybean paste and vineger, replacing the conventional analysis was carried out. Using 5 wavelengths from NIR spectra can qualify the constituents in the traditional foods such as soybean

sauce, redpepper paste, sesame oil, akasia honey, soybean paste and vineger.

2. Enhancement of the measuring accurancy by using the simple type NIR systems to apply the industrial usage was performed. Most of the constituents such as moisture and sodium chloride could be determined uby using a simple type NIR system, however, some constituents such as fructose and sucrose in honey could not be qualified.

3. Development of multiplely analytical methods of the constituents in foods was carried out, simultaneously determined all constituents in foods and produced a good result with a simple type NIR system.

4. Development of discriminating techniques for the geographical origin of sesame seed and the source of vineger was performed and sucessfully identified the adultration.

IV. Scope of Application

1. Distribution of the non-destructive method of analysis of foods for the industrial usage to the factories producing the traditional foods.

2. Application of the discriminating techniques of the geographical origins to protect the domestic farmer.

3. Organization of the seminar and the distribution of NIR techniques to the factories for the industrial usage.

4. Usage of the developed method in the analysis for the quality controls of the trational foods as well as for the KS(Korean Standard) foods.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	13
Chapter 2. Development of Quality Assessing Method for Soysauce by Non-destructive Method using Near Infrared Spectroscopy(NIRS)	37
Chapter 3. Development of Quality Assessing Method for Redpepper paste by Non-destructive Method using Near Infrared Spectroscopy(NIRS)	93
Chapter 4. Development of Quality Assessing Method for Sesame Oil Non-destructive Method using Near Infrared Spectroscopy(NIRS)	187
Chapter 5. Development of Identifying Method for Sesame Seed Origin by Non-destructive Method using Near Infrared Spectroscopy(NIRS)	249
Chapter 6. Development of Quality Assessing Method for Honey by Non-destructive Method using Near Infrared Spectroscopy(NIRS)	319
Chapter 7. Development of Quality Assessing Method for Soybean Paste by Non-destructive Method using Near Infrared Spectroscopy(NIRS)	361
Chapter 8. Development of Quality Assessing Method for Vineager by Non-destructive Method using Near Infrared Spectroscopy(NIRS)	397

여 백

목 차

제 출 문	
요 약 문	1
SUMMARY	7
CONTENTS	9
목 차	11
제 1장 서 론	13
제 1절 연구의 배경	15
제 2절 연구개발의 필요성 및 목표	27
제 3절 참고 문헌	29
제 2장 근적외분광법을 이용한 간장의 비파괴 품질평가법 개발	37
제 1절 서 론	39
제 2절 재료 및 방법	42
제 3절 결과 및 고찰	51
제 4절 참고문헌	88
제 3장 비파괴 측정법을 응용한 고추장의 품질성분 측정	93
제 1절 서 론	95
제 2절 재료 및 방법	96
제 3절 결과 및 고찰	101
제 4절 참고문헌	184
제 4장 근적외분광법을 이용한 참기름의 비파괴 품질평가법 개발	187
제 1절 서 론	189
제 2절 재료 및 방법	199
제 3절 결과 및 고찰	202
제 4절 참고문헌	243

제 5장 비파괴측정법을 이용한 참깨의 원산지판별	249
제 1절 서론	251
제 2절 재료 및 방법	253
제 3절 결과	260
제 4절 요약	313
제 5절 참고문헌	315
제 6장 근적외분광법을 이용한 벌꿀의 비파괴 품질평가법 개발	319
제 1절 서론	321
제 2절 재료 및 방법	324
제 3절 결과 및 고찰	328
제 4절 참고문헌	357
제 7장 근적외분광법을 이용한 된장의 비파괴 품질평가법 개발	361
제 1절 서론	363
제 2절 재료 및 방법	364
제 3절 결과 및 고찰	368
제 4절 참고문헌	394
제 8장 근적외분광법을 이용한 식초의 비파괴 품질평가법 개발	397
제 1절 서론	399
제 2절 재료 및 방법	401
제 3절 결과 및 고찰	404
제 4절 참고문헌	451

제 1 장 서 론

여 백

제1절 연구의 배경

현재 많은 연구가 이루어지고 있는 근적외분광법(Near Infrared spectroscopy, NIRS)에 의한 비파괴 분석법은 최근 발견된 새로운 영역이 아니다. 처음 NIR을 관찰한 사람은 1800년에 Herschel이었다. 그는 photographic plate에 가시광선 영역의 빨강부분 위 쪽으로 또다른 radiation이 있는 것을 관찰하였다. 그러나 1881년이 되어서야 비로소 Abney와 Festing이 700에서 1200nm까지의 NIR 스펙트럼을 사진건판으로 측정하였다. 20세기 초반 photographic IR에 대한 관심을 높아졌으나 대부분 mid-IR 영역에 대한 부분으로 NIR에 대한 연구는 미진하였다. 2차 세계대전 동안 연구가 활발해지면서 NIR region을 검출할 수 있는 photoelectric detector가 발달되어 NIR spectrophotometer의 가능성이 대두되었다. 그리하여 처음으로 NIR spectrometer가 나온 것이 1954년 Cary 14로 NIR이 관찰되고, 검출기가 나오기까지 근 150년이 소요되었다. 정량분석에 대한 가능성은 1955년이후 인식되어지기 시작했으며 1960년에 Kaye는 정량분석에 관한 30여편의 논문을 NIR 분석에 관해 발표하였다.

이 기간동안 미국의 USDA는 농산물에서 신속한 정성분석을 수행하는 연구에 착수하였다. Karl Norris를 중심으로하는 이 연구팀은 visible NIR transmittance와 reflectance를 포함한 다양한 spectroscopic 방법을 연구하던중 아주 중요한 발견을 하였다. 즉, 1960년, 1961년, 1965년에 걸쳐 잎, 낱알 같은 불투명한 생물학적 시료에서 고유의 reflectance spectra를 얻은 것이다. 하지만 이때까지도 이 스펙트럼은 자동선별이나, 과일에서 성숙도를 구별하기위한 자료로서 또는 과일 내 결함(defect)의 검출을 위한 비파괴적 방법을 발전시키는 것으로 구성되어져 있었으며, NIR 영역 안에서만 이루어지기 보다는 주로 visible transmittance에 관련되어졌다.

NIR 연구에서의 가장 큰 공헌은 1962, 64년 Norris가 동료들과 함께 grain moisture meter를 발전시킨 것이다. 그와 그의 동료들은 보통 자외, 가시광선(UV/VIS) 분광분석법이나 IR 분광분석법 등에서 사용되는 절대정량분석법이 아니라

상대정량분석법을 사용하여, 다중선행회귀법에 의해서 NIR 분석의 흡광치와 분석치의 상관을 취할 수 있는 상관식을 구하여 정량분석하였다. 이것은 도입한 적이 없는 새로운 방법으로 이로 인해 분광분석법의 혁명이 일어나게 되었다. 하지만 이때 moisture meter는 단백질, 전분, 오일 같은 다른 성분으로 인한 흡수(absorption)로 인해 정확한 수분 측정을 어렵게 하는 것이었다. 그러나 이 어려움은 computer correlation transform technique의 사용에 의해 실질적으로 해결되었을 뿐만아니라 컴퓨터의 사용으로 인해 동시에 수분이외의 다른 성분 즉, 방해물질이었던 단백질, 전분, 오일도 동시에 정량할 수 있게 되었다.

비록 이 초창기의 기기들이 작동과 신뢰도측면에서 원시적이었지만, 비교적 덜 숙련된 작업자라도 시간이 오래 걸리는 화학방법과 비교적 정확성을 가지고 수분안에 시료를 분석할 수 있었다. 캐나다의 Grain Commission은 1970년 NIR을 이용한 밀의 분석을 광범위하게 evaluation하여 (Williams, 1975) 1975년 공식적인 단백질 검사 방법으로서 Canadian Grain Commission에서 채택하였다. 1982년에는 미국이 AACC(Hunt et al. 1977)에 의해 수행되어진 결과를 Federal Grain Inspection Service 방법으로서 공식적으로 받아들여 final method로 AACC에서 인정되었다.

좀더 안정한 electronics과 개선된 optics를 가진 제 2세대 기기는 1975년 소개되었으며, 점차 보급이 확산되면서, 1977-78년에는 좀더 발전한 3세대 NIR이 제조되었다. 제 3세대 NIR은 calibration process 및 계수의 입력 방법이 단순해지고, 간단해짐으로 해서 과거에 비해 보다 많은 연구가 이루어질 수 있었다.

오늘 날 전세계에 12,000 여대 이상의 근적외 system이 가동중이라고 하는데 (Miura et al, 1993) 아직 아시아에서는 그 사용이 서구에 비해 상대적으로 적은 실정이다. 하지만 NIR region이 overtone과 fundamental vibration transition combination이 일어나는 지점으로 구조 연구에는 많은 제한이 있지만 정량분석에는 많은 잇점을 있고, noise ratio에 대한 signal이 10000:1로 매우 낮아서 안정적인 결과를 얻을수 있으며, 값이 싼 유리나 석영이 NIR radiation에 transparent되고 반응시간도

microseconds에서 빠른 분석이 가능하기때문에 세계적 추세로 볼때 근적외 system의 사용은 점차 확산될 것으로 기대된다. 또한 시료의 전처리가 거의 필요가 없기 때문에 공장의 품질관리 측면에서도 많은 가능성이 예상된다. 그러나 NIR System이 사용되기 위해서는 calibration 과정이 반드시 필요하며, 또한 시료를 NIR로 분석할 때 calibration 과정에서 포함되지 않은 시료를 분석하는 것은 정확한 결과를 얻을수 없으므로 calibration시 다양하고, 많은 시료를 이용하여 calibration을 해야할 필요성이 요구된다. 즉, 미리 calibration process를 거치지 않으면, 기기의 사용이 제한되지 때문에 이 calibration과 validation 과정은 꼭 거쳐야할 단계라고 할 수 있다.

근적외선 분광분석법(NIRA)은 시료를 비파괴적으로 신속하게 분석할 수 있어 곡물의 분석을 위해서 일찍이 1970년대부터 널리 이용되었다. 분체시료의 경우 그대로 측정 cell에 넣고 측정하며 알갱이시료의 경우 통상 분쇄시켜 측정cell에 넣거나 시료를 그대로 회전식cell에 넣어 측정한다. 단백질, 지방 등과 같은 일반성분은 약 30초이내에 측정이 완료되며 그 결과는 기존분석법 보다는 정확도가 떨어지지만 비교적 기존분석법과 유사하다.

1970년 후반에는 캐나다, 미국 등에서 소맥의 수분, 단백질을 측정하는 공인방법으로 정식인정되었다. 1980년대에 들어와 근적외분석법은 고분자, 섬유, 석유화학, 약품, 재료 등의 분석에도 파급되어 그 응용범위가 확대되고 있다.

근적외선영역은 가시광선영역의 장단파장단 (800nm)에서 중적외선(Mid-IR)영역의 단파장단(2500nm) 까지를 말한다. 근적외분석법은 이 NIR 영역에서의 빛의 흡수에 입각한 분석법으로 다음과 같은 특징이 있다.

- 1) 비파괴 분석법이다.
- 2) 절대정량분석법이 아니고 상대적 정량분석법이다.
- 3) 여러성분을 동시에 분석할 수 있다.
- 4) 고체, 분체, 현탁액, 용액, 액체등 어떠한 상태의 시료도 측정이 가능하다.
- 5) 0.1%에서 수십% 함량에 대하여 정량분석이 가능하다.

6) 화학량 뿐만 아니라 물리량도 측정할 수 있다.

7) 화학약품을 필요로 하지 않는다.

8) 공정상 on-line에서 측정이 가능하다.

NIR 영역에서 생기는 빛의 흡수의 대부분은 mid-IR영역에서 관측되는 분자의 기진동의 배음 (overtone) 또는 결합음 (combination tone)에 의한 것이다. NIR흡수는 다음과 같은 특색을 가진다.

1) 주로 수소를 포함하는 관능기 (O-H, C-H, N-H, S-H등)이나 mid-IR에서 고주파 영역에 흡수를 주는 관능기와 관련이 있다.

2) mid-IR과 비교하여 볼 때 흡수가 미약하다.

3) 다수의 배음이나 결합음에 의한 흡수가 겹치거나 수소결합이나 분자간의 상호작용에 의해서 특정흡수에서 shift가 일어나기 때문에 band의 귀속은 일반적으로 어렵다.

2),3)은 NIR분석법의 단점일 것으로 보여지나 실제로는 역으로 이용할 수 있는 장점이다. 예를들어 NIR흡수가 미약하다고 하는 것은 미량성분의 분석에서는 맞지 않으나 회색하지 않고 주요성분을 분석할 수 있다는 것을 의미한다. 즉, 고체시료의 NIR스펙트럼을 측정하고자 할 때는 약 20미크론 정도로 분쇄하여 그대로 시료셀에 넣기만 하면된다. 물론 분쇄하지 않고 그대로 측정할 수 있는 셀이 있기는 하지만 보다 정밀한 스펙트럼을 얻기 위하여 통상분쇄하는 것이 좋다. 또 우유나 크림과 같은 현탁시료의 경우 밀부분에 확산반사판이 있는 셀에 시료를 그대로 두고 투과반사모드 (transflectance)로 스펙트럼을 측정할 수 있다. 한편, 투과모드의 경우 보통 mid-IR영역의 분석시 짧은 pathlength의 투과광거리가 요구되나 근적외분석에 있어 적절한 흡수강도를 얻기 위하여 수mm에서 수cm의 pathlength를 가진 셀을 사용할 수 있다.

Infrared spectrometry가 발전할 수 있었던 것은 모든 물질이 광학이성질체를 제외하고는 서로의 스펙트럼이 차이가 난다는 것에서 출발하였다. 적외선영역은 Table 1.1에서 보이는 바와 같이 near infrared(NIR), mid infrared, far infrared의 3부분으로

나뉘어지며 near IR은 $0.78\text{-}2.5\mu\text{m}$, mid IR은 $2.5\text{-}50\mu\text{m}$, far IR은 $50\text{-}1000\mu\text{m}$ 범위를 나타낸다. 물질의 구조분석에 mid-IR영역이 많이 사용되는데 이 영역에서는 X-ray나 UV-VIS 영역보다 에너지가 낮기 때문에 빛을 흡수한 원자내의 전자 전이현상이 일어나지 않고 그대신 분자의 진동(vibration), 회전(rotation), 병진(transloaction) 운동에 의한 흡수가 일어난다. 그래서 고체, 액체의 mid-IR spectra는 다양한 funtional group의 vibration transition 특징에 따라서 매우 sharp한 흡수선(absorption band)을 나타낸다. 각 흡수선의 위치는 각 관능기의 화학적 환경에 의해 영향을 받게 된다. 그러므로 각 분자의 mid-IR spectrum은 매우 특징적이어서 유기화합물의 구조 해석과 동정에 잘 부합된다. 그러나 정량분석은 Fourier transform(FT)에 의해 보완되기는 하지만 여러 요인들에 의해 제한적으로 사용할 수 밖에 없다. 만일 FT가 없다면 검출기의 비교적 낮은 감도로 인해 사용이 제한되며, 흡광도의 측정은 흡수선이 매우 좁기 때문에 slit 의 폭과 기기 자체의 파장의 정확도에 의해 크게 좌우된다. 그래서 시료 조제시, 높은 흡수력으로 인해 시료를 주입하는 cell의 선택폭이 매우 좁아 조제가 어려우며, 시료에 따른 낮은 흡수력을 가지는 적절한 용매를 선택하기가 어려운 단점이 있다. 그러나 NIR은 overtone과 fundamental vibration transition의 combination이 발생하는 영역으로 구조분석에는 많은 제한이 있지만 정량분석에는 이점이 있다.

근적외선영역의 또하나의 이점은 근적외영역이 적외선영역에서의 기준 진동에 의한 흡수와 비교할때 흡수강도가 약 100분의 1정도밖에 되지 않고, 또한 각종 결합기의 배음 진동이나, 결합진동이 서로 겹쳐져 복잡하고 매우 넓은(broad) 스펙트럼을 나타내지만 이것이 근적외영역의 또 하나의 잇점이 되고 있다. 상대적으로 흡수가 약하기 때문에 회석하지 않고도 직접 고농도의 성분을 측정할 수가 있으며 또한 물의 흡수자체가 약해지기 때문에 수분을 함유한채 시료의 성분을 있는 그대로 측정할 수 있으며, 수분도 또한 하나의 분석항목으로 그대로 분석할 수 있다. 뿐만아니라 흡수가 약하기때문에 시료를 투입하는 cell이 두꺼워져도 가능하며, 시료의 취급이 용이하여 비

파괴, 신속 분석이 가능할 수 있다.

Table 1.1 Division of the infrared region

Region	Characteristic transitions	Wavelength range(nm)	Wavenumber range(cm^{-1})
Near infrared (NIR)	Overtones/ combinations	700 - 2500	14,300 - 4,000
Middle infrared (IR)	Fundamental vibrations	2500 - 5×10^4	4,000 - 200
Far infrared	Rotations	5×10^4 - 10^6	200 - 10

근적외영역에서 원자의 운동을 좀더 자세히 살펴보면 Fig. 1.1과 같다. Fig. 1.1 은 3가지 원자로 이루어진 분자의 예이다. 원자의 운동형태는 stretching과 bending으로 크게 나눌수 있으며 bending은 다시 scissoring, rocking, wagging, twisting으로 나눌 수 있다. 이런 각각의 vibration mode는 근적외 영역의 전자기 복사선에 의하여 일어나며 overtones과 combination을 일으킨다.

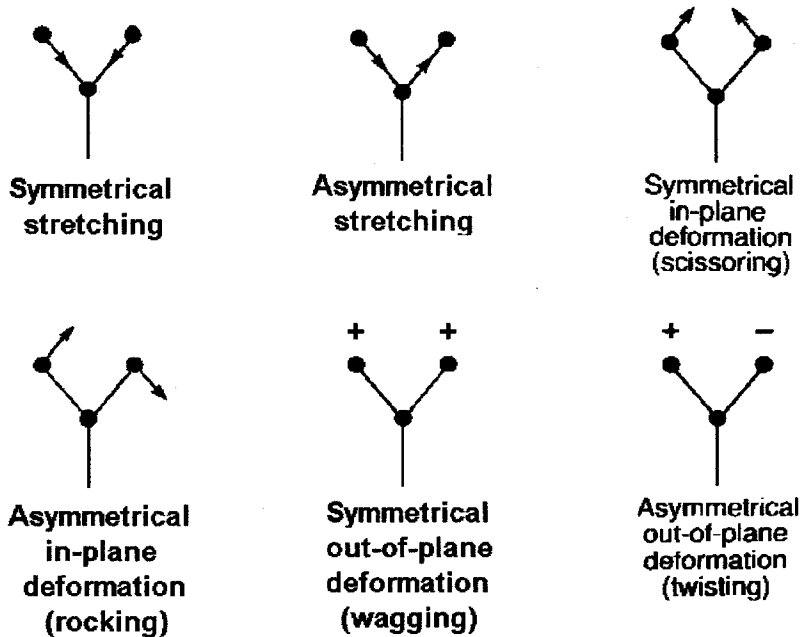


Fig. 1.1 Modes of vibration of a group AX₂

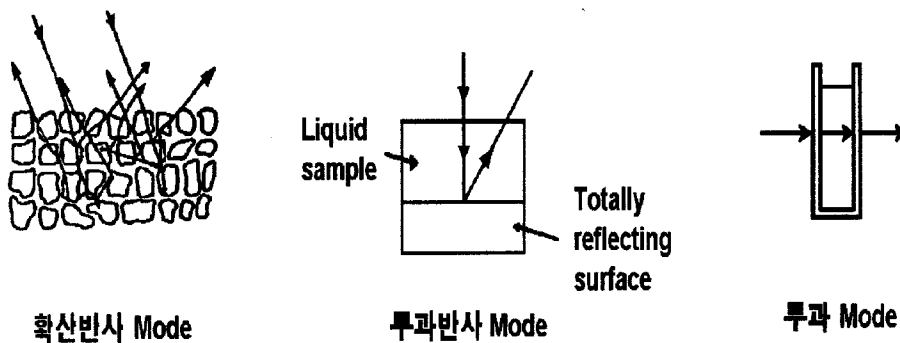


Fig. 1.2 Modes of NIR radiation

근적외영역에서 관찰되는 거의 모든 흡수선은 주로 수소를 포함하는 functional group(O-H, C-H, N-H, S-H 등)과 관련이 있게 된다. Table 1.2는 근적외선영역에서 functional group들의 예상되는 위치를 나타낸 것이다. 근적외영역을 측정하는 방법들은 Fig. 1.2에서 보는 바와 같이 확산반사(diffuse reflectance) mode, 투과반사(transflectance) mode, 투과(transmission) mode의 3가지가 있다.

시료의 파장을 측정하였으면, 이 파장을 이용하여 검량식을 만들어 정량분석을 할 수 있는데, 검량식을 만드는 과정을 calibration이라고 한다. 이 calibration의 목적은 정량분석하고자 하는 성분 함량과 가장 밀접한 상관관계가 있는 변수(예를 들어 흡수가 가장 많이 되는 파장)를 추출하여 이 상관관계를 구하게된다. 이와 같이 어떤 시료의 성분을 근적외선분광법으로 정량분석할 경우 식품중에 함유되어 있는 어떤 성분의 관능기의 진동에 의하여 특징적으로 흡수되는 파장의 흡광치를 알면 기본적인 정량분석이 가능하다. 그러나 흡수에 관련된 한 개의 파장으로 어떤 성분의 함량과 상관관계를 계산하는 것으로 정량분석에는 한계가 있다.

근적외영역에서는 Fig. 1.3에서 보는 바와 같이 각 관능기들간의 흡수가 서로 중첩되기때문에 다른 성분의 영향을 고려하여야만 한다. 그러기 위해서는 별도의 파장을 포함시킨 식 즉, 중회귀식을 만들어 주어야 한다.

$$\% \text{ constituent} = b_0 + b_1 \cdot A_1 + b_2 \cdot A_2 \cdots \cdots b_n \cdot A_n$$

여기서 %constituent는 목적 성분의 정량치, A_1-A_n 은 파장 1-n에 있어서의 흡광치이다. 이 식을 구하기 위해서는 먼저 다량의 시료를 화학분석을 통해 목적성분 값을 구하고, 근적외영역에서 파장을 구해야 한다. 이때 쓰이는 시료는 가능한 모집단을 대표할 수 있어야 하며, 넓은 범위에 걸쳐있어야 한다. 또한 시료가 균일해야 하며, 시료가 넓은 범위에 골고루 퍼져있어야 한다. 그 다음 화학분석치와 흡광도 A_1-A_n 의 관계에서 중회귀분석에 의해서 가장 적당한 b_1-b_n 값을 구한다.

Table 1.3 Predicted positions of some X-H overtones bands

Structure	First	Second Wavelength(nm)	Third
			-879
CH ₃ asym.	1717-1728	1156-1164	-890
CH ₂ asym.		1170-1178	-907
CH ₃ sym.	1738-1750	1192-1200	-913
CH ₂ sym.		1200-1209	-901
CH	1770-1783	1185-1193	
RCH=CH ₂ } HC=CH } C=CH }]	1782-1795	1130-1142	-861
RCH=CH ₂ } C=CH ₂ }]	1759-1772	1110-1142	-844
≡C-H		-1037	-859
aromatic CH	1678-1695	-1134	-744
H ₂ O		-980	
ROH free		-949	
ROH intramolecular H-bonded	1648-1659	-982	
ROH intermolecular H-bonded		-1041	
RNH ₂ asym.		-1014	
RNH ₂ sym.	-1539	-1031	
ArNH ₂		-986	
ArNH ₂	-1684	-1011	
NH	-1458	-1030	
CONH ₂ asym. free	1398-1421	-976	
CONH ₂ sym. free	1437-1479	-1007	
CONH ₂ intramolecular H-bonded	1500-1594	-1025	
CONH ₂ intermolecular H-bonded	1501-1509	-1080	
CONHR free	1525-1535	987-999	
CONHR free	1454-1475	1000-1012	
CONHR H-bonded	1494-1509	1035-1050	
CONHR H-bonded	1518-1541	1080-1094	
CONHR H-bonded	-1449	1108-1119	
	-1496		
	-1522		
	-1604		
	1466-1483		
	1485-1503		
	1537-1503		
	1604-1625		
	1645-1662		

검량선이 작성되면 calibration할때 포함되지 않은 다수의 시료를 이용하여 검량선을 validation해야한다. 좋은 검량식을 얻기위해서는 다음의 몇가지 인자에 주의하여야한다.

- 1) 화학분석치의 정확도와 정밀도
- 2) 측정하고자 하는 항목의 범위
- 3) 원하는 범위에서의 시료의 분포
- 4) 총 시료의 수
- 5) 시료의 채취방법과 균일성
- 6) 회귀분석 결과의 적절한 해석

또한 근적외 측정시에도 주의해야할 점이 있다.

- 1) 고체 시료의 분쇄방법
- 2) 시료 cell의 선택
- 3) 시료 packing 방법
- 4) 시료의 온도
- 5) 투과반사 방법시 반사판의 재질

검량식에 대한 유효화가 끝나면 바로 시료의 근적외선 영역에서의 파장을 측정하고, 작성된 검량식을 이용하여 빠른 시간내에 정량분석을 할 수 있게 된다.

3. 근적외분광법에서 시료의 측정방법

NIR스펙트럼을 측정하는 방법은 확산반사 (Diffuse reflectance) 모드, 투과반사 (Transflectance) 모드, 투과 (Transmission) 모드등 3가지가 있다. 근적외분석에는 UV/VIS 분석법이나 IR법에서 자주 사용되는 투과법 보다는 확산반사법이 대부분 사용되는 경우가 많다.

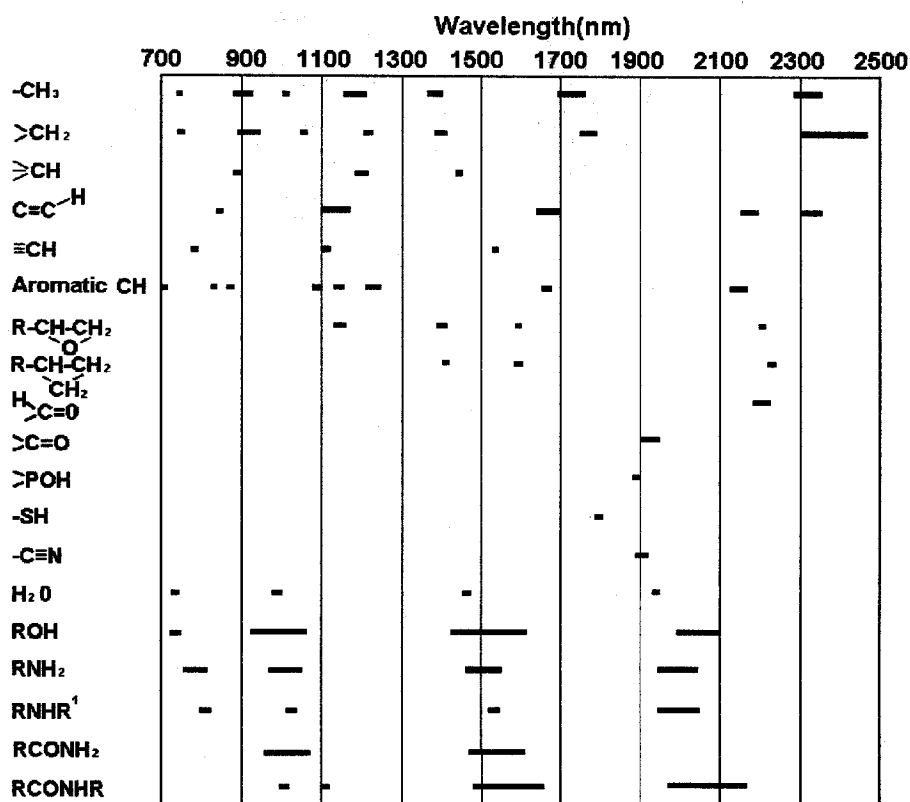


Fig. 1.4 Spectra-structure correlation for the NIR region

확산반사법이라는 것은 시료내부에 침입하여 굴절투과, 반사등을 반복하여 다시 시료표면으로 나와 공기중으로 나오는 광 (확산반사광이라고 함)을 모으는 방법을 말한다. 확산반사광은 시료내부를 여러번 통과하기 때문에 투과흡수밴드가 있는 시료에 의해서 흡수된다. 따라서 역으로 확산반사광을 모으면 투과스펙트럼에 가까운 것을 얻을 수있다.

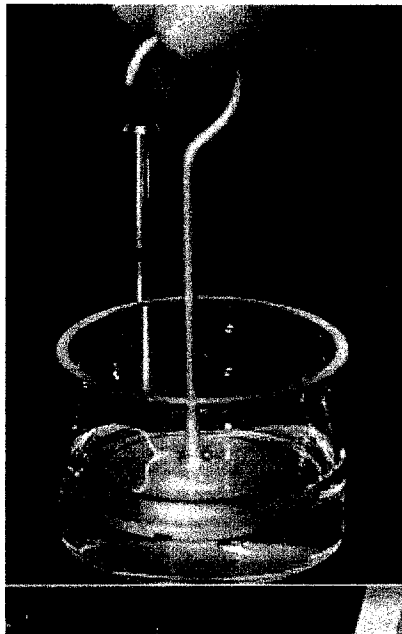


Fig. 1.5 Sample container for liquid cell

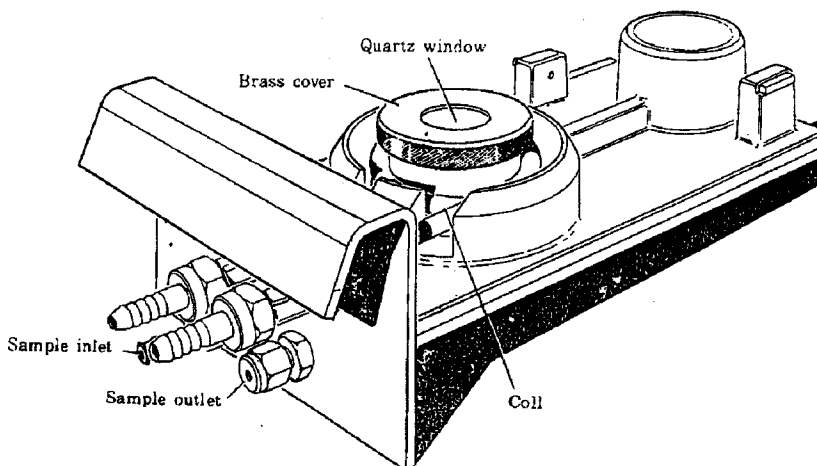


Fig. 1.6 Sample drawer for continuous-flow liquid sample

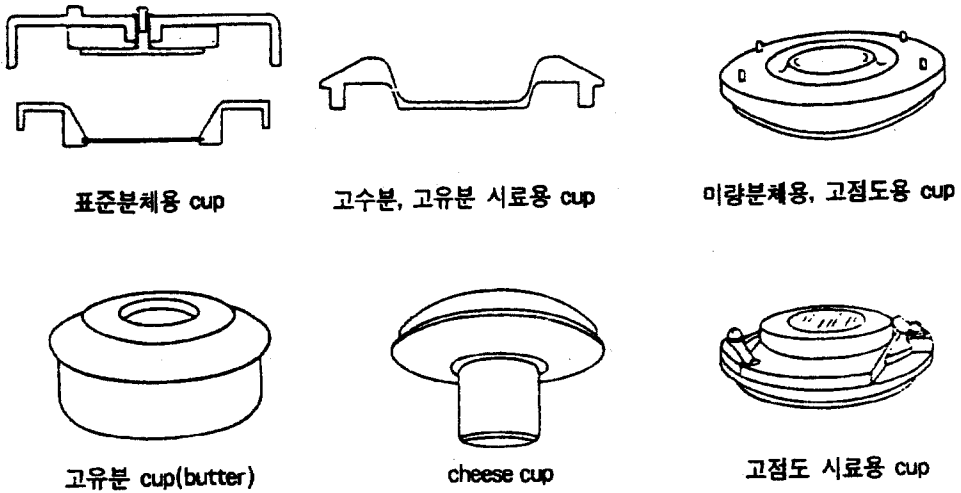


Fig. 1.7 Various types of sample containers for NIR measurement

시료를 측정하는데 사용되는 셀은 여러 가지 형태가 있다. 미국 제품인 NIR System의 경우 간장이나 유동성액체의 시료를 측정하기 위하여 Fig. 1.5와 같은 형태의 셀이 사용된다. 한편 독일의 BRAN+LUEBBE사의 경우 Fig. 1.6과 같은 모양의 액체시료용셀을 사용하여 간장의 성분을 분석한다. 이외에도 Fig. 1.7과 같은 다양한 종류의 시료셀이 이용된다.

제2절 연구개발의 필요성 및 목표

1. 연구개발의 필요성

가.기술적 측면

1)전통식품의 품질을 고급화하기 위하여 원료 및 그 가공품의 품질을 정확하고 신속하게 평가할 수 있는 기술의 개발은 꾸준히 그 필요성이 요구되어 왔으나 아직

그 연구가 매우 미미한 실정임.

2)전통식품의 품질 평가를 위한 기술은 전통식품의 제조과정 기술에 대한 이해와 정확한 분석기술을 토대로 이루어져야 하지만 식품분석기술 개발에 대한 투자가 거의 없고 분석기술에 대한 근본적인 이해의 부족으로 거의 연구가 이루어지지 않고 있음.

3)기존의 분석법은 많은 시약과 용매를 사용하므로 분석 전후 파생되는 물질에 의해 환경 오염을 야기시키므로 이를 일으키지 않는 새로운 분석법의 개발에 대한 요구가 상당히 높다.

4)근외선을 이용하여 식품과 그 원료의 품질을 평가하는 기술은 간단하고 신속하며 원료를 비파괴적으로 처리하므로 환경적인 문제를 발생시키지 않아 차세대 분석법으로 각광받을 것으로 사료 됨.

5)전통식품을 제조하는데 사용되는 원료의 산지를 기만하여, 전통식품으로 부정 판매되고 있어 원료의 산지별에 따른 품질의 차이점을 판별방법의 개발이 요구됨.

나. 경제, 산업적 측면

1)기존분석법인 습식분석이나 기기분석의 경우 정확한 분석결과를 얻을 수 있는 장점이 있으나 고가의 장비, 많은 인력, 오랜 분석시간 등으로 비경제적임.

2)습식분석과 기기분석의 경우 현장에서 원료와 가공품의 품질을 즉시 측정할 수가 없어, 실험실로 분석시료를 옮긴 후에야 측정이 가능하므로 분석결과는 정확하나 신속한 on-line 측정은 어려움.

3)전통식품 가공기술의 경우 근적외선을 이용하여 비파괴적으로 원료 및 가공의 품질을 간단하고 신속하게 평가할 수 있는 기술을 필요로 함.

4)기존분석법의 경우 고가의 분석장비와 고도의 숙련된 분석가를 필요로하여 중소기업체가 대부분인 전통식품 가공공장의 경우 기계 설치와 운영에 상당한 재정적인 어려움을 지니고 있어 비파괴분석법을 개발하여 현장에 적용할 경우 기존분석법의 난제를 상당 부분 해소할 수 있음.

다. 사회, 문화적 측면

1)식품의 분석기술은 식품에 대한 이론적인 배경과 분석기술에 대한 근본적인 원리 및 수 많은 경험을 요구하고 있으나 식품분석기술을 단순 조작으로 잘못 이해하고 있음.

2)식품성분의 분석기술개발에 대한 투자가 매우 적어 식품분석업무에 종사하는 전문인력이 매우 적음.

3)대부분의 분석기술은 시료를 처리하는데 용매나 분석시약을 사용하므로 분석후 환경오염을 일으키며, 분석가의 건강을 위협함.

4)전통식품의 제조에 사용된 원료의 산지 구별이 정확히 되지 않아 산지가 다른제품을 전통식품으로 기만하여 제조판매하므로 사회적인 문제를 야기시킴.

2. 연구개발목표

전통 식품의 고급화에 필요한 원료 및 제품의 품질관리를 신속하게 하기위하여 근적외분광기(NIR)를 사용하여 비파괴분석법으로 신속하게 원료 및 제품의 품질을 평가할 수 있는 방법과 산지가 다른 원료를 사용하여 부정식품을 제조하였을 때 산지별로 판별할 수 있는 기술을 개발하여 전통식품을 생산하는 생산자와 전통식품의 원료를 생산하는 농가를 보호코자 함.

제3절 참고문헌

1. Asher M J C, Cowe I A, Thomas C E, Cuthbertson D C 1982 A rapid method of counting spores of fungal pathogens by infra-red reflectance analysis. Plant Pathology 31(4): 363-71
2. Axcell B, Tulej R, Murray J 1981a An ultra-fast system for hop

analysis. I.The determination of alpha acids and moisture by near infrared reflectance spectroscopy. *Brewers Digest* 56(6): 18-19, 41

3. Axcell B,Tulej R, Murray J 1981b An ultra-fast system for hop analysrs. II.The determination of beta acids and prediction of hop storage index by near infrared reflectance spectroscopy. *Brewer Digest* 56(11): 32

4. Baer R J, Frank J F,Loewenstern M 1983 Compositional analysis of nonfat dry milk by using near infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* 66(4): 858-63

5. Baer R J, Frank J F, Loewenstein M, Birth G S 1983 Compositional analysis of whey powders using near infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Journal of Food Science* 48(3):959-61, 989

6. Coventry A G, Hunston M J 1984 Application of near-infrared spectroscopy to the analysis of beer samples. *Cereal Foods World* 29(11):715

7. Cowe I A, McNicol J W 1985 The use of principal components in the analysis of near infrared spectra. *Applied Spectroscopy* 39: 257

8. Cubadda R, Douglas S 1983 Investigation on the near infra-red reflectance technique for measuring the properties of wheat and its products, in Proc. 7th World Cereal and Bread Congress 'Progress in Cereal Chemistry and Technology. Holas J, Kratochvrl J (eds). Elsevier: Amsterdam Part A pp. 589-93

9. Curcio J A, Petty C C 1951 The near infrared absorptron spectrum

of liquid water. *Journal of the Optical Society of America* 41(5): 302

10. Davies A M C 1982 Near infra red analysis. *Nutrition and Food Science* (78): 5

11. Davies A M C, Coxon D T, Gavrel G M, Wright D J 1985 Determination of starch and lipid in pea flour by near infrared reflectance analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 36: 49

12. Davies A M C, Wright D J 1984 Determination of protein in pea flour by near infrared analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 35: 1034

13. Diachuk V R, Hamilton E, Savchuk N, Jackel S S 1981 Bakery flour control using near infrared reflectance analysis. *Bakers' Digest* 55(5): 72-5, 102

14. Downey G, Morrissey A, Flynn S 1982 Protein testing of wheat by near infrared reflectance. *Farm and Food Research* 13: 14

15. Egli H R, Meyhack U 1984 Measurements of the principal constituents of solid and liquid milk products by means of near infrared analysis, in *Challenges to Contemporary Dairy Analytical Techniques*. Special Publication of the Royal Society of Chemistry 49: 103

16. Hong, Jin-hwan, Sakiyo Yamamoto-Koseki, Kyoden Yasumoto 1994 Analysis of Peroxide Values in Edible Oils by Near-infrared Spectroscopy. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* Vol. 41, No. 4, 277

17. Iwamoto M., S. Kawano 1989 The Proceedings of the Second International Near Infrared Spectroscopy Conference. Korin Publishing Co., Ltd:Japan
18. Kamishikiryo Hiromi, Kiyozo Hasegawa, Hitoshi Takamura, Teruyoski Katoba 1992 Near Infrared Spectroscopic Measurement of Protein Content in Oil/Water Emulsions. J. of Food Science vol. 57, no. 5, 1239
19. Kobayashi, Kunio, Hikotaka Hashimoto 1991 Application of NIR Analysis in Quality Control of Soy Souce (Part 1) Determination of Chemical Components of Soy Souce by Automatic NIR System. vol. 17, no. 5, 188
20. Krakjel Cynthia 1991 Near Infrared Analysis of Critical Processing Parameters. The Manufacturing Confectioner 71, 6, 87
21. Li B W 1984 Application for near infrared spectroscopy for predicting the sugar content of fruit juices. Journal of Food Science 49: 995
22. Law D P, Tkachuk R 1977 Determination of moisture content in wheat by near-infrared diffuse reflectance spectrophotometry. Cereal Chemistry 54(4): 874
23. Massie D R, Norris K H 1965 Spectral reflectance and transmittance properties of grain in the visible and near infrared. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers 8(4): 598

24. McFarlane Ian 1990 In-line measurement of product quality for process control. Food Science and Technology Today:Proceedings vol.4, no.1, 33
25. Miller B S, Pomeranz Y, Thompson W O, Nolan T W, Hughes J W, Davrs G, Jackson N G, Fulk D W 1978 Interlaboratory and intralaboratory reproducibility of protein determination hard red winter wheat by Kjeldahl and near infrared procedures. Cereal Foods World 23: 198
26. Mark, Howard L., David Tunnell 1985 Qualitative Near-Infrared Reflectance Analysis Using Mahalanobis Distances. Analytical Chemistry 57, 1449
27. Morgan A G, Gothard P G 1979 Rapid prediction of malt hot water extract by near infrared reflectance spectroscopy studies on barley. Journal of the Institute of Brewing 85(6): 339
28. Murray I, Hall P A 1983 Animal Feed evaluation using near infrared reflectance spectrocomputer. Analytical Proceedings 20: 75
29. Norris K H 1964 Reports on the design and development of a new moisture meter. Agricultural Engineering (St Joseph, Michigan) 45: 370
30. Norris K H 1978 Near-infrared reflectance spectroscopy - the present and future, in Cereals '78: Better Nutrition for the World's Millions. Pomeranz Y (ed.). AACC: St Paul MN USA 245
31. Osborne, B.G., T.Fearn 1986 Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis. Longman Scientific & Technical:New York

32. Panford, J.A., P.C. Williams, J.M. deMon 1988 Analysis of Oilseeds for Protein, Oil Fiber and Moisture by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. JAOCS, Vol.65, NO. 10
33. Rabault, Jean-Luc, G. Downey 1990 Rapid Analysis of Oats for Moisture and Protein by Near Infrared Reflectance Spectroscopy. Irish Journal of Food Science and Technology 14:(2) 85-93
34. Reid, Scott 1993 On-line NIR-Whole Grain Analysis System. Association of Operation Millers-Bulletin. April, 6209
35. Ryu, G.H., C.E. Walker, C.H. Lee 1994 Prediction of Wheat Flour-Extrudate Properties Using Near Infrared Reflectance(NIR) Analysis. Foods and Biotechnology vol. 3, no. 1, 1
36. Roberts G 1980 Near infrared analysis in the confectionery industry. Neotec International News Item No. 12 Pacific Scientific: Silver Spring MD USA
37. Robertson J A, Barton II F E 1984 Oil and water analysis of sunflower seed by near infrared reflectance spectroscopy. J. of the American Oil Chemists Society 61(3); 543
38. Rotolo P 1978 NIR reflectance applied to baking. Bakers' Digest 52(5):24-8, 36
39. Rubenthaler G K, Bruinsma B L 1978 Lysine estimation in cereals by near infrared reflectance. Crop Science 18: 1039
40. Sato, Tetuxo, Sumio Kawano, Mutsuo Iwamoto 1991 Near Infrared Spectral of Fatty Acid Analysis from Fats and Oils. JAOCS, vol. 68, no.

11, 827

41. Simmons J G, Fernandez C J, Wadsworth J I, Berardi L C 1976 Rapid measurement of oil, protein and moisture in cottonseed and cottonseed meals Oil Mill Gazetter 81:7

42. Sollid, Henning, Christel Solberg 1992 Salmon Fat Content Estimate by Near Infrared Transimssion Spectroscopy. J. of Food Science vol. 57, no. 3

43. Starr C, Morgan A G, Smith D B 1981 An evaluation of near infrared reflectance analysis in some plant breeding programmes. Journal of Agricultural Science (Cambridge) 97: 107

44. Starr C, Smith D B, Blackman J A, Gill A A 1983 Applications of near infrared reflectance analysis in breeding wheats for bread-making quality Analytical Proceedings 20: 72

45. Stermer R A, Pomeranz Y, McGinty R J 1977 Infrared reflectance spectroscopy for estimation of moisture of whole grain. Cereal Chemistry 54(2): 345

46. Stordahl B 1977 InfraAlyzer proves best apparatus for determining protein for small grain business. Advance in Automated Analysis 2: 137

47. Suzuki, Kenji, C.E. McDonald, B.L. D'Appolonia 1986 Near-Infrared Reflectance Analysis of Bread. Cereal Chem. 63(4):320

48. Suzuki T, Iwamoto M, Cho R K, Uozomi J, Imai T 1984 Applicability of near infrared reflectance method to moisture, protein and ash measurements of buck wheat flours. Nippon Shokuhin Kogyo

Gakkaishi 31(3): 200

49. Svensson G 1981 Varietal and environmental effects on wheat milling quality. *Agri hortique genetica* 39:1

50. Tkachuk R 1981 Oil and protein analysis of whole rapeseed kernels by near infrared reflectance spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemist. Society* 57:819

51. Wetzal D, Mark H 1977 Spectroscopic cellulose determination as a criterion of flour purity with respect to bran. *Cereal Foods World* 22(9): 481

52. Williams P.C. 1991 Prediction of Wheat Kernel Texture in Whole Grains by Near-Infrared Transmittance. *Cereal Chem.* 68(1):112

제 2 장

근적외분광법을 이용한 간장의 비파괴 품질평가법 개발

여 백

제 1절 서론

우리 나라의 장류역사의 기원은 정확히 언제인지 기록되어 있지 않지만 삼국사기(683년)에 “장”이라는 기록이 있어 통일 신라 시대라고 추정되고 있다. 이때의 장은 간장과 된장이 섞인 걸쭉한 장으로 만들어지다가 간장과 된장으로 분리되었으리라 추정된다. 그 이후, 장류는 한국 음식 문화를 주도하는 기본 조미 식품으로 현재까지 각 가정에서 없어서는 안될 기본 조미료로 이용되고 있다.

간장의 종류는 제조방법에 따라 재래식간장, 개량식간장, 아미노산 간장이 있으며 이를 발효간장, 산분해간장, 혼합간장으로 분류하기도 한다. 재래식 간장 제조는 가을철에 찢콩을 메주덩어리를 만든 다음 다음해 봄까지 천정에 매달아두면 공기중의 세균과 곰팡이가 번식하여 메주가되며 메주를 온돌에 포개 쌓아두고 띄운 다음 햇볕에 말린 것으로 간장을 담근다. 개량식 간장은 간장 코지를 만든 다음 소금물에 담가서 발효시켜 제조한 것이고 아미노산 간장은 단백질을 염산으로 분해시킨 뒤 중화시켜 제조한 간장으로 화학간장 또는 산분해간장이라고 한다. 전통간장의 경우 이러한 산분해기법을 사용하지 않고 간장을 담그고 있으나 시판되는 제품은 산분해간장이 대부분을 차지하고 있다.

간장을 만드는 원재료로부터 발효에 관계하는 균의 종류, 그리고 제조 방법이 달라 간장의 맛이나 향미성분, 그리고 성분까지 서로 다르다. 그 중 양조 간장인 일본 간장은 1890년 인천에 소규모 공장을 설립하여 생산하기 시작한 이래 생산량 및 기술 개발에 꾸준한 증가를 보여 온 반면, 재래 간장의 산업화는 아직 영세성을 벗어나지 못하고 있는 실정이다.

재래식장류는 우리 고유의 음식인 국이나 찌개의 간을 맞추고 시원한 맛을 향상시켜 줄 목적으로 각 가정에서 소량으로 제조하여 소비해 왔기 때문에 간장을 제조하기 위한 메주 만드는 방법, 메주를 띄우는 장소 및 온도 등은 각 지역과 가정이 각기 다르고, 따라서 간장의 맛과 향취가 이에 따라 다양하다. 또한, 재래 간장은 향이 강하여 대량 조리에 익숙해진 소비자, 특히, 외식에 길들여진 직장인이나 젊은이의 입맛에

는 상당히 자극적이며, 식염 농도가 개량 간장에 비하여 높아 짠맛이 강하여 다른 풍미 등을 상쇄하기 때문에 품질 면에서 저하되는 경향이 있다. 또한, 장류는 조미를 목적으로 하는 발효 식품임에도 불구하고 향미의 기본 성분인 아미노산, 펩타이드, 당류 및 유기산에 대한 연구가 아직 미비한 상태이기 때문에 간장의 품질관리 측면에서 객관적인 자료를 확보하지 못하고 있다. 이렇듯, 간장의 맛, 향취 등의 품질에 관한 기초 자료를 확보하는 것은 재래 간장의 생산을 위한 제조 공정의 표준화를 이루게 되어 궁극적으로 간장의 산업화에 중요한 바탕이 되리라고 사료된다.

1900년 이후, 우리 나라의 장류 연구는 주로 일본식 간장이 주도하고 왔으며, 장류 연구도 일본간장에 편중되어 왔으나, 1960년도 이후, 한국 재래식 간장의 공업적 생산을 위한 기초 연구가 실시되기 시작되었다. 이후, 장류는 주로 원료, 성분, 관여 미생물, 숙성 성분 동태 등에 관한 연구가 폭넓게 이루어져 왔으나, 양질의 제국으로 이용률을 높이는 제국 공정의 개선, 제품의 품질관리 향상, 간장의 향미성분 및 색깔에 관한 연구, 원료의 처리 방법 등의 연구는 아직 상대적으로 미약한 실정이다. 더욱이, 최근 건강 생활 지향성의 식생활 패턴이 정착되어 가고 있는 추세 속에서 국민 건강 생활 개선 및 증진이라는 점을 감안해 볼 때, 염분 농도가 감소된 저염간장에 관한 연구 또한 이루어져야 할 부분이다.

산분해간장의 파동 이후, 양조 간장의 수입이 급격히 증가하고 있다. 이는 양조간장의 수요가 꾸준히 늘고 있는 것을 의미하고, 더불어 수입간장에 대한 선호도가 급증하고 있는 것을 보여준다. 이러한 현상은 자국의 식품의 국제경쟁력을 상실하고 있다는 중대한 문제 이외에도, 전통 간장을 사용하여야만 고유의 맛을 낼 수 있는 국, 찌개, 나물류의 무침 등이 일본간장의 이용으로 본연의 맛이 왜곡될 수 있기 때문에 우리의 전통음식이 지니고 있는 맛과 향의 고유성을 상실할 수도 있는 문제점도 지니고 있다. 따라서, 손쉽게 구입 할 수 있고, 위생적인 측면에서 안전하고, 정미성이 우수한 전통 간장을 개발하여 전통간장을 보급할 수 있는 산업화가 하루빨리 이루어져야 한다고 생각한다.

우리 나라 고유의 장맛을 지니는 전통 간장을 개발하고 고급화시키기 위해서는 우선, 원료의 선별 및 배합, 매주의 제조법, 염수의 조건, 발효조건등의 각 제조 과정에서의 최적화가 미리 확보되어야 한다. 이는 모든 공정 과정이 철저한 통제하에 미생물의 관리 및 품질관리가 선행되어야 할 요건이다. 따라서, 유용 미생물의 생육만이 통제된 starter의 첨가로 품질 향상된 고급 간장의 제조가 가능해지고, 이를 산업체에 연계하여 고급 전통 간장의 생산 line을 확보하는 것이 필요하다.

간장이 식생활에서 매우 중요한 역할을 하는 우리나라와 일본에서는 간장의 품질을 고급화하고 표준화하기 위하여 간장 중에 함유되어 있는 유효성분의 함량을 정확하고 신속하게 분석하는 기술이 매우 중요하다. 이는 간장이 앞에서 언급한 바와 같이 발효식품이므로 제품을 만드는 공정에서 유효성분의 함량이 계속적으로 변하므로 이들의 함량을 순간적으로 측정하는 것은 일반 분석법으로 매우 어렵다.

뿐만 아니라 간장의 유효성분을 분석하기 위하여 여러 단계의 복잡한 시료처리과정을 거쳐야되는 이 과정에서 여러 유해성분이 발생되어 적지 않은 문제점이 있다. 예를들어 간장의 주요지표성분인 총질소함량을 측정하기 위하여 킬달법을 사용하는데 이 방법은 시료를 황산과 분해촉진제로 분해할 때 유해물질인 아황산가스가 상당량 발생하게된다. 이에 따라 실험자들은 신속하고 정확한 방법으로 총질소 함량을 측정하여야 함에도 불구하고 이를 수행하는데 매우 어려운 점이 있다.

본 연구에서는 간장을 제조하여 숙성시키는 동안 간장의 유효성분이 변하는 정도를 비파괴적이고 신속한 방법으로 측정할 수 있는 기술을 개발하기 위하여 최근 여러 식품에서 사용되고 있는 근적외선 분광법을 사용하였다. 따라서 근적외분광법을 이용하여 간장 중의 유효성분이 신속하게 분석할 수 있는 기술을 개발하고자 하였다.

제 2절 재료 및 방법

1. 시 료

간장시료는 간장제조업체인 진미식품과 오복식품 등에서 특별히 제조한 것과 시판간장 및 연구실에서 조합한 간장 등 170점을 사용하였다.

2. 화학분석

가. 수분의 분석

간장 중의 수분을 분석하기 위하여 항량병에 소량의 seasand를 깔고 시료를 약 0.2g 취하여 상압건조법으로 측정하였다.

나. 총질소의 분석

이 방법은 시료를 산으로 분해하여 발생하는 질소를 표준산(standard acid)으로 암모니아 형태로 증류하여 적정한 다음 총질소 함량을 구한다. 실험의 단계를 보면 분해, 증류, 적정으로 나누어지고 각 단계의 시료 처리과정은 다음과 같다. 기존의 분석방법이 매우 복잡한 단계를 거치고 비용도 많이 소요됨을 알 수 있다.

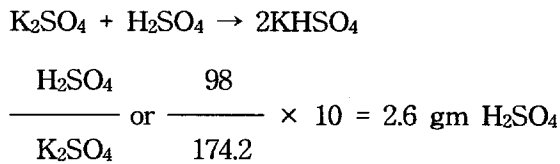
1) Kjeldahl Digestion(분해)



이 단계에서 가장 중요한 점은 충분한 양의 황산을 첨가하여야 한다는 것이다. 하지만 황산만의 단독 첨가는 시료를 0.1g 이하를 분해하는 micro digestion에는 사용 가능하나 macro digestion에는 사용이 불가하다. 시료의 분해를 위해 필요한 황산의 양은 시료의 구성에 따라 다르다. 일반적으로 탄수화물은 g당 7.3g이, 단백질은 g당 9.0g이, 지방은 g당 17.8g의 황산이 분해에 사용되며, 소금의 경우 황산과 직접 반응

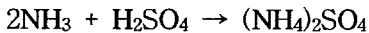
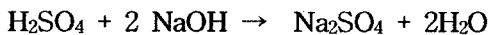
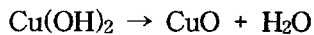
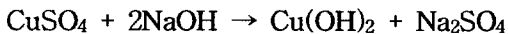
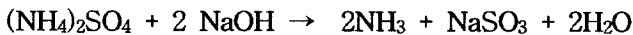
하기때문에($2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$) 소금이 많은 시료인 간장, 김치, 젓갈류 등을 분해할때는 소금의 양만큼 황산의 양을 더 첨가해야 한다. 또한 끓는 점을 올리기 위한 목적으로 염을 첨가하게 되는데 염의 농도가 높을수록 염을 분해하기 위해 필요한 황산의 양도 많아지게된다.

예를 들어 10g의 sulfate를 분해시 필요한 황산의 양을 계산하여보면 아래 식에서 계산한 것처럼 황산칼륨 10g을 첨가하게 되면 황산 2.6g이 필요하게 된다.



분해시 고려해야할 또 다른 점은 분해시간이 길수록 산의 양도 계속 감소한다는 것이다. 분해 시 황산량의 적정 정도를 알아볼수 있는 가장 손쉬운 방법은 분해가 끝나고 상온으로 되었을 때 분해물이 액상을 유지하는지를 확인하는 것이다.

2) Distillation and determination of Nitrogen (질소의 증류 및 정량)



증류법으로는 heat distillation법과 증기 증류법등이 있으나 현재는 증기증류법이 많이 이용된다. 증류되는 암모니아를 모으는 방법은 과잉의 표준 산에 흡착시키는 방법과 표준 알칼리용액으로 역적정을 하는 방법 2가지가 있다.

본 연구에서 간장 중의 총질소를 측정하기 위하여 간장 5 mL을 정확히 취하여

250 mL 킬달플라스크에 넣고 약간의 분해촉진제 ($K_2SO_4 : CuSO_4 = 10 : 1$ 의 혼합물)와 진한 황산 20 mL을 가하여 잘 흔들어 거품이 거의 일어나지 않을 때까지 서서히 가열하고, 온도를 올려 내용물이 청색의 투명한 액이된 다음 계속 약 1시간 가열한다. 분해액을 냉각한 다음 물 150 mL을 가하고 200 mL 정용플라스크에서 희석하였다. 다시 냉각후 정확히 200 mL로 맞추고 여기에 25 mL 피펫으로 정확히 채취하여 킬달 증류장치의 플라스크에 넣고 증류수로 플라스크 부위를 잘 씻는다. 플라스크에 0.1N 황산 25 mL, 브롬크로졸그린과 메틸레드 혼합지시약 2-3방울, 증류수 약 25mL을 넣어 냉각기 하단을 이 액중에 담근 다음 깔때기로부터 40% 수산화나트륨용액 40mL을 천천히 가하고, 다시 소량의 물로 씻어내린 다음 핀치콕을 닫고 분해플라스크를 가볍게 흔들어 내용물의 약 2/3의 용량이 유출할 때까지 증류한다.

다음 냉각기의 하단을 흡수용 플라스크의 액면으로부터 조금 떼어 잠시 증류를 계속한 다음 냉각기의 하단을 소량의 증류수로 씻어내리고 플라스크액중의 과잉산을 0.1N 수산화나트륨 용액으로 적정한다. 바탕시험은 0.1N 황산 25mL을 넣고 동일하게 실시한다.

총질소의 계산식은 다음과 같다.

$$\text{총질소}(W/V\%) = \frac{(V_3 - V_1) F \times 0.0014 \times 100}{5} \times \text{희석배수}$$

여기서 V_3 : 바탕시험에 요하는 0.1N 수산화나트륨 용액의 적정량 (mL)

V_1 : 시료시험에 요하는 0.1N 수산화나트륨 용액의 적정량 (mL)

F : 0.1N 수산화나트륨용액의 농도계수

다. 염도 측정법

시료 5mL을 취하여 250mL의 메스플라스크에 옮긴후 물을 가하여 표선 까지 채운다. 여기에서 5mL을 취하여 2% 크롬산칼륨용액 1mL을 가하고 유리막대로 저으면서 0.02N 질산은 용액으로 분홍색이 될 때까지 적정하고, 다음식에 의해 염분의 양을 계

산한다.

$$\text{염분(\%)} = A \times 0.00117 \times F \times 100/5 \times 250/5$$

여기에서 A : 적정에 소비된 0.02N 질산은 용액의 양 (mL)

F : 0.02N 질산은 용액의 농도계수

라. pH측정

시료를 비이커에 전극부가 완전히 잠기도록 취하고 교반하면서 유리 전극법으로 측정하였다.

마. 아미노태질소

시료 10mL을 증류수 90mL에 가한다음 20℃에서 30분간 교반한다. 지시약으로 페놀프탈레인을 2-3방울 가하고 0.1N-NaOH로 pH 8.4까지 맞춘 후 중성 formalin용액 20mL을 가한다. 이때 pH는 약산성으로 되고 이용액을 0.1N NaOH로 pH 8.4까지 적정하여 소비된 NaOH로부터 아미노태질소의 함량은 다음식으로 계산한다.

$$\text{아미노태질소함량(\%)} = \frac{0.1N \text{ NaOH 소비량}(mL) \times f \times 1.4}{\text{시료량}(g)} \times 100$$

바. 에탄올

에탄올 표준용액과 간장시료 10mL에 내부표준물질로 1-butanol을 0.5mL가하고 기체크로마토그래피에 주입하여 얻어지는 피크면적으로부터 간장중의 에탄올 함량을 측정한다.

1) 장치

o 칼럼 : 극성이 높은 모세관칼럼(예 HP-FFAP 또는 이와 유사한 극성을 가진 것)

0.32mm i.d x 25m x 0.5μm film thickness

- 2) GC의 조건 : 주입기 - 200℃, 검출기 - 230℃
 오븐 110℃/2min - 3℃/min - 150℃
 운반 기체 - 헬륨 1.5mL/min, 보충 기체 - 질소 25mL/min
 분할 비율 - 1:40

3) 계산방법 (Internal standard를 사용할 경우)

$$\text{Sample weight (mg)} = \text{Factor} \times \frac{\text{SP AREA}}{\text{SPI AREA}}$$

$$\text{Factor} = \frac{\text{SIS AR} \times \text{ST WE}}{\text{ST AR}}$$

SP AREA : 시료중 원하는 목적 성분의 면적

SPI AREA : 시료를 GC에 주입했을 때 내부표준물질(IS)의 면적

SIS AR : 표준물질과 혼합된 내부표준물질(IS)의 면적

ST WE : 표준물질의 무게

ST AR : 표준물질과 혼합된 내부표준물질의 면적

사. 유리당

간장 시료 10mL에 증류수 10mL을 가한 다음 membrane filter로 여과하고 HPLC를 이용하여 분석한다.

1) HPLC 조건

Column : μ -Bondapak carbohydrate column
 Detector : RI or LSD(Light Scattering Detector)
 Mobile phase : CH₃CN:H₂O(80:20)
 Flow rate : 1.0-1.5ml/min, Chart speed : 0.5cm/min
 Injection volume : 10 μ l

2) Standard solution 제조 : 시료에 따라서 차이는 있으나 대부분은 3가지 농도

를 사용한다. RI detector을 사용할 경우 0.3, 0.6, 0.9%를, LSD를 사용할 경우에는 0.05, 0.1, 0.2%를 사용한다. 시료의 농도가 이 범위 안에 들지 않을때는 농도를 조정을 해주어야 한다.

3) 계산

시험용액의 검량선으로 부터 구한 시험용액중의 1ml중의 각각의 당함량을 X라 하면

$$\text{시료 100g중의 당 (g/100g)} = X \times V/W \times 100$$

여기서 W : 시료채취량, V : 희석배수

자. 근적외분광측정

간장 시료를 그림 2.1과 같은 셀(Pathlength 0.2mm)에 넣고 온도를 20℃, 30℃, 40℃로 조절한 다음 5ml 주사기를 사용하여 주입하였다. 스펙트럼을 측정하고 난 후 세척액(Triton X-100 : 0.5N NaOH 용액 혼합액)을 사용하여 셀을 수세하였다. 간장 시료의 근적외분광기에 의한 측정장치는 그림 2.2와 같이 구성하였다.

근적분광분석 장치는 연구용 분광기(InfraAlyzer500, BRAN+LUEBBE社)와 현장 전용 분광기(InfraAlyzer450, BRAN+LUEBBE社)를 사용하였으며스펙트럼의 측정 범위는 1100nm에서 2500nm까지 2nm간격으로 측정하였다.

차. 데이터의 분석

근적외 스펙트럼 데이터와 기존의 습식화학 데이터 간의 분석은 다변량 선형회귀 분석을 행하였는데, MLR(Multiple Linear Regression), PCR(Principal Component Regression) 및 PLSR(Partial Least Squares Regression or Projectrion to Latent Structures Regression) 중 MLR의 Step up search 및 Partial Least Square Regression(PLSR)를 수행하여 정확도를 비교하였다.

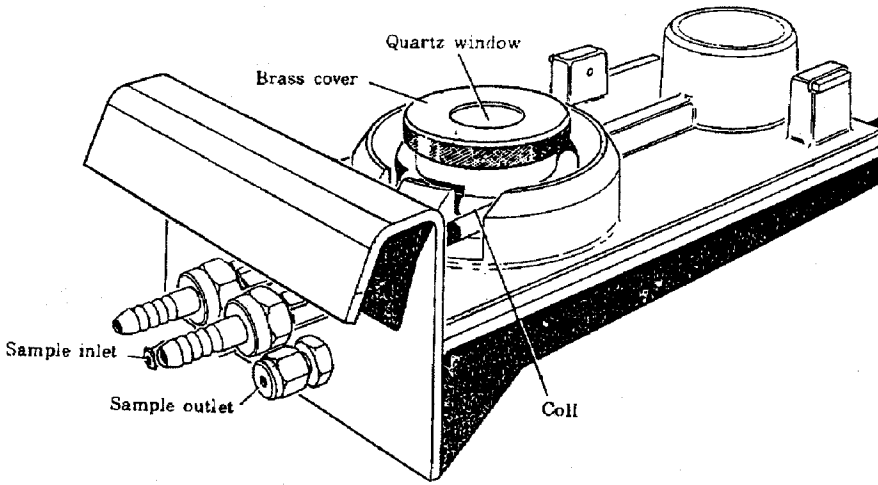


그림 2.1 간장의 근적외분광을 측정하기 위한 연속식셀

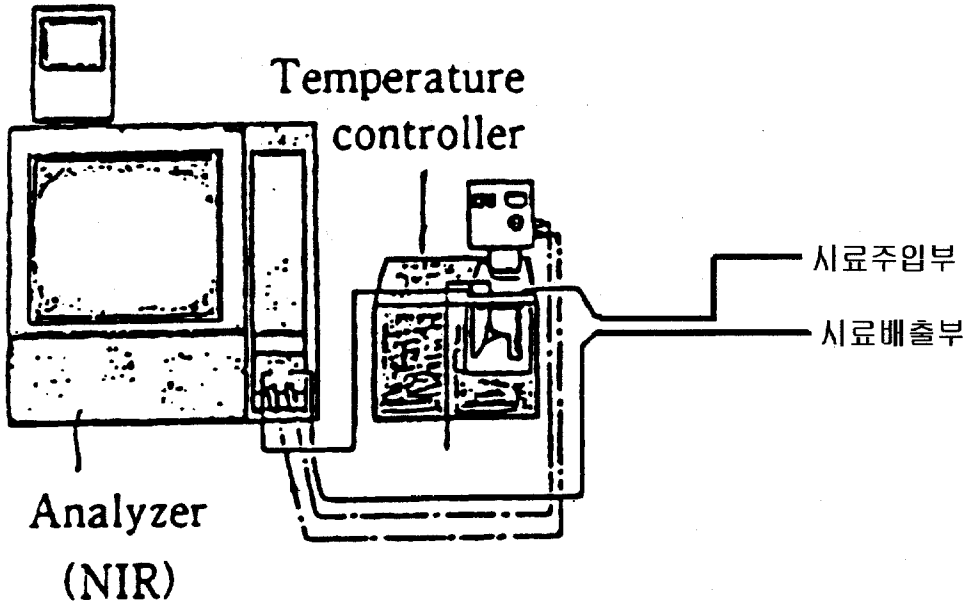


그림 2.2 간장의 근적외선 스펙트럼을 측정하기 위한 장치구성

검량식 작성용 시료군의 화학적 분석에 의해 측정된 각 시료의 측정치와 근적외 스펙트럼 데이터 사이에 SESAME 프로그램으로 PLSR 분석을 행하여 각각의 성분치를 측정할 수 있는 검량식을 작성하였다. 검량식 작성에 사용하지 않은 별도의 미지 시료군을 작성한 검량식에 적용시켜 그 측정 정확도를 확인하였다. 중회귀분석에서의 중상관계수(R)와 측정표준오차(SEE) 및 미지시료에 대한 측정 오차(SEP)의 산출식은 아래와 같다.

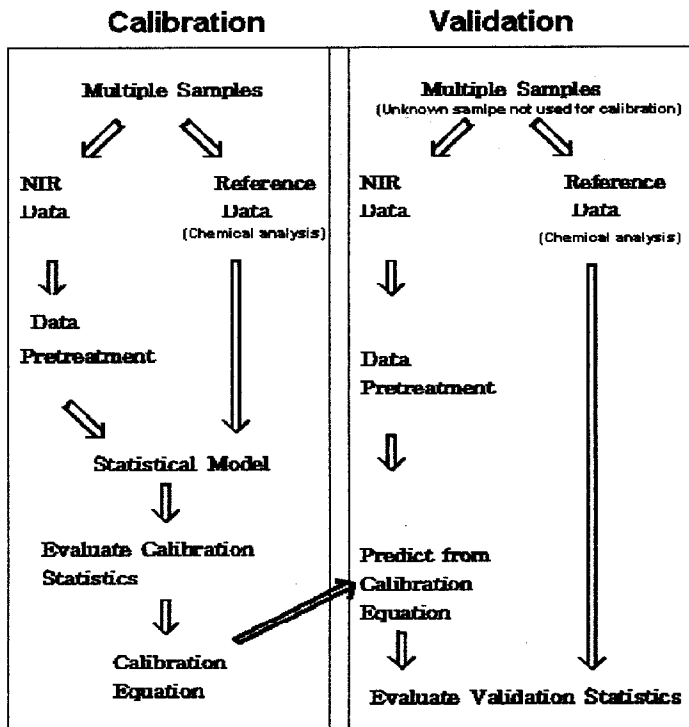


그림 2.3 NIRS 스펙트럼 측정후 검량곡선을 만들어 이것을 유효화하는 과정

그림 2.3은 검량식 작성과정을 요약하여 나타내었다.

$$R = \sqrt{1 - \frac{SEE^2(n - k - 1)}{SD_{range}^2(n - 1)}}$$

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum(NIR\ value - chemical\ value)^2}{n - k - 1}}$$

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum(NIR\ value - chemical\ value)^2}{n}}$$

- R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate
 SEP : Standard error of prediction
 SD_{range} : Standard deviation of the range
 n : Number of samples
 k : Number of wavelengths
 NIR_{value} : Predicted value obtained by NIR method
 Chemical_{value} : Analytical value obtained by chemical method

제 3절 결과 및 고찰

1. 간장의 성분 분석

간장의 품질을 평가하기 위하여 간장 중의 유효성분을 분석하여 표 2.1에 나타내었다. 총질소는 0.23 - 1.76범위이었고 NaCl은 12.33 - 36.42, pH는 4.14 - 6.38, 총색도는 65.39 - 99.96, 에탄올 함량은 0.18 - 1.42, 환원당 0.25 - 8.33, 아미노태질소 132.6 - 795.4로 측정된 각성분의 함량범위가 매우 넓은 것을 알 수 있었다.

보통 근적외선 분광법으로 식품중에 함유된 유효성분을 측정하기 위하여 그 성분의 분포가 매우 중요한데 간장의 경우 각성분의 분포도가 매우 넓어 근적외분광법으로 시료 중의 함량을 측정하는데 매우 적합한 조건임을 알 수 있었다.

간장의 근적외선 분광을 측정하기 위하여 그림 2.4와 같은 셀에 간장을 넣게 되는데 간장의 스펙트럼에 영향을 미치는 요소는 매우 여러 가지이다. 예를들어 근적외선이 지나가는 간장의 두께를 결정하는 셀의 pathlength, 간장시료 셀의 투명 덮게판의 재질과 시료의 온도, 셀의 세척상태 등에 의하여 큰 차이가 있다. 따라서 이러한 점을 고려하여 근적외선 스펙트럼의 측정에 영향을 미치는 정도를 분석하였다.

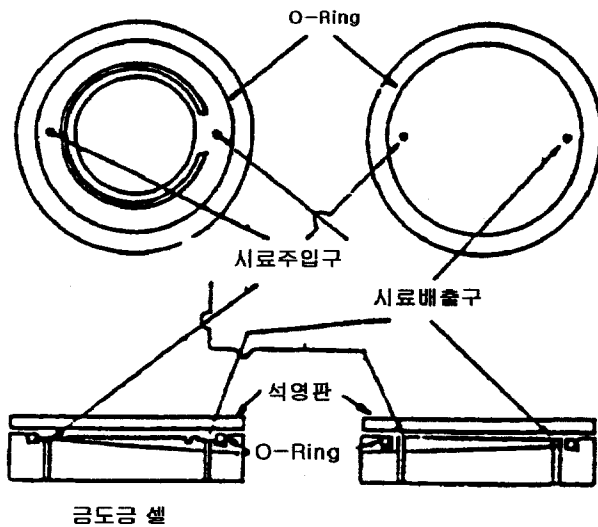


그림 2.4 간장시료 측정용 셀

표 2.1 간장의 성분 분석 결과

시료	TN	NaCl	pH	총색도	에탄올	환원당	amino-N
1	1.19	16.15	4.85	99.37	1.20	8.33	375.4
2	1	15.42	4.72	99.33	1.02	6.71	575.2
3	0.99	15.42	4.72	99.17	1.1	6.98	578.8
4	0.99	15.49	4.72	99.29	0.99	7.61	582.4
5	1.1	15.35	4.8	99.42	1.24	7.25	618.6
6	0.82	22.69	5.19	98.36	0.5	5.63	531.8
7	0.59	23.05	5.08	95.17	0.23	6.03	379.8
8	0.37	23.83	4.87	86.19	0.47	6.06	285.8
9	1	15.57	4.73	99.29	0.22	7.6	593.3
10	1.04	17.91	4.53	98.56	1.27	0.77	611.4
11	1.03	16.3	4.61	98.92	1.22	3.59	615.0
12	1.19	15.9	4.85	99.44	1.42	5.52	676.5
13	1.12	16.6	4.68	99.28	1.31	4.07	658.4
14	1.09	16.15	4.79	99.51	1.21	6.36	604.2
15	0.3	25.04	4.7	86.46	0.6	0.73	132.6
16	0.77	22.25	4.66	96.36	0.3	2.35	435.6
17	0.77	20.44	4.73	98.44	0.84	3.97	386.8
18	0.68	21.7	4.53	96.1	0.75	0.25	361
19	0.88	19.75	4.78	99.01	0.96	4.05	460.5
20	1.2	16.52	4.85	99.6	0.92	6.05	637.3
21	1.13	17.11	4.64	99.27	0.86	4.23	618.9
22	0.99	17.48	4.8	99.32	0.73	0.68	548.9
23	1.14	15.9	4.81	99.51	0.82	6.24	630
24	1.2	15.71	4.85	99.5	0.92	5.12	663.1
25	1.08	15.12	4.77	99.39	0.73	3.08	633.7
26	1.12	15.27	4.77	99.45	0.75	0.79	648.4
27	1.04	15.42	4.78	99.41	0.76	6.24	600.5
28	1.07	15.49	4.78	99.47	0.71	5.23	582.1
29	1.01	15.2	4.71	97.17	0.21	4.01	644.7
30	0.77	17.99	4.73	96.23	0.23	1.26	493.7
31	1.02	15.35	4.68	95.08	0.31	1.28	374.6

표 2.1 계속

시료	TN	NaCl	pH	총색도	에탄올	환원당	amino-N
32	1.12	15.42	4.69	99.50	0.29	3.33	532.1
33	1.17	18.79	5.03	91.21	1.02	2.37	234.6
34	1.12	15.42	4.93	98.58	0.68	2.81	397.3
35	1.09	14.83	4.7	98.59	0.19	6.59	782.3
36	1.2	14.76	4.85	99.37	1.08	7.39	567.2
37	1.09	15.86	4.93	99.43	1	3.87	721.4
38	1	15.35	4.86	98.74	0.87	2.98	628.5
39	1.76	14.32	4.73	98.97	0.65	6.89	723.4
40	1.14	14.27	4.79	98.46	0.48	6.39	561.7
41	0.99	12.95	4.85	98.77	0.39	8.19	378.2
42	1.24	15.15	4.69	99.35	0.88	3.87	452
43	1.19	17.88	4.76	99.24	0.19	2.89	482.1
44	1.17	15.97	4.75	98.48	1.03	5.41	723
45	1.16	14.57	4.91	99.39	0.63	6.28	333.5
46	1.19	16.66	4.66	97.4	0.98	6.39	421.7
47	0.91	16.59	4.62	96	1.04	5.29	631.8
48	1.42	16.74	4.76	95.04	0.28	4.31	665.1
49	1.46	16.37	4.63	97.75	0.68	6.72	395.2
50	1.4	16.52	4.93	99.71	0.45	5.21	482.9
51	0.88	12.33	4.67	97.25	0.49	4.44	528.6
52	0.98	15.35	4.69	98.78	0.48	3.82	639.7
53	1.08	19.72	4.77	91.61	0.29	2.96	557.2
54	0.59	16.88	4.47	72.46	0.99	3.87	562.6
55	0.86	16.88	4.75	80.45	0.89	7.53	629.8
56	0.37	17.18	4.65	72.21	0.62	7.38	428.5
57	0.46	18.77	5.54	71.54	0.79	3.33	599.1
58	0.71	17.75	4.86	80.86	0.34	2.29	709.3
59	0.87	16.08	4.6	89.41	1.12	5.29	608.2
60	1.11	17.39	4.6	90.11	1.08	6.09	500.7
61	0.73	16.37	4.51	86.23	0.18	5.29	621.8

표 2.1 계속

시료	TN	NaCl	pH	총색도	에탄올	환원당	amino-N
62	1.1	16.81	4.6	92.38	0.29	3.97	398.7
63	1.04	16.81	4.17	88.24	0.49	2.89	268.4
64	1.17	15.5	4.89	85.79	0.96	3.89	397.6
65	1.39	17.02	4.88	89.88	0.22	6.39	465.7
66	1.15	17.02	4.53	93.49	0.46	2.85	562.8
67	0.89	17.39	4.14	86.45	0.73	4.36	662.1
68	1.14	16.15	4.29	89.94	0.93	6.28	595.5
69	0.59	17.6	4.53	79.23	0.19	5.89	508.3
70	1.29	16.52	4.82	89.88	0.18	2.19	400.7
71	0.75	15.3	4.89	96.94	0.41	3.78	389.2
72	0.9	30.6	5.05	99.6	0.88	4.29	482.1
73	0.53	31.18	5.54	96.11	0.83	3.1	592.4
74	1.03	16.47	4.85	99.24	0.58	2.85	397.6
75	0.46	27.08	6.3	98.89	0.55	3.65	662.1
76	0.75	31.55	5.77	99.63	0.28	3.58	702.8
77	0.71	30.82	4.45	99.81	0.83	5.21	487.6
78	0.75	18.67	4.86	98.57	0.82	5.24	521.7
79	0.93	17.78	6.38	92.38	0.24	4.28	492.6
80	0.98	30.41	5.34	99.94	0.37	4.1	358.5
81	0.53	31.88	5.77	99.34	0.69	3.28	467.5
82	0.87	29.75	5.2	98.99	0.33	3.01	568.3
83	0.46	31.44	4.56	93.16	0.59	3.89	338.2
84	0.61	28.65	5.12	96.95	0.81	6.12	389.6
85	0.32	27.77	5.8	92.42	0.92	5.21	581.9
86	0.78	30.85	5.63	99.25	0.34	2.49	568.2
87	0.23	31.88	5.95	99.68	1.11	2.74	483.2
88	0.47	19.98	4.75	95.21	0.38	2.52	476.2
89	0.34	32.25	5.72	94.67	0.63	6.13	389.6
90	1.52	29.09	4.49	99.96	0.86	2.43	673.1
91	0.75	30.93	4.58	98.79	0.39	4.93	605.7
92	0.77	31.52	5.94	99.65	0.67	4.37	702.7

표 2.1 계속

시료	TN	NaCl	pH	총색도	에탄올	환원당	amino-N
93	0.57	25.71	5.52	88.27	0.82	4.29	581.3
94	0.23	36.42	5.31	65.39	0.29	4.22	519.6
95	0.78	29.63	5.03	98.78	0.96	5.39	327.5
96	0.42	21.14	4.59	94.67	0.36	6.21	561.9
97	0.47	33.38	5.14	91.86	0.42	2.05	492.6
98	0.45	34.36	5.38	94.62	0.68	2.6	663.2
99	0.92	33.83	5.38	99.35	0.72	3.03	608.5
100	0.71	31.25	4.49	99.28	0.77	5.21	739
101	0.35	29.81	5.61	96.28	0.58	2.08	562
102	0.9	32.43	4.57	99.35	0.82	4.38	489.5
103	0.47	29.39	4.63	89.37	0.94	3.86	452.8
104	1.15	18.48	4.35	95.68	0.75	4.92	795.4
105	1.16	18.27	4.7	98.37	0.54	3.74	672.1
106	1.35	17.55	4.47	94.95	0.87	4.45	503
107	1.44	18.27	4.63	94.2	0.28	2.78	674.6
108	1.36	18.41	4.49	97.92	0.84	3.91	532.8
109	1.38	19.28	4.43	96.78	0.95	3.06	385.7
110	0.58	15.21	4.35	97.09	0.62	4.29	488
111	0.58	15.21	4.35	96.08	0.26	3.64	352.5
112	0.62	16.9	4.66	96.25	0.74	2.81	483.6
113	0.64	15.21	4.53	95.51	0.82	2.01	695.2
114	0.62	14.92	4.45	96.58	0.66	3.85	562.5
115	0.48	14.88	4.43	92.43	0.97	4.26	482.1
116	0.53	15.43	4.61	94.5	0.63	4.07	582.4
117	0.52	15.18	4.64	95.9	0.82	4.78	683.5
118	0.41	14.66	4.52	95.17	0.73	4.88	728.9
119	0.62	13.67	4.52	94.07	0.98	2.78	451.2
120	0.59	14.64	4.45	97	0.52	2.81	770.2
121	0.62	13.98	4.59	96.57	0.38	3.29	783.2
122	0.56	15.08	4.61	97.01	0.81	3.59	500.5
123	0.49	16.44	4.45	88.87	0.91	1.19	528.5
124	0.59	15.49	4.57	95.52	0.33	3.28	490.6
125	0.61	14.79	4.8	82.55	0.48	4.56	482.6

표 2.1 계속

시료	TN	NaCl	pH	총색도	에탄올	환원당	amino-N
126	0.63	15.83	4.46	95.97	0.72	2.86	521.9
127	0.48	15.8	4.43	93.07	0.35	5.72	664
128	0.74	15.87	4.42	94.87	0.65	5.81	421.6
129	0.71	15.67	4.41	95.87	0.93	5.55	563.7
130	0.72	15.76	4.71	98.24	0.67	4.49	673.5
131	0.5	15.18	4.51	95.59	0.18	3.72	604.8
132	0.58	17.36	4.59	87.36	0.39	4.38	508.8
133	0.58	16.74	4.41	92.19	0.65	4.19	653.2
134	0.58	16.64	4.72	95.59	0.73	4.18	486.1
135	0.69	17.14	4.57	85.24	0.82	3.29	473
136	0.73	16.82	4.48	95.6	0.83	5.62	624.8
137	0.67	16.28	4.47	85.92	0.58	7.39	432.9
138	0.67	17.07	4.36	90.2	0.53	1.08	500
139	0.64	16.35	4.47	85.37	0.42	0.82	437.6
140	0.72	16.64	4.7	89.5	0.38	7.42	397.1
Min	0.23	12.33	4.14	65.39	0.18	0.25	132.6
Max	1.76	36.42	6.38	99.96	1.42	8.33	795.4
Ave	0.85	19.44	4.79	94.69	0.67	4.30	538.4

표 2.2 간장의 검량곡선 유효화를 위한 성분분석 자료

시료	TN	NaCl	pH	총색도	에탄올	환원당	amino-N
1	0.68	16.71	4.53	86.24	0.74	3.24	209.7
2	0.69	17.14	4.42	91.19	0.29	5.19	269.5
3	0.78	15.28	4.57	96.71	0.49	2.19	307.6
4	0.84	17.54	4.8	97.84	0.37	6.62	467.5
5	0.86	15.28	4.67	97.85	0.61	7.15	562.8
6	0.84	14.87	4.59	97.83	0.91	6.83	552.8
7	0.64	14.84	4.58	95.01	0.82	4.28	674.3
8	0.71	15.58	4.76	96.72	0.21	5.18	357.4
9	0.7	15.23	4.79	97.69	0.28	3.28	309.8
10	0.55	14.54	4.66	97.1	0.82	4.18	309
11	0.83	13.21	4.68	96.35	1.06	4.21	543.8
12	0.79	14.51	4.62	98.11	1.08	3.39	493.7
13	0.84	13.63	4.76	97.7	0.27	1.73	488.6
14	0.75	15.1	4.85	97.9	0.58	1.88	490.2
15	0.66	16.93	4.62	92.66	0.49	6.38	568.7
16	0.8	15.65	4.85	96.62	0.28	1.89	750.4
17	0.82	14.71	5.04	85.82	0.81	5.28	720
18	0.85	16.11	4.63	97.5	0.39	3.78	482.7
19	0.65	16.07	4.61	95.58	0.77	4.61	444.2
20	0.99	16.16	4.7	96.29	0.39	6.18	587.1
21	0.95	15.92	4.56	97.56	0.29	5.29	597.4
22	0.97	16.02	4.88	99.07	0.49	7.38	686.4
23	0.68	15.23	4.68	97.94	0.62	5.55	610
24	0.78	18.16	4.78	91.53	0.28	3.89	342.7
25	0.77	17.33	4.62	94.16	0.41	6.56	763.3
26	0.78	17.19	4.95	97.08	0.28	5.29	286.56
27	0.84	17.58	4.68	93.16	0.19	6.19	348.5
28	0.93	17.87	4.74	95.7	0.72	4.29	498.6
29	0.9	16.71	4.71	91.62	0.76	3.29	690.5
30	0.91	17.28	4.72	94.94	0.37	6.18	219.7
Min	0.55	13.21	4.42	85.82	0.19	1.73	209.7
Max	0.99	18.16	5.04	99.07	1.08	7.38	763.3
Ave	0.79	15.94	4.70	95.38	0.53	4.71	487.7

2. 측정정밀도에 영향을 미치는 인자

가. pathlength가 측정정밀도에 미치는 영향

현장에서 적용 가능한 근적외선 분광측정기인 현장용근적외선 분광기(fixed-type NIR)로 간장 시료측정용 셀의 pathlength를 각각 달리하여 근적외분광을 측정하여 그림 2.5(pathlength 0.2mm), 그림 2.6(pathlength 0.3mm) 및 그림 2.7(pathlength 1.0mm)에 나타내었다. Pathlength를 0.2mm로 하였을 경우와 0.3mm로 하였을 때 스펙트럼에 있어 큰 차이는 없었으나 1.0mm로 되었을 경우 스펙트럼이 현저히 달라짐을 알 수 있었다.

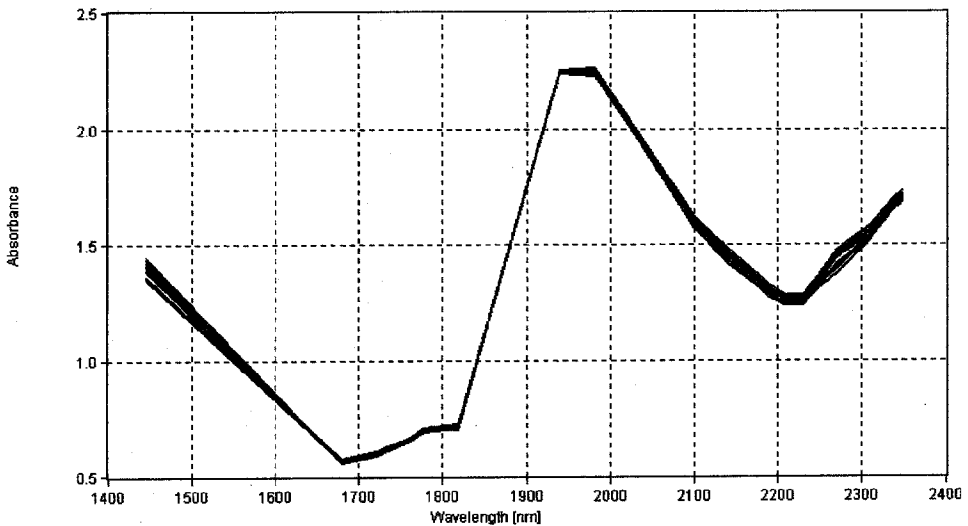


Fig. 2.5 NIR spectrum of soybean sauce by fixed type (IA 450, pathlength 0.2mm)

그림 2.5에서 보면 1940nm 부근에서 큰 흡수띠가 나타났는데 이는 간장 중에 존재하는 수분에 의하여 생기는 피크로 보인다. 흡광도를 보면 약 2.50이었으며 pathlength 0.3mm로 하여 측정한 그림 2.6에서 보면 큰 차이가 없으나 전체적으로 약간 낮은 흡광도를 나타내었다.

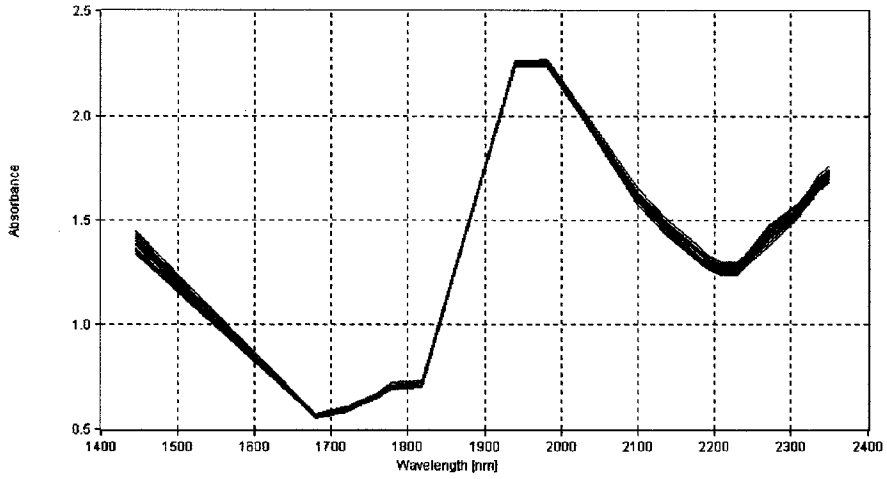


Fig. 2.6 NIR spectrum of soybean sauce by fixed type (IA 450, pathlength 0.3mm)

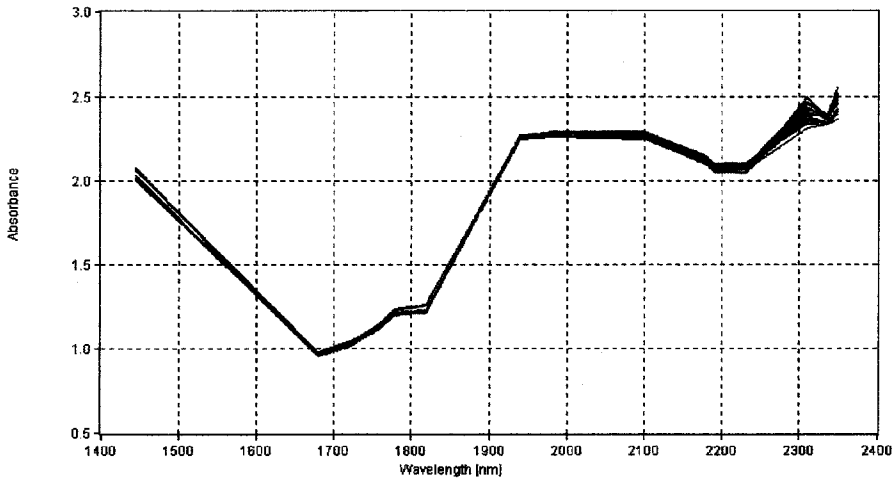


Fig. 2.7 NIR spectrum of soybean sauce by fixed type (IA 450, pathlength 1.0mm)

그러나 pathlength를 1.0mm로 한 경우 1940nm 부근에서 흡광도는 pathlength를 0.2mm 또는 0.3mm로 한 경우와 비교하여 큰 차이가 없으나 2200nm부근에서 흡광도가 매우 높아 1940nm 이후는 흡광도에 있어 뚜렷한 차이를 보이지 않아 pathlength를 1.0mm로 한 경우 간장의 유효성분을 측정하기 적절치 못함을 알 수 있었다.

한편 연구용으로 주로 많이 사용되는 근적외선 분광측정기인 grating-type (IA500)을 사용하여 pathlength를 달리한 경우 스펙트럼의 차이를 측정한 결과를 비교하였다. 그림 2.8은 pathlength를 0.2mm로 하여 NIR 스펙트럼을 측정한 것이고 그림 2.9는 pathlength를 0.3mm로 한 것이며 그림 2.10은 pathlength를 1.0mm로 하여 NIR 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

Pathlength를 0.2mm, 0.3mm 및 1.0m로 하여 간장의 NIR 스펙트럼을 측정한 결과 현장용 NIR과 비교하여 비슷한 경향을 나타내었다. 즉 1940nm 부근에서 큰 피크가 나타났고 1450nm부근에서 큰 피크가 나타났으며 2300nm부근에서는 스펙트럼이 다소 불안정함을 알 수 있었다. Pathlength를 1.0mm로 한 경우(그림 2.10)를 보면 2300nm 이상에서 스펙트럼이 매우 불안정함을 알 수 있어 이 영역의 스펙트럼을 이용하여 간장의 유효성분을 측정하는 것은 적절하지 못함을 알 수 있었다.

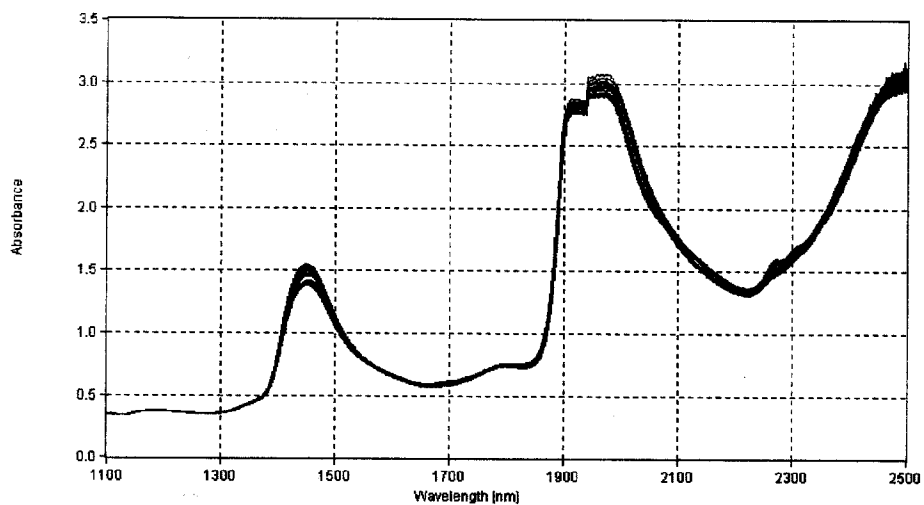


Fig. 2.8 NIR spectrum of soybean sauce by fixed type (IA 500, pathlength 0.2mm)

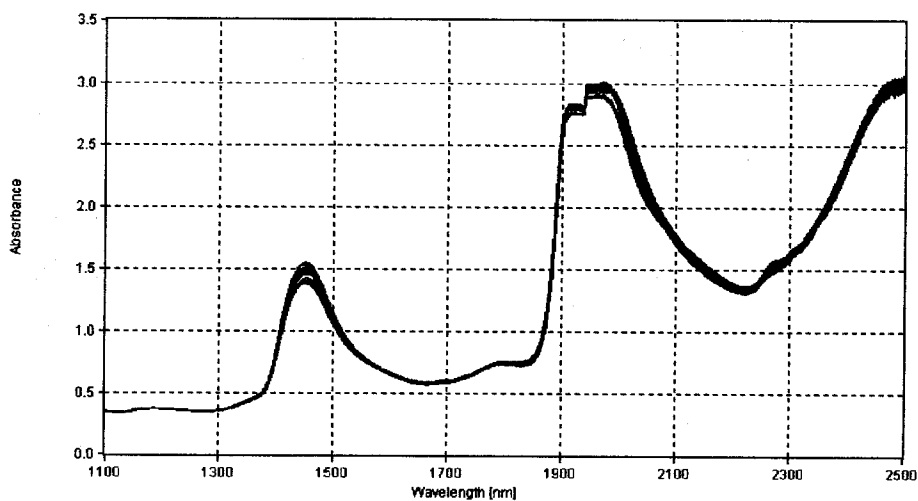


Fig. 2.9 NIR spectrum of soybean sauce by fixed type (IA 500, pathlength 0.3mm)

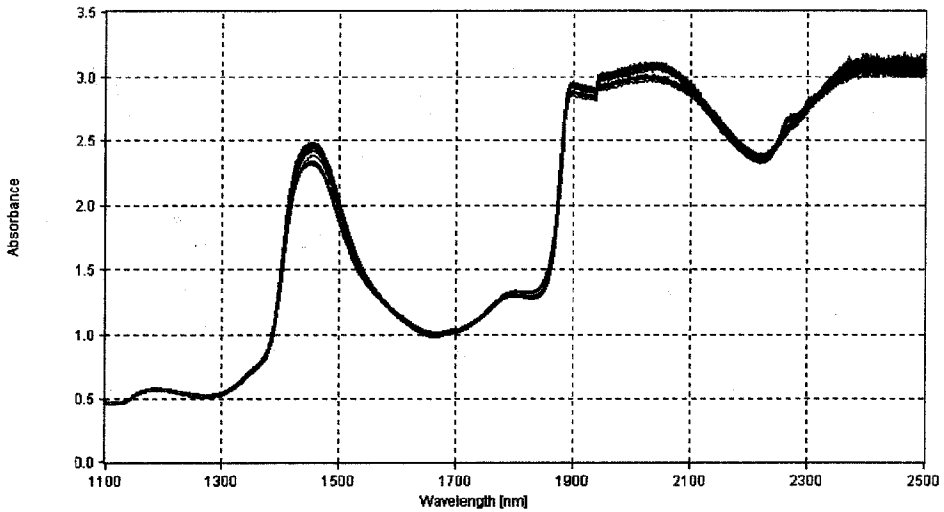


Fig. 2.10 NIR spectrum of soybean sauce by fixed type (IA 500, pathlength 1.0mm)

나. 측정 온도가 정밀도에 미치는 영향

근적외선 분광의 흡수는 온도에 상당히 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 간장의 경우 셀에 취하게되는 시료의 양이 매우 적고 측정셀의 재질이 금속이므로 온도에 의하여 상당히 영향을 받을 것으로 사료되어 셀의 온도를 20, 30, 40℃로 변화시키면서 스펙트럼의 변화를 측정하여 그림 2.11, 그림 2.12 및 그림 2.13에 각각 나타내었다.

그림에서 보는 바와같이 20℃에서 측정한 스펙트럼과 30℃에서 측정한 스펙트럼 및 40℃에서 측정한 스펙트럼간에는 뚜렷한 차이가 나타나지 않아 온도에 의한 영향은 큰 차이가 적은 것으로 판단되어 이후 실험에서 셀의 온도는 20℃로 고정하여 분석하였다.

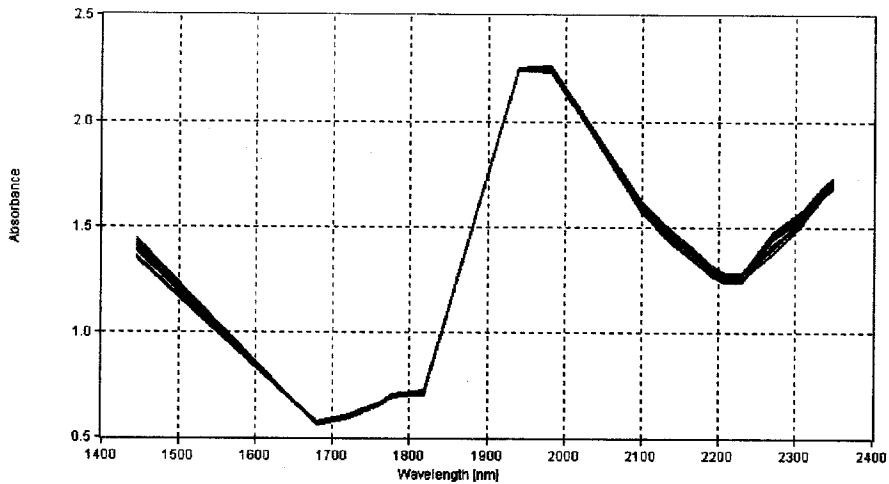


Fig. 2.11 NIR spectrum of soybean sauce by fixed type (IA 450, temperature 20C, pathlength 0.2mm)

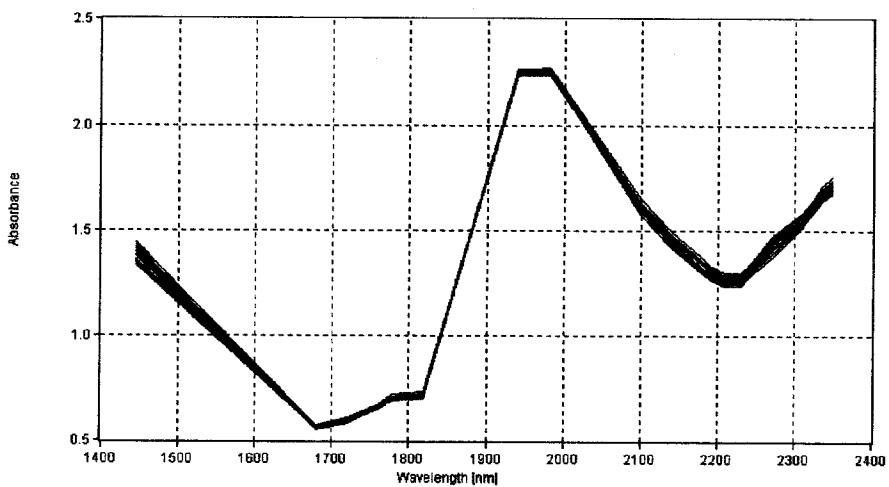


Fig. 2.12 NIR spectrum of soybean sauce by fixed type (IA 450, temperature 30C, pathlength 0.2mm)

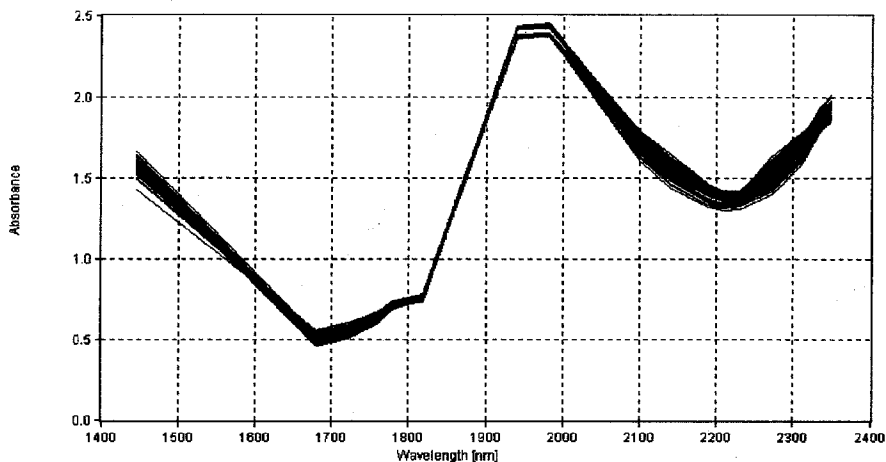


Fig. 2.13 NIR spectrum of soybean sauce by fixed type (IA 450, temperature 40C, pathlength 0.2mm)

다. 근적외선 유효파장의 추출

근적외분광법을 이용하여 간장의 유효성분인 총질소, 염도, pH, 총색도, 에탄올, 환원당 및 아미노태질소를 측정하기 위하여 근적외선 유효파장을 추출하였다. 총질소를 측정하기 위하여 두파장을 선정한 경우 1445, 2208nm가 적절하였고 4파장을 선정한 경우 1445, 1982, 2230 및 2270nm이었으며 6개의 파장을 선정한 경우 1445, 1940, 1982, 2208, 2230 및 2270nm이었다. 염도의 경우 두파장을 선정한 경우 2100, 2180nm 이었고 3파장을 선정한 경우 2100, 2180, 2310nm이었으며 4파장의 경우 2100, 2180, 2310 및 2348nm이었다. 또한 5파장을 선정한 경우 1445, 1778, 1818, 2230 및 2270nm 이었고 6파장의 경우 1445, 1778, 1818, 2190, 2230 및 2270nm이었다. 이러한 결과를 보면 총질소의 경우를 표 2.3, 염도는 표 2.4, pH는 표 2.5, 총색도는 표 2.6, 에탄올은 표 2.7에, 환원당은 표 2.8, 아미노태질소는 표 2.9에 나타내었다.

1) 총질소

총질소의 경우 5개의 파장을 선택한 경우 1445, 1940, 1982, 2230 및 2270nm의 파장을 선정할 경우 기존분석법인 킬달법과 상관관계가 0.9182로 매우 높았고 SEE는 0.115, SEP는 0.127로 매우 좋은 결과를 나타내었다.

표 2.3 총질소 함량의 NIR에 의한 측정치와 킬달법에 의한 측정치의 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1445 2208	0.9116	0.118	0.141
3	1445 1982 2208	0.9137	0.117	0.133
4	1445 1982 2230 2270	0.9162	0.116	0.131
5	1445 1940 1982 2230 2270	0.9182	0.115	0.127
6	1445 1940 1982 2208 2230 2270	0.9185	0.115	0.126
7	1680 1722 1759 1940 1982 2230 2270	0.9262	0.110	0.124

- ^a R : Multiple correlation coefficient
- ^b SEE : Standard error of estimate(n=140)
- ^c SEP : Standard error of prediction(n=30)

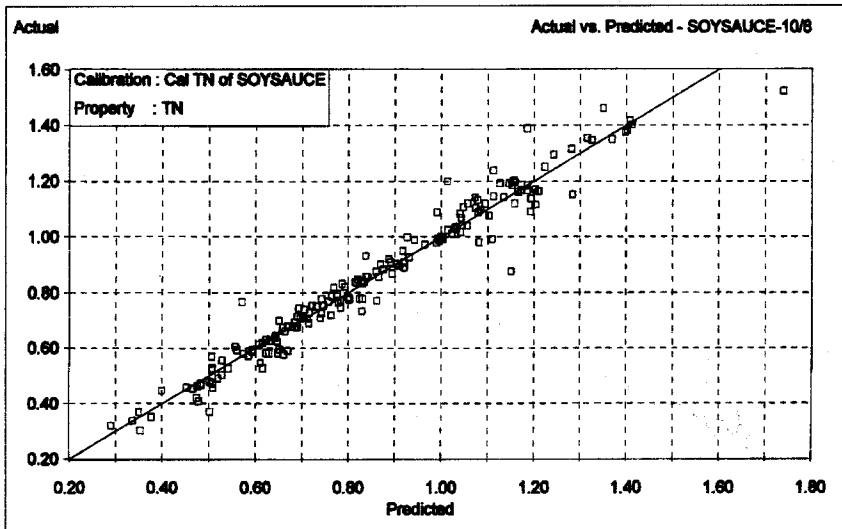


그림 2.14 총질소함량의 근적외분광법과 킬달법의 상관관계

2) 염도

염도의 경우 5개의 파장을 선정한 경우 1445, 1778, 1818, 2230 및 2270nm가 선정되었으며 기존분석법인 Mohr법과 비교한 결과 0.9776로 매우 높은 상관관계를 나타내었다.

표 2.4 염도의 NIR에 의한 측정치와 Mohr법에 의한 측정치의 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2100 2180	0.9647	1.483	1.653
3	2100 2180 2310	0.9713	1.342	1.632
4	2100 2180 2310 2348	0.9719	1.333	1.436
5	1445 1778 1818 2230 2270	0.9776	1.195	1.385
6	1445 1778 1818 2190 2230 2270	0.9807	1.114	1.218
7	1445 1680 1778 1818 2190 2230 2270	0.9812	1.103	1.187

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=140)

^c SEP : Standard error of prediction(n=30)

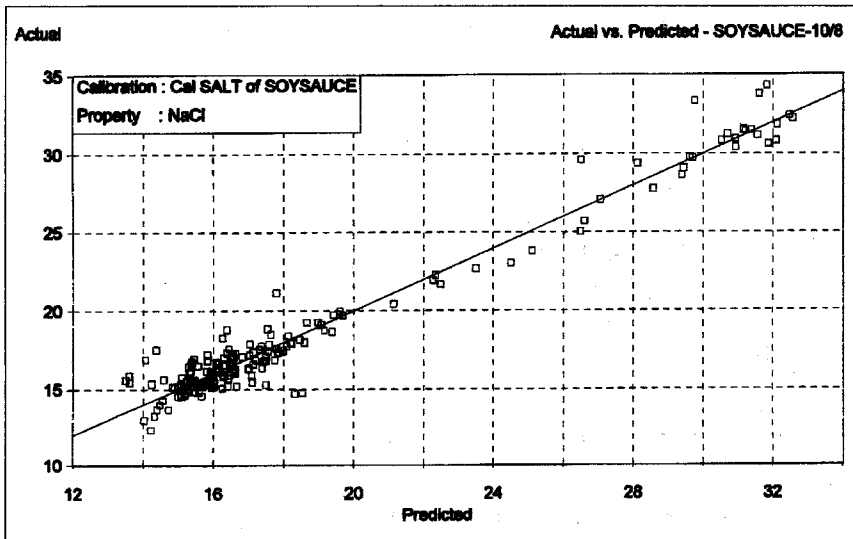


그림 2.15 염도의 근적외분광법과 Mohr법의 상관관계

3) pH

표 2.5 pH의 NIR에 의한 측정치와 pH meter에 의한 측정치의 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1759 2100	0.6162	0.295	0.325
3	1759 2100 2230	0.6816	0.295	0.337
4	1722 2180 2310 2348	0.6545	0.284	0.328
5	1759 2180 2230 2270 2310	0.6669	0.281	0.308
6	1445 1818 2208 2230 2270 2310	0.6824	0.277	0.295
7	1445 1818 2208 2230 2270 2310 2336	0.6893	0.275	0.275

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=140)

^c SEP : Standard error of prediction(n=30)

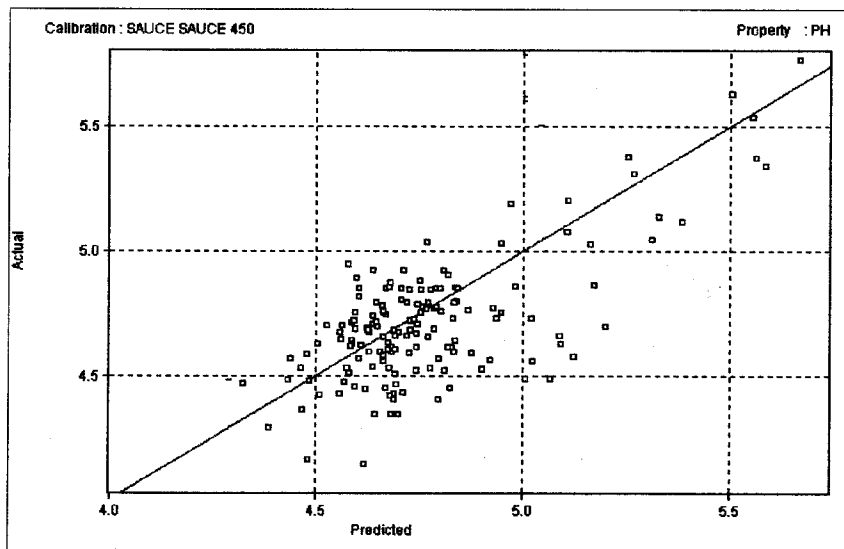


그림 2.16 pH의 근적외분광법과 pH meter에 의한 측정법 상관관계

4) 총색도

표 2.6 총색도의 NIR에 의한 측정치와 선택측정기에 의한 측정치의 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2208 2230	0.4487	5.64	7.65
3	1940 2208 2230	0.4762	5.56	7.32
4	1722 2208 2230 2310	0.5172	5.43	7.08
5	1445 1759 2208 2230 2270	0.5678	5.24	7.02
6	1445 1778 2190 2208 2230 2270	0.5778	5.21	6.96
7	1445 2100 2139 2190 2208 2230 2270	0.6077	5.08	6.89

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=140)

^c SEP : Standard error of prediction(n=30)

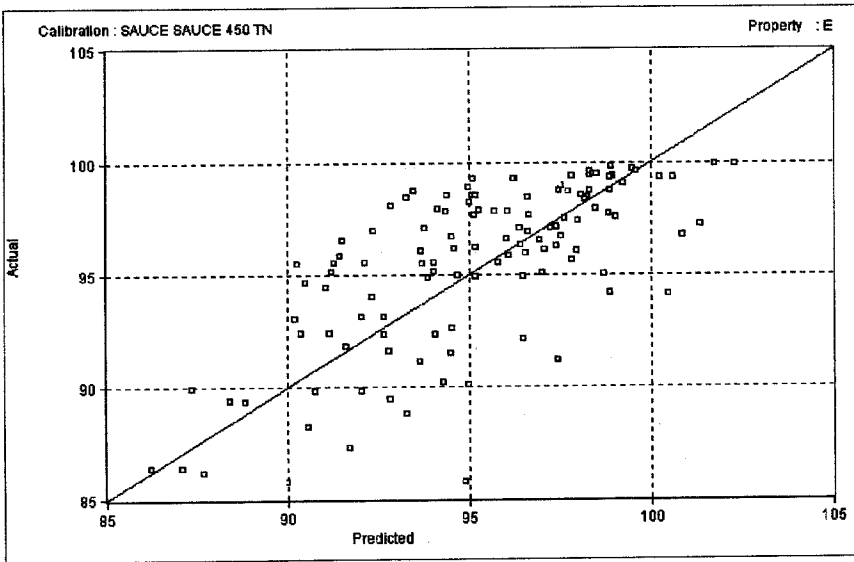


그림 2.17 총색도의 근적외분광법과 선택측정기에 의한 측정의 상관관계

5) 에탄올

표 2.7 에탄올의 NIR에 의한 측정치와 GC에 의한 측정치의 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1940 2190	0.8754	0.102	0.254
3	1680 1940 2230	0.8862	0.085	0.239
4	1680 1940 2230 2310	0.8972	0.083	0.228
5	1680 1722 2208 2230 2270	0.9178	0.082	0.218
6	1680 1722 2190 2208 2230 2270	0.9278	0.081	0.186
7	1680 1722 1940 2180 2190 2230 2348	0.9377	0.081	0.168

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=140)

^c SEP : Standard error of prediction(n=30)

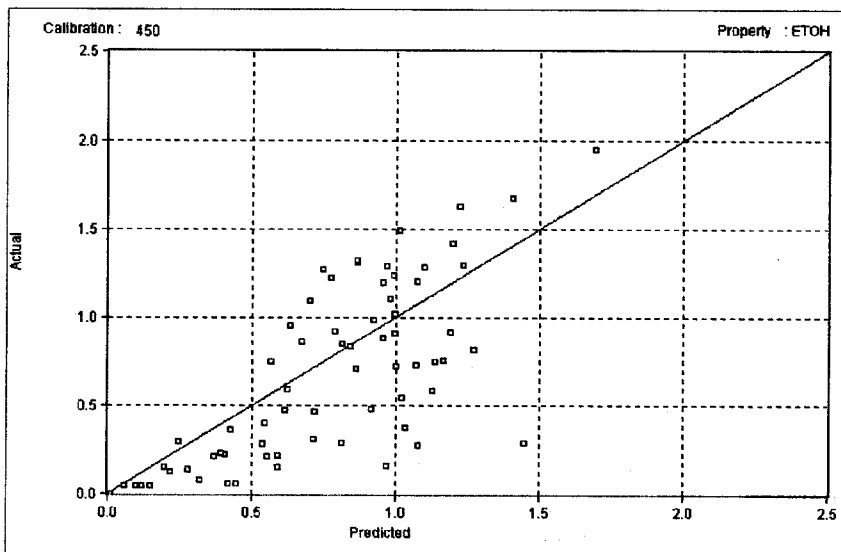


그림 2.18 에탄올의 근적외분광법과 GC법의 상관관계

6) 환원당

표 2.8 환원당의 NIR에 의한 측정치와 HPLC법에 의한 측정치의 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2180 2190	0.9557	0.788	1.154
3	1982 2180 2208	0.9673	0.692	1.049
4	1982 2180 2208 2270	0.9700	0.676	0.982
5	1680 1818 2139 2180 2336	0.9847	0.495	0.875
6	1680 1778 2139 2180 2190 2336	0.9857	0.489	0.865
7	1680 1778 2139 2180 2190 2208 2336	0.9865	0.485	0.821

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=140)

^c SEP : Standard error of prediction(n=30)

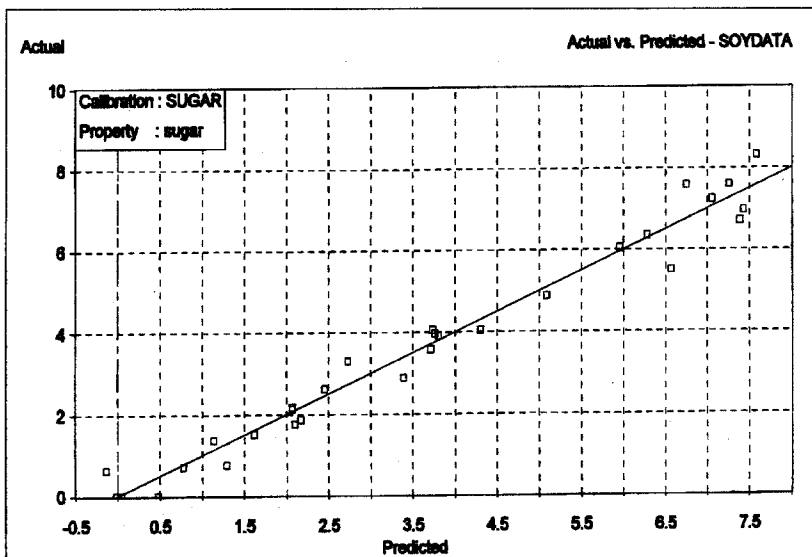


그림 2.19 환원당의 근적외분광법과 HPLC법의 상관관계

7) 아미노태질소

표 2.9 아미노태질소의 NIR에 의한 측정치와 적정법에 의한 측정치의 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1778 2230	0.9834	49.2	57.5
3	1759 2208 2310	0.9868	44.1	52.3
4	1734 2139 2230 2310	0.9913	36.0	41.24
5	1722 2139 2230 2310 2336	0.9916	35.5	38.6
6	1734 1818 2139 2230 2310 2336	0.9922	34.2	36.9
7	1759 1818 2139 2190 2208 2310 2336	0.9941	29.9	32.1

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=140)

^c SEP : Standard error of prediction(n=30)

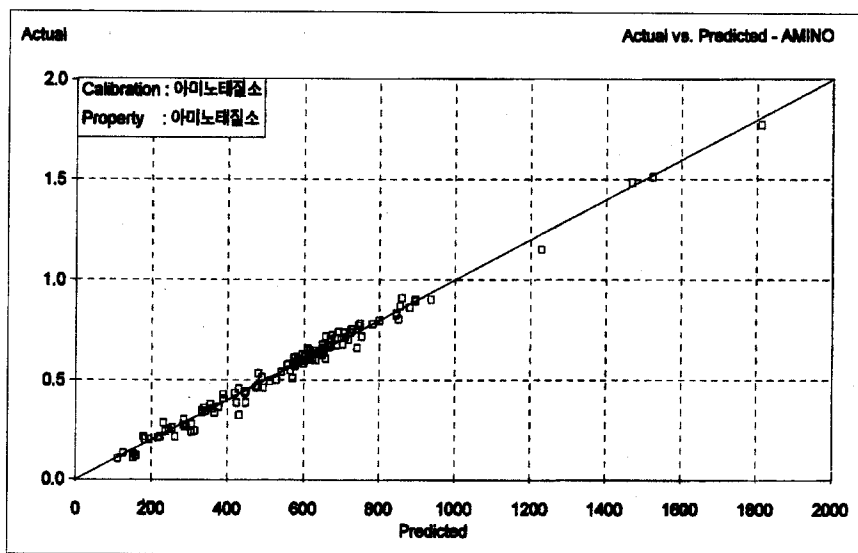


그림 2.20 아미노태질소의 근적외분광법과 적정법의 상관관계

라. 간장의 유효성분 측정을 위한 근적외분광법과 기존분석법의 비교

1) 총질소

간장의 유효성분인 총질소는 간장의 발효과정에서 원료인 콩과 밀가루로부터 효소의 작용에 의하여 용출되어 간장의 깊은 맛을 더하게 된다. 간장의 총질소함량은 간장의 품질에 매우 중요하므로 총질소 함량을 조절하기 위하여 간장의 발효과정 중에 그 변화를 계속적으로 측정하게 된다. 총질소를 측정하는데 사용되는 킬달법은 앞에서 설명한 바와 같이 그 과정이 복잡하고 시간과 비용이 많이 소요되며 간장 중에 있는 질소화합물을 분해과정에서 사용되는 황산에 의하여 유해가스가 많이 발생된다.

따라서 킬달법로 간장의 총질소를 분석하는데 많은 어려운 문제점이 있다. 근적외분광법을 이용하여 간장의 총질소를 분석할 경우 기존의 킬달법과 비교하여 표 2.10에 나타내었는데 0.9185의 높은 상관관계가 있었고 측정한 결과는 킬달법과 매우 유사한 결과를 나타내었다. 이와 같이 근적외분광법을 이용할 경우 시료를 셀에 넣고 근적외분광만 측정하면 약 30초 후에 그 결과가 나오게되므로 매우 편리한 방법임을 알 수 있었다. 그러나 이 방법을 실용화하기 위하여 기존의 킬달분석법으로 측정한 결과가 있어야 하며 가끔 킬달법으로 분석한 결과와 근적외분광법으로 분석한 결과를 비교하여 검량식이 제대로 작동하는지 여부를 점검하여야 한다. 이러한 과정은 기존의 분석법을 통하여 주기적으로 검량곡선을 점검하면 쉽게 가능하므로 실제 근적외분광법을 이용하여 간장의 총질소 함량을 측정하는 것은 큰 문제가 없으며 오히려 비용과 시간, 환경적인 면에서 매우 유용할 것으로 보여진다.

2) NaCl

간장의 염도는 간장의 숙성도와 맛에 크게 영향을 미치는 인자로 간장 제조에 매우 중요하다. 염도를 측정하는 방법으로 Mohr법을 주로 사용하는데 이 방법은 간장에 일정 농도로 조절한 다음 측정하는 것이다. 근적외선 분광법을 사용한 경우 Mohr법으로 측정한 결과와 0.9807로 매우 높은 상관관계가 있었다.

3) pH 및 색택

간장의 pH를 근적외분광법과 pH meter를 사용하여 측정한 것과 비교한 결과 상관관계는 0.6824로 비교적 낮은 상관관계를 나타내었다. 또한 색택의 경우도 상관관계가 낮아 0.5778이었으며 근적외분광법으로 이들 성분을 분석하는 것은 곤란할 것으로 보여졌다.

4) 에탄올

간장의 발효과정에서 생성되는 에탄올의 함량을 근적외분광법으로 분석하기 위하여 GC로 분석하여 상관관계를 구한 결과 0.9278로 높은 상관관계가 있었다.

5) 환원당

환원당의 경우도 근적외분광법과 HPLC법 사이에 0.9857로 매우 높은 상관관계가 있었다.

6) 아미노태질소

간장은 숙성됨에 따라 원료 중에 함유된 단백질이 발효에 관여하는 미생물의 작용에 의하여 유리아미노산으로 분해되어 간장 중에 용출된다. 간장 중에 용출된 유리아미노산의 함량은 간장의 숙성정도를 예측할 수 있는 요소로 매우 중요하다.

아미노태질소의 함량을 비파괴적으로 신속하게 분석할 수 있는 방법으로 근적외분광법을 사용한 결과 아미노태질소의 경우도 근적외분광법과 적정법 사이에 0.9941로 매우 높은 상관관계를 나타내어 근적외분광법으로 아미노태질소를 측정하는 것이 가능함을 알 수 있었다.

표 2.10 근적외분광법으로 간장의 유효성분 분석을 위한 파장과 기존분석법과의 상관관계

	총질소 (TN)	NaCl	pH	Color	에탄올	환원당	아미노 태질소
Wavelength (nm)	1445	1445	1445	1445	1680	1680	1734
	1940	1778	1818	1778	1722	1778	1818
	1982	1818	2208	2190	2190	2139	2139
	2208	2190	2230	2208	2208	2180	2230
	2230	2230	2270	2230	2230	2190	2310
	2270	2270	2310	2270	2270	2336	2336
SEE ^a	0.115	1.114	0.277	5.21	0.081	0.489	34.2
SEP ^b	0.126	1.218	0.295	6.96	0.186	0.865	36.9
R ^c	0.9185	0.9807	0.6824	0.5778	0.9278	0.9857	0.9941

SEE : Standard Error of Estimation

SEP : Standard Error of Prediction

R : Multiple Correlation Coefficient

부 록 : 간장의 유효성분을 근적외분광법에 의하여 측정하기 위한 calibration 결과

Date:06/06/1996 Time:12:47:22 pm
SESAME version 2.0 BRAN+LUEBBE GmbH

SERIES:

Name : E
Comment : 20C-new injection method
Creator : Imported
Created : 11/24/1988
Modified : 11/24/1988
No of spectra : 173
No of datapoints : 30
Wavelength range : 1445..2348 nm, 19 filter
No of properties : 7
Properties : TN NaCl
 pH 총색도
 에탄올 환원당
 아미노태질소

CALIBRATION:

Name : SOYSAUCE IA450 TN
Comment : SOYSAUCE TOTAL NITROGEN
Creator : Jaeho Ha
Created : 06/06/1996
Calibration method : MLR - Step-Up Search
Calibration Set : 173 Spectra
 1-173
Selected property : TN
Property range : 0.23 to 1.76
Selected
wavelength range : 1445..2348 nm, 19 filter
Transformation : Absorbance
 - Absorbance

=====

REGRESSION RESULTS MLR - Step-Up Search

No of wavelengths : 2

	Mean	Standard deviation	Correlation x vs. y
Wavelengths:			
1445nm	1.63673	0.034430	-0.748639
2208nm	1.43679	0.028293	0.88631
Property:			
TN	0.836955	0.286568	

Wavelength	Regression coefficient	t value of coefficient
intercept	-5.4103	
1445nm	-2.37573	-6.7602
2208nm	7.05438	16.4952

Source of variation	Degree of freedom	Sum of squares	Mean squares	F - Value
Attributable to regression	2	11.7375	5.86876	417.903
Deviation from regression	170	2.38737	0.014043	
Total	172	14.1249		

OUTLIER DETECTION:

Number	Predicted	Actual	Residual	'T'	'H'	'D'
15	0.32989	0.3025	0.02739	0.2372	4.3744*	0.00639
39	0.99539	1.7579	-0.76251	-6.4493*	0.3981	0.39117
50	1.3644	1.403	-0.03856	-0.3312	3.002*	0.00827
87	0.29572	0.3207	-0.02498	-0.21454	3.0102*	0.00348
89	1.1707	0.2344	0.93633	7.9391*	0.8255	1.2415

91	0.34169	0.3382	0.00349	0.03013	3.9847*	9e-005
92	1.6096	1.524	0.08564	0.74188	4.4239*	0.06330
96	0.24691	0.226	0.02091	0.18284	5.9316*	0.00535
100	0.42327	0.447	-0.02373	-0.20476	3.7825*	0.00406
105	0.4514	0.473	-0.02160	-0.18641	3.7623*	0.00334
106	1.4055	1.1525	0.253	2.1913	4.3921*	0.54788

Multiple correlation coefficient : 0.911582
Standard error of estimate : 0.118505
Index of systematic variation : 4.67865
Index of random variation : 7.44368
E(H) : 0.011561

=====

REGRESSION RESULTS MLR - Step-Up Search

No of wavelengths : 3

Correlation Tested Wavelength Combinations

0.913723	1445	2208	1982
0.913723	1445	2208	1982

	Mean	Standard deviation	Correlation x vs. y

Wavelengths:			
1445nm	1.63673	0.034430	-0.748639
1982nm	2.29846	0.008677	0.105466
2208nm	1.43679	0.028293	0.88631
Property:			
TN	0.836955	0.286568	

Wavelength	Regression coefficient	t value of coefficient
intercept	-10.022	
1445nm	-2.40909	-6.90747
1982nm	2.07101	2.00028
2208nm	6.98918	16.4378

Source of variation	Degree of freedom	Sum of squares	Mean squares	F - Value
Attributable to regression	3	11.7927	3.93091	284.854
Deviation from regression	169	2.33216	0.013800	
Total	172	14.1249		

OUTLIER DETECTION:

Number	Predicted	Actual	Residual	'T'	'H'	'D'
15	0.34125	0.3025	0.03875	0.33896	3.0511*	0.01372
39	1.018	1.7579	-0.73988	-6.3425*	0.80034	1.1624
89	1.1743	0.2344	0.93994	8.0408*	0.56398	1.3057
92	1.6196	1.524	0.09561	0.83633	3.0531*	0.08359
96	0.27844	0.226	0.05244	0.46709	4.9927*	0.04584
99	0.44871	0.474	-0.02529	-0.22172	3.2942*	0.00640
106	1.386	1.1525	0.23345	2.0472	3.3272*	0.5514
137	0.66302	0.6916	-0.02858	-0.25056	3.2833*	0.00814

Multiple correlation coefficient : 0.913723
Standard error of estimate : 0.117472
Index of systematic variation : 6.6511
Index of random variation : 7.67733
E(H) : 0.017341

REGRESSION RESULTS MLR - Step-Up Search

No of wavelengths : 4

Correlation Tested Wavelength Combinations

Correlation	Tested Wavelength Combinations			
0.915839	1445	2208	1982	1940
0.915839	1445	2208	1982	1940
0.916137	1445	2230	1982	1940
0.916137	1445	2230	1982	1940
0.916221	1445	2230	1982	2270
0.916221	1445	2230	1982	2270
0.916221	1445	2230	1982	2270
0.916221	1445	2230	1982	2270

	Mean	Standard deviation	Correlation x vs. y
Wavelengths:			
1445nm	1.63673	0.034430	-0.748639
1982nm	2.29846	0.008677	0.105466
2230nm	1.43666	0.027227	0.857763
2270nm	1.5613	0.052045	0.770134
Property:			
TN	0.836955	0.286568	

Wavelength	Regression coefficient	t value of coefficient
intercept	-9.4988	
1445nm	-3.21148	-10.1422
1982nm	2.27897	2.22744
2230nm	8.1391	9.66418
2270nm	-0.857778	-1.99375

Source of variation	Degree of freedom	Sum of squares	Mean squares	F - Value
Attributable to regression	4	11.8573	2.96432	219.619
Deviation from regression	168	2.2676	0.013498	
Total	172	14.1249		

OUTLIER DETECTION:

Number	Predicted	Actual	Residual	'T'	'H'	'D'
39	0.97049	1.7579	-0.78741	-6.8173*	0.50285	1.1199
89	1.1556	0.2344	0.92115	8.2789*	3.5817*	13.661*
92	1.6509	1.524	0.12691	1.2059	7.7597*	0.78451
96	0.28721	0.226	0.06121	0.55017	3.5908*	0.06051
106	1.3487	1.1525	0.19617	1.7643	3.6371*	0.63181

Multiple correlation coefficient : 0.916221
Standard error of estimate : 0.116179
Index of systematic variation : 6.34881
Index of random variation : 9.08229
E(H) : 0.023121

=====

REGRESSION RESULTS MLR - Step-Up Search

No of wavelengths : 5

Correlation	Tested Wavelength Combinations				
0.918178	1445	2230	1982	2270	1940
0.918178	1445	2230	1982	2270	1940
0.918178	1445	2230	1982	2270	1940
0.918178	1445	2230	1982	2270	1940

	Mean	Standard deviation	Correlation x vs. y
Wavelengths:			
1445nm	1.63673	0.034430	-0.748639
1940nm	2.28716	0.007426	0.12337
1982nm	2.29846	0.008677	0.105466
2230nm	1.43666	0.027227	0.857763
2270nm	1.5613	0.052045	0.770134
Property:			
TN	0.836955	0.286568	

Wavelength	Regression coefficient	t value of coefficient
intercept	-6.8121	
1445nm	-3.19122	-10.1568
1940nm	-5.86755	-1.95432
1982nm	6.8637	2.68536
2230nm	8.24545	9.85139
2270nm	-0.851621	-1.99592

Source of variation	Degree of freedom	Sum of squares	Mean squares	F - Value
Attributable to regression	5	11.908	2.3816	179.407
Deviation from regression	167	2.2169	0.013275	
Total	172	14.1249		

OUTLIER DETECTION:

Number	Predicted	Actual	Residual	'T'	'H'	'D'
39	0.98447	1.7579	-0.77343	-6.7654*	0.53559	1.48
47	0.82276	0.9076	-0.08484	-0.77855	3.6458*	0.16157
89	1.1264	0.2344	0.89198	8.1587*	3.4461*	16.557*

92	1.6446	1.524	0.12061	1.1562	6.2348*	0.72568
96	0.31953	0.226	0.09353	0.85743	3.5856*	0.19199
106	1.3644	1.1525	0.21187	1.9266	3.0779*	0.80545

Multiple correlation coefficient : 0.918178
Standard error of estimate : 0.115216
Index of systematic variation : 5.19877
Index of random variation : 12.6663
E(H) : 0.028902

=====

REGRESSION RESULTS MLR - Step-Up Search

No of wavelengths : 6

Correlation Tested Wavelength Combinations

0.918464	1445	2230	1982	2270	1940	2208
0.918464	1445	2230	1982	2270	1940	2208
0.918464	1445	2230	1982	2270	1940	2208
0.918464	1445	2230	1982	2270	1940	2208
0.918464	1445	2230	1982	2270	1940	2208

	Mean	Standard deviation	Correlation x vs. y

Wavelengths:			
1445nm	1.63673	0.034430	-0.748639
1940nm	2.28716	0.007426	0.12337
1982nm	2.29846	0.008677	0.105466
2208nm	1.43679	0.028293	0.88631
2230nm	1.43666	0.027227	0.857763
2270nm	1.5613	0.052045	0.770134

Property:

TN 0.836955 0.286568

Wavelength	Regression coefficient	t value of coefficient
intercept	-6.4922	
1445nm	-3.6149	-5.57208
1940nm	-5.71853	-1.89799
1982nm	6.86313	2.68158
2208nm	-3.5789	-0.746755
2230nm	12.2403	2.2605
2270nm	-1.2123	-1.87999

Source of variation	Degree of freedom	Sum of squares	Mean squares	F - Value
Attributable to regression	6	11.9154	1.9859	149.203
Deviation from regression	166	2.20947	0.013310	
Total	172	14.1249		

OUTLIER DETECTION:

Number	Predicted	Actual	Residual	'T'	'H'	'D'
39	0.95954	1.7579	-0.79836	-7.2912*	2.8609	13.162*
47	0.82445	0.9076	-0.08315	-0.76217	3.0493*	0.15555
89	1.1116	0.2344	0.87721	8.1471*	3.7192*	22.85*
92	1.6519	1.524	0.12793	1.2301	5.4034*	0.86943
96	0.32632	0.226	0.10032	0.9216	3.1669*	0.23836
106	1.3486	1.1525	0.19607	1.8144	3.5344*	1.0612

Multiple correlation coefficient : 0.918464
 Standard error of estimate : 0.115369
 Index of systematic variation : 4.97881
 Index of random variation : 16.0304

E(H)

: 0.034682

=====

REGRESSION RESULTS MLR - Step-Up Search

No of wavelengths : 7

Correlation Tested Wavelength Combinations

0.91879	1445	2230	1982	2270	1940	2208	1722
0.91879	1445	2230	1982	2270	1940	2208	1722
0.918987	1445	1680	1982	2270	1940	2208	1722
0.920359	1445	1680	1759	2270	1940	2208	1722
0.92305	1445	1680	1759	1982	1940	2208	1722
0.92305	1445	1680	1759	1982	1940	2208	1722
0.923386	1445	1680	1759	1982	1940	2230	1722
0.923997	1445	1680	1759	1982	1940	2230	1734
0.924553	2270	1680	1759	1982	1940	2230	1734
0.924553	2270	1680	1759	1982	1940	2230	1734
0.92509	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1734
0.92509	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1734
0.92509	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1734
0.92509	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1734
0.926175	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759
0.926175	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759
0.926175	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759
0.926175	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759
0.926175	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759
0.926175	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759
0.926175	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759
0.926175	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759

	Mean	Standard deviation	Correlation x vs. y
Wavelengths:			
1680nm	0.555316	0.026702	0.645146
1722nm	0.596536	0.025948	0.654108
1759nm	0.681609	0.020839	0.552428

	1940nm	2.28716	0.007426	0.12337
	1982nm	2.29846	0.008677	0.105466
	2230nm	1.43666	0.027227	0.857763
	2270nm	1.5613	0.052045	0.770134
Property:				
	TN	0.836955	0.286568	

Wavelength	Regression coefficient	t value of coefficient
intercept	-5.1908	
1680nm	-38.2621	-4.59778
1722nm	71.8197	6.70836
1759nm	-34.8037	-6.94549
1940nm	-7.06221	-2.45073
1982nm	7.20244	2.9317
2230nm	8.3195	10.2364
2270nm	-2.68987	-2.49669

Source of variation	Degree of freedom	Sum of squares	Mean squares	F - Value
Attributable to regression	7	12.1163	1.73091	142.191
Deviation from regression	165	2.00856	0.012173	
Total	172	14.1249		

OUTLIER DETECTION:

Number	Predicted	Actual	Residual	'T'	'H'	'D'
39	0.9924	1.7579	-0.7655	-7.2092*	1.8233	9.0491*
75	0.6071	0.5276	0.07950	0.77183	3.1729*	0.20382
89	1.0567	0.2344	0.82227	8.2008*	4.3036*	34.765*
92	1.5303	1.524	0.00631	0.06513	5.6823*	0.00333

Multiple correlation coefficient : 0.926175
 Standard error of estimate : 0.110332
 Index of systematic variation : 4.52384
 Index of random variation : 89.5073
 E(H) : 0.040462

=====

REGRESSION RESULTS MLR - Step-Up Search

No of wavelengths : 8

Correlation	Tested Wavelength Combinations							
0.92707	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759	2208
0.92707	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759	2208
0.92707	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759	2208
0.92707	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759	2208
0.92707	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759	2208
0.92707	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759	2208
0.92707	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759	2208
0.92707	2270	1680	1722	1982	1940	2230	1759	2208

	Mean	Standard deviation	Correlation x vs. y
Wavelengths:			
1680nm	0.555316	0.026702	0.645146
1722nm	0.596536	0.025948	0.654108
1759nm	0.681609	0.020839	0.552428
1940nm	2.28716	0.007426	0.12337
1982nm	2.29846	0.008677	0.105466
2208nm	1.43679	0.028293	0.88631
2230nm	1.43666	0.027227	0.857763
2270nm	1.5613	0.052045	0.770134

Property:	TN	0.836955	0.286568
Wavelength	Regression coefficient		t value of coefficient
-----	-----	-----	-----
intercept	-3.9735		
1680nm	-42.2126		-4.81278
1722nm	84.0708		6.07446
1759nm	-43.3736		-5.46768
1940nm	-6.95843		-2.42074
1982nm	7.23661		2.95379
2208nm	-6.16609		-1.39096
2230nm	15.1938		3.03382
2270nm	-3.85749		-2.82933

Source of variation	Degree of freedom	Sum of squares	Mean squares	F - Value
Attributable to regression	8	12.1398	1.51747	125.364
Deviation from regression	164	1.98514	0.012104	
Total	172	14.1249		

OUTLIER DETECTION:

Number	Predicted	Actual	Residual	'T'	'H'	'D'
39	0.95802	1.7579	-0.79988	-7.7689*	2.6866	19.794*
82	0.83683	0.9811	-0.14427	-1.4317	3.4828*	0.94961
89	1.0307	0.2344	0.79634	8.1068*	4.3864*	42.474*
92	1.5206	1.524	-0.00343	-0.03563	5.0595*	0.00102
106	1.2844	1.1525	0.13189	1.2956	3.1125*	0.66749

Multiple correlation coefficient : 0.92707
Standard error of estimate : 0.11002
Index of systematic variation : 3.93302
Index of random variation : 105.431
E(H) : 0.046243

Operator : Default Supervisor
Signature : _____
<End of Protocol>

제 4절 참고 문헌

1. 林 力丸 編 食品への 高壓利用, さんえい出版
2. 김 중규, 김 창제 (1980) 한국 재래식 간장의 맛 성분에 관한 연구, *농화학회지*, 23(2) 89-105
3. 류 해열 (1989) 장류의 제조기술, *식품과학과 산업*, 22(4) 8-17
4. 한국식품연감 (1991), 제 13 장 장류, *농축수산신문발행*, 456-467
5. 오 균택 (1989) 장류의 규격, 품질 및 위생, *식품과학과 산업* 22(4), 18-27
6. 한 경석, 윤 서석 (1991) 사회변동에 따른 한국고유의 발효식품의 관리의 변화에 관한 연구, *한국조리과학회지* 7(1) 1-8
7. 안 숙자 (1989) 한국 주부의 가공식품에 대한 인식 및 이용실태에 관한 연구, *한국조리과학회지*, 5(2), 75-90
8. 이 영춘, 송 주호, 이 승엽 (1994) 국과 숙주나물에 사용된 간장의 기호도조사, *한국 식품과학회지*, 26(5), 507-511
9. 한 경선, 윤 서석 (1987) 한국 가정의 장류의 관리에 관한 연구, *한국조리과학회지*, 3(1), 1-13
10. 김 미정, 이 혜수 (1990) 된장숙성중 정미성분에 관한 연구, *한국조리과학회지*, 6(4), 1-8
11. 서 정수, 이 택수 (1992) 메주의 형상에 따른 재래식 간장의 유리아미노산, *한국식문화학회*, 7(4), 323-328
12. 김 중규, 정 영건, 채 성호 (1985) 한국식 간장의 맛에 영향을 미치는 성분, *한국응용미생물학회*, 13(3) 285-287
13. 이 낙훈 (1984) 한국 재래식 간장맛의 특징, 석사학위청구논문, 경상대학교 대학원
14. 이 우진, 조 재현 (1971) 한국 재래식 간장의 발효미생물에 관한 연구, *한국농화학회지*, 14(2), 137-148

15. 서 정숙, 이 택수 (1993) 형상이 다른 메주로 제조한 재래식 간장중의 유리당과 알코올함량, *한국영양식량학회지*, 6(2), 103-108
16. 김 중규, 장 중규, 이 부권 (1984) 한국재래식 간장 향기의 개스크로마토그래피 패턴과 관능검사의 통계적분석, *한국식품과학회지*, 16(2), 242-250
17. 조 재선 (1989) 장류의 생산수급 및 연구현황과 문제점, *식품과 산업*, 22(4), 28-33
18. 이 택수 (1985) 메주균을 달리한 재래식 간장의 양조에 관한 연구, 서울 여자대학 논문집, 제 14집, 455-479
19. 조 동욱 (1994) 전통발효식품과 유전공학기술, *식품기술*, 7(2) 5357
20. 박 충균, 남 주현, 송 형익 (1990) 벽돌형 개량메주의 품질수명, *한국 식품과학회지*, 22(1), 82-87
21. 김 행자 (1992) *Bacillus licheniformis*를 이용한 한국 재래식간장의 주요맛성분, *한국 조리과학회지*, 8(2), 73-82
22. 권 동진 (1994) 장류산업의 현황과 연구개발동향, *식품기술*, 7(2) 48-50
23. 이 종진, 고 한영 (1976) 한국 간장의 표준화, *한국 식품과학회지*, 8(4), 247-252
- 고 영수, 전 명진 (1986) 시판 및 재래식 간장의 일반성분 및 아미노산 성분조성 연구, *대한 가정학회지*, 24(4), 105-115
24. 박 충균, 남 주현, 송 형익, 박 학용 (1989) 낱알형 개량메주의 품질수명에 관하여, *한국 식품과학회지*, 21(6) 876-883
25. 서 정숙, 이 택수 (1992) 메주의 형상에 따른 재래식 간장의 유리 아미노산, *한국 식문화학회*, 7(4), 324-327
26. 박현경, 1996, 겉장의 맛과 향기에 관여하는 성분 분석 및 관능검사에 의한 주요 향미 인자 분석, 박사학위 논문, 연세대학교, 서울
27. 정건섭, 제1회 국제 심포지움 전통 콩 발효식품의 기능 및 생리적 활성, 건국대학교 식품개발연구소

28. 김영아, 김현숙, 정명준, 1996, 재래식 조선 간장과 시판 양조간장의 이화학적 특성 연구, *한국조리과학회지*, 12(3):273
29. 김영아, 김현숙, 1996, 재래식 조건 간장과 시판 양조 간장의 소비 실태 조사 및 관능적 특성연구, *한국조리과학회지*, 12(3):280
30. 이성우, 1989, 한국전통 발효 식품의 역사적 고찰, *한국 식생활 문화 학회지*, 3(4):331
31. 이한창, 1988, 심포지움 한국 전통 발효식품 연구의 현황과 전망 논문집, 장류 한국식품연감, 장류, 농축수산신문, 479
32. 조덕현, 이우진, 1970, 한국 재래식 간장의 발효 미생물에 관한 연구, *한국농화학회지*, 13(1):35
33. 이우진, 조역현, 1971, 한국 재래식 간장의 발효 미생물에 관한 연구 (제2보), *한국 농화학회지*, 14(2):137
34. 이택수, 이석건, 1970, 간장의 발효에 관여하는 효모에 관한 연구 (제1보), 제국 중생육하는 효모에 대하여, *한국농화학회지*, 13(1):97
35. 이택수, 이석건, 1970, 간장의 발효에 관여하는 효모에 관한 연구 (제2보), 간장 덧중에 생육하는 효모에 대하여, *한국농화학회지*, 13(2):171
36. 김종규, 1993, *Zagocaccharomyces rouxii* 와 *Torulopsis versatilis*로 부터 얻은 간장의 독특한 향기를 생성하는 하이브리도마 및 그의 제조방법 및 그를 이용한 간장의 제조방법, 장유, 8:4
37. 최수복, 권오성, 남희섭, 신재익, 양한철, 1992, *Saccharomyces rouxii*에 아미노산 간장의 알코올 발효, *한국식품과학회지*, 24(4):330
38. K. Osaki, Y. Okamoto, T. Ako, S. Nagata & H. Takamatsu, 1985, Fermentation of Soy sauce with Immobilized Whole Cells. *J. Food Science*, 59:1289
39. 이철호, 1976, 재래식 간장 및 된장의 제조가 대두단백질의 영양가에 미치는 영향

(제2보) 매주장의 숙성 중에 일어나는 성분변화, *한국식품과학회지*, 8:119

40. 장지현, 1965, 한국간자의 담금 중 화학적 변화 및 담금기간에 대하여, *한국농화학회지*, 6:8

41. 김종규, 김창제, 1980, 한국재래식 간장의 맛 성분에 관한 연구, *한국농화학회지*, 23(2):89

김종규, 강대호, 1978, 한국 재래식 간장의 맛 성분에 관한 연구, *한국영양식량학회지*, 7(2):26

42. 정혜정, 1993, 숙성기간에 따른 간장의 맛 성분에 관한 연구, 박사학위청구논문, 연세대학교 대학원, 서울

43. 서성희, 1995, 재래식 조선 간장의 향기성분 및 관능특성에 관한 연구, 석사학위논문, 서울대학교 대학원, 서울

44. 박건영, 이은숙, 문숙희, 최홍식, 1989, 간장 및 모델시스템에서 간장 갈색 물질과 솟이 Aflatoxin B1의 파괴에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 21(3):419

45. 박옥진, 1995, 담금용기에 따른 한국 전통 간장의 질소 화합물 및 향기성분 연구, 석사학위청구논문, 연세대학교 대학원, 서울

여 백

제 3 장

비파괴 측정법을 응용한 고추장의 품질성분 측정

여 백

제 1절 서론

우리나라에서 전통적으로 양조에 의해 생산되는 농산물 가공품은 전통 민속 주류 및 간장, 된장, 고추장 등의 장류와 식초로 분류할 수 있다. 그 중에서도 장류인 간장, 된장, 고추장은 장기간의 발효숙성 과정을 거쳐 만들어지는 우리 민족의 전통적인 양조식품으로서 자가제조하여 사용하여 온 우리 식문화의 주축이 되는 독특한 기본 조미식품이라 할 수 있다. 식생활의 향상과 핵가족 중심으로 생활이 변천됨에 따라 가정에서 만드는 재래식 장류의 소비량은 날로 줄어드는 반면에 과학적이고 위생적이며, 품질관리가 잘된 공장에서 생산된 장류의 소비량은 날로 증가되고 있는 실정이다. 장류 제조업체는 무엇보다 철저한 품질관리와 기술개발 및 공장 자동화를 통하여 특장적인 풍미를 지닌 고품질의 신제품을 개발하여 공급하므로서 수입 개방 및 국제화 시대에 부응할 수 있는 경쟁력을 키우며 국내의 잠재수요를 창출해야 될 것이다.

장류의 제조공정은 원료처리, 제국, 발효숙성, 제성, 배합살균, 냉각, 포장으로 구성되어 있으며, 특히 제국과 발효숙성 과정중의 품질 및 공정관리는 생산수율과 맛, 향기, 색상에 중요한 역할을 하기 때문에 발효물의 화학적, 생화학적 성분 변화를 필요시 적기에 즉시 측정할 수 있는 분석법을 도입하여 공정관리를 해야만 품질이 좋은 제품을 생산할 수 있다.

장류의 품질관리를 위해 측정해야 하는 항목이 다양하여 기존의 물리화학적 분석방법으로는 분석에 많은 인력과 시간 및 고가의 장비들이 필요하며, 또한 시약 구입비와 폐액처리를 위해 경제적으로 많은 부담이 따르고 있다. 특히, 공정관리에 필요한 물리화학적 분석결과를 기다리는 동안에도 공정은 진행되기 때문에 늦게 얻어진 물리화학적 분석결과는 공정관리를 위해 전연 사용하지 못하는 경우가 대부분이다.

이러한 비경제적이고 복잡하며 분석에 장시간을 필요로 하는 현행 물리화학적 분석방법에서 탈피하여 시료의 전처리 없이 수십초내에 다성분을 정확히 분석하여 적기에 즉시 분석결과를 얻어 품질관리 및 공정관리에 이용하므으로써 생산수율의 극대화함은 물론이고 고품질의 제품을 생산하고자 간편하고 신속한 비파괴적 분석방법인 근적외

분광분석법을 장류의 품질 측정을 위해 도입하였다.

근적외 흡수 스펙트럼을 이용한 식품 등의 일반성분의 분석법은 1960연대에 미국에서 비파괴 계측기술과 연계되어 연구 발전되었다. 미국 농무성의 K. Norris는 농산물의 수분, 단백질, 지방의 정량에 근적외 분광분석법을 응용하였으며¹⁾²⁾³⁾, 1970년대에 실용기기의 개발이 급속도로 발전되어 1978년 캐나다 곡물위원회(CGC)와 미농무성 곡물검사기관(FGIS)이 이 기술을 소맥중의 단백질에 대한 공정법으로 채택하였으며, 1980년대에는 컴퓨터의 발달과 더불어 급속히 발전되어 맥주 보리의 품질관리 및 육종⁴⁾과 사료 원료의 배합비율 측정⁵⁾, 대두⁶⁾, 참기름⁷⁾, 간장⁸⁾⁹⁾, 된장¹⁰⁾, 밀¹¹⁾, 고추¹²⁾, 쌀¹³⁾, 식용유¹⁴⁾ 등의 품질평가에 응용되고 있다.

본 연구에서는 근적외 분광분석법으로 고추장에 함유된 수분, 식염, 조단백질, 아미노태질소, pH, 당도, 산도 등 품질에 관련된 각 성분의 측정과 양조간장, 산분해간장 및 혼합간장의 판별 가능성을 조사하였다.

제 2절 재료 및 방법

1. 재료

고추장 시료는 표 3.1과 같이 고추장 제품을 생산하는 공장에서 시료의 특성별로 다양하게 수집하기 위해 숙성 정도가 다르게 104점의 시료를 수집하여 본 실험에 재료로 사용하였다.

표 3.1. 고추장 시료

고추장 시료		
진미 고향 고추장 골드	순창 찰 고추장	순창 찰 고추장
맛 고추장	용가네 찰 고추장	삼원 재래식 고추장
해표맛갈 고추장	사조마을 고추장	풀무원 신선 고추장
골드 고추장	삼원태양초 희 고추장	신송 자연초 고추장
삼원 태양초 고추장	진미 고향 고추장	순창 참쌀 고추장
찰 고추장	진미 찌개 고추장	오뚜기 옛날 고추장
진미 골드 고추장	고향 고추장	

2. 방법

가. 화학적 분석

고추장의 품질 성분을 분석함에 있어 숙성도의 지표가 되는 아미노태 질소는 Formaol적정법¹⁾으로 측정하였고, NaCl은 Mohr법¹⁵⁾으로, 수분은 적외선 수분 측정계¹⁶⁾로, 조단백질은 Kjeldahl법¹⁷⁾으로, pH는 pH meter로 측정하였다.

그리고 1g의 고추장 시료를 10ml의 증류수에 녹여 당도는 Brix meter로 측정하였으며, 산도는 0.001N NaOH 용액으로 적정하였다.

나. 근적외 스펙트럼 측정

연구용 근적외 분광 분석기(InfraAlyzer500, BRAN+LUEBBE社)와 필터형 근적외 분석기(InfraAlyzer450, 260, BRAN+LUEBBE社)를 사용하였으며, 연구용 분광기에 광섬유 케이블로 근적외 광선을 유도하는 측정하는 방식으로도 실험하였다. 연구용 분광분석 장치의 스펙트럼의 측정 범위는 1100nm에서 2500nm까지, 광섬유 케이블로는 1100nm에서 2200nm까지 2nm간격으로 측정하였다.

현장용 근적외 분석기는 19개의 필터를 고정하여 측정하였는데, 사용된 파장은

1) 식품공전 제7-1-3

1445, 1860, 1722, 1734, 1759, 1778, 1818, 1940, 1982, 2100, 2139, 2180, 2190, 2208, 2270, 2310, 2336 및 2345nm이다.

다. 데이터 분석

근적외 스펙트럼 데이터와 기존의 습식화학 데이터 간의 분석은 다변량 선형회귀분석을 행하였는데, 다음 그림 3.1에서 보는 바와 같이 MLR(Multiple Linear Regression), PCR(Principal Component Regression) 및 PLSR(Partial Least Squares Regression or Projectrion to Latent Structures Regression) 중 MLR의 Step up search 및 Partial Least Square Regression(PLSR)를 수행하여 정확도를 비교하였다.

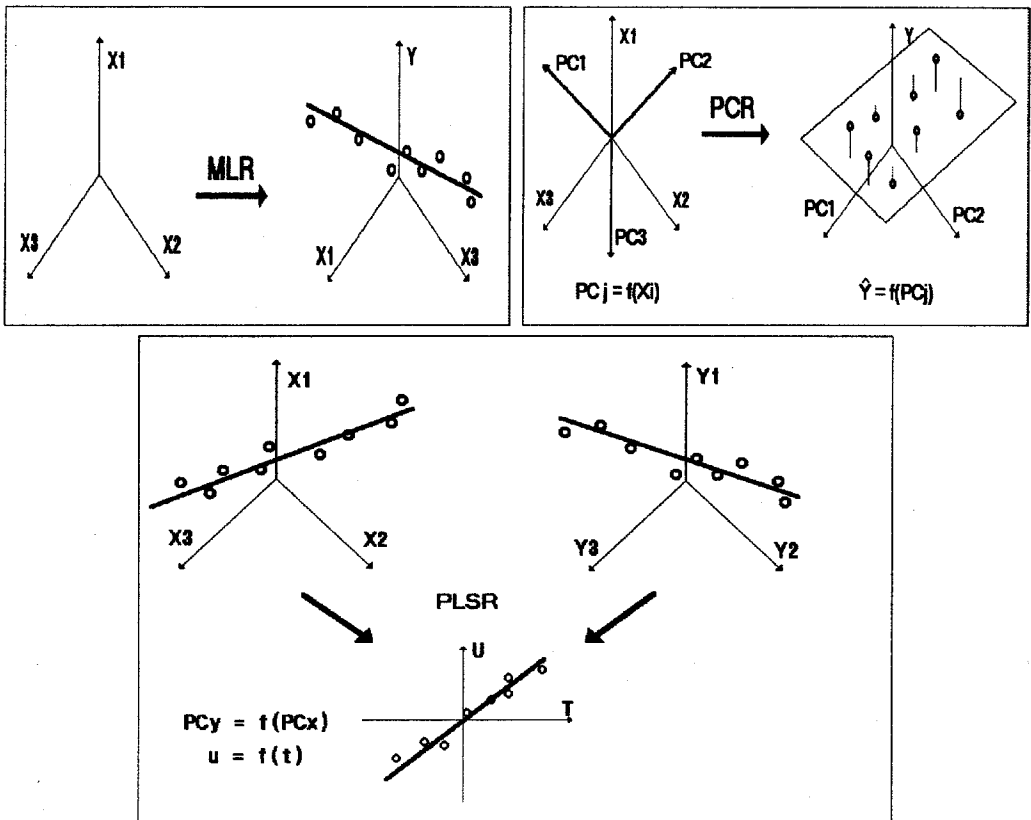


그림 3.1. 다변량 선형회귀분석을 위한 Chemometrics (MLR, PCR, PLSR)

검량식 작성용 시료군의 화학적 분석에 의해 측정된 각 시료의 측정치와 근적외 스펙트럼 데이터 사이에 IDAS 프로그램으로 중회귀분석을 SESAME 프로그램으로 PLSR 분석을 행하여 각각의 성분치를 측정할 수 있는 검량식을 작성하였다. 검량식 작성에 사용하지 않은 별도의 미지 시료군을 작성한 검량식에 적용시켜 그 측정 정확도를 확인하였다. 중회귀분석에서의 중상관계수(R)와 측정표준오차(SEE) 및 미지시료에 대한 측정 오차(SEP)의 산출식은 아래와 같다.

그림 3.2는 검량식 작성과정을 요약하여 나타내었다.

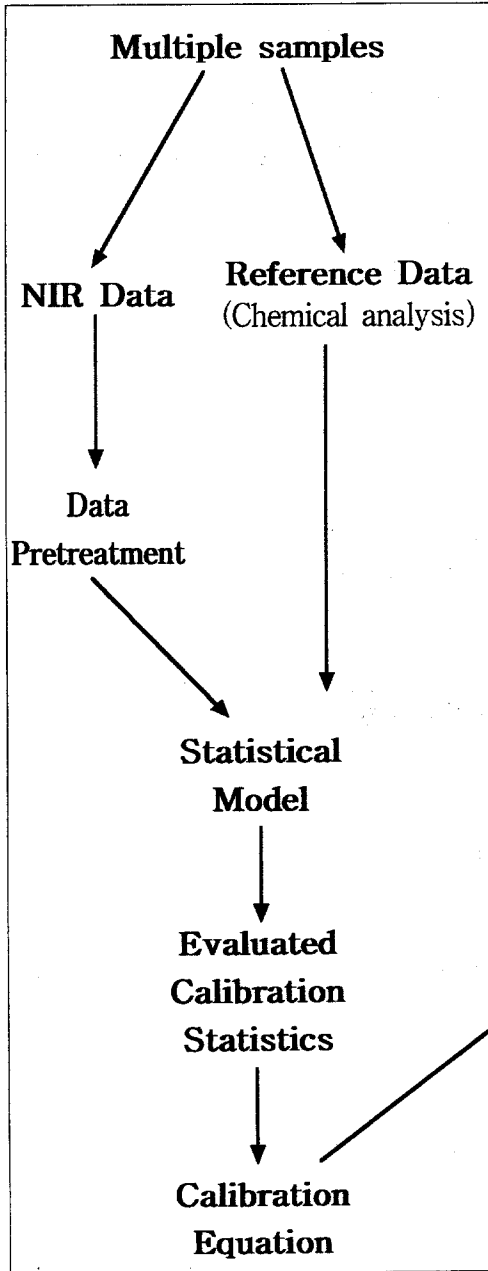
$$R = \sqrt{1 - \frac{SEE^2(n - k - 1)}{SD_{range}^2(n - 1)}}$$

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum(NIR\ value - chemical\ value)^2}{n - k - 1}}$$

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum(NIR\ value - chemical\ value)^2}{n}}$$

- R : Multiple correlation coefficient
- SEE : Standard error of estimate
- SEP : Standard error of prediction
- SD_{range} : Standard deviation of the range
- n : Number of samples
- k : Number of wavelengths
- NIR_{value} : Predicted value obtained by NIR method
- Chemical_{value} : Analytical value obtained by chemical method

Calibration



Validation

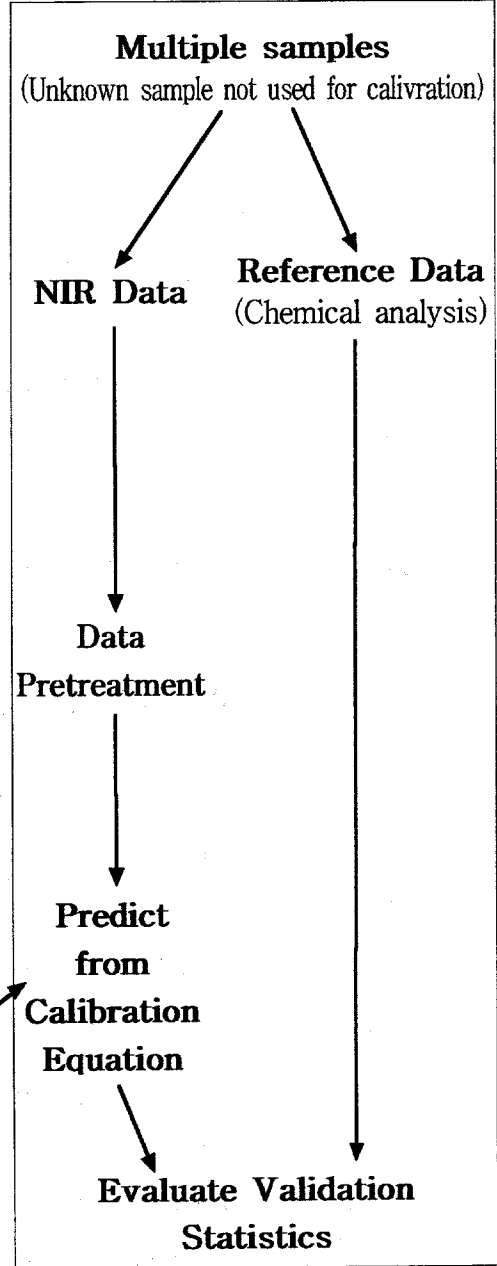


그림 3.2. Procedure for calibration and validation of NIRS.

제 3절 결과

1. 근적외 스펙트럼 측정 결과

측정 고추장 시료의 품온에 따른 영향을 조사하기 위해 고추장 시료의 온도를 5℃, 25℃ 및 45℃로 조정하여 각각의 근적외 스펙트럼을 측정한 결과 그림 3.3에서 보는 바와 같이 수분 및 당질 유래의 일부 파장에서 온도의 영향이 인정되어 이하의 실험에서는 고추장 시료의 근적외 스펙트럼 측정에 있어서 측정 시료용기 및 시료의 품온을 25℃±1로 유지시켜 측정하였다.

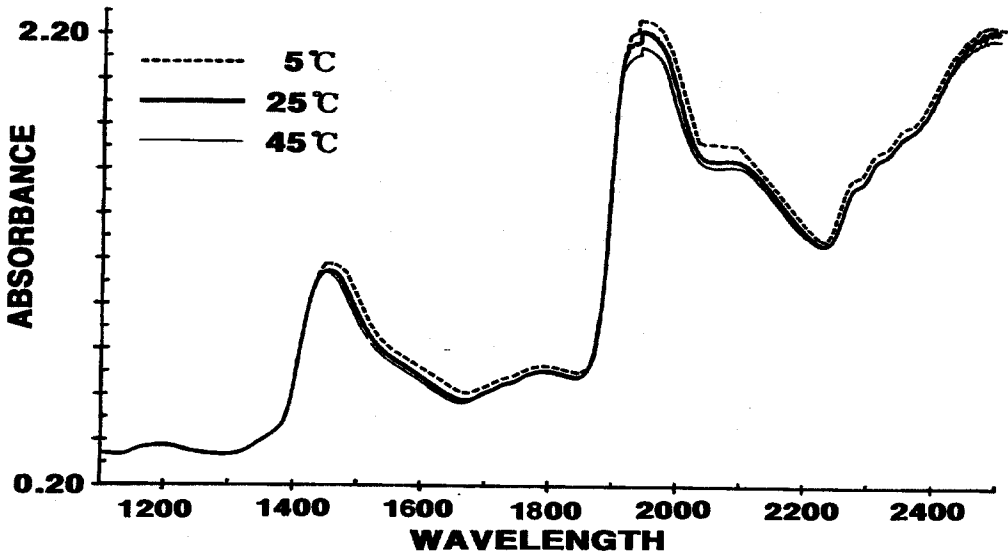


그림 3.3. 시료의 측정 온도에 따른 근적외 스펙트럼 비교

2. 품질 성분별 비파괴 측정 결과

가. 연구용 근적외 분석기에 의한 결과

연구용 근적외 분석장치로 고추장의 스펙트럼을 측정하기 위해서 British cup을 사용하였다. 시료 셀에 고추장 시료를 펙킹하는 방법은 고추장 시료를 일정량 시료컵에 짠 후, 석영 유리로 상면을 기포가 생기지 않도록 덮어 석영 유리를 고정하는 것으로서 그림 3.4에 나타내었다.

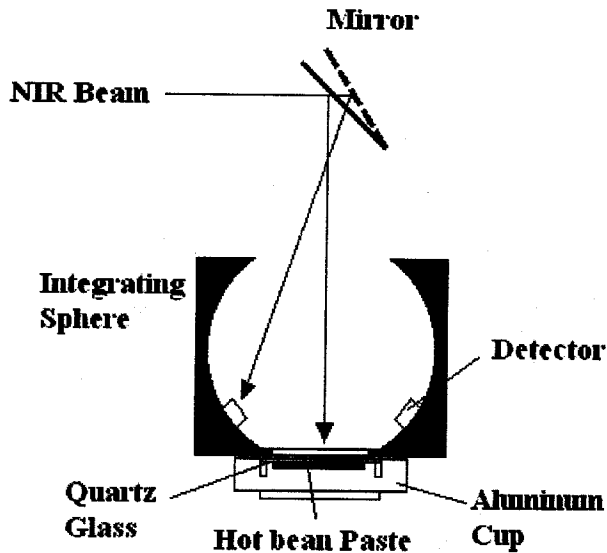


그림 3.4. 연구용 근적외 분석 장치에 고추장 시료 펙킹

1)수분

고추장의 수분 함량은 우리나라 식품위생법 중 음식물의 기준 및 규격에 58% 이하로 규정하고 있는데, 본 실험에 사용한 고추장 시료의 수분 함량을 적외선 수분 측정계로 측정한 범위는 34.19~50.79%이며 평균치는 41.21%이었다.

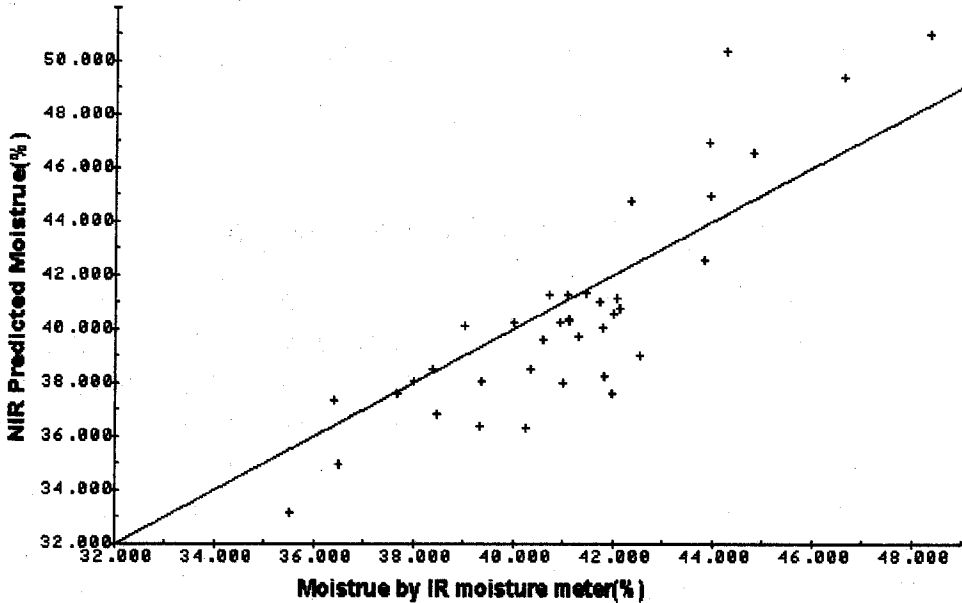


그림 3.5. 적외선 수분 측정계 및 근적외 분석기로 측정된 고추장 수분 함량치 비교

2) 식염

본 실험에 사용한 고추장 시료의 식염 농도를 Mohr법으로 측정한 결과 범위는 5.74%~11.41% 이었으며, 평균치는 8.18% 이었다. 원래 근적외 분석기는 식염의 Na 등의 무기물은 측정할 수 없지만 수를 분자간의 수소결합력이 식염의 나트륨과 염소 이온에 의해 간섭 받는 정도, 즉 식염의 농도에 따른 OH기의 시프트된 정도에 의해 식염 농도가 측정되는 것으로 알려져 있다.

Mohr법으로 측정한 고추장의 식염 농도 데이터와 연구용 근적외 분석기로 측정된 흡광도 데이터 간에 중회귀 분석한 결과를 표 3.3에 나타내었는데, 1168, 1276, 2060, 1248, 2204, 2396 및 2392nm로 구성된 검량식에서 미지시료에 대한 검량식 검정 결과는 0.411%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 81.4로 나타났다. 측정 오차가 0.4%

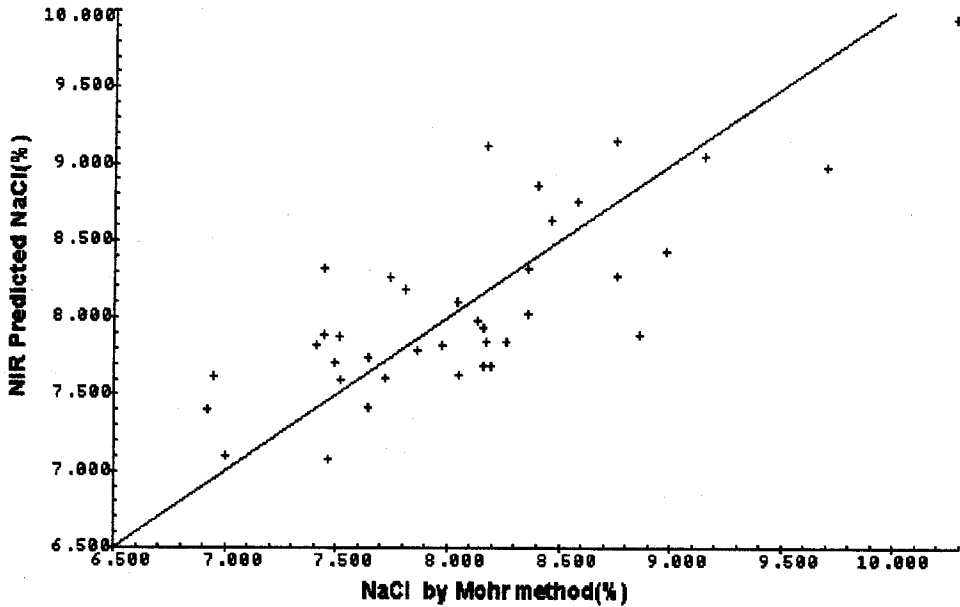


그림 3.6. Mohr법 및 근적외 분석법으로 측정된 고추장의 식염 농도 비교

3) 조단백질

고추장의 조단백질의 함량은 원료인 대두, 소맥분, 쌀, 고추 등의 배합 비율에 따라 그 함량이 달라지는데, 우리나라 식품위생법 중 식품의 기준 및 규격에는 고추장의 조단백질을 4.0% 이상으로 규정하고 있다. 현재 검사기관에서 조단백질의 규격 적합 여부를 판단키 위해 주로 켈달법을 쓰고 있는데 이 방법은 유해한 약품과 소모품 요구가 많아서 검사기관들은 이를 대신할 간편, 안전한 분석법을 개발하고자 가장 고심하고 있다. Kjeldahl법으로 본 시험에 사용한 고추장 시료의 조단백질 함량을 측정된 결과 범위는 4.43~5.05% 이었으며, 평균치는 4.80%이었다.

Kjeldahl법으로 측정된 고추장의 조단백질 데이터와 근적외 분석기로 측정된 고추장의 스펙트럼 자료간에 중상관 분석을 한 결과 표3.4와 같이 2124, 2200, 1572, 1680, 2488 및 2236nm로 구성된 검량식에서 미지시료에 대한 오차가 0.361%이었는데 이

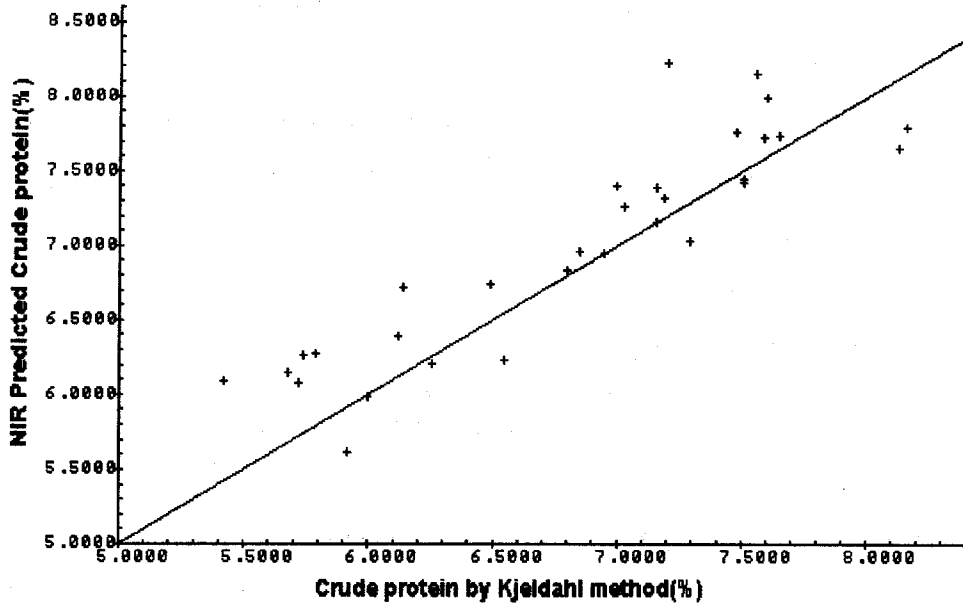


그림 3.7. Kjeldahl법 및 근적외 분석법으로 측정된 고추장의 조단백질 함량 비교

4) 아미노태 질소

고추장의 숙성 정도를 나타내는 것으로 알려져 있는¹⁸⁾¹⁹⁾ 아미노태 질소는 우리나라 식품 규격상 150mg% 이상 함유되어 있을 것으로 규정하고 있다. 본 실험에 사용한 고추장 시료중의 아미노태 질소 함량을 Formol 적정법으로 측정된 결과 그 범위는 152.64~248.46mg%이었으며, 평균치는 212.03mg%이었다.

Formol 적정법으로 측정된 고추장 중의 아미노태 질소 함량치 데이터와 근적외 스펙트럼 데이터간에 중회귀 분석한 결과를 표 3.5에 나타내었다.

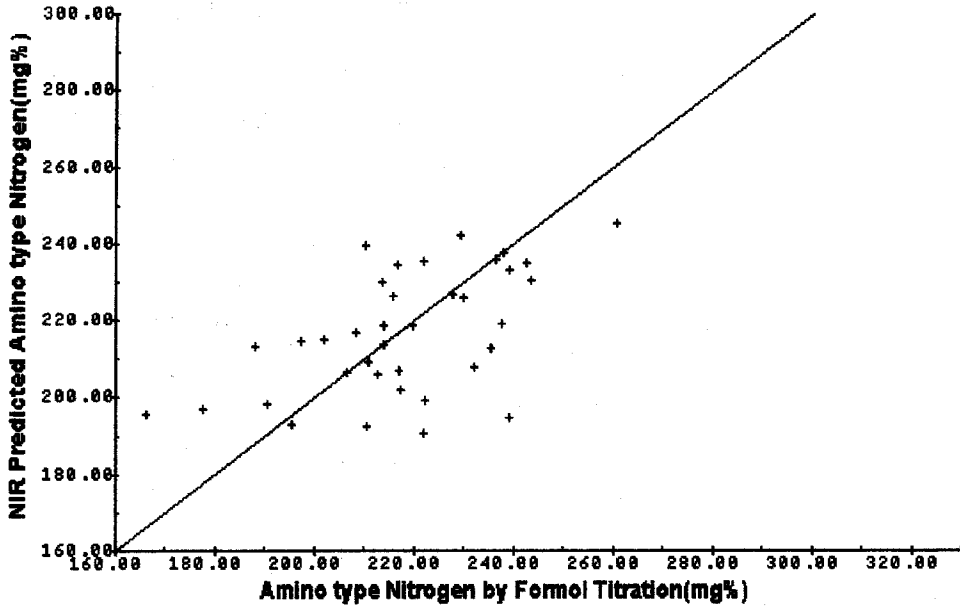


그림 3.8. Formol 적정법 및 근적외 분석법으로 측정된 고추장의 아미노태 질소 함량 비교

5) pH

고추장 시료의 pH를 측정된 결과, 그 범위가 4.43-5.05이었으며, 평균치가 4.80이었다. pH meter에 의해 측정된 고추장의 pH와 근적외 스펙트럼 데이터 간의 중회귀 분석 결과는 표 3.6와 같이 2356 및 2376nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.646으로 상관계수가 매우 낮고 미지시료에 대한 측정오차는 0.135로 매우 큼을 보였는데 그 이유는 pH의 범위가 매우 좁기 때문이라고 생각된다. 이 결과로 보아 근적외 법을 도입하여 정확히 pH를 측정할 수는 없으나 평균 4.8을 나타내는지를 파악하는 개략적인 측정 수단으로는 활용 가능하리라 판단된다.

고추장 pH 측정용 검량식은 다음과 같으며, 그림 3.9에 pH meter로 측정된 고추장의 pH를 X축에 근적외법으로 측정된 pH 함량을 Y축에 각각 나타내었다.

6) 당도

고추장 시료의 당도를 Brix meter로 측정한 결과, 그 범위는 4.54-6.21%이었으며, 평균은 5.52%이었다. Brix meter로 측정한 고추장 시료의 당도와 스펙트럼 데이터 중 회귀 분석 결과는 표 3.7과 같다.

2048, 2060 및 2388nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.877이었으며, 측정오차는 0.15%이었다. 미지시료에 대한 측정오차는 0.17%이었다.

고추장 당도 함량 측정용 검량식은 다음과 같으며, 그림 3.10에 Brix meter로 측정한 고추장의 당도 함량을 X축에 근적외법으로 측정한 당도 함량을 Y축에 각각 나타내었다.

$$\begin{aligned} \text{고추장의 당도(\%)} = & 3.707 \\ & - 25.632 \times \text{ODat}_{2048\text{nm}} \\ & + 21.794 \times \text{ODat}_{2060\text{nm}} \\ & + 4.349 \times \text{ODat}_{2388\text{nm}} \end{aligned}$$

표 3.7. 연구용 근적외 분석기에 의한 고추장의 당도 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	2048 2060	0.852	0.157	0.181	-0.034	76.824
3	2048 2060 2388	0.877	0.145	0.167	-0.031	63.164
4	2048 2060 2404 2420	0.900	0.133	0.167	-0.031	59.692
5	2048 2060 2404 2420 2492	0.907	0.130	0.189	-0.028	50.716
6	2048 2060 2404 2420 2492 2424	0.915	0.125	0.181	-0.015	46.576
7	2048 2060 2404 2420 2444 1488 2436	0.925	0.119	0.183	-0.021	44.554
8	2048 2064 2404 2420 2444 1488 2436 2488	0.933	0.114	0.244	-0.048	43.424
9	2048 2064 2404 2420 2444 1488 2436 2488 2500	0.939	0.110	0.263	-0.053	41.991

R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate(n=61)
 SEP : Standard error of prediction(n=38)

Range : 4.54-6.21%
 Mean : 5.52%

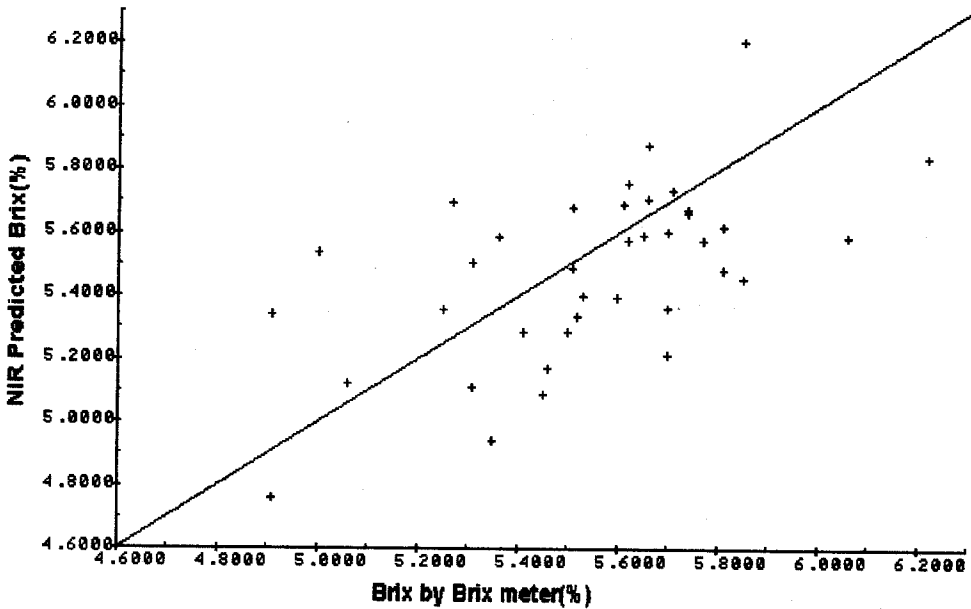


그림 3.10. Brix meter 및 근적외 분석기에 의한 고추장의 당도 함량 비교

7) 산도

고추장 시료의 산도를 적정법으로 측정한 결과 14.27-28.2%이었으며, 평균은 20.78%이었다. 적정법으로 측정한 고추장 시료의 산도와 근적외 스펙트럼 데이터 간의 중회귀 분석 결과는 표 3.8과 같다.

2100, 2124, 2416 및 2272nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.748이었으며, 측정오차는 0.28%이었다. 미지시료에 대한 측정오차는 3.18%이었다.

고추장 산도 함량 측정용 검량식은 다음과 같으며, 그림 3.11에 적정법으로 측정한 고추장의 산도 함량을 X축에 근적외법으로 측정한 산도 함량을 Y축에 각각 나타내었다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 산도}(\%) &= -59.074 \\
 &- 569.406 \times \text{Odat}_{2100\text{nm}} \\
 &+ 524.865 \times \text{Odat}_{2124\text{nm}} \\
 &+ 118.258 \times \text{Odat}_{2416\text{nm}} \\
 &- 36.860 \times \text{Odat}_{2272\text{nm}}
 \end{aligned}$$

표 3.8. 연구용 근적외 분석기에 의한 고추장의 당도 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	2116 2132	0.587	0.733	3.518	0.692	15.260
3	2100 2124 2416	0.734	0.312	3.239	0.536	22.204
4	2100 2124 2416 2272	0.748	0.282	3.183	0.745	17.733
5	2100 2124 2416 2260 2484	0.769	0.218	3.297	0.968	15.879
6	2100 2124 2416 2260 2468 2352	0.779	0.192	3.680	1.281	13.928
7	2100 2124 2416 2272 2412 2352 2484	0.810	0.073	3.856	2.011	14.406
8	2100 2124 2416 2272 2412 2352 2116 2384	0.823	0.025	3.836	1.764	13.643
9	2100 2124 2416 2272 2412 2352 2116 2384 2392	0.844	0.929	3.982	1.735	14.064

R : Multiple correlation coefficient

Range : 14.27-28.20%

SEE : Standard error of estimate(n=61)

Mean : 20.78%

SEP : Standard error of prediction(n=38)

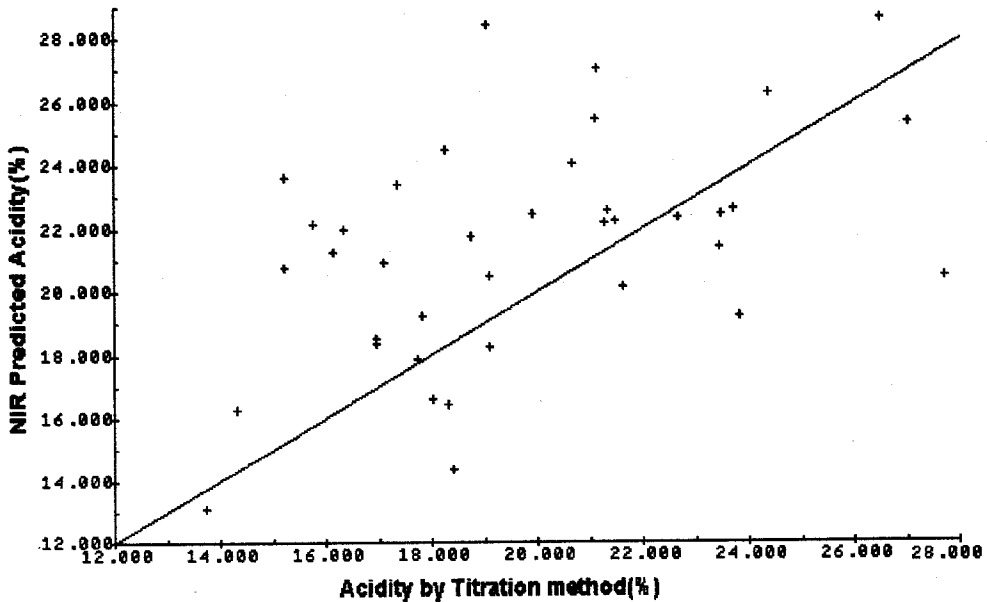


그림 3.11. 적정법 및 근적외 분석기에 의한 고추장의 산도 함량 비교

나. 광섬유 케이블을 이용한 분석 결과

연구용 근적외 분광기에 고추장을 측정함에 있어 근적외 측정용 표준 시료 용기를 사용하지 않고 시료의 측정을 간편화 하기 위해 광원을 광섬유로 유도하여 고추장 시료에 바로 조사하는 방법으로 근적외의 스펙트럼을 측정하였다. 그림 3.12은 광섬유로 유도된 광원에 고추장 시료를 두고 근적외의 스펙트럼을 측정하는 그림을 나타내었다.

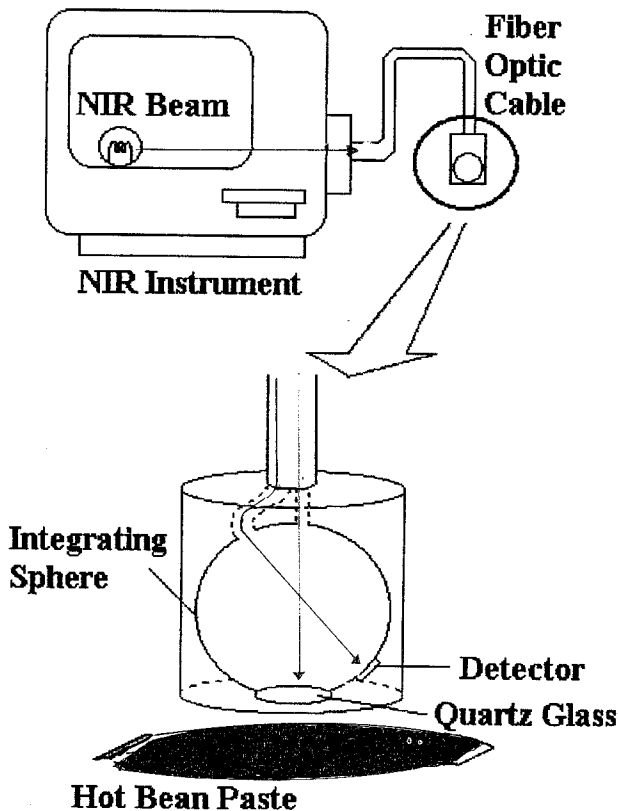


그림 3.12. 광섬유로 유도된 광원으로 고추장의 근적외 스펙트럼 측정 모식도

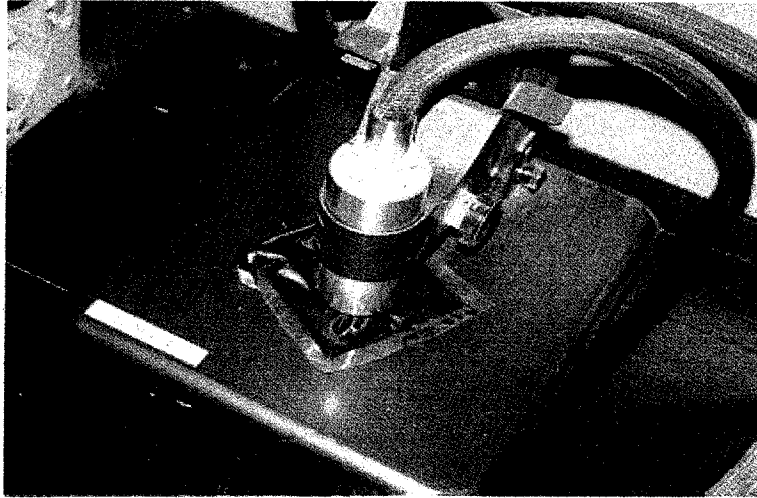


그림 3.13. 광섬유로 유도된 광원으로 고추장의 근적외 스펙트럼 실제 측정 과정

광섬유 다발을 이용한 경우에는 광섬유 자체의 재질상 2200nm 이상에서 노이즈가 있어 그림 3.14와 같이 연구용 근적외 분석기에 비해 파장 영역이 다소 적음을 볼 수 있다.

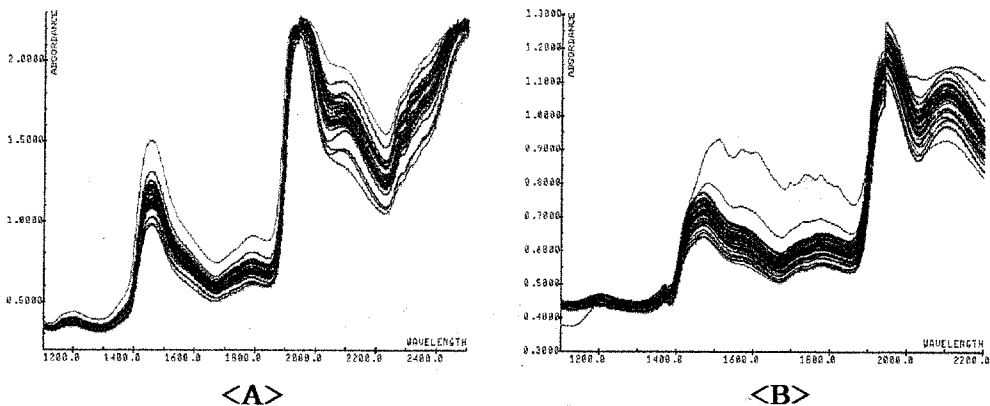


그림 3.14. 연구용 근적외 분석기와 광섬유에 유도 방법에 의해 취득된 근적외 스펙트럼 비교.

<A> : 연구용 근적외 분석기에 의한 근적외 스펙트럼

 : 광섬유에 유도 방법에 의한 근적외 스펙트럼

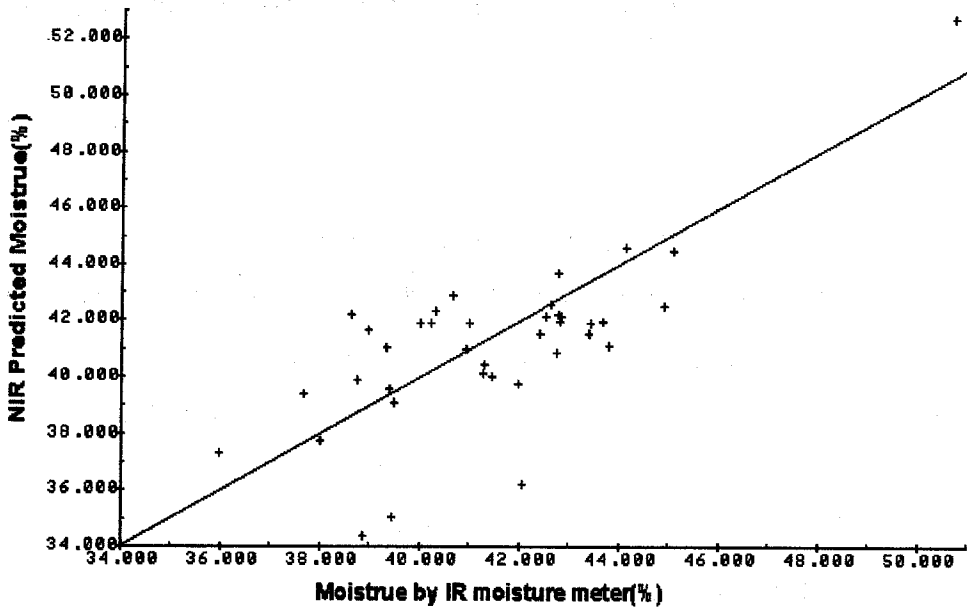


그림 3.15. 광섬유 다발을 이용한 고추장의 수분 측정 결과

2) 식염

Mohr으로 고추장의 수분 데이터와 광섬유 케이블로 유도된 광원으로 측정된 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.10과 같은데, 1996, 2044, 2172 및 2128nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.861이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 0.37%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검정 결과는 0.34%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 40.106으로 나타났다.

4과장으로 구성된 고추장 시료의 식염 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.16과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 식염(\%)} = & 10.236 \\
 & + 44.580 \times \text{ODat}_{1996\text{nm}} - 70.765 \times \text{ODat}_{2044\text{nm}} \\
 & + 72.330 \times \text{ODat}_{2172\text{nm}} - 47.292 \times \text{ODat}_{2128\text{nm}}
 \end{aligned}$$

표 3.10. 광섬유 다발을 이용한 고추장의 식염 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	2012 2052	0.681	0.517	0.504	0.090	25.040
3	2000 2052 2184	0.827	0.400	0.347	0.097	41.129
4	1996 2044 2172 2128	0.861	0.365	0.340	0.073	40.106
5	2004 2032 2172 2124 1888	0.885	0.337	0.361	0.034	39.641
6	2004 2032 2172 2124 1888	0.890	0.334	0.344	0.045	34.142
7	2000 1892 2164 2124 1876 1396 1400	0.907	0.310	0.372	-0.009	35.203
8	2000 1892 2164 2124 1876 1396 1400 1870	0.921	0.290	0.444	-0.027	36.405
9	2008 2020 2176 2124 1876 1396 1400 1870 2164	0.931	0.275	0.405	-0.040	36.817

R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate(n=61)
 SEP : Standard error of pediction(n=38)

Range : 5.74-10.26%
 Mean : 8.20%

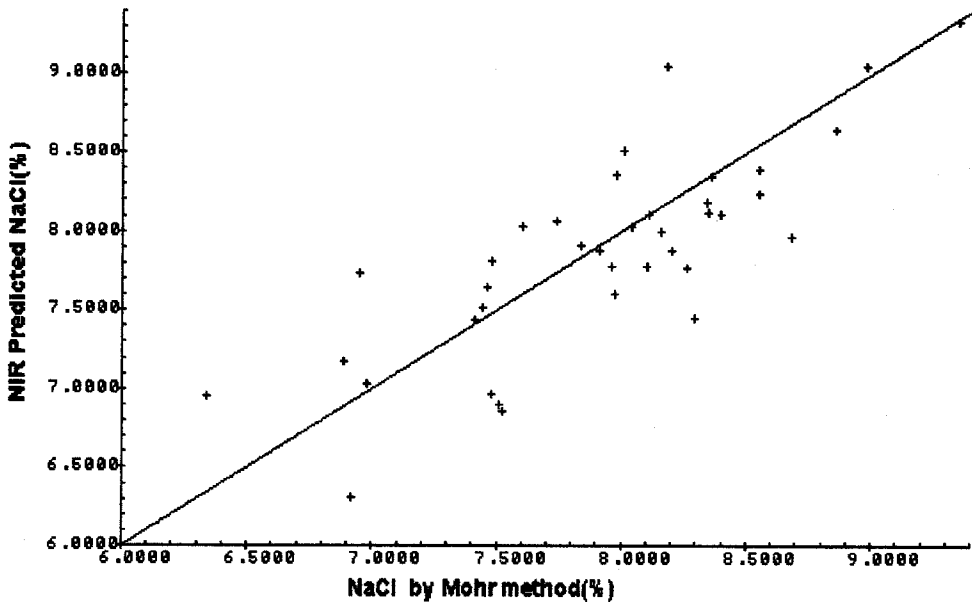


그림 3.16. 광섬유 다발을 이용한 고추장의 식염 측정 결과

3) 조단백질

Kjeldahl법으로 측정된 고추장의 조단백질 데이터와 광섬유 케이블로 유도된 광원으로 측정된 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.11과 같은데, 1196, 1488, 1100, 1148, 1212, 1316, 1312, 2184 및 2128nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.909이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 53점에 대한 표준 오차는 0.29%이었다. 미지 시료 32점에 대한 검량식의 검정 결과는 0.16%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 22.655으로 나타났다.

9과장으로 구성된 고추장 시료의 조단백질 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.17과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 조단백질(\%)} = & 11.986 \\
 & + 513.397 \times \text{ODat1196nm} - 33.379 \times \text{ODat1488nm} \\
 & - 591.199 \times \text{ODat1100nm} + 697.192 \times \text{ODat1148nm} \\
 & - 476.192 \times \text{ODat1212nm} - 1094.122 \times \text{ODat1316nm} \\
 & + 956.925 \times \text{ODat1312nm} + 58.163 \times \text{ODat2184nm} \\
 & - 38.139 \times \text{ODat2128nm}
 \end{aligned}$$

표 3.11. 광섬유 다발을 이용한 고추장의 조단백질 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	1188 1244	0.681	0.469	0.605	0.105	21.349
3	1188 1244 1904	0.727	0.445	0.614	0.084	18.277
4	1188 1244 1904 1996	0.736	0.443	0.620	0.115	14.152
5	1188 1244 2108 2112 2100	0.792	0.404	0.646	0.022	15.770
6	1188 1236 2108 2112 2100 1316	0.814	0.388	0.719	0.042	15.024
7	1188 1236 2108 2112 2100 1316 1312	0.825	0.382	0.711	0.074	13.656
8	1188 1236 2108 2112 2100 1316 1312 2184	0.839	0.372	0.624	0.074	13.054
9	1196 1488 1100 1148 1212 1316 1312 2184 2128	0.909	0.288	0.541	0.164	22.655

R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate(n=53)
 SEP : Standard error of prediction(n=32)

Range : 5.29-8.38%
 Mean : 7.16%

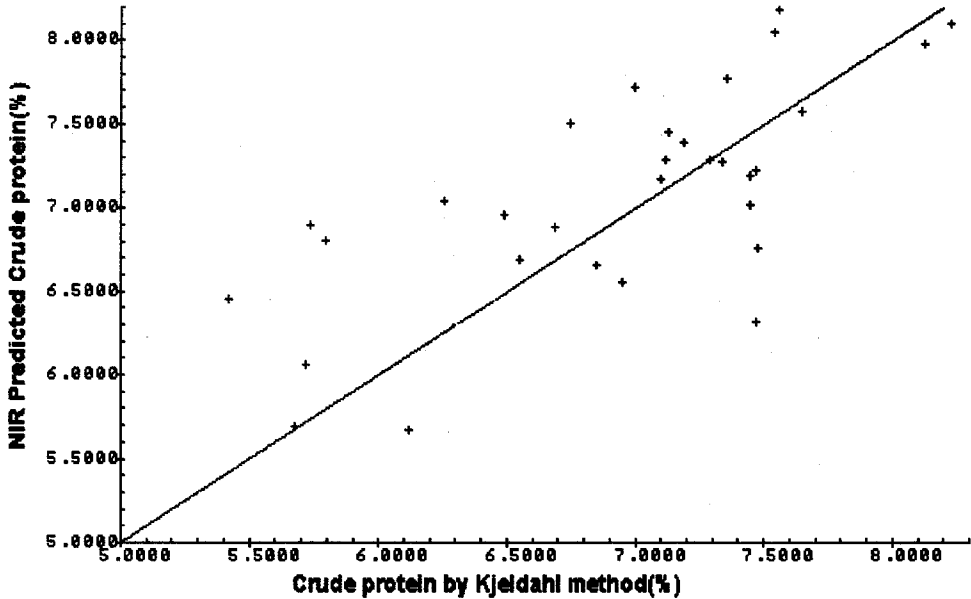


그림 3.17. 광섬유 다발을 이용한 고추장의 조단백질 측정 결과

4) 아미노태 질소

Formol 적정법으로 측정된 고추장의 아미노태 질소 데이터와 광섬유 케이블로 유도된 광원으로 측정된 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.12과 같은데, 1556 및 1728nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.730이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 2.40mg%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 측정 결과는 19.47mg%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 33.162으로 나타났다.

2과장으로 구성된 고추장 시료의 아미노태 질소 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.18과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 아미노태질소(mg\%)} &= 70.371 \\
 &- 4238.248 \times \text{ODat}_{1556\text{nm}} \\
 &+ 4726.256 \times \text{ODat}_{1728\text{nm}}
 \end{aligned}$$

표 3.12. 광섬유 다발을 이용한 고추장의 아미노태 질소 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	1556 1728	0.730	2.405	19.473	-3.938	33.162
3	1584 1728 1212	0.788	0.378	21.185	-4.031	31.097
4	1584 1728 1216 1320	0.843	7.932	19.930	-2.336	34.522
5	1596 1728 1216 1320 1748	0.863	7.025	22.504	-1.696	32.063
6	1476 1728 1364 1334 1752 1888	0.903	4.618	28.012	-1.718	39.679
7	1476 1728 1364 1332 1752 1888 1708	0.910	4.232	25.945	-1.486	36.443
8	1492 1728 1364 1320 1752 1888 1708 1712	0.918	3.765	29.477	-2.782	34.673
9	1508 1728 1364 1284 1752 1888 1708 1712 1244	0.933	2.559	32.814	-2.044	38.296

R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate(n=61)
 SEP : Standard error of prediction(n=38)

Range : 148.15-329.55mg%
 Mean : 214.83mg%

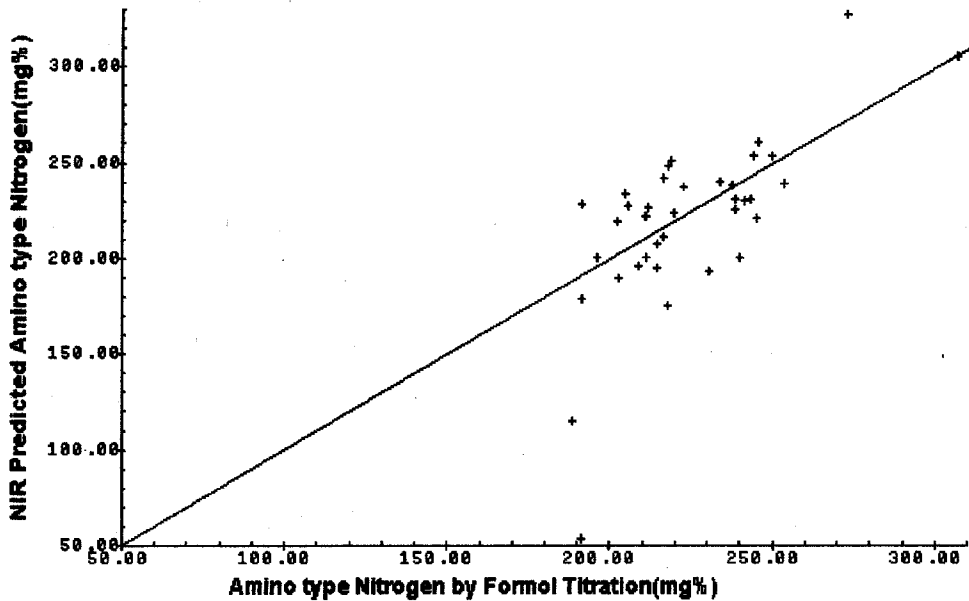


그림 3.18. 광섬유 다발을 이용한 고추장의 아미노태 질소 측정 결과

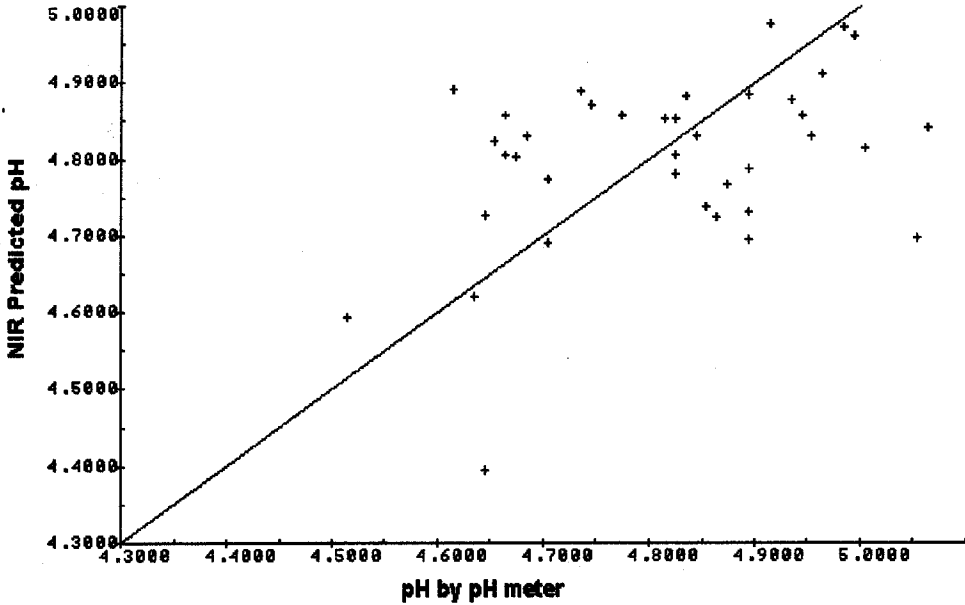


그림 3.19. 광섬유 다발을 이용한 고추장의 pH 측정 결과

6) 당도

당도계로 측정한 고추장의 당도와 광섬유 케이블로 유도된 광원으로 측정한 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.14과 같은데, 2004 및 2060nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.768이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 0.19%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검정 결과는 0.23%로 이 때, 분산 분석에 의한 F-value는 41.745으로 나타났다.

2과장으로 구성된 고추장 시료의 당도 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.20과 같다.

$$\begin{aligned} \text{고추장의 당도}(\%) &= 2.870 \\ &- 10.812 \times \text{ODat}_{2064\text{nm}} \\ &+ 13.428 \times \text{ODat}_{2060\text{nm}} \end{aligned}$$

7) 산도

적정법으로 측정된 고추장의 산도와 광섬유 케이블로 유도된 광원으로 측정된 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.15과 같은데, 2080, 1932, 2084 및 2156nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.633이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 0.67%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검정 결과는 3.17%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 9.375으로 나타났다.

4파장으로 구성된 고추장 시료의 산도 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.21과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 산도}(\%) &= 24.120 \\
 &- 806.246 \times \text{ODat}_{2080\text{nm}} \\
 &+ 70.344 \times \text{ODat}_{1932\text{nm}} \\
 &+ 462.219 \times \text{ODat}_{2084\text{nm}} \\
 &+ 275.917 \times \text{ODat}_{2156\text{nm}}
 \end{aligned}$$

표 3.15. 광섬유 다발을 이용한 고추장의 산도 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	2088 2124	0.490	0.956	3.699	-1.096	9.177
3	2088 2124 1976	0.571	0.809	3.321	-1.064	9.189
4	2080 1932 2084 2156	0.633	0.671	3.177	-1.169	9.375
5	2088 1904 2124 2156 2192	0.688	0.529	3.369	-1.328	9.871
6	2088 1900 2124 2156 2192 2020	0.714	0.460	3.721	-1.273	9.370
7	2088 1904 2124 2156 2176 2020 2024	0.754	0.332	3.954	-1.394	9.956
8	2088 1908 2124 2156 2176 2020 2024 2116	0.781	0.237	3.955	-1.355	10.171
9	2080 1908 2124 2156 2176 2020 2024 2116 1792	0.787	0.233	3.939	-1.256	9.198

R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate(n=61)
 SEP : Standard error of prediction(n=38)

Range : 14.22-28.20%
 Mean : 20.11%

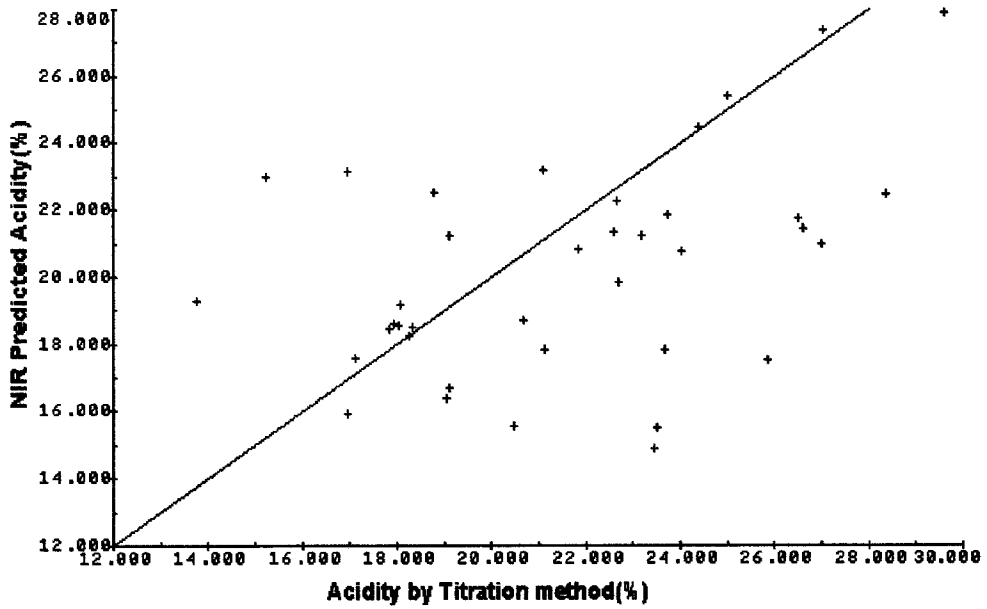


그림 3.21. 광섬유 다발을 이용한 고추장의 산도 측정 결과

다. 현장용 근적외 분석기로 측정된 결과

연구용 근적외 분석기를 응용하여 고추장의 품질 성분을 측정된 결과, 근적외 분석기로 고추장의 품질 성분을 신속하게 측정할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 광섬유 다발을 이용해 보다 간편하게 시료를 측정된 경우에도 이와 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 보다 저가의 현장에 보급할 수 있는 고정필터 방식의 근적외 분석기로 고추장의 품질 성분을 측정하여 그 가능성을 확인하고자 하였다.

측정 방법은 연구용 장치와 같이 British cup을 이용하여 고추장 시료를 펙킹한 후, 석영 유리로 덮고 고정을 시키는 것으로서 그림 3.22에 나타내었다.

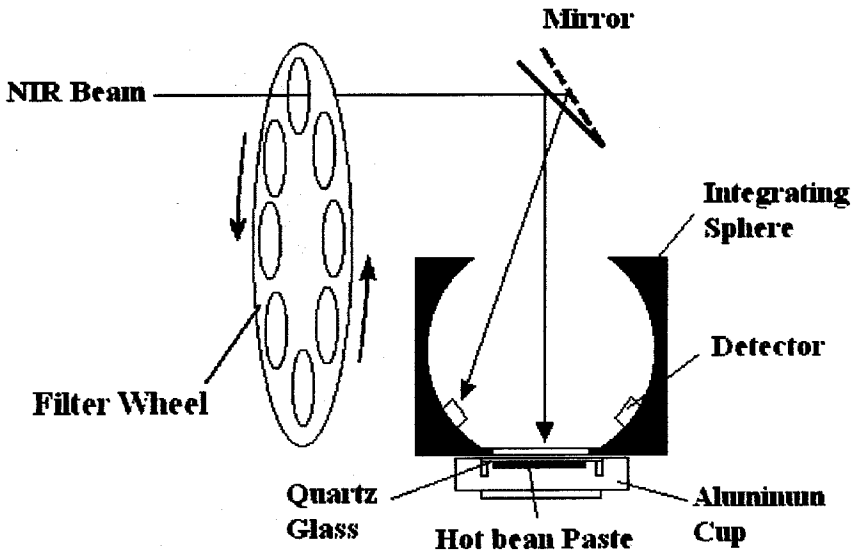


그림 3.22. 연구용 근적외 장치로 고추장의 스펙트럼 측정

현장용 근적외 분석장치는 19개의 고정필터가 장착되어 있으므로 그림 3.23에서 보는 바와 같이 스펙트럼은 연구용과 같이 연속적이지 못하고 19개의 데이터 값을 가지고 있다.

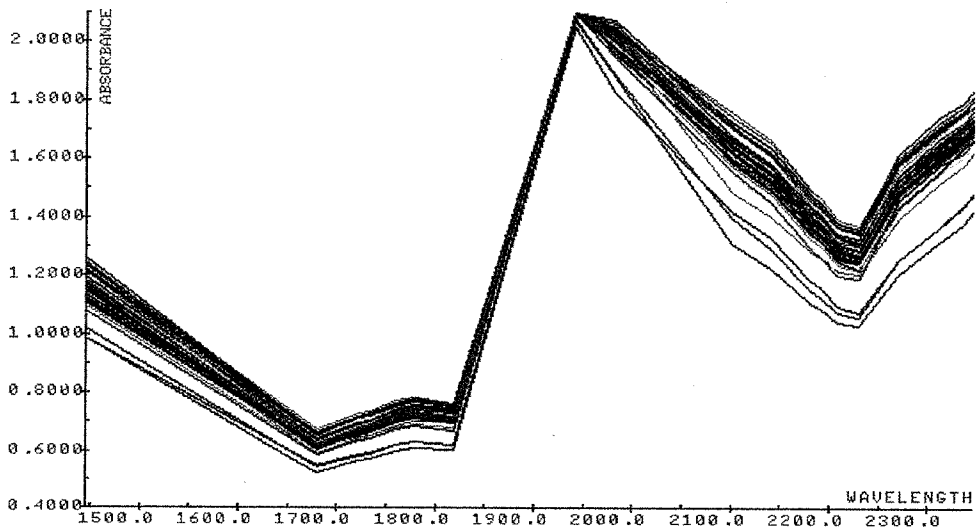
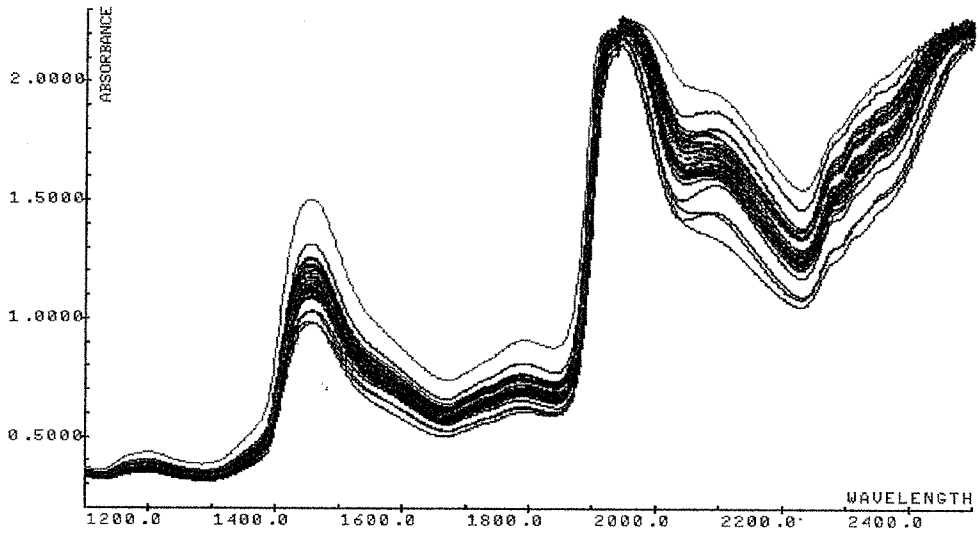


그림 3.23. 연구용 근적외 장치와 현장용 근적외 장치로 측정된 스펙트럼의 비교

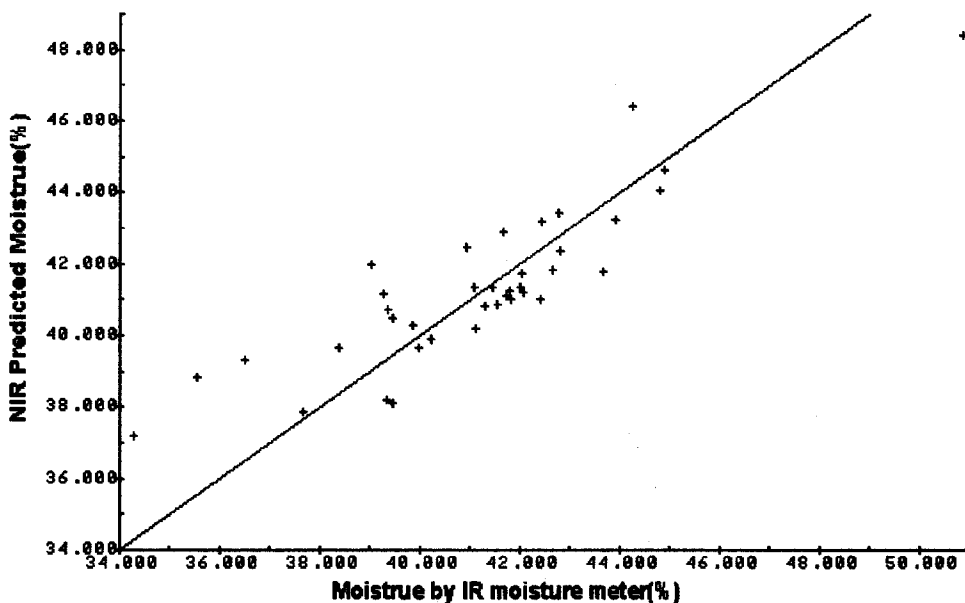


그림 3.24. 현장용 근적외 분석기에 의한 고추장의 수분 측정 결과

2) 식염

Mohr법으로 측정한 데이터와 현장용 근적외 분석기로 측정한 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.17와 같은데, 1680, 1778, 1818, 2100, 2180, 2208 및 2270nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.948이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 0.22%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검정 결과는 0.30%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 67.090으로 나타났다.

7과장으로 구성된 고추장 시료의 식염 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.25와 같다.

3) 조단백질

Kjeldahl법으로 측정된 데이터와 현장용 근적외 분석기로 측정된 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.18와 같은데, 1445, 1759, 1818, 2100, 2139, 2190, 2230, 2310 및 2336nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.969이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 0.18%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검증 결과는 0.24%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 73.595으로 나타났다.

9과장으로 구성된 고추장 시료의 조단백질 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.26과 같다.

표 3.18. 현장용 근적외 분석기에 의한 고추장의 조단백질 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	2100 2180	0.800	0.399	0.470	0.207	44.414
3	1818 2139 2180	0.908	0.282	0.371	0.222	76.498
4	1445 1940 2139 2180	0.936	0.239	0.274	0.150	84.284
5	1445 1940 2139 2190 2230	0.948	0.218	0.301	0.140	83.606
6	1445 2100 2139 2190 2310 2336	0.963	0.186	0.275	0.070	98.641
7	1445 2100 2139 2190 2230 2310 2336	0.966	0.180	0.258	0.050	90.429
8	1759 1818 1940 1982 2139 2190 2310 2336	0.967	0.179	0.279	0.146	80.514
9	1445 1759 1818 2100 2139 2190 2230 2310 2336	0.969	0.177	0.240	0.076	73.595

R : Multiple correlation coefficient

Range : 5.40-8.38%

SEE : Standard error of estimate(n=53)

Mean : 7.15%

SEP : Standard error of prediction(n=32)

고추장의 조단백질(%) = 7.487

$$\begin{aligned}
 & - 29.833 \times \text{ODat}_{1445\text{nm}} \\
 & + 74.138 \times \text{ODat}_{1759\text{nm}} \\
 & - 92.985 \times \text{ODat}_{1818\text{nm}} \\
 & + 74.861 \times \text{ODat}_{2100\text{nm}} \\
 & - 228.789 \times \text{ODat}_{2139\text{nm}} \\
 & + 164.799 \times \text{ODat}_{2190\text{nm}} \\
 & + 31.505 \times \text{ODat}_{2230\text{nm}} \\
 & - 74.441 \times \text{ODat}_{2310\text{nm}} \\
 & + 79.823 \times \text{ODat}_{2336\text{nm}}
 \end{aligned}$$

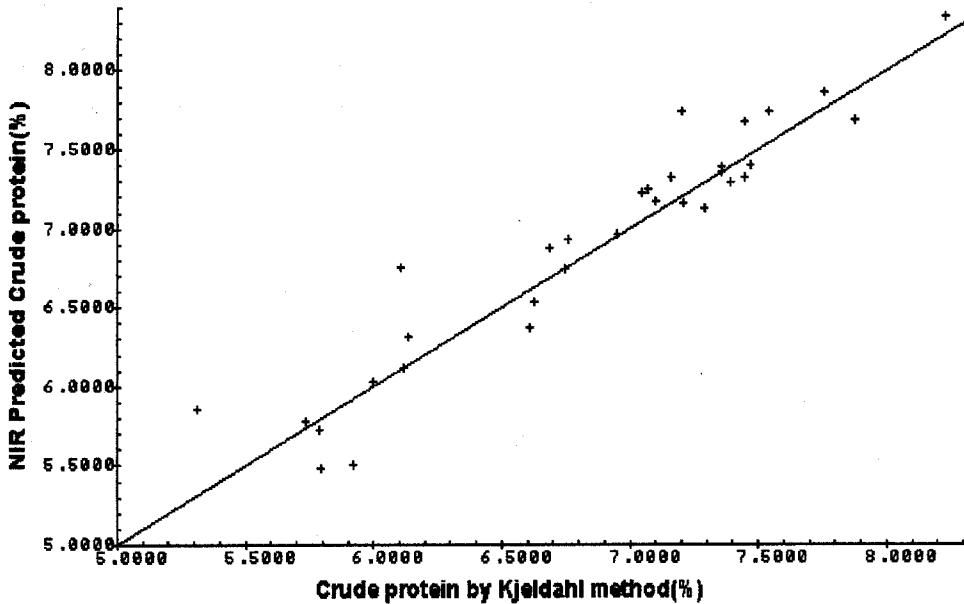


그림 3.26. 현장용 근적외 분석기에 의한 고추장의 조단백질 측정 결과

4) 아미노태 질소

Formol 적정법으로 측정한 데이터와 현장용 근적외 분석기로 측정한 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.19와 같은데, 1722, 1818, 1940, 2208, 2230, 2270, 2310, 2336 및 2345nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.849이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 15.47mg%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검정 결과는 17.97mg%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 14.575으로 나타났다.

9과장으로 구성된 고추장 시료의 아미노태 질소 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.27과 같다.

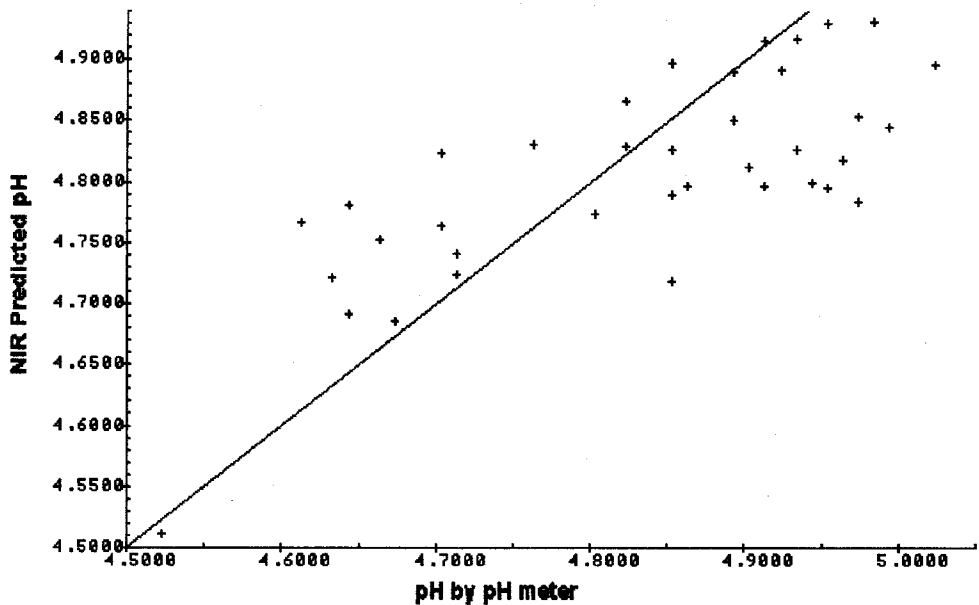


그림 3.28. 현장용 근적외 분석기에 의한 고추장의 pH 측정 결과

6) 당도

Brix meter로 측정한 당도 데이터와 현장용 근적외 분석기로 측정한 근적외의 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.21과 같은데, 1680, 2180 및 2230nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.864이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 0.15%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검정 결과는 0.14%로 이 때, 분산 분석에 의한 F-value는 55.747으로 나타났다.

3파장으로 구성된 고추장 시료의 당도 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.29과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 당도}(\%) &= 5.208 \\
 &- 13.401 \times \text{ODat}_{1680\text{nm}} + 22.593 \times \text{ODat}_{2180\text{nm}} \\
 &- 17.747 \times \text{ODat}_{2230\text{nm}}
 \end{aligned}$$

표 3.21. 현장용 근적외 분석기에 의한 고추장의 당도 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	1445 2139	0.833	0.167	0.177	-0.003	65.769
3	1680 2180 2230	0.864	0.153	0.140	0.000	55.747
4	1445 1680 2180 2230	0.870	0.151	0.183	-0.017	43.567
5	1680 2139 2180 2190 2230	0.873	0.151	0.189	-0.020	35.199
6	1445 1722 1759 1778 1818 2180	0.877	0.150	0.180	-0.017	29.914
7	1445 1722 1759 1778 1818 1940 2180	0.883	0.148	0.178	-0.023	26.795
8	1445 1722 1759 1778 1818 1940 1982 2139	0.890	0.145	0.203	-0.044	24.863
9	1445 1722 1759 1778 1818 1940 1982 2180 2190	0.897	0.142	0.209	-0.048	23.322

R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate(n=61)
 SEP : Standard error of prediction(n=38)

Range : 4.78-6.21%
 Mean : 5.51%

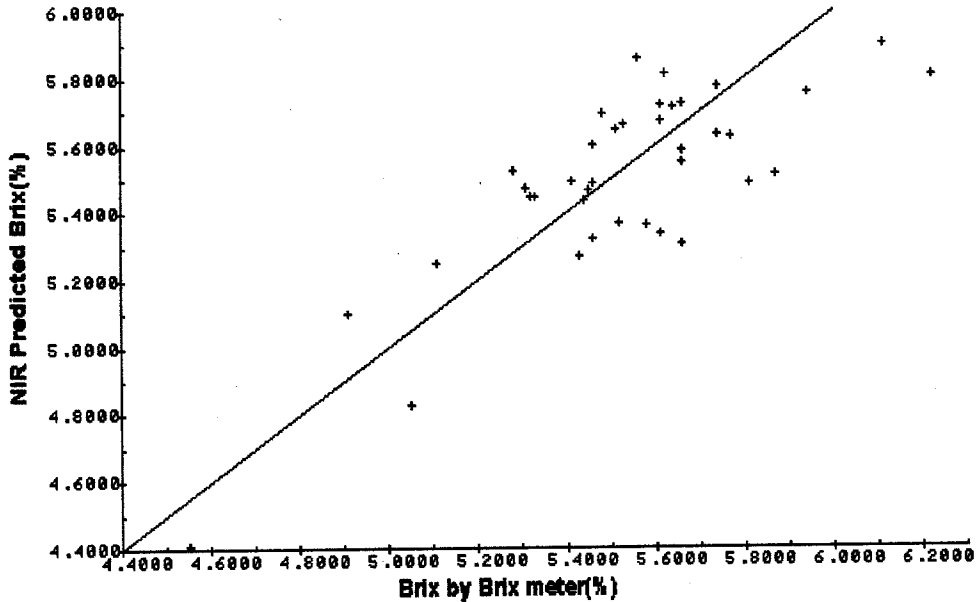


그림 3.29. 현장용 근적외 분석기에 의한 고추장의 당도 측정 결과

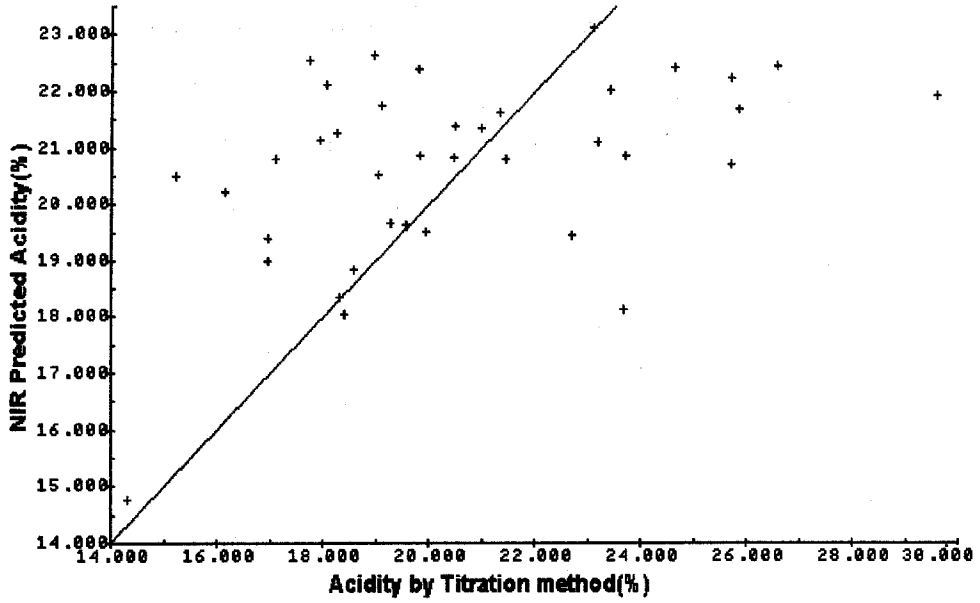


그림 3.30. 현장용 근적외 분석기에 의한 고추장의 산도 측정 결과

라. 시료 취급 간편성을 검토한 결과

점성이 상당히 높은 편에 속하는 고추장 시료의 근적외 스펙트럼은 그림 3.31에서 보는 바와 같이 시료 핸드링이 까다롭고, 매번 측정 시료용기를 세척해야 하는 등 시료 전처리 작업이 번거롭다. 따라서 보다 효율적인 시료의 측정을 위해 몇가지 방법을 검토하였다.

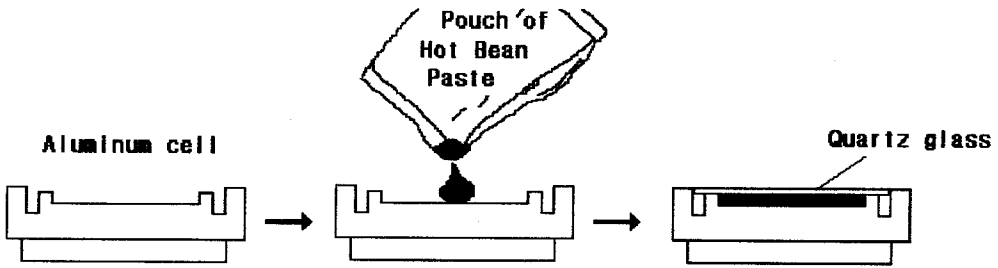


그림 3.31. 표준 시료용기(Aluminum Cell)에 고추장을 팩킹하는 과정

측정후 매번 측정용기를 세척해야 하는 불편함 및 소요시간을 줄이기 위해 그림 3.32에서 보는 바와 같이 알미늄 시료컵에 직접 고추장 시료를 충전하여 스펙트럼을 측정하는 방법(A)과 시판 쿠키랩으로 고추장을 위와 아래로 에워싸서 측정하는 방법(B)과 셀로판지를 고추장의 아래, 위에 깔아서 측정하는 방법(C)을 검토하였는데, 각각의 근적외 스펙트럼은 그림 3.33에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 쿠키랩을 사용한 경우에는 스펙트럼상에서도 나머지 두 방법과는 많은 차이가 인정되고, 시료 조제시 주름이 심하게 지는 등 전처리 조작에 어려움이 따라 고추장의 근적외 스펙트럼의 측정은 알미늄 컵을 사용하는 경우와 세척시간의 단축하는 수단으로서 알미늄 컵에 셀로판지를 깔고 측정하는 방법들이 적합한 것으로 판단되었다.

따라서 본 연구에서는 고추장 시료를 셀로판지에 싸서 연구용 근적외 분석기와 현상용 근적외 분석기로 측정하였다. 측정된 스펙트럼으로서 화학분석에서 얻은 고추장의 각 성분들과 중회귀 분석한 결과는 다음과 같다.

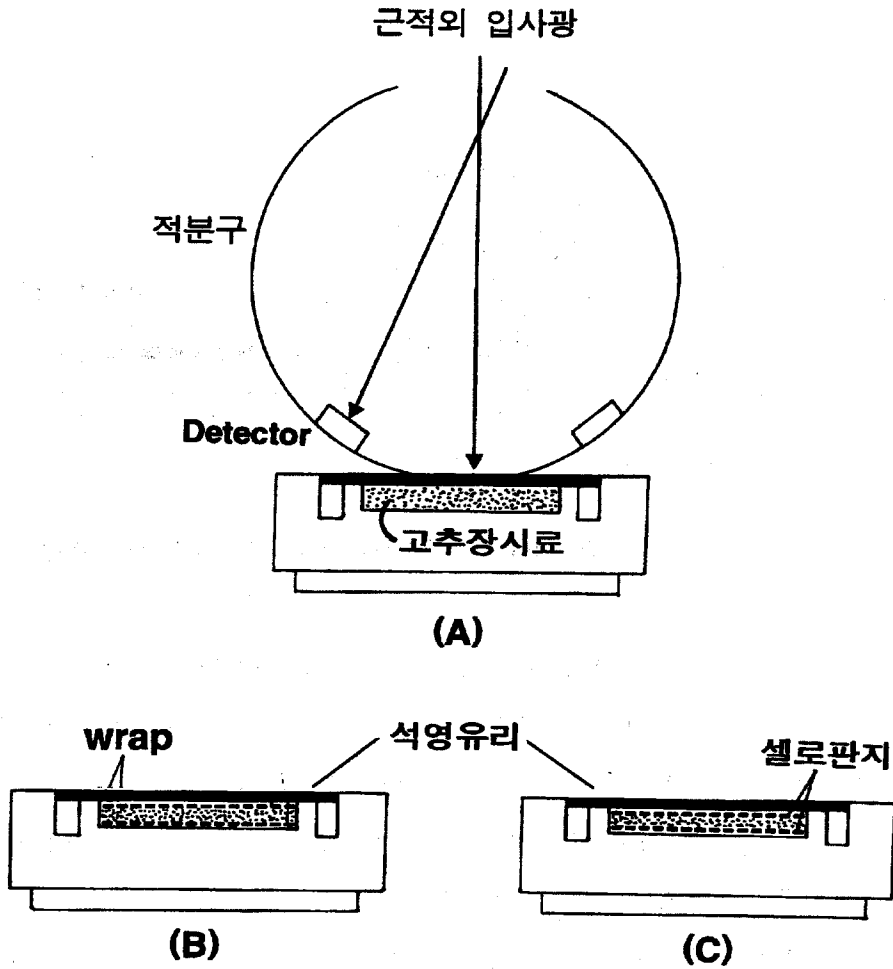


그림 3.32. 근적외 스펙트럼 측정 용기에 시료를 채우는 방법

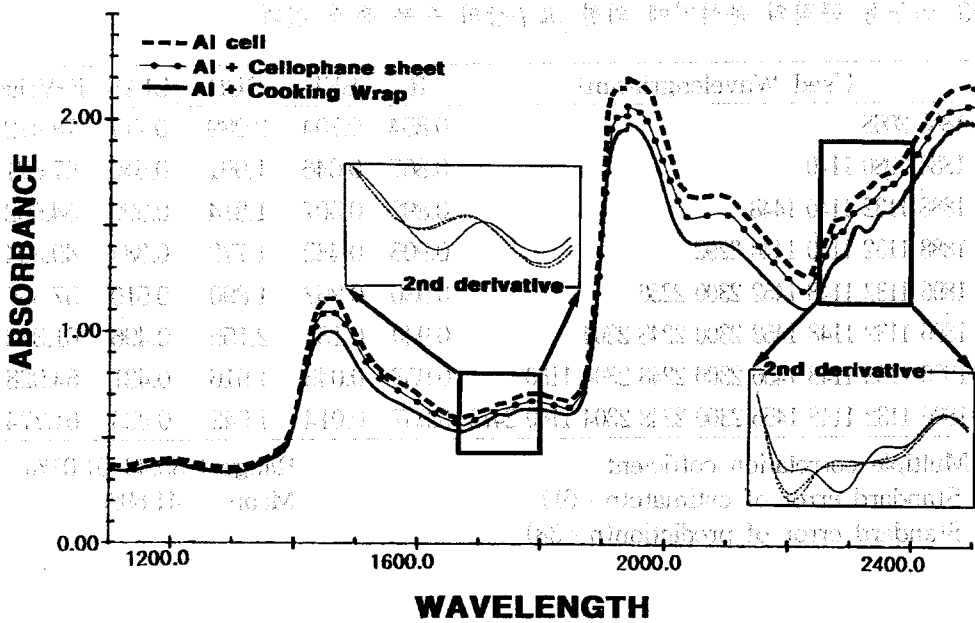


그림 3.33. 시료 팩킹 방법에 따른 근적외 스펙트럼 비교

1) 수분

가) 연구용 근적외 분석기에 의한 결과

적외선 수분 측정계로 측정된 수분 데이터와 연구용 근적외 분석기로 측정된 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.23과 같은데, 1888, 1132, 1140, 1444 및 2292nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.905이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 0.43%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검정 결과는 1.77%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 49.804으로 나타났다.

5과장으로 구성된 고추장 시료의 수분 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.34과 같다.

표 3.23. 연구용 근적외 분석기에 의한 고추장의 수분 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	1888 2068	0.854	0.704	2.089	0.717	78.412
3	1888 2080 1140	0.867	0.646	1.991	0.546	57.671
4	1888 1132 1140 1448	0.892	0.507	1.814	0.390	54.602
5	1888 1132 1140 1444 2292	0.905	0.432	1.772	0.384	49.804
6	1896 1132 1148 1452 2300 2256	0.930	0.252	1.890	0.510	57.335
7	1896 1132 1148 1452 2300 2248 2304	0.944	0.137	2.155	0.496	61.382
8	1896 1132 1148 1456 2300 2248 2304 1160	0.953	0.045	1.916	0.431	64.928
9	1896 1132 1148 1456 2300 2248 2304 1160 2472	0.957	0.014	1.942	0.433	61.774

R : Multiple correlation coefficient

Range : 35.43-51.01%

SEE : Standard error of estimate(n=61)

Mean : 41.69%

SEP : Standard error of prediction(n=38)

고추장의 수분(%) = 38.360

$$\begin{aligned}
 &+ 95.158 \times \text{ODat1888nm} \\
 &- 1246.297 \times \text{ODat1132nm} \\
 &+ 1342.519 \times \text{ODat1140nm} \\
 &- 106.423 \times \text{ODat1444nm} \\
 &- 18.994 \times \text{ODat2292nm}
 \end{aligned}$$

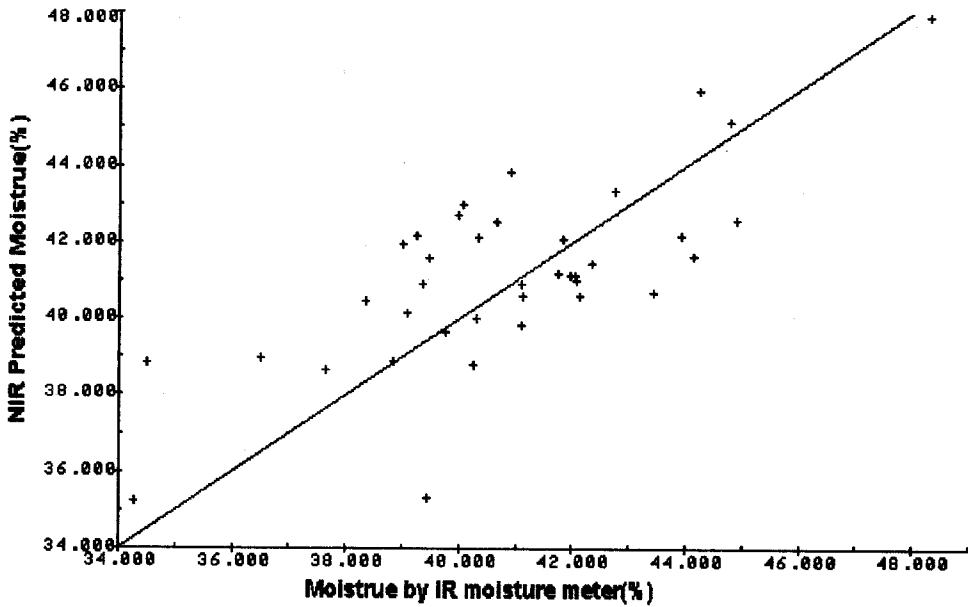


그림 3.34. 연구용 근적외 분석기에 의한 고추장의 수분 측정 결과

나) 현장용 근적외 분석기에 의한 결과

적외선 수분 측정계로 측정된 수분 데이터와 현장용 근적외 분석기로 측정된 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.24과 같은데, 1445, 1734, 1759 및 2136nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.836이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 1.61%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검정 결과는 1.55%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 31.271으로 나타났다.

4과장으로 구성된 고추장 시료의 수분 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.35과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 수분(\%)} &= 45.077 \\
 &+ 184.555 \times \text{ODat}_{1445\text{nm}} + 1194.577 \times \text{ODat}_{1734\text{nm}} \\
 &- 1307.325 \times \text{ODat}_{1759\text{nm}} - 64.286 \times \text{ODat}_{2139\text{nm}}
 \end{aligned}$$

표 3.24. 현장용 근적외 분석기에 의한 고추장의 수분 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	2190 2230	0.663	2.149	2.293	-0.083	22.011
3	1940 2190 2208	0.769	1.852	1.803	0.050	26.556
4	1445 1734 1759 2136	0.836	1.606	1.548	0.377	31.271
5	1445 1734 1759 2180 2230	0.880	1.400	1.601	0.343	36.538
6	1445 1734 1759 1940 2180 2230	0.892	1.348	1.691	0.284	33.706
7	1445 1734 1759 2180 2230 2310 2336	0.907	1.269	1.671	0.311	33.677
8	1445 1734 1759 2180 2230 2270 2310 2336	0.914	1.233	1.719	0.335	31.719
9	1445 1734 1759 1778 2180 2230 2270 2310 2336	0.915	1.238	1.718	0.308	28.053

R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate(n=59)
 SEP : Standard error of prediction(n=40)

Range : 34.19-50.79%
 Mean : 40.94%

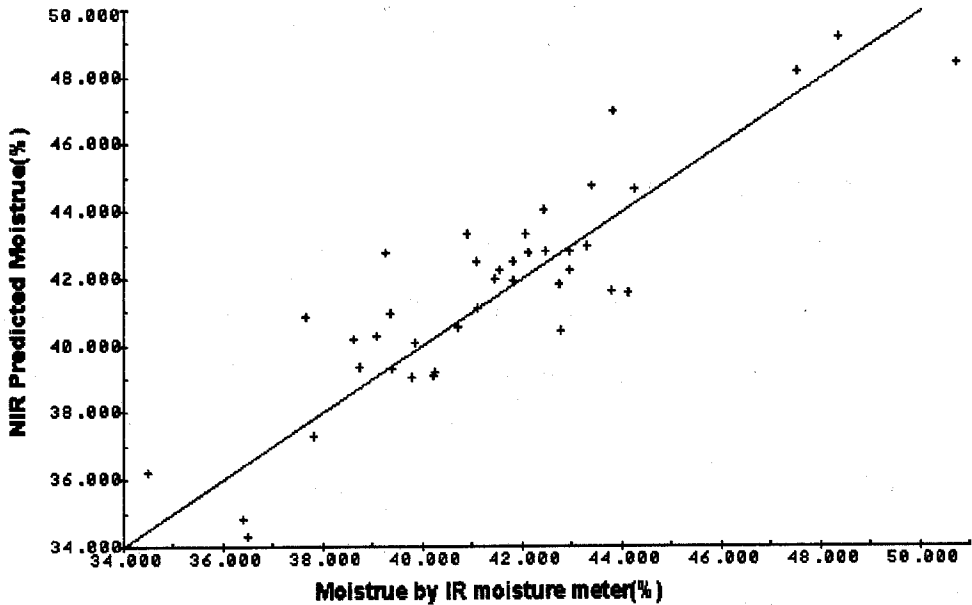


그림 3.35. 현장용 근적외 분석기에 의한 고추장의 수분 측정 결과

2) 식염

가) 연구용 근적외 분석기에 의한 결과

Mohr법으로 측정한 데이터와 연구용 근적외 분석기로 측정한 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.25와 같은데, 1776, 1816, 1856, 1224, 1216, 1884, 1736 및 1904nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.961이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 59점에 대한 표준 오차는 0.21%이었다. 미지시료 40점에 대한 검량식의 검정 결과는 0.49%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 77.687으로 나타났다.

8과장으로 구성된 고추장 시료의 식염 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.36과 같다.

표 3.25. 연구용 근적외 분석기에 의한 고추장의 식염 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	1780 1820	0.679	0.512	0.740	-0.170	24.868
3	1772 1816 1852	0.853	0.367	0.529	-0.120	50.681
4	1776 1816 1856 1636	0.912	0.291	0.931	-0.315	69.241
5	1776 1816 1856 1224 1208	0.943	0.239	0.623	-0.151	87.967
6	1776 1816 1856 1224 1208 1884	0.946	0.233	0.620	-0.168	77.321
7	1776 1816 1856 1224 1208 1884 1736	0.956	0.214	0.492	-0.168	80.204
8	1776 1816 1856 1224 1216 1884 1736 1904	0.961	0.205	0.488	-0.179	77.687
9	1776 1816 1856 1224 1216 1884 1736 2392 1400	0.964	0.198	0.495	-0.204	74.533

R : Multiple correlation coefficient

Range : 6.32-10.26%

SEE : Standard error of estimate(n=61)

Mean : 8.12%

SEP : Standard error of prediction(n=38)

고추장의 식염(%) = 10.496

$$\begin{aligned}
 & - 532.049 \times \text{ODat1776nm} + 697.417 \times \text{ODat1816nm} \\
 & - 300.377 \times \text{ODat1856nm} - 537.254 \times \text{ODat1224nm} \\
 & + 545.024 \times \text{ODat1216nm} + 35.411 \times \text{ODat1884nm} \\
 & + 90.549 \times \text{ODat1736nm} - 3.267 \times \text{ODat1904nm}
 \end{aligned}$$

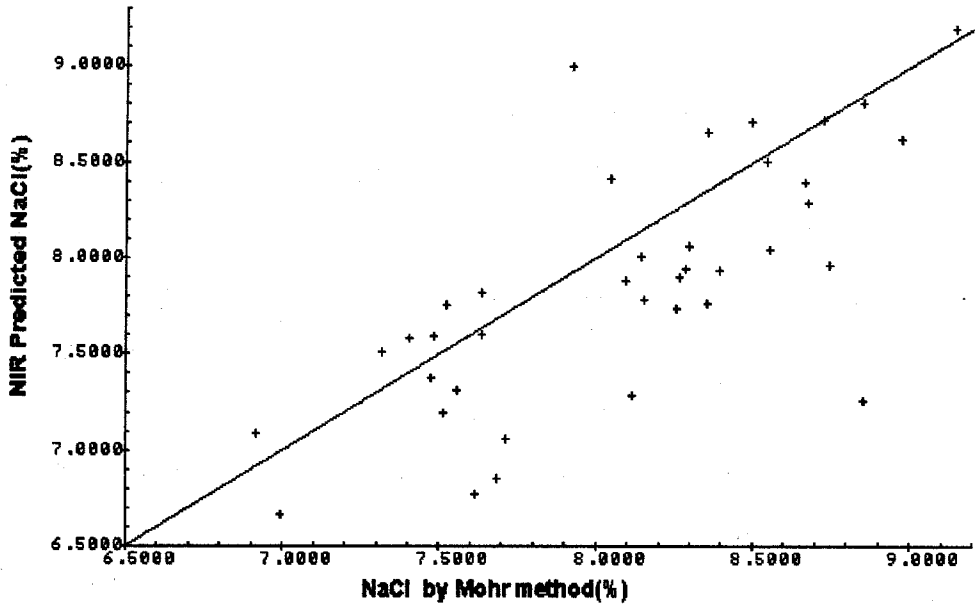


그림 3.36. 연구용 근적외 분석기에 의한 고추장의 식염 측정 결과

나) 현장용 근적외 분석기에 의한 결과

Mohr법으로 측정한 데이터와 현장용 근적외 분석기로 측정한 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.26와 같은데, 1445, 1759, 1778, 1818, 2100, 2270 및 2336nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.903이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 0.3%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검정 결과는 0.27%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 32.213으로 나타났다.

7과장으로 구성된 고추장 시료의 식염 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.37과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 식염(\%)} &= 9.520 \\
 &- 33.591 \times \text{ODat}_{1445\text{nm}} - 239.452 \times \text{ODat}_{1759\text{nm}} \\
 &- 198.681 \times \text{ODat}_{1778\text{nm}} + 444.632 \times \text{ODat}_{1818\text{nm}}
 \end{aligned}$$

$$+ 12.821 \times \text{Odat}_{2100\text{nm}} + 46.502 \times \text{Odat}_{2270\text{nm}} - 31.724 \times \text{Odat}_{2336\text{nm}}$$

표 3.26. 연구용 근적외 분석기에 의한 고추장의 식염 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	1778 1818	0.485	0.580	0.641	-0.016	8.592
3	1778 2139 2208	0.698	0.479	0.433	-0.063	17.391
4	1445 1759 1818 2230	0.839	0.367	0.311	0.117	32.162
5	1445 1759 1818 2190 2230	0.867	0.339	0.307	0.079	32.223
6	1722 1759 1818 2190 2310 2345	0.882	0.324	0.366	0.086	30.320
7	1445 1759 1778 1818 2100 2270 2336	0.903	0.298	0.274	0.063	32.213
8	1445 1759 1778 1818 2180 2190 2270 2336	0.919	0.277	0.312	0.079	33.741
9	1680 1722 1759 1818 1982 2139 2230 2270 2336	0.930	0.261	0.334	0.077	34.754

R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate(n=59)
 SEP : Standard error of prediction(n=40)

Range : 6.32-1026%
 Mean : 8.08%

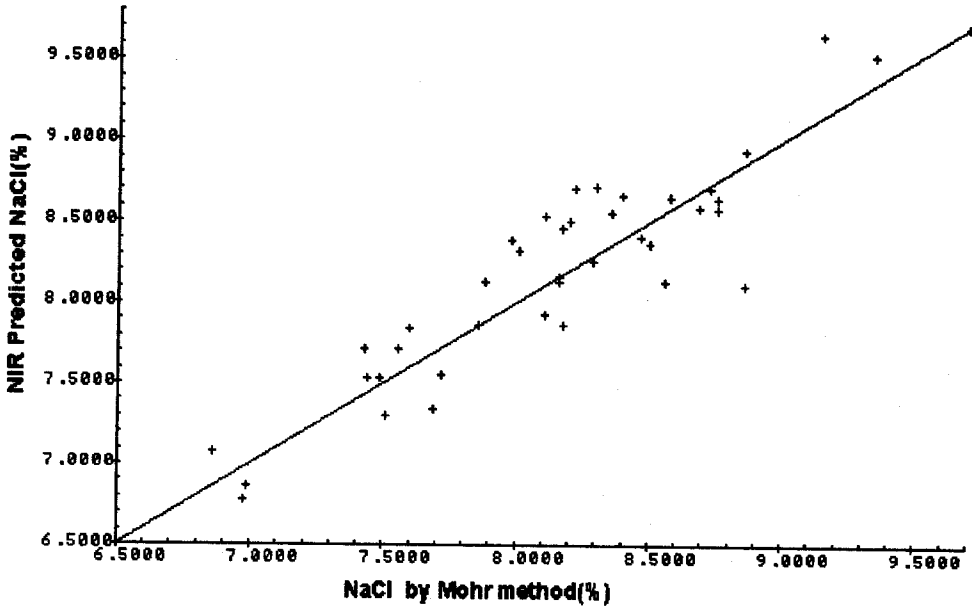


그림 3.37. 현장용 근적외 분석기에 의한 고추장의 식염 측정 결과

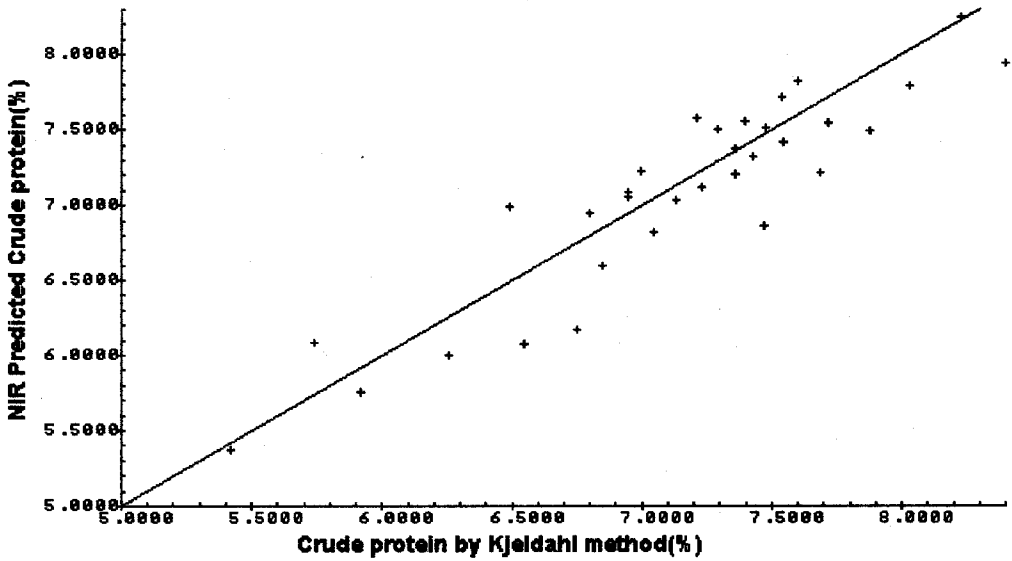


그림 3.38. 연구용 근적외 분석기에 의한 고추장의 조단백질 측정 결과

나) 현장용 근적외 분석기에 의한 결과

Kjeldahl법으로 측정한 데이터와 현장용 근적외 분석기로 측정한 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.28와 같은데, 1772, 1734, 1940, 2100 및 2190nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.917이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 53점에 대한 표준 오차는 0.27%이었다. 미지시료 32점에 대한 검량식의 검정 결과는 0.41%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 50.016으로 나타났다.

5과장으로 구성된 고추장 시료의 조단백질 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.39과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 조단백질(\%)} &= 6.987 \\
 &- 230.743 \times \text{ODat1445nm} - 1249.973 \times \text{ODat2208nm} \\
 &+ 1610.067 \times \text{ODat2230nm} - 491.873 \times \text{ODat2310nm} \\
 &+ 374.261 \times \text{ODat2345nm}
 \end{aligned}$$

표 3.28. 현장용 근적외 분석기에 의한 고추장의 조단백질 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	2100 2310	0.624	0.517	0.730	0.262	15.967
3	1778 2139 2208	0.775	0.422	0.491	0.105	24.638
4	1680 1734 1778 1818	0.852	0.654	0.630	0.134	31.685
5	1772 1734 1940 2100 2190	0.917	0.272	0.411	-0.037	50.016
6	1722 1734 1982 2139 2190 2208	0.944	0.228	0.841	-0.182	62.784
7	1759 1778 2139 2190 2208 2270 2336	0.950	0.217	0.712	-0.180	59.924
8	1759 1778 1940 2139 2190 2208 2270 2236	0.952	0.216	0.649	-0.176	53.292
9	1445 1759 1778 1982 2139 2190 2270 2336 2345	0.956	0.209	0.446	-0.153	51.136

R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate(n=53)
 SEP : Standard error of prediction(n=32)
 Range : 5.29-8.38%
 Mean : 7.15%

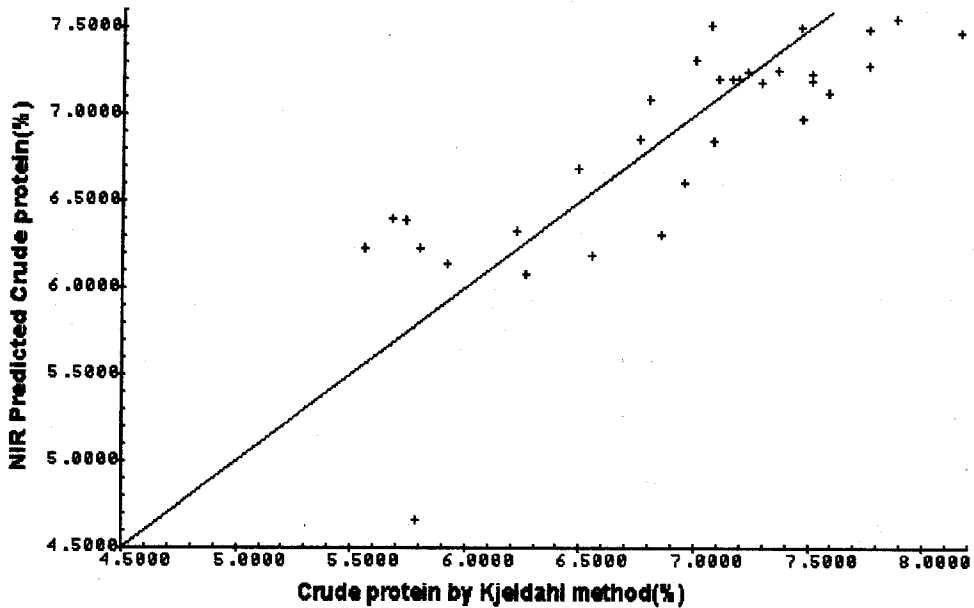


그림 3.39. 현장용 근적외 분석기에 의한 고추장의 조단백질 측정 결과

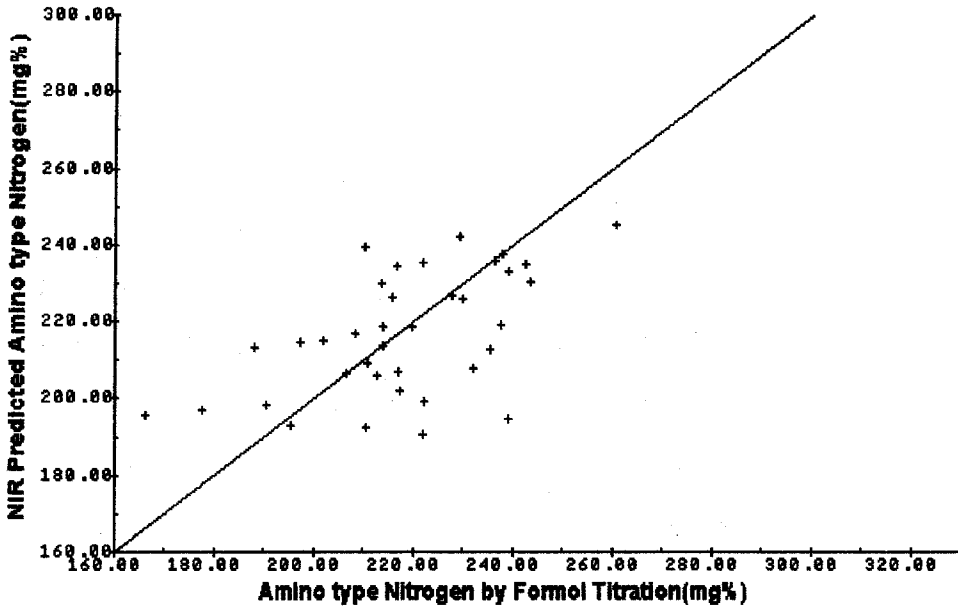


그림 3.40. 연구용 근적외 분석기에 의한 고추장의 아미노태 질소 측정 결과

나) 현장용 근적외 분석기에 의한 결과

Formol 적정법으로 측정한 데이터와 현장용 근적외 분석기로 측정한 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.30과 같은데, 1445, 1982, 2208, 2230 및 2310nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.770이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 17.97mg%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검정 결과는 24.41mg%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 16.07으로 나타났다.

5과장으로 구성된 고추장 시료의 아미노태 질소 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.41와 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 아미노태 질소(mg\%)} &= 21.490 \\
 &- 1237.028 \times \text{ODat}_{1445\text{nm}} + 566.384 \times \text{ODat}_{1982\text{nm}} \\
 &- 7111.717 \times \text{ODat}_{2208\text{nm}} + 9191.822 \times \text{ODat}_{2230\text{nm}}
 \end{aligned}$$

$$- 1221.079 \times \text{Odat}_{2310\text{nm}}$$

표 3.30. 현장용 근적외 분석기에 의한 고추장의 아미노태 질소 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	2100 2345	0.566	22.628	27.560	-11.958	13.681
3	2310 2336 2345	0.660	20.805	35.989	-3.887	14.660
4	1445 1940 2190 2230	0.716	19.512	29.559	-7.296	14.710
5	1445 1982 2208 2230 2310	0.770	17.970	24.408	-3.066	16.070
6	1734 1818 1982 2190 2230 2270	0.825	16.080	43.393	2.764	19.174
7	1722 1778 1818 1982 2190 2230 2270	0.844	15.421	44.828	2.017	18.687
8	1680 1734 1818 1982 2139 2190 2230 2270	0.855	15.055	53.634	1.222	17.606
9	1680 1734 1818 1982 2139 2190 2230 2270 2336	0.865	14.678	64.281	1.000	16.874

R : Multiple correlation coefficient

Range : 142.14-305-10mg%

SEE : Standard error of estimate(n=61)

Mean : 212.04mg%

SEP : Standard error of prediction(n=38)

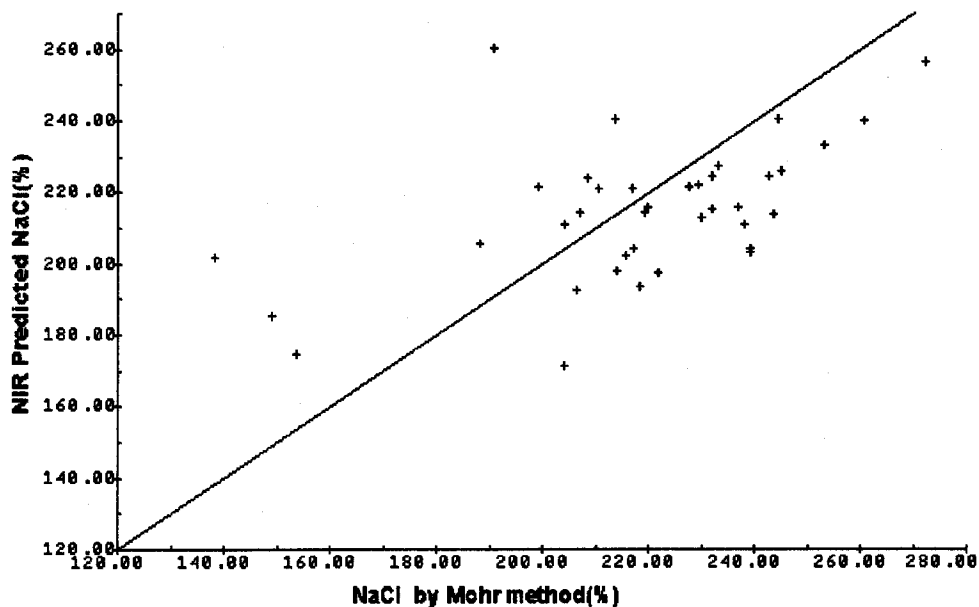


그림 3.41. 현장용 근적외 분석기에 의한 고추장의 아미노태 질소 측정 결과

5) pH

가) 연구용 근적외 분석기에 의한 결과

pH meter로 측정된 데이터와 연구용 근적외 분석기로 측정된 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.31과 같은데, 1912, 2332, 2368 및 2124nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.725이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 59점에 대한 표준 오차는 0.1이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검정 결과는 0.11로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 14.971으로 나타났다.

4파장으로 구성된 고추장 시료의 pH 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.42과 같다.

표 3.31. 연구용 근적외 분석기에 의한 고추장의 pH 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	1884 2056	0.577	0.112	0.114	0.006	13.958
3	1912 2332 2368	0.679	0.102	0.112	0.017	15.702
4	1912 2332 2368 2124	0.725	0.096	0.110	0.011	14.971
5	1900 2332 2364 1896 2048	0.776	0.089	0.116	0.019	16.016
6	1900 2332 2376 1896 2048 1888	0.808	0.084	0.126	-0.001	16.253
7	1900 2332 2376 1896 2048 1880 2120	0.839	0.078	0.128	-0.001	17.391
8	1900 2332 2376 1896 2048 1880 2112 2000	0.859	0.074	0.126	0.003	17.580
9	1900 2332 2376 1896 2048 1880 2100 1996 1484	0.894	0.066	0.132	0.002	21.740

R : Multiple correlation coefficient

Range : 4.43-5.02

SEE : Standard error of estimate(n=59)

Mean : 4.81

S1EP : Standard error of prediction(n=38)

고추장의 pH = 4.416

$$\begin{aligned}
 &+ 2.737 \quad \times \quad \text{ODat}_{1912\text{nm}} \\
 &+ 8.617 \quad \times \quad \text{ODat}_{2332\text{nm}} \\
 &- 12.995 \quad \times \quad \text{ODat}_{2368\text{nm}} \\
 &+ 2.155 \quad \times \quad \text{ODat}_{2124\text{nm}}
 \end{aligned}$$

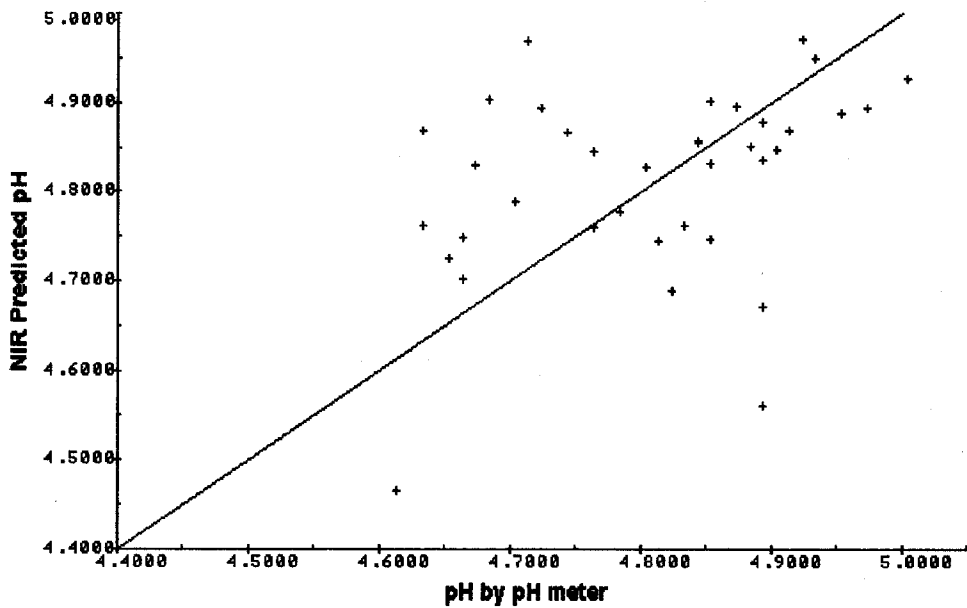


그림 3.42. 연구용 근적외 분석기에 의한 고추장의 pH 측정 결과

나) 현장용 근적외 분석기에 의한 결과

pH meter로 측정한 데이터와 현장용 근적외 분석기로 측정한 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.32과 같은데, 2190 및 2230nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.351이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 59점에 대한 표준 오차는 0.12이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검정 결과는 0.11로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 3.940으로 나타났다.

2파장으로 구성된 고추장 시료의 pH 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.43과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 pH} &= 4.905 \\
 &+ 4.738 \quad \times \quad \text{ODat}_{2190\text{nm}} \\
 &- 5.080 \quad \times \quad \text{ODat}_{2230\text{nm}}
 \end{aligned}$$

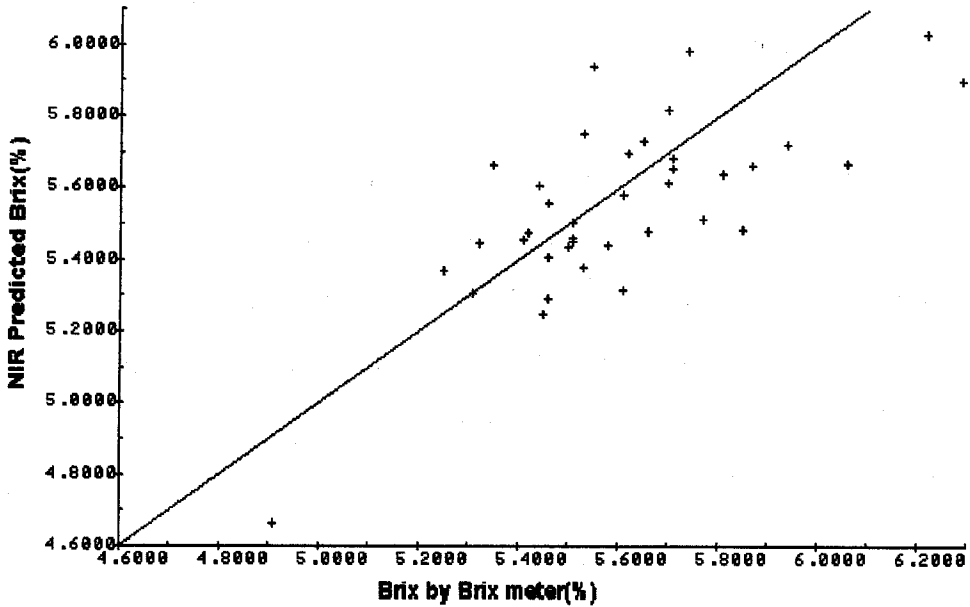


그림 3.44. 연구용 근적외 분석기에 의한 고추장의 당도 측정 결과

나) 현장용 근적외 분석기에 의한 결과

Brix meter로 측정한 당도 데이터와 현장용 근적외 분석기로 측정한 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.34와 같은데, 1445 및 2180nm로 구성된 검량식에 서 중상관계수는 0.862이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 0.14%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검증 결과는 0.17%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 83.633으로 나타났다.

2과장으로 구성된 고추장 시료의 당도 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.45와 같다.

$$\begin{aligned} \text{고추장의 당도(\%)} &= 6.159 \\ &- 8.047 \times \text{ODat}_{1445\text{nm}} \\ &+ 6.370 \times \text{ODat}_{2180\text{nm}} \end{aligned}$$

7) 산도

가) 연구용 근적외 분석기에 의한 결과

적정법으로 측정한 산도 데이터와 연구용 근적외 분석기로 측정된 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.35과 같은데, 1516, 1520 및 1724nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.564이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 0.87%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검정 결과는 3.4%으로 이 때, 분산 분석에 의한 F-value는 8.874로 나타났다.

3파장으로 구성된 고추장 시료의 산도 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.46과 같다.

표 3.35. 연구용 근적외 분석기에 의한 고추장의 산도 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	1516 1528	0.423	0.120	3.729	-0.484	6.314
3	1516 1520 1724	0.564	0.867	3.396	-0.435	8.874
4	1516 1520 1724 1748	0.601	0.801	3.423	-0.383	7.901
5	1764 1432 1724 1748 1700	0.659	0.659	3.553	-0.507	8.442
6	1764 1432 1724 1748 1700 1672	0.670	0.648	3.671	-0.515	7.341
7	1764 1796 1724 1836 1700 1644 1868	0.721	0.496	3.496	-0.714	8.197
8	1764 1796 1724 1836 1700 1644 1876 1624	0.741	0.441	3.682	-0.890	7.922
9	1764 1796 1724 1836 1696 1628 1876 1624 1196	0.789	0.257	3.740	-1.079	9.323

R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate(n=61)
 SEP : Standard error of prediction(n=38)

Range : 14.22-28.20%
 Mean : 20.24%

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 산도}(\%) &= 23.103 \\
 &+ 3229.794 \times \text{ODat}_{1516\text{nm}} \\
 &- 3488.713 \times \text{ODat}_{1520\text{nm}} \\
 &+ 254.242 \times \text{ODat}_{1724\text{nm}}
 \end{aligned}$$

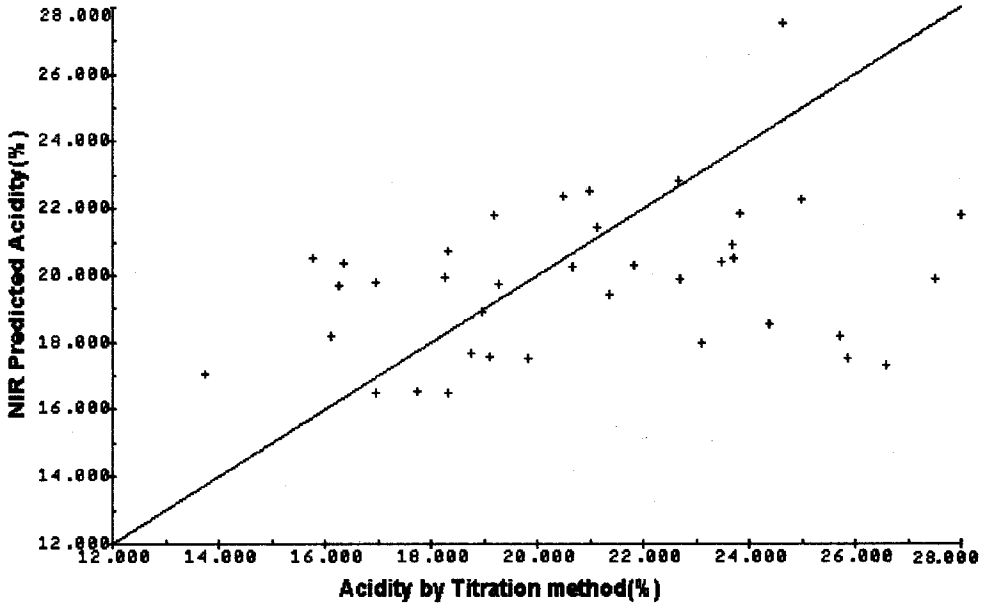


그림 3.46. 연구용 근적외 분석기에 의한 고추장의 산도 측정 결과

나) 현장용 근적외 분석기에 의한 결과

적정법으로 측정한 산도 데이터와 현장용 근적외 분석기로 측정한 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.36과 같은데, 1445, 2208, 2230, 2310 및 2345nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.627이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 61점에 대한 표준 오차는 2.91%이었다. 미지시료 38점에 대한 검량식의 검정 결과는 3.13%으로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 7.125로 나타났다.

5과장으로 구성된 고추장 시료의 산도 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.47과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 산도}(\%) &= 6.987 - 230.743 \times \text{ODat}_{1445\text{nm}} \\
 &\quad - 1249.973 \times \text{ODat}_{2208\text{nm}} + 1610.067 \times \text{ODat}_{2230\text{nm}} \\
 &\quad - 491.873 \times \text{ODat}_{2310\text{nm}} + 374.261 \times \text{ODat}_{2345\text{nm}}
 \end{aligned}$$

마. 고추장의 성분 측정 결과 요약

이상의 결과와 더불어 데이터의 분석법을 MLR에 의한 방법이 아니라 PLSR에 의한 방법도 고찰하였는데, 이를 모두 종합하여 요약해 보면 고추장의 품질 성분인 수분, 식염, 조단백질, 아미노태질소, pH, 당도 및 산도의 측정 결과 다음과 같이 요약할 수가 있었다.

모든 방법별, 데이터 분석별 각 고추장의 품질 성분을 가장 정확하게 측정된 것을 표 3.37에 요약해서 나타내었는데 그 결과,

첫째, 고추장의 수분은 MLR의 방법에 의해 7과장으로 구성된 검량식에서 중상관계수가 0.948, 검량식 작성 시료 그룹의 표준 오차는 0.96%이었고, 미지시료에 대한 정확도는 1.09%로 측정되었다.

둘째, 식염의 경우에는 MLR로 분석한 7개의 과장으로 구성된 검량식에서 중상관계수가 0.953이었으며, 검량식 작성용 시료 그룹의 표준 오차는 0.26%이었고, 미지시료에 대한 정확도는 0.27%로 측정되었다.

셋째, 조단백질은 MLR로 분석한 6개의 과장으로 구성된 검량식에서 중상관계수가 0.959이었으며, 검량식 작성용 시료 그룹의 표준 오차는 0.2%이었고, 미지시료에 대한 정확도는 0.21%로 측정되었다.

넷째, 아미노태 질소는 MLR로 분석한 7개의 과장으로 구성된 검량식에서 중상관계수가 0.893이었으며, 검량식 작성용 시료 그룹의 표준 오차는 4.47mg%이었고, 미지시료에 대한 정확도는 17.64%로 측정되었다.

다섯째, pH는 MLR로 분석한 6개의 과장으로 구성된 검량식에서 중상관계수가 0.816이었으며, 검량식 작성용 시료 그룹의 표준 오차는 0.08이었고, 미지시료에 대한 정확도는 0.09로 측정되었다.

여섯째, 당도는 MLR로 분석한 4개의 과장으로 구성된 검량식에서 중상관계수가 0.858이었으며, 검량식 작성용 시료 그룹의 표준 오차는 0.75%이었고, 미지시료에 대

한 정확도는 0.76%로 측정되었다.

그림 3.45에서는 X축에 기존 화학적 분석법으로 측정한 함량치를, Y축에는 근적외 분광분석법으로 예측한 함량치를 각각 나타내어 기존 방법을 대신한 근적외 분석법의 도입 가능성을 판단 할 수 있게 하였다.

표 3.37. 근적외 분석법에 의한 고추장의 품질 성분 측정 결과

Property	Method	R	SEE	SEP	Range	Mean
Moisture	MLR(7*)	0.948	0.963(61)	1.089(38)	34.19~47.42	40.942
NaCl	MLR(7)	0.953	0.255(61)	0.271(38)	6.84~11.41	8.126
Crude Protein	MLR(6)	0.959	0.198(52)	0.206(32)	5.660~8.380	7.141
Amino-Nitrogen	MLR(7)	0.893	4.474(61)	17.638(38)	152.640~319.160	217.767
pH	MLR(6)	0.816	0.076(59)	0.090(37)	4.430~5.050	4.803
Brix	MLR(4)	0.858	0.745(61)	0.755(38)	22.70~30.50	27.42

* : Number of wavelengths used for Calibration

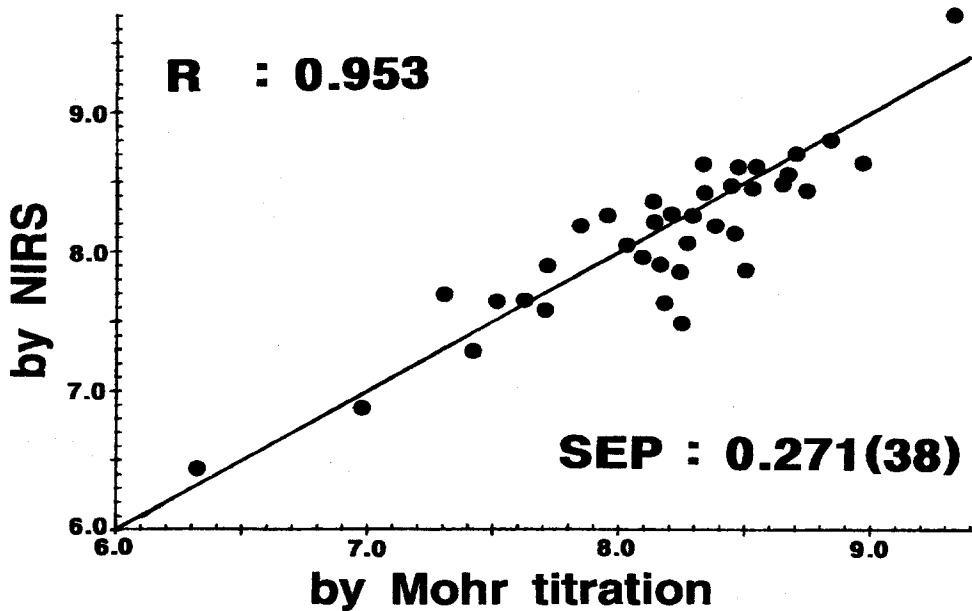
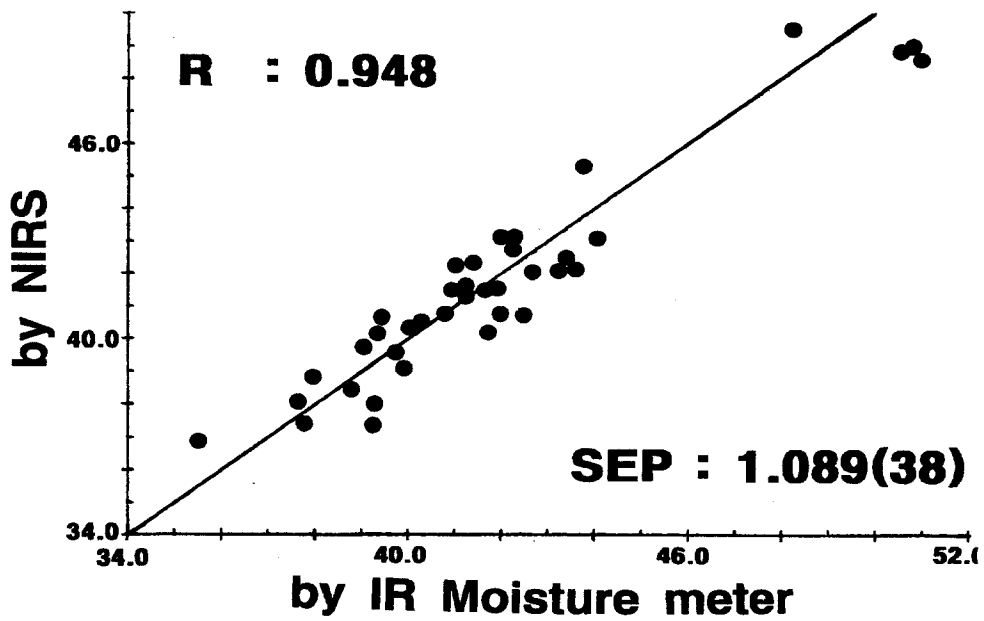


그림 3.48. 고추장의 품질 성분 중 수분 및 식염에 있어 기존 화학적 함량치와 근적외 분광분석치와의 상관관계

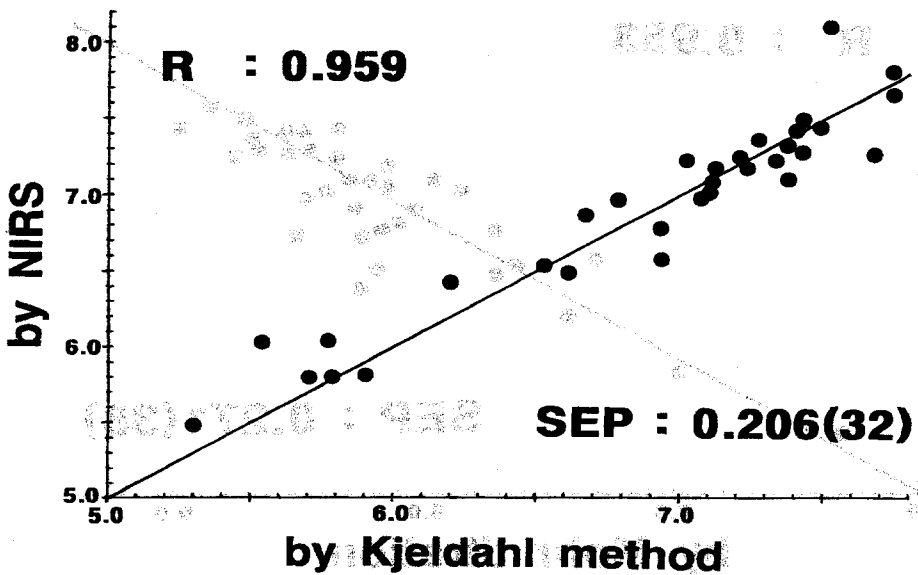
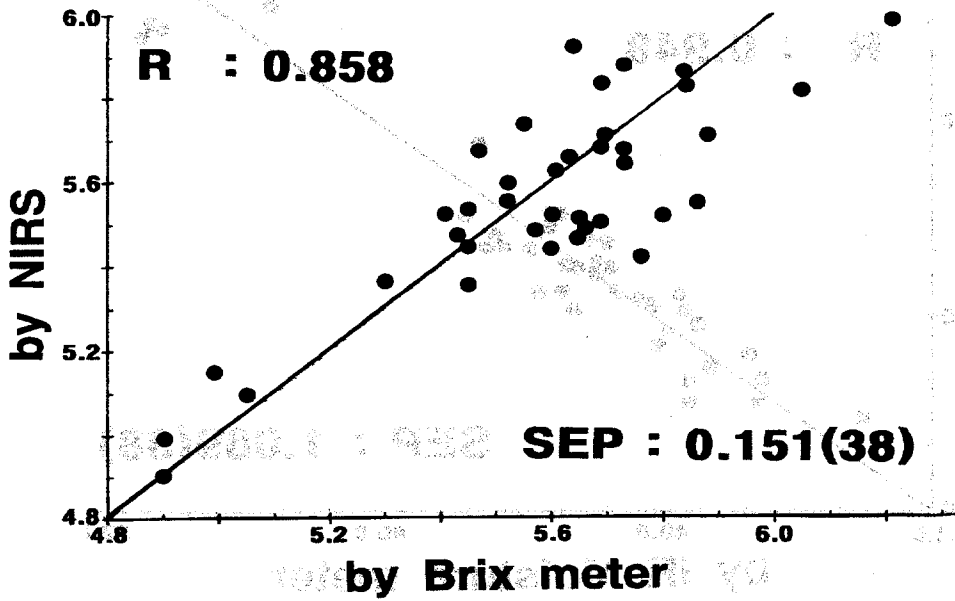


그림 3.49. 고추장의 품질 성분 중 조단백질 및 당도에 있어 기존 화학적 함량치와 근적외 분광분석치와의 상관관계

3. 고추장 측정 전용 근적외 분석기의 개발

가. 고추장 측정 전용 근적외 분석기

이상의 결과를 이용해 고추장 측정 전용 근적외 분석기를 개발하였는데, 먼저 점성이 강한 고추장 시료의 측정이 간편하도록 시료의 측정부를 그림 3.5와 같이, 개조하였다.

고추장 측정 전용 근적외 분석기는 시료의 측정이 용이하도록 여넨을 수 있는 형태로 하였는데, 고추장 시료를 측정 면에 놓고 전용 시료셀을 닫게 되면 시료의 측정이 가능하게 된다. 근적외 스펙트럼의 측정을 마친 시료의 젖은 티슈로 1~2회 닦아 주면 되도록하여 시료의 측정이 매우 간편하게 한 장치이다.



그림 3.5. 고추장 측정 전용 근적외 분석 측정 과정

3. 고추장 측정 전용 근적외 분석기의 개발

가. 고추장 측정 전용 근적외 분석기

이상의 결과를 이용해 고추장 측정 전용 근적외 분석기를 개발하였는데, 먼저 점성이 강한 고추장 시료의 측정이 간편하도록 시료의 측정부를 그림 3.50와 같이, 개조하였다.

고추장 측정 전용 근적외 분석기는 시료의 측정이 용이하도록 여단을 수 있는 형태로 하였는데, 고추장 시료를 측정 면에 놓고 전용 시료셀을 닫게 되면 시료의 측정이 가능하게 된다. 근적외 스펙트럼의 측정을 마친 시료의 젖은 티슈로 1~2회 닦아 주면 되도록하여 시료의 측정이 매우 간편하게 한 장치이다.

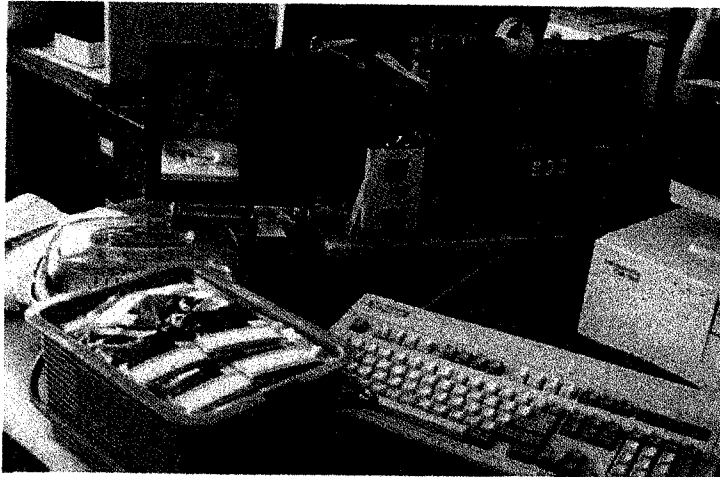


그림 3.50. 고추장 측정 전용 근적외 분석 측정 과정

나. 고추장 측정 전용 근적외 분석기에 의한 결과

개발된 고추장 측정 전용 근적외 분석기를 이용해서 고추장의 품질 성분을 측정한 결과는 다음과 같다.

1) 수분

적외선 수분 측정계로 측정한 수분 데이터와 고추장 측정 전용 근적외 분석기로 측정한 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.38과 같은데, 1200, 1238, 1276, 1680, 1940 및 2100nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.935이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 58점에 대한 표준 오차는 1.09%이었다. 미지시료 1점에 대한 검량식의 검정 결과는 1.24%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 59.368으로 나타났다.

6과장으로 구성된 고추장 시료의 수분 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.51와 같다.

$$\begin{aligned} \text{고추장의 수분(\%)} &= 13.940 \\ &- 857.878 \times \text{ODat1128nm} \\ &+ 3056.945 \times \text{ODat1200nm} \\ &+ 1598.781 \times \text{ODat1238nm} \\ &- 968.449 \times \text{ODat1276nm} \\ &- 37998.014 \times \text{ODat1680nm} \\ &+ 82664.991 \times \text{ODat1940nm} \\ &- 44627.493 \times \text{ODat2100nm} \end{aligned}$$

2) 식염

Mohr법으로 측정한 식염 데이터와 고추장 측정 전용 근적외 분석기로 측정된 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.39과 같은데, 1110, 1138, 1212, 1254, 1680, 1940 및 2230nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.946이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 58점에 대한 표준 오차는 0.24%이었다. 미지시료 1점에 대한 검량식의 검정 결과는 0.27%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 60.826으로 나타났다.

7파장으로 구성된 고추장 시료의 식염 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.52과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 식염(\%)} &= 9.364 \\
 &- 998.896 \times \text{ODat}_{1110\text{nm}} \\
 &+ 1897.707 \times \text{ODat}_{1138\text{nm}} \\
 &- 1140.701 \times \text{ODat}_{1212\text{nm}} \\
 &- 698.896 \times \text{ODat}_{1254\text{nm}} \\
 &- 2540.863 \times \text{ODat}_{1680\text{nm}} \\
 &+ 2314.354 \times \text{ODat}_{1940\text{nm}} \\
 &+ 1236.835 \times \text{ODat}_{2230\text{nm}}
 \end{aligned}$$

표 3.39. 고추장 측정 전용 근적외 분석 장치를 이용한 고추장의 식염 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	1210 1320	0.740	0.473	0.484	-0.046	33.215
3	1210 1320 2180	0.840	0.385	0.490	-0.051	43.131
4	1210 1262 1320 2180	0.905	0.305	0.329	-0.003	59.602
5	1110 1188 1212 1320 2230	0.927	0.271	0.343	0.011	63.712
6	1110 1138 1188 1212 1254 2230	0.940	0.249	0.287	0.003	64.677
7	1110 1138 1212 1254 1680 1940 2230	0.946	0.239	0.274	-0.023	60.826
8	1110 1128 1188 1212 1262 1320 2100 2230	0.953	0.226	0.407	-0.035	60.480
9	1110 1128 1138 1188 1212 1254 1262 1670 2230	0.958	0.216	0.324	-0.037	59.542

R : Multiple correlation coefficient

Range : 6.84-10.26%

SEE : Standard error of estimate(n=58)

Mean : 8.13%

SEP : Standard error of prediction(n=1)

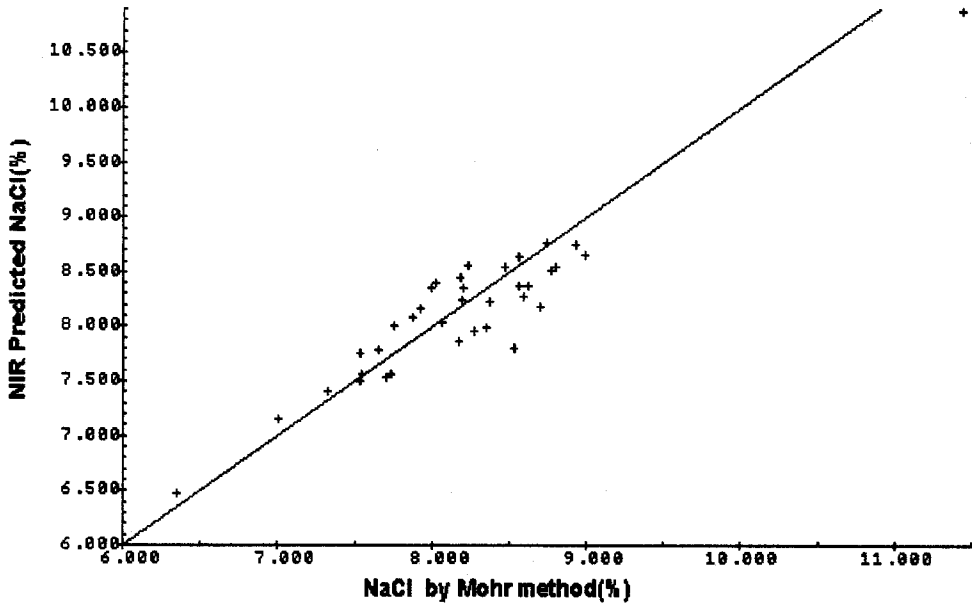


그림 3.52. 고추장 측정 전용 근적외 분석기를 이용한 고추장의 식염 측정 결과

3) 조단백질

Kjeldahl법으로 측정한 데이터와 고추장 측정 전용 근적외 분석기로 측정한 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.40과 같은데, 1188, 1680 및 2100nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.946이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 53점에 대한 표준 오차는 0.24%이었다. 미지시료 32점에 대한 검량식의 검정 결과는 0.56%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 139.819로 나타났다.

3파장으로 구성된 고추장 시료의 조단백질 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.53과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 조단백질(\%)} &= 7.000 \\
 &+ 3014.180 \quad \times \quad \text{ODat1188nm} \\
 &- 5451.288 \quad \times \quad \text{ODat1680nm} \\
 &+ 2745.552 \quad \times \quad \text{ODat2100nm}
 \end{aligned}$$

표 3.40. 고추장 측정 전용 근적외 분석 장치를 이용한 고추장의 조단백질 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	1128 1188	0.861	0.374	0.759	0.316	71.617
3	1188 1680 2100	0.946	0.240	0.558	0.246	139.819
4	1188 1262 1680 2100	0.955	0.222	0.635	0.275	125.470
5	1100 1188 1200 1262 1680	0.964	0.201	0.577	0.238	124.452
6	1100 1128 1154 1188 1262 1680	0.966	0.199	0.676	0.286	106.289
7	1100 1128 1154 1188 1212 1262 1680	0.967	0.197	0.757	0.326	92.779
8	1128 1154 1188 1212 1262 1320 1680 2230	0.968	0.197	0.720	0.307	81.374
9	1128 1154 1188 1212 1262 1320 1680 2230 2310	0.968	0.198	0.672	0.287	71.778

R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate(n=53)
 SEP : Standard error of prediction(n=32)

Range : 5.29-8.38%
 Mean : 7.09%

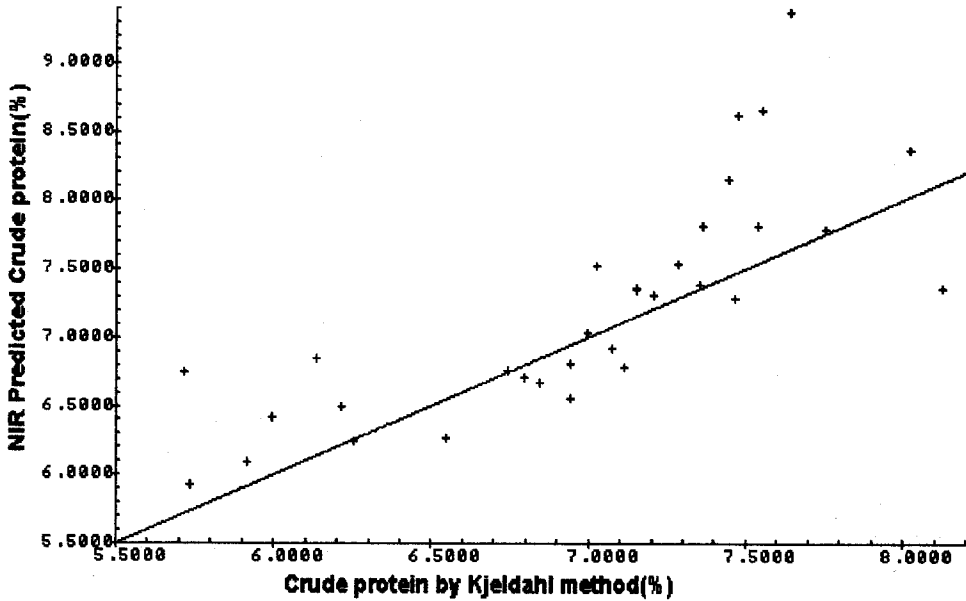


그림 3.53. 고추장 측정 전용 근적외 분석기를 이용한 고추장의 조단백질 측정 결과

4) 아미노태 질소

Formol 적정법으로 측정한 데이터와 고추장 측정 전용 근적외 분석기로 측정한 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.41와 같은데, 1238, 1254, 1670 및 1940nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.819이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 55점에 대한 표준 오차는 16.72mg%이었다. 미지시료 1점에 대한 검량식의 검정 결과는 14.20mg%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 25.428로 나타났다.

4과장으로 구성된 고추장 시료의 아미노태 질소 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.54과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 아미노태질소(mg\%)} &= 269.333 \\
 &+ 186502.907 \times \text{ODat}_{1238\text{nm}} - 183019.248 \times \text{ODat}_{1254\text{nm}} \\
 &- 34131.332 \times \text{ODat}_{1670\text{nm}} + 31488.130 \times \text{ODat}_{1940\text{nm}}
 \end{aligned}$$

표 3.41. 고추장 측정 전용 근적외 분석 장치를 이용한 고추장의 아미노태 질소
측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	1670 2100	0.576	23.342	19.609	6.247	12.929
3	1212 1670 1940	0.690	20.869	16.424	5.641	15.468
4	1238 1254 1670 1940	0.819	16.722	14.195	5.343	25.428
5	1138 1238 1254 1670 2100	0.864	14.834	15.081	5.731	28.756
6	1138 1238 1254 1320 1670 2100	0.872	14.549	15.598	5.744	25.401
7	1128 1138 1254 1276 1670 2100 2180	0.888	13.826	16.991	4.738	24.989
8	1110 1138 1154 1254 1276 1670 1940 2100	0.903	13.039	19.661	5.968	25.439
9	1110 1154 1200 1254 1276 1320 1670 1940 2100	0.906	12.994	19.724	5.626	22.915

R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate(n=55)
 SEP : Standard error of prediction(n=1)

Range : 152.64-319.16mg%
 Mean : 219.04mg%

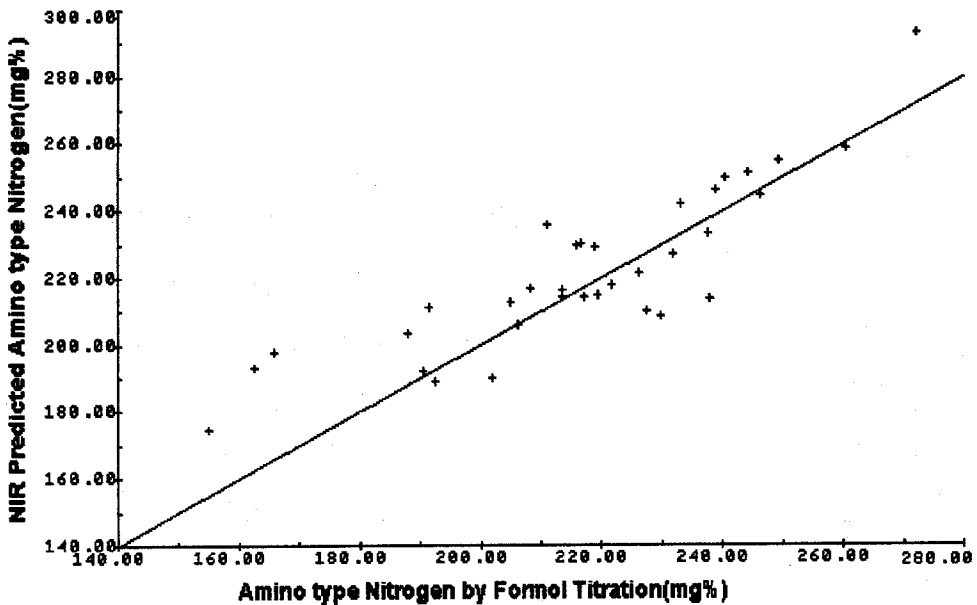


그림 3.54. 고추장 측정 전용 근적외 분석기를 이용한 고추장의 아미노태 질소
측정 결과

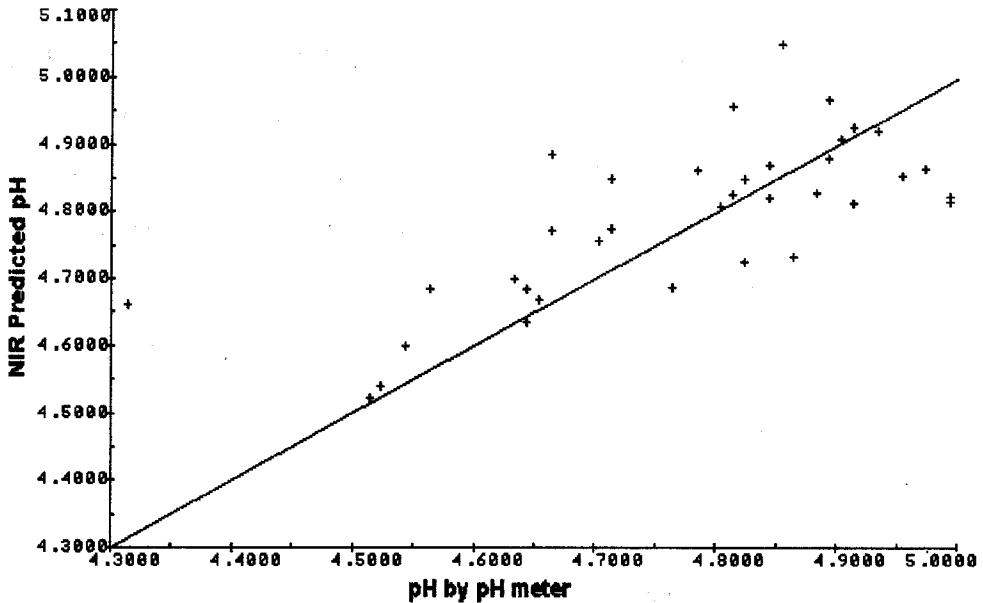


그림 3.55. 고추장 측정 전용 근적외 분석기를 이용한 고추장의 pH 측정 결과

6) 당도

Brix meter로 측정한 당도 데이터와 고추장 측정 전용 근적외 분석기로 측정한 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.43과 같은데, 1154, 1254 및 1670nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.853이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 58점에 대한 표준 오차는 0.14%이었다. 미지시료 1점에 대한 검량식의 검정 결과는 0.16%로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 48.084로 나타났다.

3과장으로 구성된 고추장 시료의 당도 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.56과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 당도(\%)} &= 2.265 \\
 &+ 319.046 \times \text{ODat}_{1154\text{nm}} + 39.481 \times \text{ODat}_{1254\text{nm}} \\
 &- 115.517 \times \text{ODat}_{1670\text{nm}}
 \end{aligned}$$

표 3.43. 고추장 측정 전용 근적외 분석 장치를 이용한 고추장의 당도 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	1262 1940	0.811	0.153	0.155	0.001	52.738
3	1154 1254 1670	0.853	0.138	0.125	0.005	48.084
4	1154 1200 1254 1670	0.880	0.126	0.132	0.019	45.621
5	1154 1200 1254 1680 2100	0.891	0.122	0.141	0.023	40.167
6	1154 1188 1200 1238 1254 2100	0.911	0.112	0.172	0.036	41.714
7	1138 1154 1200 1212 1320 1680 1940	0.915	0.111	0.166	0.026	36.570
8	1110 1154 1200 1212 1254 1320 1680 2100	0.926	0.104	0.185	0.031	36.958
9	1110 1154 1200 1212 1254 1320 1370 1940 2100	0.928	0.104	0.191	0.030	32.872

R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate(n=58)
 SEP : Standard error of prediction(n=1)

Range : 4.78-6.21%
 Mean : 5.54%

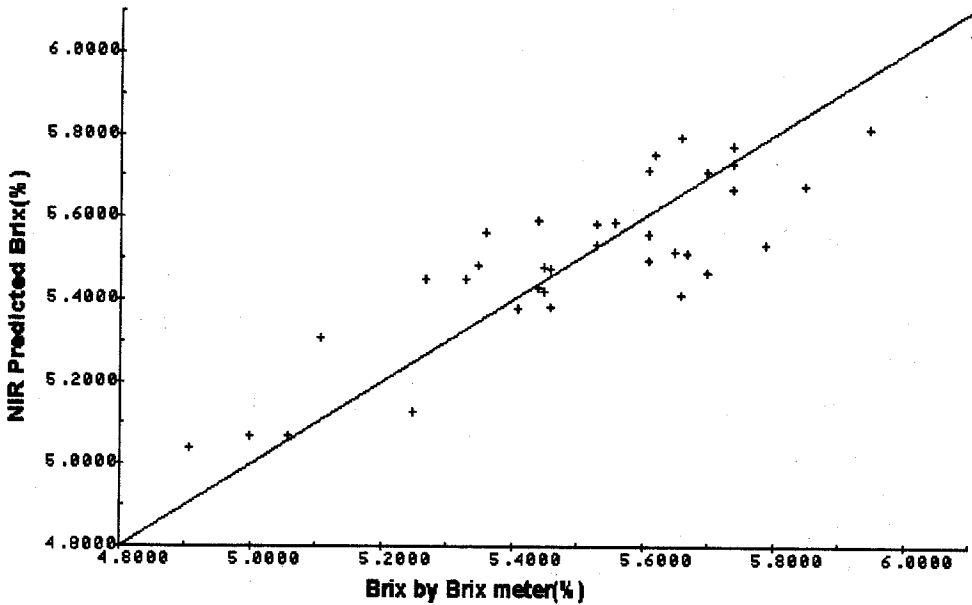


그림 3.56. 고추장 측정 전용 근적외 분석기를 이용한 고추장의 당도 측정 결과

7) 산도

적정법으로 측정된 산도 데이터와 고추장 측정 전용 근적외 분석기로 측정된 근적외 스펙트럼과의 중회귀 분석 결과는 표 3.44과 같은데, 1128, 1254, 1276, 1670, 1680, 2100 및 2180nm로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.760이었으며, 검량식 작성용 시료그룹 58점에 대한 표준 오차는 2.16%이었다. 미지시료 1점에 대한 검량식의 검정 결과는 2.75%으로 이 때, 분산분석에 의한 F-value는 9.794로 나타났다.

7과장으로 구성된 고추장 시료의 산도 검량식은 다음과 같으며, 이를 XY 좌표 평면에 나타내면 그림 3.57과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{고추장의 산도(\%)} = & 21.684 \\
 & + 2113.435 \times \text{ODat1110nm} \\
 & + 7101.905 \times \text{ODat1128nm} \\
 & - 21290.969 \times \text{ODat1670nm} \\
 & - 32753.253 \times \text{ODat1680nm} \\
 & + 46407.536 \times \text{ODat2100nm}
 \end{aligned}$$

표 3.44. 고추장 측정 전용 근적외 분석 장치를 이용한 고추장의 산도 측정 결과

Terms	Used Wavelength(nm)	R	SEE	SEP	BIAS	F-Value
2	1128 1670	0.456	2.827	3.539	-1.005	7.228
3	1138 1254 1320	0.488	2.798	3.725	-0.897	5.636
4	1128 1670 1680 1940	0.603	2.581	2.789	-1.058	7.582
5	1110 1128 1670 1680 2100	0.713	2.292	2.638	-0.935	10.731
6	1128 1238 1276 1670 1680 2100	0.737	2.230	2.885	-1.221	10.101
7	1128 1254 1276 1670 1680 2100 2180	0.760	2.164	2.752	-1.119	9.794
8	1128 1138 1238 1276 1670 1680 2100 2180	0.763	2.176	2.884	-1.172	8.533
9	1128 1238 1276 1670 1680 2100 2180 2230 2180	0.765	2.190	2.821	-1.100	7.520

R : Multiple correlation coefficient
 SEE : Standard error of estimate(n=58)
 SEP : Standard error of prediction(n=1)

Range : 14.27-26.94%
 Mean : 19.96%

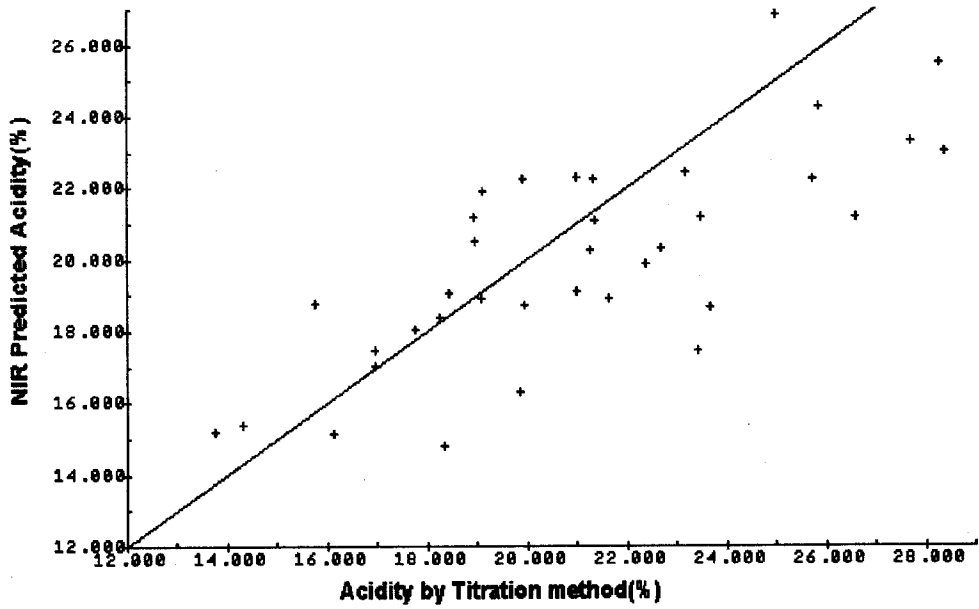


그림 3.57. 고추장 측정 전용 근적외 분석기를 이용한 고추장의 산도 측정 결과

제 3절 요약

1. 고추장과 같은 점성이 높은 전통 식품의 품질 측정 자동화를 위해 비파괴 측정법 중 신속하고 동시 분석이 가능한 근적외 분광분석법을 응용하였다. 시료의 측정을 보다 효율적이고 간편화하기 위해 측정 방법을 다르게 하여 서로 비교한 결과, 쿨링랩을 사용할 경우 스펙트럼이 상이하게 나타나는 반면, 셀로판지를 사용한 경우 원래의 스펙트럼과 매우 유사하게 측정되었다. 따라서 셀로판지로 고추장 시료를 싸서 근적외 분석하므로써 매번 측정 용기를 세척해야 하는 공정을 줄일 수 있었다.

2. 측정된 근적외 스펙트럼을 각 데이터 분석법 별로 계산한 결과 계산방법에 따라서 큰 차이는 보이지 않지만 다중 선형회귀 분석중 MLR에 의한 방법이 PLSR에 의한 방법보다 전체적으로 정확하였다.

3. 근적외 분석법을 응용하여 고추장의 품질성분 중 수분, 식염, 조단백질 및 당도를 매우 정확하게 30초 이내에 비파괴 측정 할 수 있었으며, 아미노태 질소, 산도 및 pH도 측정 가능함을 알 수 있었다.

4. 고추장 측정 전용 근적외 분석 장치를 개발하고자 시료의 측정이 용이하도록 시료 측정부를 고추장 측정에 적합한 형태로 개조하였다. 또한 저가의 필터형 분광기에 이를 부착시켜 근적외 스펙트럼을 측정한 결과 현장용 근적외 분석 장치와 유사한 패턴의 스펙트럼을 얻을 수 있었다.

5. 고추장 측정 전용 근적외 분석기로 고추장의 품질 성분을 측정한 결과, 미지시료에 대한 측정 오차는 수분, 식염, 조단백질, 아미노태 질소, pH, 당도, 산도에서 각각 1.243%, 0.274%, 0.558%, 14.195mg%, 0.110, 0.125%, 2.638%로 나타나서 연구용 근적

외 분석기와 현장용 근적외 분석기 보다 더욱 정확한 결과를 얻을 수 있었다. 이는 측정부의 고추장 시료를 확산반사와 투과반사가 용이하도록 되어있는 시료 셀의 구조에 기인한 것으로 판단되었다.

제 4절 참고 문헌

- 1) K. H. Norris and W. L. Butler (1961) Techniques for obtaining absorption spectra on intact biological sample, IRE Trans. Biomed. Electron., 8(3), 153.
- 2) J. R. Hart, K. H. Norris and C. Golombie (1962) Determination of moisture content of seeds by NIR spectrophotometry of their methanol extracts, Cereal Chemistry, 39(2), 94.
- 3) K. H. Norris and P. C. Williams (1984) Optimization of mathematical treatments of raw near infrared signal in the measurement of protein in hard red spring wheat, I. Influence of particle size, Cereal Chemistry, 61(2), 158
- 4) 加藤 忠, 眞田松吉 (1983) 비-르大麥홉의品質管理 成分育種における近赤外分光法の利用と課題, 食品工業, 26(20), 52
- 5) 田中 耕, 清水 明 (1993) 近赤外定量分析計による 飼料原料·配合飼料의測定, 食品工業, 26(20), 56
- 6) R. K. Cho, M. Iwamoto and K. Saio (1987) Determination of 7S and 11S Ground Whole Soybeans by NIRS Analysis, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 34(10), 666
- 7) R. K. Cho, M. Iwamoto (1989) The purity identification of sesame oil by near infrared reflectance spectroscopy, The Proceeding of the Secnd International NIR Spectroscopy Conference, Tsukuba Japan, 142
- 8) K. Kobayashi, K. Iizuka, T. Okada and H. Hashimoto (1989) Determination of chemical components of soy sauce by near infrared spectroscopy, The Proceeding of the 2nd International NIR Spectroscopy Conference Tsukuba Japan, 178
- 9) K. Kaneko, H. Tachi, S. Kikuchi, H. Itoh and H. Tanaka (1992) Analysis of soy sauce ingredient by near infrared spectrophotometry, Journal of Japan Soy Sauce Research Institute, 18(2), 60
- 10) H. Yasuhira, Y. Yokota and Y. Kitamura (1989) Application of NIRS analysis in miso, The Proceeding of the 2nd International NIR spectroscopy Conference, Tsukuba Japan, 196
- 11) M. Iwamoto, R. K. Cho, T. Suzuki (1984) Near Infraed Reflectance analysis of determining moisture, protein and ash contents in Home-Grown wheat flours, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 31(1), 50
- 12) 조래광, 홍진환, 김현구, 박무현 (1990) 近赤外分光分析法에 의한 乾燥고추의品質測定, 韓國食品科學會誌, 22(6), 675
- 13) 保返幸男 (1987) 食味計의研究開發について, 第3回 非破壞計測 Symposium 講演要旨集, 37

- 14) J. H. Hong, Y. Koseki and K. Yasumoto (1994) Analysis of peroxide values in edible oils by near infrared spectroscopy, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 41(4), 277
- 15) 財団法人 日本醤油研究所 (1985) しょうゆ試験法, 6
- 16) 日本食品工業學會 (1984) 食品分析法, 17
- 17) 日本食品工業學會 (1984) 食品分析法, 111
- 18) K. Kaneko, K. Tsuji, C. H. Kim, C. Otaguro, T. Sumino, K. Aida, K. Sahara and T. Kaneda (1994) Contents and compositions of free sugars, organic acid, free amino acid and oligopeptides in soy sauce and soy paste produced in Korea and Japan, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 41(2), 148.
- 19) 今井 學 (1990) 味噌への乳酸菌利用, *味噌研究所雑誌*, 85(12), 617

여 백

제 4 장

근적외분광법을 이용한 참기름의 비파괴 품질평가법 개발

여 백

제1절 서론

참깨(*Sesamum indicum* L.)는 1년생 초본의 식물로서 고대로부터 세계 각지에서 재배되어 왔으며 그 종자에서 얻은 기름은 식용으로 대부분 사용되고 종자 자체는 과자나 두부의 제조에 사용되고 있다.

참깨의 일반성분의 조성을 보면 품종에 따라서 차이는 있으나 대체적으로 지질이 51.9%로 절반이상을 차지하고 있다. 기타의 성분들로는 단백질 19.8%, 당질 15.3%, 섬유질 3.1%이며 무기질로서는 칼슘 1200mg, 철 9.6mg이 함유되어 있다. 한편, 비타민의 경우 B₁ 0.95mg, B₂ 0.25mg, E 15-25mg이 함유되어 있다고 한다.

이와같이 영양적으로 우수한 참깨는 예로부터 우리나라에서 향신료로서 각종 음식의 조미료 또는 향신료로 전통적으로 많이 사용되어 왔다. 참기름을 제조하는 방법은 원료참깨를 깨끗이 수세하여 말린 후 볶은 다음 함유된 유지성분을 압착추출하게 되는데 볶는 과정에서 참깨 중에 풍부하게 함유되어 있는 당질, 단백질, 지질 등의 여러성분이 가열변화와 상호반응을 통해서 독특한 향기물질을 생성한다. 참기름을 제조할 때 생성되는 여러가지의 향기물질은 참깨의 품종 뿐 아니라 볶는 과정에 따라서 현저하게 달라질 수 있다.

전세계의 참깨 생산량을 표 4.1에 나타내었는데 1988년 2,248,000톤에서 1995년 2,764,000톤으로 매년 증가추세에 있다. 생산의 대부분은 아프리카와 아시아가 차지하고 있으며 주요 생산국(표 4.2)을 보면 1995년을 기준으로 볼 때 인도가 전세계 생산량의 33%를 차지하고 있으며 중국이 20%, 미얀마 11%, 수단 7%로 이들 4개국이 전세계 생산량의 약 70%를 차지하고 있다. 반면에 한국은 세계생산량의 1%를 생산하여 그 절대량이 매우 적다.

표 4.1. 연도별 세계 참깨 생산량

(단위 : 1000톤)

	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
아프리카	598	592	427	467	676	527	514	540
북미	79	86	119	92	85	101	114	119
남미	79	73	71	33	31	37	38	38
아시아	1492	1600	1765	1676	1640	1659	1996	2067
유럽	1	1	-	-	-	-	-	-
총생산량	2248	2352	2383	2268	2433	2324	2663	2764

(FAO yearbook, 1995)

표 4.2. 참깨 주요생산국의 연도별 생산량

(단위: 1000톤)

	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
나이지리아	70	70	70	70	52	56	50
수단	268	80	117	330	175	170	195
멕시코	50	60	37	24	40	50	50
중국	500	469	436	440	563	548	540
인도	600	810	750	750	672	839	925
미얀마	200	207	216	183	237	304	297
한국	55	38	30	35	16	28	25

(FAO yearbook, 1995)

표 4.3은 참깨의 국내 주재배지역을 나타내었는데 북제주와 전남, 경북 지역에서 많은 양의 참깨가 생산되고 있으며 이 지역에서 생산되는 참깨에 대한 이화학적인 특징과 향기특성에 관한 연구가 없는 실정이다.

표 4.3 국내산 참깨의 주요 생산지

도	시.군	재배면적 (ha)			
		1993	1994	1995	1996
제주	북제주	1,467	949	1,219	1,220
전남	해남	1,051	1,071	1,302	1,197
전남	신안	969	725	1,111	1,137
경북	안동	962	1,085	1,672	1,133
경북	예천	671	744	1,092	1,011
전남	무안	752	627	892	949
경북	의성	652	770	956	794
전남	고흥	689	575	909	722
경북	영천	476	500	820	700
전북	부안	477	516	-	669
전남	영암	479	512	651	647
경북	상주	-	555	806	643

(농림수산기술정보, 1998)

표 4.4 한국의 연도별 참깨 및 참기름의 수급현황 (1000 M/T)

	재배면적 (ha)	생산량	수입량	1인소비량 (kg)	자급율 (%)	참기름 생산량
1988	78.4	52.4	-	1.23	100	11
1989	64.9	39.7	12.0	1.12	79	13
1990	58.3	38.1	13.4	1.30	69	10
1991	57.7	29.8	33.4	1.44	48	10
1992	46.3	29.1	32.9	1.41	47	8
1993	46.4	16.3	79.5	2.09	18	8
1994	40.8	16.3	72.3	1.78	21	6
1995	52.3	27.9	42.0	1.92	32	10
1996	42.4	31.9	68.5	2.10	34	11
1997(p)		29.4	65.2	2.10	31	10

(농림업 주요통계, 농림부, 1997)

한국 사람은 전통적으로 참깨와 참기름을 매우 선호하며 1인당 소비량은 1997년 추정치가 약 2.1kg으로 다른 식용유에 비하여 그 소비량은 적지만 가격기준으로 1인당 1년에 약 35,000원 (5,000원/병 x 7병, 1병 300g기준)으로 전체 시장규모를 보면 도매가격으로 1조 500억원의 시장규모이다. 이 중 자급율은 1996년과 1997년 추정치를 보면 자급율은 30%정도로 소비량에 크게 부족하여 1996년수입량이 68,500톤, 1997년 65,200톤이 수입되었다.

한편 국산과 수입산의 국내 도매가격(표 4.5)을 보면 1993년 국산참깨 중품의 경우 약 360,000원이고 중국산 중급의 경우 약 200,000원으로 약 1.5배의 가격차를 보이고 있으나 1998년은 국산 중급품은 약 620,000원이나 중국산의 경우 약 250,000원으로 약 2.5배의 가격차를 보이고 있다.

이러한 현상은 국내산 참깨의 경우 수입산 참깨에 비하여 우수한 품질임을 간접적으로 보여주고 있으나 참깨와 참기름의 품질에 대한 객관적이고 과학적인 자료의 뒷받침이 부족한 실정에 있다.

표 4.5 수입산과 국내산의 국내 도매가격 비교(단위 : 원/40kg)

년 도	국 산		중국산 (중급)	수입량 (1000M/T)
	상 품	중 품		
1993	379,524	361,306	202,637	79.5
1994	425,957	404,598	210,421	72.3
1995	425,255	403,958	214,488	42.0
1996	416,640	394,402	214,032	68.5
1997	676,047	637,522	289,662	65.2
1998	659,167	623,935	246,781	n.a.

(농림수산기술정보, 1998)

뿐만 아니라 국산참깨가 수입산참깨 보다 시판되는 가격이 비싸기 때문에 수입산 참깨가 국산참깨로 둔갑되어 판매되는 경우가 비일비재하여 사회적인 문제를 야기시

키고 있다. 국산참깨 생산자를 보호 육성하기 위하여 외국산참깨를 객관적으로 판별할 수 있는 분석기술이 시급하다.

표 4.6 연도별 참깨재배면적, 생산비, 수매가격

연 도	재배면적(ha)	생산비 (원/60kg)	수매가격 천 원/50kg
1988	78,364	n.a.	244.1
1989	64,896	n.a.	244.1
1990	58,347	n.a.	256.3
1991	57,717	n.a.	256.3
1992	46,331	294,766	269.1
1993	46,369	562,638	269.1
1994	40,834	289,401	269.1
1995	52,263	328,958	269.1
1996	42,373	306,024	269.1

(농림수산기술정보, 1998)

표 4.7 참깨 원산지별 수입 및 판매 내역 ('95-'97)

(단위 : 톤, 천불, 불/kg, 원/kg)

연 도	원산지	수입량	수입금액	수입가	판매가
95	중 국	41,922	43,715	1.043	4,712
	북 한	90	129	1.433	
	소 계	42,012	43,844		
96	수 단	6,000	5,754	0.959	4,667
	인 도	1,047	1,005	0.960	
	중 국	60,449	58,671	0.971	
	북 한	270	369	1.367	
	소 계	67,766	65,799		
97	수 단	40,941	31,384	0.767	3,835
	인 도	13,180	9,695	0.736	3,752
	중 국	7,991	7,613	0.953	4,472
	소 계	62,112	48,692		-
총 계		171,890	158,335		-

(유통공사 국영무역부, 1998)

그러나 국산 참깨로 제조한 참기름과 수입산 참깨로 제조한 참기름의 향기특성을 비교하는 연구나 참깨의 산지별 참기름 향의 특성과 차이, 수입산 참깨의 경우 수입 국가별 참깨의 종류에 따른 참기름 향기성분 분석비교 연구는 전혀 되어 있지 않아 이에 대한 연구가 요구되고 있다.

표 4.6은 연도별 참깨 재배면적, 생산비 및 수매가격을 나타낸 것으로 재배면적은 1988년 78,364ha에서 1996년 42,373ha로 현저히 감소함을 알 수 있고 이러한 현상은 비록 생산비는 큰 차이가 없지만 수매가격이 1988년 244,100원에서 1992년 269,100원으로 약간 인상된 이후 1996년 까지 전혀 인상이 되지 않은 것도 한가지 원인으로 추정된다. 소비자 물가상승율이나 인건비 상승을 감안할 때 농가의 소득은 현저히 감소하였다는 것을 알 수 있다.

따라서 참깨 생산농가는 실질적인 소득이 감소하여 생산을 줄이게되고 참깨 및 참기름의 증가되는 수요를 충족시키지 못하므로 다시 수입이 증가되고 있다. 이러한 현상은 당분간 지속될 것으로 보이지만 IMF사태로 인하여 수입단가가 상승되어 수입산 참깨의 소비자 가격이 다시 인상되어 가격 격차는 다소 좁혀질 것으로 보인다.

이러한 추세에 대응하여 국산참깨와 수입참깨에 대한 품질 특성과 참깨로부터 참기름을 제조할 때 그 특성을 과학적으로 입증하여 소비자와 생산자에게 객관적으로 판단할 수 있는 자료를 제시하여 정당한 가격으로 우수한 품질의 참깨와 참기름을 구매할 수 있도록 하여야 할 것으로 사료된다.

참기름의 품질관리를 위하여 참기름의 유효성분을 쉽고 신속하게 측정할 수 있는 기술의 개발은 보다 우수한 국산 참기름을 생산하기위한 기초적인 기술로 매우 필요한데 대부분의 분석 방법은 습식방법과 기기분석을 사용하여 참기름의 유효성분을 분석하므로 분석시간이 오래 걸리고 비용이 많이 들며 정확한 분석을 위하여 고도의 분석기술을 습득할 필요가 있다.

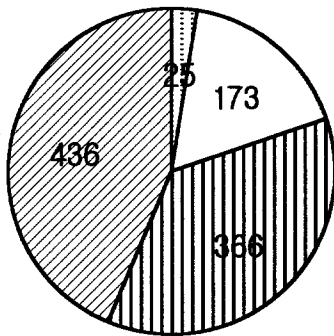
따라서 본 연구에서는 근적외분광법을 이용하여 참기름의 품질에 영향을 미치는 참기름색택, 산가, 과산화물가 및 지방산 조성을 비파괴적인 방법으로 측정할 수 있는

기술을 개발하고자 하였다.

한편, 참기름의 구매 및 소비형태를 알아보기 위하여 1000세대의 일반 가계에서 참기름을 마련하는 방법을 조사하여 그림 4.1에 나타내었다. 약 43.6%에 해당하는 가구에서 참기름집으로부터 구입하였고 시중에서 포장되어 판매되는 참기름을 구입하는 가구수는 36.6%로 그 다음이고 친척집에서 가져오는 경우가 17.3%, 집에서 참깨를 볶아 직접 짜먹는 경우가 2.5%로 나타나 대부분의 가구는 시중에서 판매되는 참기름을 사먹음을 알 수 있다. 시판 참기름을 구입하는 비중이 상대적으로 높은 가구를 보면 주부의 연령이 20대인 가구 42.2%, 주부가 직업을 가지거나 부업을 하는 가구 41.9%로 현대 생활의 복잡성과 다양함에 의하여 간편하게 구입할 수 있는 방법을 선택함을 알 수 있었다.

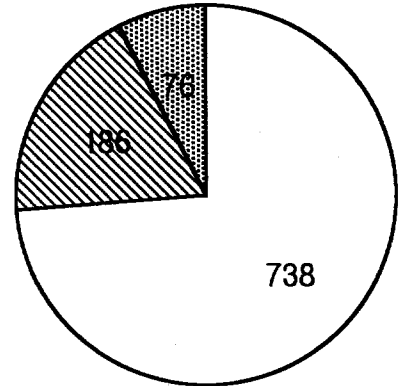
시판 참기름에 대한 불신 정도를 조사한 결과 그림 4.2와 같이 불신가구가 73.8%,

참기름 마련 방법



친척집
 시중 구입

불신도



불신
 중간
 신뢰

그림 4.1 주부들의 참기름 마련 방법.

그림 4.2 참기름에 대한 불신도.

그저그렇다가 18.6%, 신뢰한다고 7.6%로 나타나 매우 소수의 가구에서만 시판되는 참기름의 품질을 신뢰하였다.

이러한 결과를 보면 대부분의 가구에서 시판되는 참기름을 불신하는 것을 알 수 있는데 참기름의 시장성을 생각하여볼 때 좋은 참기름을 생산 공급할 필요가 있으며 무엇보다도 소비자들이 믿고 찾을 수 있는 제품을 공급하여 참기름에 대한 사회적인 불신을 해소시켜야 할 것이다. 근래에 일부 수입업자가 일본산이나 중국산 참기름을 수입 판매하고 있는데 맛과 향이 우리나라의 참기름과 분명히 다름에도 불구하고 외국산 참기름을 찾는 것은 가격이 저렴할 뿐만 아니라 외국산의 경우 순수한 참기름으로 생각하는 점도 있을 것이다. 수입산 참기름이 순수한 참기름인지 아닌지 조사가 이루어져야 하겠지만 우리 업체도 이러한 점을 간과하여서는 안되리라 생각된다.

1. 참깨의 일반 및 미량성분

참기름에 대한 연구는 외국의 경우 오래전 부터 여러 관점에 따라 이루어져 왔다. 예로서 Kinman 등(1954)에 의한 참깨품종과 재배지역에 따른 일반성분의 차이에 관한 연구, Lyon(1972)의 참기름과 참깨박의 조성에 관한 연구 등 참깨의 일반적인 조성에 관한 연구가 있다.

Lyon(1972)은 참기름의 비중이 약 0.918 - 0.926이고 굴절율은 1.472 - 1.474이며, 요드가는 104 - 118, 검화가 187 - 193이며, 포화지방산과 불포화지방산의 함량은 각각 12-15%와 80 - 87%라고 보고하고 있다. 특히 구성 지방산중 올레인산과 리놀레인산의 함량은 거의 비슷하여 약 40% 정도이며 리놀레닌산은 1%이하라고 보고하고 있다.

Itoh 등(1973)과 노 등(1980)은 참기름 중의 각종 sterol함량에 대하여 연구한 결과 참기름에는 α -sitosterol, β -stigmasterol, campesterol 등이 함유되어 있으며 이중 β -stigmasterol의 함량이 가장 높았다고 보고하고 있다.

Wankhede 등(1976)은 참깨의 당조성에 대해서 연구한 결과 참깨에는 D-glucose, D-galactose, D-fructose, sucrose 등의 당이 존재한다고 하였다.

한편, 참깨박에 관한 Brito (1982)에 의한 연구에 따르면 참깨박에는 함황 아미

노산이 비교적 풍부하고 그 중 methionine의 함량이 다른 단백질원에 비하여 높은 것으로 보고하고 있다.

2. Sesamolin, sesamin 및 sesamol

참기름의 특수성분이라고 할수 있는 sesamolin, sesamin 및 sesamol에 관한 연구는 오래전 부터 이루어져 왔다. 이들 성분에 관한 연구는 참기름 중의 sesamin이 살충제인 피레드린의 효과를 상승시키는 사실이 알려지면서 본격적으로 시작되었다.

근년에 이르러 sesamol의 항산화 작용과 가열처리 중 함량의 변화에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다. 예로서 Fukuda 등(1985)은 참깨를 여러가지 방법으로 처리하여 참기름을 추출한 다음 그 산화안정성을 살펴본 결과 참기름에 존재하는 소량의 γ -tocopherol과 sesamol이 강한 항산화 작용을 나타낸다고 보고하고 있다. Kikugawa 등(1983)은 sesamol의 항산화 작용에 대하여 연구한 결과 sesamolin은 안정하지만 참기름의 산화안정성에 크게 기여하지 못하며 sesamol과 sesamol dimer는 강한 항산화 작용을 나타내지만 안정하지 못하므로, 참기름에는 아직 밝혀지지 않은 미지의 강한 항산화 작용을 가진 성분이 있을 것으로 추정하였다. Fukuda 등(1986)의 계속된 연구에서도 acetone을 사용하여 참깨로 부터 항산화효과를 나타내는 새로운 성분들을 분리하였는데 이들의 분자식이 $C_{20}H_{20}O_6$ (P₁), $C_{20}H_{20}O_7$ (P₂), $C_{20}H_{18}O_7$ (P₃), $C_{10}H_{10}O_4$ (P₄)임이 확인되었다. 또한 P₁과 P₄는 bisepoxy lignan 유사물질로 동정하였는데 이들 물질의 항산화효과를 비교한 결과 $P_3 > P_2 > P_1 > P_4$ 순이라고 보고하고 있다.

3. 지방산 조성

참기름의 지방산 조성에 관한 연구는 국외뿐 아니라 국내에서도 활발하게 이루어져왔다. 참깨에 들어있는 기름의 함량은 품종과 재배지역, 기후 등에 따라서 영향을 받는다. 예로서 Kinman 등(1954)은 미국산 참깨 23종의 기름함량을 분석한 결과 지방함량이 약 54% - 63% 범위이었으며 그 평균치는 약 58% 정도였다고 보고하고 있다.

또한 Ei Tinay 등(1976)의 조사에 따르면 Sudan의 Sambat에서 재배한 20종의 참깨의 유지 함량은 45.0% - 53.7%의 범위였고 그 평균 함량은 46.9%이었다고 한다. 국내산의 경우 그 평균 유지함량은 45% - 52%로 참깨의 품종과 재배지역에 따라서 참깨 속의 기름함량이 달라짐을 알 수가 있다.

한편 국내에서 유통되는 참기름의 100여점에 대하여 지방산조성을 분석한 결과 팔미틴산 8.0 - 10.0%, 스테아린산 4.0 - 5.5%, 올레인산 35.0 - 45.5%, 리놀레인산 38.0 - 47.5% 이었다.

4. 갈색화반응 및 그 생성물의 역할

갈색화반응은 식품을 가공 또는 저장하는 동안에 일어나 식품전체의 색깔이 점차 암갈색을 갖게되는 여러가지의 복잡한 반응들을 말하며, 가공내지는 저장식품들의 경우 이런 갈색화 반응의 진행정도에 의해 식품의 품질에 직접적으로 또는 간접적으로 큰 영향을 주기 때문에 매우 중요하다. 또한 이 갈색화 반응의 생성물이 가공 또는 저장식품의 향기, 영양가에 큰 영향을 줄 뿐만 아니라 항산화효과와 들연변이 유발성을 나타내는 등, 여러 중요한 성질을 가진 사실이 알려지고 있다.

식품에서 일어나는 갈색화반응 중 특히 중요하게 다루어지고 있는 것은 마이알 반응으로 이는 활성을 가진 유리알데하이드기나 케톤기와 같은 카아보닐기를 가진 환원당 또는 가수분해되어 환원당을 만들 수 있는 당류가 아미노산들, 펩타이드류, 단백질과 같은 유리아미노기나 이미노기를 가진 질소화합물 등이 있을 때 쉽게 상호반응을 하여 궁극적으로 갈색색소인 melanoidin 색소를 형성하는 것이다. 이 마이알 반응은 식품의 색깔뿐만 아니라 맛, 냄새 등과 같은 관능적인 요소들에도 큰 영향을 주지만 lysine과 같은 필수아미노산의 파괴로 영양가의 감소 등을 가져온다.

참깨는 단백질을 약 20%, 당질을 약 15% 함유하는 것으로 알려져 있어 참기름 제조를 위하여 참깨를 볶는 과정에서 일어나는 마이알 갈색화 반응은 참기름의 선택뿐만 아니라 향기에 커다란 영향을 미칠 것으로 생각이 된다.

갈색화반응 생성물에 관한 연구 중 Arroyo 등(1970)은 glucose와 함황아미노산을 비효소적으로 갈색화반응을 시킨 결과 methionine-glucose 반응계에서 dimethyl sulfide가 형성되었음을 보고하고 있다. Reyes 등(1982)은 모델시스템으로 당과 glycine의 마이알 반응계에서 반응 초기에는 fructose에 의하여 반응이 빨리 진행되지만 반응 후기에는 glucose에 의해서 반응이 빨리 진행된다고 하였다. 또한 sucrose를 당기질로 사용한 경우 생성물의 색깔이나 종류에 있어 glucose의 경우와 거의 유사함을 보고하고 있다. Ashoor 등(1984)의 일반 아미노산과 당의 마이알 반응에 관한 연구에서 아미노산은 갈색화반응 생성물을 생성시키는 정도에 따라 세그룹으로 나뉘어지며 갈색색소를 가장 잘 만드는 그룹에 속하는 아미노산으로는 lysine, glycine, tryptophan, tyrosine을 들었다. 이와같이 비효소적 갈색화반응에 있어서는 반응에 관여하는 기질의 종류에 따라서 생성되는 갈색색소의 양과 종류, 생성속도 등이 달라질 수 있다. 참깨의 경우 단백질의 구성 아미노산 중 glutamic acid, glycine, methionine 등이 비교적 풍부하고 fructose, galactose, glucose, sucrose 등과 같은 당이 들어 있어서 볶음과정 중 쉽게 마이알 갈색화반응이 일어나 여러가지의 향기물질과 갈색색소를 생성할 것으로 생각된다.

제 2절 재료 및 방법

1. 재료

시판되고 있는 국내산 참기름 113종을 수거하여 실험에 사용하였다.

2. 실험 방법

가. 산가의 측정

참기름 약 5 g을 300 mL의 삼각플라스크에 취하고 용매(ethanol : ether = 1 : 1, v/v)를 100 mL 붓고 잘 혼합하였다. 여기에 지시약으로 phenolphthalein을 2-3방울 가하고 0.1N KOH로 적정된 다음 산가는 다음 계산식으로 구하였다.

$$\text{산가} = \frac{5.61 \times KOH \text{ 소비량}(ml) \times KOH \text{ factor}}{\text{시료량}(g)}$$

나. 과산화물가의 측정

시료 1 g을 200 mL 삼각플라스크에 취한다음 용매(acetic acid : chloroform = 3 : 2, v/v)를 30mL가한다. 여기에 포화 KI를 0.5 mL 넣은 다음 격렬하게 흔들어 주고 1 분간 정치시킨다. 여기에 증류수 30 mL을 가하고 1%전분 1 mL을 붓은 다음 0.01N $Na_2S_2O_3$ 로 적정한다.

$$\text{과산화물가} = \frac{10 \times 0.01N Na_2S_2O_3 \text{ factor} \times 0.01N Na_2S_2O_3 \text{ 소비량}(mL)}{\text{시료량}(g)}$$

다. 지방산 조성의 측정

참기름 약 0.2 g을 50 mL의 둥근플라스크에 취하고 5 mL의 0.5N NaOH /methanol용액을 가하고 5분간 환류냉각시키면서 검화시킨다. 여기에 5 mL의 BF_3 /methanol를 가하고 5분간 반응시켜 지방산 methylester를 제조한 다음 5 mL의 hexane을 가하여 지방산 methyl ester를 추출한다. 이것을 무수황산나트륨이 채워져 있는 파스테르피펫을 통과시켜 탈수시킨 다음 GC로 분석한다.

Instrument	HP-5890 Series II plus
Column	HP-FFAP 0.32mm x 30m
Oven	160(1)-3-220(5)
Inj. and Det.	230°C, 250°C
Carrier gas	He, 1.5mL/min
Split ratio	1 : 30

라. 근적외선 분광(NIR)의 측정

참기름 시료 약 0.5mL을 알루미늄 시료셀에 취하고 투명 cover를 덮고 NIR spectrum을 측정하였다(Fig. 4.3). NIR spectrum은 현장용인 IA450(BRAN+LUEBBE, Germany)로 19개 파장에 걸쳐 spectrum을 측정하였고 연구용인 IA500(BRAN+LUEBBE, Germany)로는 1100nm에서 2500nm까지 2nm 간격으로 spectrum을 측정하였다.

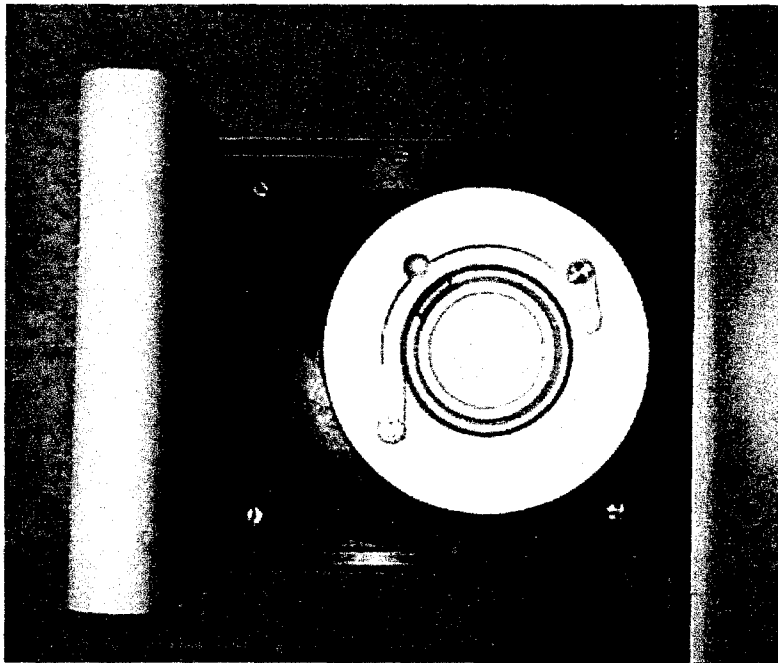


Fig. 4.3 Sample compartment for measuring transmittance of sesame oil.

마. 검량선 작성

다중회귀분석법(multiple linear regression, MLR), 부분최소자승법 (partial least squares regression, PLSR) 및 주요성분분석법(Principle component regression, PCA)를 사용하여 NIR측정값과 기존분석법과의 상관관계를 통계적인 방법으로 도출하였으며 이 중 가장 상관관계가 높은 검량식을 사용하여 시료를 측정하였다.

제 3절 결과 및 고찰

1. 참기름의 성분분석

참기름의 품질을 나타내는 유효성분으로 참기름의 산패정도를 나타내는 과산화물가(peroxide value, POV), 산가(acid value, AV) 및 지방산 조성이 있다. 참기름을 제조하기 위하여 210 - 220℃ 정도에서 가열하여 복제되는데 이러한 과정에서 여러 화학적인 변화를 받아 기름중에 함유된 불포화지방산이 산화되면서 과산화물이 생성된다. 이러한 과산화물은 참기름의 품질에 큰 영향을 미치며 이러한 화합물이 많으면 참기름의 품질은 저하된다.

참기름은 가공, 저장 및 유통과정에서 대기 중의 산소, 빛 등에 의하여 산패되고 이 때 지방의 구성성분인 지방산이 유리되어 유리지방산의 함량이 증가하게 된다. 유리지방산의 함량이 증가되면 산패취가 나며 참기름의 품질은 급격히 저하된다. 이와 같이 참기름의 품질을 평가하는데 과산화물가와 산가는 매우 주용한 의미를 지니므로 이를 쉽고 빠르게 분석할 수 있는 기술의 개발은 매우 중요하다.

근적외 분광법을 이용하여 이러한 성분의 함량을 신속하게 측정하기 위하여 시중에 유통되고 있는 참기름과 자체 제조한 참기름의 성분을 분석한 결과를 표 4.1에 나타내었다. 과산화물가의 경우 2.54 - 11.46의 범위이었고, 산가는 0.61에서 4.12로 비교적 다양한 분포를 나타내고 있었다.

참기름의 지방산조성은 참기름에 타식용유가 함유되어 있는지를 결정할 수 있는 주용한 성분으로 참기름에 타식용유가 함유되어있는지의 여부에 대한 연구는 많이 이루어져왔다. 주로 기체크로마토그래프를 사용하여 지방산 조성을 분석하는 방법이 일반적인 방법으로 되어있다. 실험에 사용된 참기름 시료의 지방산조성을 GC로 분석한 결과 palmitic acid는 6.75 - 11.57%의 범위이었고 stearic acid는 4.15 - 6.38%, oleic acid는 32.35 - 45.58, linoleic acid는 40.09 - 49.57%이었으며 지방산의 각각의 조성비를 구한 결과 지방산 조성비 중 가장 중요한 oleic acid에 대한 linoleic acid의 비율을 보면 80.8-145.2로 평균 112.9%를 나타내었다.

Table 4.8 Analytical results of sesame oil by conventional methods

Sample	POV	AV	PAL	STE	OLE	LIN	P/S	O/S	L/S	L/O
001	5.4	1.74	8.96	5.17	39.76	46.1	173.4	769.1	891.6	115.9
002	4.55	1.77	8.35	5.01	39.69	46.34	166.6	791.8	924.4	116.7
003	4.02	2.35	8.69	4.92	42.66	43.72	176.6	866.6	888.3	102.5
004	3.27	1.9	9.32	5.48	39.97	45.24	170.1	729.7	825.9	113.2
005	4.13	2.28	9.31	5.58	40.03	45.08	167	717.7	808.4	112.6
006	5.46	0.98	8.8	5.45	44.15	41.19	161.6	810.5	756.3	93.32
007	4.41	1.45	8.91	5.01	40.11	44.07	177.9	800.7	879.7	109.9
008	7.43	1.76	8.86	5.16	40.53	45.32	180	823.3	920.6	111.8
009	4.45	0.97	8.89	6.17	42.29	40.28	144	685.4	652.8	95.23
010	2.85	1.72	8.93	5.15	41.15	43.48	173.6	799.7	845.1	105.7
011	4.6	3.18	9.15	5.36	38.85	43.05	170.7	724.5	802.8	110.8
012	3.99	2.85	9.12	5.33	39.15	46.39	171.3	734.9	870.8	118.5
013	3.42	1.03	9.2	5.46	39.58	45.76	168.6	725.4	838.7	115.6
014	5.74	2.26	6.75	5.61	41.62	46.02	120.3	741.5	819.9	110.6
015	5.05	2.91	9.32	5.38	39.22	46.08	173.2	728.9	856.2	117.5
016	6.62	2.95	9.15	5.29	39.14	46.42	172.7	739.3	876.7	118.6
017	4.45	2.22	9.39	5.41	39.6	45.6	173.8	732.7	843.5	115.1
018	3.64	2.38	9.3	5.51	40.45	44.74	168.8	734.4	812.2	110.6
019	4.1	2.49	9.49	5.79	41.66	43.06	163.8	719.1	743.3	103.4
020	4.68	2.78	9.21	5.51	40.29	44.99	167.1	731	816.4	111.7
021	4.88	2.25	9.47	5.49	39.92	44.6	172.3	726.5	811.7	111.7
022	4.09	1.83	9.67	5.76	41.16	43.41	167.8	714.6	753.7	105.5
023	4.59	3.43	9.15	5.27	38.74	46.84	173.7	735.5	889.1	120.9
024	2.99	1.98	9.48	5.85	41.28	43.14	162	705.3	737.1	104.5
025	3.42	2.51	9.58	5.43	39.48	45.51	176.5	727.4	838.4	115.3
026	3.37	2.1	9.35	5.54	39.56	45.55	168.6	713.5	821.7	115.2
027	2.64	2.51	9.4	5.52	40.41	44.67	170.3	732	809	110.5
028	4.17	2.45	9.09	5.55	39.85	40.09	163.6	717.6	721.8	100.6
029	4.03	3.23	9.22	5.47	40.2	44.89	168.5	734.9	820.6	111.7
030	3.11	2.26	9.32	5.62	39.8	45.26	165.8	707.8	804.9	113.7
031	9.33	2.32	9.96	5.51	40.37	44.05	180.7	732.6	799.5	109.1
032	3.55	1.57	8.99	5.06	39.63	46.09	177.8	783.8	911.5	116.3
033	4.36	3.12	9.35	4.46	40.07	45.81	209.4	897.6	1026	114.3
034	4.06	1.36	9.63	6.01	42.9	41.15	160.4	714.3	685.2	95.92
035	9.33	1.14	9.25	4.91	39.08	46.4	188.2	795.4	944.2	118.7

Table 4.8 Continued

Sample	POV	AV	PAL	STE	OLE	LIN	P/S	O/S	L/S	L/O
036	6.27	1	8.32	4.57	40.94	45.78	182.2	896.2	1002	111.8
037	4.73	1.14	9.26	4.93	39.34	45.45	187.7	797.3	921	115.5
038	4.5	1.49	8.99	5.01	39.63	46.05	179.6	791.6	919.8	116.2
039	5.71	0.63	9.55	6.38	43.39	40.37	149.7	680.1	632.8	93.05
040	4.23	0.66	10.31	4.33	42	43.08	238	969.2	994.1	102.6
041	4.12	1.51	8.97	5.05	39.41	46.24	177.5	779.8	915.1	117.3
042	8.64	2.86	9.48	5.74	41.03	43.44	165.1	714.8	756.9	105.9
043	6.21	0.61	9.52	6.38	43.23	40.56	149.3	677.8	636	93.82
044	10.29	0.74	10.21	5.22	41.53	42.77	195.6	796	819.7	103
045	11.46	2.14	11.57	5.69	45.58	36.82	203.4	801.3	647.3	80.79
046	10.85	1.68	9.57	4.15	43.06	42.91	230.3	1037	1033	99.65
047	10.95	2.35	9.84	4.92	39.89	45.36	200.1	811.3	922.5	113.7
048	5.07	3.23	9.13	5.03	37.92	47.93	181.5	753.9	952.8	126.4
049	6.6	2.44	9.41	5.91	41.26	43.42	159.4	698.5	735.2	105.3
050	4.59	2.53	9.47	5.84	42.61	41.76	162.3	730.1	715.6	98.01
051	6.2	1.78	9.69	6.03	42.28	42	160.8	701.7	697	99.33
052	4.57	1.43	9.67	6.1	42.96	41.06	109.2	703.9	672.7	95.58
053	5.76	2.65	9.3	5.26	39.66	45.46	176.9	754.4	864.8	114.6
054	5.46	1.56	9.48	6.11	42.58	41.83	155.1	696.5	684.2	98.24
055	5.87	3.01	9.17	5.08	38.03	47.02	261	748.6	939.3	125.5
056	7.13	3.68	9.17	5.07	38.42	47.34	181	758	934	123.2
057	6.35	2.22	9.02	5	38.72	47.26	180.4	774.2	945	122.1
058	5.2	2.04	9.55	5.88	42.63	41.62	162.3	724.8	707.7	97.64
059	3.28	1.82	8.46	5.2	38.54	47.41	162.6	741.1	911.8	123
060	4.55	1.64	8.51	4.72	38.73	47.75	180.3	820.8	1012	123.3
061	6.44	2.24	9.15	5.32	39.75	45.78	171.9	746.8	860.1	115.2
062	7.29	1.84	8.74	5.48	39.48	46.31	159.5	720.4	845	117.3
063	10.67	2.17	8.91	5.29	38.91	46.75	168.2	734.9	883	120.1
064	5.07	2.05	9.43	5.4	40.18	44.67	174.6	744.3	827.4	111.2
065	10.21	3.25	9.05	5.34	38.89	46.72	169.5	728.5	875.1	120.1
066	4.27	1.42	8.67	5.38	39.67	45.93	162.9	745.3	863	115.8
067	6.63	0.85	9.4	6.28	41.81	42.51	149.6	665.5	676.6	101.7
068	5.53	2.12	8.72	5.28	38.84	46.82	165.3	735.9	887.2	120.6
069	8.47	2.39	9.06	5.34	39.13	44.05	169.5	732.3	824.3	112.6
070	7.97	2.08	8.75	5.42	38.86	45.9	161.3	716.7	846.6	118.1

Table 4.8 Continued

Sample	POV	AV	PAL	STE	OLE	LIN	P/S	O/S	L/S	L/O
071	7.65	2.21	8.89	5.23	38.11	47.61	169.9	728.3	909.9	124.9
072	5.53	1.44	8.84	5.93	41.82	43.09	149.2	705.7	727.2	103.1
073	5.25	2.53	9.04	5.43	39.43	45.96	166.7	726.6	846.8	116.6
074	9.06	2.33	9.16	4.51	35.62	46.2	203.2	790.4	1025	129.7
075	4.21	0.74	8.06	5.07	45.32	41.22	158.8	893.5	812.7	90.96
076	7.66	2.53	8.79	5.38	38.23	44.6	163.5	711.2	829.7	116.7
077	5.5	2.07	8.67	5.29	38.7	46.91	163.8	731.3	886.6	121.2
078	5.15	1.48	9.05	5.62	39.96	44.52	161.2	711.6	792.8	111.4
079	7.62	1.76	9.2	4.8	32.35	46.97	191.8	674.1	978.9	145.2
080	4.42	0.83	9.12	5.42	40.11	45.36	168.3	740.5	837.4	113.1
081	4.04	1.51	9.53	4.54	35.95	49.57	209.9	791.4	1091	137.9
082	4	2.5	8.89	5.16	38.22	47.73	172.4	741.1	925.6	124.9
083	2.54	2.8	9.34	5.19	38.15	47.31	180	735	911.5	124
084	2.54	1.59	9.53	4.74	37.17	48.56	200.9	783.7	1024	130.7
085	4.04	1.08	9.26	5.14	38.95	46.64	180.1	757.1	906.6	119.7
086	5.48	1.95	8.89	5.29	39.89	45.61	168.1	754.5	862.7	114.3
087	3.25	4.12	9.51	5.03	37.7	47.75	189	749.2	948.9	126.7
088	3.52	2.27	9.13	5.3	38.11	47.46	172.1	718.5	894.7	124.5
089	4.07	2.73	8.7	5.19	37.66	47.22	167.7	726.1	910.5	125.4
090	4.59	2.13	9.03	5.1	37.62	48.11	177.3	738.3	944.3	127.9
Min	2.54	0.61	6.75	4.15	32.35	40.09	109.2	674.1	636.0	80.8
Max	11.46	4.12	11.57	6.38	45.58	49.57	238.0	1037	1091	145.2
Aver	5.46	2.04	9.18	5.34	40.00	44.94	173.4	753.1	849.7	112.9

Table 4.9 Analytical results of sesame oil for validation of calibration curve

Sample	POV	AV	PAL	STE	OLE	LIN	P/S	O/S	L/S	L/O
S01	5.45	3.16	9.09	5.43	38.59	46.48	167.5	710.7	856.1	120.5
S02	3.97	1.2	8.76	5.46	38.9	45.06	160.3	712.2	825.1	115.9
S03	3.54	0.74	8.67	5.49	39.65	45.78	157.9	722.4	833.8	115.5
S04	4.07	1.03	8.57	5.39	39.71	45.83	159.1	736.6	850.1	115.4
S05	3.52	2.3	9.25	5.38	39.18	46.18	171.9	728.2	858.3	117.9
S06	4.25	0.97	8.96	5.45	39.67	45.92	164.4	728	842.7	115.8
S07	4.33	2.18	9.11	5.14	39.26	46.17	177.3	764.4	898.9	117.6
S08	3.7	1.93	9.13	5.24	37.39	48.24	174.2	713.2	920.3	129
S09	3.05	0.86	8.85	5.31	38.97	46.53	166.6	734.1	876.5	119.4
S10	3	0.94	8.82	5.51	39.15	46.06	160	709.9	835.2	117.7
S11	4.59	1.94	9.04	5.06	37.65	48.25	178.8	744.6	954.1	128.1
S12	2.99	2.07	8.64	4.34	38.78	47.87	199.3	894.2	1104	123.4
S13	3.56	1.29	8.62	5.2	39.79	46.21	165.7	764.5	887.9	116.1
S14	3.52	2.55	8.92	4.98	37.63	47.31	179.2	755.9	950.2	125.7
S15	3.54	2.22	9.12	5.14	38.39	47.36	177.5	747.4	922.2	123.4
S16	4.44	2	9.29	5.09	37.66	47.65	182.5	739.7	935.8	126.5
S17	5.08	2.11	8.96	4.93	38.58	47.21	181.6	782	956.9	122.4
S18	6.09	2.07	9.54	5.72	41.46	42.95	181.5	788.6	817	103.6
S19	4.3	2.19	9.64	5.1	38.44	46.82	189	753.5	917.8	121.8
S20	4.44	2.53	8.84	5.15	39.61	46.39	171.5	768.7	900.3	117.1
S21	7.58	3.33	9.07	5.18	38.43	47.02	174.9	741.5	907.3	122.4
S22	3.56	1.77	9.51	4	34.96	51.53	237.8	874.4	1289	147.4
S23	8.2	3.83	9.7	5.31	38.7	46.29	182.7	729.1	872.1	119.6
Min	2.99	0.74	8.57	4	34.96	42.95	157.9	709.9	817	103.6
Max	8.2	3.83	9.7	5.72	41.46	51.53	237.8	894.2	1289	147.4
Aver	4.38	1.96	9.05	5.17	38.72	46.74	176.57	754.04	913.54	120.9

2. 참기름의 근적외분광의 측정

가. 참기름 근적외선 분광의 특성

Fig. 4.4는 수집한 참기름의 NIR spectra를 19개 필터가 장착된 현장용 근적외분광분석기(IA450)로 측정한 것이다. 1722nm와 2139nm, 2310nm에서 피크가 나타났는데 1722의 경우 $-\text{CH}_2$ 에 의한 피크이고, 2139nm의 경우 $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 에 의한 피크이며, 2310nm의 경우 $-\text{CH}_3$ 에 의한 피크로 추정된다. 연구용의 근적외분석기(IA500)로 측정하였을 경우도 Fig. 4.5에서 보는 바와같이 비슷한 양상을 나타내었다.

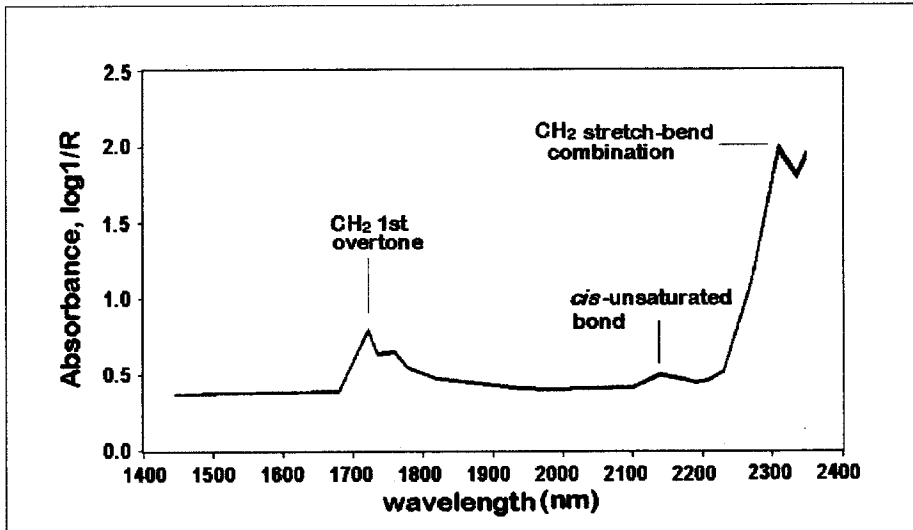


Fig. 4.4 Spectra of sesame oil by fixed-type NIR.

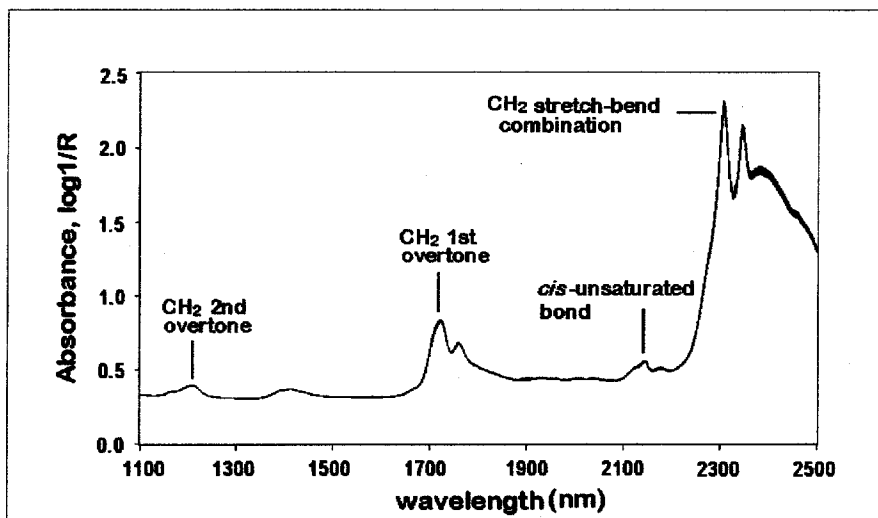


Fig. 4.5 Spectra of sesame oil by grating-type NIR.

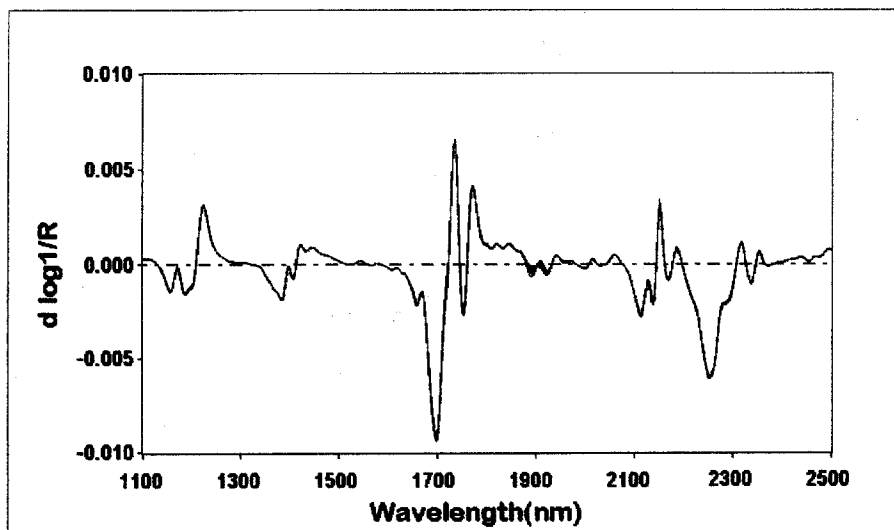


Fig. 4.6 First derivatives of NIR spectra of sesame oil.

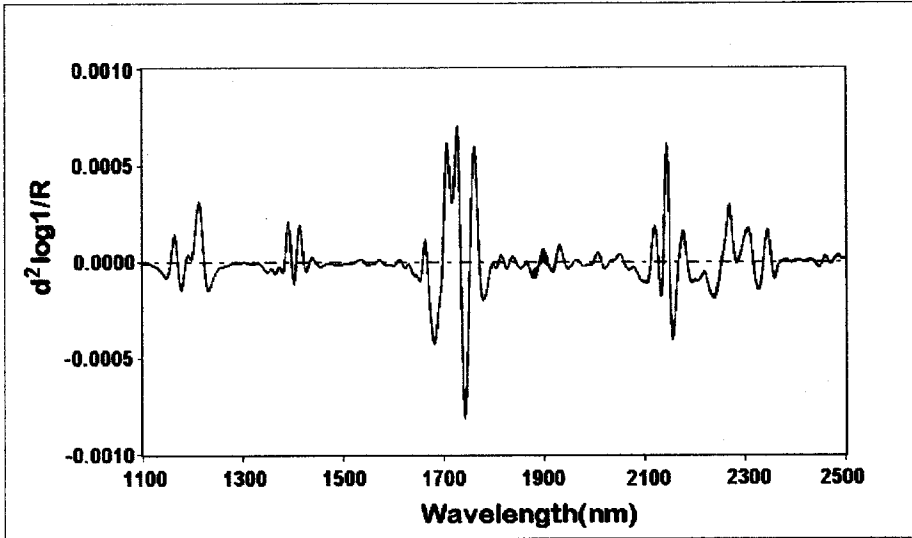


Fig. 4.7 Second derivatives of NIR spectra of sesame oil.

한편 그림 4.8과 그림 4.9는 참기름, 콩기름, 옥수수기름, 고추씨기름 및 들기름의 근적외분광을 측정된 것을 나타내었다. 2110nm에서 2200nm 사이에서 참기름과 다른 식용유 사이에 차이가 있음을 알 수 있었다. 이와같이 유지의 종류가 달라지면 흡수 스펙트럼도 차이가 있으며 이들 스펙트럼을 1차미분한 그림 4.10과 그림 4.11을 보면 그 차이가 더욱 뚜렷함을 알 수 있어 참기름에 다른 식용유가 첨가된 경우 이를 이용하면 참기름에 타식용유가 혼입정도를 판정할 수 있을 것으로 추정된다. 이에 대한 연구는 그 필요성에 따라 추후 계속적으로 이루어져야 할 것으로 사료된다.

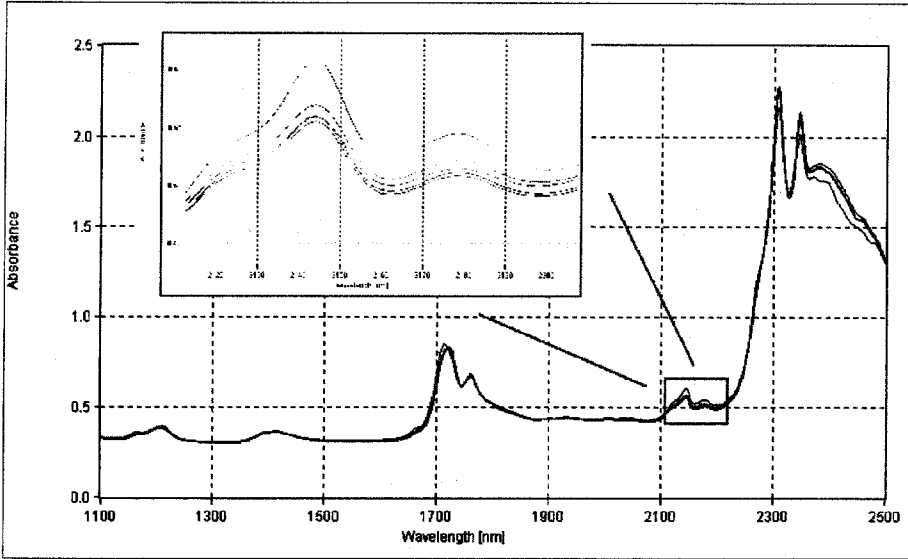


그림 4.8 여러종류 식용유의 근적외스펙트럼의 비교

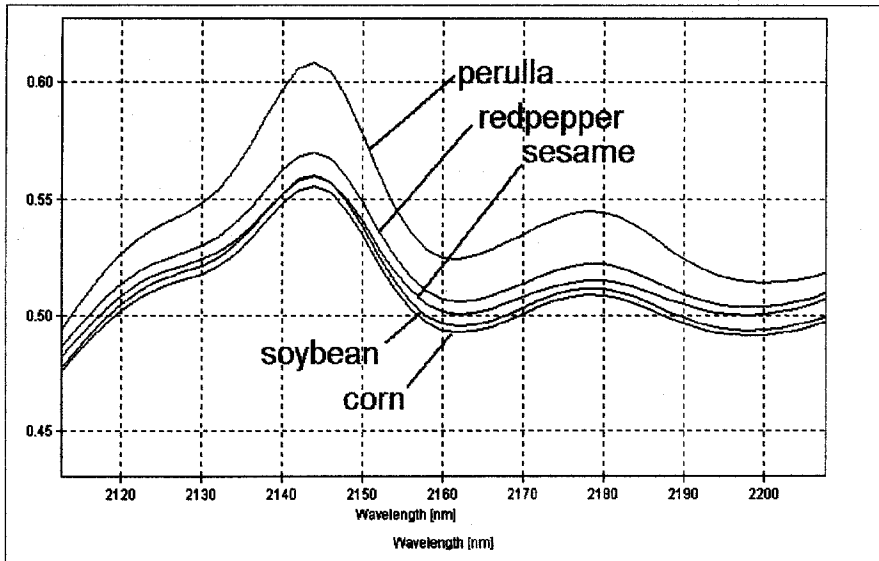


그림 4.9 여러종류 식용유의 근적외스펙트럼의 상세비교

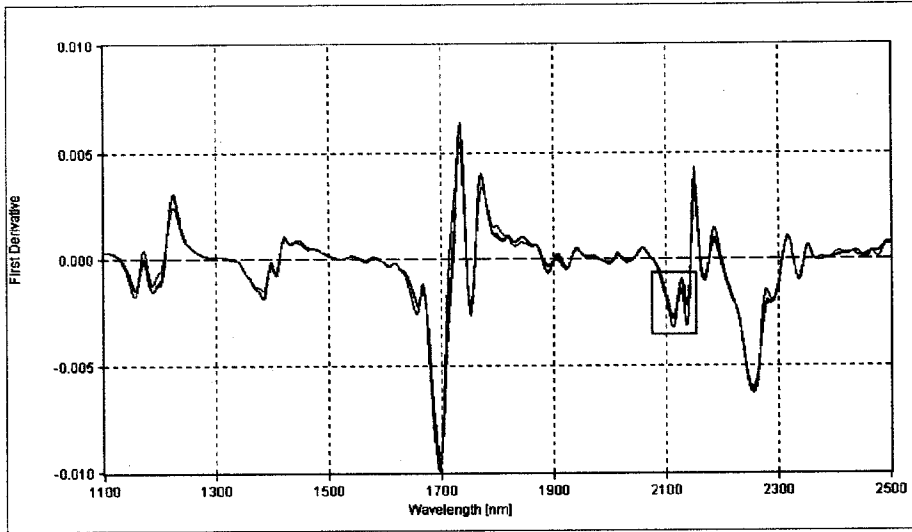


그림 4.10 여러종류 식용유의 1차미분 근적외스펙트럼의 비교

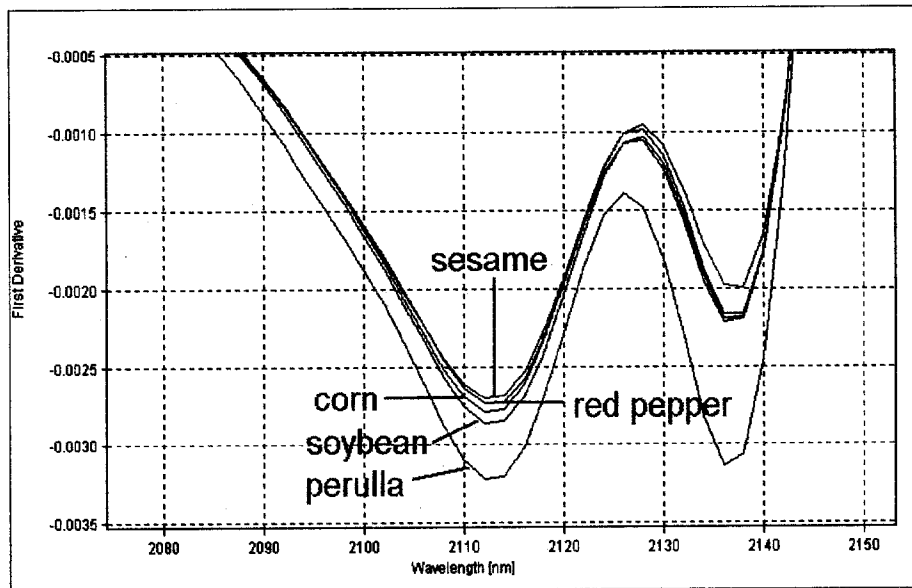


그림 4.11 여러종류 식용유의 1차미분 근적외스펙트럼의 상세비교

나. pathlength와 cover plate의 차이에 의한 측정정밀도의 비교

참기름의 NIR를 측정하는데 있어 시료의 두께에 해당하는 pathlength의 차이에 대한 근적외분광의 흡광도 차이를 보기 위하여 측정셀의 두께를 0.2mm와 1.0mm로 하여 스펙트럼의 차이를 그림 4.12에 나타내었다. 이 때 사용한 셀의 cover는 유리를 사용하였다. 근적외분광의 흡수스펙트럼은 시료셀의 pathlength에 따라서 흡수정도가 확연히 달랐으며 이를 1차미분한 경우 (그림 4.13) 1100nm에서 1800nm사이에서 두 스펙트럼의 차이가 뚜렷하였으며 2200nm 부근에서도 현저한 차이가 있었다. 따라서 pathlength의 차이에 의하여 근적외분광선의 차이가 인정되었고 시료의 pathlength를 0.2mm로 하였을 때 시료의 취급이 용이하고 pathlength를 1.0mm로 한 경우 2300nm 이상에서 심한 noise가 관찰되었으나 0.2mm의 경우 noise가 낮아 안정된 spectra를 얻을 수 있었다. 한편 sample cell의 pathlength를 조절하기 위하여 덮게되는 cover의 재질에 따른 차이를 보기 위하여 quartz와 glass 두 종류를 사용하여 측정된 spectra를 Fig. 4.14에 나타내었다.

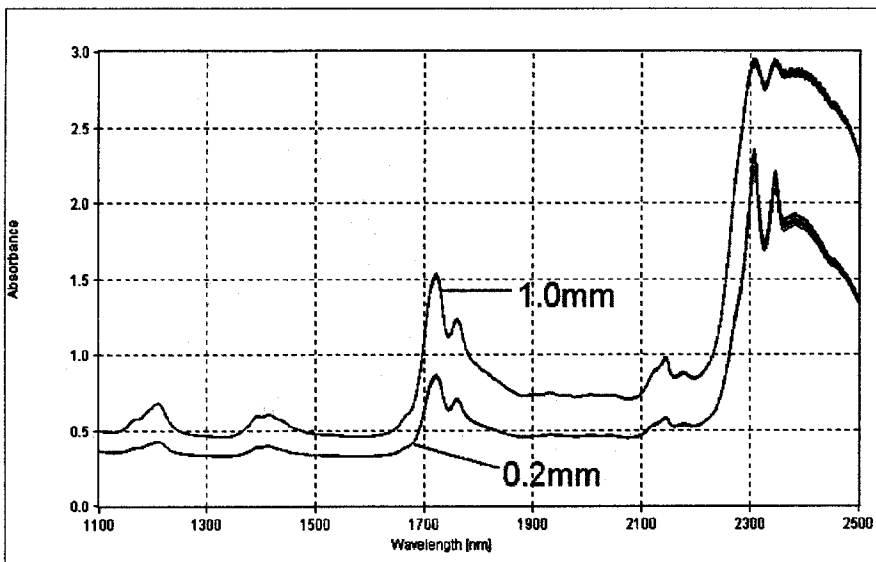


그림 4.12 시료셀의 pathlength차이에 의한 스펙트럼 비교

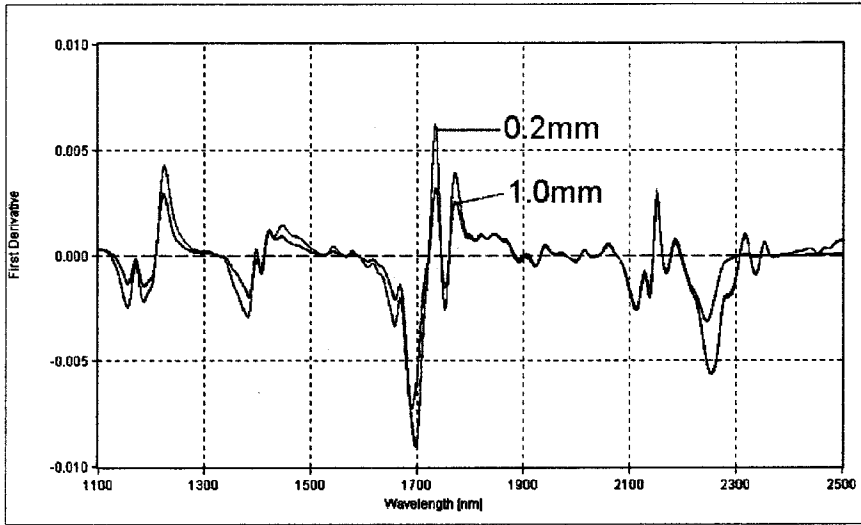


그림 4.13 시료셀의 pathlength차이에 의한 1차미분 스펙트럼 비교

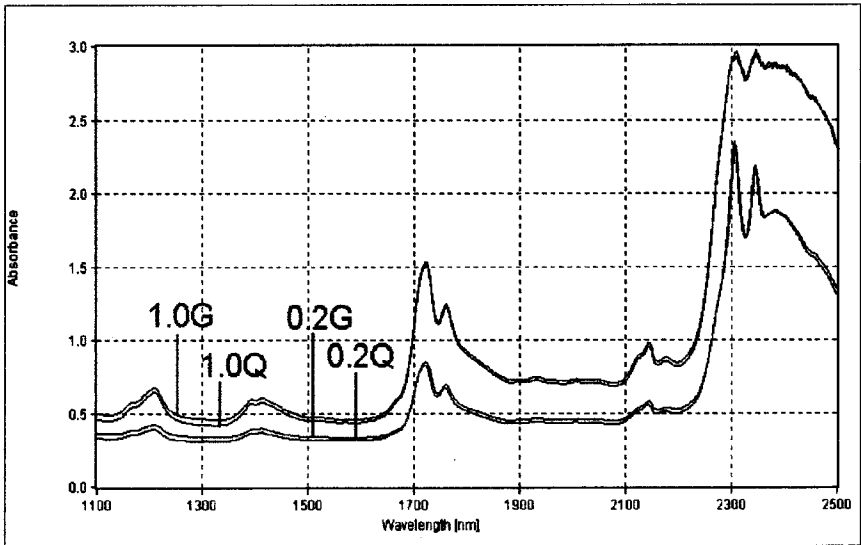


그림 4.14 시료셀의 cover plate 차이에 의한 스펙트럼 비교

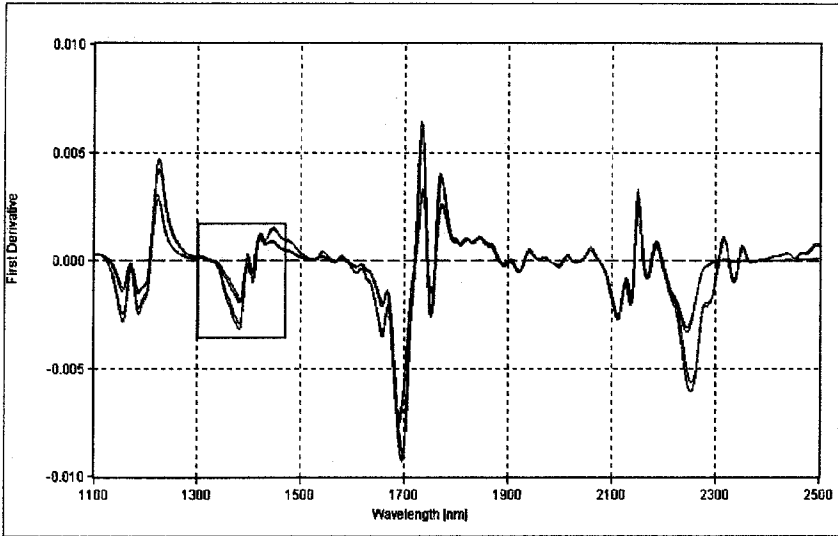


그림 4.15 시료셀의 cover plate 차이에 의한 1차미분 스펙트럼 비교

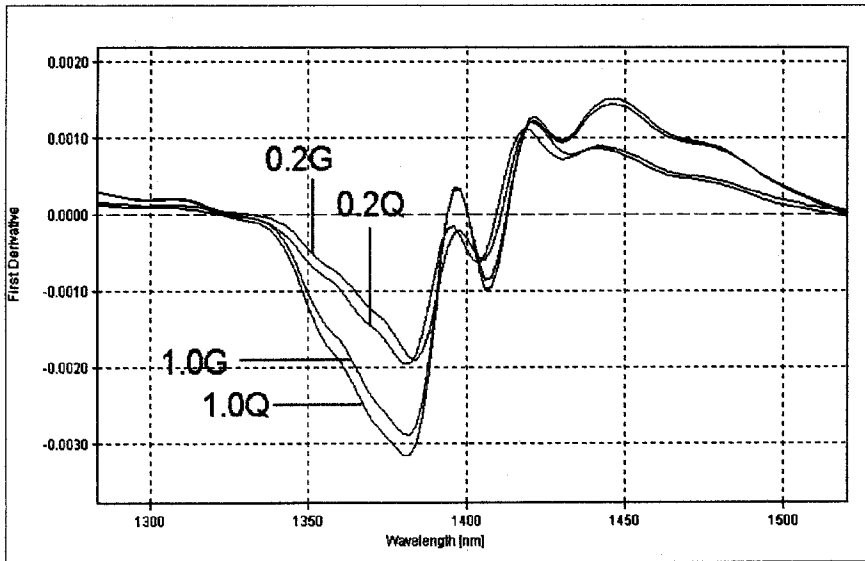


그림 4.16 시료셀의 cover plate 차이에 의한 1차미분 스펙트럼 상세비교

한편 참기름 시료 20점에 대하여 시료셀의 cover plate재질을 glass와 quartz로 하여 측정된 경우 그 결과를 비교하여 표 4.10, 표 4.11 및 표 4.12에 나타내었다. 5개파장을 선정하여 측정정밀도를 비교한 결과 시료의 pathlength가 0.2mm인 경우는 glass를 사용한 것이 석영을 사용한 것에 비하여 측정정밀도가 비교적 나은 것으로 나타나 참기름의 근적외분광을 측정하기 위하여 glass를 사용하여도 문제가 없는 것으로 나타났다.

Pathlength를 0.3mm로 한 경우를 보면 acid value, POV 및 palmitic acid는 석영이 유리보다 나왔으나 stearic, oleic, linoleic acid 및 L/O의 비율은 석영이 유리보다 좋은 결과를 나타내었다. Pathlength 1.0mm로 한 경우 석영이 유리에 비하여 측정정밀도가 높았으나 유리를 사용하여도 큰 차이는 없었다. 따라서 참기름의 유효성분을 근적외분석기를 사용하여 측정할 경우 cover plate로 석영뿐만 아니라 유리를 사용하여도 무방할 것으로 생각되었다.

표 4.10 참기름을 0.2mm plate로 측정할 경우 정밀도 비교

Consts	Cover plate	Wavelength (nm)	R	SEE
AV	Glass	1768, 2354, 2440, 2468, 2478	0.9752	0.144
	Quartz	1108, 1260, 1272, 1284, 1372	0.9370	0.210
POV	Glass	1296, 1306, 1316, 1324, 1332	0.9325	0.874
	Quartz	1110, 1724, 1816, 1824, 2356	0.8479	1.283
PAL	Glass	1184, 1858, 2416, 2424, 2438	0.9376	0.112
	Quartz	1276, 1294, 1560, 1586, 1618	0.9234	0.123
STE	Glass	1724, 2300, 2314, 2360, 2396	0.9448	0.184
	Quartz	1104, 1248, 1788, 2322, 2490	0.9291	0.207
OLE	Glass	1396, 2138, 2148, 2428, 2476	0.9721	0.590
	Quartz	1106, 1252, 1412, 1472, 2210	0.9543	0.751
LIN	Glass	1286, 1328, 1344, 1436, 2352	0.9595	0.629
	Quartz	1208, 1292, 1912, 2414, 2428	0.9584	0.637
L/O	Glass	1780, 1788, 1968, 2252, 2270	0.9070	5.457
	Quartz	1106, 1254, 1460, 1722, 2478	0.8883	5.953

표 4.11 참기름을 0.3mm plate로 측정할 경우 정밀도 비교

Consts	Cover plate	Wavelength (nm)	R	SEE
AV	Glass	2364, 2392, 2404, 2436, 2452	0.9342	0.214
	Quartz	1174, 1181, 2234, 2252, 2260	0.9159	0.241
POV	Glass	2294, 2326, 2334, 2464, 2390	0.8175	1.394
	Quartz	1202, 1402, 2356, 2386, 2468	0.9557	0.712
PAL	Glass	2112, 2418, 2426, 2462, 2480	0.9768	0.069
	Quartz	1312, 1356, 1364, 1512, 1532	0.9532	0.097
STE	Glass	2246, 2290, 2326, 2438, 2468	0.9184	0.222
	Quartz	1102, 1276, 1740, 1758, 2348	0.9668	0.143
OLE	Glass	1140, 1280, 1288, 1334, 1342	0.8785	1.202
	Quartz	1828, 1840, 2058, 2068, 2302	0.9347	0.893
LIN	Glass	1126, 1146, 1156, 1288, 1310	0.8936	1.003
	Quartz	1740, 1756, 2334, 2402, 2418	0.9756	0.490
L/O	Glass	1142, 1264, 1572, 1588, 1600	0.8883	5.954
	Quartz	1752, 2302, 2312, 2326, 2420	0.9828	2.389

표 4.12 참기름을 1.0mm plate로 측정할 경우 정밀도 비교

Consts	Cover plate	Wavelength (nm)	R	SEE
AV	Glass	2340, 2376, 2422, 2472, 2482	0.9218	0.235
	Quartz	2350, 2364, 2372, 2392, 2402	0.9480	0.191
POV	Glass	1362, 1468, 1476, 2318, 2394	0.9349	0.859
	Quartz	1904, 2312, 2334, 2354, 2452	0.9482	0.769
PAL	Glass	2340, 2366, 2396, 2468, 2482	0.9016	0.139
	Quartz	2318, 2350, 2376, 2402, 2414	0.9395	0.764
STE	Glass	2302, 2344, 2412, 2448, 2460	0.9499	0.175
	Quartz	1736, 1900, 2272, 2280, 2322	0.9541	0.168
OLE	Glass	1192, 1402, 2320, 2344, 2446	0.9326	0.908
	Quartz	1902, 2264, 2318, 2342, 2410	0.9203	0.984
LIN	Glass	1692, 2288, 2314, 2352, 2440	0.9722	0.522
	Quartz	1698, 1710, 2280, 2372, 2458	0.9548	0.663
L/O	Glass	2290, 2314, 2386, 2472, 2494	0.9585	3.693
	Quartz	1184, 1398, 1408, 2328, 2458	0.9660	3.530

다. 참기를 유효성분 분석을 위한 파장 추출

1) 현장용 근적외분석기에 의한 파장 추출

㉠ 산가

현장용 근적외분석기로 산가를 측정하기 위하여 유효파장을 추출하여 표 4.13에 나타내었다. 2개 파장을 선정한 경우 1680nm, 2190nm이었으며 4개 파장을 선정한 경우 1680, 1759, 1778 및 2190nm이었으며 6개 파장을 선정한 경우는 1680, 1759, 1778, 2190, 2208 및 2348nm이었고 이때 상관계수는 0.9498로 매우 높은 상관관계를 나타내었다.

표 4.13 산가측정을 위한 적정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1680 2190	0.8915	0.358	0.306
3	1680 1778 2190	0.9414	0.268	0.245
4	1680 1759 1778 2190	0.9460	0.259	0.223
5	1680 1759 1778 2190 2208	0.9487	0.254	0.205
6	1680 1759 1778 2190 2208 2348	0.9498	0.253	0.194
7	1734 1759 1778 1818 2100 2190 2230	0.9557	0.240	0.188

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

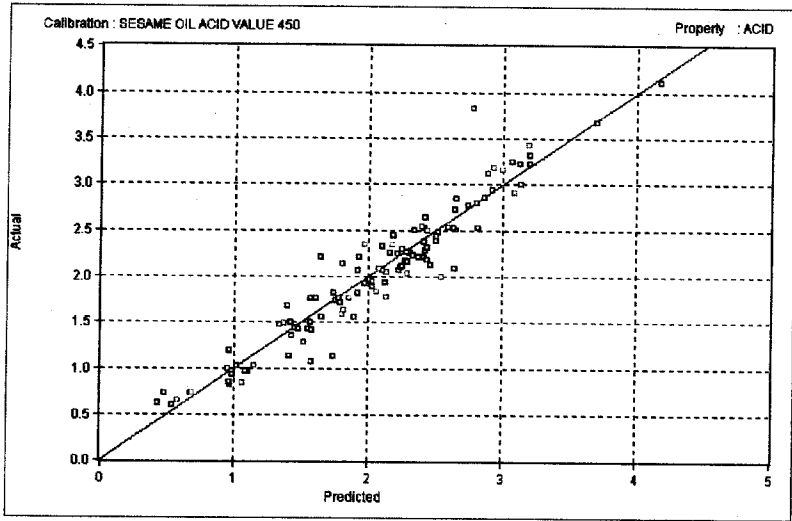


그림 4.17 산가측정의 적정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

⊖ POV

POV의 경우 2개파장을 설정한 경우 1778, 2270nm가 선정되었고 4개 파장의 경우 1778, 2270, 2310, 2336nm가 선정되었으며 6개의 파장이 선정된 경우 1778, 2190, 2208, 2230, 2270 및 2310nm가 선정되었으며 이대 상관계수는 0.5435로 매우 낮아 과산화물가를 현장용 근적외분석기로 측정하는 것은 용이하지 않음을 알 수 있었다.

표 4.14 POV측정을 위한 적정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1778 2270	0.4923	1.89	2.26
3	1778 1940 2270	0.4987	1.89	2.26
4	1778 2270 2310 2336	0.5101	1.89	2.26
5	1778 1982 2270 2310 2336	0.5263	1.88	2.26
6	1778 2190 2208 2230 2270 2310	0.5435	1.87	2.26
7	1778 2190 2208 2230 2270 2310 2336	0.5487	1.87	2.27

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

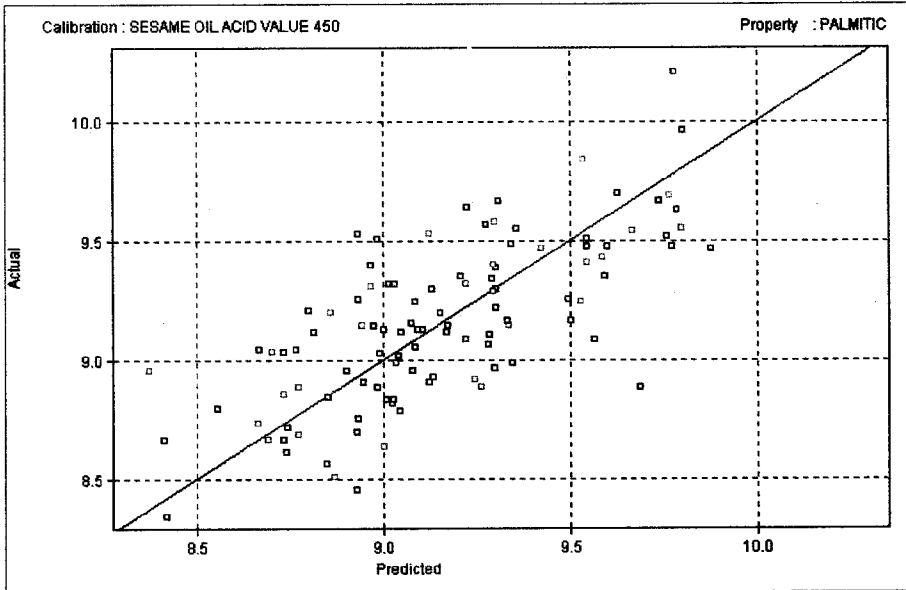


그림 4.18. POV측정의 적정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

㉠ Palmitic acid

참기름의 구성지방산인 palmitic acid를 근적외분석기로 측정하기 위하여 유효파장을 선정한 결과를 표 4.15에 나타내었다. 2개 파장을 선정한 경우 1734, 1759nm이었고 4개 파장을 선정한 경우 1722, 1734, 1778, 2139nm이었고 6개 파장을 선정한 경우 1722, 1734, 1778, 2139, 2310 및 2348nm이었으며 상관계수는 0.6421로 그다지 높지 않은 상관관계를 보였다. 7개 파장을 선정한 경우 1722, 1734, 1778, 2139, 2208, 2310 및 2348nm로 상관관계가 0.6585로 나타나 6개 파장을 선정한 경우와 큰 차이는 없었다. 따라서 참기름의 palmitic acid를 측정하기 위하여 근적외 분광기를 사용하는 경우 정확한 분석은 GC를 사용하는 것이 필요할 것으로 보여진다.

표 4.15 Palmitic acid 측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1734 1759	0.437	0.476	0.465
3	1722 1734 1778	0.5400	0.448	0.433
4	1722 1734 1778 2139	0.5856	0.435	0.423
5	1722 1734 1778 2139 2348	0.6147	0.426	0.418
6	1722 1734 1778 2139 2310 2348	0.6421	0.416	0.407
7	1722 1734 1778 2139 2208 2310 2348	0.6585	0.412	0.408

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

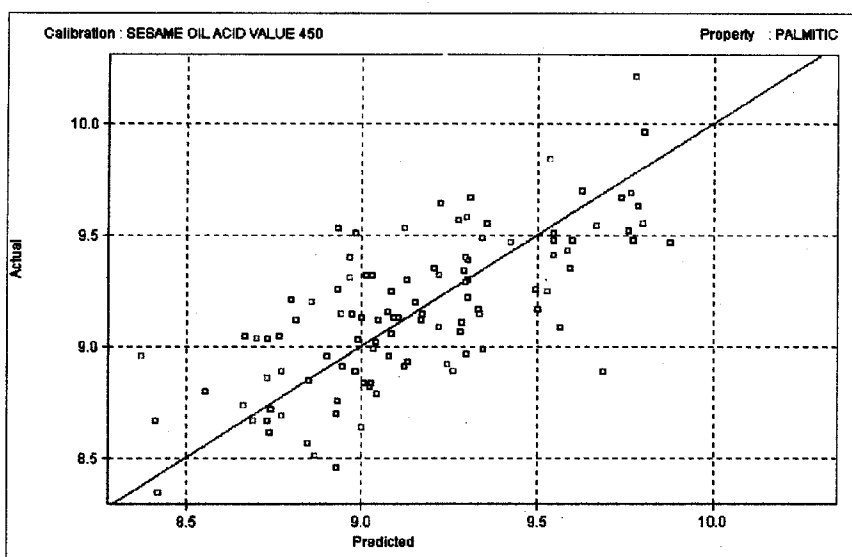


그림 4.19 Palmitic acid 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

⊖ Stearic acid

Stearic acid를 근적외분석기로 측정하기 위하여 유효파장자를 추출한 결과는 표 4.16과 같다. 2개 파장을 선정할 경우 1982, 2180nm가 선정되었고 이때의 상관계수는 0.6720이었다. 4개의 파장을 추출한 경우 1445, 1940, 1982 및 2180nm가 선정되었고 상관계수는 0.8139이었다. 또한 6개의 파장을 추출한 경우 1445, 1722, 1734, 1982, 2100 및 2336nm가 선정되었고 상관계수는 0.8258로 비교적 좋은 상관관계를 나타내었다.

표 4.16 Stearic acid측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1982 2180	0.6720	0.316	6.45
3	1445 1982 2180	0.7159	0.300	6.23
4	1445 1940 1982 2180	0.7294	0.296	6.02
5	1445 1722 1734 1982 2100	0.8139	0.253	5.93
6	1445 1722 1734 1982 2100 2336	0.8258	0.247	5.89
7	1445 1722 1734 1759 1982 2100 2336	0.8305	0.246	5.86

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

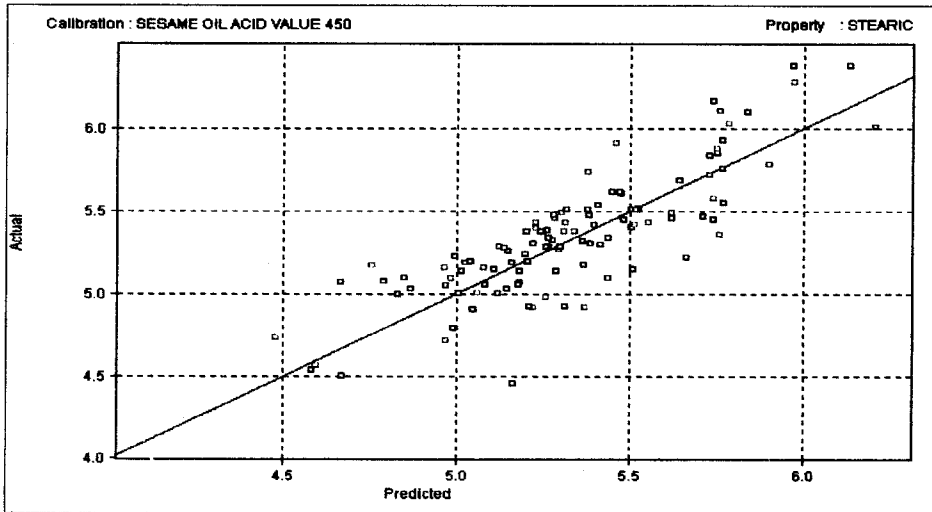


그림 4.20 Stearic acid 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

ⓐ Oleic acid

근적외분석기로 oleic acid를 측정하기 위하여 유효파장을 추출하여 표 4.17에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1818 및 2139nm가 선정되었고 6개 파장을 추출한 경우 1759, 1940, 1982, 2100, 2139 및 2270nm가 선정되었으며 상관계수는 0.9101로 매우 높았다.

표 4.17 Oleic acid측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1818 2139	0.8535	1.122	1.46
3	1982 2139 2270	0.8880	0.996	1.39
4	1759 1982 2139 2270	0.9010	0.949	1.32
5	1759 1982 2139 2270 2336	0.9048	0.935	1.24
6	1759 1940 1982 2100 2139 2270	0.9101	0.916	1.15
7	1759 1940 1982 2100 2139 2270 2336	0.9123	0.911	1.01

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

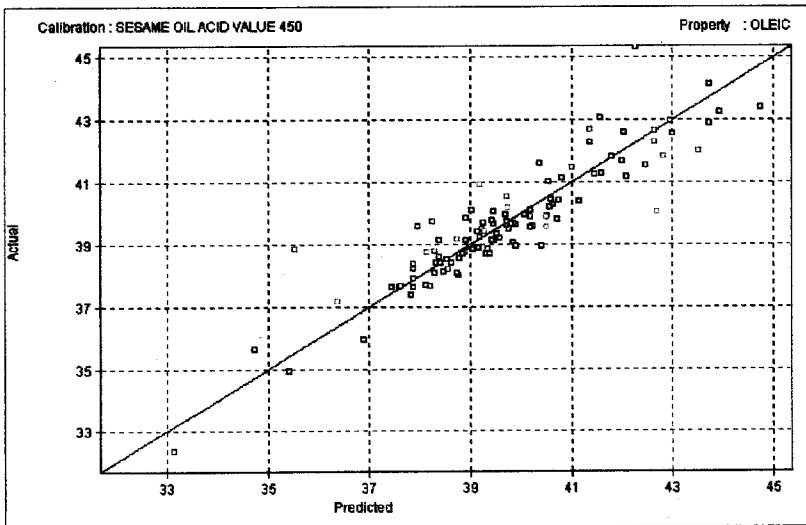


그림 4.21 Oleic acid 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

㉔ Linoleic acid

Linoleic acid의 함량을 근적외분석기로 측정하기 위하여 유효파장장을 추출하여 표 4.18에 나타내었다. 2개 파장을 선정한 경우 1982 및 2190nm이고 이때의 상관계수는 0.7105이었고 4개 파장을 추출한 경우 1445, 1940, 1982 및 2190nm로 상관계수는 0.7736으로 비교적 높은 상관계수를 나타내었으며 6개 파장을 추출한 경우 1445, 1680, 1818, 1940, 1982 및 2190nm이고 7개 파장을 추출한 경우 1445, 1680, 1818, 1940, 1982, 2190 및 2336nm가 추출되었고 상관계수는 0.8403으로 상당히 높은 상관관계를 나타내었다.

표 4.18 Linoleic acid측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1982 2190	0.7105	1.75	1.67
3	1445 1982 2190	0.7537	1.64	1.58
4	1445 1940 1982 2190	0.7736	1.59	1.50
5	1445 1680 1940 1982 2190	0.7964	1.53	1.49
6	1445 1680 1818 1940 1982 2190	0.8231	1.45	1.41
7	1445 1680 1818 1940 1982 2190 2336	0.8403	1.39	1.35

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

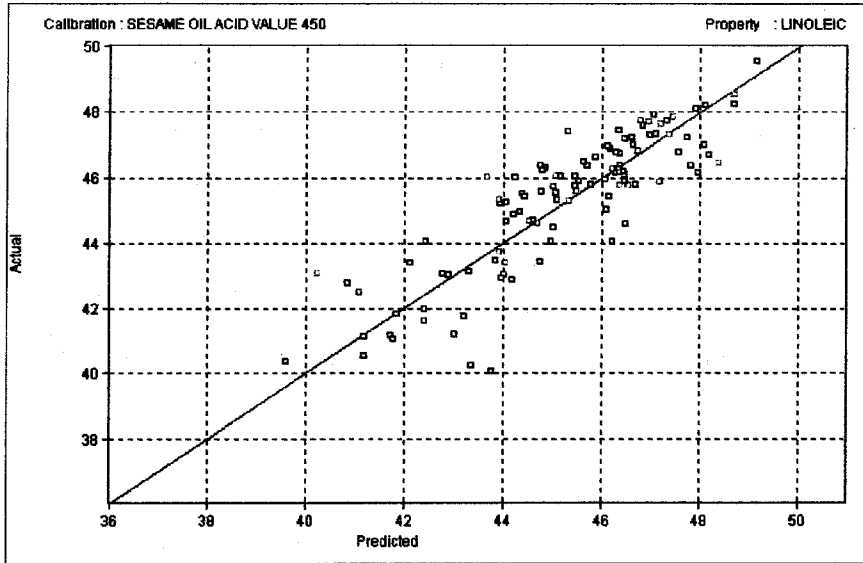


그림 4.22 Linoleic acid 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

⊙ Palmitic/Stearic(P/S) ratio

참기름의 품질을 측정할 경우 지방산 조성은 매우 중요한 의미를 가진다. 식용유는 종류에 따라 지방산의 조성비가 다르고 이를 분석할 경우 식용유의 종류를 추정할 수 있는 기초 자료를 제공한다. 따라서 식용유의 지방산 조성은 참기름과 같은 고가의 유지에 싼 식용유를 첨가한 것을 밝히는데 매우 중요한 단서가 되며 단순히 지방산 조성 뿐만 지방산의 상대적인 비율은 분석하면 유지의 종류를 더욱 분명하게 알 수 있다. 본 연구에서는 참기름의 구성 지방산 중 하나인 stearic acid에 대한 다른 지방산의 구성비를 분석하였다. 이것은 보통 GC를 사용하여 지방산 조성을 구한 다음 이로부터 계산식에 의하여 구성비를 산출할 수 있으나 본 연구에서 근적외선 분석기를 사용한 경우 계산식에 의하지 않고 직접 지방산의 구성비를 산출할 수 있는 방법에 대하여 연구하였다. 표 4.19는 stearic acid에 대한 palmitic acid의 비율 측정된 결과를 나타낸 것으로 2개의 파장을 추출한 경우 1982 및 2100nm가 선정되었고 6개의 파장을 추출한 경우 1445, 1722, 1734, 1759, 1982 및 2100nm가 선정되었으며 상관

계수는 0.6849로 비교적 낮은 상관계수를 나타내었다. 따라서 P/S 비율을 근적외분석기로 측정하기 위하여 보다 정밀도가 높은 방법에 대하여 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

표 4.19 P/S ratio 측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1982 2100	0.5217	18.05	24.67
3	1778 1982 2100	0.5733	17.45	23.05
4	1722 1759 1982 2100	0.6066	17.05	22.76
5	1722 1734 1759 1982 2100	0.6508	16.39	21.05
6	1445 1722 1734 1759 1982 2100	0.6849	15.84	20.23
7	1445 1722 1734 1759 1982 2100 2348	0.7105	15.40	19.54

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

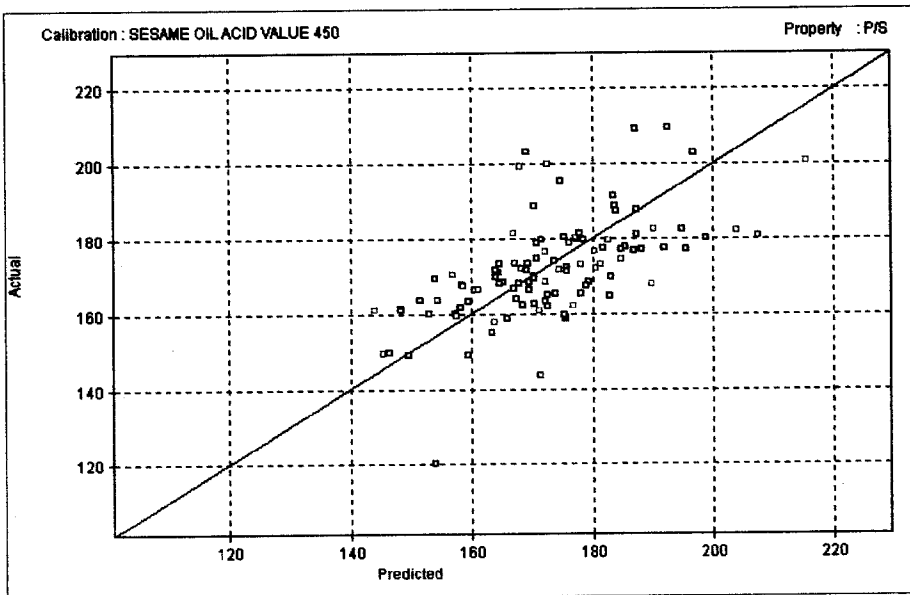


그림 4.23 P/S 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

◎ Oleic/Stearic(O/S) ratio

Stearic acid에 대한 oleic acid의 비율을 측정하기 위한 근적외분석기의 유효파장을 추출하여 표 4.20에 나타내었다. 7개 파장을 추출한 경우 1445, 1722, 1734, 1759, 1940, 2139 및 2270nm가 선정되었고 상관계수는 0.5933으로 상당히 낮았다.

표 4.19 O/S ratio측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1722 1734	0.3675	49.87	64.08
3	1445 1722 1734	0.4164	49.07	63.75
4	1445 1722 1734 1940	0.5082	46.79	62.44
5	1445 1722 1734 1759 1940	0.5650	45.13	61.27
6	1445 1722 1734 1759 1940 2270	0.5828	44.75	60.38
7	1445 1722 1734 1759 1940 2139 2270	0.5933	44.63	59.16

- ^a R : Multiple correlation coefficient
- ^b SEE : Standard error of estimate(n=90)
- ^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

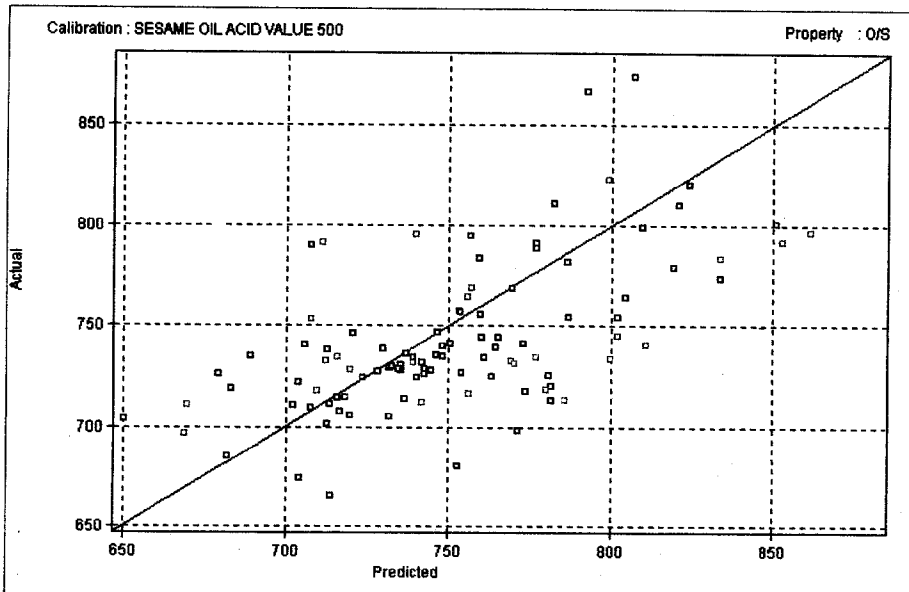


그림 4.24 O/S 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

⊗ Linoleic/Stearic(L/S) ratio

Stearic acid에 대한 Linoleic acid의 비율의 경우를 표 4.21에 나타내었는데 7개 파장을 추출한 경우 1722, 1759, 2208, 2230, 2270, 2310 및 2336nm가 선정되었고 상관계수는 0.5804로 상당히 낮았다.

표 4.21 L/S ratio측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1982 2230	0.4295	294.5	241.5
3	1445 1982 2230	0.4695	289.9	239.6
4	1445 1982 2100 2230	0.4992	286.3	235.7
5	1445 1982 2100 2208 2230	0.5057	287.0	230.5
6	1445 1982 2208 2230 2310 2336	0.5550	278.6	224.6
7	1722 1759 2208 2230 2270 2310 2336	0.5804	274.7	222.3

- ^a R : Multiple correlation coefficient
- ^b SEE : Standard error of estimate(n=90)
- ^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

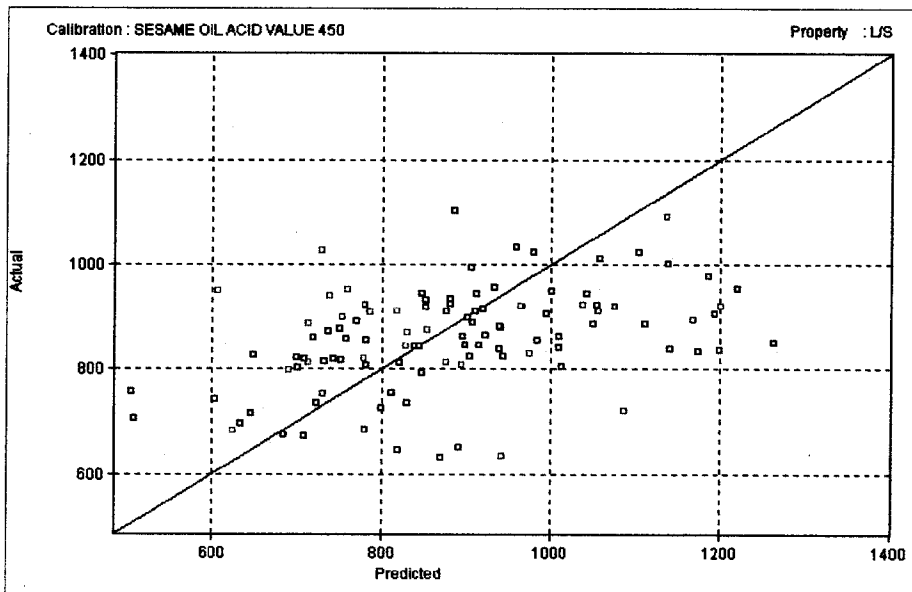


그림 4.25 L/S 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

⊗ Linoleic/Oleic(L/O) ratio

참기름은 oleic acid가 35 - 45% 정도 차지하고 linoleic acid가 40 - 50% 정도 차지하게 되어 oleic 에 대한 linoleic acid의 비가 일정한 수준을 유지한다. 참기름에 주로 혼합하는 옥수수기름의 경우 oleic acid에 대한 linoleic acid의 조성이 참기름과 현저히 달라 oleic에 대한 linoleic의 비율을 측정하면 참기름에 다른 식용유가 혼입된 정도를 쉽게 알 수 있다. 본 연구에서 참기름의 oleic acid에 대한 linoleic acid의 비율을 근적외분석기로 비파괴적으로 분석하기 위하여 유효파장을 추출하여 표 4.22에 나타내었다. 4개의 파장을 추출한 경우 1445, 1940, 1982 및 2190nm가 선정되었고 상관계수는 0.8734로 상당히 높았다. 또한 6개의 파장을 추출한 경우 1445, 1722, 1734, 1982, 2190 및 2336nm로 상관계수는 0.8897로 매우 높아 참기름 중의 주요지방산인 oleic acid에 대한 linoleic acid의 비율을 근적외분석기를 사용하여 비파괴적으로 분석하는 것이 용이함을 알 수 있었다.

표 4.22 L/O ratio측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1982 2190	0.8151	6.89	71.59
3	1445 1982 2190	0.8619	6.07	70.59
4	1445 1940 1982 2190	0.8734	5.87	69.86
5	1445 1722 1940 1982 2190	0.8766	5.84	68.77
6	1445 1722 1734 1982 2190 2336	0.8897	5.57	67.56
7	1445 1722 1734 1982 2190 2208 2336	0.8962	5.47	66.67

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

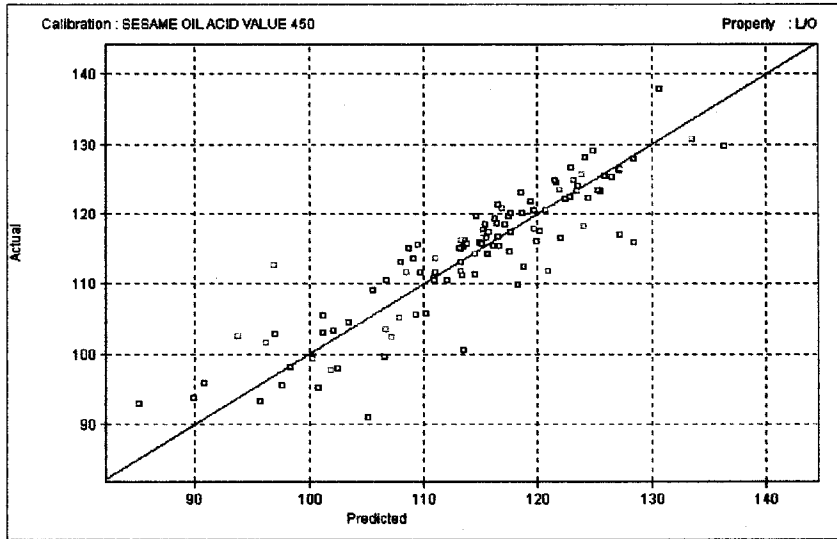


그림 4.26 L/O 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

2) 연구용 근적외분석기에 의한 파장 추출

㉠ 산가

연구용 근적외분석기로 참기름의 산가를 측정하기 위한 유효파장을 추출하여 표 4.23에 나타내었다. 2개파장을 추출한 경우 1336, 1580nm가 선정되었고 상관계수는 0.9116으로 매우 높았다. 4개파장을 선정한 경우 1336, 1576, 2308 및 2324nm로 상관계수는 0.9446이었고 6개 파장을 선정한 경우 1356, 1596, 1632, 2124, 2168 및 2224nm가 선정되었고 상관계수는 0.9730으로 연구용 근적외분석기를 사용한 경우 현장용 근적외분석기 보다 측정정밀도가 높았다. 그러나 현장용 근적외분석기를 사용한 경우도 6개 파장을 선정한 경우 상관계수가 0.9498로 매우 높아 참기름의 산가를 측정하기 위하여 현장용 근적외분석기를 사용하여도 좋은 결과를 얻을 것으로 사료되었다.

표 4.23 산가측정을 위한 적정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1336 1580	0.9116	0.306	0.284
3	1336 1580 1780	0.9257	0.283	0.252
4	1336 1576 2308 2324	0.9446	0.247	0.234
5	1334 1560 2124 2168 2224	0.9659	0.196	0.218
6	1356 1596 1632 2124 2168 2224	0.9730	0.176	0.181
7	1356 1596 1632 2124 2168 2224 2396	0.9751	0.170	0.176

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

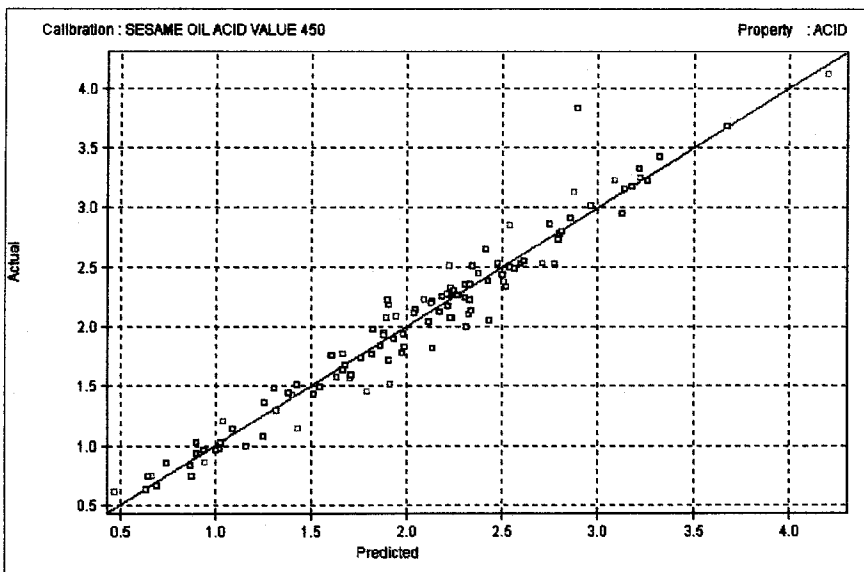


그림 4.27 산가 측정의 적정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

㉠ POV

참기름의 산패정도를 추정할 수 있는 pov를 근적외분석기로 측정하기 위하여 유효 파장을 추출한 다음 이를 표 4.24에 나타내었다. 2개 파장을 선정한 경우 1868 및

1876nm가 선정되었으며 이때 상관계수는 0.5314로 매우 낮았으나 6개의 파장을 선정한 경우 1404, 1432, 2052, 2092, 2252 및 2312nm가 선정되었고 상관계수도 0.7629로 비교적 높아 현장용 근적외분석기를 사용할 경우 보다 연구용 근적외분석기를 사용하여 산가를 측정할 경우 신뢰도가 높은 결과를 얻을 수 있었다.

표 4.24 POV측정을 위한 적정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1868 1876	0.5314	1.73	2.15
3	1864 1876 1884	0.5886	1.66	2.01
4	1432 1800 1876 1884	0.6191	1.62	1.93
5	1388 1412 1432 2092 2260	0.6967	1.49	1.82
6	1404 1432 2052 2092 2252 2312	0.7629	1.35	1.78
7	1404 1432 1448 2052 2092 2252 2312	0.7726	1.34	1.71

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

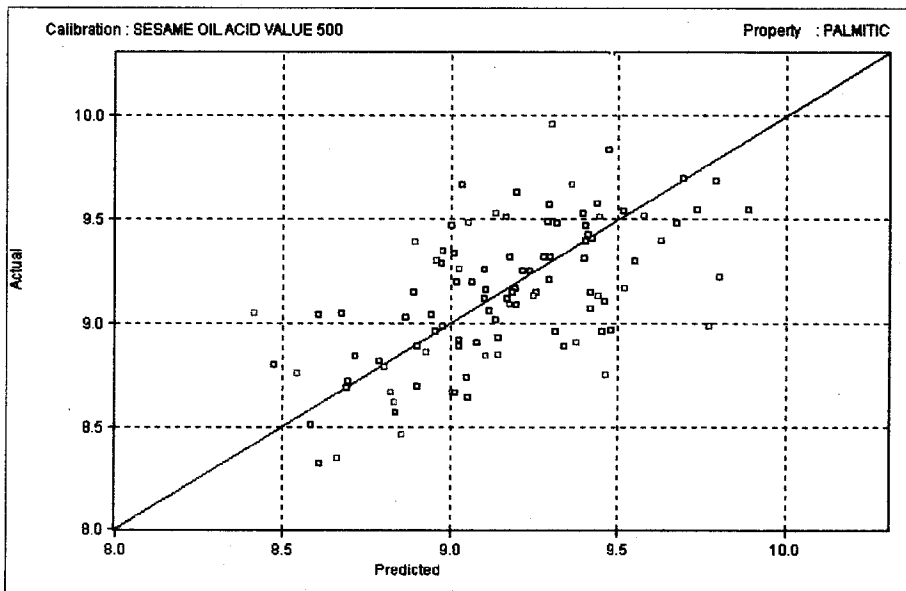


그림 4.28 POV 측정의 적정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

⊖ Palmitic acid

Palmitic acid를 연구용 근적외분석기로 측정하기 위하여 유효파장을 추출한 다음 이를 표 2.5에 나타내었다.

표 4.25 Palmitic acid 측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2344 2428	0.4328	0.476	0.511
3	2344 2400 2428	0.4959	0.462	0.509
4	2344 2380 2400 2428	0.5338	0.453	0.498
5	1884 1996 2344 2380 2400	0.6125	0.426	0.482
6	1884 1996 2344 2380 2400 2428	0.6403	0.417	0.472
7	1884 1996 2344 2380 2400 2412 2428	0.6575	0.412	0.446

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

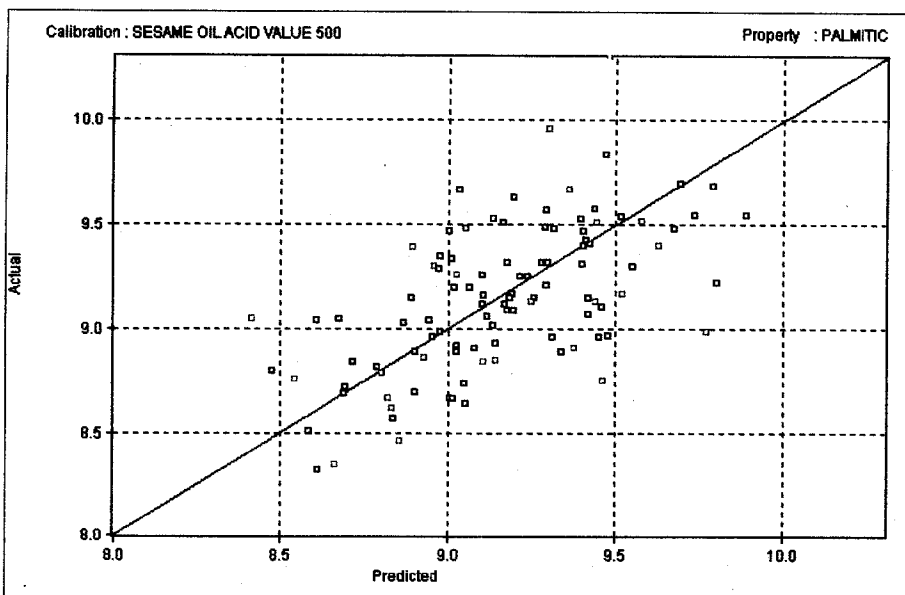


그림 4.29 Palmitic acid 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

2개 파장을 추출한 경우 2344 및 2428nm가 선정되었고 상관계수는 0.4328로 매우 낮았다. 6개의 파장을 선정한 경우도 상관계수는 0.6403으로 상당히 낮아 현장용 근적외 분석기와 마찬가지로 연구용 근적외분석기를 사용하여도 참기름의 palmitic acid를 측정하는 것은 곤란하였다.

㉔ Stearic acid

연구용 근적외분석기로 stearic acid를 측정하기 위하여 유효파장을 추출한 다음 표 4.26에 나타내었다. 2개의 파장을 추출한 경우 1720 및 2448nm가 선정되었고 상관계수는 0.7560이었으며 7개의 파장인 경우 1684, 1716, 2372, 2384, 2392, 2424 및 2448nm가 선정되었고 상관계수는 0.8413으로 비교적 높게 나타났다.

표 4.26 Stearic acid 측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1720 2448	0.7560	0.299	0.431
3	1720 2424 2448	0.7744	0.291	0.416
4	1716 2392 2424 2448	0.8126	0.270	0.408
5	1716 2372 2392 2424 2448	0.8227	0.265	0.386
6	1684 1716 2372 2392 2424 2448	0.8357	0.258	0.365
7	1684 1716 2372 2384 2392 2424 2448	0.8413	0.255	0.344

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

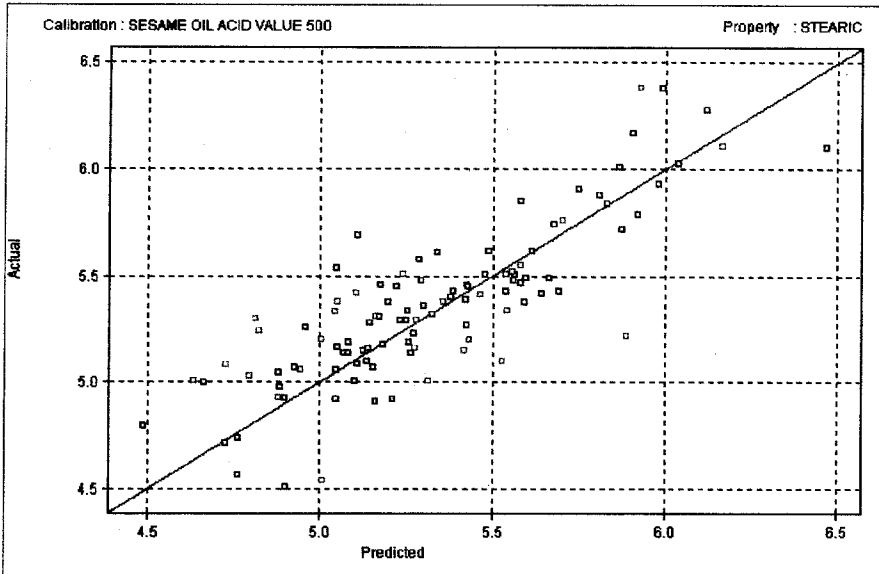


그림 4.30 Stearic acid 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

㊸ Oleic acid

Oleic acid의 함량을 연구용 근적외분석기로 측정하기 위하여 유효파장을 추출한 다음 이를 표 4.27에 나타내었다. 4개 파장의 경우 1760, 1808, 1828 및 2008nm가 선정되었고 상관계수는 0.9241로 매우 높았다. 6개 파장을 선정한 경우 1324, 1796, 1828, 2008, 2372 및 2460nm가 선정되었고 상관계수는 0.9409로 매우 높아 GC를 사용하지 않아도 참기름의 주요 지방산 중 하나인 oleic acid의 함량을 측정할 수 있을 것으로 사료되었다. 파장을 7개로 한 경우 1296, 1324, 1800, 1828, 2008, 2372 및 2460nm로 선정되었으며 상관계수는 0.9482로 6개의 파장을 선정하였다.

표 4.27 Oleic acid 측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효과장 및 상관관계

과장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1828 2128	0.8760	1.02	0.929
3	1812 1828 2128	0.8979	0.944	0.905
4	1760 1808 1828 2008	0.9133	0.879	0.883
5	1760 1804 1828 2008 2460	0.9241	0.830	0.852
6	1324 1796 1828 2008 2372 2460	0.9409	0.741	0.830
7	1296 1324 1800 1828 2008 2372 2460	0.9482	0.700	0.818

- ^a R : Multiple correlation coefficient
- ^b SEE : Standard error of estimate(n=90)
- ^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

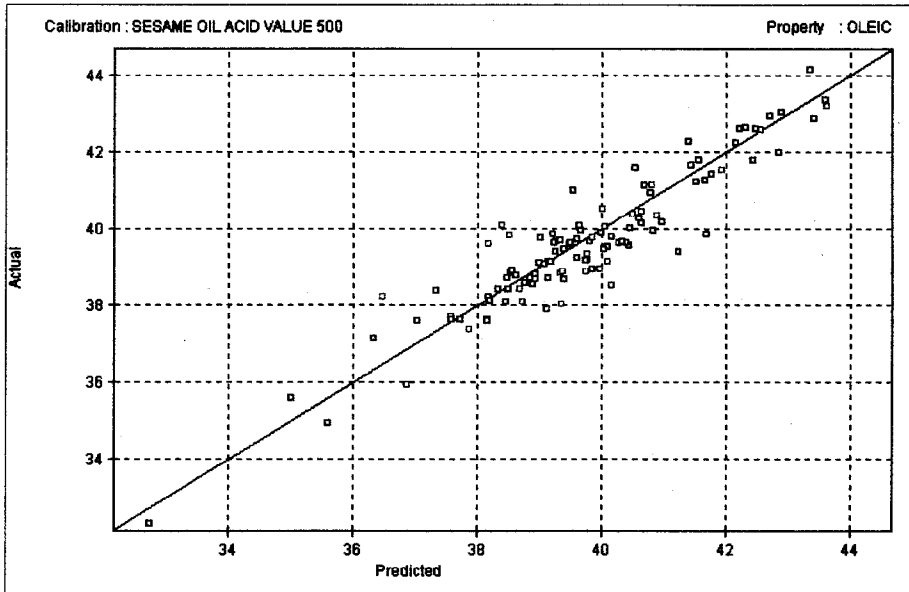


그림 4.31 Oleic acid 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효과장 및 상관관계

㉔ Linoleic acid

Linoleic acid의 함량을 연구용 근적외분석기로 측정한 결과를 표 4.28에 나타내었다. 2개의 파장을 추출한 경우 1448과 2476nm가 선정되었고 4개의 파장을 추출한 경우 1732, 2440, 2448 및 2472nm가 선정되었고 상관계수는 0.8458이었으며 7개 파장을 추출한 경우 1740, 2032, 2140, 2164, 2176, 2392 및 2464nm가 선정되었고 상관계수는 0.9206으로 6개의 파장을 선정한 경우의 0.8551 보다 매우 높게 나타났다. 이러한 결과로부터 근적외분석기를 사용하여 참기름의 주요지방산인 oleic acid와 linoleic acid의 함량을 측정할 수 있을 것으로 사료되었다.

표 4.28 Linoleic acid 측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2448 2476	0.7917	1.45	1.62
3	1732 2448 2472	0.8236	1.36	1.51
4	1732 2440 2448 2472	0.8342	1.33	1.46
5	1732 2440 2448 2460 2472	0.8458	1.29	1.35
6	2348 2388 2440 2448 2460 2472	0.8551	1.26	1.23
7	1740 2032 2140 2164 2176 2392 2464	0.9206	0.962	1.15

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

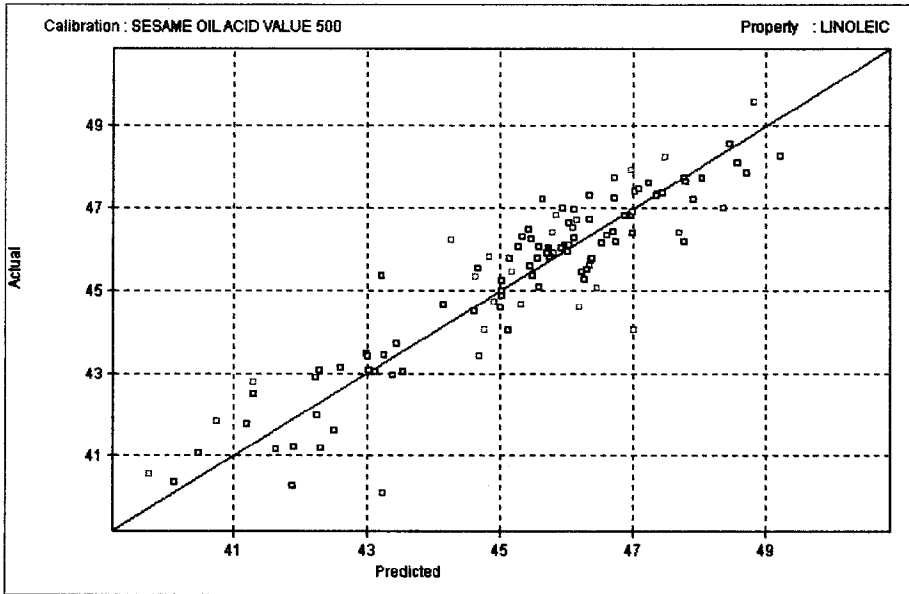


그림 4.32 Linoleic acid 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

⊗ Palmitic/Stearic (P/S) ratio

P/S 비율을 연구용 근적외분석기로 측정하기 위하여 유효파장을 추출하여 표 4.29에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1532 및 1576nm가 선정되었고 3개 파장의 경우 1536, 1576 및 1616nm가 선정되었으나 2개 파장을 선정한 경우와 유사하게 상관계수는 낮았다. 이러한 경향은 6개 이상의 파장을 선정한 경우도 유사하게 나타나 6개의 파장인 경우 1196, 1396, 1536, 1576, 1624 및 2308nm가 선정되었으나 상관계수는 0.6795이었고 7개의 파장을 선정한 경우 1196, 1396, 1476, 1536, 1624 및 2308로 상관계수는 0.7020을 보여 비교적 낮은 상관관계를 나타내었다.

표 4.29 P/S 측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1532 1576	0.5723	16.01	24.01
3	1536 1576 1616	0.5973	15.76	23.86
4	1196 1536 1576 1616	0.6444	15.12	23.08
5	1196 1396 1536 1576 1616	0.6600	14.96	22.14
6	1196 1396 1536 1576 1624 2308	0.6795	14.71	21.86
7	1196 1396 1476 1536 1576 1624 2308	0.7020	14.37	20.55

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

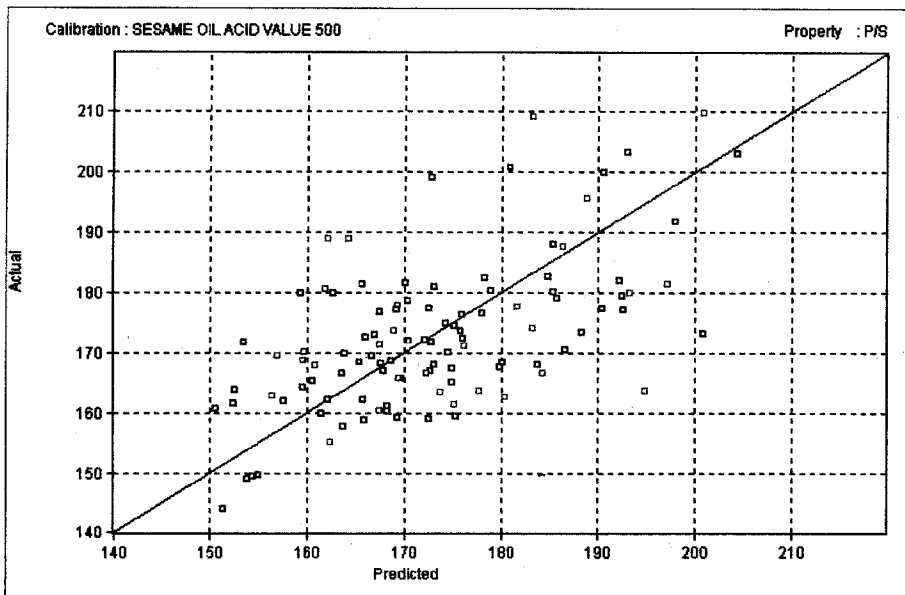


그림 4.33 P/S 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

◎ Oleic/Stearic (O/S) ratio

O/S 비율을 측정하기 위한 결과를 표 4.30에 나타내었는데 P/S비율의 경우와 유사한 결과를 보여 7개의 파장을 추출한 경우 1724, 2316, 2344, 2372, 2424, 2448 및 2460nm가 선정되었으나 상관계수는 0.7235로 높지 않았다.

표 4.30 O/S 측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1724 2448	0.5089	54.26	69.19
3	1724 1740 2448	0.5955	50.97	67.51
4	1724 1740 2344 2448	0.6242	49.90	65.93
5	1724 1740 2344 2372 2448	0.6626	48.16	64.51
6	1724 2316 2344 2372 2424 2448	0.6908	46.81	62.34
7	1724 2316 2344 2372 2424 2448 2460	0.7235	45.00	61.87

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

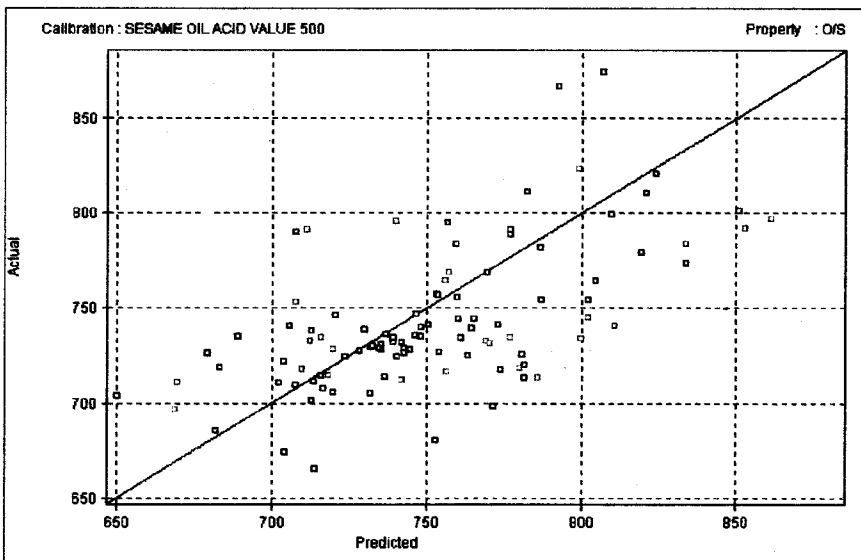


그림 4.34 O/S 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

⊗ Linoleic/Stearic (L/S) ratio

L/S의 비율을 연구용 근적외분석기로 측정하기 위하여 유효파장을 추출한 다음 그 결과를 표 4.31에 나타내었다.

표 4.31 L/S 측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1980 2236	0.4142	296.9	190.6
3	1420 1984 2236	0.4510	293.1	188.0
4	1984 1992 2236 2296	0.5115	284.0	183.2
5	1984 1992 2236 2296 2340	0.5755	272.1	174.2
6	1948 1984 1992 2236 2296 2340	0.5892	270.7	170.5
7	1672 1928 1948 1984 1992 2296 2340	0.6289	262.3	165.7

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=90)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

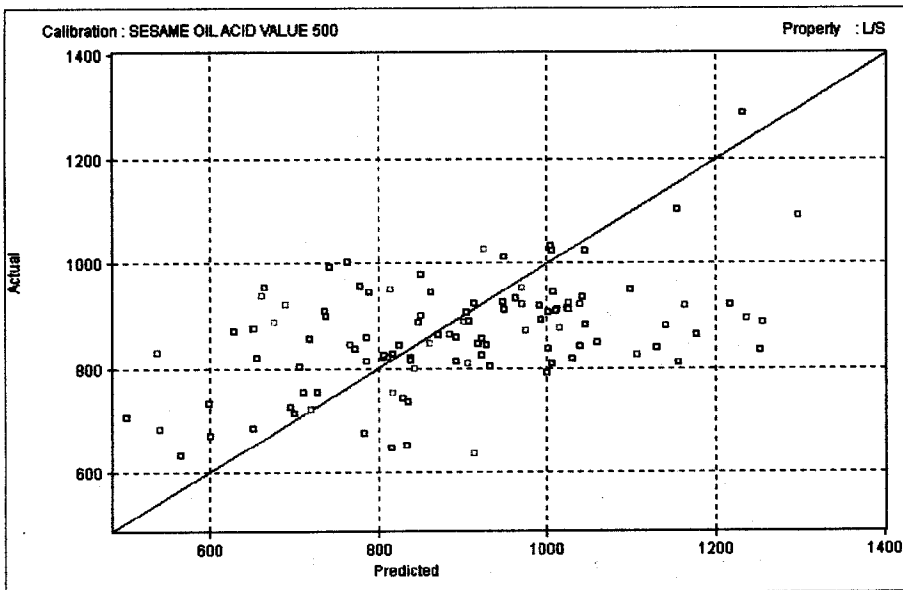


그림 4.35 L/S 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

2개 파장을 추출한 경우 1980 및 2236nm가 선정되었고 3개 파장의 경우 1420, 1984 및 2396nm가 선정되었으며 상관계수는 0.4142 및 0.4510으로 매우 낮았다. 유효파장의 수를 5개 이상으로 선정한 경우 상관계수를 보면 5개인 경우 0.5755, 6개인 경우 0.5892, 7개인 경우 0.6289로 낮게 나타나 L/S 비율을 근적외 분석기로 측정하는 것은 좋은 결과를 얻기 곤란하였다.

⊗ Linoleic/Oleic (L/O) ratio

연구용 근적외분석기를 사용하여 L/O비율은 측정하기 위하여 유효파장을 추출하여 그 결과를 표 4.32에 나타내었다. 7개 까지 파장을 추출한 경우를 보면 상관계수는 0.6275로 매우 낮아 현장용 근적외분석기를 사용한 경우 보다 좋지 않은 결과를 보였다. 일반적으로 연구용 근적외분석기는 현장용 근적외분석기에서 사용하는 19개 파장을 전부 사용하므로 현장용 근적외분석기 보다 좋은 결과가 나오는데 L/O 비율의 경우 반대의 경향이 나타나 이 원인에 대한 추후 연구가 필요할 것으로 보여진다.

표 4.32 L/O 측정을 위한 GC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1312 1324	0.3762	41.36	34.25
3	1312 1324 1352	0.4143	40.68	33.81
4	1312 1324 1352 2244	0.4774	39.74	32.57
5	1292 1324 1352 1592 2236	0.5681	37.47	30.10
6	1292 1324 1336 1352 1616 2236	0.6022	36.60	28.08
7	1292 1324 1336 1352 1616 1624 2232	0.6275	35.94	26.76

^a R : Multiple correlation coefficient
^b SEE : Standard error of estimate(n=90)
^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

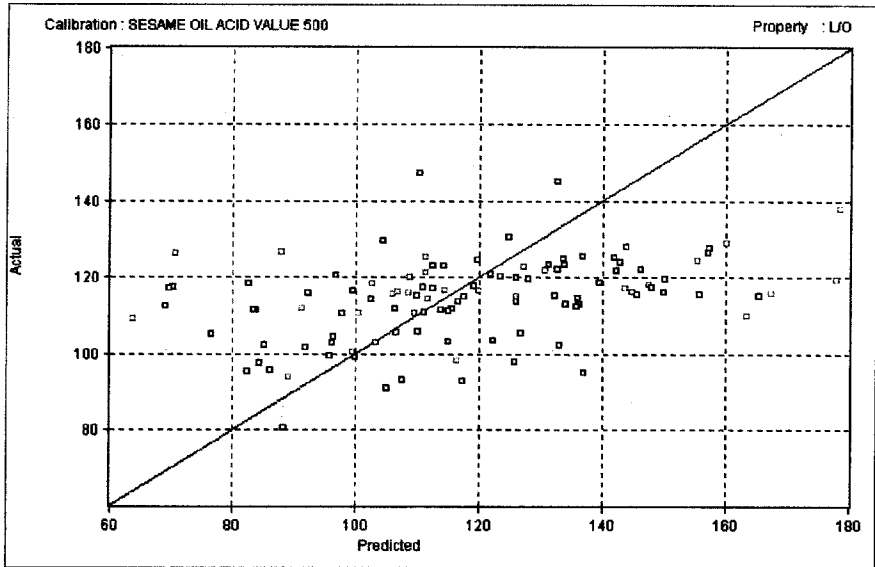


그림 4.36 L/O 측정의 GC법과 NIR분석법의 유효과장 및 상관관계

제 4절 참고 문헌

1. 福田靖子 : ゴマの調理, 調理科學, 20(1), 9, 1987.
2. Fukuda, Y. and M. Namiki : Recent Studies on Sesame Seed and Oil, *J. Japan. Soc. Food Sci. Tech.*, 35(8), 552, 1988.
3. 국제연합식량농업기구(FAO)편 1996년 : FAO농업생산년감, FAO한국협회역, FAO 한국협회발행, 1997.
4. 농림수산정보 : 농림수산정보센터, UNITEL, 1997
5. Kinman, M. L. and S. M. Stark Jr. : Yield and Chemical Composition of Sesame, *Sesamum indicum L.*, as Affected by Variety and Location Grown, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 31, 104, 1954.
6. Lyon, C. K. : Sesame, Current Knowledge of Composition and Use, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 49, 245, 1972.
7. Itoh, T., T. Tamura, and T. Matsumoto : Sterol Composition of 19 Vegetable Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 50, 122, 1973.
8. Ro, I. Y. and H. S. Jeong : Studies on the Sterol of Sesame Oil Sold in Markets and Used in Restaurants, *Korean J. Nutrients*, 13(4), 159, 1980.
9. Wankhede, D. B. and R. N. Tharanathan : Sesame(*Sesamum indicum*) Carbohydrates, *J. Agric. Food Chem.*, 24(3), 655, 1976.
10. Brito, O. J. and N. Nunez : Evaluation of Sesame Flour as a Complementary Protein Source for Combinations with Soy and Corn Flours, *J. Food Sci.*, 47, 457, 1982.
11. Suarez, C. C., R. T. O'connor, E. T. Field, and W. G. Bickford : Determination of Sesamol, Sesamolin, and Sesamin in Sesamin concentrates and Oils, *Analytical Chemistry*, 24(4), 668, 1952.
12. Mathur, L. B. and K. S. Tilara : Sesamolin Adsorption by Bleaching Agents, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 30, 448, 1953.
13. Beroza, M. : Pyrethrum Synergists in Sesame Oil. Sesamolin, a Potent

Synergist, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 302, 1954.

14. Beroza, M. : Determination of Sesamin, Sesamolin, and Sesamol, *Analytical Chemistry*, **26(7)**, 1173, 1954.

15. Beroza, M. and M. L. Kinman : Sesamin, Sesamolin, and Sesamol Content of the Oil of Sesame Seed as Affected by Strain, Location Grown, Ageing, and Frost Damage, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **32**, 348, 1955.

16. Fukuda, Y., T. Osawa, M. Namiki and T. Ozaki : Studies on the Antioxidative Substances in Sesame Seed, *Agric. Biol. Chem.*, **49(2)**, 301, 1985.

17. Kikugawa, K., M. Arai and T. Kurechi : Participation of Sesamol in Stability of Sesame Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60(8)**, 1528, 1983.

18. Fukuda, Y., M. Nagata, T. Osawa and M. Namiki : Contribution of Lignan Analogues to Antioxidative Activity of Refined Unroasted Sesame Seed Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63(8)**, 1027, 1986.

19. Fukuda, Y., M. Isobe, M. Nagata, T. Osawa and M. Namiki : Acidic Transformation of Sesamolin, the Sesame Oil Constituent, into an Antioxidant Bisepoxylignan, Sesaminol, *Heterocycles*, **24(4)**, 923, 1986.

20. El Tinay, A. H., A. H. Khattab and M. O. Khidir : Protein and Oil Compositions of Sesame Seed, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 648, 1976.

21. 농촌진흥청 농촌영양개선연수원, 식품성분표 제 3개정판, p27, 1986.

22. 김동훈, "식품 화학", 탐구당, 서울, p401, 1989.

23. 신동주 : 흰깨, 검은깨의 지질성분에 관한 비교 연구, 숙명여자 대학교 대학원 석사학위 논문, 1987.

24. Kirigaya, N., H. Kato and M. Fujimaki : Studies on the Antioxidant Activity of Nonenzymatic Browning Reaction Products, Part II. Antioxidant Activity of Nondialyzable Browning Reaction Products, *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, **43(7)**, 484, 1969.

25. Lee, S. S., C. Lee and D. H. Kim : Comparison of the Antioxidant Activity of Absolute Ethanol Extracts and 90% Ethanol Extracts obtained at Successive Stages of a Maillard-type Browning Reaction Mixture, *Koegan J. Food Sci. Technol.*,

7(1), 37, 1975.

26. Lee, D. I., T. R. Heo and D. H. Kim : Comparison of the Antioxidant Effects of Ethyl Alcohol Extracts of a Maillard type and a Caramelization-type Browning Reaction Mixtures, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 7(1), 43, 1975.

27. Kawashima, K. H. Itoh and I. Chibata : Antioxidant Activity of Browning Products Prepared from : Low Molecular Carbonyl Compounds and Amino Acids, *J. Agric. Food Chem.*, 25(1), 202, 1977.

28. Yoshida, D., H.Okamoto, A.Kushi, Y. Fukuhara and S. Mizusaki : Mutagenicity of the Heated Products of Nitrogenous Compounds with the Addition of Glucose."Amino-Carbonyl Reactions in Food and Biological Systems" Edited by M. Fugimaki and M. Namiki, Developments in Food Science 13 published by Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherland, p281, 1986.

29. Nagahara, A. K.Ohshita and S.Nasuno : Mutagenicity of Maillard Reaction Products in Soy Sauce. "Amino-Carbonyl Reactions in Food and Biological Systems" Edited by M. Fugimaki and M. Namiki, Developments in Food Science 13 Published by Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherland, p281, 1986.

30. Arroyo, P.T. and D. A.Lillard : Identification of Carbonyl and Sulfur Compounds from Nonenzymatic Browning Reactions of Glucose and Sulfur-Containing Amino Acids, *J.Food Sci.*, 35, 769, 1970. 31. Reyes, F. G. R., B. Doocharoem, and R. E. Wrolstad : Maillard Browning Reaction of Sugar-Glycine Model System : Changes in Sugar Concentration, Color and Appearance, *J.Food Science*, 47, 1376, 1982.

32. Ashoor, S.H. and J.B. Zent : Maillard Browning of Common Amino Acids and Sugars, *J. Food Science*, 49, 1206, 1984.

33. 白石 悟, 神原 英公 : 新しいフレーバーの開発技術, 食品と開発, 24(9), 44, 1989.

34. 福田 義夫 : フレーバーの保持技術と徐防技術, 食品と開発, 24(9), 50, 1989.

35. Olafsdottir, G., J. A. Steinke, and R.C. Linsay : Quantitative Performance of a Simple Tenax-GC Adsorption Method for Use in the Analysis of Aroma Volatiles,

- J. Food Sci.*, **50**, 1431, 1985.
36. Yasuhara, A. and T. Shibamoto : Analysis of Aldehyde and Ketones in the Headspace of Heated Pork Fat, *J. Food Sci.*, **54**(6), 1471, 1989.
37. Robards, K., A.F. Kerr, E. Patsaalides and J. Korth : Headspace Gas Analysis as a Measure of Rancidity in Corn Chips, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**(10), 1621, 1988.
38. Selke, E., and E. N. Frankel : Dynamic Headspace Capillary Gas Chromatographic Analysis of Soybean Oil Volatiles, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**(5), 749, 1987.
39. Kuo, M. C., Y. Zhang, T. G. Hartman, R. T. Rosen and C.T. Ho : Selective Purge-and-Trap Method for the Analysis of Volatile Pyrazines, *J. Agric. Food Chem.*, **37**(4), 1020, 1989.
40. 三上 杏平 : シーズニングフレーバーの開発, *食品と開発*, **24**(9), 53, 1989.
41. 印藤 元一 : 香りの生理心理的效果と食品開発技術, *食品と開発*, **24**(9), 60, 1989.
42. 須川 幹司 : 菓子からみたフレーバーの開発動向, *食品と開発*, **24**(9), 65, 1989.
43. 編集部 : フードデザインの時代, 香り・味覚成分の分析と設計, *食品と開発*, **24**(9), 69, 1989.
44. Yamanishi, T., Y. Takei and A. Kobayashi : Studies on the Aroma of Sesame Oil, Part I. Carbonyl Compounds, *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, **41**(10), 526, 1967.
45. Takei, Y., Y. Nakatani, A. Kobayashi and T. Yamanishi : Studies on the Aroma of Sesame Oil, Part II. Intermediate and High Boiling Compounds, *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, **43**(9), 667, 1969.
46. Manley, C. H., P. P. Vallon and R. E. Erickson : Some Aroma Compounds of Roasted Sesame Seed (*Sesamum Indicum* L.), *J. Food Sci.*, **39**, 73, 1974.
47. Soliman, M. M., S. Kinoshita and T. Yamanishi : Aroma of Roasted Sesame Seeds, *Agric. Biol. Chem.*, **39**(5), 973, 1975.
48. Akpapunam, M. A. and P. Markakis : Protein Supplementation of Cowpeas with Sesame and Watermelon Seeds, *J. Food Sci.*, **46**, 960, 1981.

49. Brito, O. J. and N. Nunez : Evaluation of Sesame Flour as a Complementary Protein Source for Combination with Soy and Corn Flours, *J. Food Sci.*, **47**, 457, 1982.
50. Padua, D.M. R.: Some Functional and Utilization Charaterictics of Sesame Flour and Proteins, *J. Food Sci.*, **48**, 1145, 1983.
51. A.O.A.C. : Official Methods Ce2-66, 1990
52. Jaeho Ha : Analysis of Volatiles in Sesame Oil Collected by Simultaneous Distillation/Extraction(SDE) and Dynamic Head space Sampling(DHS), *Anal. Sci. & Tech.* **9**(4), 399, 1996.
53. Lee, Y.G., S.U. Lim and J.O. Kim : *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **36**(6), 407 (1993)
54. 석호문 : Roasting 온도가 쌀보리맥아의 향기성분에 미치는 영향, 중앙대학교 대학원 박사학위 논문, 1987.
55. 하재호, 허우덕 등 : 참기름의 품질평가법에 관한 연구, 한국식품개발연구원 보고서, E1179-0301, 1992.
56. Yen, G. C. : Influence of Seed Roasting Process on the Changes in Composition and Quality of Sesame (*Sesame indicum*) Oil, *J. Sci. Food Agric.*, **50**, 563, 1990.
57. Nakamura, S., O. Nishimura, M. Manasuda and S. Mihara : Identification of Volatile Flavour Compounds of the Oil from Roasted Sesame Seeds, *Agric. Biol. Chem.*, **53**(7), 1891, 1989.
58. Kato Hiromichi : Formation of N-Substituted Pyrrole-2- Aldehyde in the Browning Reaction between D-Xylose and Amino Compounds, *J. Food Sci.*, **33**, 445, 1968.
59. Manley, C. H., P. P. Vallon and R. E. Erickson : Some Aroma Compounds of Roasted Sesame Seed (*Sesamum Indicum* L.), *J. Food Sci.*, **39**, 73, 1974.
60. Padua, D.M. R.: Some Functional and Utilization Charaterictics of Sesame Flour and Proteins, *J. Food Sci.*, **48**, 1145, 1983.
61. 박현숙, 안빈, 양차범 :참깨와 들깨 단백질의 기능성에 관한 연구, 한국식품과학회지, **22**(3), 350, 1990.

62. Motai, H. and S. Inoue : Conversion of Color Components of Melanoidin Produced from the Glycine-Xylose System, *Agr. Biol. Chem.*, **38**(2), 233, 1974.
63. Health, H.B. and G. Reineccius :Changes in Food Flavour Due to Processing, "Flavour Chemistry and Technology", p74, The Avi Publishing Company Inc., U.S.A., 1986.
64. 신호선 : 참깨와 들깨 단백질의 기능성에 관한 연구, 한국식품과학회지, **5**, 113, 1973.
65. 이선희, 조영제 : 효소에 의한 참깨 박단백질의 최적가수분해조건, 한국농화학회지, **38**, 248, 1995
66. Okada, N., T. Ohta and H. Ebine : Factors Affecting the Gel Chromatogram Patterns of Non-Dialyzable Melanoidin during Shaking in Media, *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, **55**(5), 407, 1981.
67. Okada, N., T. Ohta and H. Ebine : Polymerization of Melanoidin during Preparation and Fraction, *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, **56**(2), 93, 1982.
68. Shibamoto, T.: Odor Threshold of Some Pyrazine, *J. Food Sci.*, **51**(4), 1098, 1986.
69. Koehler, P. E., M. E. Mason, and J. A. Newell : Formation of Pyrazine Compounds in Sugar-Amino Acid Model Systems, *J. Agric. Food Chem.*, **17**(2), 393, 1969.
70. Koehler P. E. and G.V. Odell : Factors Affecting the Formation of Pyrazine Compounds in Sugar-Amine Reactions, *J. Agric. Food Chem.*, **18**(5), 895, 1970.

제 5 장

비파괴측정법을 이용한 참깨의 원산지판별

여 백

제 1절 서 론

농산물은 원산지에 따라 품질 차이가 있는 것으로 알려져 있어, 최근 유지¹⁾²⁾³⁾, 벌꿀⁴⁾, 와인⁵⁾⁶⁾⁷⁾, 두류⁸⁾, 목재⁹⁾¹⁰⁾ 등 다양한 분야에서 원산지에 따른 품질의 차이를 연구하고 있다. 참깨(*Sesamum indicum* L.)에 있어서는 병해원인¹¹⁾, 유지 항산화성¹²⁾, 구성 단백질¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾, 가공처리에 따른 품질 변화 등에는 많은 보고¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾가 있으나 참깨의 원산지를 판별한 연구는 거의 없으며, 다만 참깨의 원산지별 성분의 차이를 연구한 결과로서 착유율은 아프리카나 중앙 아세아 지방에서 재배되는 참깨에 비하여 일본, 중국 등 극동 지역에서 재배되는 품종에서 적다고 하였으며, 지방산의 조성에도 재래종이 외국의 품종 보다 올레인산과 리놀산 함량이 많다는 보고²¹⁾가 있다. 또한 기름 함량은 한국 육성종이 51.6%이고 한국 재래종이 51.2%이었으며, 일본종이 51.4%인 반면 미국, 이탈리아, 인도, 이집트 산은 각각 50.7%, 50.8%, 50.6%, 50.5%로 원산지별로 약간의 차이가 있다고 보고²²⁾되어 있다. 원산지별 단백질 함량은 한국 재래종인 경우 평균 $25.77 \pm 1.45\%$, 한국 육성종은 $24.34 \pm 0.99\%$, 중국의 경우 $24.69 \pm 1.30\%$, 일본의 경우 $24.08 \pm 1.77\%$ 라고 보고²³⁾되었고, 유지 항산화 성분 차이에 관한 연구로서 Sesamin 함량은 한국육성종이 0.39%, 중국이 0.33%, 일본은 0.38%이었으며, Sesamol인 경우에는 한국육성종이 0.29%, 중국이 0.24%, 일본은 0.24%라는 보고²⁴⁾가 있다. 최근에도 원산지별 참깨에 관한 유전적인 연구가 보고²⁵⁾되고 있다.

그러나 이러한 연구 결과로는 참깨의 원산지를 판별할 수가 없어 관련 단체에서 많은 어려움을 겪고 있다. 뿐만아니라 국산 참깨는 외국산 참깨보다 매우 비싸기 때문에 밀수입한 외국산 참깨가 불법으로 유통되는 경우가 빈번히 발생하고 있다. 최근 비파괴 계측법이 다양한 분야에서 응용 및 실용화가 되고 있는데, 특히 농산물의 내부 품질 성분에 근거한 근적외 분석법과 외부 형태에 근거한 화상처리법이 주목되고 있다. 근적외 분석법은 화학적 관능기를 측정하는 방법으로 시료의 전처리가 필요없으며, 적외 영역에 비해 시료에 수분에 의한 장애를 받지 않아 밀²⁶⁾²⁷⁾, 고추²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾,

대두³¹⁾³²⁾, 향신료³³⁾, 녹차³⁴⁾, 전분³⁵⁾, 단백질³⁶⁾³⁷⁾³⁸⁾³⁹⁾, 쌀⁴⁰⁾⁴¹⁾, 사료⁴²⁾, 담배⁴³⁾ 등 농산물의 전분야에 대해 정성분석 및 정량분석에 응용되어 폭넓게 발전해 왔다.

또한 화상처리법은 CCD(Charge Coupled Device) 카메라를 이용하여 취득한 화상을 해석함으로써 농산물 품질 측정을 여러 분야에서 응용하고 있는데, 사과색 판정⁴⁴⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾, 토마토의 색상 판정⁴⁷⁾ 및 표면 반사율에 의한 사과색 선별⁴⁸⁾ 등의 청과물과 곡물로서는 주로 밀⁴⁹⁾⁵⁰⁾⁵¹⁾⁵²⁾⁵³⁾⁵⁴⁾ 등에 응용되고 있다. 특히 화상처리법은 분류분석에 많이 응용되었는데, 신경망 회로(Neural Network)⁵⁵⁾ 등의 새로운 다변량 해석⁵⁶⁾과 더불어 많은 발전을 하고 있다.

따라서 본 연구에서는 참깨의 원산지 판별을 위해 근적외 분석법과 화상처리법을 응용하였으며, 또한 내부성분중 원산지 판별에 관련한 판별 근거를 찾고자 수행하였다.

제 2절 재료 및 방법

1. 재 료

국산 참깨는 전국 각 생산 농가로부터 72점을 수집하였으며, 중국산 참깨는 수입 항구에서 35점을 수집하였고, 일본산 참깨는 일본농업연구센터로부터 28점을 분양 받아 실험에 사용하였다.

2. 방법

가. 화상처리법

화상처리법은 한국산과 중국산의 참깨시료를 대상으로 수행하였으며, 건전한 시료만을 대상으로 한국산은 62점, 중국산은 25점을 각 10알씩 취하여 화상 데이터 취득용 시료로 사용하였다.

참깨 외형 영상을 취득하기 위해 Targa Board (MFG¹⁾ Board, Imaging Technology Inc.), CCD²⁾ 카메라(XC-711, Sony社, 512×512), Dual Monitor³⁾ (D2502A, HP社; SyncMaster20GLs, Samsung)로 구성된 화상 처리 장치를 사용하였다.

장치는 그림 5.1와 같이 CCD 카메라 아래에 광학 현미경을 두고 광학현미경을 통해서 들어오는 화상을 컴퓨터에서 저장하였는데, 512 by 512 크기로 8bit 흑백 영상을 저장하였다. 이때, 저장된 데이터는 파일의 Header 또는 Footer가 없는 순수한 Raw 데이터로서 262,144(=512×512)byte 크기의 데이터이다. 저장되는 파일의 이름은

1) Modular Frame Grabber

2) Charge Coupled Device

3) 14 inch - Program processing; 20 inch - Image processing

첫 번째 숫자를 시료번호, 두 번째 숫자를 시료 내에 참깨의 종자순서(예 : 1-3 → 1번 시료의 3번째 참깨)로 하여 확장자는 RAW로 저장하였다.

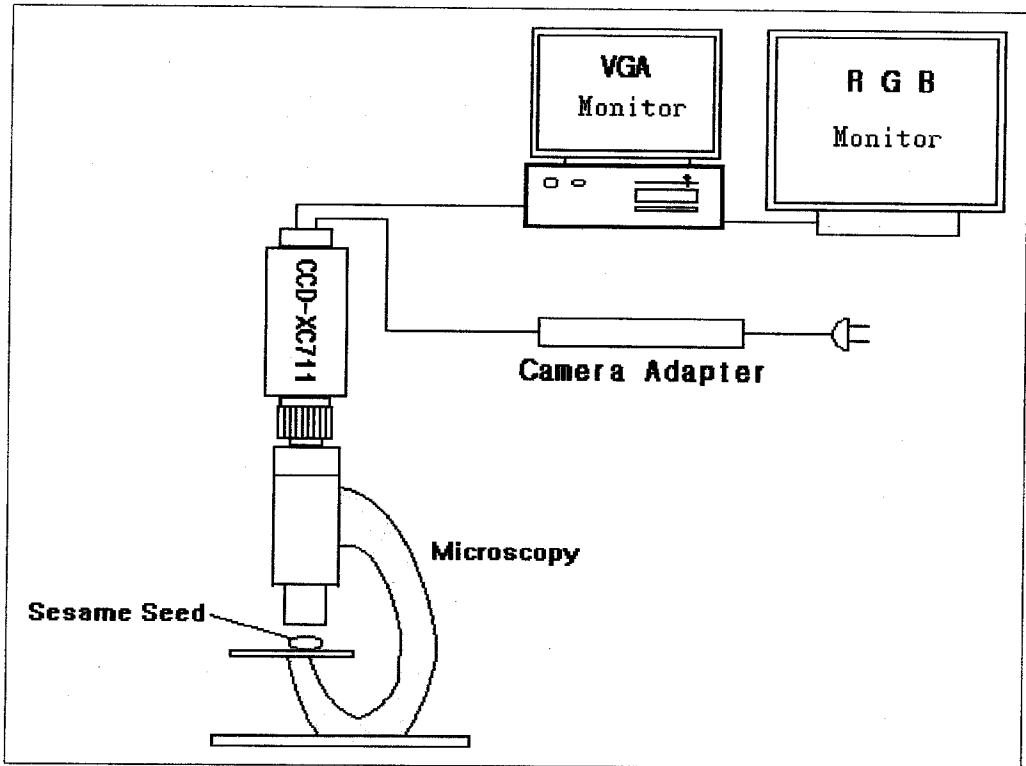


그림 5.1. 참깨의 화상처리 모식도

나. 근적외 분석

1) 시료의 조제

가) 혼합 참깨 시료 조제

국산 참깨 72점과 중국 참깨 35점을 각각 10cm²만큼씩 취하여 국산 참깨에 대한 중

국 참깨의 혼입율이 5%에서 95%까지 2.5% 간격으로 37점의 혼합참깨 시료를 만들었으며, 한국산 및 중국산 100%인 시료를 포함하여 총 39점을 실험에 사용하였다.

나) 참기름 및 참깨박 조제

참깨를 물로 세척하고 풍건한 다음, 200℃에서 3분간 볶아서 그린홈 깨주부(Model MGOP-500, 마마전기, 한국)로 고온 하에서 압착하여 참기름 및 참깨박을 얻었다.

참깨 5g을 분쇄(깨송이, Model SBD-1002, 한국)하여 에틸에테르로 40℃에서 6시간 환류 추출, 농축한 지질은 볶지 않은 참깨의 지질 시료로 사용하였으며, 탈지 참깨박은 20℃에서 건조한 후, 분쇄(coffee grinder, Model KSM 2, Mexico)하여 실험에 사용하였다.

그리고, 용매 추출 참깨박에 대해서는 70℃에서 3시간 동안 물로 추출하여, 수가용성 추출물과 추출 잔사를 얻었다.

2) 근적외 스펙트럼 측정

참깨 시료는 개량 컵에 약 6cm 정도를 달아서 밀폐형 시료컵(Closed cup)에 채운 후, 그림 5.2과 같이 스케닝형 연구용 근적외 분석기(InfraAlyzer 500, BRAN+LUEBBE社, Germany)과 필터형 필터형 근적외 분석기(InfraAlyzer 400, BRAN+LUEBBE社, Germany)로서 각각 근적외 스펙트럼을 측정하였다. 특히, 필터형 근적외 분석기는 일정량의 시료를 전용 시료 컵에 채우는 방식이 아닌, 유입, 측정, 배출이 연속되도록 시료 측정부를 개조하여서 근적외 스펙트럼을 측정하였다. 이 때, 필요한 시료의 양은 약 30cm³이었다.

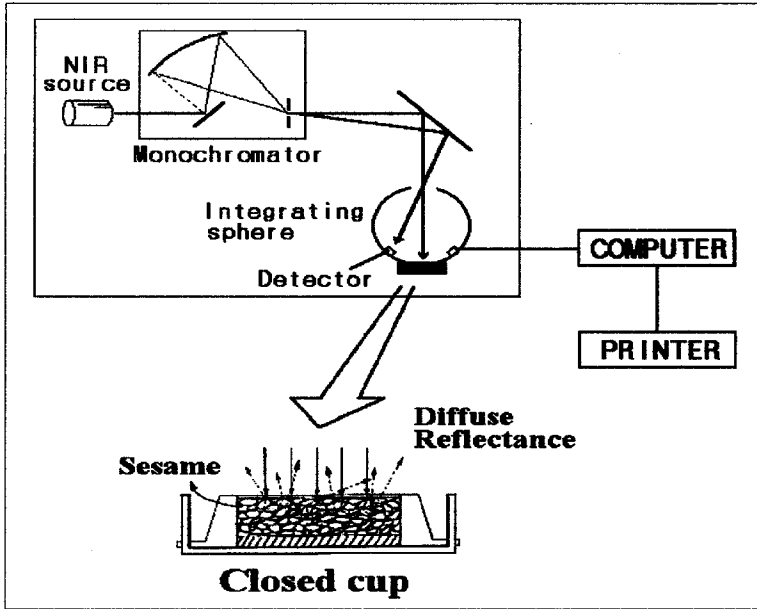
근적외 스펙트럼의 측정원리는 근적외 광원에서 조사된 빛은 Grating이 장착된 Monochromator를 통과하면 일정한 영역의 단파장으로 만들어지게 된다. 이는 먼저 적분구(Integrating sphere)의 Detector에 바로 조사되어 Reference 빔으로 저장되고난 후, 동일한 파장영역의 빛이 적분구를 통과하여 시료에 조사되면 시료에 화학관능기

에 따라 일부는 흡수 및 확산반사되어 적분구에서 모아지게 된다. 이는 Sample 빔이라고 하여 Reference 빔에 대한 차로써 계산되어 컴퓨터에 전해지게 된다. 이러한 과정이 근적외 모든 파장 영역에 연속적으로 이루어지게 되는데, 이를 직선적으로 연결한 것이 근적외 스펙트럼이다.

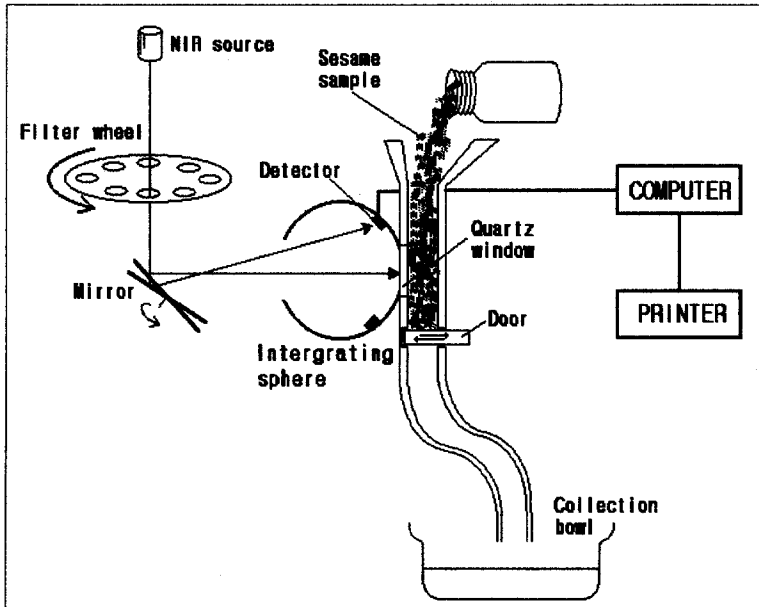
필터형 분광기는 근적외 영역의 모든 빛을 분광하므로써 생기게 되는 장치의 높은 비용을 줄이기 위해 일정한 파장만을 통과시키는 고정 필터를 사용하므로써 비교적 가격이 저렴한 현장용 장치로 사용하도록 한 것이다.

3) 혼합 참깨 시료의 Simulation

실제 혼합 참깨 시료를 조제하였지만, 동일 원산지 내의 지역별 및 함량별로 다양하게 혼입할 수 없어, 참깨 시료간에 혼합하는 것이 아니라 수학적 Simulation수법으로 혼합 참깨의 스펙트럼을 만들어 그 판별 가능성을 검토하였다. 한국산 참깨와 중국산 참깨의 근적외 스펙트럼 데이터를 ASCII 변환후 C언어로 다음과 같은 식으로 프로그램 하여 혼합 참깨의 이론치를 작성하였다. 본 실험에서는 그 가능성만을 알아보기 위해 수행된 것이므로 혼합 참깨는 단지 50%인 경우만을 검토하였다.



연구용 근적외 분석기



현장용 근적외 분석기

그림 5.2. 참깨의 근적외 스펙트럼 측정 모식도

$$Mix_i = \frac{K_i(100 - P) + C_iP}{100}$$

i : Near infrared wavelengths (1100~2500nm)
Mix_i : Simulation absorbance of mixing sesame in the inm
K_i : Absorbance of Korean sesame in the inm
C_i : Absorbance of Chinese sesame in the inm
C_i : Mixing ratio of Chinese sesame

다. 다변량 해석

1) 판별 분석

근적외 스펙트럼 데이터의 분석은 IDAS(InfraAlyzer Data Analysis Software) 프로그램으로 판별분석하였다. 판별식 작성은 변수를 증가시키면서 그룹간에 Mahalanobis 거리⁵⁷⁾가 가장 큰 변수들로 이루어진 판별식을 선택하였다. 작성된 판별식의 정확도는 작성에 사용하지 않은 별도의 시료 그룹에 적용시켜 검정하였다. 계산에 사용한 Mahalanobis 거리의 산출식은 다음과 같다.

$$D^2 = (X - \bar{X}_i)' M (X - \bar{X}_i)$$

D : Mahalanobis distance
X : Multidimensional vector describing the location of point *X*
X_i : Multidimensional vector describing the location of the groupmean of the *i*th the group
M : Matrix determining the distance measures of the multidimensional space
(X - X_i)' : transpose of the vector *(X - X_i)*

2) SIMCA 분석

화상처리법에 의해 얻어진 데이터는 Unscrambler 프로그램 (Unscrambler[®] 6.0, Camo AS, Norway)의 SIMCA(Soft Independent Modeling of Class Analogy)에 의해 분류분석을 수행하였다. SIMCA 분석은 데이터를 먼저 검량식 작성용 시료 그룹과 검정용 시료그룹으로 나눈 후, 검량식 작성용 시료군의 각각의 그룹을 주성분 분석을 수행해서 주성분을 추출한다. 각각의 그룹에 대해 주성분이 추출되면, 추출된 주

성분을 이용해서 분류분석을 수행하는 것으로 데이터의 손실을 줄이는 차원 축소의 한 방법이다.

제 3절 결 과

1. 화상처리법에 의한 결과

참개의 화상데이터는 두가지 방법으로 추출하였는데, 첫째는 응용 프로그램을 (Image Pro plus)을 이용하여 데이터를 추출하였고, 둘째는 C 언어로 프로그래밍하여 데이터를 추출하였다.

가. 응용 프로그램을 이용한 데이터 분석 결과

1) 데이터 전처리

화상 데이터의 일반적인 추출을 위해서 시판하고 있는 응용 소프트웨어로 Image Pro Plus 프로그램을 사용하였다. 화상처리법에 의해 취득한 참개 데이터의 노이즈를 제거하기 위해서 응용 프로그램에 읽을 수 있는 형태로의 변환이 필요하였다. 따라서 RAW 파일을 TIF 형태의 파일로 변환하였는데, 파일의 숫자가 870개가 되는 방대한 양을 일률적으로 수행하기 위해 DOS 프로그램(DISPLAY)으로 아래와 같이, BATCH 파일을 작성하여 일련된 과정을 수행하였다. 두 개의 단계로서 파일의 변환을 수행하였는데, 먼저 RAW 파일을 GRAY 파일로의 확장자만을 바꾼 다음, GRAY 파일을 TIF 파일로 변환하였다.

```
DISPLAY -b tif --grey -w 512 -h 512 1-1.GRY 1-1.TIF
```

```
-b tif : output format
```

```
--grey : Grey scale
```

```
-w 512 & -h 512 : image width and image height
```

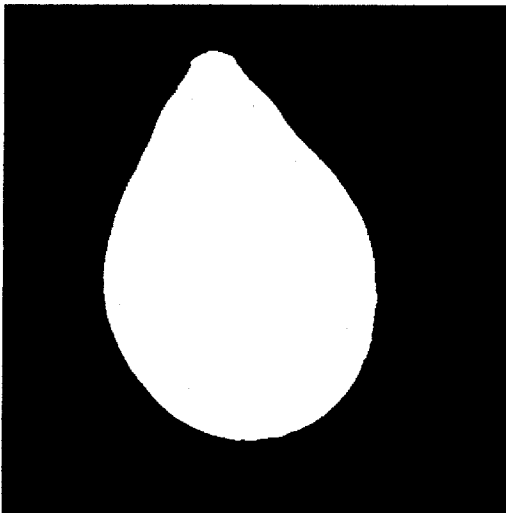
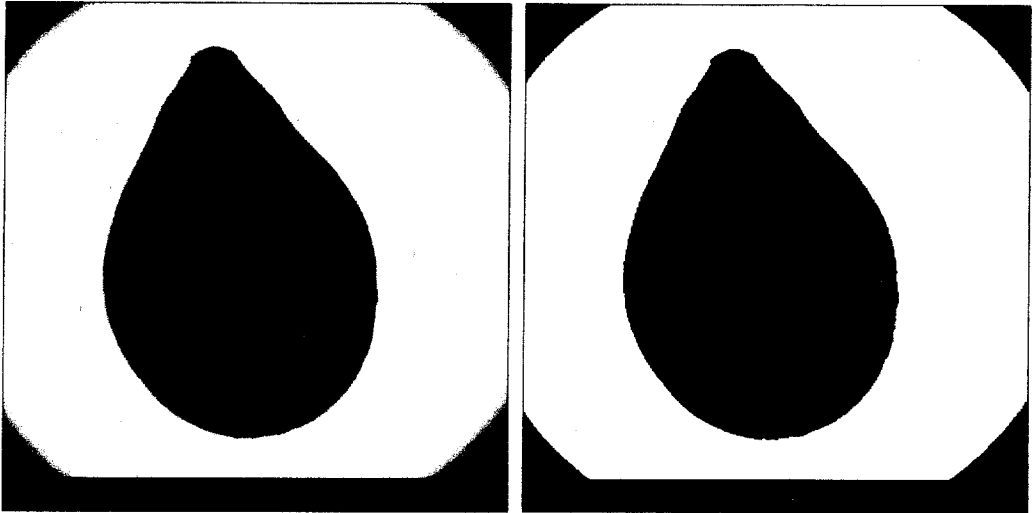
2) 데이터 추출

TIF 파일로 변환된 참깨의 이미지 파일은 Image Pro Plus에서 읽어들이 수 있으므로 먼저 노이즈 제거를 위해 Threshold를 수행하였다. 그림 5.3와 같이, Threshold value는 128로하였으며, Threshold 수행후 현미경에 의해서 남은 노이즈를 없애고, 반전시킨 후 저장하였다. 저장한 참깨 영상 파일은 Automatic Bright Objects를 Count하였다. 일련의 데이터 처리를 거친 참깨의 영상 파일의 경우 참깨 하나만의 Object가 count될 것이다.

다음으로 면적(Area), 장축의 길이(Major Axis), 단축의 길이(Minor Axis), 둘리의 길이(Perimeter) 및 원형도(Roundness)를 선택하고 이를 측정후, 데이터 파일로 저장하였다.

이와 같은 일련의 과정을 870개의 참깨 영상 데이터에 모두 수행한다는 것은 많은 시간과 노력이 필요하여, 그림 5.4과 같은 매크로 알고리즘을 이용하였는데, 먼저 하나씩 측정된 그래픽 파일을 열고, 대상 파일에 나타난 참깨의 면적, 둘레의 길이 장축의 길이, 단축의 길이 및 원형도를 추출한다. 그리고 추출한 데이터는 파일(Sesame-D.CNT)에 저장하게 되고 마지막으로 열려진 파일은 닫히게 되는 매크로이다. 이를 반복적으로 수행하기 위해 FOR 문을 사용하였으며, 연속적으로 추출한 데이터는 Append를 수행함으로써 동일한 결과 파일에 저장하도록 하였다. 매크로 문장을 작성하는데 있어 측정된 참깨의 영상 파일을 파일이름의 변환없이 순차적으로 읽기 위해서 매크로 문장에 String 함수를 이용하였다.

본 매크로 프로그램의 Image Pro Plus 프로그램에 포함되어 있는 Auto-Pro를 사용하였는데, 본 프로그램은 Visual Basic과 Visual C++을 이용하여 프로그램을 할 수 있는 Tool로서 일반 Visual Basic과 Visual C++로서도 매크로를 작성할 수가 있다.



#Total Count: 1	
면적(Area)	77458.00
장축의 길이(Major Axis)	375.23
단축의 길이(Minor Axis)	265.07
둘리의 길이(Perimeter)	1099.43
원형도(Roundness)	1.24

그림 5.3. 참깨의 화상처리 과정

```

Sub sesame()
'<c>F8

Dim i As Integer
Dim j As Integer

    for i = 1 to 96
        for j = 1 to 10
            ret = IpWsLoad("d:\sesame\tif\"+str$(i)+"-"+str$(j)+".tif", "TIF")

ret = IpLutBinarize(128, 255, 1)
ret = IpBlbShow(1)
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_AUTORANGE, 1)
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_BRIGHTOBJ, 1)
ret = IpBlbEnableMeas(BLBM_ALL, 0)
ret = IpBlbEnableMeas(BLBM_AREA, 1)
ret = IpBlbEnableMeas(BLBM_MAJORAX, 1)
ret = IpBlbEnableMeas(BLBM_MINORAX, 1)
ret = IpBlbEnableMeas(BLBM_PERIMETER, 1)
ret = IpBlbEnableMeas(BLBM_ROUNDNESS, 1)
ret = IpBlbCount()
ret = IpBlbUpdate(0)
ret = IpBlbShowData(1)
ret = IpBlbSaveData("C:\SESAME-D.CNT", S_APPEND + S_HEADER + S_Y_AXIS)
ret = IpBlbShowData(0)
ret = IpBlbShow(0)
ret = IpWsSave()
ret = IpDocClose()

                next
            next

End Sub

```

그림 5.4. 참깨의 데이터 추출을 위한 매크로 프로그램

3) 데이터 비교

한국산 참깨와 중국산 참깨의 추출 데이터를 각각 비교하였다. 그림 5.5은 한국산 참깨와 중국산 참깨의 면적 및 둘레의 길이를 비교한 데이터로서 중국산 참깨가 한국

산 참깨 보다 면적 및 둘레의 길이가 더 큼을 알 수 있었다.

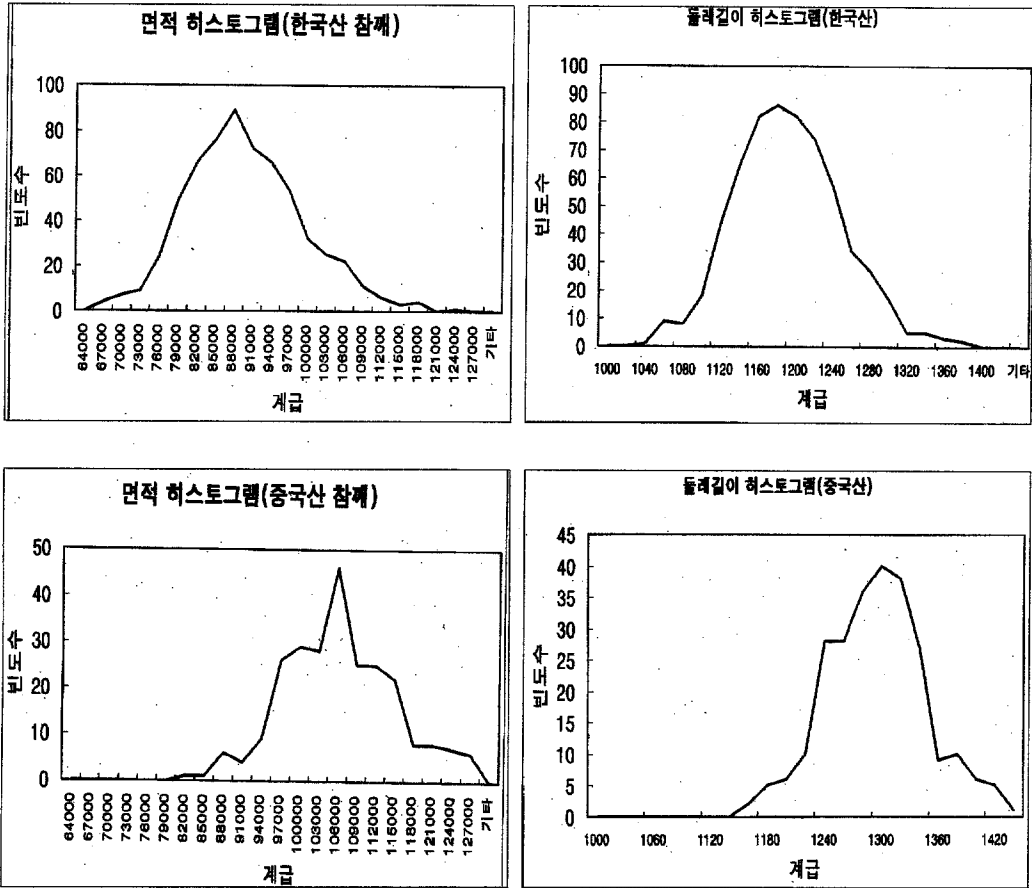


그림 5.5. 한국산 참깨와 중국산 참깨의 면적 및 둘레 길이 비교

그림 5.6은 한국산 참깨와 중국산 참깨의 장축의 길이 및 단축의 길이를 비교한 데이터로서 면적 데이터와 마찬가지로 중국산이 비교적 큰 장축과 단축 및 둘레의 길이가 한국산 참깨에 비해 큰 것으로 판단되었다. 이는 중국산 참깨가 전체적으로 종자가 크다는 것을 의미하고 있다.

그림 5.7은 한국산 참깨와 중국산 참깨의 원형도를 비교한 데이터로서 그림에서 보는 바와 같이 원형도에서는 한국산과 중국산 간의 큰 차이를 보이고 있지 않았다.

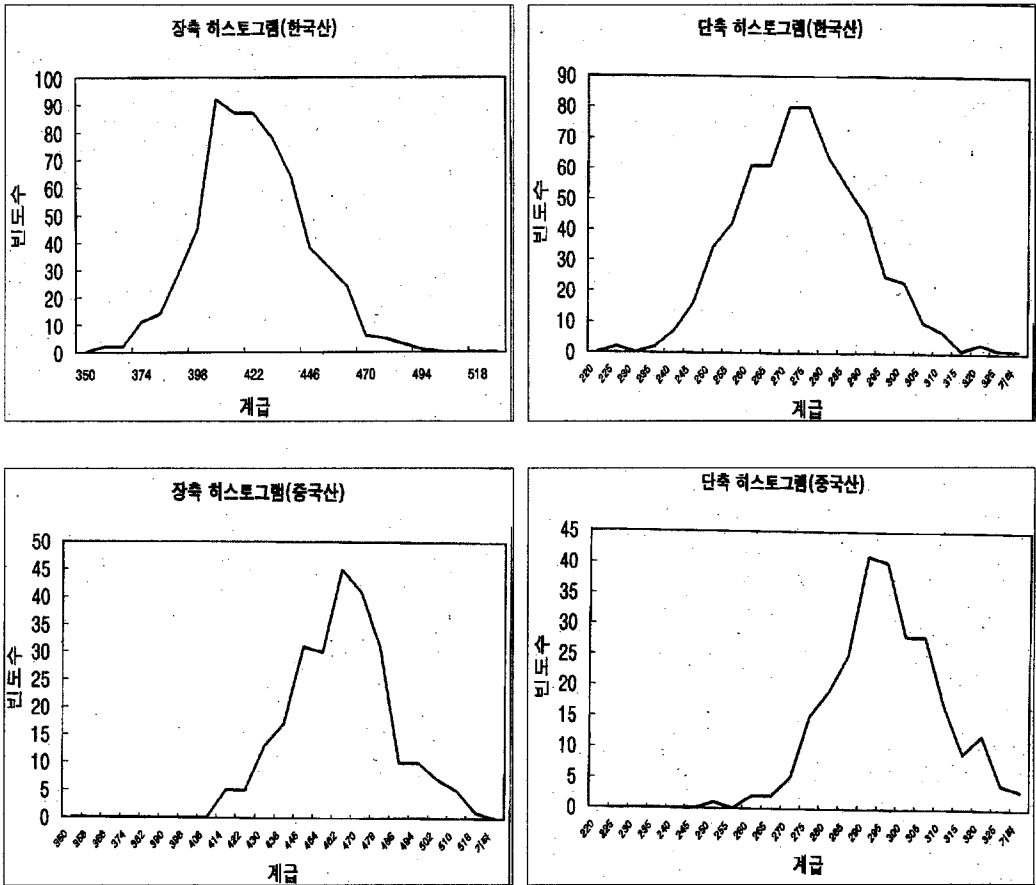


그림 5.6. 한국산 참깨와 중국산 참깨의 장축과 단축 및 들레의 길이 비교

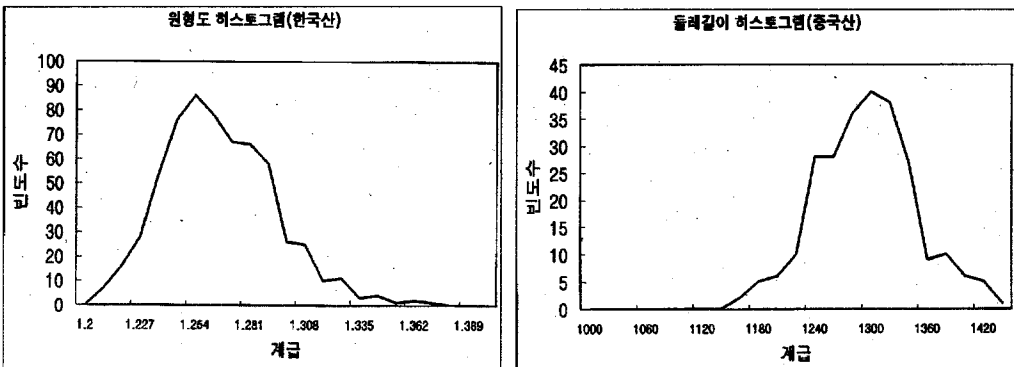


그림 5.7. 한국산 참깨와 중국산 참깨의 원형도 비교

4) 분류 분석

추출된 모든 참깨의 추출 데이터는 분류분석을 수행하였는데, Unscrambler 프로그램 (Unscrambler[®] 6.0, Camo AS, Norway)을 사용하였다. 분류분석에는 LDA(Linear Discriminant Analysis), Cluster Analysis, Factor Analysis, SIMCA, ANN(Artificial Neural Network) 등 다양한 알고리즘이 있는데, 본 연구에서는 SIMCA(Soft Independent Modeling of Class Analogy)에 의한 분류분석을 수행하였다.

SIMCA에 의한 분류분석은 먼저 검량식 작성을 위한 시료그룹과 검량식을 검정하기 위한 시료 그룹으로 나누어야 되는데, 한국산 참깨의 경우에는 320개의 시료를 검량식 작성용 시료 그룹으로 중국산 참깨의 경우 130개를 검량식 작성용 시료그룹으로 사용하였다. 검량식 검정에 사용한 시료그룹은 한국산이 300개, 중국산이 120개를 사용하였다.

한국산 및 중국산 검량식 작성 시료 그룹을 이용해 먼저 각각의 주성분을 추출하여야 하는데, 그림 5.8에 한국산의 주성분 분석 결과를 나타내었다. 주성분의 추출을 위한 변수로서 가중치(Weighting)는 $1/\text{Standard Deviation}$ 을 사용하였으며, Validation으로는 Leverage correction을 사용하였다. 주성분 수는 4개까지 추출하도록 하였다.

그림에서 보는 바와 같이, 주성분의 수는 2개의 주성분에서 97% 추출이 가능하였고, 3개의 주성분에서는 거의 100% 추출할 수 있었다. 예상했던 바와 같이, 장축의 길이, 단축의 길이, 면적 및 둘레의 길이는 제1주성분에 유사한 값으로서 관여하고 있으며, 원형도는 제2주성분에 관련됨을 알 수 있었다. 즉 제1주성분 하나로는 약 80%의 추출력을 보이는데, 이는 거의 대부분 원형도를 제외한 4개의 변수에 기인된 것으로 판단된다.

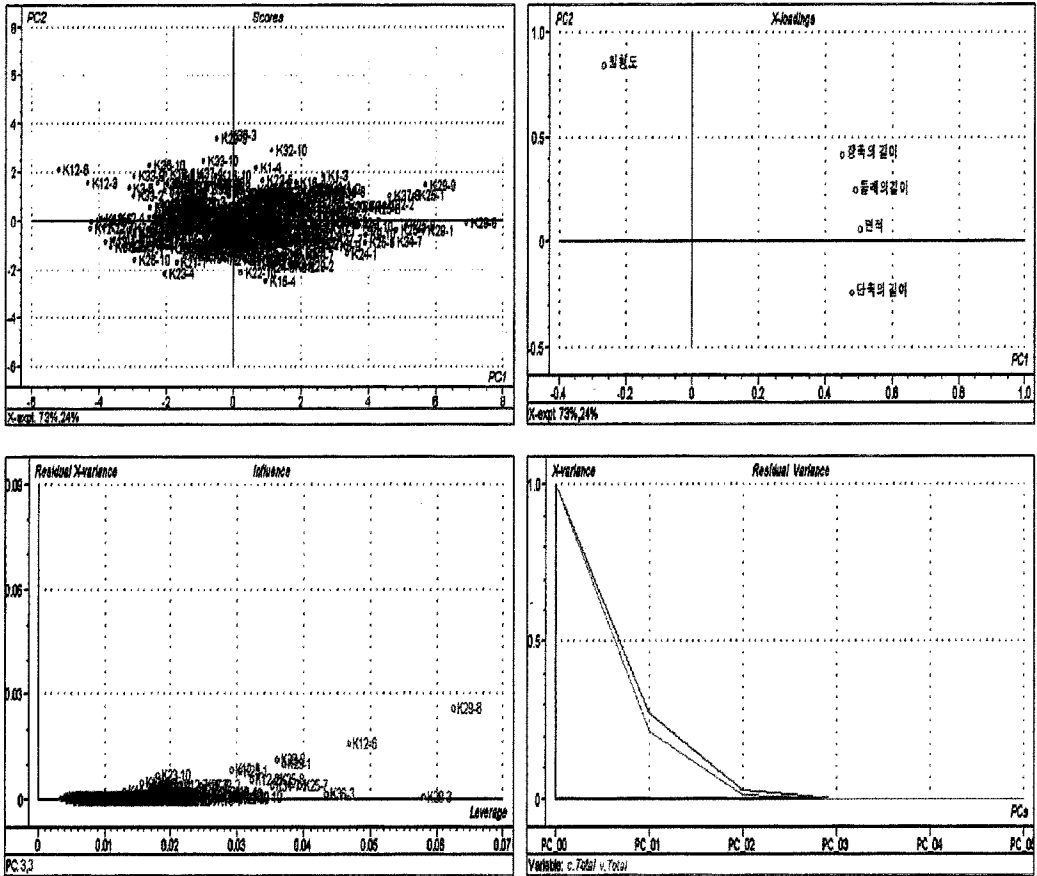


그림 5.8. 한국산 참깨의 주성분 분석 결과

중국산 참깨의 주성분 분석 결과는 그림 5.9에 나타내었는데, 중국산 참깨의 경우에도 한국산 참깨의 경우와 마찬가지로 장축의 길이, 단축의 길이, 면적 및 둘레의 길이가 주된 주성분으로 추출되었으며, 주성분 수가 3개로 구성된 경우 거의 설명력 있는 변수로 요약됨을 알 수 있었다.

추출된 주성분을 이용하여 만들어진 모델을 이용하여 검량식 검정용 시료 그룹의 판별을 수행하였다. 그 결과, 검량식 작성용 시료 그룹을 적용시킨 결과를 Cooman's plot로 그림 5.10에 나타내었다. 청색으로 나타낸 부분이 검량식 작성을 위한 시료에 의한 판별 결과이고, 붉은색으로 나타낸 부분이 검정한 결과이다. 그림에서 X축은 중

중국산 참깨의 모델에 의한 시료의 거리를 나타낸 것이고, Y축은 한국산 참깨의 모델에 대한 시료의 거리를 나타내었다.

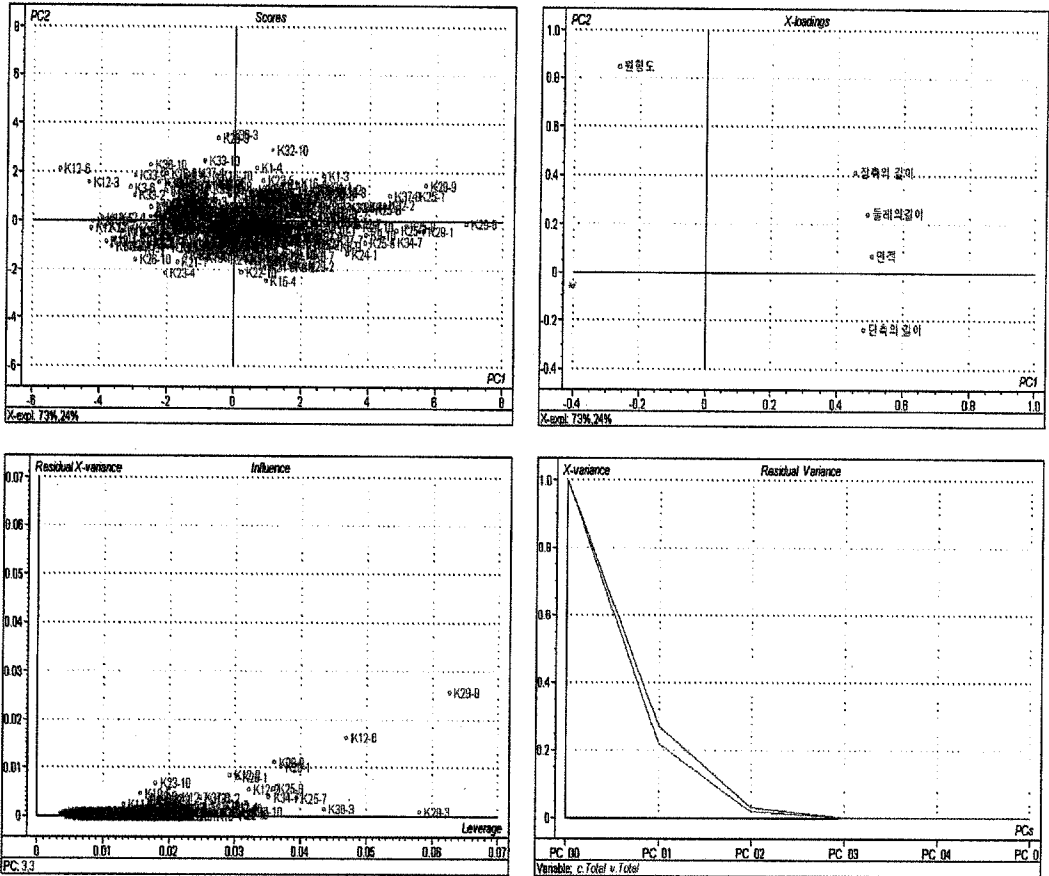


그림 5.9. 중국산 참깨의 주성분 분석 결과

검량식 작성용 시료 그룹에서도 한국산과 중국산 참깨간에는 다소 겹쳐지는 경향을 보이고 있고, 검정용 시료 그룹의 경우에도 동일한 현상을 볼 수 있다. 따라서 전체적으로 면적, 장축의 길이, 단축의 길이, 둘레의 길이 및 원형도에 의해 한국산과 중국산 참깨의 판별 경향성은 찾을 수 있으나 이를 이용하여 명확한 판별을 하기는 어려웠다. 또한 본 판별 분석결과에 의한 것은 거의 중국산이 다소 크다는 차이에 기인된 것이므로 화상 데이터의 보다 구체적인 추출방법이 요구된다고 판단되었다.

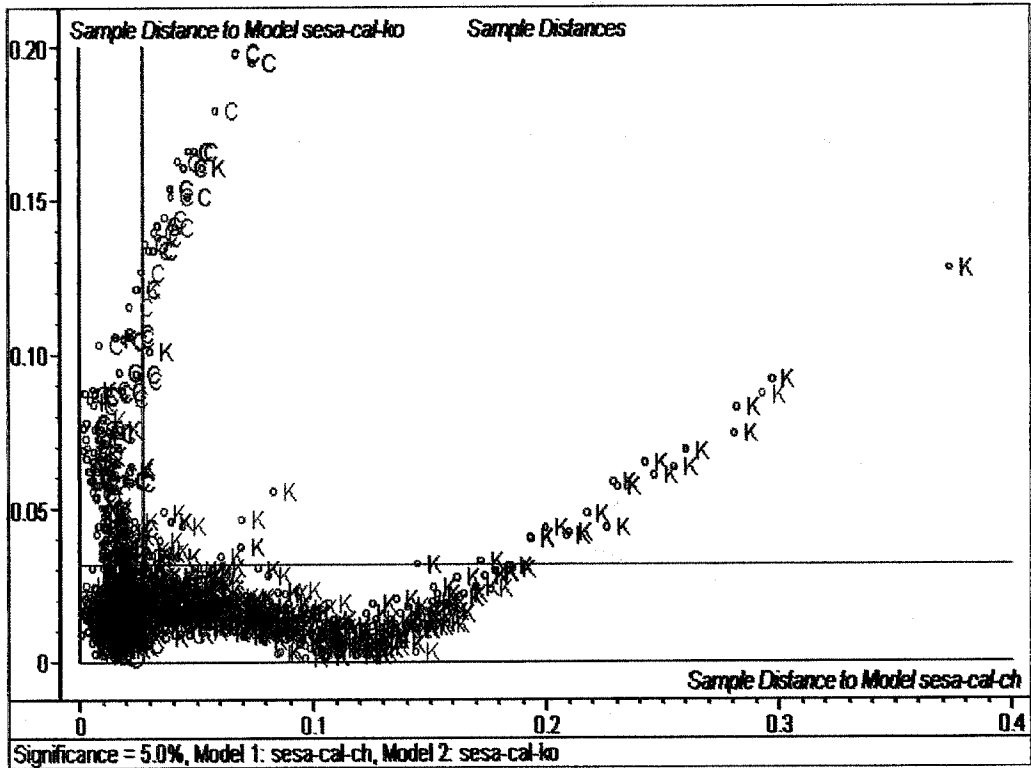


그림 5.10. SIMCA에 의한 한국산과 중국산 참깨 간의 판별 결과

따라서 다음에는 화상처리법으로 취득된 참깨의 영상을 응용소프트웨어의 데이터 추출법에 의해 추출하는 것이 아니라 직접 알고리즘을 개발하여, C 언어로 프로그래밍하여 판별하고자 하였다.

나. 개발 알고리즘을 응용한 데이터 분석 결과

1) 데이터 전처리

화상처리 장치에 의해 측정, 저장된 원시 데이터 파일(RAW)을 다른 데이터의 변환없이 노이즈를 제거하고 유용한 데이터를 추출하기 위해 일련된 작업이 가능하도록

프로그램하였다. 단 현미경에 의한 참깨의 노이즈 때문에 TIF 파일 형태로 변환한 후, 노이즈가 제거된 파일을 다시 RAW 데이터로 사용해야하는 문제가 있어, DISPLAY 프로그램으로 다음과 같은 조건으로 BATCH 파일을 작성하여 파일 변환을 수행하였다.

```
DISPLAY -b gry --grey -w 512 -h 512 1-1.TIF 1-1.GRY
```

-b tif : output format

--grey : Grey scale

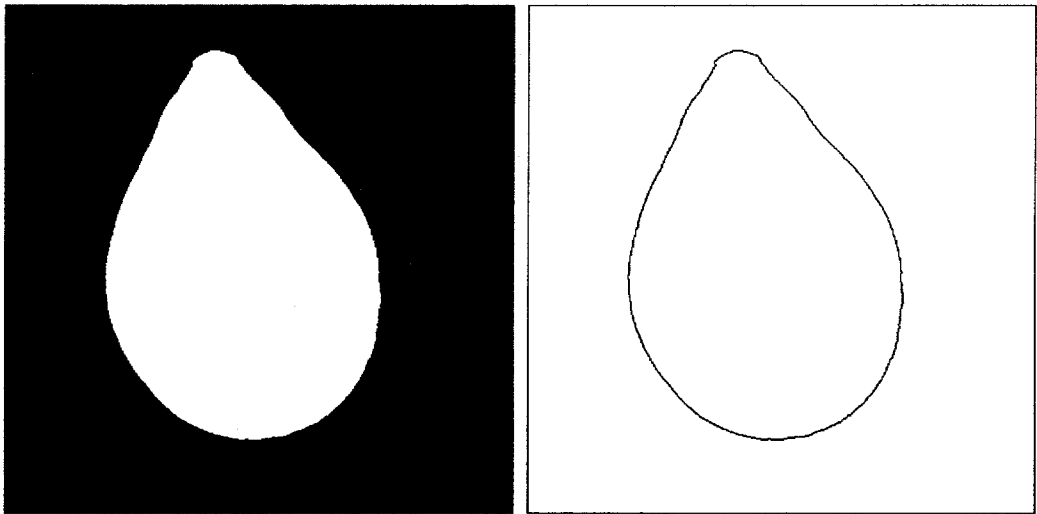
-w 512 & -h 512 : image width and image height

먼저 저장된 참깨의 영상 파일의 노이즈를 제거하기 위한 1차적인 방법으로 Threshold 처리를 하였다. Threshold 값은 참깨의 영상의 평균값에 50을 더한 값으로 수행하였다. 2차적으로 미세한 노이즈를 제거하기 위해서 Median Filtering을 수행하였는데, Cell의 수는 3개로 하는 3 by 3 Method를 사용하였다. Median Filtering 방법은 가로 3개 세로 3개의 픽셀의 단위를 기본 구조로 하여 모두 9개의 픽셀의 데이터를 이용하게 되는데, Threshold에서 참깨의 영상의 평균 값에 50을 더한 Threshold value가 되지 않으면, 8bit의 값 중 가장 낮은 0으로 저장하고, 그 이상이면 가장 높은 값인 255로 저장하였기 때문에 9개의 픽셀은 0의 값을 갖거나 255의 값을 갖게 된다. 따라서 이를 낮은 값의 순서대로 배열하여 보면 5번째 값이 중앙에 위치하게 된다. 이 때, 중앙의 값이 0이면 3 by 3 mask의 중앙에 위치한 픽셀은 0을 갖게되고, 5번째 픽셀의 값이 255이면 중앙값도 255를 갖게하도록 하여 참깨 영상의 가장자리 부분의 노이즈를 없애는 방법이다.

참깨의 영상에서 노이즈가 제거되면 가장자리의 데이터만을 추출할 수 있는 유곽 추출 알고리즘을 만들었는데, 역시 3 by 3 mask method를 이용하였다. 유곽 추출의 방법은 255의 값을 가지고 있는 픽셀 중 주변의 상하좌우 어느 한 곳이라도 0으로 저

장된 픽셀을 만나게되면 본래의 255 값을 유지하게 되고 그렇지 않으면 가지고 있던 255의 값을 잃게되어 하나의 하얀 고리모양의 참깨의 윤곽 영상을 구하는 방법이다.

본 과정을 응용 프로그램으로 처리가 가능하지만, 영상데이터의 양이 많고, 장치 연속된 장치의 개발의 필요성 때문에 모든 알고리즘은 DOS에서 구동 가능하도록 하여 CCD 카메라에 영상이 취득되면 바로 지금까지의 알고리즘으로 이어지는 일괄 수행이 가능하도록 하였다. 그림 5.11는 노이즈가 제거된 참깨의 영상을 하나의 고리모양으로 추출한 경우를 보여주고 있다.



노이즈가 제거된 참깨의 영상 가장자리의 데이터만을 추출한 영상

그림 5.11. 참깨의 화상처리 과정

2) 참깨 영상의 수량화

참깨의 가장자리의 데이터 만을 남겨둠으로서 하나의 고리 모양의 영상을 구할 수 있었는데, 이 영상을 이용하여 참깨의 영상의 수량화 데이터를 추출하였다. 데이터 추출 방법은 참깨 영상의 중심점을 구하고, 중심점에서 가장자리까지의 거리를 수량화 하고자 하였다. 중심점을 구하는 방법은 아래의 수식에 의해 수행하였다.

$$CP_{x,y} = \left(\frac{\sum X_{value}}{N}, \frac{\sum Y_{value}}{N} \right)$$

$CP_{x,y}$: Centroid of the image
 $\sum X_{value}$: Sum of X coordinates of image pixels
 $\sum Y_{value}$: Sum of Y coordinates of image pixels
 N : Total number of image pixels

하나의 참깨 영상에서 중심점이 구해지면, 중심점에서 가장자리의 거리를 픽셀 단위로 그 숫자의 수로 나타내었다. 이 때, 시작점은 중심점에서 가장자리까지의 거리가 가장 먼곳을 선택하였으며, 만약 거리가 같은 지점이 존재할 경우에는 180° 반대편의 거리가 더 먼곳을 시작점으로 하였다. 시작점에서 중심점에서 가장자리까지의 거리를 시계방향으로 1° 각도별로 360개의 변수를 추출하는데, 참깨의 경우에는 현미경에 의해 확대된 형태이므로 가장자리의 픽셀수는 360개 보다 훨씬 많은 약 1100개의 데이터가 존재하였다. 따라서 정확한 각도에 픽셀을 연결시킬 수 없을 경우에는 Linear Interpolation을 수행하여 그 거리를 계산하였다. Linear Interpolation 계산식은 다음과 같다.

$$A_n \text{ value} = A_{n-1} \text{ value} + \frac{A_{n+x} \text{ value} - A_{n-1} \text{ value}}{A_{n+x} \text{ angle} - A_{n-1} \text{ angle}}$$

$A_n \text{ value}$: distance from center point to n
 $A_{n+x} \text{ value}$: distance from center point to $n+x$
 $A_{n-1} \text{ value}$: distance from center point to $n-1$
 $A_{n+x} \text{ angle}$: angle of $n+x$
 $A_{n-1} \text{ angle}$: angle of $n-1$

이상의 과정을 수행한 후, 추출된 쌀알의 수량화 데이터를 그림 5.12과 같이 2차원 평면상에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는바와 같이, 시작점은 참깨 종자의 눈이라고 할 수 있는 뾰족한 부분이었다.

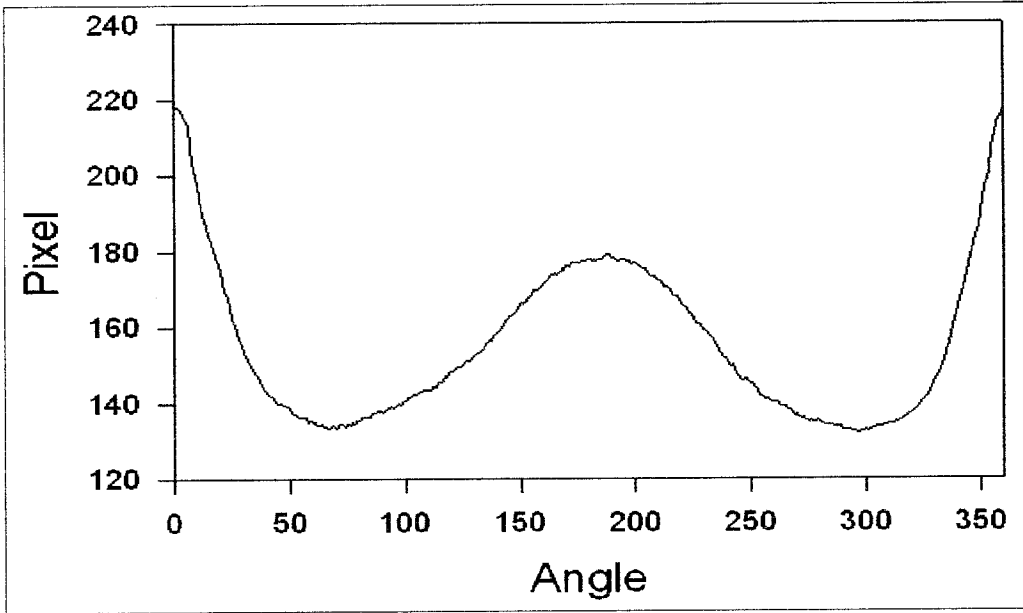


그림 5.12. 참깨의 수량화 데이터

3) 참깨 수량화 데이터

한국산과 중국산 참깨 870점에 대해 모두 일련의 과정을 수행한 후, 각각의 원산지 별로 그림 5.13에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 참깨의 중심점에서 가장자리 까지의 픽셀의 수는 100개에서 300에 사이로 다소 큰 영상임을 알 수 있다. 그리고, 한국산 참깨 및 중국산 참깨 모두에 있어 원산지내 변이가 상당히 크게 존재하고 있음을 알 수 있다.

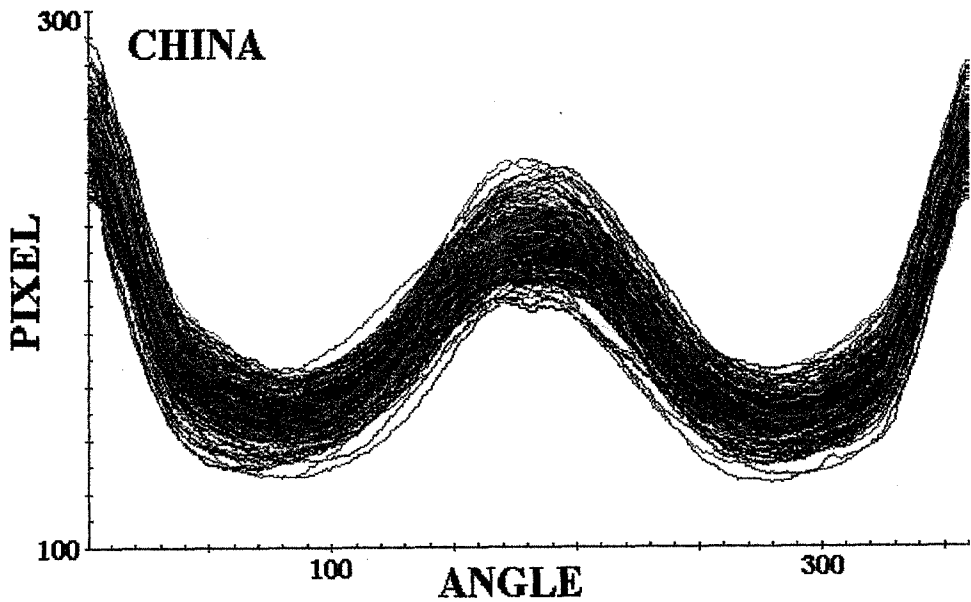
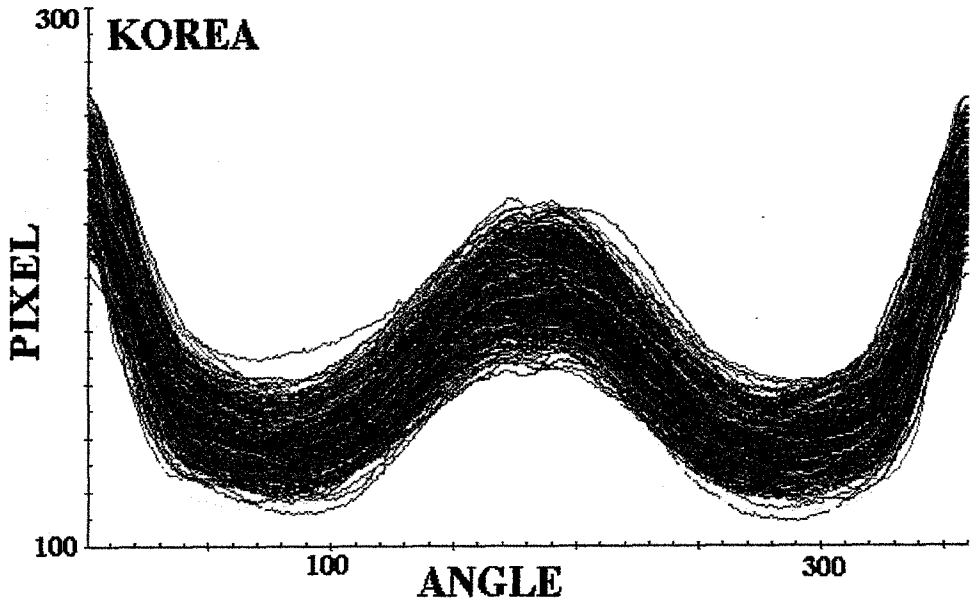


그림 5.13. 수량화 데이터로 나타낸 한국산 및 중국산 참깨의 원산지 내 변이

추출된 수량화 데이터를 한국산과 중국산 로 한국산 참깨와 중국산 참깨의 평균 영상을 그림 5.14에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 품종내의 편이는 매우 크게

존재하였지만 전체적으로는 중국산 참깨의 평균 영상이 한국산 보다 크다는 것을 알 수 있다.

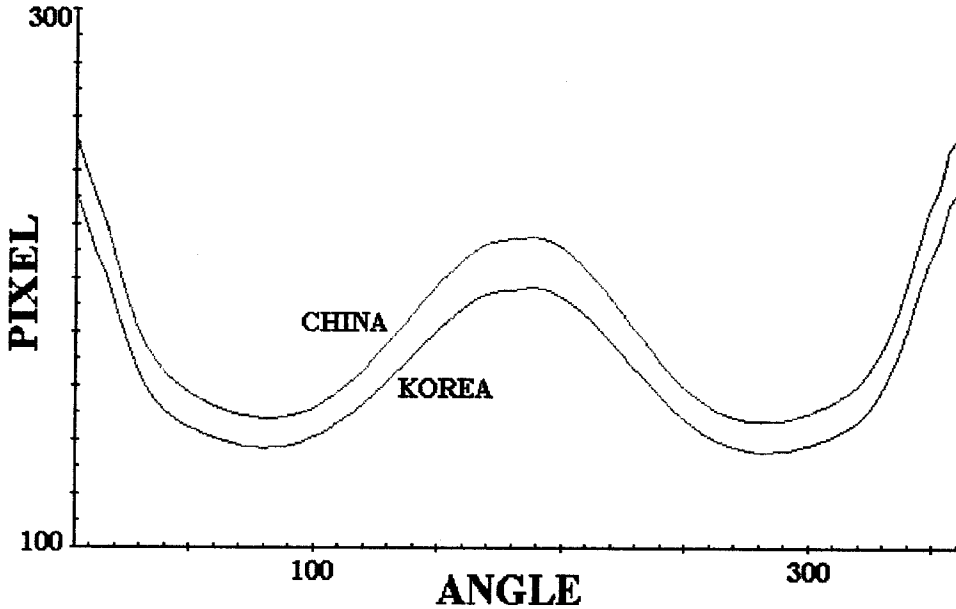


그림 5.14. 중심점에서 가장자리까지의 거리로 추출한 한국산 참깨와 중국산 참깨의 평균 수량화 데이터

4) 분류분석

가) 판별분석에 의한 원산지 판별

앞서 SIMCA에 의한 분류분석과 마찬가지로 검량식 작성을 위한 시료그룹은 한국산이 320점 중국산은 130점을 사용하였으며, 판별식 작성에 사용하지 않은 한국산 300점과 중국산 120점을 작성된 판별식에 대입하여 판별식을 검정하였다. 판별 분석은 IDAS 프로그램을 사용하였으며, 변수를 선택하는 방법은 Combination search 방법으로 가장 판별하기 좋은 2개의 변수부터 4개의 변수까지 독립적으로 선택하였다.

판별 분석결과는 표 5.1에 나타내었는데, 두개의 각도 변수를 사용하여 판별을 수행한 경우, 149° 와 357° 로 구성된 판별식에서 판별식 검정용 시료인 한국산 300점 중 226점이 판별되고 74점이 오판되었고, 중국산은 120점의 검정용 시료중 103점이 판별하고 17점이 오판하여 전체적으로 78.3%의 판별율을 나타내었다. 3개를 선택하여 작성된 판별식은 2개의 변수 선택과는 독립된 조합에 의해 선택하였으나 2개의 변수에서 선택된 각도 변수와 349° 의 각도 변수로 구성된 판별식에서 총 420점의 검정용 시료중 한국산은 226을 판별하였고, 중국산은 105점을 판별하여 78.8%의 판별율을 나타내어 가장 좋은 결과로 얻어졌다. 4개의 각도 변수로 구성된 판별식은 변수가 증가함에도 불구하고 오히려 판별력은 3개의 각도 변수로 구성된 판별식 보다 다소 낮아지는 경향을 보였다.

표 5.1. 360개의 참깨의 화상 변수에 의한 한국산 및 중국산 참깨 간의 판별 분석 결과

Used angles(°)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy (%)
	From					
147, 357	Korean		226	74	300	78.3
	Chinese		17	103	120	
149, 349, 357	Korean		226	74	300	78.8
	Chinese		15	105	120	
149, 313, 349, 357	Korean		225	75	300	78.1
	Chinese		17	103	120	

다음에는 참깨의 영상 추출 데이터를 미분을 수행하여 판별을 한 것으로서 미분은 2차 미분을 수행하였으며, 조건은 다음과 같다.

Angle between output points : 2°

Angle in moving average : 5°

Angle per derivative segment : 10°

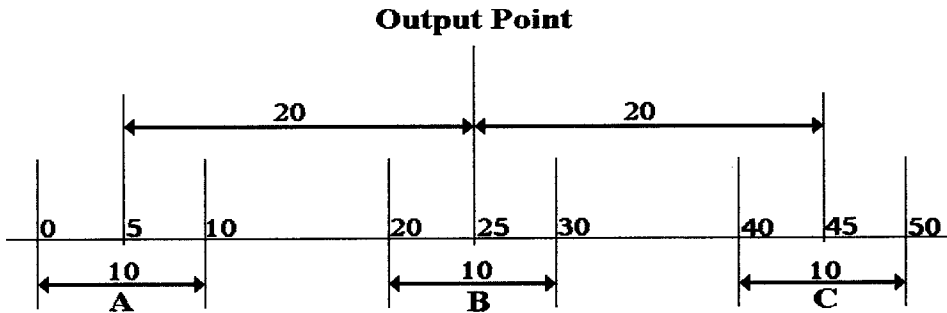
Angle between derivative segment : 20°

Angle between output points와 Angle in moving average는 미분조건이라기 보다는 Smoothing 조건이라고 할 수 있는데, 변수의 출력값은 2° 간격으로 나타내겠다는 말이고, 이 값을 계산하는데는 상하 5° 영역에서 평균을 갖는다는 말이다. 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$A_{\lambda i \text{ smooth}} = \frac{1}{2n+1} \sum_{k=i-n}^{k=i+n} A_{\lambda k} \quad n : \text{Segment}$$

아래의 두 개의 조건이 미분 조건으로서 미분 단위는 10° 이고, 미분 단위의 간격이 20° 이라는 말이 된다. 이를 가시적으로 아래에 나타내었다.

$$\begin{aligned} \text{Output value} &= (C - B) - (B - A) \\ &= C - 2B + A \end{aligned}$$



2차 미분에 의한 판별 분석 결과는 표 5.2에 나타내었다. 표 5.2에서 보는 바와 같이, 252° 및 288° 의 두 개의 각도 변수로 구성된 판별식에서 한국산은 202점이 판별되었고, 중국산은 83점이 판별되어 67.9%의 판별력을 나타내었다. 3개의 각도 변수로 구성된 판별식에서는 68.6%로 다소 정확도가 향상되었는데, 4개의 각도 변수로 구성된 판별식에서는 2개로 구성된 판별식과 같은 수준에서 판별되었다. 따라서 데이터의 전처리를 수행하지 않은 표 5.2에 경우나 2차 미분처리하여 판별한 본 결과를 비

교할 때, 데이터 전처리를 하지않은 것이 판별율이 높았다. 또한 변수의 증가에 따라 유의하게 차이는 보이고 있지 않으나, 두 판별의 경우 모두 3개의 각도 변수로 구성된 판별식에서 가장 정확한 판별 정확도를 나타내었다.

표 5.2. 360개의 참깨 화상 변수를 2차 미분하여 수행한 한국산 및 중국산 참깨 간의 판별 분석 결과

Used angles(°)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy (%)
	From					
252, 288	Korean		202	98	300	67.9
	Chinese		37	83	120	
56, 80, 104	Korean		217	83	300	68.6
	Chinese		49	71	120	
32, 52, 80, 104	Korean		210	90	300	67.9
	Chinese		45	75	120	

나) SIMCA에 의한 원산지 판별

참깨 종자를 노이즈 제거 후, 중심점에서 가장자리까지의 거리를 픽셀수로 쥬 결과를 각각 파일에 TXT 형태로 저장하였다. 이를 이용해서 SIMCA에 의한 데이터를 수행하였는데, 각각의 파일에는 360개의 변수가 있고, 360개의 변수가 있는 파일의 수는 870개나 되는 방대(360×870=313,200개의 데이터)한 데이터의 분석인데, SIMCA에 의한 분석을 위해서는 Unscrambler에서 불러올 수 있는 형태로 변환을 하여야 한다. 이를 위해서는 두 단계로 과정을 거쳐야 하는데, 먼저 EXCEL에 불러들인 후, 다시 Unscrambler에 읽어들였다.

따라서 각각의 OUT 파일은 DOS 내부명령어인 COPY(A+B=C 옵션 이용)에 의해서 하나의 그룹에 대해 10개의 참깨 화상을 3600개로 모았다. 그 후, 다시 3600개의

데이터 파일은 5개를 COPY에 의해서 18000개의 데이터로 Merge하였는데, 이 때, 18000개의 데이터로 모은 이유는 EXCEL의 매크로가 RAM의 장애 없이 속도 면에서 의미 있는 숫자임을 테스트 단계에서 알았기 때문이다. 일련의 과정을 연속적으로 수행하기 위해서는 DOS의 BATCH 파일을 만들어 수행하였다.

```

Sub 화상편집1()
'
' 화상편집1 Macro
' com이(가) 98-05-22에 기록한 매크로
'
' 바로 가는 키: Ctrl+z
'
Do Until ActiveCell = ""

    For i = 1 To 50
        ActiveCell.Offset(360, 0).Range("A1:A18000").Select
        Selection.Cut
        ActiveCell.Offset(-360, 1).Range("A1").Select
        ActiveSheet.Paste

    Next i

    ActiveCell.Offset(1, 0).Range("A1").Select

Loop

End Sub

```

그림 5.15. 360개 화상변수를 편집하기 위한 EXCEL의 매크로 프로그램

18000개의 데이터가 들어있는 변수는 EXCEL에서 불러, 360개씩 한 열에 배열하는 매크로는 아래와 같다. 아래의 작업은 360개씩 한 칼럼에 배열한 후, 다음 칼럼에 연

속적으로 수행되어, 총 18000개의 데이터가 50개의 칼럼으로 배열되면 종료하도록 되어 있다. 이를 18회 수행하게 되면, 모든 참깨의 화상데이터는 모두 EXCEL에 정형화된 데이터 구조로 옮겨지게 된다. 물론 이 때, EXCEL의 한 sheet에 모든 데이터를 불러들일 수는 없고 4개의 sheet가 필요하다. 그러나 Unscrambler에서 변수와 시료의 이름을 정확하게 부르기 위해서는 2개의 sheet를 사용하는 것이 좋다. 그러면 참깨의 화상 데이터는 SIMCA 분석을 위해 Unscrambler에 불러들이면 되는데, EXCEL에서 하나의 sheet에 정렬할 수 없었으므로 Unscrambler에서 이를 한번 더 Merge하여야 한다.

이상의 과정을 수행한 후 Unscambler에 Loading 된 참깨의 화상 데이터를 나타내면 그림 5.16과 같다. 그림에서 보는 바와 같이, 위쪽에서 아래쪽의 데이터들이고, 중국산은 아래쪽으로 향한 데이터들인데, 한국산과 중국산은 전체적으로 중간에 하나의 산모양을 하고 있으며 양쪽에 반씩 잘려진 산모양을 하고 있다. 그리고, 중국산이 다소 큰 값을 가지는 것으로 볼 수 있는데, 현재 그림에서 구분을 하기가 곤란해 한국산 참깨의 화상데이터만, 중국산 참깨의 화상데이터만으로 3차원에 나타낸 것이 다음 그림 5.17과 5.18이다. 그림에서와 같이 한국산 참깨의 화상데이터와 다른 영역으로 보다 큰 이미지 임을 볼 수 있다.

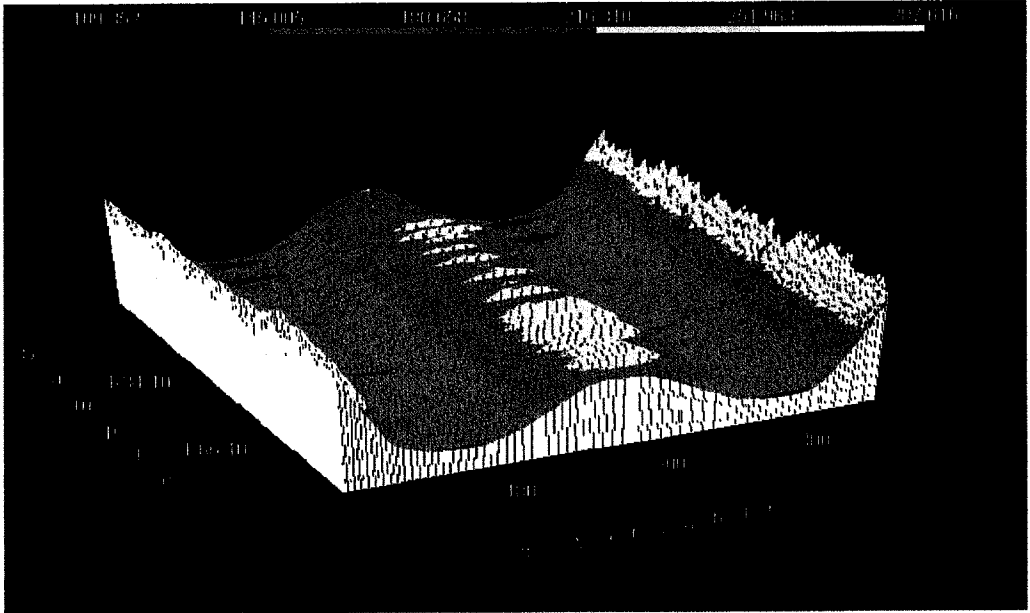


그림 5.16. 한국산과 중국산 참깨의 화상 데이터

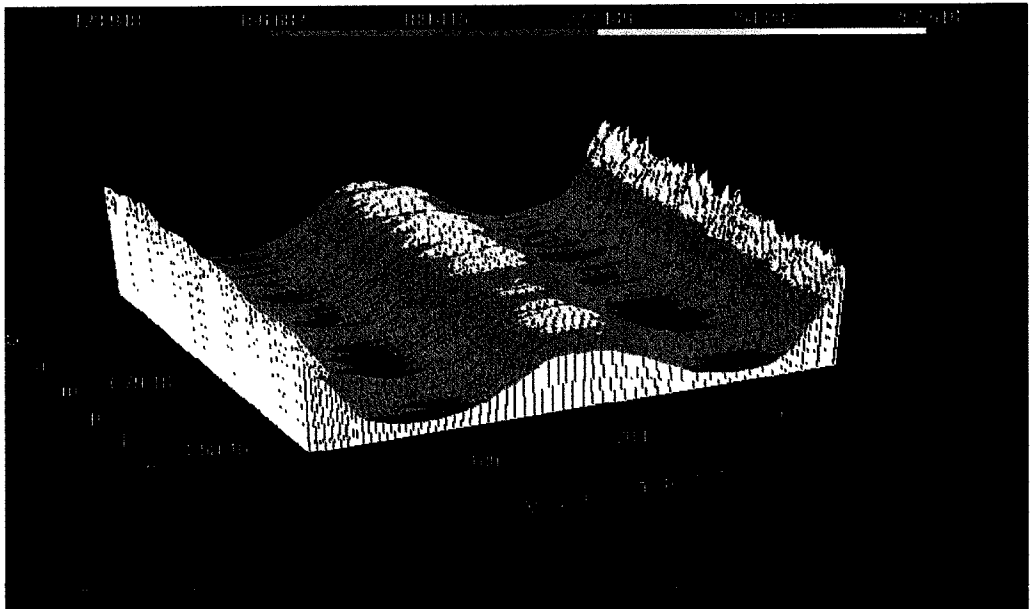


그림 5.17. 한국산 참깨의 화상데이터

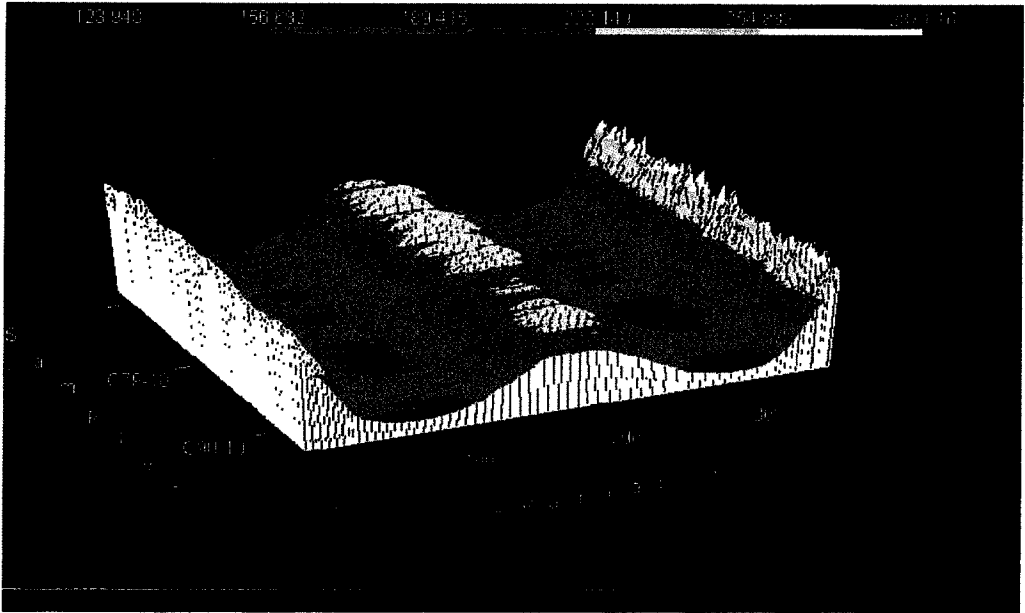


그림 5.18. 중국산 참깨의 화상 데이터

이들 데이터를 이용해서 SIMCA 분석을 수행하였는데, 판별식 작성용으로는 한국산 참깨를 320점, 중국산 참깨를 130점을 사용하였다. 먼저 한국산 참깨 화상 데이터 320개로 주성분 분석으로 수행한 결과는 그림 5.19에 나타내었다.

주성분 분석을 수행하는데, 사용한 옵션은 응용 프로그램에서 사용한 것과 같이, 가중치(Weighting)는 $1/\text{Standard Deviation}$ 은 사용하였으며, Validation은 Leverage correction을 사용하였다. 그 결과, 주성분은 10개 이상까지 추출되었는데, 주로 제1주성분으로 설명력있는 변수를 추출할 수 있었으며, 주성분 수가 증가함에 따라 다소 완만하게 설명력이 추가되는 것을 볼 수 있다.

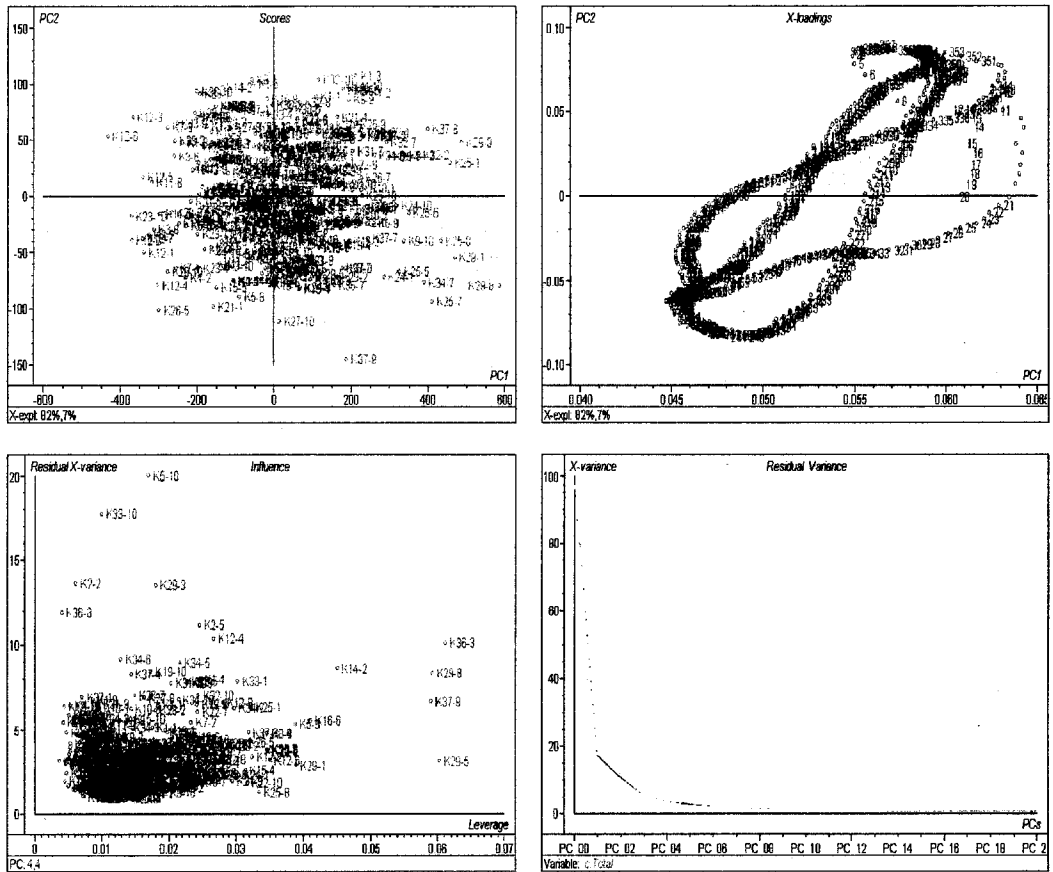


그림 5.19. 360개의 각도 변수를 이용한 한국산 참깨 화상 데이터의 주성분 분석 결과

중국산의 주성분 추출 결과는 그림 5.20에 나타내었는데, 한국산의 추출 결과와 유사한 경향을 가지면서 주성분 추출이 되었으며, 주성분을 추출하는 X-loading 결과를 보면 360개의 변수가 연결된 띠 모양을 하면서 제1주성분과 제2주성분에 loading 되었다.

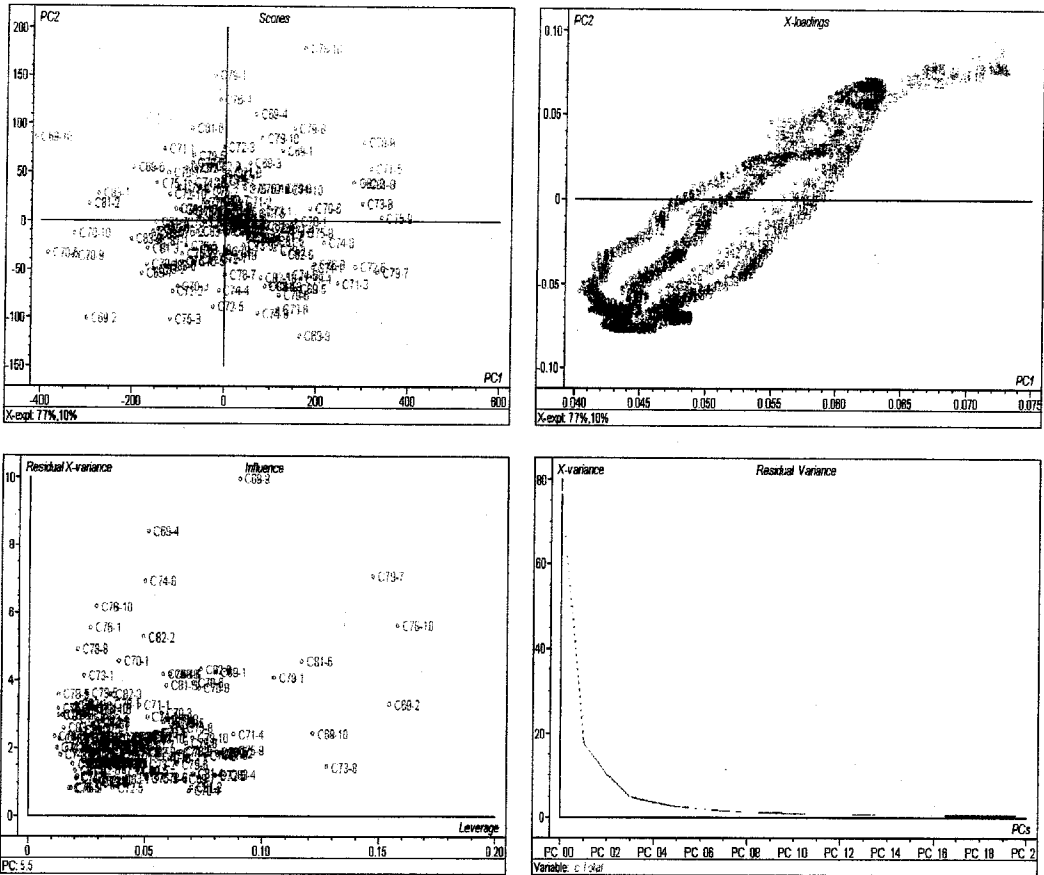


그림 5.20. 360개의 각도 변수를 이용한 중국산 참깨 화상 데이터의 주성분 분석 결과

추출된 한국산과 중국산 주성분 데이터를 이용하여 SIMCA 분석을 수행하였다. 한국산 320점, 중국산 130점을 판별식 작성용 시료로 사용하였는데, 한국산에 대한 360개의 각도 변수에 대한 Model power은 그림 5.21에 나타내었다.

그림 5.21에서 볼 수 있는 바와 같이, 360개의 각도 변수에서 각각의 모델력을 나타내고 있는데, 주로 45° 영역, 120° 영역, 170° 영역, 190° 영역, 230° 영역 및 320° 영역에서 0.85 이상의 모델력을 보여주고 있다.

중국산 참깨의 화상 데이터의 경우 모델력을 그림 5.22에 나타내었는데, 한국산 보

다는 다소 노이즈가 존재하는 형태로 굴곡이 있지만, 높은 모델력을 보여 주는 곳은 주로 50° 영역, 120° 영역, 140° 영역, 170° 영역, 190° 영역, 230° 영역 및 300° 영역 이라고 볼 수 있다. 따라서 한국산 참깨의 모델력과 다소 차이가 있지만 거의 유사한 경향을 가지고 두 참깨 간의 모델력을 보여주고 있으므로 이를 이용한 주성분 분석은 유사한 비교 조건이라고 할 수 있겠다.

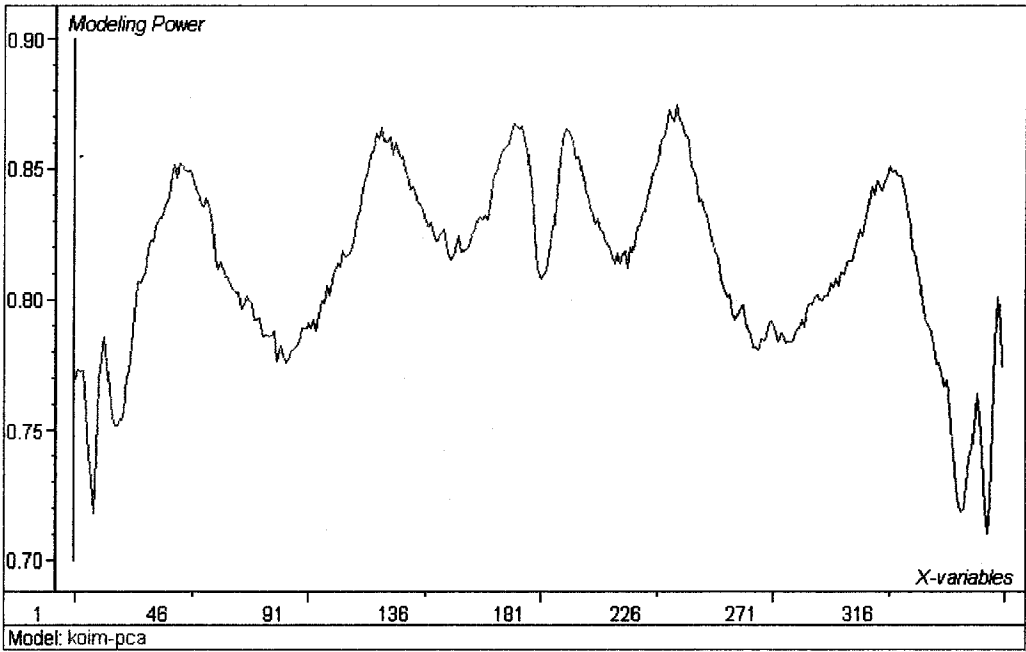


그림 5.21. 360개 각도 변수에 의한 한국산 참깨 화상 데이터의 모델력 비교

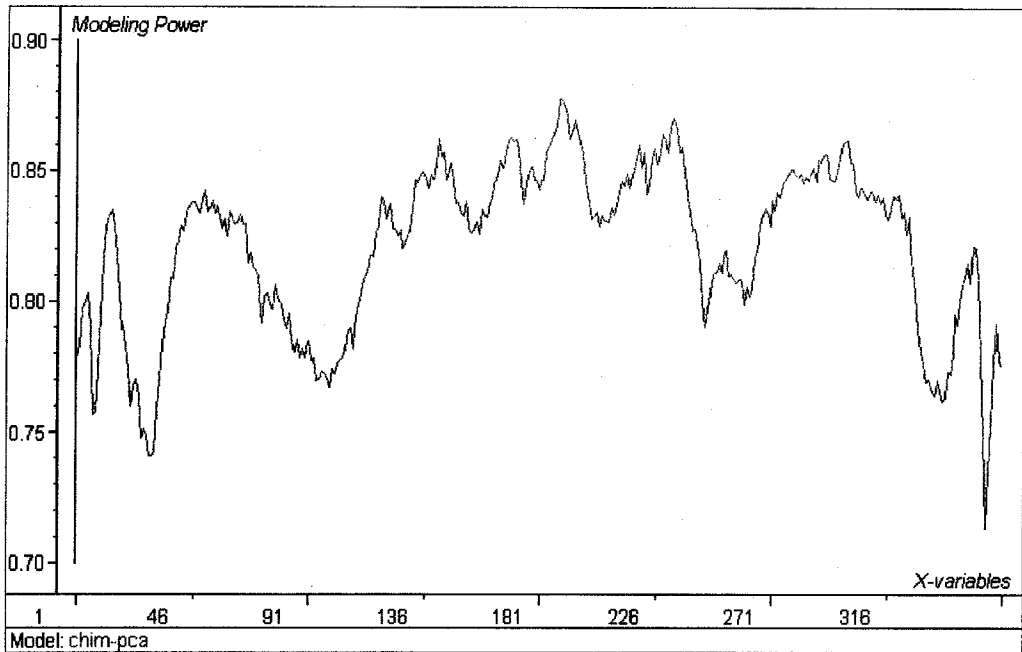


그림 5.22. 360개 각도 변수에 의한 중국산 참깨 화상 데이터의 모델력 비교

이러한 각각의 모델을 이용하여, 이들 모델 간의 판별력은 나타낸 결과는 그림 5.23과 같다.

그림에서 보는 바와 같이, 판별력은 주로 5° 영역, 50° 영역, 110° 영역, 150° 영역, 160° 영역, 210° 영역, 270° 영역, 310° 영역, 340° 영역 및 355° 영역에서 관찰되는데, 각각의 모델력과 비교할 때, 50° 영역, 110° 영역, 150° 영역, 160° 영역, 210° 영역, 270° 영역, 310° 영역 및 340° 영역은 각각의 모델력과 유사한 경향으로 다소 낮아지는 경향만을 관찰할 수 있었는데, 매우 상이하게 나타낸 것으로서는 5° 영역과 355° 영역에서 매우 높은 판별력을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이것은 참깨의 종자가 전체적으로 큰 것이 특징적으로 나타낸 부분이라고 볼 수 있는데, 중심점에서 가장 긴 종자의 눈 부분을 조금 벗어난(좌측 및 우측으로 각각 5° 씩) 부분에서 한국산 참깨의 화상 데이터와 중국산 참깨의 화상 데이터가 크게 변화가 있음을 관찰할 수 있는 것이다.

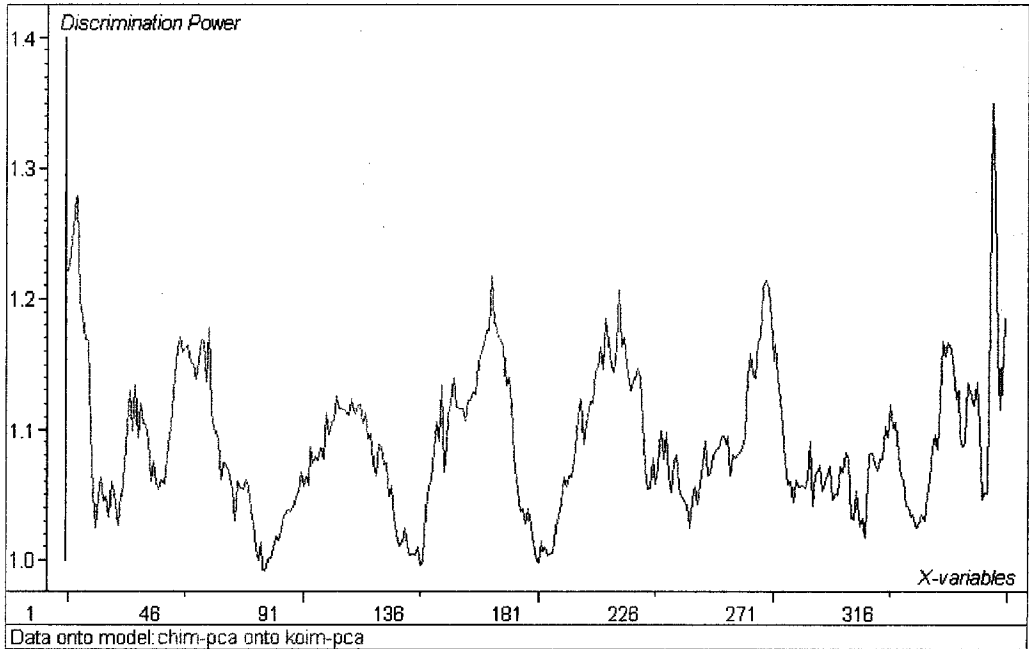


그림 5.23. 360개의 각도 변수에 대한 한국산 및 중국산 참깨 화상 데이터 간의 판별력

이를 이용해 판별식을 작성하여 Cooman's plot로 나타내면 그림 5.24와 같다.

Cooman's plot는 모델과 시료간의 거리를 한국산과 중국산 각각의 좌표축에 대해서 나타낸 것으로서, 그림 5.24에서는 가로축이 중국산 참깨의 화상 데이터 모델과 시료간의 거리를 나타낸 것이고, 세로축이 한국산 참깨의 화상 데이터 모델과 시료간의 거리를 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이, 한국산과 중국산의 주성분에 의해 추출된 화상 데이터는 매우 유사하여, 그림에서 많은 겹침 현상을 볼 수 있다. 따라서 모델에 의한 판별식의 경우 다소 판별력이 어려움을 알 수 있다. 작성된 판별식에 한국산 300점과 중국산 120점을 합한 총 420점의 시료로 판별력을 검정한 결과는 그림 5.25에 Cooman's plot로 나타내었다. 판별식에서 볼 수 있었던 판별력과 같이, 360개의 참깨 화상데이터를 주성분 추출하여 SIMCA에 의한 분류분석을 수행한 결과도 겹치는 부분이 많고, 판

별이 어려움을 보여 주고 있다.

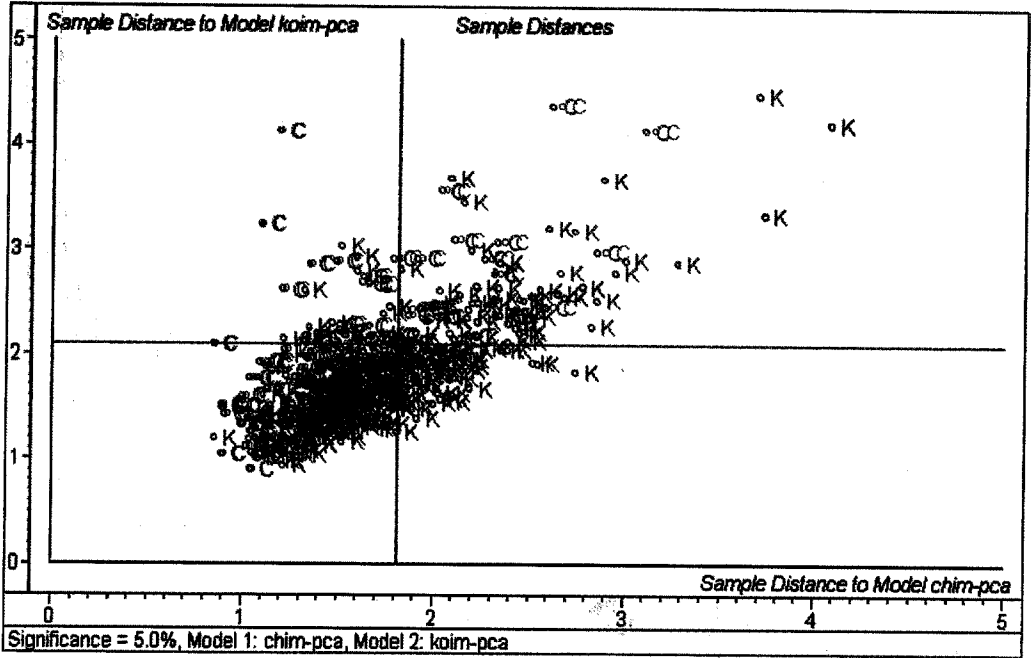


그림 5.24. 360개의 각도 변수를 이용한 중국산 참깨 화상 데이터의 주성분 분석 결과 (Training set)

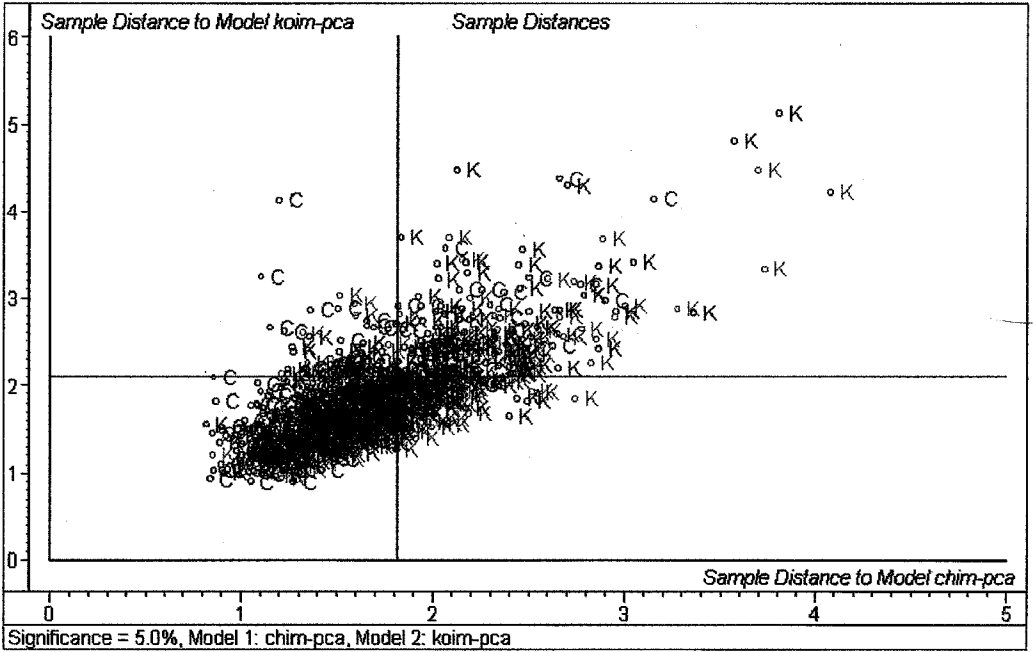


그림 5.25. 360개의 각도 변수를 이용한 중국산 참깨 화상 데이터의 주성분 분석 결과 (Tester set)

2. 근적외 분광법에 의한 결과

가. 연구용 근적외 분석기에 의한 참깨 종자의 원산지 판별

1) 한국산과 중국산 참깨에 대한 원산지 판별 가능성

한국산 참깨와 중국산 참깨에 대해 측정된 근적외 스펙트럼 데이터를 판별분석한 결과, 표 5.3에서와 같이 연구용 근적외 분석장치에 의한 참깨 원산지 판별은 2파장으로 구성된 검량식에 의해 한국산 참깨와 중국산 참깨는 각각 95% 및 80%로 각각 판별되었으나, 1716, 1730 및 2206nm로 구성된 검량식에서는 100% 판별이 가능하였다. 보정파장으로 생각되는 2430nm가 추가되어 4파장으로 구성된 검량식으로도 100% 판별 가능하였다.

표 5.3. 근적외 분석법에 의한 한국산 참깨와 중국산 참깨 간의 원산지 판별 결과

Used wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Total*	Accuracy (%)
	From					
2010, 2024	Korean		18	1	19	95
	Chinese		2	8	10	80
1716, 1730, 2206	Korean		19	0	19	100
	Chinese		0	10	10	100
1716, 1730, 2206, 2430	Korean		19	0	19	100
	Chinese		0	10	10	100

* : Total sample number

2) 한국산, 중국산 및 일본산 참깨의 원산지 판별 가능성

참깨 원산지가 한국, 중국, 일본으로 3개국인 경우 이들 상호 간에 판별 가능한지를 조사한 결과, 표 5.4과 같이 앞에서의 한국산과 중국산 양자 간의 원산지 판별 때 보

다는 정확도가 낮았지만 3파장으로 구성된 검량식에서 총 40점의 시료중 39점을 판별할 수 있는 높은 판별 정확도를 나타내었다. 그리고 일본산의 경우는 3파장 및 4파장으로 구성된 검량식에 의해 한국산, 중국산과 100% 판별 가능하였다. 따라서 3개국간의 원산지 판별에는 먼저 일본산 참깨 판별을 수행한 뒤, 앞서 언급한 한국산 참깨와 중국산 참깨의 판별식을 이용하므로 3개국간 원산지가 100% 판별 가능함을 알 수 있었다.

표 5.4. 근적외 분석법에 의한 한국산, 중국산 및 일본산 참깨 간의 원산지 판별 결과

Used wavelengths(nm)	To From	Korean	Chinese	Japanese	Total	Accuracy (%)
		2010, 2024	Korean	17	0	2
	Chinese	3	7	0	10	70
	Japanese	2	0	9	11	82
1548, 1702, 1786	Korean	19	0	0	19	100
	Chinese	1	9	0	10	90
	Japanese	0	0	11	11	100
1702, 1758, 2010, 2024	Korean	19	0	0	19	100
	Chinese	2	8	0	10	80
	Japanese	0	0	11	11	100

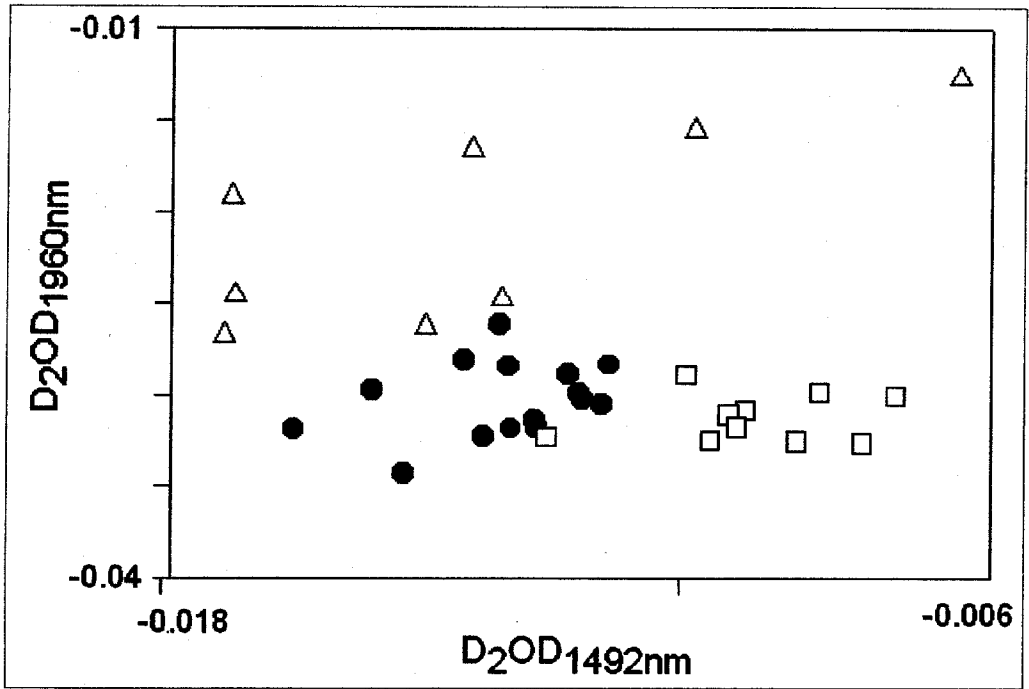


그림 5.26. 근적외 분석기에 의한 한국산, 중국산 및 일본산 참깨 간의 판별 결과
 (● : 한국산, □ : 중국산, △ : 일본산)

이상의 결과 중 2파장으로 구성된 판별식에 의해 참깨 원산지가 판별되는 상태를 가시적으로 나타내기 위해 근적외 스펙트럼을 2차 미분하여 1492nm에서의 흡광도치를 X축에 1960nm에서의 흡광도치를 Y축으로 하여 2차원 평면에 나타내었는데, 일본산과 한국산은 거의 겹쳐지지 않았으나 한국산과 중국산에 있어 다소 중첩되는 것을 볼 수 있다.

나. 현장용 근적외 분석장치에 의한 참깨의 원산지 판별결과

1) 한국산 및 중국산 참깨의 원산지 판별 가능성

현장용 근적외 분광분석장치는 고정필터를 통과한 광선을 시료에 조사할 수 있기 때문에 연구용 장치 보다 가격이 저렴하므로 검사 현장에 보급하기가 쉽다. 표 5.5에서 보는 바와 같이 2개에서 4개 파장으로 구성된 판별식에서는 한국산과 중국산 참깨를 100% 판별하지는 못했지만 1680, 1722, 1734, 2230 및 2270nm로 구성된 판별식은 100% 판별 가능성을 나타내어 필터형 근적외 분광분석장치로도 연구용 장치와 유사한 정확도로 참깨의 원산지 판별이 가능함을 알 수 있었다.

표 5.5. 현장용 근적외 분석법에 의한 한국산 및 중국산 참깨 간의 원산지 판별 결과

Used wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy (%)
	From					
2140, 2180	Korean		19	0	19	100
	Chinese		3	7	10	70
1722, 1760, 1778	Korean		19	0	19	100
	Chinese		1	9	10	90
1446, 1818, 1940, 2230	Korean		18	1	19	95
	Chinese		2	8	10	80
1680, 1722, 1734, 2230, 2270	Korean		19	0	19	100
	Chinese		0	10	10	100

2) 한국산, 중국산 및 일본산 참깨의 원산지 판별 가능성

원산지가 다른 3개국 간의 판별 가능성을 조사한 결과, 표 5.6에서 보는 바와 같이 1680, 1722, 1760 및 1778nm로 구성된 판별식은 미지시료 40점에 대해 39점을 판별할 수 있어 정확도 면에서 연구용 장치와 유사한 정확도를 지님을 알 수 있었다.

표 5.6. 현장용 근적외 분석법에 의한 한국산 및 중국산 참깨 간의 원산지 판별
결과

Used Wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Japanese	Total	Accuracy (%)
	From						
1734, 2208	Korean		15	1	3	19	79
	Chinese		1	9	0	10	90
	Japanese		2	0	9	11	82
1680, 1722, 1760	Korean		18	0	1	19	95
	Chinese		1	9	0	10	90
	Japanese		0	0	11	11	100
1680, 1722, 1760, 1778	Korean		19	0	0	19	100
	Chinese		1	9	0	10	90
	Japanese		0	0	11	11	100

다. 한국산과 중국산이 혼합된 참깨의 원산지 판별 가능성

한국산 및 중국산 참깨를 Simulation처리로 50% 혼합한 참깨 시료에 대한 원산지 판별 가능성을 조사하여 표 5.7에 나타내었다. 판별율은 판별식에 관여하는 파장수가 증가하면서 다소 향상되지만 전반적인 판별 정확도는 낮은 것으로 판단되는데, 이 결과로부터 원산지가 다른 참깨가 서로 혼합된 경우, 원산지를 어느 쪽이라고 판별해야 하므로 당연히 정확도는 낮아질 수 있다. 반면, 판별율 100%인 검량식으로 원산지를 감정하여 판별율이 낮게 나오면 일단 혼합된 것으로 의심해 볼 수 있다.

표 5.7. Simulation에 의한 한국산, 중국산 및 혼합 참깨 간의 원산지 판별 결과

Used Wavelengths(nm)	To From	Korean	Mixture	Chinese	Total	Accuracy (%)
		2010, 2024	Korean	16	3	0
	Mixture	23	61	16	100	61
	Chinese	2	2	6	10	60
2010, 2024, 2122	Korean	12	7	0	19	63
	Mixture	8	84	8	100	84
	Chinese	1	2	7	10	70
2010, 2024, 2066, 2122	Korean	12	7	0	19	63
	Mixture	8	83	9	100	83
	Chinese	0	3	7	10	70
2010, 2024, 2094, 2360, 2388	Korean	12	7	0	19	63
	Mixture	7	85	8	100	85
	Chinese	0	4	6	10	60
2010, 2024, 2164, 2178, 2220, 2262	Korean	13	6	0	19	68
	Mixture	8	88	4	100	88
	Chinese	1	2	7	10	70

이것을 확인할 목적으로 혼입율이 다르게 인위적으로 혼입한 참깨 시료 그룹을 만들어 스펙트럼 데이터를 측정하여 중회귀분석한 결과, 혼입율 0~100%까지의 범위에서 1980, 2004, 1952 및 1740nm의 4파장으로 구성된 검량식은 중상관계수(Multiple Correlation Coefficient, R)가 0.988, SEE(Standard error of estimate)는 0.284%, SEP(Standard error of prediction)는 10.052%이고, 검량식에 대한 분산분석의 F-value는 149.451로서 매우 신뢰도가 높았다. 그림 5.27의 X축에 실제 혼입한 중국 참깨의 혼입율을 나타내고, Y축에 근적외 분석법으로 예측한 값을 나타내었다.

이 결과로서는 혼합 참깨를 예측하는데는 10%의 측정오차가 있지만, 그 경향성은 충분히 알 수 있기 때문에 혼합 참깨로 의심되는 경우, 먼저 이 검량식으로 혼입 정도를 추정해 봄이 좋을 것으로 판단된다.

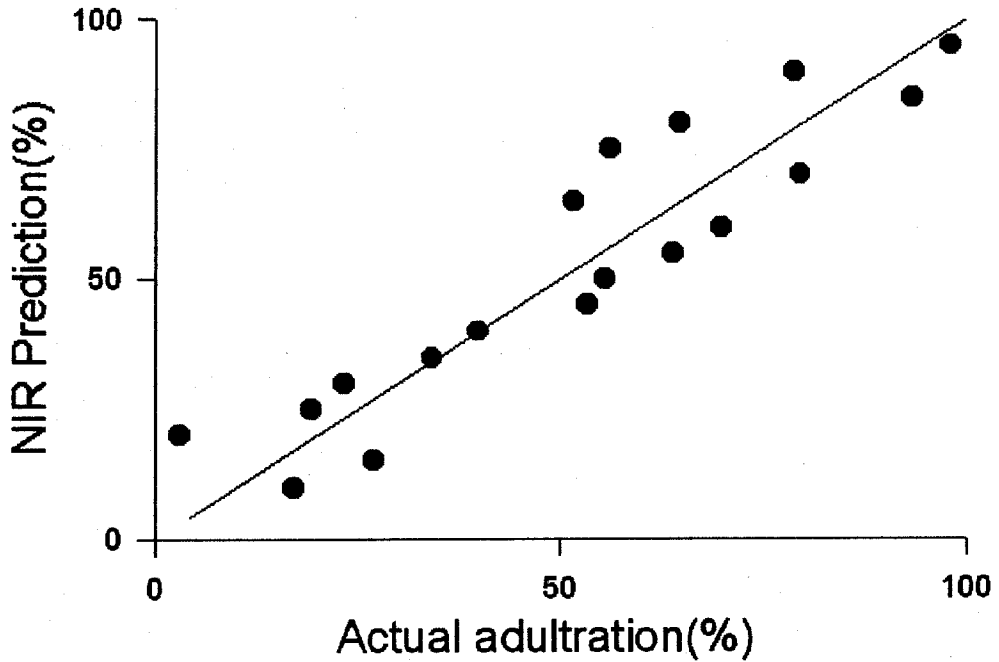


그림 5.27. 근적외 분석법에 의한 혼합참깨의 검량식 작성 결과

라. 근적외 분석법에 의한 참깨의 판별 근거 조사

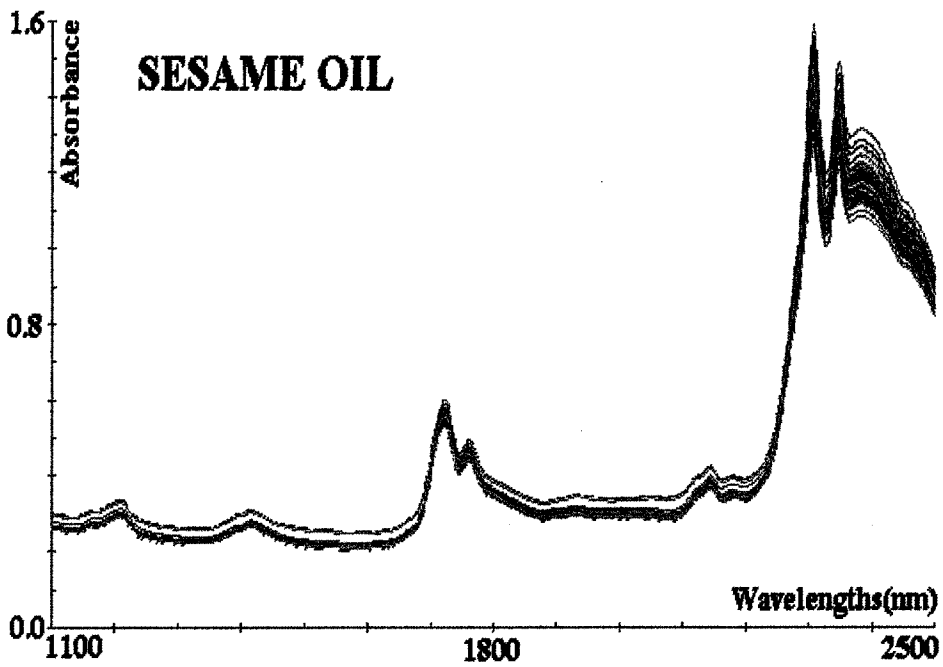
참깨 중의 기름 성분이나 단백질 성분에 원산지 판별 근거가 있는지를 조사하기 위해, 한국산 참깨와 중국산 참깨에 대해 200℃에서 3분간 볶은 참깨를 압착하여 참기름과 참깨박을 각각 얻은 뒤 연구용 근적외 스펙트럼을 측정하였다. 측정된 스펙트럼은 아래의 조건으로 2차 미분을 수행하였다.

- wavelength between output points : 4nm
- wavelength in moving average : 10nm
- wavelength per derivative segment : 10nm
- wavelength between derivative segment : 4nm

1) 볶은 참기름과 참깨박의 원산지 판별 가능성

가) 볶은 참기름의 판별

참깨 중의 기름 성분이나 단백질 성분에 원산지 판별 근거가 있는지를 조사하기 위해, 200℃에서 3분간 볶은 참깨를 압착하여 참기름과 참깨박을 각각 얻은 뒤 연구용 근적외 스펙트럼을 측정하여 그림 5.28에 나타내었다.



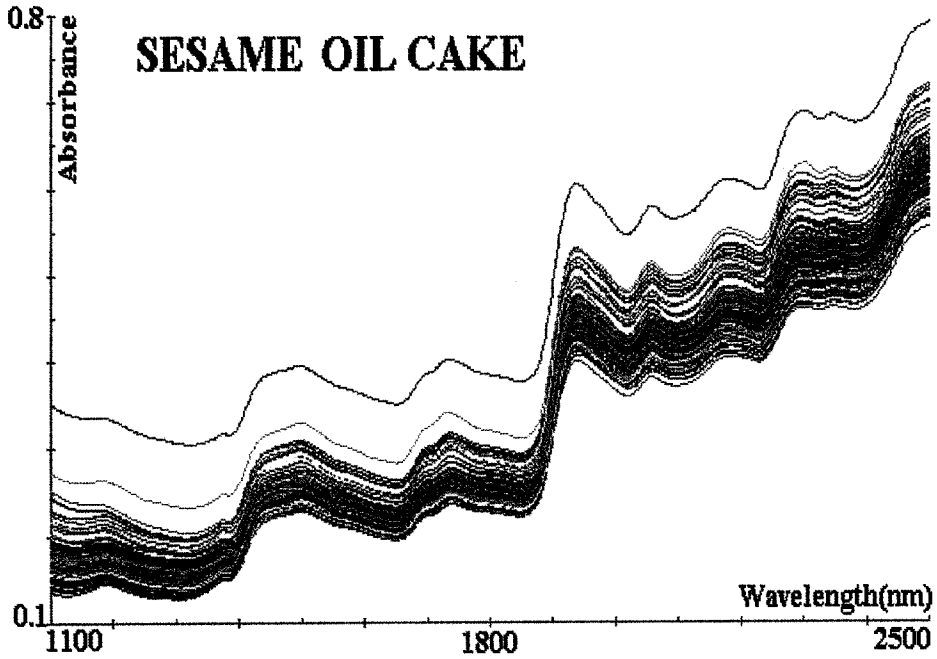


그림 5.28. 볶은 참기름 및 참깨박의 근적외 스펙트럼

이들 스펙트럼 자료를 활용하여 판별 분석을 시도한 결과, 표 5.8과 같이, 볶은 참기름의 경우, 전체적으로 50% 정도의 낮은 판별율을 나타내었는데, 1660, 1758 및 1772nm로 구성된 판별식에서 35점 중 22점을 판별하여 62.9%의 판별율을 나타내었다.

이를 2차 미분한 후 판별분석한 결과는 표 5.9에 나타내었는데, 2290 및 2360nm의 2파장으로 구성된 판별식에서 35점의 미지시료 중 24점으로 판별하여 68.6%의 판별율을 나타내었다.

이 결과는 미분을 수행하지 않은 결과와 유사한 수준으로 데이터 전처리에 의한 정확도 향상은 없는 것으로 판단되었다.

표 5.8. 한국산과 중국산 볏은 참기름의 판별 분석 결과

Used Wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy (%)
	From					
2360, 2374	Korean		13	10	23	57.1%
	Chinese		5	7	12	
1660, 1758, 1772	Korean		14	9	23	62.9%
	Chinese		4	8	12	
1660, 1674, 1800, 2192	Korean		7	16	23	48.8%
	Chinese		2	10	12	
1660, 1674, 1772, 1800, 1856	Korean		7	16	23	42.9%
	Chinese		4	8	12	

표 5.9. 한국산과 중국산 볏은 참기름의 2차 미분 스펙트럼으로 판별 분석한 결과

Used Wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy (%)
	From					
2290, 2360	Korean		14	9	23	68.6%
	Chinese		2	10	12	
1702, 2304, 2360	Korean		9	14	23	54.3%
	Chinese		2	10	12	
1184, 1688, 1716, 2220	Korean		9	14	23	60.0%
	Chinese		0	12	12	

나) 볏은 참깨박의 판별

볶은 참깨박으로 원산지 판별을 시도한 결과, 표 5.10과 같이, 1492, 1814, 1842, 2276 및 2304nm로 구성된 판별식에서 75.7%의 판별율을 나타내어 볏은 참기름의 경

우 보다는 다소 높게 판별되었다.

표 5.10. 한국산과 중국산 볶은 참깨박의 판별 분석 결과

Used Wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy (%)
	From					
2150, 2360	Korean		3	21	24	40.5%
	Chinese		1	12	13	
2164, 2192, 2360	Korean		6	18	24	51.4%
	Chinese		0	13	13	
1828, 1842, 2262, 2304	Korean		12	12	24	64.9%
	Chinese		1	12	13	
1492, 1814, 1842, 2276, 2304	Korean		15	9	24	75.7%
	Chinese		0	13	13	

이를 2차 미분한 스펙트럼으로 판별한 결과는 표 5.11과 같은데, 볶은 참기름의 경우와 마찬가지로 미분 처리의 효과는 거의 없었다. 1828 및 2010nm로 구성된 판별식과 1520, 1716, 1828 및 2304nm로 구성된 판별식에서 67.6%의 같은 판별 결과를 나타냈다.

표 5.11. 한국산과 중국산 볶은 참깨박의 2차 미분 스펙트럼으로 판별 분석한 결과

Used Wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy (%)
	From					
1828, 2010	Korean		14	10	24	67.6%
	Chinese		2	11	13	
1492, 1828, 1996	Korean		13	11	24	64.9%
	Chinese		2	11	13	
1520, 1716, 1828, 2304	Korean		13	11	24	67.6%
	Chinese		1	12	13	

본 결과는 종실 상태인 참깨의 판별율에 비해 매우 정확도가 낮는데, 그 이유는 열변성 정도의 차이에 기인되는 것으로 추정된다. 따라서 다음 실험으로서 참깨를 볶지 않고, 에틸에테르로 추출한 참깨 지질과 용매 추출 참깨박의 근적외 스펙트럼을 측정하여 원산지 판별을 수행하였다.

2) 용매 추출 참기름과 참깨박의 원산지 판별 가능성

가) 용매 추출 참기름의 판별

용매로 추출한 참깨 지질의 경우에는 표 5.12와 같이, 1688, 1702, 2262, 2276 및 2458nm의 5파장으로 구성된 판별식에서 김정용 시료 40점 중 30점이 판별되어 75.0%의 판별율을 나타내었다.

이는 볶은 참기름의 경우 보다 높은 판별력으로 열처리 받지 않은 참기름의 경우에 판별율이 참깨 종실 상태의 판별율을 유지하고 있음을 간접적으로 나타내고 있다는 결과이다.

표 5.12. 한국산과 중국산 용매 추출 참기름의 판별 분석 결과

Used Wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy(%)
	From					
2290, 2430	Korean		10	18	28	52.5
	Chinese		1	11	12	
2262, 2290, 2388	Korean		10	18	28	52.5
	Chinese		1	11	12	
1114, 1254, 2290, 2450	Korean		11	17	28	57.5
	Chinese		0	12	12	
1688, 1702, 2262, 2276, 2458	Korean		21	7	28	75.0
	Chinese		3	9	12	

이를 2차 미분하여 판별을 수행한 결과는 표 5.13과 같은데, 미분 처리에 의한 판별은 50% 정도의 낮은 판별을 나타내었다. 따라서 참깨의 유지 성분으로 생각되는 부분의 판별율은 볶은 참깨의 경우이든, 볶지 않은 참깨의 경우이든 매우 낮은 판별력을 나타내었다.

1170, 1660, 1688 및 2248nm로 구성된 판별식에서 40점의 미지 시료중 21점이 판별되어 52.5%의 판별 결과가 가장 좋은 판별식임으로 볼 수 있다.

표 5.13. 한국산과 중국산 용매 추출 참기름의 2차 미분스펙트럼으로 판별 분석한 결과

Used Wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy(%)
	From					
1184, 1800	Korean		10	18	28	50.0
	Chinese		2	10	12	
1660, 1688, 2248	Korean		10	18	28	50.0
	Chinese		2	10	12	
1170, 1660, 1688, 2248	Korean		12	16	28	52.5
	Chinese		3	9	12	

나) 용매 추출 참깨박의 판별

용매 추출한 참깨박 성분을 분쇄하여 근적외 스펙트럼을 측정된 데이터를 이용하여 판별분석을 수행한 결과는 표 5.14에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이, 참깨의 유지 성분 보다는 현저하게 높은 판별율을 나타내었는데, 1520, 2010, 2024 및 2136nm로 구성된 판별식에서 40점의 미지 시료 중 35점을 판별하여 87.5%의 판별 가능성을 나타내었다.

표 5.14. 한국산과 중국산 용매 추출 참기름의 판별 분석 결과

Used Wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy(%)
	From					
2010, 2024	Korean		19	9	28	77.5
	Chinese		0	12	12	
2010, 2038, 2136	Korean		22	6	28	85.0
	Chinese		0	12	12	
1520, 2010, 2024, 2136	Korean		23	5	28	87.5
	Chinese		0	12	12	

이를 2차 미분하여 판별을 수행한 결과는 표 5.15에 나타내었는데, 1478, 1926, 1968, 2010 및 2038nm로 구성된 판별식에서 40점의 미지 시료 중 37점을 판별하여 92.5%의 대단히 높은 판별 결과를 나타내었다.

표 5.15. 한국산과 중국산 용매 추출 참기름의 2차 미분 스펙트럼으로 판별 분석한 결과

Used Wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy(%)
	From					
1506, 1520	Korean		24	4	28	82.5
	Chinese		3	9	12	
1926, 1968, 2010	Korean		23	5	28	80.0
	Chinese		3	9	12	
1506, 1968, 1996, 2010	Korean		26	2	28	87.5
	Chinese		3	9	12	
1478, 1926, 1968, 2010, 2038	Korean		26	2	28	92.5
	Chinese		1	1	12	

3) 용매 추출 참기름과 참깨박의 근적외 스펙트럼 비교

이상의 결과를 볼 때, 참깨의 원산지 판별 가능성은 볶은 참깨의 경우 보다는 열처리 받지 않은 용매 추출한 경우가 더욱 높은 판별율을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 용매 추출한 경우에도 참기름 성분 보다는 참깨박 성분에 보다 많은 판별 요인이 있는 것으로 판단되어 실제 이들의 근적외 스펙트럼을 선택된 파장 영역대를 중심으로 관찰하였다.

그림 5.29는 용매 추출 참기름을 2차 미분하여 한국산과 중국산 추출 참기름의 평균 스펙트럼을 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, 용매 추출 참기름의 경우에는 한국산과 중국산 간에 스펙트럼 상 차이가 아주 미미하였다. 따라서 2차 미분한 용매추출 참기름에서 한국산 참깨와 중국산의 원산지 판별 가능성이 낮은 판별율을 보인 것은 이에 근거한 것으로 판단된다.

반면, 그림 5.30의 한국산 및 중국산 참깨박의 2차 미분 스펙트럼은 1920~1930nm 영역과 1950~2010nm 영역에서 많은 차이를 보이고 있다. 이 영역은 C=O, RNH₂, RNHR, RCONHR의 흡수가 주로 있는 파장 영역대로서 1920nm는 C=O Stretching 2차 배음에 관련된 CONH의 흡수 파장 영역이고, 1960nm N-H asymmetrical stretching과 amide에 관련된 CONH₂의 흡수로 알려져 있다. 또한 1980nm는 N-H asymmetrical stretching과 amide에 관련된 단백질의 흡수로 알려져 있으며, 2000nm는 N-H symmetrical stretching과 amide에 관련된 CONH₂ 및 CONHR의 흡수로 알려져 있다⁵⁸⁾. 따라서 한국산 참깨박과 중국산 참깨박의 평균 스펙트럼은 참깨의 단백질과 관련된 파장의 영역에서 두 원산지 간에 많은 차이를 보여주고 있다.

또한 이들 단백질 관련 파장의 first overtone 영역으로 알려진 1450~1550nm의 영역에서도 한국산 참깨와 중국산 참깨의 평균 스펙트럼의 차이를 보이고 있다.

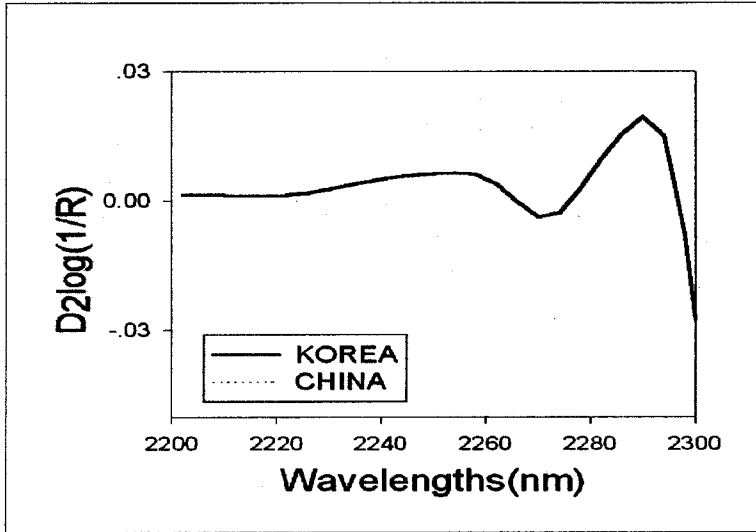
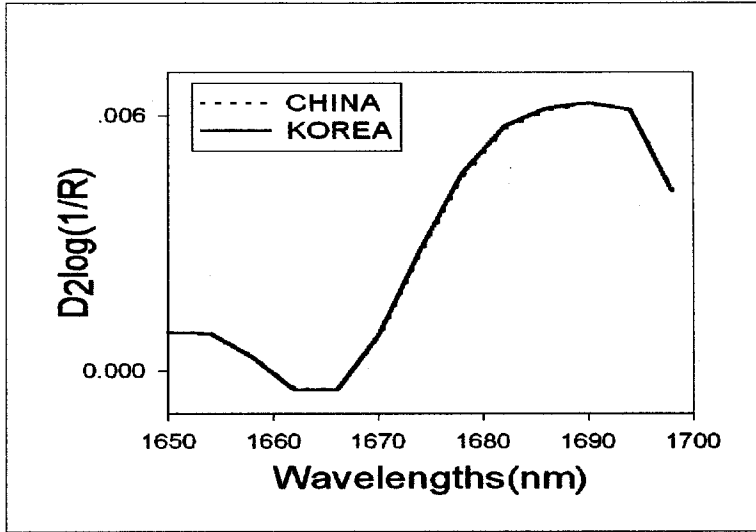


그림 5.29. 한국산과 중국산 용매 추출 참기름의 평균 근적외 스펙트럼 비교

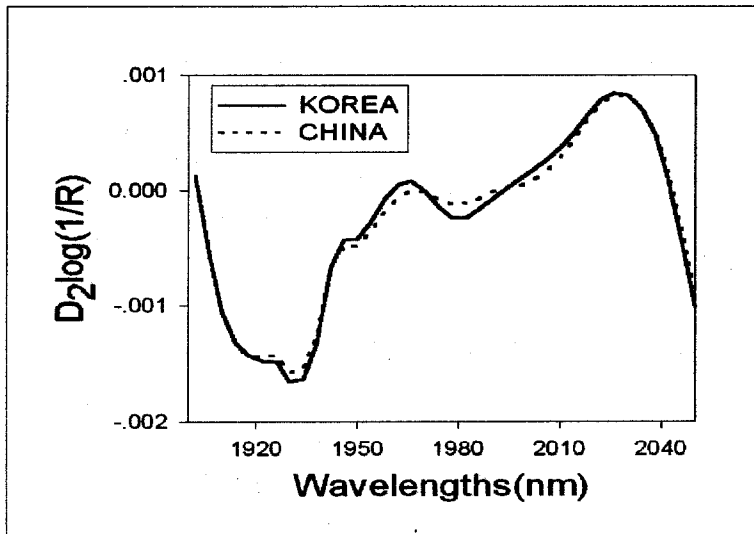
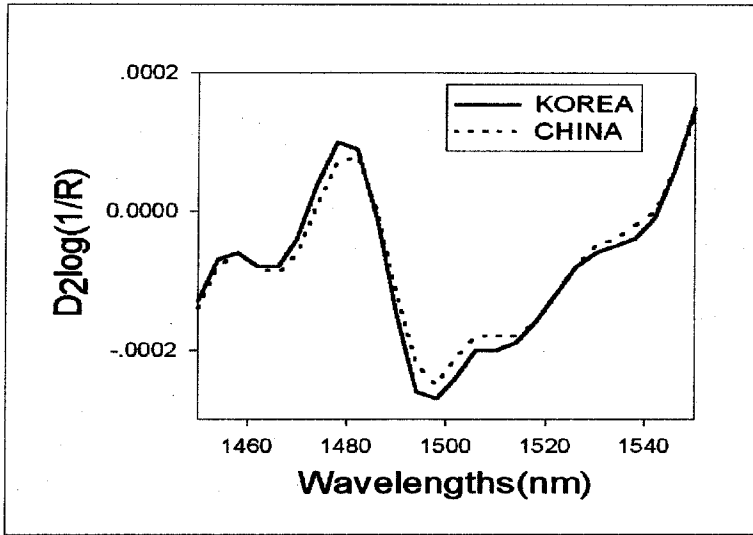


그림 5.30. 한국산과 중국산 용매 추출 참깨박의 평균 근적외 스펙트럼 비교

4) 용매 추출 참깨박의 수용성 성분과 추출 잔사의 판별

가) 용매 추출 참깨박의 수용성 성분의 판별

용매 추출 참깨박의 경우 매우 높은 판별 가능성을 보이고 있어 이를 보다 구체적으로 고찰하기 위해 용매 추출 참깨박을 70℃에서 3시간 수용성 추출 성분과 그 잔사를 분리하여 근적외 스펙트럼을 측정 한 후, 판별 분석을 수행하였다.

그 결과 표 5.16과 같이, 용매 추출 참깨박의 수용성 성분은 1422, 1856 및 1870nm로 구성된 판별식에서 40점의 미지시료 중 23점을 판별하여 57.5%의 판별율을 나타내었다.

표 5.16. 한국산과 중국산 용매 추출 참깨박 수용성 성분의 판별 분석 결과

Used Wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy(%)
	From					
1212, 1282	Korean		9	19	28	50.0
	Chinese		1	11	12	
1422, 1856, 1870	Korean		11	17	28	57.5
	Chinese		0	12	12	
1548, 1856, 1870, 2346	Korean		11	17	28	52.5
	Chinese		2	10	12	

이를 2차 미분하여, 판별분석을 수행한 결과는 표 5.17에 나타내었다. 그 결과 1842, 1856 및 1870nm로 구성된 판별식에서 40점의 미지 시료 중, 28점을 판별하여 70.0%의 판별율을 나타내었다.

표 5.17. 한국산과 중국산 용매 추출 참깨박 수용성 성분의 2차 미분 스펙트럼으로 판별 분석한 결과

Used Wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy(%)
	From					
1394, 1856	Korean		10	18	28	50.0
	Chinese		2	10	12	
1842, 1856, 1870	Korean		17	11	28	70.0
	Chinese		1	11	12	
1660, 1842, 1856, 1870	Korean		13	15	28	60.0
	Chinese		1	11	12	

나) 용매 추출 참깨박의 수용성 잔사의 판별

용매 추출 참깨박의 수용성 성분을 분리하고 남은 잔사를 건조한 후, 근적외 스펙트럼을 측정하여 판별 분석을 수행하였다. 그 결과 표 5.18과 같이, 2066, 2234, 2248 및 2486nm로 구성된 판별식에서 40점의 미지시료 중, 31점을 판별하여 77.5%의 판별을 하였다.

표 5.18. 한국산과 중국산 용매 추출 참깨박 수용성 잔사의 판별 분석 결과

Used Wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy(%)
	From					
1982, 2010	Korean		18	10	28	67.5%
	Chinese		3	9	12	
1954, 1982, 2010	Korean		20	8	28	75.0%
	Chinese		2	10	12	
2066, 2234, 2248, 2486	Korean		21	7	28	77.5%
	Chinese		2	10	12	

이를 2차 미분하여 판별분석을 수행한 결과는 표 5.19에 나타내었다. 그 결과, 1464, 2024, 2136 및 2388nm로 구성된 판별식에서 40점의 미지 시료 중 32점을 판별하여 80.0%의 판별율을 나타내었다.

이 결과를 볼 때, 용매 추출 참깨박의 수용성 성분의 판별율 보다는 용매 추출 수용성 잔사에서 보다 많은 판별력이 있다는 것을 보여주고 있는데, 근적외 스펙트럼을 전처리할 경우이나 그렇지 않을 경우, 동일한 경향으로 판별되었다.

표 5.19. 한국산과 중국산 용매 추출 참깨박 수용성 잔사의 2차 미분 스펙트럼으로 판별 분석한 결과

Used Wavelengths(nm)	To		Korean	Chinese	Total	Accuracy(%)
	From					
1478, 1982	Korean		21	7	28	77.5%
	Chinese		2	10	12	
1492, 2010, 2136	Korean		19	9	28	70.3%
	Chinese		2	10	12	
1464, 2024, 2136, 2388	Korean		22	6	28	80.0%
	Chinese		2	10	12	

다) 용매 추출 참깨박의 수용성 성분 및 잔사의 근적외 스펙트럼 비교

이상의 결과를 볼 때, 92.5%의 높은 판별율을 보였던 용매 추출 참깨박을 수용성 성분과 그 잔사로 분리하여 판별 분석을 수행한 결과는 수용성 성분쪽이 70%의 판별율을 나타내었고, 수용성 잔사 성분이 80%의 판별율을 나타내었다. 따라서 전체적인 판별율을 낮아졌지만 수용성 성분 보다는 그 잔사에 판별율이 다소 높음을 알 수 있었다.

따라서 실제 근적외 스펙트럼 간에는 이들의 차이가 관찰되는가를 확인하기 위해 그림 5.31에 수용성 성분, 그림 5.32에 수용성 잔사의 근적외 스펙트럼을 2차 미분하여 한국산과 중국산 평균 스펙트럼을 비교하였다.

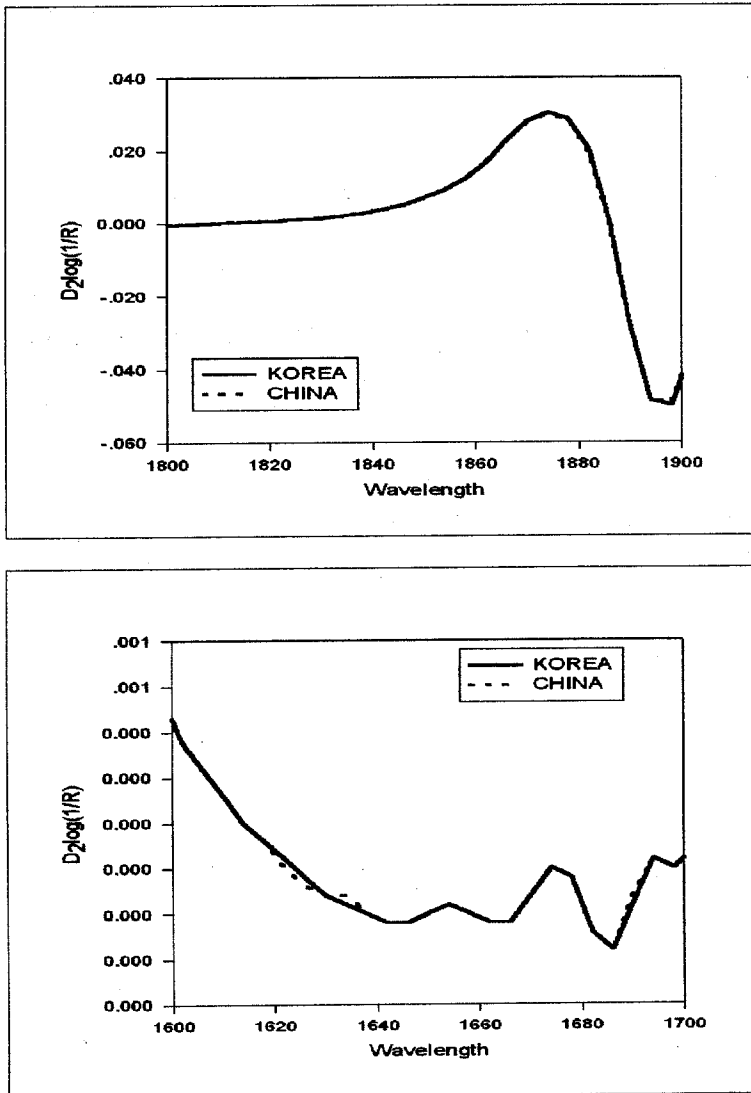


그림 5.30. 용매 추출 찻깨박의 수용성 성분의 한국산 및 중국산의 2차 미분 평균 스펙트럼

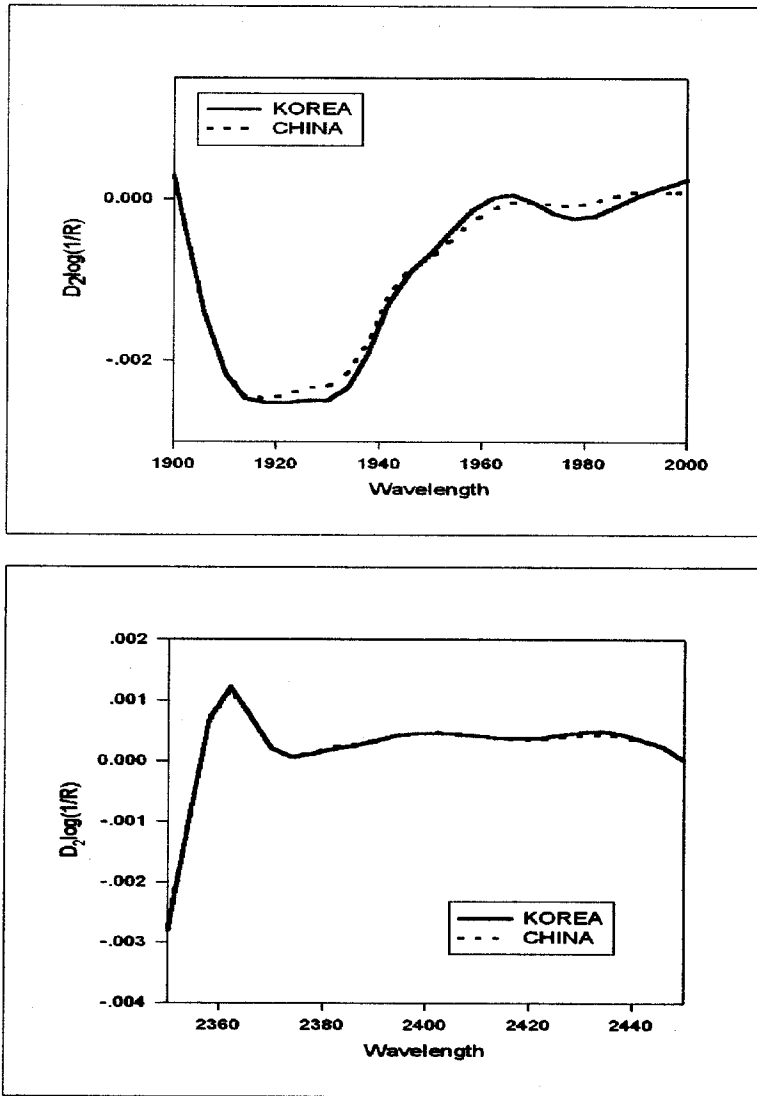


그림 5.31. 용매 추출 참깨박의 수용성 잔사의 한국산 및 중국산의 2차 미분 평균 스펙트럼

그림에서 보는 바와 같이, 이 경우 수용성 성분에서도 다소 한국산과 중국산 평균 스펙트럼에서 차이를 보이고 있었으며, 수용성 잔사에서도 두 스펙트럼 간에는 차이를 보이고 있다. 그러나 전체적으로 수용성 성분 보다는 수용성 잔사에서 두 평균 스

펙트럼 간에 차이가 더욱 잘 관찰되고 있었으며, 이는 수용성 성분에서 판별되는 정확도와 수용성 잔사에서 판별되는 정확도와도 부합하는 것을 알 수 있었다.

제 4절 요약

1. 화상처리법에 의한 결과

화상처리법을 응용하여 참깨의 원산지 판별 가능성을 검토하기 위해 참깨를 현미경 위에 올려두고 화상을 취득하였다. 취득된 화상은 응용 소프트웨어를 이용하여 참깨의 면적, 둘레의 길이, 장축의 길이, 단축의 길이 및 원형도를 측정하여 다변량 해석을 수행하였다. 그 결과 한국산 참깨와 중국산 참깨 간에는 종자의 크기에 기인하는 면적과 둘레, 장축 및 단축의 길이는 중국산이 큰 경향으로 나타났으며, 원형도의 경우에는 뚜렷한 차이가 없었다.

화상 데이터에서 보다 많은 정보를 추출하기 위해 알고리즘을 개발하였는데, 참깨의 화상을 노이즈 제거후 중심점에서 가장자리까지의 거리를 1도 각도로 시계방향으로 증가시키면서 픽셀의 수를 세어 데이터화 하였다. 이를 이용해 다변량 해석을 수행한 결과 판별분석에서는 약 80%의 판별력을 나타내었으며, SIMCA에 의한 분류분석 결과에서는 원산지 간의 그 경향성을 찾을 수 있었다.

2. 근적외 분석법에 의한 결과

화상처리법으로 원산지를 100% 판별하기가 곤란하여, 근적외 분석법을 도입하였다. 그 결과 한국산, 중국산 및 일본산 참깨의 원산지를 판별함에 있어 연구용 근적외 분광장치와 현장용 근적외 분광장치에 상관없이 판별할 수 있었다.

근적외 분광장치로 참깨의 원산지를 판별할 수 있는 근거를 조사한 결과, 볶은 참기름 및 참깨박의 경우 200℃ 이상의 고온에서 참깨를 볶고 압착하여 성분간 반응 등 변성 정도에도 심한 차이를 나타내어 오판율이 커진 것으로 추정되며, 열처리 받지 않은 용매 추출에 의한 참기름과 참깨박 성분에서 높은 판별율을 나타내었다.

또한 볶음 처리한 참깨박이든 용매 추출한 참깨박이든 참깨의 지질성분 보다는 높은 판별율을 나타내었는데, 이는 참깨의 원산지 판별 근거가 지질 성분 보다는 단백질

질이 많이 포함된 참깨박 성분에 크게 관여한다는 것을 알 수 있었다.

보다 구체적으로 고찰하기 위해 용매 추출 참깨박을 수용성 성분과 그 잔사를 이용해 판별 분석을 수행한 결과 전체적인 판별 정확도는 낮아졌지만 수용성 성분 보다는 추출 잔사에 더 많은 판별 요인이 있는 것으로 판단되었다.

따라서 장차 이들 성분을 보다 구체적인 방법으로 추가 연구할 필요성이 있다고 판단되었다.

제 5절 참고 문헌

- 1) Gérald S. Renaud, Yves-Loïc Martin, Gilles G. Martin, Norbert Naulet Gérard J. Martin (1997) Authentication of Mustard Oil by Combined Stable Isotope Analysis (SNIF-NMR and IRMS). *J. Agric. Food Chem.*, **45(5)**, 1844~1848.
- 2) Xiangdong Wu, Earl G. Hammond, Pamela J. White, Walter Fehr (1997) Analysis of Furanoid Esters in Soybean Oil and the Effect of Variety and Environment on Furanoid Ester Content. *JAOCS*, **74(9)**, 1099~1103.
- 3) Maria Tsimidou, Kostas X Karakostas (1993) Geographical Classification of Greek Virgin Olive Oil by Non-parametric Multivariate Evaluation of Fatty Acid Composition. *J. Sci. Food Agric.*, **62**, 253~257.
- 4) Isabel Martos, Moncef Cossentini, Federico Ferreres, Francisco A. Tomás-Barberán (1997) Flavonoid Composition of Tunisian Honeys and Propolis. *J. Agric. Food Chem.*, **45(8)**, 2824~2829.
- 5) M. Carmen García-Parrilla, Gustavo A. González, Francisco J. Heredia, Ana M. Troncoso (1997) Differentiation of Wine Vinegars Based on Phenolic Composition. *J. Agric. Food Chem.*, **45(9)**, 3487~3492.
- 6) J. C. Rivas-Gonzalo, Y. Gutierrez, A. M. Polanco, E. Hebrero, J. L. Vicente, P. Galindo, C. Santos-Buelga (1993) Biplot Analysis Applied to Enological Parameters in the Geographical Classification of Young Red Wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, **44(3)**, 302~308.
- 7) Martin P Day, Benli Zhang, Gérard J Martin (1995) Determination of the Geographical Origin of Wine Using Joint Analysis of Elemental and Isotopic Composition. II-Differentiation of the Principal Production Zones in France for the 1990 Vintage. *J. Sci. Food Agric.*, **67**, 113~123.
- 8) J. M. Amurrio, A. M. de Ron, A. C. Zeven (1995) Numerical taxonomy of Iberian pea landraces based on quantitative and qualitative characters. *Euphytica*, **82**, 195~205.
- 9) Marco J., J. Artajona, M. S. Larrechi, F. X. Rius (1994) Relationship Between Geographical Origin and Chemical Composition of Wood for Oak Barrels, *Am. J. Enol. Vitic.*, **45(2)**, 192~200.
- 10) Annick Moing, Nathalie Langlois, Laurence Svanella, Anne Zanetto, Jean-Pierre Gaudillère (1997) Variability in Sorbitol : Sucrose Ratio in Mature Leaves of Different Prunus Species. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **122(1)**, 83~90
- 11) Kim Jong Wan, Sung Chul Na (1990) Surveys and Studies on the Sesame Bacterial Leaf Spot and Resistance of Sesame Varieties against the Disease. *Res. Rept. RDA(Agri. Institutional Cooperation)*, **33**, 193~201.
- 12) Ryu Su Rno, Jung Il Lee and Hyo Sung Lee (1993) Effect of Temperature and Day-length on Antioxidants in Sesame. *Korean J. Crop Sci.*, **38(4)**, 330~335.
- 13) Okubo K., N. Nishimura, K. Shibasaki (1978) Composition of Sesame Seed Protein Components and Purification of the Main Globulin. *Cereal Chem.*, **56(2)**, 100~104.
- 14) Nishimura N., K. Okubo, K. Shibasaki (1979) Chemical and Physical Properties of 13S Globulin the Major Protein in Sesame Seeds. *Cereal Chem.*, **56(4)**, 239~242.
- 15) Choi C., S. S. Chun and Y. J. Cho (1993) Functional properties of protein from defatted sesame meal using the enzyme from *Bacillus sp.* CW-1121. *J. Korean Agric. Chem. Soc.* **36(3)**, 172~177.
- 16) Jorge F. Toro-Vazquez and Alberto Gallegos-Infante (1996) Viscosity and Its Relationship to Crystallization in a Binary System of Saturated Triacylglycerides and Sesame Seed Oil. *JAOCS*, **73(10)**, 1237~1246.

- 17) Abou-Gharbia H. A., F. Shahidi, A. Adel Y. Shehata and M. M. Youssef (1997) Effects of Processing on Oxidative Stability of Sesame Oil Extracted From Intact and Dehulled Seeds. *JAOCS*, **74**(3), 215~221.
- 18) Shimoda Mitsuya, Hideki Shiratsuchi, Yuji Nakada, Yin Wu, Yutaka Osajima (1996) Identification and Sensory Characterization of Volatile Flavor Compounds in Sesame Seed Oil. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 3909~3912.
- 19) Ha Jae-Ho and Dong-Hoon Kim (1996) Changes in the Physico-Chemical Properties of the Meals from the Defatted Sesame Seeds at Various Roasting Temperature and Time. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**(2), 246~252.
- 20) Lee J. I., C. W. Kang (1980) Breeding of Sesame (*Sesamum indicum* L.) for Oil Quality Improvement. I. Study on the evaluation of oil quality and the differences of fatty acid composition between varieties in sesame. *J. Korean Soc. Crop. Sci.*, **25**(1), 54~65.
- 21) Lee Bong Ho, Jung il Lee and Rae Kyeong Park, (1988) Current status and perspectives of quality improvement in sesame. *Korean J. Crop Sci.*, Quality Research 1, 86~97.
- 22) Lee Jung il, Chul Whan Kang, Jin Ki Bang and Ki June Kim (1991) Sesame breeding for oil quality improvement. IV. Variety differences of oil content and fatty acid composition, *Korean J. Crop Sci.*, Quality Research 3, 20~32.
- 23) Seong Nak Sul, Jung il Lee, Chul Whan Kang, Rae Kyeong Park and Young Am Chae, (1990) Varietal difference of protein content and amino acid composition in sesame. *Korean J. Crop Sci.*, **35**(5), 440~448.
- 24) Lee Jung il, Su rho Ryu, Sam Sik Kang, Chul Whan Kang and Chang Yeol Choi (1992) Varietal differences of antioxidants in sesame seeds. *Korean J. Breed*, **24**(3), 214~222.
- 25) Shiro Isshiki, Teruhisa Umezaki (1997) Genetic variations of isozymes in cultivated sesame (*Sesamum indicum* L.). *Euphytica*, **93**, 375~377.
- 26) Mutsuo. Iwamoto, Cho Rea-Kwang, Tadanao Suzuki and Jun Uozumi (1984) Near Infrared Reflectance Analysis for Determining Moisture, Protein and Ash Contents in Home-grown Wheat Flours, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* Vol. 31, No. 1, 50~53.
- 27) Tadanao Suzuki, Mutsuo Iwamoto, Rae Kwang Cho, Jun Uozumi and Toru Imai (1984) Applicability of Near Infrared Reflectance Method to Moisture, Protein and Ash Measurements of Buckwheat Flours, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, Vol. 31, No. 3, 200~202.
- 28) Mutsuo Iwamoto, Rae Kwang Cho, Jun Uozumi and Kyuei Iino (1984) Near Infrared Reflectance Spectrum of Red Pepper and Its Applicability to Determination of Capsaicin Content, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, Vol. 31, No. 2, 120~125.
- 29) Rae Kwang Cho, Jin Hwan Hong, Hyun Koo Kim and Moo Hyun Park (1990) Rapid Quality Evaluation of Dried Red Pepper by Near-infrared Spectroscopy, *Korean J. Food Sci. Technol.*, Vol. 22, No. 6, 675~680.
- 30) Rae Kwang Cho, Mi Ryeong Sohn and Jae Jin Ann (1991) Rapid Determination of Seed and Stem Content in Red Pepper Powder by Near-Infrared Reflectance Spectroscopic Analysis, *Korean J. Food Sci. Technol.*, Vol. 23, No. 4, 447~451.
- 31) Kyoko Saio, Rae Kwang Cho, Yoshinobu Akiyama and Mutsuo Iwamoto (1987) Near Infrared Reflectance Spectroscopic Analysis of Protein, Oil and Moisture in Japanese Soybeans, *Rep. Natl. Food Res. Inst.* No. 51, 11~14.
- 32) Rae Kwang Cho, Mutsuo Iwamoto and Kyoko Saio (1987) Determination of 7S and 11S Globulins in Ground Whole Soybeans by Near Infrared Reflectance Spectroscopic Analysis, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, Vol. 34, No. 10, 666~672.
- 33) Tetsuya Suzuki, Kyoden Yasumoto, Tohru Hayashi, Rae Kwang Cho and Takoto Tajima

- (1988) Dosimetric Application of Near Infrared Spectroscopy to Irradiated Spices, *食品照射*, Vol. 23, No. 2, 77~80.
- 34) Kenjiro Ikegaya, Hirotsugu Takayanagi, Toyomasa Anan, Mutsuo Iwamoto, Jun Uozumi, Katsuyoshi Nishinari and Rae Kwang Cho (1988) Determination of the Content of Total Nitrogen, Caffeine, Total Free Amino Acids, Theanine and Tannin of Sencha and Maccha by Near Infrared Reflectance Spectroscopy, *Bulletin of the National Research Institute of Vegetables, Ornamental Plants and Tea*, Series B, No. 2, 47~90.
 - 35) K. Nishinari, R. K. Cho and M. Iwamoto (1989) Near Infrared Monitoring of Enzymatic Hydrolysis of Starch, *Starch/Stärke*, Vol. 41, No. 3, 110~112.
 - 36) Rae Kwang Cho and Jin Hwan Hong (1991) Denaturation of Heat Treated Lysozyme under High Pressure Conditions, *Korean J. Food Sci. Technol.*, Vol. 23, No. 3, 366~369.
 - 37) Yongliang Liu, Rae Kwang Cho, Kaori Sakurai, Tsuyoshi Miura and Yukihiko Ozaki (1994) Studies on Spectra/Structure Correlations in Near-Infrared Spectra of Proteins and Polypeptides. Part I: A Marker Band for Hydrogen Bonds, *Applied Spectroscopy*, Vol. 48, No. 10, 1249~1253.
 - 38) R. K. Cho, J. H. Lee and J. J. Ahn, Y. Ozaki and M. Iwamoto (1995) The applicability of near infrared reflectance spectroscopy for determining solubility and digestibility of heated protein under high pressure, *J. of Near Infrared Spectroscopy*, Vol. 3, 73~79.
 - 39) Y. Ozaki, R. K. Cho and J. J. Ahn (1992) Near-Infrared FT-Raman Study of Denatured Proteins Produced Under High Pressure and Temperature, *SPIE*, Vol. 1921, 330~334.
 - 40) Hung Goo Hwang, Rae Kwang Cho, Jae Keun Sohn and Soo Kwan Lee (1994) Rapid Evaluation of Chemical Components of Rice Grain Using Near Infrared Spectroscopy, *Korean J. Crop Sci.*, Vol. 39, No. 1, 7~14.
 - 41) Sung Sik Moon, Kyung Hee Lee and Rae Kwang Cho (1994) Application of Near Infrared Reflectance Spectroscopy in Quality Evaluation of Domestic Rice, *Korean J. Food Sci. Technol.*, Vol. 26, No. 6, 718~725.
 - 42) Masahiro Amari, Akira Abe, Sumio Kawano and Rae Kwang Cho (1991) Near Infrared Reflectance Spectra of Fibrous Constituents in Forages and Rice Straw, *Bulletin of National Institute of Animal Industry*, No. 51, 17~27.
 - 43) Rae Kwang Cho, Kyung Hee Lee, Jung Hwan Lee, Young Kil Kwon (1994) A Study for Automatic Analysis of Quality Components in Tobacco Leaves Using Non-destructive Analytical Method, *Agricultural Chemistry and Biotechnology*, Vol. 37, No. 5, 349~355.
 - 44) Noh, S. H., K. H. Ryu and S. M. Kim (1991) Classification of Apple Coloration Using Image Processing System, *J. of the Korean Society for Agricultural Machinery* 16(3), 272-280
 - 45) Noh, S. H., J. W. Lee and S. H. Lee (1992) Development of a Fruit Grader using Black/White Image Processing System(I) -Determining the Size and Coloration-. *J. of the Korean Society for Agricultural Machinery*, 17(4), 354-362.
 - 46) Noh, S. H., J. W. Lee and S. H. Lee (1992) Development of a Fruit Grader using Black/White Image Processing System(II) -Effects of Blurring and Performance of the Fruit Grader-. *J. of the Korean Society for Agricultural Machinery*, 17(4), 363-369.
 - 47) Bae, Y. H. and C. Joo (1993) Evaluation of Surface Color of Apples and Tomatoes by Using Color Sensors. *J. of the Korean Society for Agricultural Machinery*, 18(4), 382-389
 - 48) Bae, Y. H. (1992) Color Sorting of Apples by Surface Reflectance. *J. of the Korean Society for Agricultural Machinery*, 17(4), 382-395
 - 49) W. H. Thomsom and Y. Pomeranz, Classification of Wheat Kernels Using

- Three-Dimensional Image Analysis, *Cereal Chemistry*, Vol. 68, No. 4, 1991, pp 357~361
- 50) I. Y. Zayas, K. B. Bechtel, J. D. Wilson and R. E. Dempster, Distinguishing Selected Hard and Soft Red Winter Wheats by Image Analysis of Starch Granules, *Cereal Chemistry*, Vol. 71, No. 1, 1994, pp 82~86
 - 51) I. Y. Zayas and J. L. Steele, Image Texture Analysis for Discrimination of Mill Fractions of Hard and Soft Wheat, *Cereal Chemistry*, Vol. 73, No. 1, 1996 pp 136~142
 - 52) Y. R. Chen, S. R. Delwiche and W. R. Hruschka, Classification of Hard Red Wheat by Feedforward Backpropagation Neural Networks, *Cereal Chemistry*, Vol. 72, No. 3, 1995, pp 317~319
 - 53) S. R. Delwiche and K. H. Norris, Classification of Hard Red Wheat by Near-infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy, *Cereal Chemistry*, Vol. 70, 1993, pp 29~35
 - 54) Frederick C. Felker and Jerrold W. Paulis, Quantitative Estimation of Corn Endosperm Vitreosity by Video Image Analysis, *Cereal Chemistry*, Vol. 70, No. 6, 1993, pp 685~687
 - 55) F. E. Dowell, Neural Network Classification of Undamaged and Damaged Peanut Kernels Using Spectral Data. *Optical Eng.*, Vol. 33, pp 2728~2732
 - 56) Multivariate Calibration, Tormod næs, Norwegian Food Research Institute, Oslovegen 1, N-1430 Aas, Norway
 - 57) Howard L. Mark, David Tunnell (1985) Qualitative Near-Infrared Reflectance Analysis Using Mahalanobis Distances. *Analytical Chemistry*, **57(7)**, 1449~1456.
 - 58) B. G. Osborne, T. Fearn (1986) Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis, 1st Ed., Chap. 2, p. 20~42, Langman Scientific & Technical, Essex, England.

제 6 장

근적외분광법을 이용한 벌꿀의 비파괴 품질평가법 개발

여 백

제 1절 서론

벌꿀의 정의는 꿀벌들이 꽃의 꿀을 채취하여 벌집에서 저장 및 숙성한 것을 말한다. 그러나 실제로 꿀의 원료는 식물이 체내에 영양을 공급하는 수액이 근원이 되는 꽃꿀(Nectar) 과甘露(Honeydew)라는 두가지 물질이 혼합된 것이다. 꽃꿀은 식물체의 유기물 전달조직인 phloem 과 물 및 수용성 무기물을 운반하는 Xylem 조직을 통하여 분비되며 이들의 양적비율에 따라 꽃꿀에서 총당의 함량이 변화하게 된다.¹⁾ 때로는 꽃꿀에 총당의 함량이 80% 에 이를 때도 있으나 보통 20 ~ 40 %의 수준이다.²⁾ 한편 감로는 진딧물, 자벌레(leaf hopper), 개각충과같은 반시류의 곤충들을 통하여 간접적으로 얻어진다. 다시말하면 이들 곤충이 phloem의 수액을 먹고 이들의 소화기관으로 부터 분비된 당액을 벌이 채취한 것이다. 일반적으로 벌들은 감로보다는 꽃꿀을 선호하지만 가뭄등의 이유로 꽃꿀의 채집이 용이하지 않을 때에는 감로를 채집한다.

우리나라에서 근대적양봉이 시작된것은 구한말 선교사에 의해 전해진 것이 통설로 되어있다.³⁾ 또한 꿀은 식품이라기 보다는 오히려 약용으로 인식되어 매우 귀하게 취급되고 있다. 가격도 매우 고가에 유통되고 있으며 증량제의 혼입으로 사회적 문제가 빈번하여 대표적인 불신식품으로 알려져 있다.

벌이 꽃의 꿀을 일단 섭취한 다음에는 벌집에 돌아와서 다시 토해내어 저장되기 때문에 벌의 타액이 혼입되며 이때에 혼입된 효소작용에 의해 당이 포도당과 과당으로 전화되어 저장된다.

벌꿀의 주성분은 전체의 약 70 ~ 80 %를 차지하는 전화당과 5 ~ 10 %의 설탕, 그리고 약 20 %의 수분이 들어있으며 이외에도 미량성분으로는 0.1 ~ 0.2 %의 유기산 0.1 ~ 0.3%의 회분과 0.3% 가량의 질소화합물이 들어있고 비타민 B가 들어있다.

우리나라는 밀원식물에 대한 인식도가 낮아 많은 밀원이 효율적으로 이용되지못할

뿐만아니라 다른 분야에 치중하는 농산정책이나 산림정책에 의해 밀원식물의 수가 오히려 감소하고 있는 실정이다. 현재 우리나라에서 생육하고있는 식물자원은 4,600여종에 이르며 그 가운데 경제적으로 이용되고 있는 식물은 극히 일부에 지나지 않는다. 그러나 의외로 밀원식물의 자원화는 꿀의 채취뿐만아니라 벌에의한 화분의 매개로 다른 작물이나 과수의 결실에 도움을 주는 등 다각적인 이용이 가능하며 이용잠재력이 큰 분야로 생각된다. 현재 우리나라에서 자생하는 밀원식물로 가장 중요한것은 아카시아로 제주도를 제외한 전국에서 가장 화밀량이 많은 최대 밀원이다. 그러나 사방용이나 연료림으로 나무를 심은다음 방치되거나 또는 산을 버린다는 편견으로 무작위 벌채를 감행하여 그 분포면적이 점점 감소하고있다. 다음으로 중요한 밀원은 기름을 채취할 목적으로 재배되고 있는 유채로 이는 유지작물로서의 가치 뿐만아니라 중요한 밀원 그리고 관광자원으로도 이용이 가능하다.

옛날 한방에서는 꿀의 약효를 安五臟, 益氣, 補中, 強志, 輕身, 不飢, 不老, 止痛, 解毒, 除衆病, 養脾氣, 明耳目, 延年, 殺蟲, 生津, 和百藥, 止嗽, 治病, 能滑腸, 利小便, 解凝, 去火, 潤大腸 등 거의 만병통치약처럼 취급되고 있다. 또한 우리나라에는 생산량이 충분하지 못해 매우 귀하게 취급된 반면 서양에서는 우리와 대조적으로 꿀을 평범한 당류식품으로 취급하고 있어 가격도 매우 저렴하게 유통되고 있다.

그러나 꿀은 가격이 비싸기 때문에 설탕이나 물엿 그리고 전화당 등을 혼합하여 양을 늘리는 사례가 빈번하여 오래전부터 문제가 되어왔다. 따라서 꿀의 진위여부를 가리는 방법이나 품질평가에 관한 연구도 매우 오래전부터 많은 과학자들에 의해서 연구되어왔다. 연구된 여러가지 방법중에서 가장 일반적으로 적용되는 방법은 꿀의 주성분인 당의 조성을 이용하는 방법에 관한 연구이다⁵⁻⁷⁾. 꿀의 주성분인 당의 조성은 fructose 와 glucose 가 주종을 이루어 이들의 함량은 전체의 약 70-80% 정도를 차지한다. 따라서 가장 보편적 감미료인 설탕을 꿀에 직접 첨가할 경우에는 용이하게 검출이 가능하여 설탕의 산가수분해물을 꿀에 첨가하는 방법이 빈번하였다. 이를 검출하기 위하여 여러가지 정색반응이 연구되었으며 이중 resorcinol (Fieche) 측

정법이나 aniline (Feder)측정법에 의한 정색반응이 가장 집중적으로 연구되어왔다⁸⁻¹⁰⁾. 이방법은 설탕의 산가수분해에 의해서 생성된 hydroxymethylfurfural(HMF)과 정색반응을 일으키는 원리를 이용한 방법이다. 그러나 HMF 은 산가수분해로 인해서 생성될 뿐만아니라 꿀을 장기저장할 때에도 자체적으로 생성되는 경우도 있어 1950년대에는 HMF의 생성인자에 대한 연구가 활발히 수행되었었다.

한편 설탕은 가격이 다소 비싸 설탕을 가하여 가수분해하는 사례는 줄어들고 대신 다른 근원의 증량제를 사용하게 되었다. 이러한 목적으로 사용되었던 가장 대표적인 증량제는 나폴레옹시대에 Kirchoff에 의해 전분에 묶은 황산을 가하여 가열하는 방법으로 개발된 glucose로 최근까지 이 방법으로 생산되었다¹¹⁾. 그러나 이와같은 방법으로 생산된 glucose는 조악하여 꿀에 첨가하기에는 순도가 너무 낮았다. 최근에는 생물공학적인 방법이 도입되어 효소를 이용한 가수분해법이 개발되었으며 가수분해효율도 매우 높게되었고 생산량도 실험실적 규모에서 대량생산이 가능하게되었다.

그러나 이와같이 생산된 glucose도 꿀에 혼입할 경우에 고속액체크로마토그래프에 의해서 용이하게 검출이 되므로 실제적으로 꿀에 첨가하는 것은 곤란하였다. 그러나 1970년대 초반에 glucose isomerase 를 사용하여 glucose 를 fructose 로 전환시키는 효소를 이용하여 high fructose corn syrup(HFCS) 를 생산하게 되었으며 당의 조성은 glucose 가 52%, fructose 가 42% 를 차지하고있어 꿀의 조성과 매우 유사한 당을 생산하게 되었다. 따라서 HFCS을 꿀에 첨가할 경우 HPLC 를 이용하여 당의 조성을 분석하더라도 판별이 거의 불가능하게 된다.

한편 최근에 시도되고 있는 탄소동위원소비율에 의한 측정법은 식물이 광합성에 의해서 대기중의 탄소를 고정할 때에 서로다른 두 경로를 거치게 되며 이들 두구름에 속하는 식물군들은 탄소동화작용으로 고정되는 ¹²C 와 ¹³C와의 비율이 상이하여 이들의 저장에너지 분석하면 근원되는 식물군의 판별이 가능한것이다¹²⁾. 이러한 사실이 중요한 것은 꿀을 생산하는 식물군은 모두 C₃군에 속하며 꿀에 흔히 혼입되는

설탕이나 HFCS 의 원료인 사탕수수, 감자 및 옥수수는 C₄군에 속하며 이들로 부터 얻어진 탄소원은 어떠한 물리화학적 처리에도 불구하고 일정한 δ¹³C(o/oo) 값을 갖는다.

이의 측정방법은 표준물질인 PeeDee belemnite(PDB)의 동위원소비율에 대한 시료의 동위원소비율을 측정하여 다음과 같은 식에 의하여 산출한다.

$$\delta^{13}C (\%) = \left[\frac{(^{13}C/^{12}C)_{sample} - (^{13}C/^{12}C)_{PDB}}{(^{13}C/^{12}C)_{PDB}} \right] \times 1000$$

이외에도 꿀의 향기성분 조성을 이용하여 꿀의 품질을 평가하려는 시도가 있다. 꿀의 향기성분에는 탄화수소류, 알콜류, 카보닐화합물, 산류, 에스테르화합물, 락톤류, 퓨란류 그리고 이외의 여러 부류의 화합물이 존재한다¹³⁾. 이밖에도 꿀에 존재하는 무기질의 함량을 측정하여 Na/K 의 비율로 혼입여부를 판별하는 방법¹⁴⁻¹⁷⁾. 유기산의 조성으로 판별하는 방법¹⁸⁻²⁰⁾, 효소의 역가를 측정하는 방법²¹⁻²³⁾ 등 여러가지가 있으나 이들방법 각각의 당위성과 꿀의 다양성 즉 밀원벌, 벌의 분류학상의 종별, 계절적인 인자 및 지역적인 차이등을 고려할 때 벌꿀의 품질평가법으로 적용하는 데에는 문제가 있는 것으로 생각된다.

본 연구에서는 최근 비파괴분석에 많이 사용되고 있는 근적외선 분광분석기를 사용하여 꿀의 주성분인 수분과 당조성을 비파괴적으로 신속하게 분석할 수 있는 방법을 개발하고자 하였다.

제 2절 재료 및 방법

1. 재료

실험에 사용된 벌꿀은 아카시아꿀이 주종으로 전국에 걸쳐 137점을 수집하였다.

2. 실험 방법

가. 수분의 측정

별꽃 200 ug을 취하여 굴절을 측정기(Model No.10480, Abbe mark II, Cambridge, USA)로 굴절률을 측정한 다음 표 6.2에 따라 온도보정값에 의하여 환산한 후 수분량을 계산하였다.

표 6.2 - 굴절을별 수분함량 환산표

수분함량	굴절율	수분함량	굴절율	수분함량	굴절율
13.0	1.5044	17.0	1.4940	21.0	1.4840
13.2	1.5038	17.2	1.4935	21.2	1.4835
13.4	1.5033	17.4	1.4930	21.4	1.4830
13.6	1.5028	17.6	1.4925	21.6	1.4825
13.8	1.5023	17.8	1.4920	21.8	1.4820
14.0	1.5018	18.0	1.4915	22.0	1.4815
14.2	1.5012	18.2	1.4910	22.2	1.4810
14.4	1.5007	18.4	1.4905	22.4	1.4805
14.6	1.0502	18.6	1.4900	22.6	1.4800
14.8	1.4997	18.8	1.4895	22.8	1.4795
15.0	1.4992	19.0	1.4890	23.0	1.4790
15.2	1.4987	19.2	1.4885	23.2	1.4785
15.4	1.4982	19.4	1.4880	23.4	1.4780
15.6	1.4976	19.6	1.4875	23.6	1.4775
15.8	1.4971	19.8	1.4870	23.8	1.4770
16.0	1.4966	20.0	1.4865	24.0	1.4765
16.2	1.4961	20.2	1.4860	24.2	1.4760
16.4	1.4956	20.4	1.4855	24.4	1.4755
16.6	1.4951	20.6	1.4850	24.6	1.4750
16.8	1.4946	20.8	1.4845	24.8	1.4745

나. 유리당의 측정

1) 시료의 처리

시료 1 g을 취하여 증류수를 사용하여 50 mL로 정용한 다음 membrane filter (0.45 micron)로 여과하고 검량곡선의 직선 범위내에 들어가도록 농도를 조절한 다음 HPLC로 분석하였다.

2) HPLC 조건

Column : μ -Bondapak carbohydrate column

Detector : Light Scattering Detector (LSD)

Mobile phase : CH₃CN:H₂O(80:20 또는 75:25)

Flow rate : 1.0-1.5ml/min

3) 시약

Standard solution 제조 : 시료에 따라서 차이는 있으나 대부분은 3가지 농도를 사용한다. RI detector를 사용할 경우 0.3, 0.6, 0.9%를, LSD를 사용할 경우에는 0.04, 0.1, 0.3%를 사용한다. 시료의 농도가 이 범위 안에 들지 않을 때는 범위 안에 들도록 희석을 하여 농도를 조정 한다.

4) 계산

시험용액의 검량선으로 부터 구한 시험용액중의 1ml중 각각의 당함량을 X라 하면

$$\text{시료 100g중의 당 (g/100g)} = X \times V/W \times 100$$

여기서 W : 시료채취량

V : 희석배수

라. 근적외선 분광(NIR)의 측정

벌꿀 시료 약 1 g을 알루미늄 시료셀에 취하고 투명 cover를 덮고 NIR spectrum을 측정하였다(Fig. 6.1). NIR spectrum은 현장용인 IA450 (BRAN+ LUEBBE,

Germany)로 19개 파장에 걸쳐 spectrum을 측정하였고 연구용인 IA500 (BRAN+LUEBBE, Germany)로는 1100nm에서 2500nm까지 2nm 간격으로 spectrum을 측정하였다.

마. 검량선 작성

다중회귀분석법(multiple linear regression, MLR), 부분최소자승법 (partial least squares regression, PLSR) 및 주요성분분석법(Principle component regression, PCA)를 사용하여 NIR측정값과 기존분석법과의 상관관계를 통계적인 방법으로 도출하였으며 이 중 가장 상관관계가 높은 검량식을 사용하여 시료를 측정하였다.

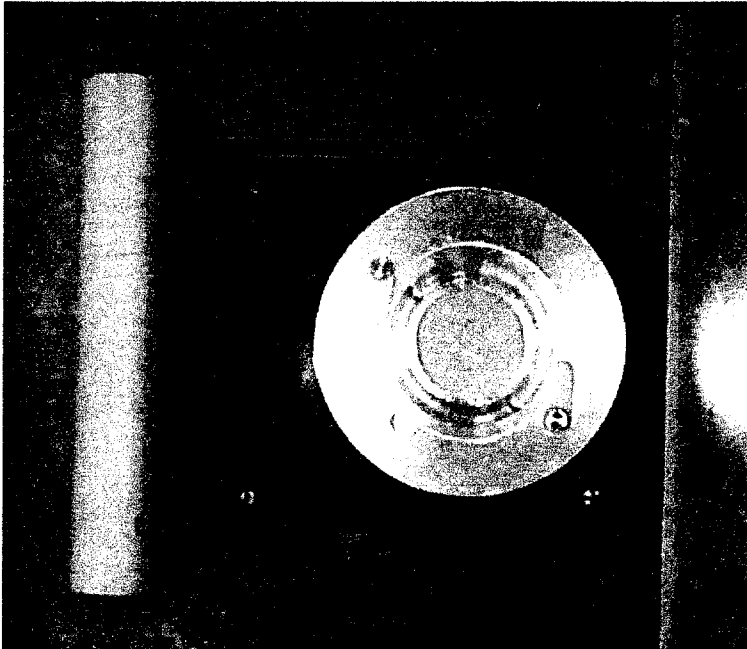


Fig. 6.1 Sample compartment for measuring transmittance of honey.

제 3절 결과 및 고찰

1. 벌꿀의 성분분석

벌꿀의 유효성분인 수분, 포도당, 과당, 자당의 함량을 분석한 결과는 표 6.2와 같다. 수분의 경우 14.3%에서 23.9%로 평균 20.0%이었고 포도당은 22.83 - 45.70으로 평균 40.93%, 포도당은 15.37 - 39.52%로 평균 27.0%, 자당의 경우 그 함량이 매우 낮아 자당이 거의 없는 시료도 상당히 있었다. 또한 벌꿀의 숙성정도를 알 수 있는 과당/포도당의 비율은 82.37 - 177.41이고 평균 148.34로 나타났다. 시료 중에 포함된 당의 함량의 범위가 상당히 넓은 것은 근적외분광분석기를 사용하여 벌꿀 중의 유효성분을 분석하기에 좋은 분포를 나타내었다. 벌꿀의 수분은 채밀기의 날씨 뿐만 아니라 벌꿀을 채밀하고 난 다음 숙성시키는 기간에 따라 영향을 받으며 수분의 함량이 높은 경우 점도가 낮고 꿀에 함유된 당의 함량이 상대적으로 낮아져 좋은 품질의 꿀이 될 수 없다. 일반적으로 벌꿀에는 과당의 함량이 포도당의 함량 보다 높는데 포도당은 쉽게 결정화되므로 꿀을 장시간 두게 되면 밑부분에 하얗게 결정이되어 석출된다. 이 경우 꿀을 다시 가열하면 결정이 사라지게되며 이 결정은 벌꿀의 품질과는 거의 관련이 없다.

Table 6.2 Analytical results of honey by conventional methods

Sample	water	fruc	gluc	suc	F/G
1:	18.2	35.45	31.26	0.41	113.43
2:	19.1	36.32	31.66	-	114.71
3:	18.6	42.94	26.8	0.75	160.21
4:	19.1	39.56	28.77	0.56	137.5
5:	20.3	37.31	28.03	0.88	133.09
6:	19.1	40.15	29.0	1.13	138.47
7:	19.3	38.07	30.02	0.95	126.81
8:	20.1	40.29	27.17	0.82	148.28
9:	18.2	44.2	28.34	0.86	156.97
10:	18.9	40.62	34.56	0.74	116.89
11:	19.5	42.14	28.15	0.3	149.68
12:	18.7	42.58	29.5	0.48	144.32
13:	18.6	41.6	24.77	0.87	167.95
14:	17.3	37.54	28.8	1.92	130.36
15:	19.0	39.36	32.47	-	121.22
16:	18.6	41.56	25.9	-	160.46
17:	18.6	43.57	28.48	0.32	152.97
18:	18.3	43.43	28.83	0.54	150.63
19:	20.4	40.89	31.09	1.53	131.52
20:	20.3	42.58	28.8	-	147.84
21:	20.9	40.81	33.04	0.6	120.66
22:	22.0	43.98	32.88	-	133.74
23:	20.5	39.01	29.6	1.06	131.8
24:	20.2	37.11	27.38	0.47	135.51
25:	18.0	37.08	31.46	-	117.86
26:	21.3	36.61	23.2	0.1	157.8
27:	19.1	44.78	27.75	-	161.36
28:	19.0	45.29	29.33	1.16	154.41
29:	19.5	38.85	32.29	0.53	120.32
30:	19.2	40.47	34.66	-	116.76
31:	20.4	37.35	31.55	0.62	118.37
32:	20.3	36.78	31.64	1.35	116.24
33:	18.9	37.72	32.86	1.14	114.79

Table 6.2 Continued

Sample	water	fruc	gluc	suc	F/G
34:	21.8	38.46	32.8	1.25	116.29
35:	17.0	28.19	19.02	-	148.21
36:	17.7	35.43	32.53	1.09	108.91
37:	19.8	33.16	26.11	2.41	127
38:	18.6	40.47	34.97	0.2	115.72
39:	18.5	38.11	33.38	0.21	114.19
40:	14.6	39.22	34.78	0.45	112.76
41:	18.1	41.04	35.1	0.68	116.92
42:	16.1	38.97	31.39	0.43	124.14
43:	20.0	42.59	30.15	0.82	141.26
44:	18.0	39.05	34.12	1.78	114.45
45:	20.8	39.65	22.6	0.25	175.44
46:	18.5	33.21	29.71	0.34	111.78
47:	17.6	32.56	39.52	0.36	82.38
48:	20.4	42.98	27.48	0.3	156.41
49:	22.8	39.26	25.82	-	152.06
50:	23.4	38.85	23.36	-	166.29
51:	20.0	39.98	22.65	-	176.48
52:	21.6	40.19	23.55	-	170.66
53:	23.1	42.15	25.45	-	165.65
54:	21.4	44.73	27.29	-	163.91
55:	20.5	39.46	23.46	0.39	168.18
56:	22.9	40.71	23.83	4.06	170.79
57:	19.1	45.7	27.28	0.3	167.55
58:	20.2	38.57	21.81	-	176.82
59:	20.6	43.63	26.38	0.27	165.44
60:	20.5	42.67	24.63	-	174.44
61:	20.8	41.59	24.42	0.26	170.33
62:	21.2	43.5	26.13	-	166.48
63:	21.2	40.07	23.81	-	168.31
64:	20.2	41.82	25.02	0.31	167.15
65:	19.8	41.59	24.77	0.36	167.94
66:	20.7	41.69	25.84	0.26	161.38

Table 6.2 Continued

Sample	water	fruc	gluc	suc	F/G
67:	22.4	39.97	26.3	-	152
68:	21.0	39.07	28.47	0.22	137.25
69:	22.0	41.49	23.39	0.2	177.41
70:	22.0	35.67	26.4	0.45	135.1
71:	21.2	36.66	27.41	0.17	133.75
72:	20.9	38.92	27.79	-	140.05
73:	20.8	38.18	24.61	0.17	155.1
74:	19.6	41.77	24.95	0.25	167.41
75:	17.5	33.92	26.78	0.46	126.64
76:	18.4	40.0	23.26	0.38	171.95
77:	20.8	39.72	25.89	0.2	153.43
78:	18.7	42.31	24.9	0.57	169.93
79:	19.2	42.17	24.65	0.44	171.09
80:	22.8	39.8	25.04	-	158.94
81:	18.9	40.77	25.56	0.48	159.51
82:	18.9	40.86	23.45	0.28	174.22
83:	19.8	40.91	25.42	0.23	160.93
84:	20.0	41.36	25.68	0.29	161.09
85:	19.6	41.09	24.3	0.22	169.11
86:	21.0	36.56	24.13	-	151.51
87:	21.0	39.88	24.29	0.22	164.17
88:	19.4	39.77	24.06	0.4	165.3
89:	18.9	40.65	24.47	0.26	166.11
90:	19.9	38.15	23.44	0.28	162.74
91:	19.8	44.37	30.15	-	147.18
92:	20.2	40.76	26.34	0.25	154.76
93:	18.8	40.08	24.07	0.31	166.52
94:	19.7	39.34	24.9	0.18	157.97
95:	20.9	39.19	24.36	0.25	160.88
96:	19.6	39.85	24.19	0.32	164.73
97:	20.7	38.94	24.45	0.24	152.26

Table 6.2 Continued

Sample	water	fruc	gluc	suc	F/G
98:	21.9	37.24	23.21	0.19	160.44
99:	21.7	38.75	26.22	-	147.78
100:	23.7	34.51	22.5	-	153.37
101:	21.1	40.82	24.41	-	167.22
102:	21.2	27.38	17.03	-	160.8
103:	22.8	22.83	15.37	-	148.55
104:	20.9	39.2	24.05	-	163.01
105:	21.6	38.87	23.27	-	167.04
106:	21.1	40.64	24.3	-	167.22
107:	20.7	24.56	15.43	-	159.1
108:	22.3	36.3	23.95	-	151.54
109:	19.5	41	26.69	1.64	153.62
110:	23.9	35.98	24.13	0.49	149.09
Min	14.3	22.83	15.37	0.49	82.37
Max	23.9	45.70	39.52	1.64	177.41
Aver	20.0	40.93	27.00		148.34

F/G : Fructose/Glucose ratio

Table 6.3 Analytical results of honey by conventional methods for validation of calibration curve

Sample	water	fruc	gluc	suc	F/G
1:	22.6	38.81	25.27	0.41	153.56
2:	19.4	36.78	24.06	1.11	152.87
3:	20.9	35.42	23.07	-	153.57
4:	18.6	43.3	25.12	0.22	172.4
5:	19.0	44.71	25.89	-	172.68
6:	20.3	36.89	22.55	0.23	163.56
7:	20.3	39.93	24.67	-	161.85
8:	21.4	42.9	25.57	-	167.78
9:	18.6	41.18	27.39	0.35	150.35
10:	18.7	41.14	25.78	0.3	159.55
11:	22.8	34.25	23.69	-	144.59
12:	19.2	40.41	24.99	0.29	161.72
13:	20.7	35.8	23.67	0.23	151.22
14:	21.5	30.36	19.97	-	152.07
15:	22.7	40.66	25.48	-	159.56
16:	21.4	41.16	25.13	0.2	163.78
17:	22.1	41.24	25.16	-	163.93
18:	22.8	34.58	23.13	-	149.52
19:	21.6	40.2	24.59	-	163.47
20:	20.1	41.59	25.51	0.24	163.03
21:	22.1	34.96	22.74	-	153.75
22:	18.3	40.97	27.31	0.33	150.02
23:	22.8	34.84	23.39	-	148.93
24:	19.2	37.52	22.24	0.31	168.72
25:	22.4	36.97	23.1	-	160.03
26:	20.8	34.4	21.28	-	161.63
27:	19.4	39.52	25.52	0.34	153.85
Min	18.6	30.36	19.97	-	148.93
Max	22.8	44.71	27.39	4.06	172.68
Mean	20.0	41.45	23.44		152.78

2. 벌꿀의 근적외선 분광의 측정

가. 벌꿀의 근적외선 분광의 특성

1) 현장용 근적외분석기에 의한 스펙트럼의 특징

벌꿀의 근적외분광의 특성을 보기 위하여 현장용 분석기로 스펙트럼을 분석한 결과를 그림 6.2에 나타내었다. 1940nm와 2100nm에서 피크를 나타내었고 1980nm에서는 시료에 따라 흡광도가 큰 차이를 보였다.

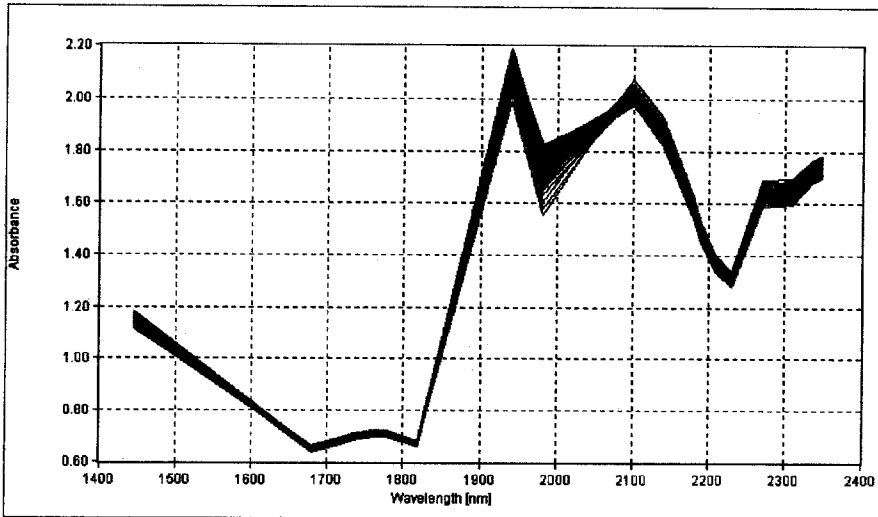


그림 6.2 현장용 근적외분광기로 측정한 벌꿀의 스펙트럼

2) 연구용 근적외분석기에 의한 스펙트럼의 특징

그림 6.3은 연구용 근적외분석기를 사용하여 벌꿀의 근적외흡수분광을 측정한 것이다. 벌꿀중에 함유된 수분에서 유래된 1940nm에서 흡수를 나타냈고 1990nm에서 커다란 흡수를 보였는데 이는 당류를 구성하는 -OH결합에 의한 것으로 추정되었다.

-OH결합은 1400nm에서 1600nm사이에서도 나타나는데 그림 6.3에서는 1450nm 부근에서 흡수를 나타내었다.

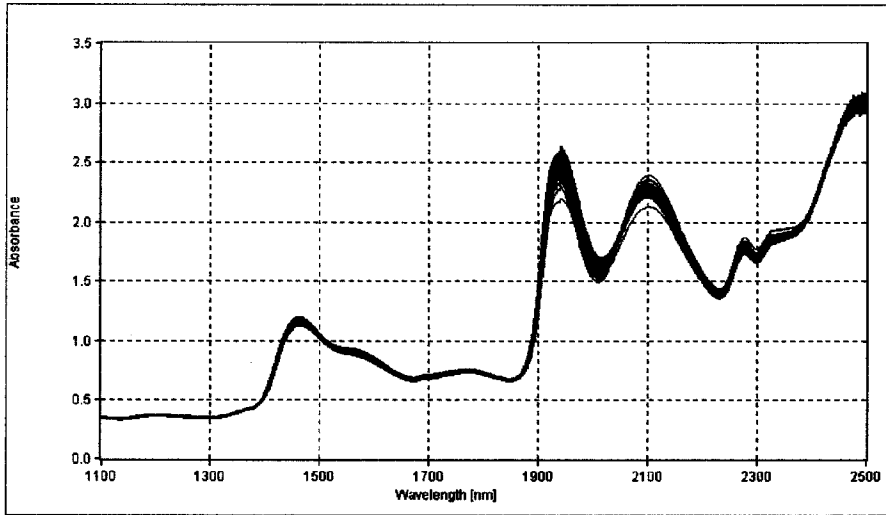


그림 6.3 연구용 근적외분광기로 측정된 벌꿀의 스펙트럼

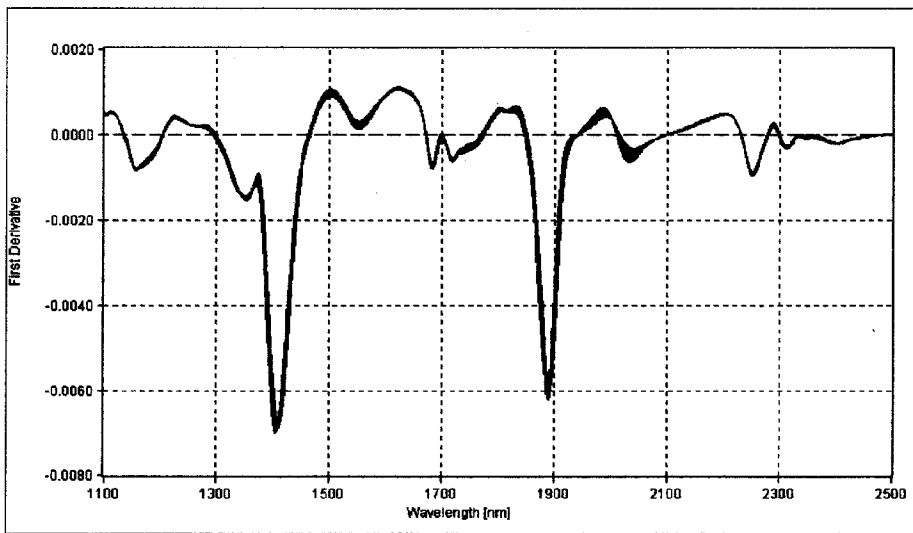


그림 6.4 연구용 근적외분광기로 측정된 벌꿀의 1차미분스펙트럼

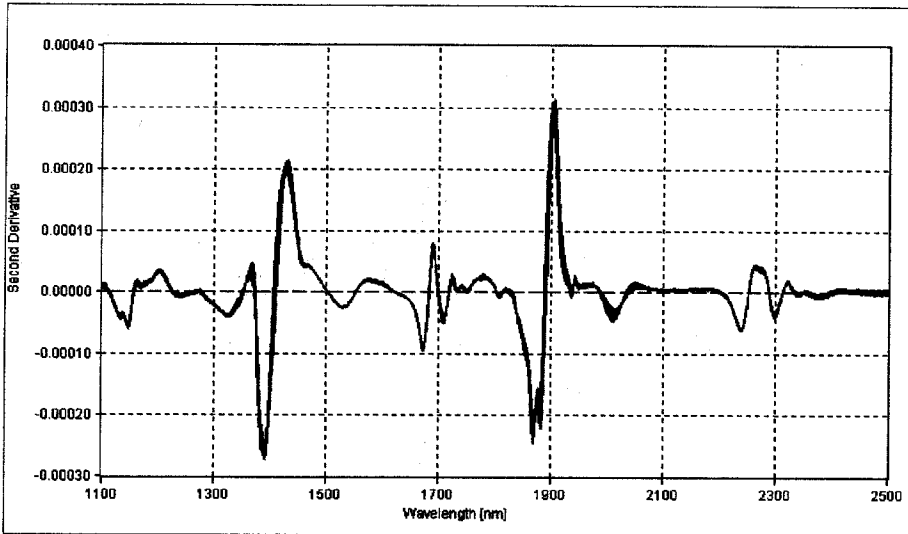


그림 6.5 연구용 근적외분광기로 측정된 벌꿀의 2차미분스펙트럼

나. 시료셀의 pathlength와 cover plate에 의한 스펙트럼의 차이

시료셀의 cover plate를 glass와 quartz로 하고 pathlength를 0.2mm, 0.3mm, 1.0mm로 바꾸면서 흡수스펙트럼의 차이를 측정하여 그림 6.6에 나타내었다. cover plate의 재질을 glass로 한 경우와 quartz로 한 경우를 비교하면 glass로 한 경우가 quartz로 한 경우 보다 다소 높게 나타났다. 그러나 스펙트럼의 차이는 크지 않았다. Pathlength가 0.2mm인 경우와 0.3mm인 경우를 비교하면 흡수스펙트럼은 큰 차이를 나타내지 않았으나 1.0mm로 한 경우 흡수스펙트럼이 매우 달라졌다. 뿐만 아니라 2200nm이상에서 스펙트럼의 변화가 적어 근적외분광을 이용하여 벌꿀의 유효성분을 측정하는 데는 0.2mm가 적절할 것으로 사료되었다.

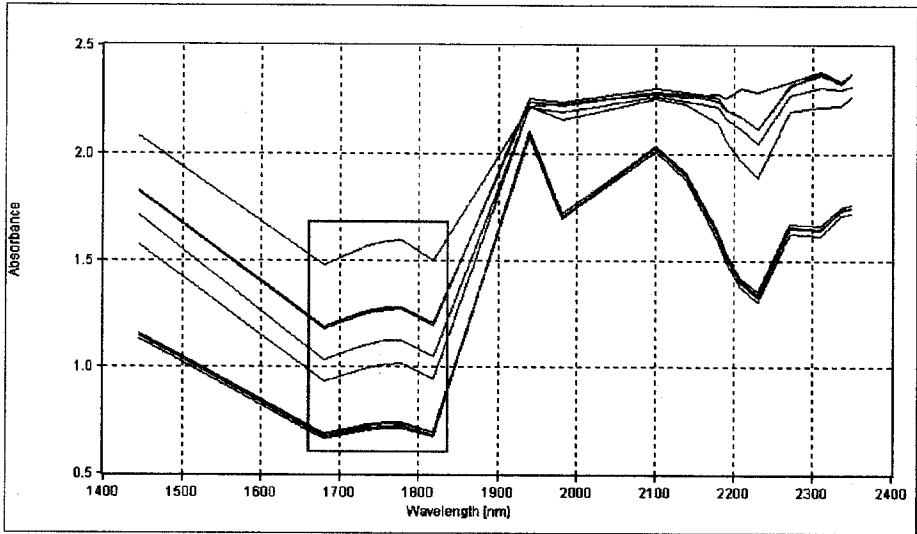


그림 6.6 현장용 근적외분광기 사용시 시료셀의 cover plate재질과 pathlength에 의한 스펙트럼의 차이

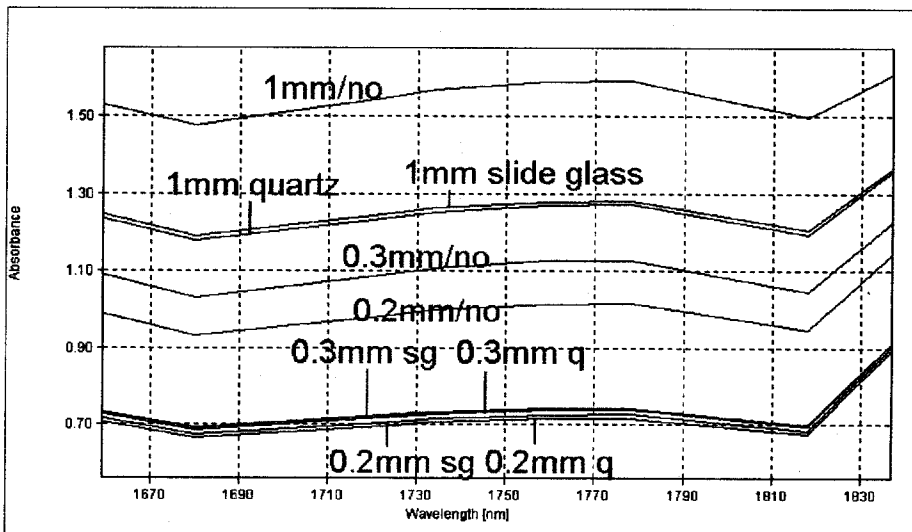


그림 6.7 현장용 근적외분광기 사용시 시료셀의 cover plate재질과 pathlength에 의한 스펙트럼의 확대

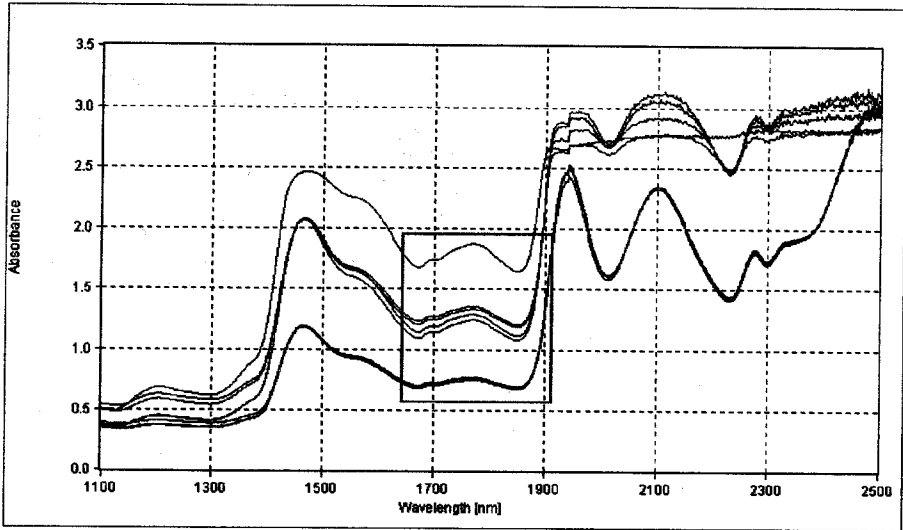


그림 6.8 연구용 근적외분광기 사용시 시료셀의 cover plate재질과 pathlength에 의한 스펙트럼의 차이

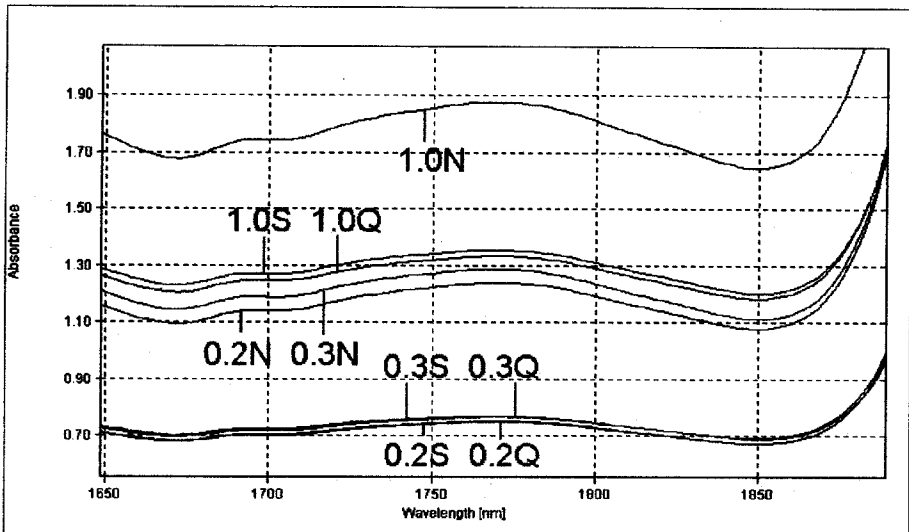


그림 6.9 연구용 근적외분광기 사용시 시료셀의 cover plate재질과 pathlength에 의한 스펙트럼의 확대

다. 여러 종류의 당에 의한 스펙트럼의 차이

과당, 포도당 및 자당을 농도별로 제조하여 혼합한 다음 근적외분광을 측정하였다. 1400nm에서 1500nm사이에 당의 종류와 농도에 따라 스펙트럼의 현저한 차이가 관찰되었다. 이 파장의 범위내에서는 자당, 포도당 및 과당의 순서로 흡수를 많이 일으켰으며 농도가 높을수록 흡수가 많이됨을 알 수 있었다. 또한 2000nm에서 2150nm 범위에서는 흡수스펙트럼의 변화가 매우 현저함을 볼 수 있었다. 이 스펙트럼을 1차 미분한 그림 6.11을 보면 1400nm - 1500nm 및 2000nm - 2150nm사이에 현저한 차이가 있음을 관찰할 수 있다. 따라서 이 범위의 파장을 이용하면 당의 종류와 함량에 따른 차이를 분석 가능할 것으로 사료되었다.

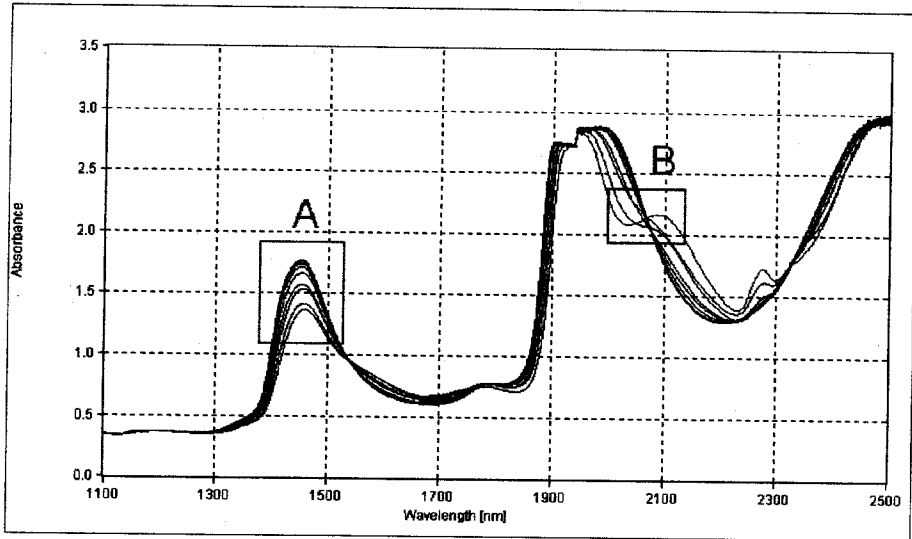


그림 6.10 연구용 근적외분광기에 의한 여러종류 당의 스펙트럼 비교

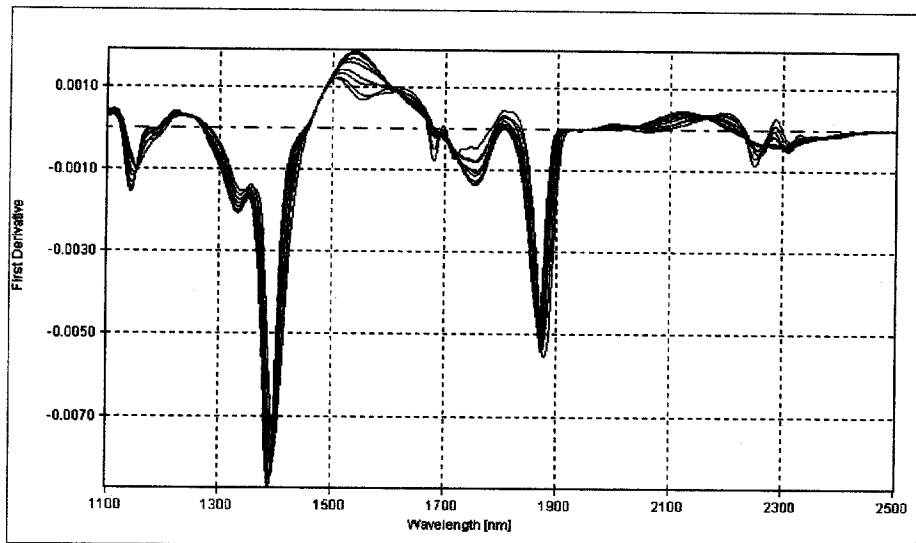


그림 6.11 연구용 근적외분광기에 의한 여러종류 당의 1차미분 스펙트럼 비교

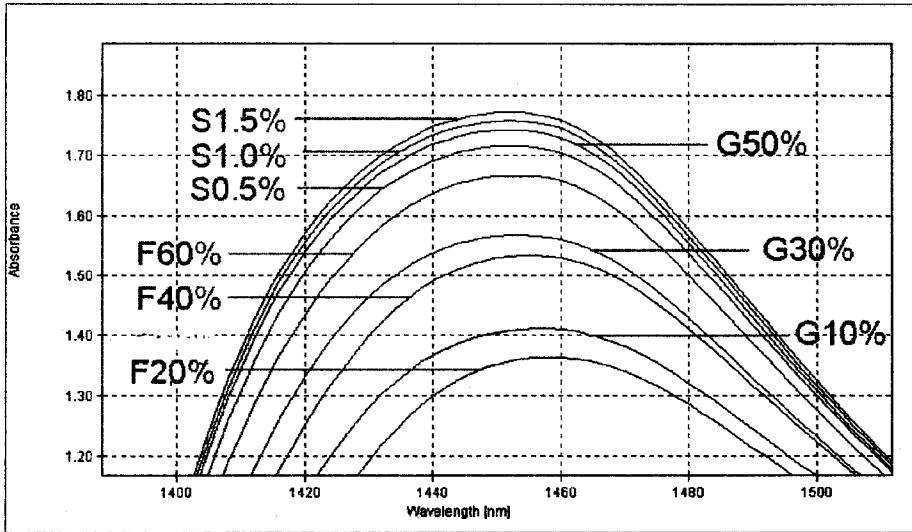


그림 6.12 연구용 근적외분광기에 의한 여러종류 당의 스펙트럼A 확대

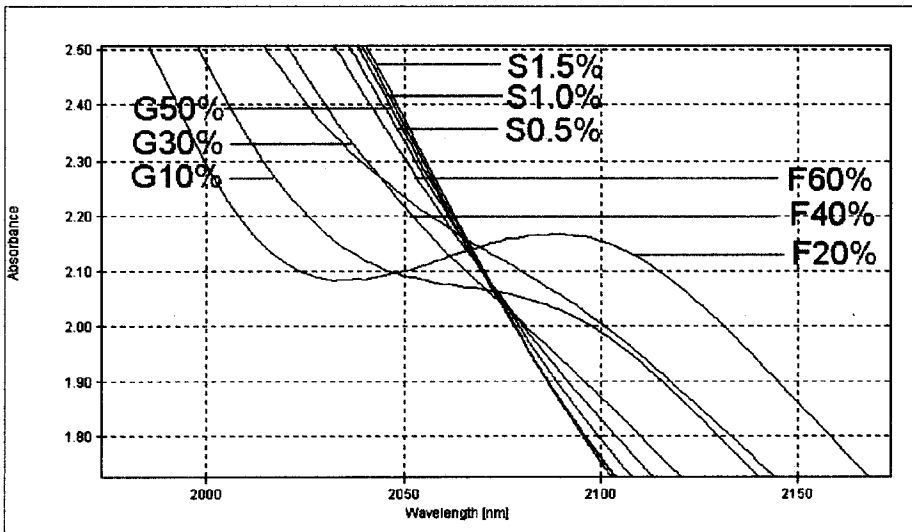


그림 6.13 연구용 근적외분광기에 의한 여러종류 당의 스펙트럼B 확대

2. 벌꿀의 유효성분 분석을 위한 근적외파장의 추출

가. 현장용 근적외분석기에 의한 유효파장의 추출

1) 수분

현장용 근적외분석기를 사용하여 벌꿀중의 당조성을 분석하기 위하여 유효파장을 추출하여 그 결과를 표 6.4에 나타내었다. 2개의 파장을 추출한 경우 1759 및 1982nm가 선정되었고 3개의 파장은 1445, 2139 및 2310nm가 선정되었으며 4개 파장은 1445, 1982, 2180 및 2310nm가 선정되었다. 각 파장수에 대한 상관계수를 구하면 0.9802, 0.9837 및 0.9854로 매우 높은 상관계수를 나타내었다. 5개 파장을 추출한 경우 1445, 1982, 2190, 2230 및 2310nm가 선정되었고 6개 파장을 추출한 경우 1778, 1982, 2190, 2230, 2310 및 2348nm가 선정되었으며 7개 파장의 경우 1445, 1818, 1940, 1982, 2190, 2310 및 2348nm가 선정되었다. 이 경우 상관계수를 보면 0.9864, 0.9869 및 0.9884로 매우 높은 상관계수를 나타내어 현장용 근적외분석기를 사용하여 벌꿀의 수분함량을 매우 쉽게 측정할 수 있음을 알 수 있었다.

표 6.4 수분측정을 위한 굴절율측정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1759 1982	0.9802	0.32	0.57
3	1445 2139 2310	0.9837	0.29	0.54
4	1445 1982 2180 2310	0.9854	0.28	0.52
5	1445 1982 2190 2230 2310	0.9864	0.27	0.49
6	1778 1982 2190 2230 2310 2348	0.9869	0.27	0.48
7	1445 1818 1940 1982 2190 2310 2348	0.9884	0.25	0.40

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=110)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

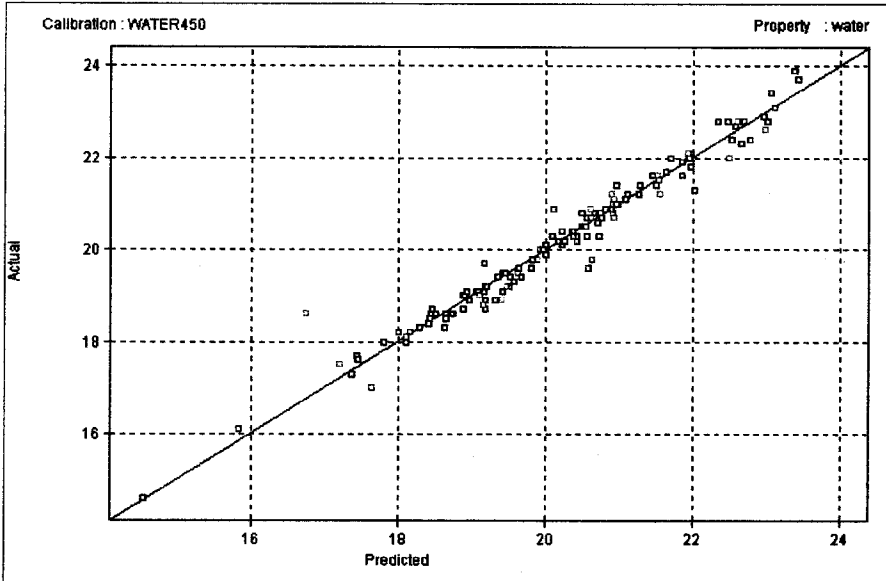


그림 6.14 수분의 함량분석을 위한 굴절율측정법과 근적외분광법의 상관관계

2) 과당

근적외분석기로 과당의 함량을 측정하기 위하여 유효파장을 추출한 결과를 표 6.5에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 2270 및 2348nm가 선정되었고 4개 파장의 경우 1680, 2230, 2270 및 2348nm가 선정되었으며 6개 파장의 경우 1445, 1680, 1982, 2139, 2310 및 2348nm가 선정되었다. 이때 상관계수를 보면 0.5306, 0.5706 및 0.6753으로 비교적 낮은 상관계수를 보였다. 7개 파장을 추출한 경우 1445, 1778, 1940, 1982, 2139, 2310 및 2348nm가 추출되었고 상관계수는 0.6805로 좋지않았다. 따라서 근적외분석기로 과당의 함량을 측정하는 것은 정밀도 향상을 위하여 지속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

표 6.5 과당측정을 위한 HPLC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2270 2348	0.5306	2.86	4.67
3	1722 2270 2348	0.5607	2.81	4.39
4	1680 2230 2270 2348	0.5706	2.80	4.36
5	1445 1818 1982 2139 2310	0.6632	2.56	4.08
6	1445 1680 1982 2139 2310 2348	0.6753	2.54	4.05
7	1445 1778 1940 1982 2139 2310 2348	0.6805	2.54	4.02

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=110)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

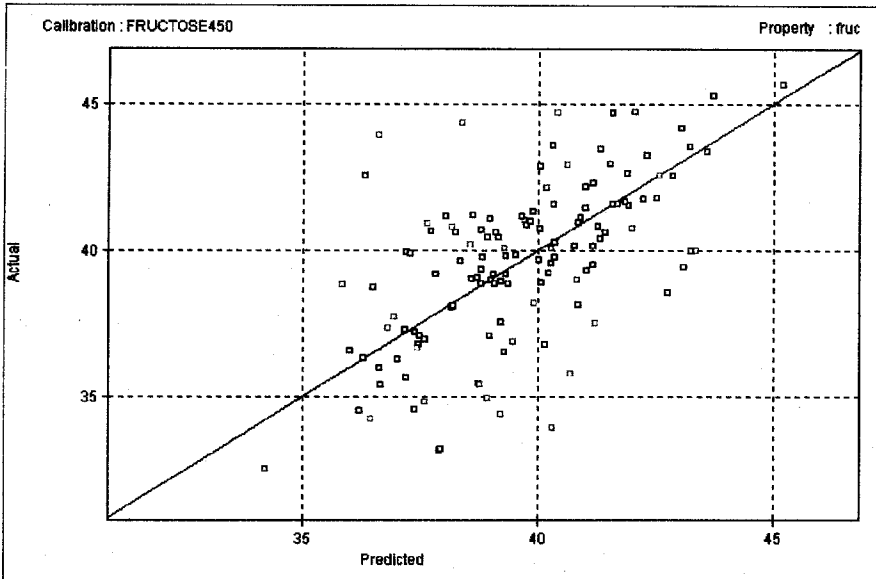


그림 6.15 과당함량의 분석을 위한 HPLC법과 NIR법의 상관관계

3) 포도당

포도당의 함량을 현장용 근적외분석기로 분석하기 위하여 유효파장을 추출한 결과를 표 6.6에 나타내었다. 두 개 파장을 추출한 경우 1445와 1818nm가 선정되었고 상관계수는 0.7533이었다. 3개의 파장을 추출한 경우 1445, 1818 및 2270nm가 선정되었고 상관계수는 0.8489이었으며 6개의 파장의 경우 1680, 1734, 1759, 1778, 2270 및 2336nm가 선정되었고 상관계수는 0.8810이었다.

표 6.6 포도당 함량 측정을 위한 HPLC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1445 1818	0.7533	2.50	0.38
3	1445 1818 2270	0.8489	2.02	0.35
4	1445 1759 2100 2270	0.8724	1.87	0.32
5	1445 1759 2100 2270 2336	0.8740	1.87	0.31
6	1680 1734 1759 1778 2270 2336	0.8810	1.83	3.07
7	1680 1734 1759 1778 2100 2270 2336	0.8832	1.83	3.05

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=110)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

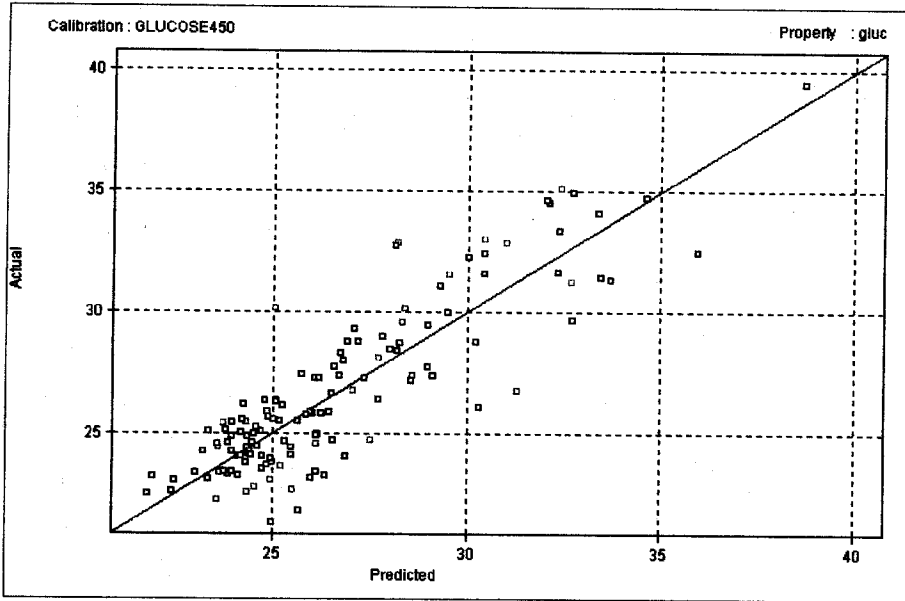


그림 6.16 포도당함량의 분석을 위한 HPLC법과 NIR법의 상관관계

4) 자당

자당의 함량을 현장용 근적외분석기로 분석하기 위하여 유효파장을 추출하여 그 결과를 표 6.7에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1722와 2208nm가 선정되었고 4개 파장의 경우 1734, 2230, 2270 및 2348nm가 선정되었으며 상관계수는 0.4857로 매우 낮았다. 파장수를 7개까지 늘린 경우 1445, 1680, 1734, 2139, 2190, 2208 및 2310nm가 선정되었고 상관계수는 0.5829로 매우 낮았다. 따라서 자당의 함량을 현장용 근적외분광기를 사용하여 분석하기 위하여 보다 정밀도를 높히는데 연구가 집중되어야 할 것으로 보여진다.

표 6.7 자당 함량 측정을 위한 HPLC법과 NIR분석법의 유효과장 및 상관관계

과장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1722 2208	0.3936	0.55	0.53
3	1722 2208 2270	0.4614	0.53	0.50
4	1734 2230 2270 2348	0.4857	0.53	0.48
5	1680 1734 1982 2190 2310	0.5421	0.51	0.41
6	1680 1734 1982 2139 2190 2310	0.5567	0.51	0.40
7	1445 1680 1734 2139 2190 2208 2310	0.5829	0.50	0.38

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=110)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

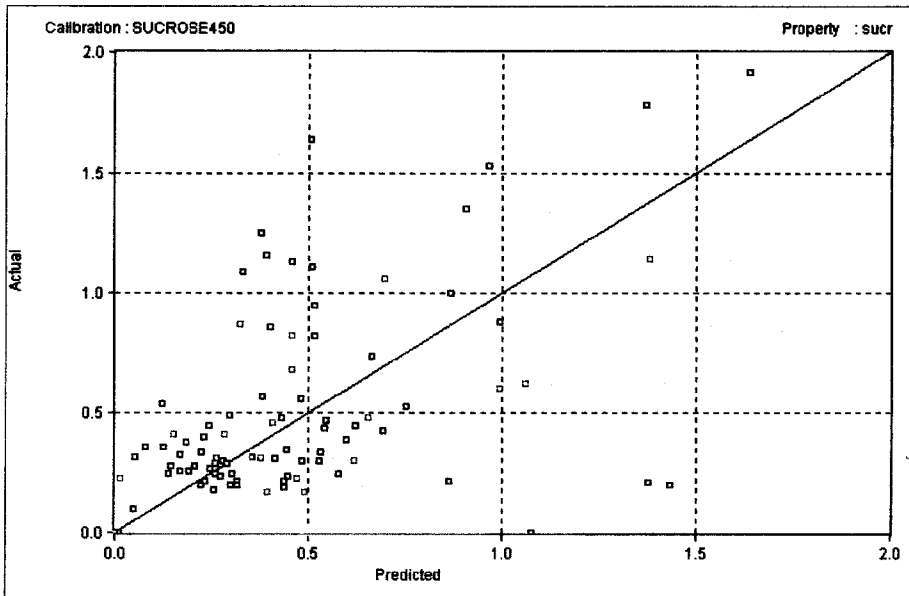


그림 6.17 자당함량의 분석을 위한 HPLC법과 NIR법의 상관관계

5) 과당/포도당(F/G) ratio

별꽃은 숙성이 진행되면 포도당에 대한 과당의 비율이 점차 증가하게 된다. 이 값을 측정할 경우 별꽃의 숙성정도를 알 수 있으므로 F/G 비율을 근적외분석기로 측정하기 위하여 유효파장을 추출한 다음 그 결과를 표 6.8에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 2230과 2336nm가 선정되었고 4개 파장의 경우 1759, 1982, 2270 및 2348nm가 선정되었고 상관계수는 0.9382로 매우 높았다. 6개 파장을 추출한 경우 1778, 1940, 1982, 2270, 2310 및 2348nm가 선정되었고 상관계수는 0.9465로 매우 높았다.

표 6.8 F/G ratio 측정을 위한 HPLC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2230 2336	0.8264	11.20	18.07
3	2208 2230 2348	0.8952	8.91	14.51
4	1759 1982 2270 2348	0.9382	6.96	12.68
5	1759 1940 1982 2270 2348	0.9433	6.71	12.29
6	1778 1940 1982 2270 2310 2348	0.9465	6.56	11.85
7	1680 1940 1982 2100 2180 2208 2270	0.9594	5.76	10.74

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=110)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

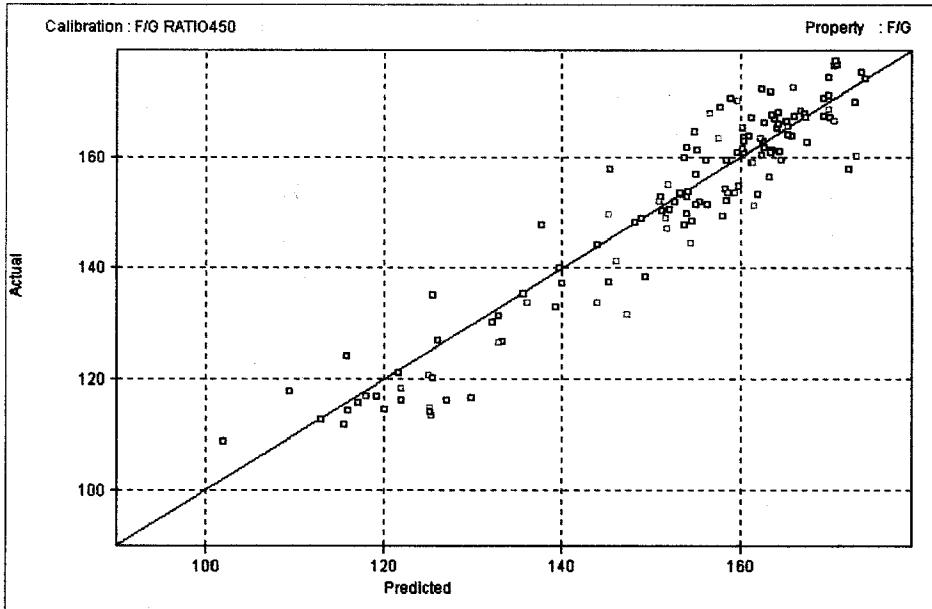


그림 6.18 F/G ratio의 분석을 위한 HPLC법과 NIR법의 상관관계

나. 연구용 근적외분석기에 의한 유효파장의 추출

1) 수분

연구용 근적외분석기를 사용하여 벌꿀의 수분을 측정하기 위한 유효파장을 추출하여 표 6.9에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1212와 1332nm가 선정되었고 상관계수는 0.9885로 매우 높았으며 3개 이상의 파장을 선정할 경우 이 보다 훨씬 높은 상관계수를 나타내었다. 벌꿀의 수분을 측정하기 위하여 현장용 근적외분석기를 사용하여도 좋은 결과를 얻었으나 연구용 근적외분석기를 사용한 경우 훨씬 높은 상관계수를 보여 근적외분석기로 수분을 측정하는 것이 매우 효율적임을 알 수 있었다.

표 6.9 수분측정을 위한 굴절율측정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1212 1332	0.9885	0.24	0.64
3	1212 1328 2484	0.9888	0.24	0.63
4	1212 1332 2484 2496	0.9896	0.23	0.59
5	1212 1328 1992 2484 2496	0.9899	0.23	0.58
6	1212 1220 1232 1320 1984 2484	0.9909	0.22	0.56
7	1212 1220 1232 1320 1984 2484 2496	0.9912	0.22	0.54

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=110)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

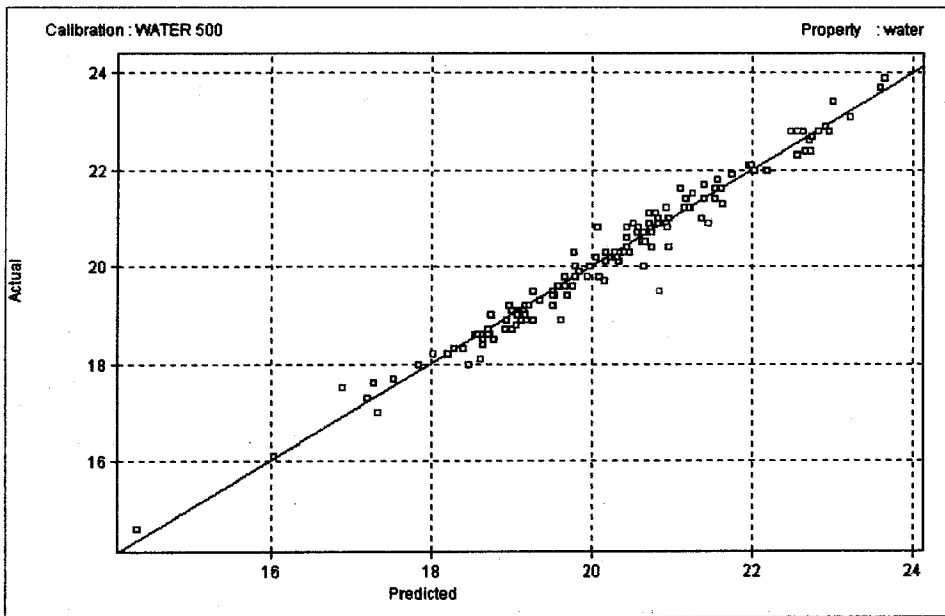


그림 6.19 수분의 함량분석을 위한 굴절율측정법과 근적외분광법의 상관관계

2) 과당

과당을 연구용 근적외분석기로 측정하기 위하여 유효파장을 추출한 결과를 표 6.10에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1868과 2028nm가 선정되었고 상관계수는 0.6026이었으며 4개 파장을 추출한 경우 1868, 2024, 2284 및 2468nm가 선정되었고 상관계수는 0.6691이었다. 6개 파장을 추출한 경우 1384, 1868, 2008, 2016, 2384 및 2488nm가 선정되었고 상관계수는 0.7221로 비교적 양호하였다. 현장용 근적외분석기를 사용한 경우 상관계수가 0.6753인 것과 비교하여 연구용 근적외분석기가 더 나은 상관계수를 나타내었으나 기존 분석법인 HPLC법으로 분석한 결과에 비하여 좋지 않았다.

표 6.10 과당측정을 위한 HPLC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1868 2028	0.6026	2.33	5.97
3	1868 2032 2468	0.6534	2.22	5.81
4	1868 2024 2284 2468	0.6691	2.19	5.70
5	1388 1868 2008 2384 2488	0.6966	2.12	5.62
6	1384 1868 2008 2016 2384 2488	0.7221	2.06	5.43
7	1384 1868 2008 2016 2384 2420 2488	0.7392	2.01	5.28

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=110)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

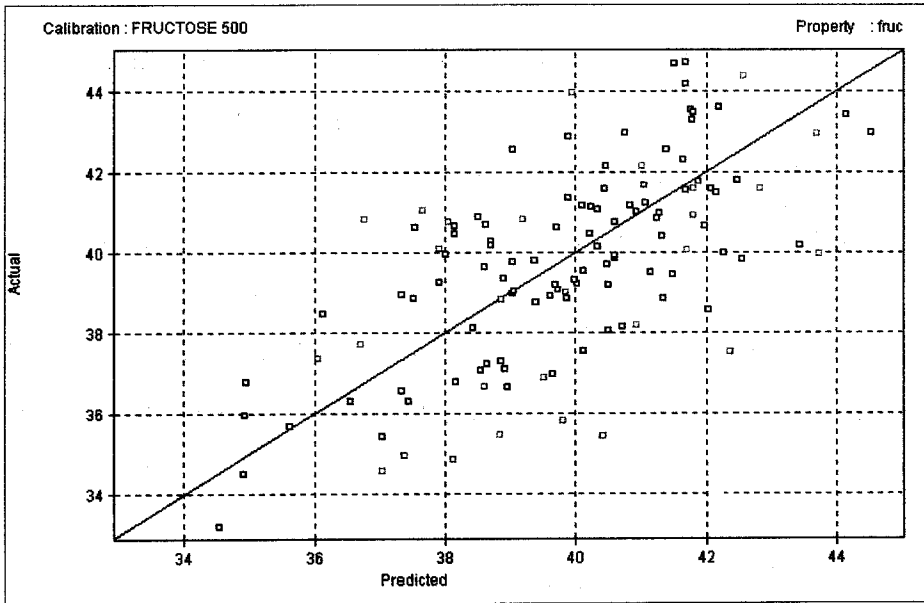


그림 6.20 과당함량의 분석을 위한 HPLC법과 NIR법의 상관관계

3) 포도당

연구용 근적외분석기를 사용하여 포도당의 함량을 측정하기 위하여 유효파장을 추출한 결과를 표 6.11에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1196 및 1216nm가 선정되었고 상관계수는 0.8570으로 상당히 높았다. 파장수를 4개로 한 경우 1196, 1216, 1820 및 2420nm가 선정되었고 상관계수는 0.8838로 매우 높았다. 파장을 7개로 늘린 경우 1196, 1232, 1464, 1836, 2384, 2404 및 2448nm가 추출되었고 상관계수는 0.8967로 매우 높았다. 연구용 근적외분석기로 포도당 함량을 분석할 경우 HPLC법과 상관관계가 매우 높은 것을 알 수 있었다.

표 6.11 포도당 함량 측정을 위한 HPLC법과 NIR분석법의 유효과장 및 상관관계

과장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1196 1216	0.8570	1.86	4.58
3	1196 1216 2468	0.8737	1.76	4.37
4	1196 1216 1820 2420	0.8838	1.70	4.28
5	1196 1216 1464 1832 2320	0.8888	1.68	4.20
6	1196 1216 1468 1836 2384 2412	0.8912	1.67	4.16
7	1196 1232 1464 1836 2384 2404 2448	0.8967	1.64	3.95

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=110)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

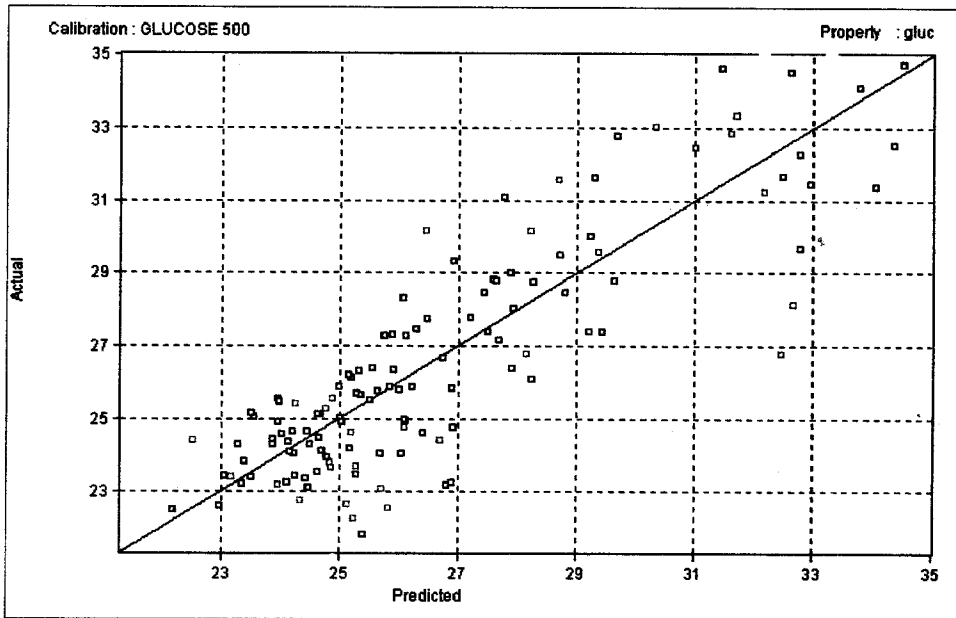


그림 6.21 포도당함량의 분석을 위한 HPLC법과 NIR법의 상관관계

4) 자당

연구용 근적외분석기를 사용하여 벌꿀의 자당을 분석하기 위한 유효파장을 추출하여 표 6.12에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1716과 1724nm가 선정되었고 상관계수는 0.4032로 매우 낮았다. 4개 파장을 추출한 경우 1684, 1700, 2428 및 2456nm가 선정되었으며 상관계수는 0.5329이었다. 7개의 파장을 추출한 경우 1684, 1700, 1712, 2332, 2428, 2448 및 2456nm가 선정되었고 상관계수는 0.6288로 상당히 낮았다.

표 6.12 자당 함량 측정을 위한 HPLC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1716 1724	0.4034	0.55	0.62
3	1692 1704 2456	0.4816	0.53	0.59
4	1684 1700 2428 2456	0.5329	0.51	0.53
5	1684 1696 2316 2428 2456	0.5692	0.50	0.49
6	1684 1696 2316 2428 2448 2456	0.5952	0.49	0.47
7	1684 1700 1712 2332 2428 2448 2456	0.6288	0.48	0.44

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=110)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

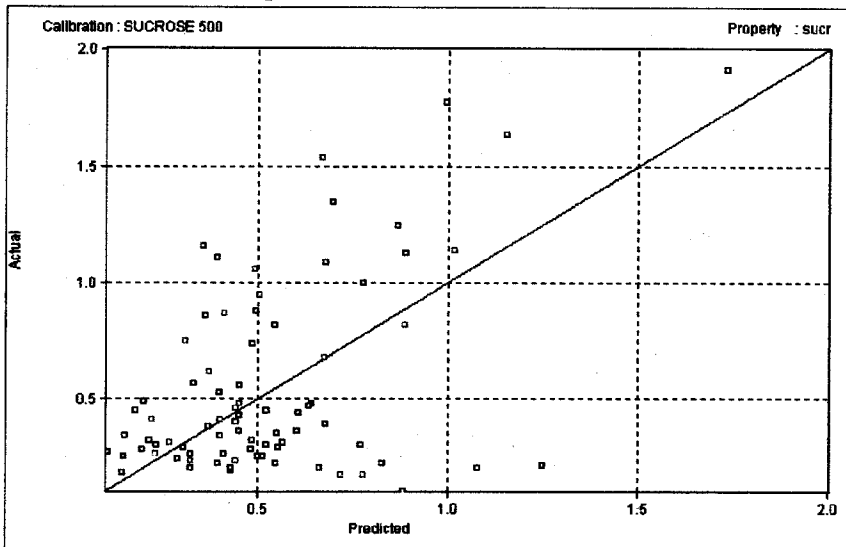


그림 6.22 자당함량의 분석을 위한 HPLC법과 NIR법의 상관관계

5) 과당/포도당(F/G) ratio

포도당에 대한 과당의 비율을 근적외분석기로 분석하기 위하여 유효파장을 추출한 결과를 표 6.14에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1652와 1684nm가 선정되었고 4개 파장의 경우 1552, 1652, 1724 및 2348nm가 선정되었고 상관계수는 0.9198과 0.9568로 매우 높았다. 6개 파장을 추출한 경우 1552, 1652, 1716, 1724, 2064 및 2348nm가 선정되었고 상관계수는 0.9665로 매우 높아 F/G 비율을 근적외분석기로 분석하는 것은 매우 용이함을 알 수 있었다.

표 6.14 F/G ratio 측정을 위한 HPLC법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1652 1684	0.9198	7.88	12.65
3	1652 1684 2360	0.9365	7.08	11.06
4	1552 1652 1724 2348	0.9568	5.90	9.86
5	1552 1652 1724 2064 2348	0.9641	5.41	9.16
6	1552 1652 1716 1724 2064 2348	0.9665	5.26	8.93
7	1448 1464 1632 1684 2324 2348 2484	0.9783	4.26	7.73

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=110)

^c SEP : Standard error of prediction(n=23)

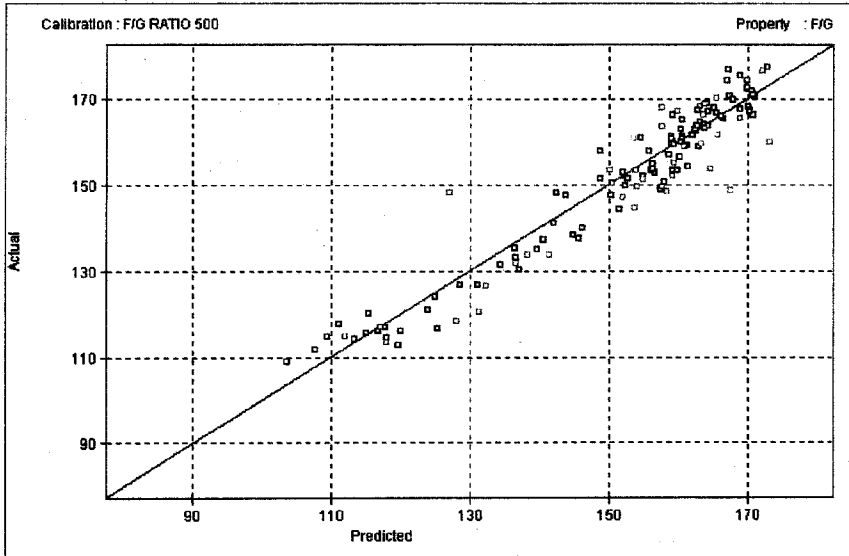


그림 6.23 F/G ratio의 분석을 위한 HPLC법과 NIR법의 상관관계

제 4절 참고 문헌

- 1) Agthe, C. : Promotionsarbiel, E.T.H., Zurich 240 (1951)
- 2) Kleinschmidt, M.G., A.K. Dobrenz, V.A. McMahon : Plant Physiol. 43, 665 (1968)
- 3) 유영수 편저, 한국근대양봉연구, 한국양봉협회 (1988)
- 4) 김태욱 편저 우리나라 밀원식물의 현황 및 증식방안, 한국양봉협회
- 5) Planta, A.Z. : Physiol. Chem., 10, 227(1886)
- 6) White, J.W., Jr. and J. Maher : J. Assoc. Off. Agric. Chem., 37, 466 (1954)
- 7) White, J.W., Jr. and J. Maher : J. Assoc. Off. Agric. Chem., 37, 478 (1954)
- 8) Lampitt, L.H., E.B. Hughes, H.S. Rooke : Furfural and diastase in heated honey. Analyst 54:381-395(1929)
- 9) Schade, J.W., G.L. Marsh, J.E. Eckert : Diastase activity and hydroxymethyl-furfural in honey and their usefulness in detecting heat alteration. Fd. Res. 23. 446-463 (1958)
- 10) Hadron, H. and A.S. Kovacs : Zur Untersuchung und Beurteilung von auslandischem Bienenhonig auf Grund des Hydroxymethylfurfural und Diastasegehaltes. Mitt. Geb. lebensmittelunters. Hyg. 51, 373-390 (1960)
- 11) Croft, L. : Honey Adulteration. Beecraft, 12, 367-371(1985)
- 12) Waller, G.R. and O.C. Dermer : Carbon Isotope Analyses in Food Technology, Mass Spectrometry Reviews, John Wiley & Sons, Inc. (1982)
- 13) Maga, J.A. : Honey Flavor, Lebensm. Wiss. u.- Technol., 16 65-68 (1983)
- 14) R.S. Shallenbergen and W.E. Guild, Jr. and R.A. Morse: Detecting Honey blended with Sugar Syrups. New York's Food and Life Science 8(3) 8-10 (1975)
- 15) Schuette, H.A. and W.W. Woessner : food Res. 4, 349(1939)
- 16) Eckert, J.E. and Allinger, H.W.: Calif Agric. Exp. Sta. Bull. 631 (1939)
- 17) Tong, S.S.C., R.A. Morse, C.A. Bache, and D.J. Lisk: Arch. Environ. Health, 30, 329 (1975)

- 18) Farnsteiner, K. : Der ameisensäuregehalt des Honig. A. Unters. Nahr - Genussm, Gebrauchsgegenstaende, 15 598(1908)
- 20) Stinson, E.E., M.H. Subers, J. Petty and J.W. Whiter : The Composition of Honey. V. Separation and Identification of the Organic acids. Arch. Biochem. Biophys., 89, 6 (1960)
- 21) Thrasyvoulou, A.T. : The use of HMF and Diastase as Criteria of Quality of Greek Honey, J. of Agric. Res. 25(3), 186(1986)
- 22) Brown, C.A. : Us Dept. Agric. Bur. Chem. Bull. 110, 1(1908)
- 23) Winkler, O. : Z. Lebensm. - Untersuch. -Forsch., 102(3) 161 (1955)
- 24) A.O.A.C. :Official Methods of Analysis 13rd Association of Official Analytical Chemists. Washington, D.C. (1980)
- 25) White, J.W., Jr. : Honey (Crane, E., ed). William Heinemann Ltd., London (1975)
- 26) Lothrop, R.E. : Thesis, George Washington University 1943
- 27) Kelly, F.H. : J. Appl. Chem. Lond. 4, 409 (1954)
- 28) White, J.W., Jr., M.L. Riethof, M.H. Subers, I. Kushnir : Us Dept. Agric. Tech. Bull. No. 1261, 1-124 (1962)
- 29) Hadorn, H. and K. Zurcher : Mitt Geb. Lebensmittelumers Hyg. 65, 407 (1974)
- 30) White, J.W., Jr. : J. assoc. Off. Agr. Chem. 47, 488 (1964)
- 31) Wood, P.J., I.R. Siddiqui and J. Weisz : J. Apic. res. 14(1), 41 (1975)
- 32) White, J.W., Jr. I. Kushnir, M.H. Subers : Fd. Technol. 18(4) 153 (1964)
- 33) Rodgers, P.E. W. in Honey (Crand, E. Ed) Wiulliam Heinemann Ltd., London 322 (1975)
- 34) Fiehe, J.Z. : Unters. Nahr. -u. Genussmitte. 15,492, (1908)
- 35) Planta, A.Z. : Physiol Cheml 10, 227 (1886)
- 36) Wykes, G.R. : New Phytol. 51, 210 (1952)
- 37) Furgala, B., T.A. Gochnauer, F.G. Holdaway : Bee World, 39(8), 203 (1958)

- 38) Maurizio, A. : Bee World 43(3) 66, (1962)
- 39) Kleinschmidt, M.G., A.K. Dobrenz, V.A.McMahon : Plant Physiol, 43, 665 (1968)
- 40) Battanglini, M, G. Bossi, : Abstr, 25(2), 110, (1974)
- 41) Percival, M.S. : New Phytol, 60, 235 (1961)
- 42) Siddiqui, I.R. and Furgala, B. j. : Apic. Res. 6.139 (1976)
- 43) Bacon , J.S.D., B. Dickson : Biochem. J. 66, 289 (1957)
- 44) White, J.W., Jr., J. Mahr : J. Am. Chem. Soc. 75, 1259 (1953)
- 45) White, J.W., Jr., J. Mahr : J. Arch. Biochem. Biophys. 42, 360 (1953)
- 46) Gray, H.E. and G. Fraenkel : Science, 118, 304 (1953)
- 47) Duspiva, F. : Verhand. Dtsch. Zool. Ges. 440 (1954)
- 48) Wolf, J.P. and W.H. Ewart : Arch. Biochem. Biophys. 58, 365 (1955)
- 49) White, J.W., Jr. : In the Hive and the Honey Bee, Dadant and Sons, Inc. Hamilton, Illinois 525 (1975)
- 50) Maurizio., A. : Bee World 43(3) 66 (1962)
- 51) Smith, B.N and S. Epstein, : Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants. Plant Physiol., 47 380-384 (1971)
- 52) Bricout, J., L. Merlivat and J. Ch. Fontes : Sur la Composition en isotopes stables de l'eau des jus d'orange C.R. Acad. Sci. , Paris, 274, 1803 - 1806 (1973)
- 53) Nissenbaum, A., A. Lifshitz and Y. Stepet : Detection of citrus fruit adulteration using the distribution of natural stable isotopes. Lebensm. -Wiss. Technol., 7, 152-154 (1974)
- 54) Doner, L. and J.W., Jr. : Carbon-13/carbon-12 ratio is relatively uniform among honeys. Science, 197 891-892 (1977)
- 55) Zeigler, H., W. Stichler, A. Maurizio and G. Vorwohl : Die Verwendung stabiler Isotope zur Charakterisierung von Honigen, ihrer Herkunft und ihrer Verfälschung. Apidologie, 8, 337-347 (1977)

56) Ziegler, H., A. Maurizio and W. Stichler : Die Charakterisierung von Honigen nach ihrem Gehalt an Pollen und an stabilen Isotopen. *Apidologie*, 10, 301-311 (1979)

57) White, J.W., Jr. and L.W. Doner : mass spectrometric detection of high-fructose corn syrup in honey by use of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 61,3, 746-750 (1978)

제 7 장

근적외분광법을 이용한 된장의 비파괴 품질평가법 개발

여 백

제 1절 서론

된장은 가정에서 전통식으로 제조할 경우 오랫동안 메주로 간장을 담근 뒤 남은 메주 찌꺼기에 소금을 첨가하여 만든다. 그러나 이러한 재래식 된장은 풍미가 적고 영양분이 낮아 된장용 쌀 또는 보리코지를 이용한 되장이 개발되어 그 후 많은 품질 향상이 있었다.

된장은 사용원료에 따라 쌀된장, 보리된장 및 콩된장으로 분류된다. 쌀된장은 찢쌀로 쌀코지를 만든 뒤 찢콩과 소금을 섞어 제조하고, 보리된장은 보리코지, 찢콩, 소금을 섞은 것으로서 이들은 다같이 일정기간 발효 숙성시켜서 제품으로 만드는 것이다.

된장의 제조법은 쌀 또는 보리코지에 삶은 콩과 소금을 섞어서 숙성시켜 제조한다. 된장의 원료인 되장코지, 콩, 소금의 배합비율은 된장의 맛과 숙성시간 그리고 저장성에 큰 영향을 미친다. 쌀 또는 보리쌀의 배합량이 많으면 일반적으로 된장의 숙성이 빠르고 된장맛이 약간 적으나 단맛이 강하고 색이 옅게되는 경향이 있다. 그리고 콩의 배합량이 많으면 단백질 함량이 높게되어 단백질 분해물인 펩타이드나 아미노산이 많이 생기므로 구수한 맛은 더하게 되나 상대적으로 코지의 양이 적어져서 효소작용이 약하게 된다. 따라서 된장의 숙성이 늦고 단맛이 적어지며 적갈색 내지는 흑갈색이 되어 된장색이 짙해진다.

한편 소금의 배합량이 많으면 소금의 농도가 높아져 저장성은 향상되나 숙성이 늦어진다. 따라서 원료의 배합은 목적하는 제품의 종류에 따라서 적절히 배합되어야 한다.

된장의 숙성은 된장 중에 있는 코지곰팡이, 효모, 그리고 세균 등의 작용으로 일어난다. 쌀코지와 보리코지의 주성분인 전분은 코지곰팡이의 amylase에 의하여 dextrin 및 당으로 분해되며 당은 다시 알콜발효에 의하여 알콜이 생성되고, 그 일부는 세균에 의하여 유기산으로 변한다. 또한 이들 분해산물은 화학적 반응에 의하여 에스테르가 생기며 에스테르, 알콜들은 된장의 독특한 향기를 형성한다. 또한 콩 및 쌀,

보리 코지에 있는 단백질은 단백질 분해효소에 의하여 폴리펩타이드 및 아미노산으로 분해하여 구수한 맛을 준다.

이와같이 된장은 숙성과정과 숙성정도에 따라서 다양한 맛과 성분을 함유하여 독특한 맛을 나타내게되는데 숙성과정에서 일어나는 여러화합물의 변화를 측정하는 기술은 대부분 많은 시간과 비용이 소요되므로 숙성과정에서 적절한 품질관리를 하기가 곤란하다.

본 연구는 된장의 발효과정에서 변하는 여러성분을 신속하게 분석하기 위한 기술을 개발하기 위하여 근적외분광기를 사용하였다. 근적외분광기를 사용하는 경우 된장의 발효과정에서 일어나는 여러변화를 비파괴적으로 신속하게 측정할 수 있고 기존분석법을 대체할 수 있으므로 분석에 소요되는 비용을 절약할 수 있을 뿐만 아니라 환경적으로 깨끗한 분석이 가능하다.

제 2절 재료 및 실험방법

1. 재료

시중에서 판매되는 된장 65점을 구입하여 실험에 사용하였다.

2. 실험방법

가. 수분의 측정

짧은 유리막대가 들어있는 빈수기의 항량을 구한 다음 여기에 seasand와 시료를 약 2 g취한다. seasand와 시료를 유리막대로 잘 저은 다음 수기 밑바닥에 시료를 평평하게 편 다음 105 °C dry oven에서 건조시키면서 항량을 구한다.

나. 단백질 함량의 측정

이 방법은 시료를 산으로 분해하여 발생하는 질소를 표준산(standard acid)으로 암모니아 형태로 증류하여 적정한 다음 총질소 함량을 구한다. 실험의 단계를 보면 분해, 증류, 적정으로 나누어지며 매우 복잡한 단계를 거치고 비용도 많이 필요함을

알 수 있다.

본 실험에서 된장 중의 총질소를 측정하기 위하여 된장 2 g을 정확히 취하여 250 mL 킬달플라스크에 넣고 약간의 분해촉진제 ($K_2SO_4 : CuSO_4 = 10 : 1$ 의 혼합물)와 진한 황산 20 mL을 가하여 잘 흔들어 거품이 거의 일어나지 않을 때까지 서서히 가열하고, 온도를 올려 내용물이 청색의 투명한 액이된 다음 계속 약 1시간 가열한다. 분해액을 냉각한 다음 물 150mL을 가하고 200mL 정용플라스크에서 회석하였다. 다시 냉각후 정확히 200mL로 맞추고 여기에 25mL 피펫으로 정확히 채취하여 킬달 증류장치의 플라스크에 넣고 증류수로 플라스크 부위를 잘 씻는다. 플라스크(L)에 0.1N 황산 25mL, 브롬크로졸그린과 메틸레드 혼합지시약 2-3방울, 증류수 약 25mL을 넣어 냉각기(I) 하단을 이 액중에 담근 다음 깔때기로부터 40% 수산화나트륨용액 40mL을 천천히 가하고, 다시 소량의 물로 씻어내린 다음 핀치콕을 닫고 분해플라스크를 가볍게 흔들어 내용물의 약 2/3의 용량이 유출할 때까지 증류한다.

다음 냉각기의 하단을 흡수용 플라스크의 액면으로부터 조금 떼어 잠시 증류를 계속한 다음 냉각기의 하단을 소량의 증류수로 씻어내리고 플라스크액중의 과잉산을 0.1N 수산화나트륨 용액으로 적정한다. 바탕시험은 0.1N 황산 25mL을 넣고 동일하게 실시한다.

총질소의 계산식은 다음과 같다.

$$\text{총질소}(W/V\%) = \frac{(V_3 - V_1) F \times 0.0014 \times 100}{5} \times \text{회석배수}$$

여기서 V_3 : 바탕시험에 요하는 0.1N 수산화나트륨 용액의 적정량 (mL)

V_1 : 시료시험에 요하는 0.1N 수산화나트륨 용액의 적정량 (mL)

F : 0.1N 수산화나트륨용액의 농도계수

다. 아미노태질소의 측정

시료 2 g에 증류수 100 mL을 가하고 잘 교반하여 덩어리를 풀어준다. 이것을

20℃에서 30분간 150rpm으로 아미노태질소를 추출한다. 추출액을 여과하여 0.1 N-NaOH로 시료를 pH 8.4까지 맞추후 중성 formalin용액 20 mL을 가한 다음 0.1N-NaOH로 pH 8.4까지 적정한다. 아미노태 함량은 다음 식으로부터 계산한다.

$$\text{아미노태질소(\%)} = \frac{\text{소비(mL)} \times f \times 1.4}{\text{시료량(g)}} \times 100$$

마. 된장의 근적외분광측정

된장의 근적외분광을 측정하기 위하여 그림 7.1과 같은 표준분체용컵(Standard powder cup, SPC)과 그림 7.2와 같은 고수분용컵(high moisture cup, HMC) 두 종류의 컵을 사용하였다. 근적외 분광분석가는 현장용 분광기 (InfraAlyzer450, BRAN+LUEBBE社)와 연구용 분석기(InfraAlyzer500, BRAN+LUEBBE社)를 사용하였으며스펙트럼의 측정 범위는 1100nm에서 2500nm까지 2nm간격으로 측정하였다.

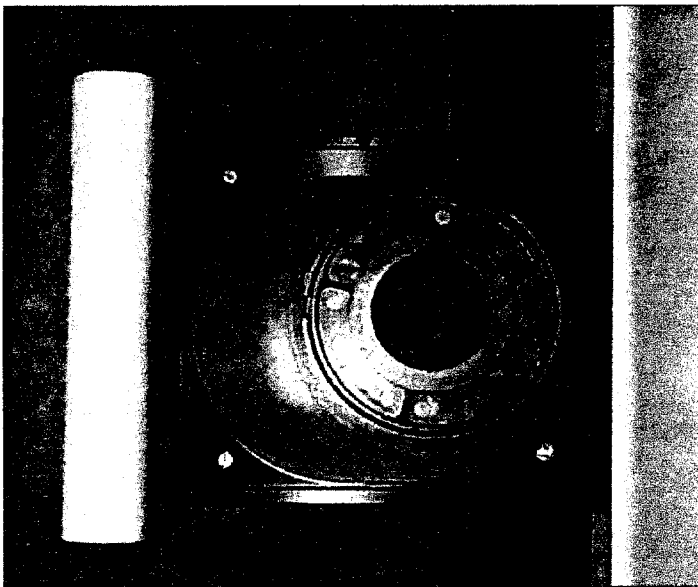


그림 7.1 표준분체용컵(SPC)로 된장의 근적외선 spectrum을 측정하는 모습

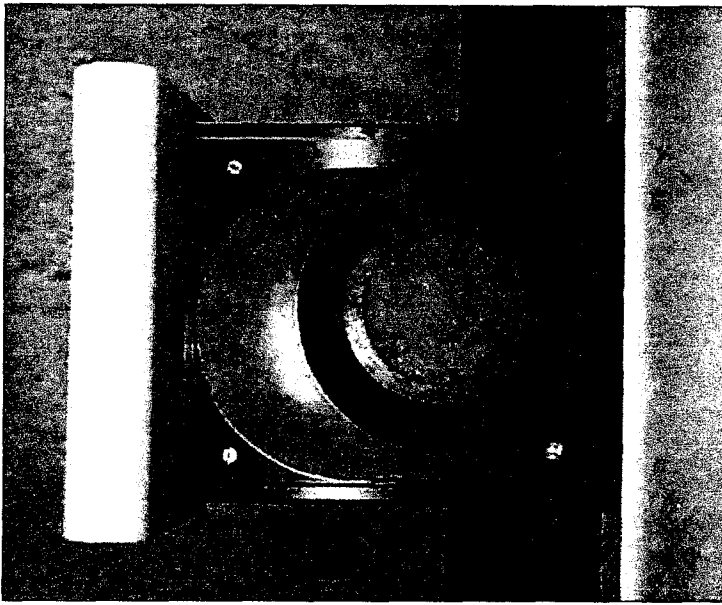


그림 7.2 고수분용컵(HMC)로 된장의 근적외선 spectrum을 측정하는 모습

바. 검량선 작성

근적외 스펙트럼 데이터와 기존의 습식화학 데이터 간의 분석은 다변량 선형회귀분석을 행하였는데 MLR(Multiple Linear Regression), PCR(Principal Component Regression) 및 PLSR(Partial Least Squares Regression or Projection to Latent Structures Regression) 중 MLR의 Step up search를 수행하여 정확도를 비교하였다.

제 3절 결과 및 고찰

1. 된장의 성분분석

1) 된장의 수분

된장의 수분함량은 48.30 - 62.39%로 비교적 넓은 범위의 농도가 들어있어 근적외선 분광법으로 측정하기 적절한 농도분포를 나타내었다.

2) 된장의 단백질

된장은 숙성과정에서 원료 중에 함유된 단백질이 효소의 작용으로 분해되어 아미노산으로 변하게 된다. 이 과정에서 단백질의 함량은 감소하지만 숙성과정에서 일어나는 여러 변화를 신속하게 측정하는 것은 매우 어렵다. 본 실험에 사용된 된장은 단백질 함량이 10.45% - 15.65%로 근적외분광법으로 측정하기 적절한 농도분포를 지니고 있었다.

3) 된장의 아미노태질소

된장은 발효과정에서 단백질이 효소의 작용으로 분해되어 모노펩타이드, 디펩타이드, 트리펩타이드 등과 같은 유리아미노산이 생성되고 이러한 성분들은 된장의 맛성분이 중요한 역할을 한다. 따라서 된장의 숙성정도를 분석하기 위하여 유리아미노산의 함량을 측정하게 된다. 본 연구에 사용된 된장의 경우 아미노태질소가 195.1mg% - 847.1mg%이었고 평균 481.5mg%이었다.

표 7.1 된장의 성분분석결과

	Moisture	Protein	Amino acid
1	55.66	14.79	715.8
2	55.5	14.79	603.7
3	50.41	14.68	552.2
4	55.38	15.26	561.3
5	56.34	10.45	195.1
6	52.18	13.38	329.6
7	52.43	14.15	535.8
8	52.22	14.25	537.6
9	51.07	12.41	332.4
10	49.43	11.91	319.5
11	53.77	15.65	508.2
12	53.77	14.95	554.4
13	48.75	13.87	365.5
14	49.03	13.83	370.1
15	52.96	13.98	553
16	53.05	13.59	551.3
17	53.22	13.62	564.8
18	53.72	14.61	496.3
19	48.97	13.87	382.5
20	52.07	13.98	600
21	52.22	11.89	343.1
22	48.3	12.95	324.2
23	52.11	12.36	233.6
24	51.06	13.7	491.3
25	54.35	14.54	520.1
26	52.61	11.74	358.9
27	51.02	14.13	488.6
28	56.65	11.51	266.7
29	51.35	11.61	322.1
30	55.5	14.12	544.1
31	52.46	11.38	337
32	52.4	11.38	337.7
33	56.24	14.75	522.7
34	52.36	13.48	500.5
35	51.86	12.1	230.9
36	58.43	13.44	528.6
37	48.55	13.05	357.8

표 7.2 계속

	Moisture	Protein	Amino acid
38	53.84	15.23	533.9
39	52.18	13.05	355.1
40	52.22	12.89	695.6
41	56.15	14.95	703
42	56.12	15.03	538
43	56.85	14.54	847.1
44	57.42	14.67	810.6
45	58.27	14.17	590.6
46	62.39	11.57	461.8
47	51.67	12.82	616.5
48	50.35	13.53	435.1
49	54.60	12.43	507.4
50	57.92	13.89	646.9
Min	48.30	10.45	195.1
Max	62.39	15.65	847.1
Ave	53.34	13.49	481.5

표 7.2 된장 성분분석결과의 유효화 분석치

	Moisture	Protein	Amino acid
1	52.47	13.06	478.9
2	50.61	14.08	506.5
3	49.71	14.86	643.7
4	51.77	14.58	669.5
5	59.65	15.02	708.4
6	60.02	12.37	774.8
7	61.26	13.83	781.5
8	59.37	13.77	683.2
9	52.49	12.59	809.0
0	55.50	15.03	826.5
11	49.61	13.65	458.3
12	60.06	13.78	522.9
13	57.38	13.95	611.0
14	54.65	14.08	582.5
15	58.29	13.38	498.3

2. 된장 근적외 스펙트럼의 특성

가. 표준분체용컵으로 측정된 스펙트럼

1) 현장용 근적외분광기에 의한 측정

그림 8.3은 현장용 근적외분광기로 된장의 근적외분광을 측정된 것으로 1940nm에서 가장 높은 흡광도를 나타내었다. 된장의 종류에 따라 스펙트럼의 폭이 상당히 넓어 된장의 유효성분을 측정하기에 매우 적절한 형태를 나타내었다.

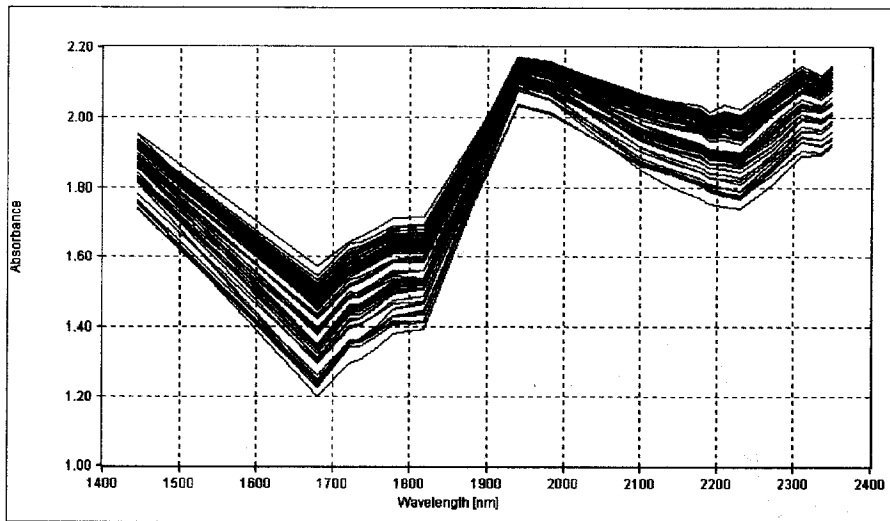


그림 8.3 표준분체용컵으로 측정된 된장의 근적외분광 스펙트럼

2) 연구용 근적외분광기에 의한 측정

그림 8.4는 표준분체용컵을 사용하여 연구용 근적외분광기로 근적외선 스펙트럼을 측정된 것으로 1450nm와 1940nm에서 흡수대가 나타났다. 이것을 1차미분한 스펙트럼을 그림 8.5에 나타내었는데 1200nm부근, 1450nm부근 및 1860nm부근에서 변화가 있는 것을 볼 수 있었다. 2차미분한 그림 8.6의 경우도 이와 유사하였으나 1400nm부근, 1700nm 부근과 1850nm부근에서 상당한 스펙트럼의 변화가 관찰되었다.

고수분용컵으로 근적외선 스펙트럼을 측정된 결과를 그림 8.7에 나타내었는데

흡수가 강하게 일어나는 파장은 표준분체용컵을 사용한 경우와 유사하였고 전체적으로 고수분용컵으로 측정된 경우가 표준분체용컵으로 측정된 경우에 비하여 높은 흡광도를 나타내었다. 이를 1차미분하여 그림 8.8에 나타내었는데 표준분체용컵을 사용한 경우와 비교하여볼 때 매우 유사한 모양의 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 표준분체용컵과 고수분용컵은 시료를 담은 형태가 다르고 컵 내부에 들어가는 시료의 양이 다르다 하더라도 근적외분광의 흡수형태는 유사하여 두컵간에 큰 차이가 나타나지 않았다.

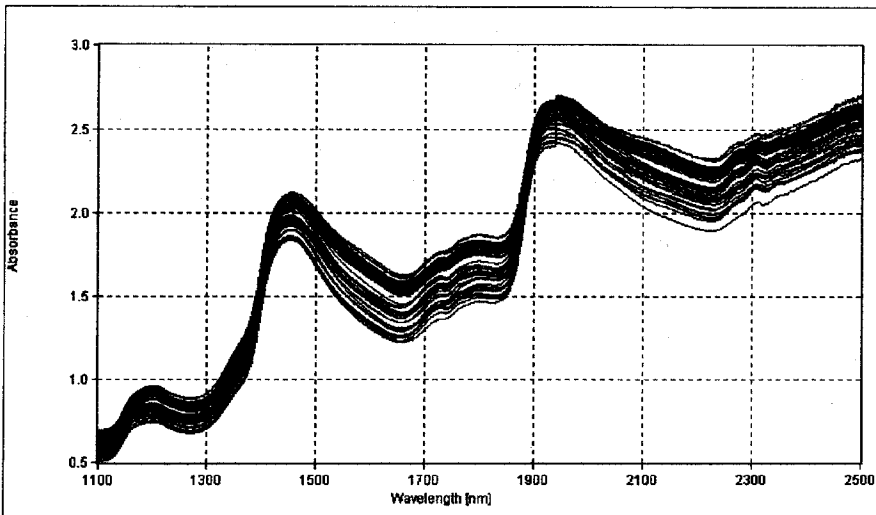


그림 8.4 표준분체용컵으로 측정된 된장의 근적외분광 스펙트럼

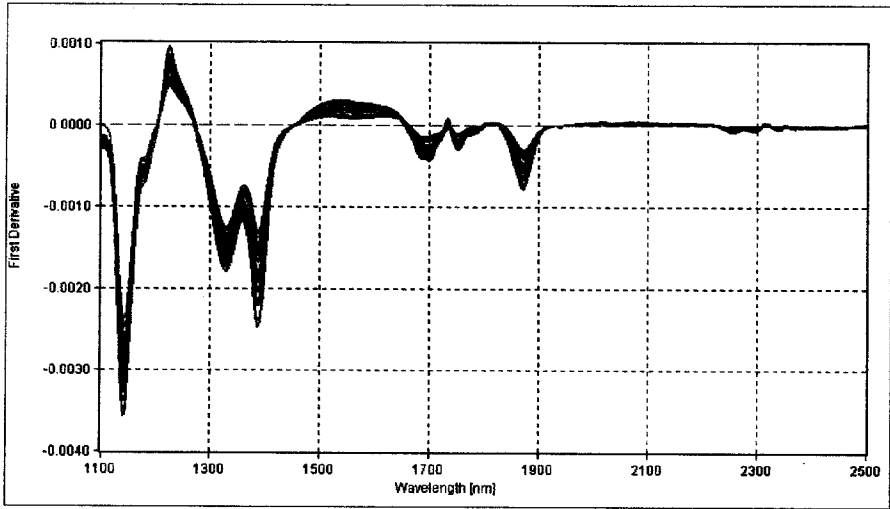


그림 8.5 표준분체용킵으로 측정된 된장의 근적외분광 1차미분 스펙트럼

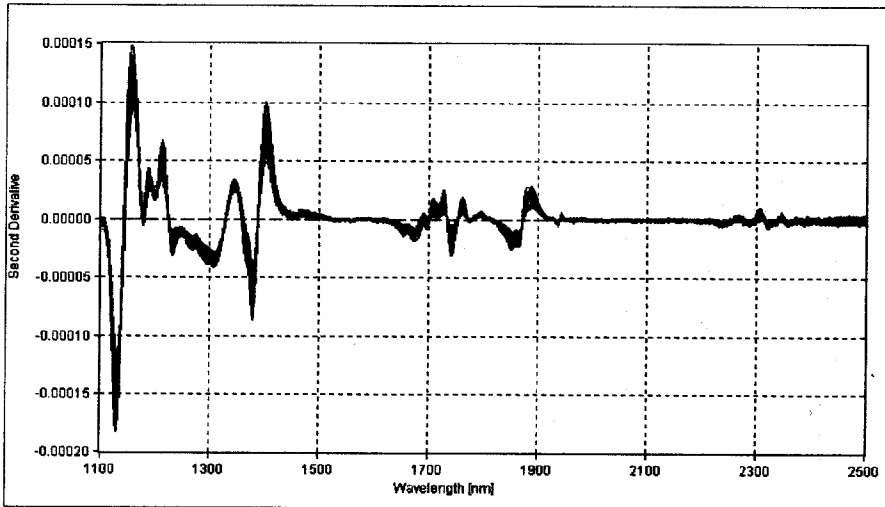


그림 8.6 표준분체용킵으로 측정된 된장의 근적외분광 2차미분 스펙트럼

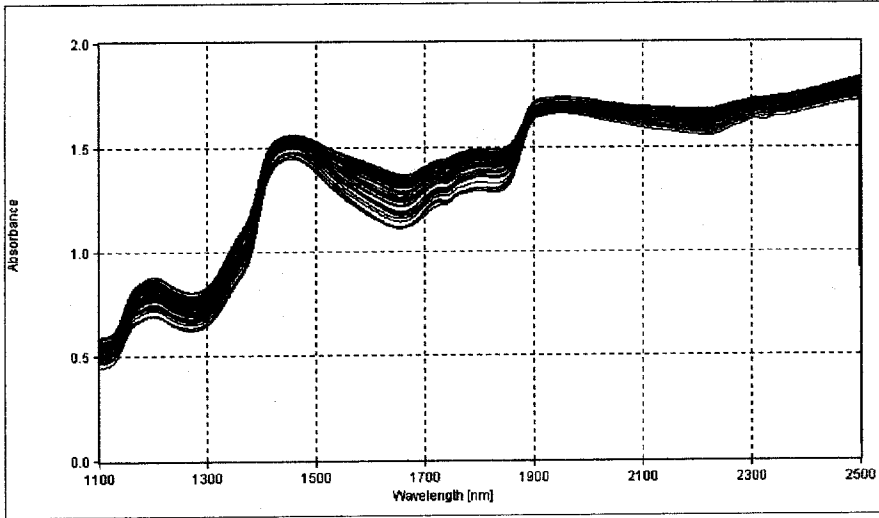


그림 8.7 고수분용컵으로 측정한 된장의 근적외분광 스펙트럼

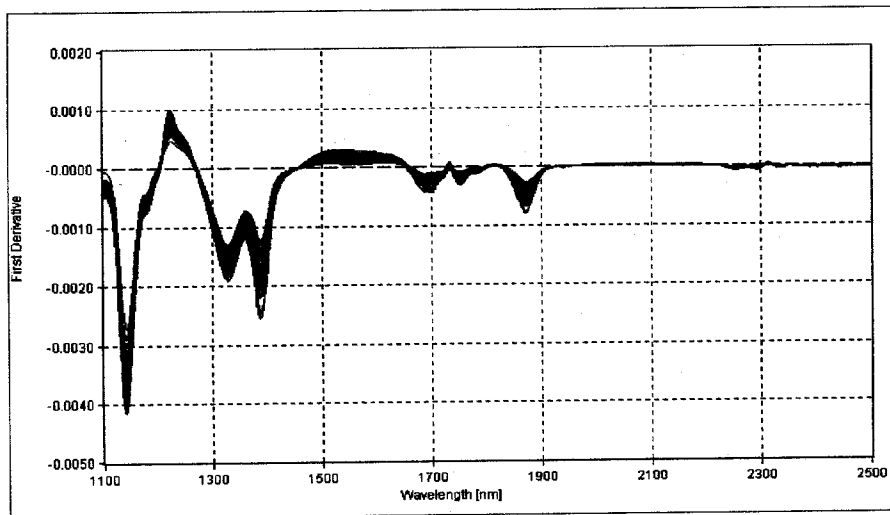


그림 8.8 고수분용컵으로 측정한 된장의 근적외분광 1차미분 스펙트럼

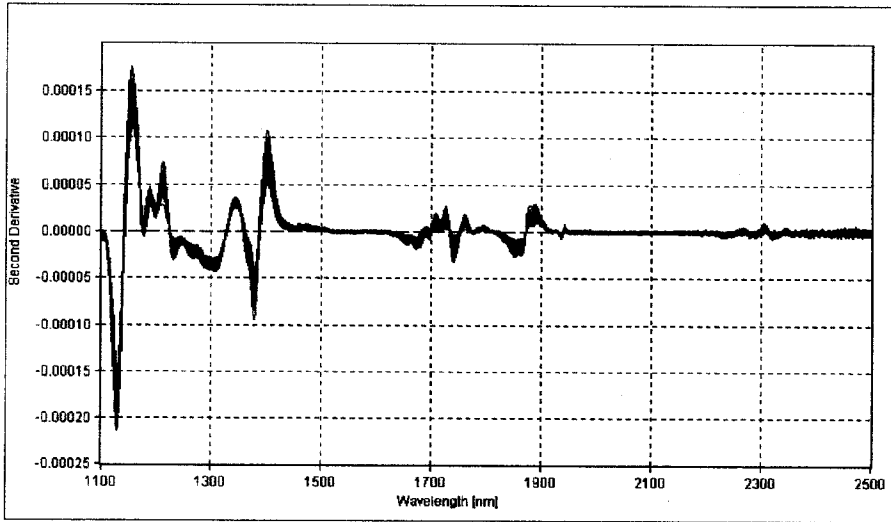


그림 8.9 고수분용점으로 측정된 된장의 근적외분광 2차미분 스펙트럼

3. 된장의 유효성분 분석을 위한 파장 추출

가. 현장용 근적외분광기에 의한 유효파장의 추출

1) 수분

㉠ 표준분체용컵에 의한 측정

된장의 수분을 측정하기 위하여 현장용 근적외분석기를 사용하여 표준분체용컵으로 근적외분광의 유효파장을 추출한 결과를 표 7.3에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1445와 2208nm가 선정되었고 상관계수는 0.8570으로 상당히 높게 나타났다. 4개 파장을 추출한 경우 1445, 2139, 2208 및 2230nm가 선정되었으며 상관계수는 0.8967로 나타났고 6개 파장을 추출한 경우 1680, 1722, 1734, 1759, 2208 및 2310nm가 선정되었으며 상관계수는 0.9651로 매우 높게 나타났다.

표 7.3 수분 측정을 위한 상압건조법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1445 2208	0.8570	1.47	1.39
3	1445 2208 2230	0.8885	1.32	1.35
4	1445 2139 2208 2230	0.8967	1.29	1.25
5	1445 1680 2139 2208 2230	0.9060	1.24	1.10
6	1680 1722 1734 1759 2208 2310	0.9651	0.78	1.02
7	1680 1722 1734 1759 2208 2230 2348	0.9694	0.74	0.93

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=15)

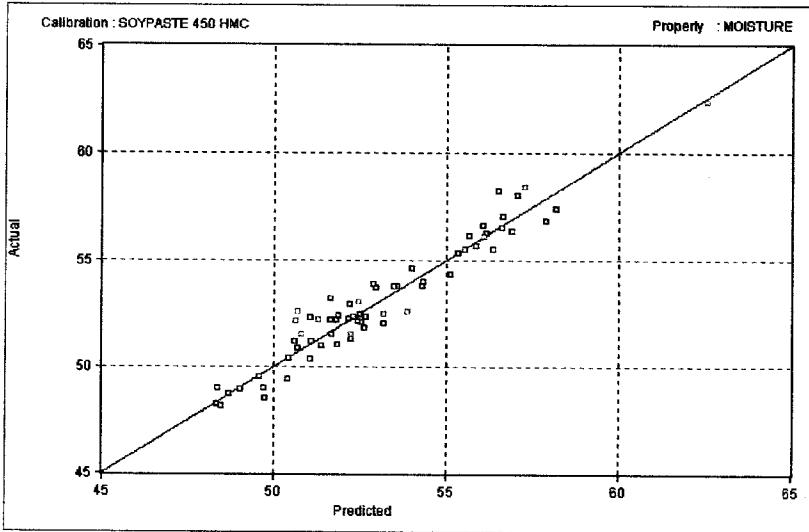


그림 7.10 된장의 수분함량 분석을 위한 상압건조법과 근적외선분광법의 상관관계(표준분체용컵)

㉠ 고수분용컵에 의한 측정

고수분용컵으로 된장의 수분을 측정하기 위한 근적외선분광 유효파장을 추출한 결과를 표 7.4에 나타내었다. 3개 파장을 추출한 경우 1445, 2208 및 2310nm가 선정되었고 상관계수는 0.8164로 상당히 높았다. 5개 파장을 추출한 경우 1445, 1982, 2208, 2230 및 2270nm가 선정되었고 상관계수는 0.8634이었다. 7개 파장을 추출한 경우 1445, 1680, 1722, 1734, 1778, 2190 및 2270nm가 선정되었고 상관계수는 0.9322의 상관계수를 나타내었고 표준분체용컵을 사용한 경우 보다 대부분 낮은 상관계수를 나타내어 된장의 수분을 측정하는데는 표준분체용컵이 고수분용컵 보다 좋은 결과를 보여주었다.

표 7.4 수분 측정을 위한 상압건조법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1445 2208	0.7901	1.71	2.16
3	1445 2208 2310	0.8164	1.63	2.02
4	1445 2208 2230 2310	0.8373	1.56	1.89
5	1445 1982 2208 2230 2270	0.8634	1.45	1.78
6	1445 1818 2139 2190 2230 2270	0.8839	1.36	1.65
7	1445 1680 1722 1734 1778 2190 2270	0.9322	1.07	1.44

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=15)

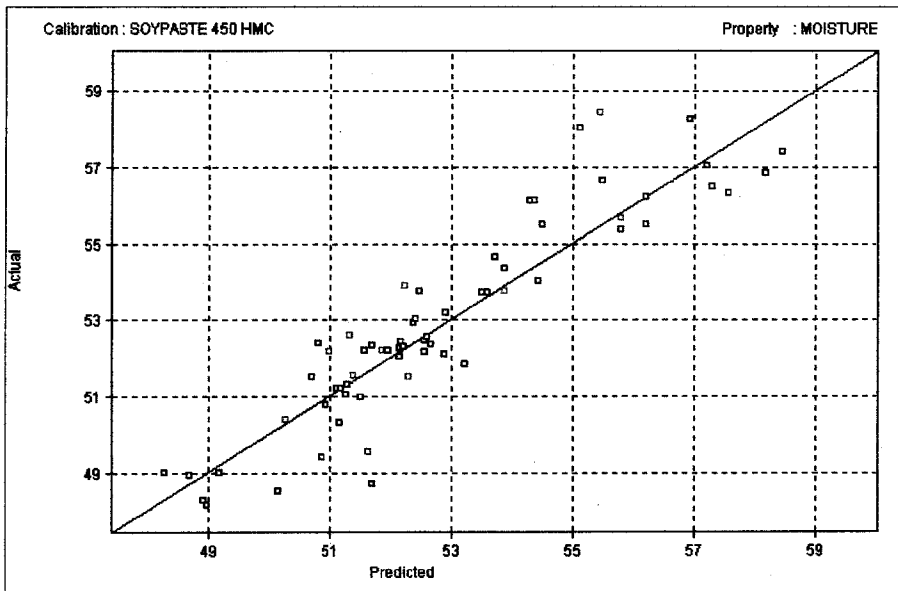


그림 7.11 된장의 수분함량 분석을 위한 상압건조법과 근적외선분광법의 상관관계(고수분용집)

2) 단백질

㉠ 표준분체용컵에 의한 측정

된장의 단백질 함량을 측정하기 위하여 표준분체용컵으로 근적외분석기의 유효파장을 추출한 결과를 표 7.5에 나타내었다. 유효파장을 2개로 한 경우 2310과 2336nm가 선정되었고 상관계수는 0.6769이었다. 유효파장을 4개로 한 경우 1445, 2139, 2310 및 2336nm가 선정되었고 상관계수는 0.7702이었으며 유효파장을 7개로 한 경우 1445, 1722, 1759, 1778, 1818, 2208 및 2348이 선정되었고 상관계수는 0.8943이었다.

표 7.5 단백질 측정을 위한 상압건조법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2310 2336	0.6769	1.05	1.46
3	1445 2310 2336	0.7297	0.98	1.38
4	1445 2139 2310 2336	0.7702	0.92	1.27
5	1759 1778 2230 2310 2336	0.8614	0.74	1.12
6	1445 1759 1778 1818 2208 2336	0.8864	0.69	1.03
7	1445 1722 1759 1778 1818 2208 2348	0.8943	0.67	0.97

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=15)

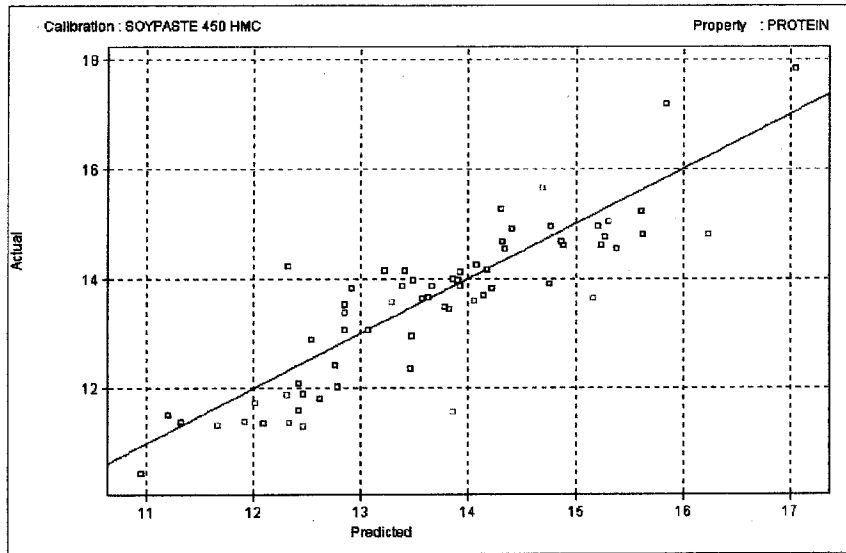


그림 7.12 된장의 단백질함량 분석을 위한 길달법과 근적외선분광법의 상관관계(표준분체용컵)

㉔ 고수분용컵에 의한 측정

고수분용컵으로 된장중의 단백질 함량을 측정하기 위한 유효파장을 추출하여 그 결과 표 7.6에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1722와 1734nm가 선정되었고 상관계수는 0.7047이었다. 4개 파장을 추출한 경우 1722, 1759, 2208 및 2336nm가 선정되었고 상관계수는 0.8940으로 높은 상관관계를 나타내었다. 단백질을 근적외선분석기로 측정하는 경우 표준분체용컵 보다 고수분용컵이 더 좋은 결과를 보여 된장의 단백질 함량을 분석하는데는 고수분용컵에 적절할 것으로 보여졌다.

표 7.6 단백질 측정을 위한 상압건조법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1722 1734	0.7047	1.03	1.52
3	1722 1759 2208	0.7867	0.91	1.34
4	1722 1759 2208 2336	0.8940	0.66	0.94
5	1722 1759 1982 2208 2336	0.8890	0.66	0.91
6	1445 1722 1778 1982 2208 2348	0.9241	0.58	0.87
7	1445 1722 1778 2180 2208 2270 2348	0.9309	0.56	0.84

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=15)

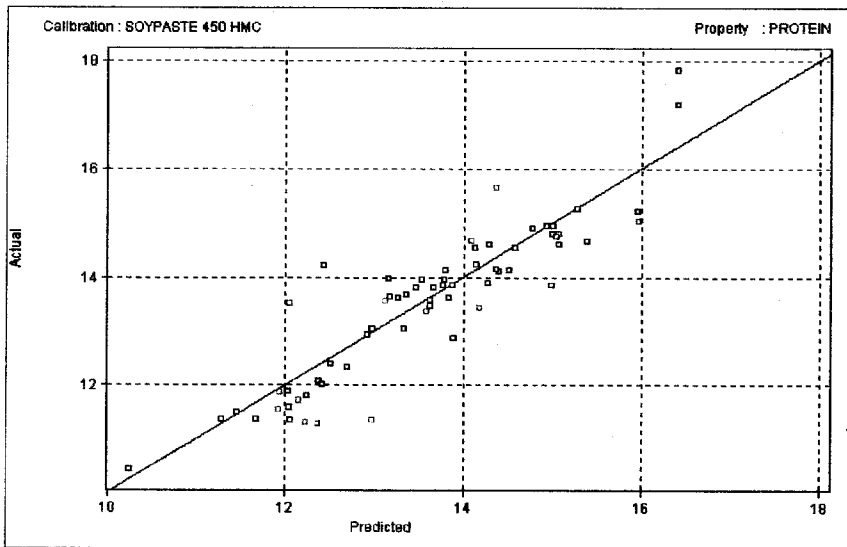


그림 7.13 된장의 단백질함량 분석을 위한 킬달법과 근적외선분광법의 상관관계(고수분용집)

3) 아미노태질소

㉠ 표준분체용컵에 의한 측정

현장용 근적외분석기로 된장의 아미노태질소를 측정하기 위하여 표준분체용컵에 시료를 담은 다음 근적외선 유효파장을 추출한 결과를 표 7.7에 나타내었다. 2개의 파장을 추출한 경우 2310 및 2336nm가 선정되었고 상관계수는 0.6765이었다. 4개의 파장을 추출한 경우 2139, 2190, 2310 및 2336nm가 선정되었으며 상관계수는 0.8001이었다. 한편 7개의 파장을 추출한 경우 1818, 2139, 2190, 2208, 2230 및 2336nm가 선정되었고 상관계수는 0.8484로 상당히 높았다.

표 7.7 아미노태질소 측정을 위한 상압건조법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2310 2336	0.6765	132.2	129.8
3	2139 2310 2336	0.7712	115.5	110.3
4	2139 2190 2310 2336	0.8001	110.0	107.3
5	2139 2190 2310 2336 2348	0.8079	109.3	105.7
6	2139 2190 2208 2230 2310 2336	0.8343	103.4	101.0
7	1818 2139 2190 2208 2230 2310 2336	0.8484	100.5	98.25

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=15)

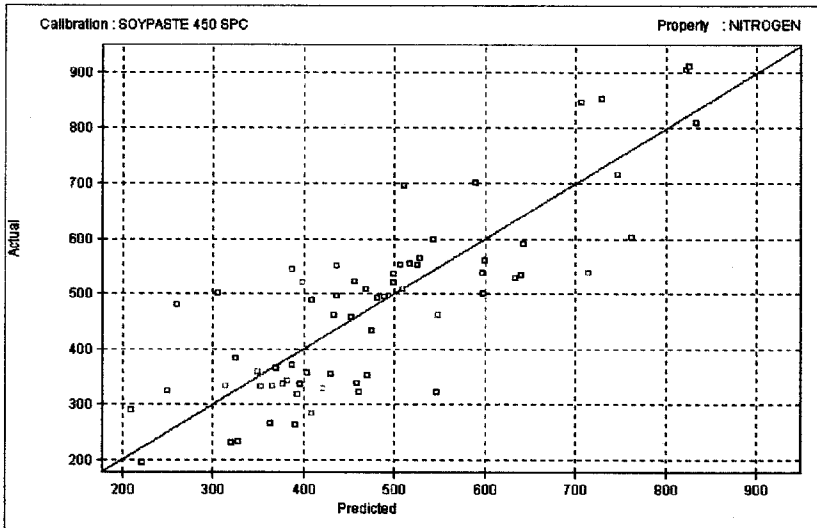


그림 7.14 아미노태질소의 함량 분석을 위한 적정법과 근적외선분광법의 상관관계(표준분체용접)

㉔ 고수분용접에 의한 측정

고수분용접을 사용하여 된장의 아미노태질소를 측정하기 위하여 유효파장을 추출한 결과를 표 7.8에 나타내었다. 2개파장을 추출한 경우 1722 및 1734가 선정되었고 상관계수는 0.6042로 표준분체용접을 사용한 경우 보다 다소 낮았다. 4개 파장을 추출한 경우 1722, 1734, 2230 및 2270nm가 선정되었고 상관계수는 0.8600으로 높은 상관관계를 나타내었다. 4개의 파장을 추출한 경우 1722, 1734, 2230 및 2270nm가 선정되었고 상관계수는 0.8600으로 표준분체용접 보다 높게 나타났다. 또한 7개의 파장을 추출한 경우 1445, 1680, 1722, 1734, 1818, 2230 및 2270nm가 선정되었고 상관계수는 0.9358로 매우 높게 나타났다. 파장의 수를 3개 4개 이상으로 한 경우 고수분용접이 표준분체용접에 비하여 높은 상관관계를 나타내어 현장용 근적외분석기를 사용하여 아미노태질소를 측정하는데 고수분용접이 적절할 것으로 보여졌다.

표 7.8 아미노태질소 측정을 위한 상압건조법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1722 1734	0.6042	143.9	173.9
3	1722 1734 2180	0.7638	117.8	146.3
4	1722 1734 2230 2270	0.8600	94.1	115.7
5	1680 1722 1734 2208 2270	0.9033	80.0	101.6
6	1445 1722 1759 1818 2230 2270	0.9318	68.5	91.5
7	1445 1680 1722 1734 1818 2230 2270	0.9358	67.3	90.0

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=15)

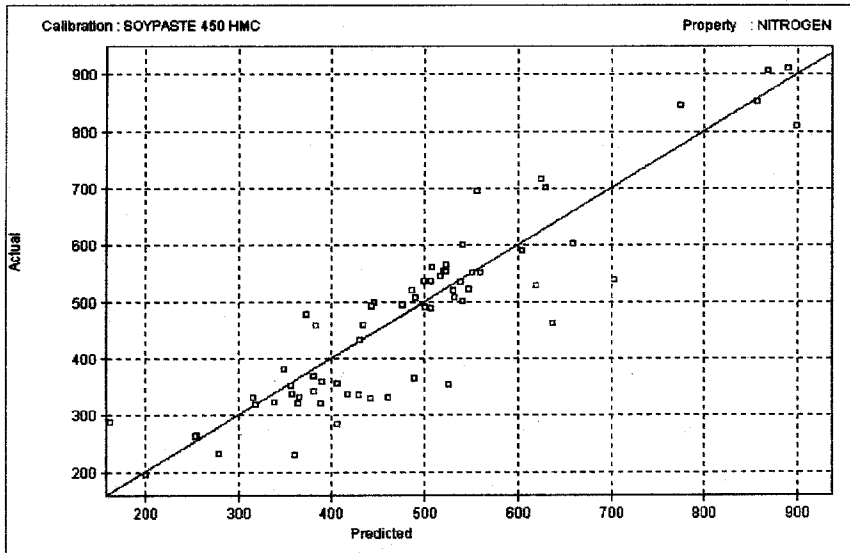


그림 7.15 아미노태질소의 함량 분석을 위한 적정법과 근적외선분광법의 상관관계(고수분용접)

나. 연구용 근적외분광기에 의한 유효파장의 추출

1) 수분

㉠ 표준분체용컵에 의한 측정

연구용 근적외분석기를 사용하여 된장의 수분을 측정하기 위해 표준분체용 컵으로 근적외선 유효파장을 추출한 결과를 표 7.9에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1880과 2200nm가 선정되었고 이때 상관계수는 0.9084로 매우 높게 나타났다. 4개 파장을 추출한 경우 1872, 2168, 2200 및 2256nm가 선정되었고 상관계수는 0.9400이었다. 6개 파장을 추출한 경우 1400, 1876, 2128, 2200, 2292 및 2336nm가 선정되었고 상관계수는 0.9566으로 매우 높았다. 7개 파장을 추출한 경우 1424, 1876, 2056, 2200, 2224, 2308 및 2424nm가 선정되었고 상관계수는 0.9721이었다.

표 7.9 수분 측정을 위한 상압건조법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1880 2200	0.9084	1.16	2.26
3	1876 2200 2256	0.9239	1.07	2.17
4	1872 2168 2200 2256	0.9400	0.97	2.08
5	1876 2176 2200 2256 2284	0.9457	0.93	1.96
6	1400 1876 2128 2200 2292 2336	0.9566	0.84	1.82
7	1424 1876 2056 2200 2224 2308 2424	0.9721	0.69	1.64

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=15)

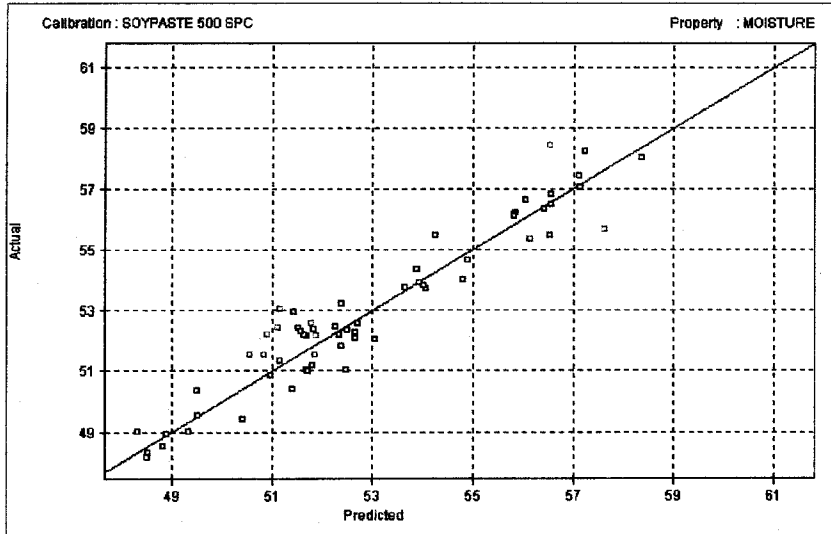


그림 7.16 수분의 함량 분석을 위한 상압건조법과 근적외선분광법의 상관관계(표준분체용컵)

㉠ 고수분용컵에 의한 측정

고수분용컵으로 수분을 측정하기 위하여 근적외분석기로 유효파장을 추출한 결과는 표 7.10에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1880과 2220nm가 선정되었고 4개 파장을 추출한 경우 1416, 1884, 2212 및 2416nm가 선정되었고 상관계수는 0.9157 및 0.9541로 매우 높게 나타났다. 한편 6개 파장을 추출한 경우 1412, 1884, 2228, 2240, 2404 및 2416nm가 선정되었고 상관계수는 0.9653으로 매우 높게 나타났다. 7개 파장을 추출한 경우 1412, 1884, 2228, 2240, 2300, 2404 및 2416nm가 선정되었고 상관계수는 0.9693으로 매우 높았으며 고수분용컵으로 수분을 측정할 경우도 표준분체용컵으로 측정할 경우와 비슷한 결과를 보여주었다.

표 7.10 수분 측정을 위한 상압건조법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1880 2220	0.9157	1.12	2.16
3	1416 1880 2212	0.9335	1.01	1.97
4	1416 1884 2212 2416	0.9541	0.85	1.70
5	1412 1884 2228 2240 2416	0.9612	0.79	1.63
6	1412 1884 2228 2240 2404 2416	0.9653	0.76	1.58
7	1412 1884 2228 2240 2300 2404 2416	0.9693	0.72	1.48

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=15)

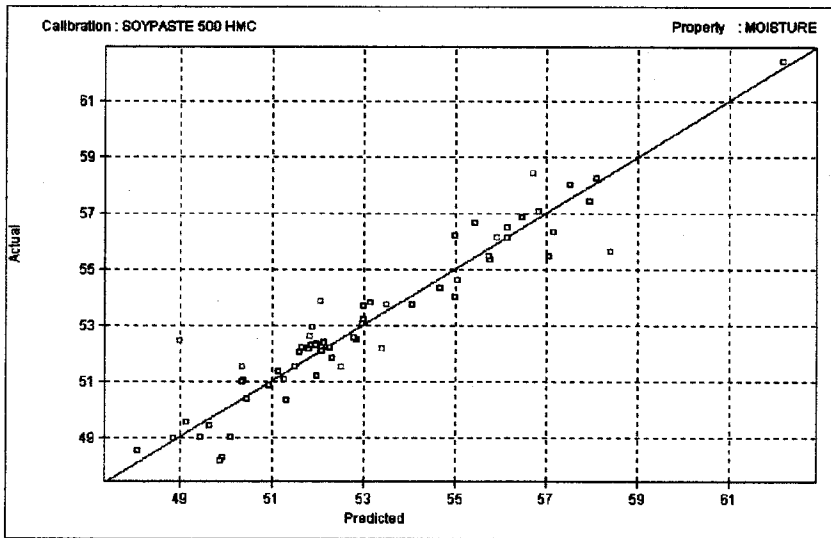


그림 7.17 수분의 함량 분석을 위한 상압건조법과 근적외선분광법의 상관관계(고수분용집)

2) 단백질

㉠ 표준분체용컵에 의한 측정

된장 중의 단백질 함량을 연구용 근적외분석기로 측정하기 위하여 유효파장을 추출한 다음 표 7.11에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 2100과 2144nm가 선정되었고 4개 파장의 추출한 경우 1396, 1824, 2092 및 2144nm가 선정되었으며 상관계수는 0.7821과 8579로 매우 높았다. 6개 파장을 추출한 경우 1428, 1744, 1792, 1808, 2100 및 2144nm가 선정되었고 상관계수는 0.9234로 매우 높았고 7개 파장을 추출한 경우 1444, 1744, 1792, 1808, 2100, 2124 및 2176nm가 선정되었고 상관계수는 0.9373으로 매우 높았다.

표 7.11 단백질 측정을 위한 상압건조법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2100 2144	0.7821	0.86	1.63
3	1812 2100 2144	0.7297	0.98	1.70
4	1396 1824 2092 2144	0.8579	0.72	1.59
5	1420 1744 1792 2100 2144	0.9030	0.61	1.44
6	1428 1744 1792 1808 2100 2144	0.9234	0.55	1.35
7	1444 1744 1792 1808 2100 2124 2176	0.9373	0.51	1.28

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=15)

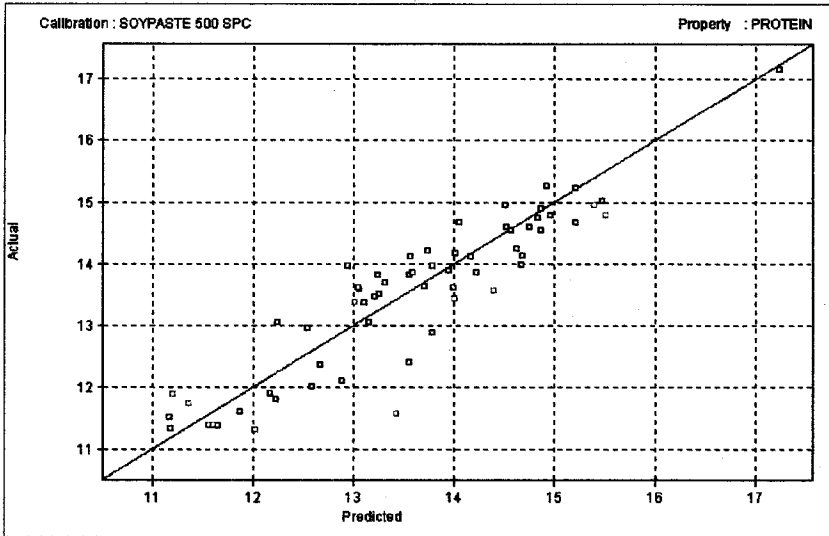


그림 7.18 단백질함량 분석을 위한 킬달법과 근적외선분광법의 상관관계(표준분체용컵)

㉠ 고수분용컵에 의한 측정

표 7.12에는 고수분용컵으로 된장의 단백질을 측정하기 위하여 유효파장을 추출한 결과를 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1608 및 1668nm가 선정되었고 4개 파장의 경우 1636, 1668, 1888 및 2164nm가 선정되었고 상관계수는 0.7851과 0.8785로 매우 높았다. 5개의 파장을 추출한 경우 1460, 1644, 1668, 2160 및 2324nm가 선정되었고 7개 파장을 추출한 경우 1460, 1644, 1668, 2184, 2200, 2324 및 2332nm가 선정되었으며 상관계수는 0.9205와 0.9378로 매우 높게 나타났으며 표준분체용컵으로 측정한 경우와 매우 유사하였다.

표·7.12 단백질 측정을 위한 상압건조법과 NIR분석법의 유효과장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1608 1668	0.7851	0.88	1.53
3	1380 1636 1668	0.8316	0.80	1.49
4	1636 1668 1888 2164	0.8785	0.69	1.24
5	1460 1644 1668 2160 2324	0.9205	0.57	1.10
6	1444 1644 1668 2184 2324 2332	0.9289	0.55	1.05
7	1460 1644 1668 2184 2200 2324 2332	0.9378	0.52	0.95

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=15)

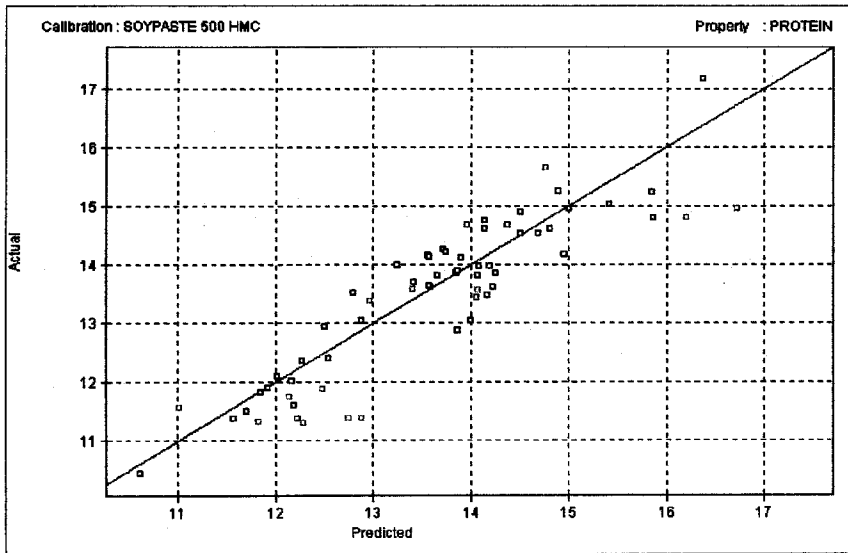


그림 7.19 단백질함량 분석을 위한 킬달법과 근적외선분광법의 상관관계(고수분용접)

3) 아미노태질소

㉠ 표준분체용컵에 의한 측정

된장의 숙성과정에서 단백질의 분해에 의하여 생성되는 아미노태질소의 함량을 측정하기 위하여 연구용 근적외분석기를 사용하여 표준분체용컵으로 근적외 분광을 측정한 다음 유효파장을 추출한 결과를 표 7.13에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 2252와 2364nm가 선정되었고 4개 파장의 경우 1880, 2144, 2300 및 2372nm가 선정되었으며 6개 파장을 추출한 경우 1764, 1772, 1864, 2144, 2316 및 2404nm가 선정되었다. 이대 상관계수를 보면 2개 파장의 경우 0.8310, 4개 파장은 0.8829, 6개 파장은 0.9461이었다.

표 7.13 아미노태질소 측정을 위한 상압건조법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2252 2364	0.8310	97.9	19.5
3	1884 2292 2372	0.8612	90.4	17.0
4	1880 2144 2300 2372	0.8829	84.4	153.8
5	1746 1772 1864 2144 2404	0.9382	62.9	133.9
6	1764 1772 1864 2144 2316 2404	0.9461	59.5	128.6
7	1764 1772 1864 2144 2316 2356 2404	0.9508	57.6	125.9

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=15)

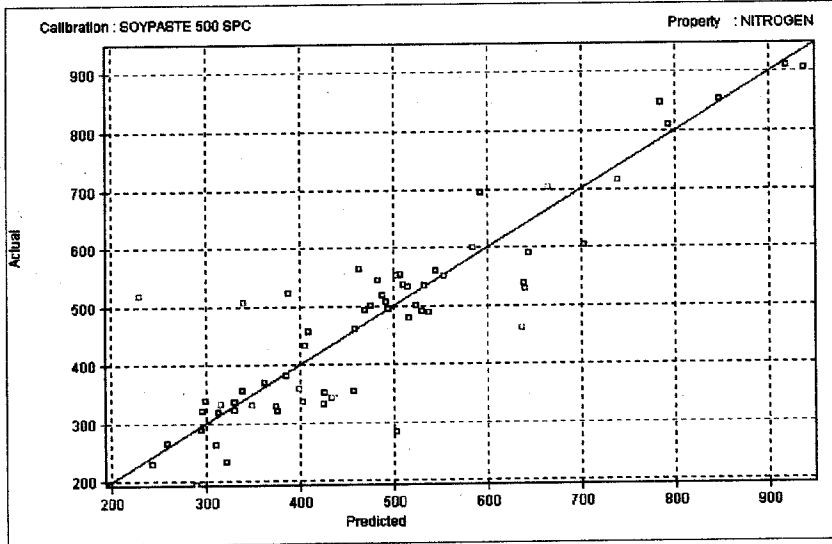


그림 7.20 아미노태질소함량 분석을 위한 적정법과 근적외선분광법의 상관관계(표준분체용컵)

㉠ 고수분용컵에 의한 측정

고수분용컵을 사용하여 된장의 아미노태질소를 측정하기 위한 유효파장을 추출하여 표 7.14에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1648 및 1660nm가 선정되었고 4개 파장을 추출한 경우 1656, 1668, 1680 및 2368nm가 선정되었고, 5개 파장인 경우 1652, 1668, 1680, 2100 및 2340nm, 6개 파장을 추출한 경우 1652, 1668, 1680, 2076, 2368 및 2492nm가 선정되었다. 이때 상관계수를 보면 2개 파장인 경우 0.7637이었고 4개 파장인 경우 0.8552, 5개 파장인 경우 0.9162, 6개 파장인 경우 0.9331로 매우 높게 나타나 5개 이상의 파장을 선정할 경우 좋은 결과를 나타내었다. 표준분체용컵으로 측정한 결과와 고수분용컵으로 측정한 결과를 비교하면 표준분체용으로 측정한 결과가 다소 나은 것을 알 수 있었다.

표 7.14 아미노태질소 측정을 위한 상압건조법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1648 1660	0.7637	113.6	138.4
3	1656 1668 1680	0.8462	94.8	129.6
4	1656 1668 1680 2368	0.8552	93.2	110.5
5	1652 1668 1680 2100 2340	0.9162	72.9	89.5
6	1652 1668 1680 2076 2368 2492	0.9331	66.1	78.7
7	1648 1668 1680 2076 2368 2432 2492	0.9455	60.6	68.0

- ^a R : Multiple correlation coefficient
- ^b SEE : Standard error of estimate(n=50)
- ^c SEP : Standard error of prediction(n=15)

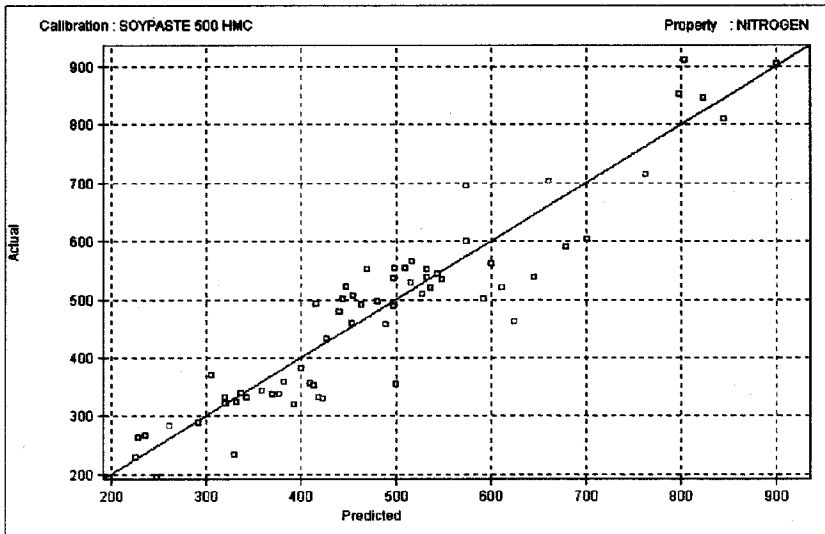


그림 7.21 아미노태질소의 함량 분석을 위한 적정법과 근적외선분광법의 상관관계(고수분용접)

제 4절 참고 문헌

- 1) 김동연, 영희천, 김우정, 이영춘, 김성곤 : 농산가공학, 영지문화사, pp 126 - 129 (1990)
- 2) 조재선 : 한국발효식품 연구, 기전연구사, pp48-50(1980)
- 3) 안호선 : 메주균을 달리한 재래식 형태의 메주가 된장의 품질에 미치는 영향, 서울여대석사학위 논문(1987)
- 4) 손양도, 최춘연, 안본전, 손목규, 최청 : 한국 재래식 메주 발효과정에 있어서 지지 및 지방산 조성의 변화, 한국농화학회지 28(2), 131 (1977)
- 5) 윤일섭, 김현오, 윤세억, 이갑상 : 한국된장의 발효과정에 따른 N-compounds의 소장에 관한 연구, 한국식품과학회지, 8(2), 131(1977)
- 6) 김동현 : 된장 코지 및 그 혼합에 따른 된장 숙성 과정중의 화학성분 변화, 건국대학교 석사학위논문(1992)
- 7) 송석훈, 박근창, 김항목, 송정희 : 된장 보존에 관한 연구. 기술연구보. 724(1968)
- 8) 서중화, 정두례 : 한국산 재래식 발효메주의 안정성에 관한 연구, 한국 영양식량학회지 20(1), 13(1991)
- 9) 박성오, 이택수 : 제국원료와 양이 된장품질에 미치는 영향, 서울여자대학 논문집, 4, 437(1985)
- 10) 이철호 : 장류 제품의 아미노산조성과 그 단백질 품질평가에 관한 연구, 한국식품과학회지, 5, 210(1973)
- 11) Osawa, Y. et al : Report of Shinshu-Miso Research Institute, 20, 24 (1979)

12) Iwamoto, M. : Journal of Japan Society of Food science and technology., 27, 464 (1980)

13) H. Yasuhira, Y. Yokota and Y. Kimamura : Application of NIRS Analysis in Miso, Proc. of the 2nd International NIRS Conference, edited by M. Iwamoto and S. Kawano, Korin Publishing, Japan. (1989)

여 백

제 8 장

근적외분광법을 이용한 식초의 비파괴 품질평가법 개발

여 백

제 1절 서론

식초는 당류나 전분질을 함유하고 있는 각종 원료를 이용하여 미생물의 작용에 의하여 알콜발효 및 초산발효에 의해서 제조된다. 초산을 주성분으로 하는 산성조미료이지만 초산 이외의 휘발성 및 비휘발성의 각종 유기산류, 당류, 아미노산, 에스테르류를 함유하고 이것들이 식초의 향미를 형성하고 있다.

식초의 양조에는 먼저 원료나 양조방법에 적합한 초산균을 배양하여 종초를 만든다. 초산균을 선택하는 일반적인 조건으로서는 산생성속도가 빠르고 생성량이 많으며 가능한 한 초산을 다시 산화하지 않고 또 초산이외의 유기산이나 향기성분인 에스테르류를 생성하고 알콜에 대한 내성이 강하며 잘 변성되지 않는 것이 좋다.

초산의 제조하는 방법으로 정치법, 발효탑에 의한 속양법 및 심부발효법이 있다. 정치법은 옛부터 실시되고 있는 방법으로 종초를 조에 넣어 알콜을 함유하는 원료액을 종초와 혼합하였을 때 초산균의 생육에 가장 적절한 온도가 되도록 유지한다.

종초를 적게 사용하는 것이 경제적이 수 있으나 담금시의 산이 너무 적으면 초기에 산막효모가 급속히 증식하여 독특한 두터운 피막을 형성하고 알콜분을 소비하여 초산발효를 저해하게 되므로 산도는 2.0 - 2.5% 정도가 되도록 종초의 양을 조절한다. 종초의 첨가량은 보통 40 - 50%이다. 담금후 보온하여 정치하면 3 - 4일 후에는 액면에 얇은 균막이 형성되기 시작하고 1-3개월간 발효시킨다. 초산발효는 주로 액면발효이므로 용적에 비하여 액의 표면적이 큰 편이 진행이 빠르게되고 담금용기는 나무통 또는 합성수지조 등이 이용된다.

알콜 농도가 0.3 - 0.4%가 되면 주발효를 끝내고 액의 반량 또는 일부를 다음 발효의 종초로 남겨두고 다른 저장조로 옮겨 상온까지 품온을 낮추고 매일 1-2회 교반하여 새균막의 형성을 방지하면서 2-3개월 숙성시킨다.

발효탑에 의한 속양법은 직경 14ft, 높이 15ft의 나무 또는 내산성 재질로 만들어진 밀폐탱크가 사용되며 바닥 가가이에 나무격자로 된 깔판이 있고 그 아래 바닥부분이 집산실이 되어있다. 집산실 상부의 통측면에 10개 정도의 공기도입구가 있어서 이곳

을 통하여 무균공기를 탱크내로 도입한다.

격자위에는 너도밤나무의 대패밥을 통상부까지 채운다. 대톱밥 대신에 코우크스, 등나무줄기, 옥수수대, pecan의 껍질 등이 이용된다. 이들의 충전물은 미리 물로 세척하고 식초에 담그어 산을 흡수시켜 풀고루 채우도록 한다.

미리 순수배양한 초산균을 접종하여 균을 번식시켜 둔다. 알콜이 함유되어 있는 원료액을 탑 상부에 장치된 스테인레스 강제의 sparger와 회전살포관을 통해서 충전물 위에 균일하게 살포된다. 다공질의 충전물의 표면을 흘러내리는 동안에 공기와 충분히 접촉하여 초산으로 산화되어 집산실에 모이게 된다. 집산실의 액은 펌프로 다시 탑위로 보내지고 산화가 되풀이된다. 공기의 공급량은 탱크상부의 배기관에 조절되고 온도는 집산실내에 장치되어 있는 냉각관에 냉각수를 통하여 조절된다. 원료액의 유량은 집산실로부터 탑상부의 살포관으로 보내는 펌프로 조절한다.

이렇게해서 알콜 10%, 산도 1% 정도의 원료액은 8-10일의 발효에 의해서 산도 10%, 알콜 0.3% 정도의 식초로 된다. 이 장치는 알콜음료 이외에 과일초나 맥아초의 제조에도 이용되고 있다.

심부발효법은 발효탑을 사용하는 방법보다도 더욱 산화효율을 높이는 목적으로 스테인레스 강으로 된 발효조내에서 원료액과 초산균의 혼합물에 공기를 취입하고 맹렬히 교반하여 급속히 원료액 전체를 산화하는 방법이다. 근래에 이 심부배양법은 비교적 대규모 공장에서 이용되고 있다.

식초는 생산과정에서 생성되는 산도가 매우 중요하므로 본 연구에서는 근적외분광 분석법을 이용하여 식초의 제조공정에서 품질관리를 신속히 측정하는 방법을 개발하고자 하였다. 뿐만 아니라 현재 유통되고 있는 식초 중 일부는 양조과정을 거치지 않고 불법으로 유통되고 있는 있어 조제용 식초에 대해 양조식초의 품질 우위성을 고취시키기 위해 그 진위를 구명하는 실험을 실시하였다.

제 2절 재료 및 방법

1. 식초시료

식초는 시중에서 판매되고 있는 양조식초와 전통양조식초만을 생산판매하고 있는 공장에서 직접 구입하여 실험에 사용하였다. 구입한 양조 식초는 총산도가 평균 5.5% 이었다. 양조식초가 아닌 빙초산은 직접 조제하였는데, 양조식초와 유사한 산도를 갖기 위해서 아세트산을 4%에서 8%까지 0.2% 간격으로 21점을 조제하여 양조 식초에 대한 대조구 식초로 실험에 사용하였다.

표 8.1. 양조식초의 진위판별을 위한 시료

시료명	총산도(W/V%)	시료명	총산도(W/V%)
유동 사과식초	6.5~7.0	유동 감식초	4.0~5.0
신송 사과식초	6.5~7.0	유동 현미식초	4.5~5.0
동국 사과식초	4.0 이상	오뚜기 현미식초	6.0~7.0
화영 사과식초	6.0~7.0	삼화 현미식초	4.5~5.5
삼화 새한사과식초	6.5~7.0	청정원 화영 현미식초	4.5~5.0
오뚜기 사과식초	6.0~7.0	유동 양조식초	6.0~7.0
동국 감식초	5.5 이상	참그루 양조식초	6.5~7.0
산내들 감식초	2.6 이상	동국 포도식초	4.0 이상

2. 산도의 측정

시료를 10 mL을 삼각플라스크에 취하고 여기에 증류수 40 mL을 가하여 옅은 색 깔로 만든 다음 지시약으로 페놀프탈레인을 1-2방울 가하고 0.5 N NaOH로 적정한다.

$$\text{산도(\%)} = \frac{0.5N \text{ NaOH 소비량} \times \text{시료의 회석배수}}{0.03}$$

식초 시료의 이화학적 분석으로는 Kjeldahl에 의한 전질소의 함량을 측정하였으며,

미량 성분을 분석하기 위해서는 ICP(Thermo Jarrell Ash, USA)를 이용하였다. ICP 분석은 증류수로 30초 세척하고, 시료를 20초간 분사한 후, 3반복 평균치를 사용하였으며, 단일 peak가 나오는 시료에 대해 %RSD가 5 이상인 시료를 선택하여 데이터 분석을 수행하였다.

3. 근적외선 분광의 측정

식초의 산도를 근적외분석기로 측정하기 위하여 그림 8.1과 같은 시료셀을 사용하였다.

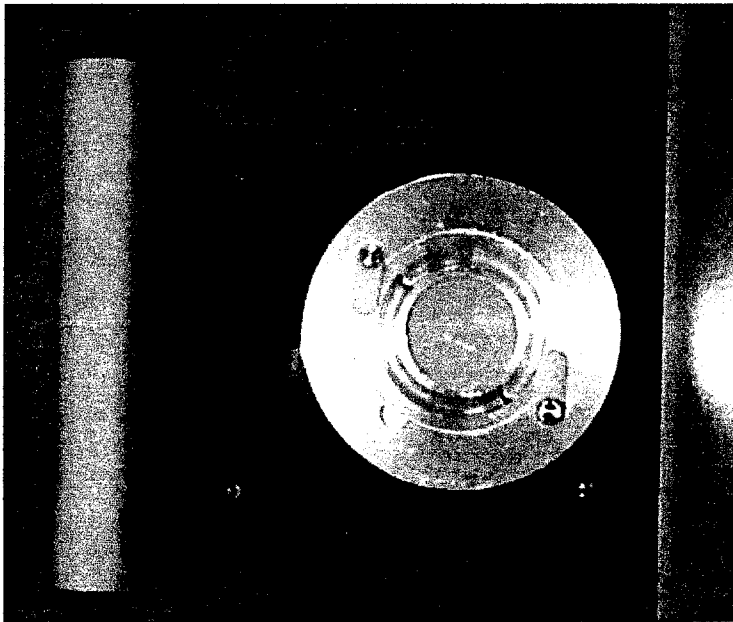


그림 8.1 식초의 근적외분광 측정용 셀.

식초의 지위를 판별하기 위하여 연구용 근적외 분광 분석기(InfraAlyzer500, BRAN+LUEBBE社)와 FT-NIR (Infraprover, BRAN+LUEBBE社)을 이용하여 근적외 스펙트럼을 측정하였는데, 연구용 분광분석 장치의 스펙트럼의 측정 범위는 1100nm에

서 2500nm까지 2nm 간격으로 측정하였으며, FT-NIR로서는 1100nm에서 2200nm까지 2nm간격으로 측정하였다.

4. 데이터 분석

근적외 스펙트럼이 측정된 식초 시료는 다변량 분석중 IDAS(InfraAlyzer Data Analysis Software, BRAN+LUEBBE Co., Germany) 프로그램으로 판별 분석(Linear Discriminant Analysis)으로 수행하였으며, Unscrambler II(Unscrambler[®] 6.0, Camo AS, Norway) 프로그램으로 SIMCA(Soft Independent Modeling of Class Analogy)에 의해 분류분석을 수행하여 데이터 분석방법에 의한 비교를 수행하였다.

또한 FT-NIR로 분석한 근적외 스펙트럼은 ICAP(version 5.10, BRAN+LUEBBE Co., Germany) 프로그램으로 주성분 분류분석을 수행하였다.

제 3절 결과 및 고찰

1. 식초의 품질평가법 개발

가. 식초의 산도

시중에 판매되고 있는 식초의 산도를 적정법으로 측정한 결과 3.6 - 26.0%의 범위를 나타내어 근적외분광법으로 산도를 측정하기에 적절한 범위를 나타내었다.

표 8.2 식초의 산도

시 료	산도(%)	시 료	산도(%)
1	8.2	26	9.2
2	6.8	27	9.2
3	9.8	28	13.4
4	3.6	29	13.0
5	10.6	30	10.4
6	7.6	31	8.0
7	12.0	32	11.8
8	11.8	33	12.2
9	11.8	34	12.2
10	24.8	35	12.2
11	26.0	36	12.2
12	11.8	37	8.8
13	11.8	38	9.0
14	11.6	39	8.6
15	24.8	40	7.4
16	24.8	41	7.0
17	13.2	42	7.2
18	13.2	43	7.2
19	12.8	44	10.6
20	12.8	45	12.2
21	13.2	46	12.0
22	12.8	47	24.4
23	12.4	48	11.6
24	9.2	49	11.4
25	19.4	50	13.2
		최소값	3.6
		최대값	26.0
		평균	12.2

표 8. 3 산도 측정값의 유효화를 위한 분석결과

시료	산도(%)	시료	산도(%)
1	9.0	11	12.2
2	13.0	12	12.4
3	8.8	13	12.4
4	6.6	14	24.8
5	12.6	15	10.4
6	12.8	16	12.6
7	12.8	17	12.6
8	13.0	18	12.8
9	13.4		
10	8.6		

나. 식초의 근적외스펙트럼의 특성

시료셀의 pathlength를 0.2mm, 0.3mm, 1.0mm로 바꾸면서 현장용 근적외분광기로 식초의 근적외분광을 측정하여 그림 8.2, 그림 8.3 및 그림 8.4에 각각 나타내었다. Pathlength가 0.2mm인 경우와 0.3mm인 경우는 큰 차이가 없었으나 2150nm사이의 흡수대에서 약간의 차이를 보였다. Pathlength를 1.0mm로 한 경우 2000nm이상에서 pathlength 0.2mm와 0.3mm인 경우와 현저한 차이를 나타내었다. Pathlength가 0.2mm와 0.3mm인 경우 1950nm 부근에서 큰 흡수를 보인 다음 1980nm 이하에서는 급격히 감소한 반면 pathlength가 1.0mm인 경우 2000nm에서 2100nm사이에 흡수정도가 거의 유사하였다. 이러한 경향은 연구용 근적외분광기로 측정한 경우도 유사하게 나타났다. pathlength가 0.2mm인 경우와 0.3mm인 경우는 거의 유사한 형태의 흡수스펙트럼을 나타내었으나 1.0mm인 경우는 1950nm이상에서 높은 흡수를 나타내었고 pathlength가 1.0인 셀로 측정한 스펙트럼을 미분한 경우 2100nm이상에서 큰 변화가 없어 pathlength의 차이에 의하여 스펙트럼이 달라짐을 볼 수 있었다.

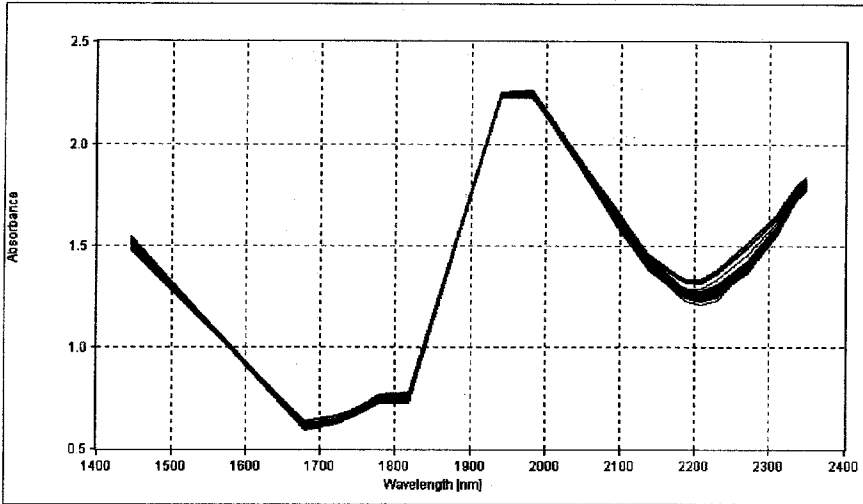


그림 8.2 현장용 근적외분광기로 측정된 식초의 스펙트럼 (pathlength 0.2mm)

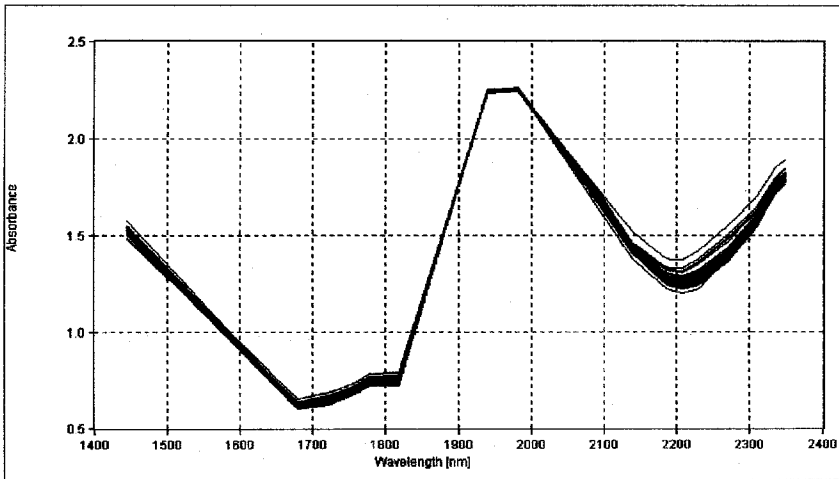


그림 8.3 현장용 근적외분광기로 측정된 식초의 스펙트럼 (pathlength 0.3mm)

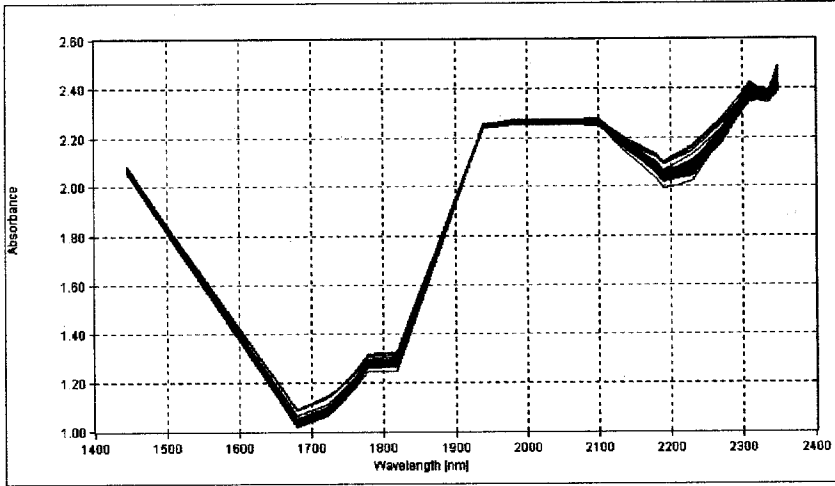


그림 8.4 현장용 근적외분광기로 측정한 식초의 스펙트럼 (pathlength 1.0mm)

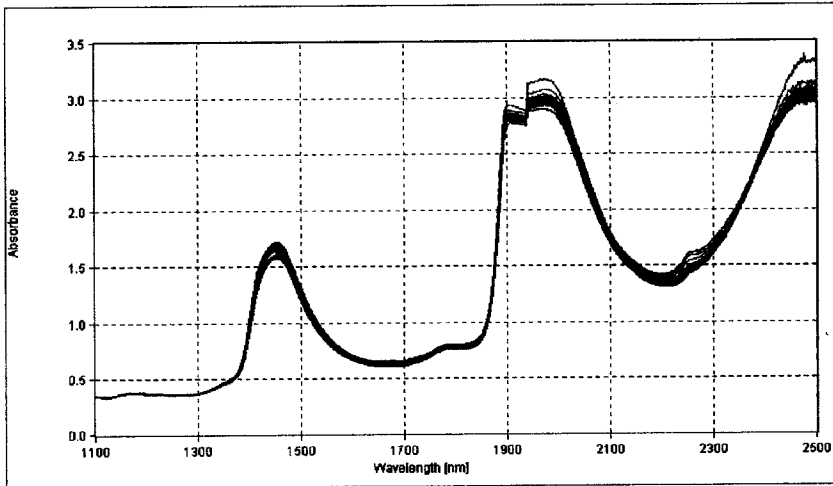


그림 8.5 연구용 근적외분광기로 측정한 식초의 스펙트럼 (pathlength 0.2mm)

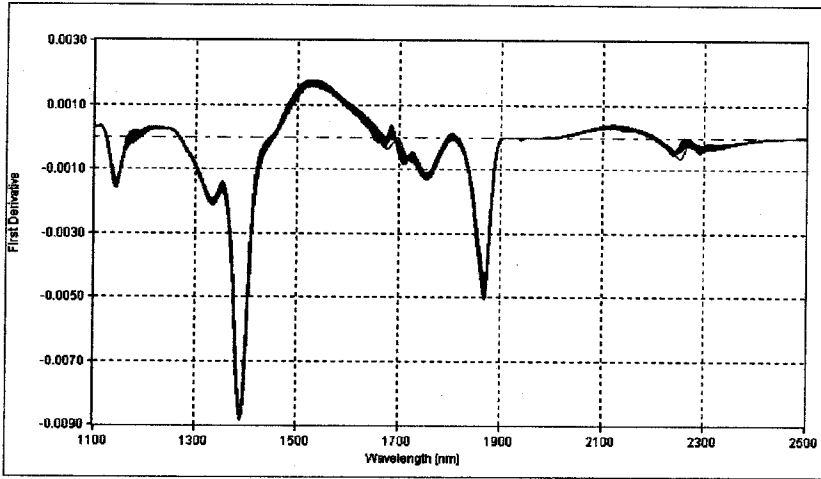


그림 8.6 연구용 근적외분광기로 측정된 식초의 1차 미분 스펙트럼 (pathlength 0.2mm)

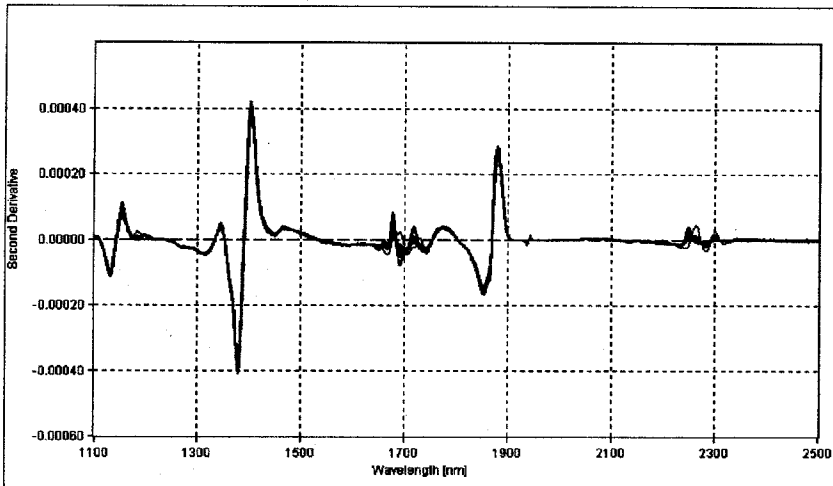


그림 8.7 연구용 근적외분광기로 측정된 식초의 2차 미분 스펙트럼 (pathlength 0.2mm)

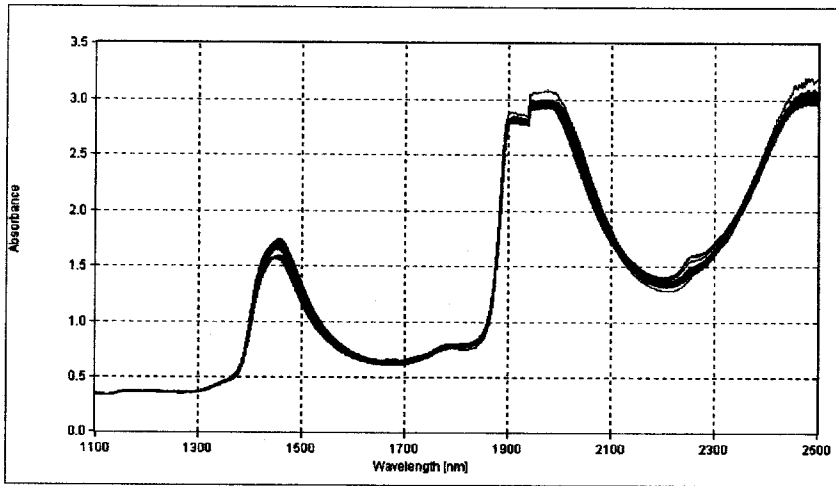


그림 8.8 연구용 근적외분광기로 측정된 식초의 스펙트럼 (pathlength 0.3mm)

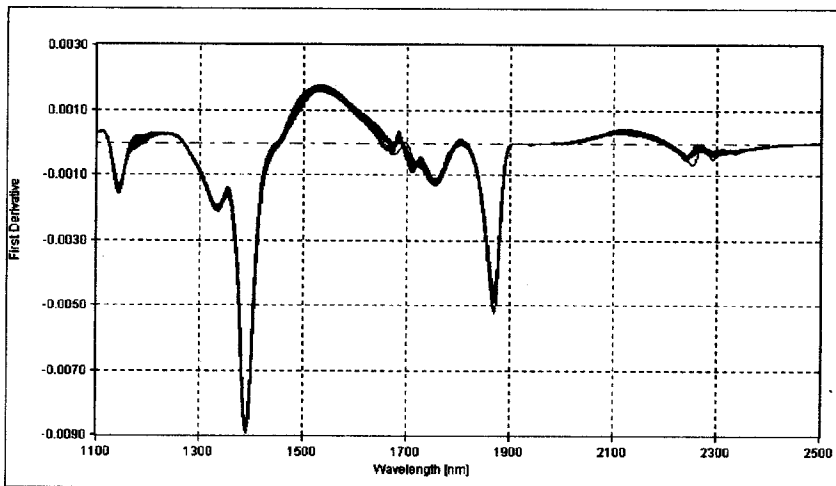


그림 8.9 연구용 근적외분광기로 측정된 식초의 1차미분 스펙트럼 (pathlength 0.3mm)

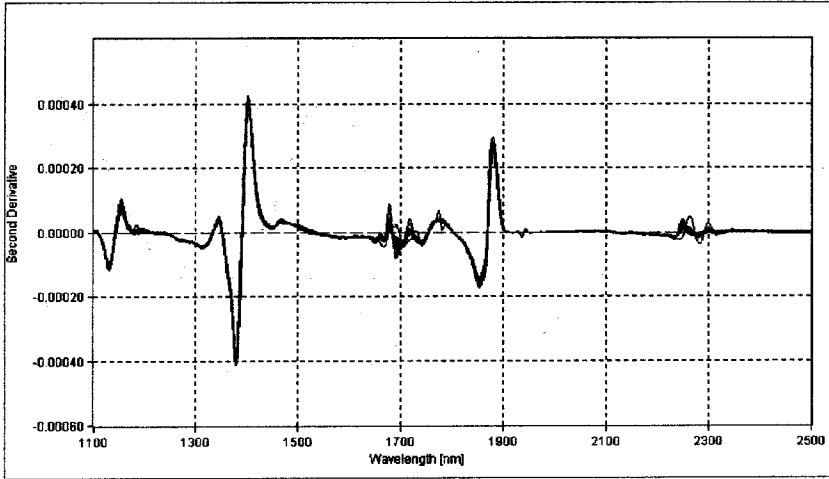


그림 8.10 연구용 근적외분광기로 측정한 식초의 2차미분 스펙트럼 (pathlength 0.3mm)

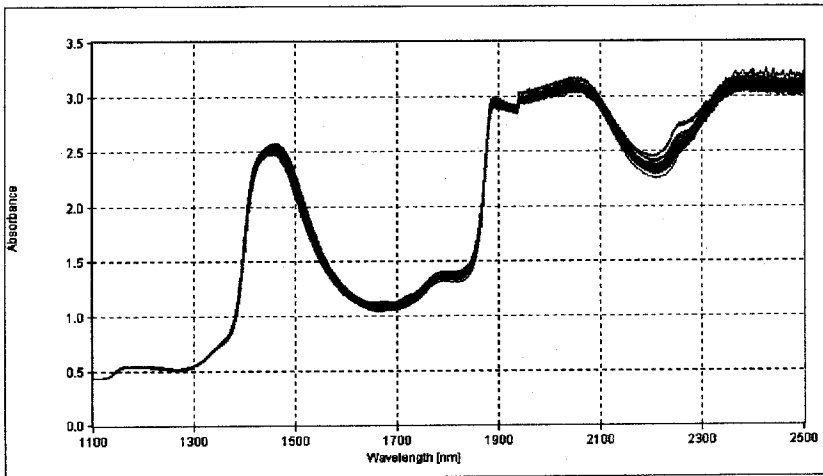


그림 8.11 연구용 근적외분광기로 측정한 식초의 스펙트럼 (pathlength 1.0mm)

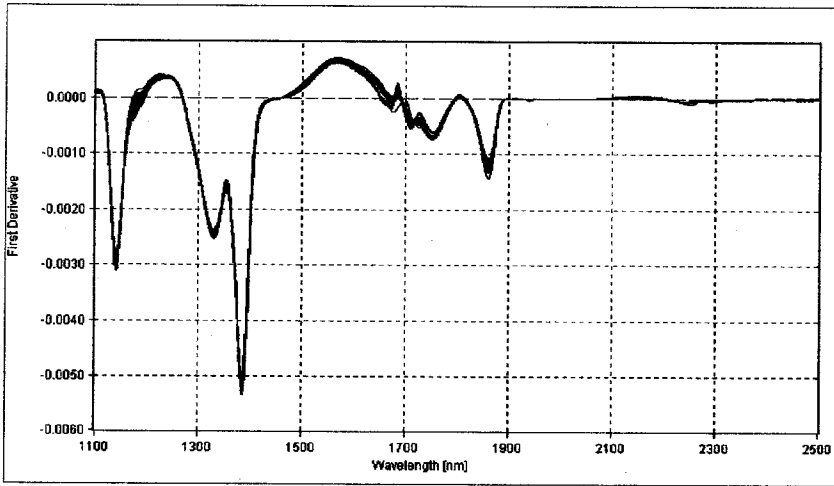


그림 8.12 연구용 근적외분광기로 측정한 식초의 1차미분 스펙트럼 (pathlength 1.0mm)

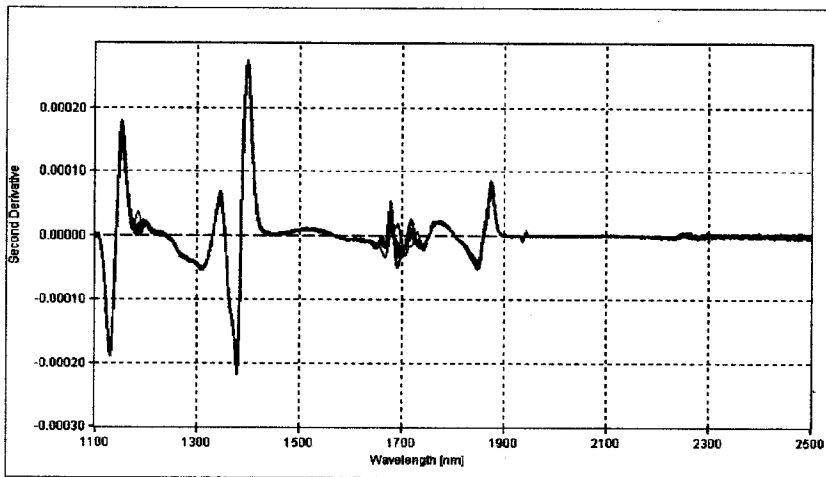


그림 8.13 연구용 근적외분광기로 측정한 식초의 2차미분 스펙트럼 (pathlength 1.0mm)

다. 식초의 산도를 측정하기 위한 파장의 추출

1) 현장용 근적외분광기에 의한 유효파장의 추출

현장용 근적외분석기를 사용하여 산도를 측정할 때 pathlength를 0.2mm로 조절한 다음 근적외선의 유효파장을 추출한 결과를 표 8.4에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 2230과 2336nm가 선정되었고 4개 파장의 경우 1778, 2208, 2230 및 2336nm가 선정되었다. 6개 파장의 경우 1445, 1982, 2139, 2180, 2230 및 2336nm가 선정되었으며 7개 파장의 경우 1445, 1818, 1982, 2139, 2190, 2230 및 2336nm가 선정되었다. 이때 적정법과 상관계수를 구한 결과 0.9900, 0.9956, 0.9971 및 0.9974로 매우 높은 상관관계수를 나타내었다.

가) pathlength 0.2mm인 경우

표 8.4 산도측정을 위한 적정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2230 2336	0.9900	0.59	0.66
3	2208 2230 2336	0.9930	0.50	0.57
4	1778 2208 2230 2336	0.9956	0.40	0.48
5	1778 1982 2208 2230 2336	0.9964	0.36	0.41
6	1445 1982 2139 2180 2230 2336	0.9972	0.32	0.36
7	1445 1818 1982 2139 2190 2230 2336	0.9974	0.30	0.32

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=18)

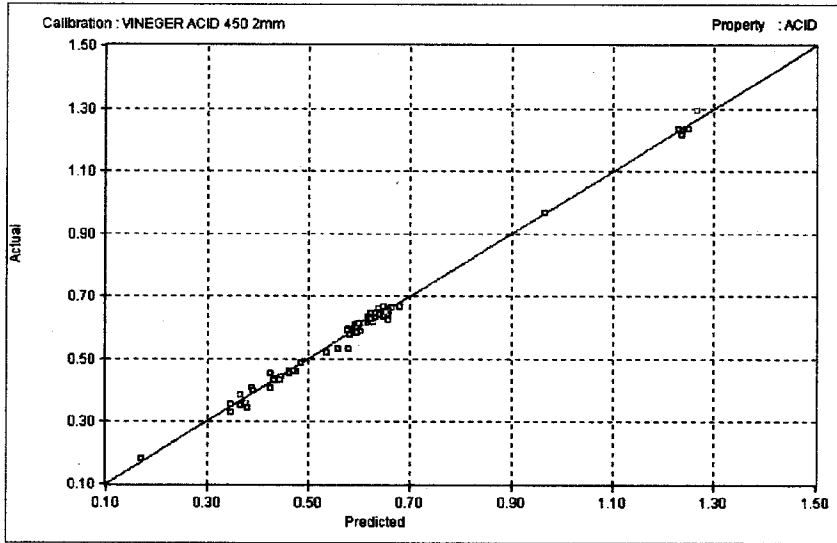


그림 8.14 산도측정을 위한 적정법과 NIR법의 상관관계(0.2mm)

나) pathlength 0.3mm인 경우

Pathlength를 0.3mm로 조절한 다음 근적외분석기의 유효파장을 추출하여 표 8.5에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 2280 및 2348nm가 선정되었고 4개파장의 경우 1445, 1778, 1982 및 2270nm가 선정되었다. 6개파장의 경우 1445, 1778, 2139, 2180, 2208 및 2270nm가 선정되었으며 7개 파장의 경우 1778, 1982, 2100, 2139, 2190, 2230 및 2270nm가 선정되었다. 이때 상관계수를 각각 구하면 2개 파장의 경우 0.7955, 4개 파장의 경우 0.8261, 6개 파장의 경우 0.8291, 7개 파장의 경우 0.8410으로 나타나 pathlength를 0.2mm로 한 경우에 비하여 매우 낮은 상관계수를 나타내었다.

표 8.5 산도측정을 위한 적정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2208 2348	0.7955	2.55	2.81
3	1445 1778 2270	0.8240	2.41	2.45
4	1445 1778 1982 2270	0.8261	2.42	2.48
5	1445 1778 1982 2180 2270	0.8268	2.45	2.50
6	1445 1778 2139 2180 2208 2270	0.8291	2.46	2.51
7	1778 1982 2100 2139 2190 2230 2270	0.8410	2.41	2.44

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=18)

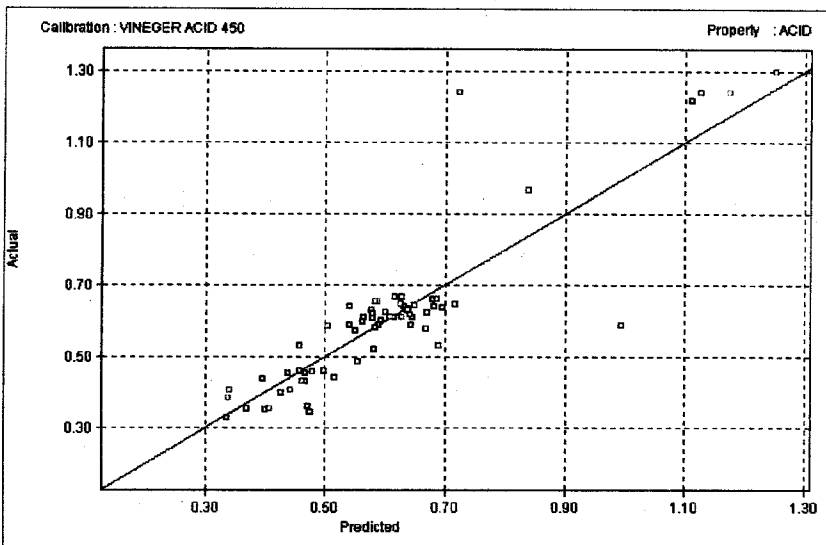


그림 8.15 산도측정을 위한 적정법과 NIR법의 상관관계(0.3mm)

다) pathlength 1.0mm인 경우

Pathlength를 1.0mm로 한 결과를 표 8.6에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1722 및 2230nm가 선정되었고 4개 파장의 경우 1722, 1734, 1818 및 2270nm가 선정 되었으며 6개 파장의 경우 1680, 1722, 1734, 1778, 2270 및 2336nm가 선정되었다. 이 대 각 파장수에 대한 상관계수를 구하면 2개 파장의 경우 0.9741, 4개 파장의 경우 0.9946, 6개 파장의 경우 0.9960으로 나타나 0.3mm로 pathlength를 한 경우에 비하여 매우 높은 상관계수를 나타내었다.

표 8.6 산도측정을 위한 적정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1722 2230	0.9741	0.94	0.99
3	1722 2139 2230	0.9839	0.75	0.81
4	1722 1734 1818 2270	0.9946	0.44	0.46
5	1680 1722 1734 1778 2270	0.9955	0.40	0.37
6	1680 1722 1734 1778 2270 2336	0.9960	0.39	0.35
7	1680 1722 1734 1778 2208 2270 2336	0.9962	0.38	0.33

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=18)

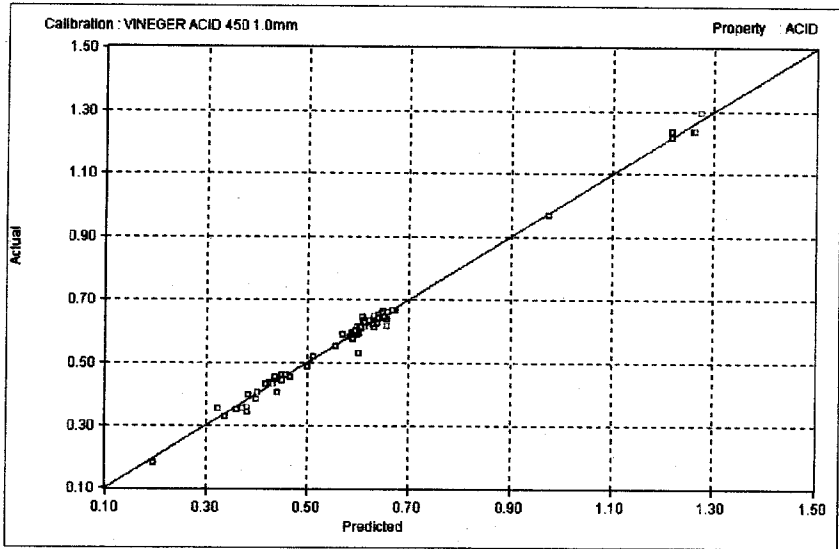


그림 8.16 산도측정을 위한 적정법과 NIR법의 상관관계(1.0mm)

2) 연구용 근적외분광기에 의한 유효파장의 추출

가) pathlength 0.2mm인 경우

연구용 근적외분석기를 사용하여 식초의 산도를 측정하기 위하여 시료의 pathlength를 0.2mm로 하여 근적외선 유효파장을 추출한 결과를 표 8.7에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 2240 및 2324nm가 선정되었고 4개 파장을 추출한 경우 1180, 2204, 2240 및 2324nm가 선정되었고 6개 파장을 추출한 경우 1108, 1120, 1176, 2196, 2240 및 2404nm가 선정되었다. 또한 7개 파장을 추출한 경우 1108, 1120, 1128, 1176, 2196, 2240 및 2404nm가 선정되었다. 각 파장수에 대한 상관계수를 구한 결과를 보면 2개 파장의 경우 0.9947, 4개 파장의 경우 0.9960, 6개 파장의 경우 0.9979 및 7개 파장의 경우 0.9981로 나타나 매우 높은 상관계수를 보였다.

표 8.7 산도측정을 위한 적정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2240 2324	0.9947	0.42	0.72
3	1212 2240 2324	0.9955	0.40	0.67
4	1180 2204 2240 2324	0.9960	0.38	0.63
5	1120 1180 2208 2240 2416	0.9971	0.33	0.58
6	1108 1120 1176 2196 2240 2404	0.9979	0.27	0.46
7	1108 1120 1128 1176 2196 2240 2404	0.9981	0.26	0.44

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=18)

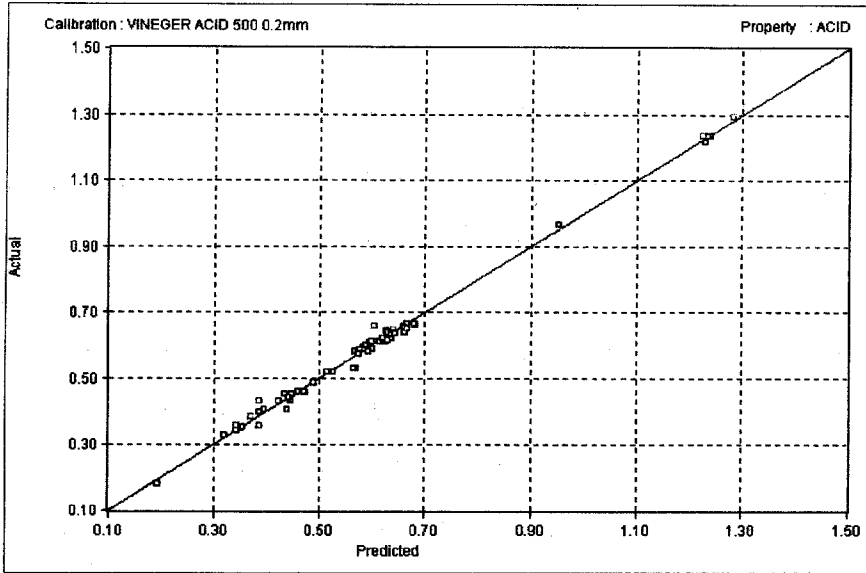


그림 8.17 산도측정을 위한 적정법과 NIR법의 상관관계(0.2mm)

나) pathlength 0.3mm인 경우

Pathlength를 0.3mm로 조절한 다음 근적외분광의 유효파장을 추출하여 그결과를 표 8.8에 나타내었다. 2개 파장의 경우 2244 및 2344nm가 선정되었고 4개 파장의 경우 1960, 2244, 2344 및 2420nm가 선정되었으며 6개 파장의 경우 1132, 1952, 1960, 2244 및 2420nm가 선정되었고 7개 파장의 경우 1132, 1952, 1960, 2244, 2344, 2420 및 2464nm가 선정되었다. 이때 유효파장 갯수별 상관계수를 구한 결과 2개 파장의 경우 0.9786, 4개 파장의 경우 0.9847, 6개 파장의 경우 0.9869, 7개 파장의 경우 0.9883으로 나타나 매우 높은 상관계수를 보였다.

표 8.8 산도측정을 위한 적정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	2244 2344	0.9786	0.86	0.53
3	2248 2344 2376	0.9811	0.81	0.47
4	1960 2244 2344 2420	0.9847	0.74	0.41
5	1140 1960 2244 2344 2420	0.9859	0.72	0.38
6	1132 1952 1960 2244 2344 2420	0.9869	0.70	0.36
7	1132 1952 1960 2244 2344 2420 2464	0.9883	0.66	0.34

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=15)

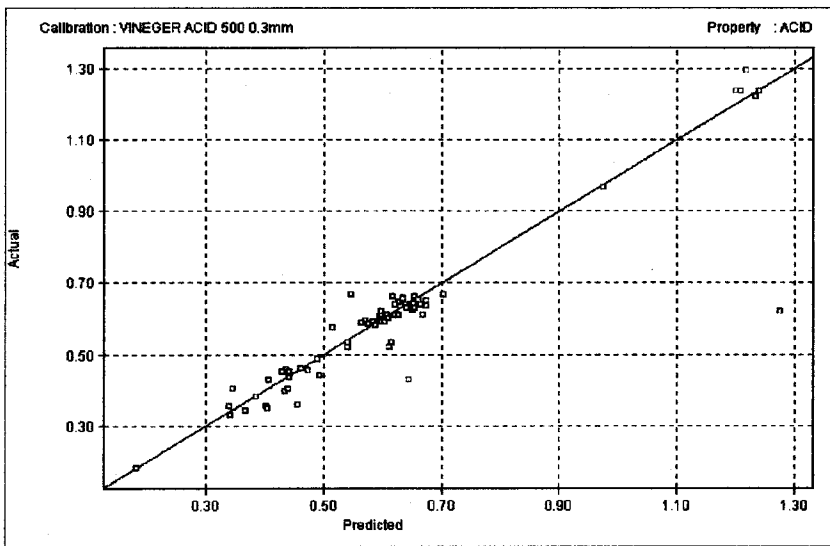


그림 8.18 산도측정을 위한 적정법과 NIR법의 상관관계(0.3mm)

다) pathlength 1.0mm인 경우

Pathlength를 1.0mm로 하여 근적외분광의 유효파장을 추출한 결과를 표 8.9에 나타내었다. 2개 파장을 추출한 경우 1648과 1660nm가 선정되었고 4개 파장을 추출한 경우 1204, 1312, 1628 및 1648nm가 선정되었으며 6개 파장을 추출한 경우 1200, 1320, 1620, 1648, 1868 및 2216nm가 선정되었다. 각 파장갯수별 상관계수를 구한 결과 2개 파장의 경우 0.9944, 4개 파장의 경우 0.9970, 6개 파장의 경우 0.9978로 나타나 매우 높은 상관계수를 나타내었다. 이러한 결과는 근적외분광기를 사용하여 식초의 유효성분인 산도를 측정하는 방법이 매우 유효함을 보여주는 결과로 현장용 근적외분석기를 사용하여도 연구용 근적외분석기와 유사한 상관계수를 나타내어 식초의 산도를 근적외분석기로 측정할 경우 현장용 분석기로 가능함을 알 수 있었다.

표 8.9 산도측정을 위한 적정법과 NIR분석법의 유효파장 및 상관관계

파장수	Used Wavelength(nm)	R ^a	SEE ^b	SEP ^c
2	1648 1660	0.9944	0.44	0.67
3	1320 1628 1660	0.9962	0.36	0.50
4	1204 1312 1628 1648	0.9970	0.32	0.41
5	1204 1320 1620 1648 1868	0.9975	0.30	0.38
6	1200 1320 1620 1648 1868 2216	0.9978	0.28	0.34
7	1200 1320 1620 1648 1868 2208 2216	0.9981	0.26	0.30

^a R : Multiple correlation coefficient

^b SEE : Standard error of estimate(n=50)

^c SEP : Standard error of prediction(n=18)

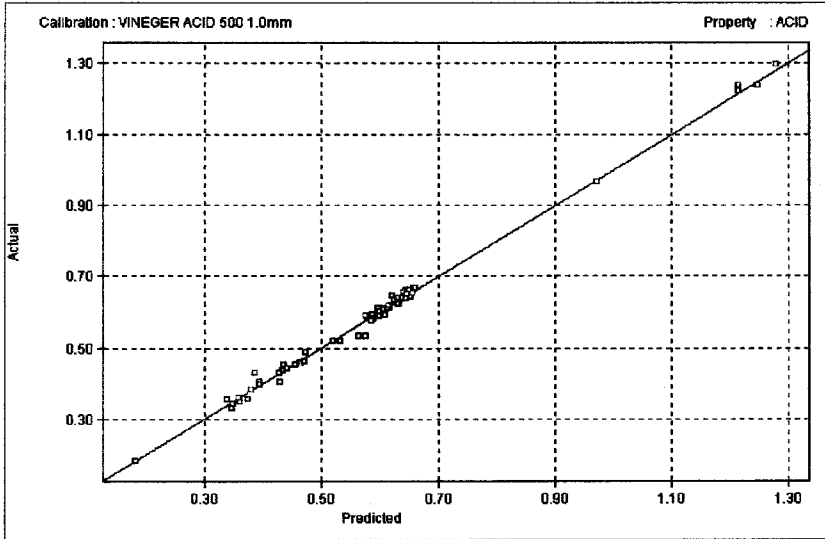


그림 8.19 산도 측정을 위한 적정법과 NIR법의 상관관계(1.0mm)

2. 비파괴 측정법을 응용한 양조식초 판별

가. 이화학 성분 비교

1) 전질소 함량

양조 식초와 조제 식초는 원료에서 그 차이를 찾아볼 수 있는데, 특히 조제 식초는 빙초산만을 사용하였지만 양조 식초는 곡물이나 청과물 이외에도 주박, 포도당 등의 성분을 동시에 사용한다. 이러한 원료의 차이점으로 제품 식초에 포함되는 질소질의 함량이 차이가 있을 것으로 판단되어 전질소 함량을 측정하였다.

그 결과, 그림 8.20과 같이 조제 식초에서는 전질소의 함량이 거의 없는 반면 양조 식초는 높은 질소 함량을 보이고 있다. 특히 감 식초와 현미 식초의 경우에는 다른 양조 식초보다도 상당히 높은 전질소 함량을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

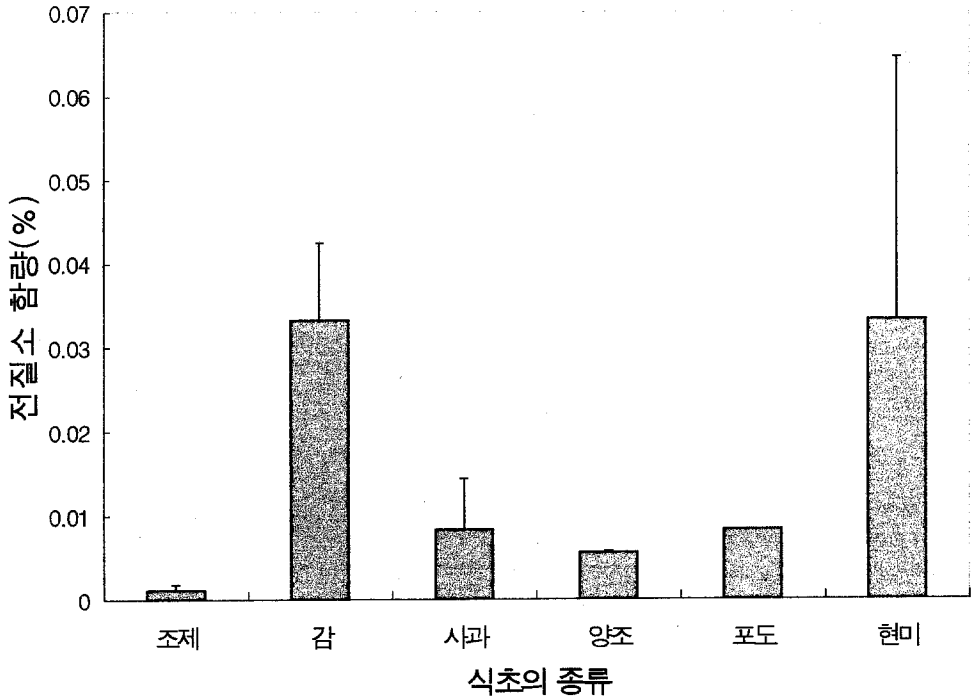


그림 8.20 식초의 종류에 따른 전질소의 함량 비교(오차막대는 표준편차)

나. ICP 분석 결과

식초의 미량성분 중 Ba, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Se 및 Zn을 ICP로 분석하였는데, 그 중 식초에는 K가 평균 300ppm으로 가장 많았으며, 그 다음으로 Ca와 Mg가 많이 함유되어 있었다. 조제 식초는 4%, 5%, 6%, 7% 및 8%에 대해서만 분석을 수행하여 다음에 비교하였다.

1) Ba 분석 결과

Ba는 양조 식초의 경우, 평균 0.07ppm을 함유하고 있었는데, 그림 8.27에서 보는 바와 같이, 감식초와 현미 식초에서 다른 양조 식초에 비해 많은 함량을 나타내고 있었으며, 사과 식초는 다소 낮은 편이었다.

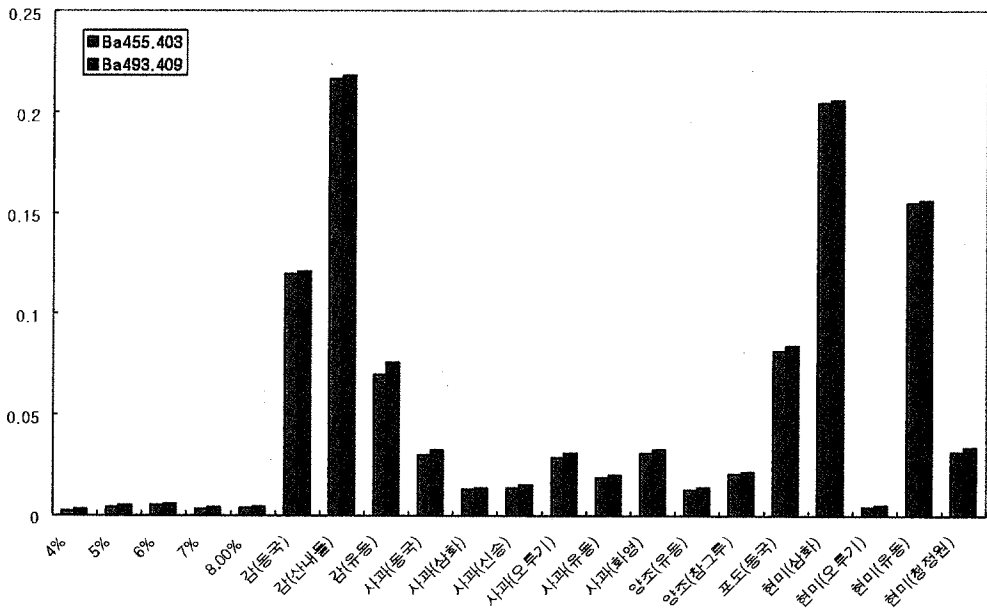


그림 8.21 ICP에 의한 식초의 종류에 따른 Ba 함량 비교

2) Ca 분석 결과

Ca는 양조 식초의 경우, 평균 9ppm으로 다소 높은 함량을 나타내고 있는데, 그림 8.22에서 보는 바와 같이, 양조 식초는 전체적으로 9ppm 내외로 유사한 함량치를 나타내고 있으며, 특히 포도 식초에서 비교적 높은 함량을 나타내었다. Ca는 393.366nm와 396.847nm에서 측정하였는데, 396.847nm에서 다소 높은 함량으로 측정되었다.

3) Cu 분석 결과

Cu는 양조 식초의 경우, 평균 0.05ppm을 함유하고 있어 식초에 Cu의 함유량은 매우 낮은 것으로 나타났다. 그림 8.23에서 보는 바와 같이, 시료 간의 차이는 있었으나 전체적으로 유사한 함유량을 나타내었으며 현미 식초의 1점만이 다소 높은 함량을 나타내고 있었다.

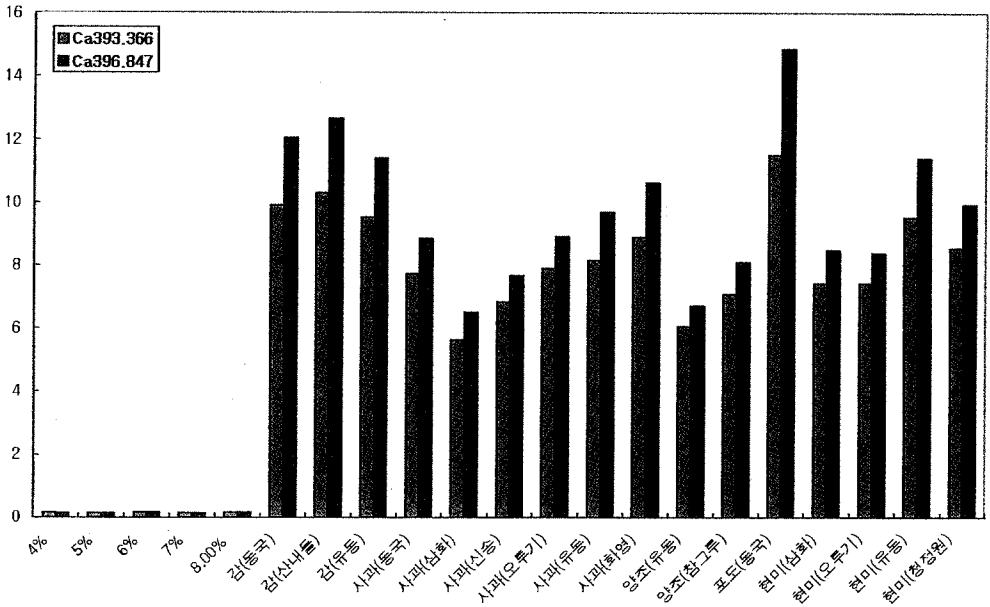


그림 8.22 ICP에 의한 식초의 종류에 따른 Ca 함량 비교

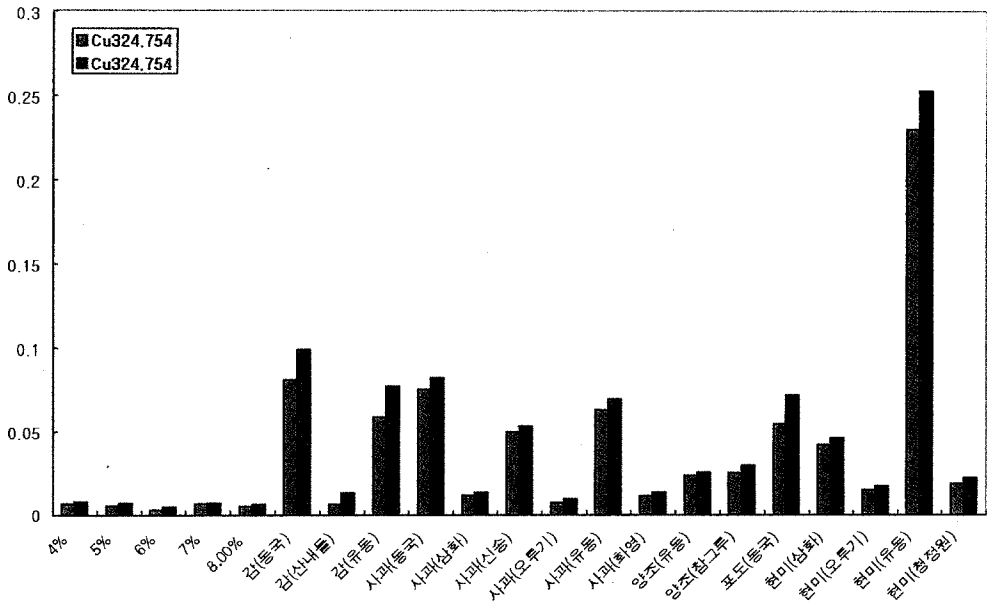


그림 8.23 ICP에 의한 식초의 종류에 따른 Cu 함량 비교

4) K 분석 결과

K는 양조 식초의 경우, 평균 210ppm으로 많은 함유량을 보이고 있는데, 그림 8.24에서 보는 바와 같이, 감식초의 경우에는 다른 시료에 비해 매우 높은 함유량을 보이며, 포도 식초의 경우 유사한 함유량을 나타내고 있다. 현미 식초와 사과 식초의 경우에는 비교적 낮은 함유량을 나타내고 있다.

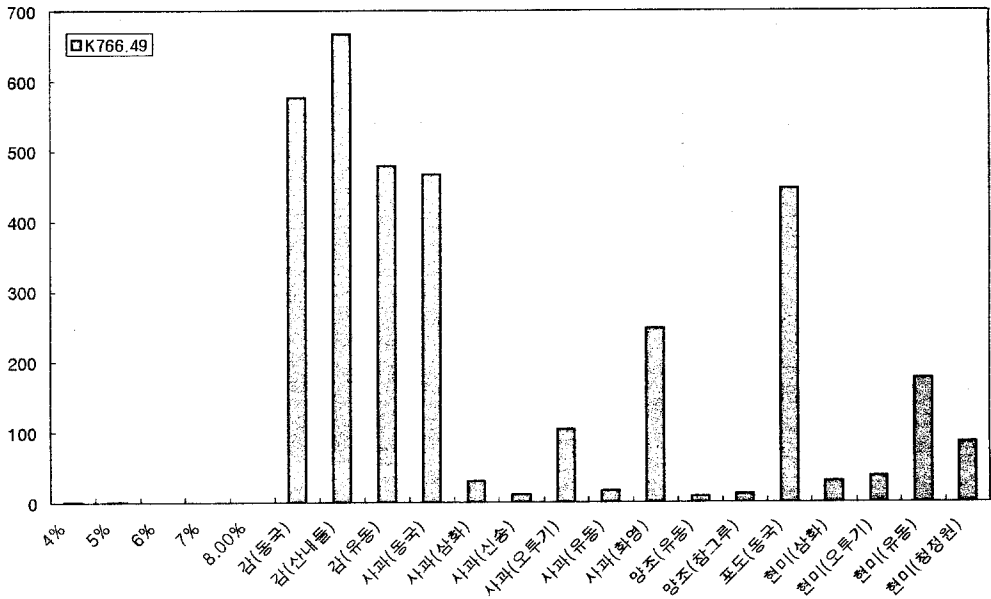


그림 8.24 ICP에 의한 식초의 종류에 따른 K 함량 비교

5) Mg 분석 결과

Mg는 양조 식초의 경우, 평균 7ppm으로 다소 많은 함유량을 보이고 있는데, 그림 8.25에서 보는 바와 같이, 감식초의 경우에 다소 높은 경향을 보이고 있고, 현미 식초가 다른 시료에 비해 높은 함유량을 보이고 있다. 그러나 전체적인 Mg의 분포는 양조 식초의 경우 유사한 경향을 나타내고 있다. 포도 식초의 경우에도 비교적 높은 함유량을 나타내고 있으며, 사과 식초의 경우가 비교적 낮은 경향이다.

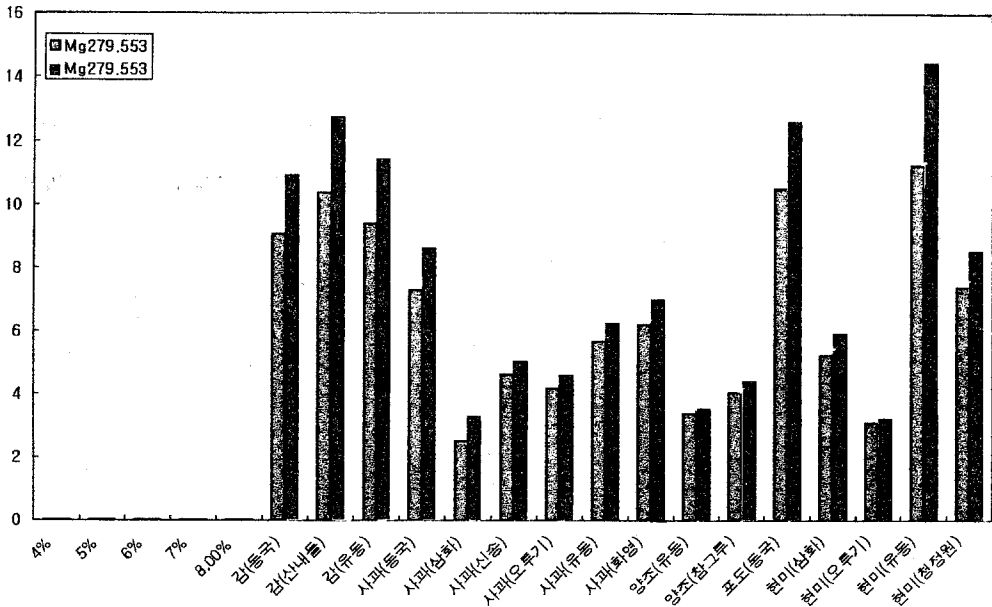


그림 8.25 ICP에 의한 식초의 종류에 따른 Mg 함량 비교

6) Mn 분석 결과

Mn는 양조 식초의 경우, 평균 0.72ppm의 함량을 나타내고 있는데, 그림 8.26에서 보는 바와 같이, 감식초의 경우에 다른 시료와는 달리 현저하게 높은 경향을 관찰할 수 있다. 포도 식초와 현미 식초에서 다소 높은 함량을 나타내고 있지만 감 식초의 경우 다른 시료와는 확연히 다른 경향을 나타내고 있음을 관찰할 수 있다. 감 식초에 Mn이 많이 함유되어 있는 근거에 대해서는 추가적으로 연구해 보아야 할 것으로 판단된다.

7) Se 분석 결과

Se는 양조 식초의 경우, 그림 8.27에서와 같이, 평균 0.2ppm의 함량을 나타내고 있는데, 이는 조제 식초의 경우에도 유사한 경향을 나타내고 있어 전체 식초에 대해 조제 식초이든 양조 식초이든 함량의 차이를 발견하기는 어려웠다.

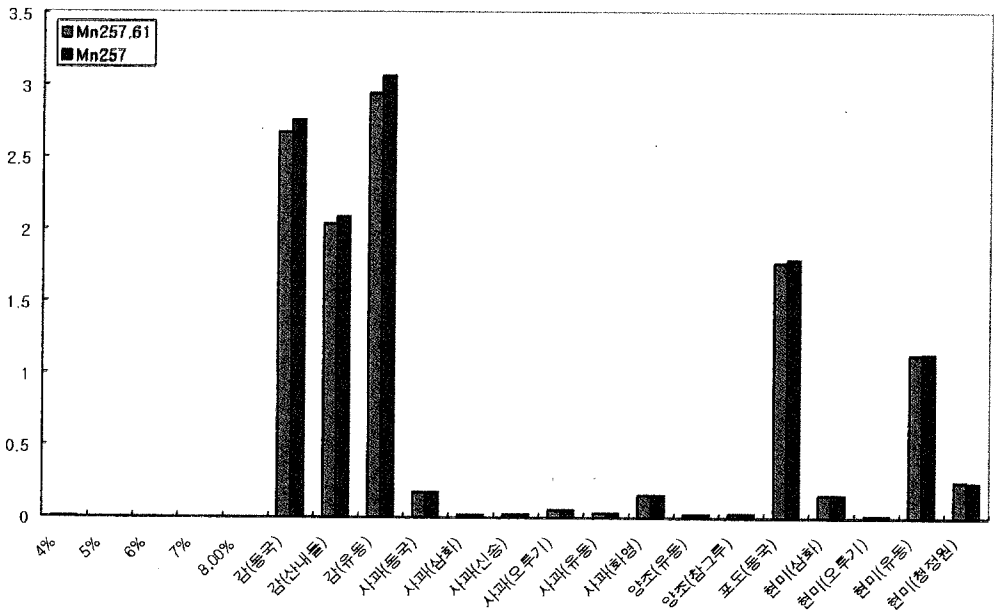


그림 8.26 ICP에 의한 식초의 종류에 따른 Mn 함량 비교

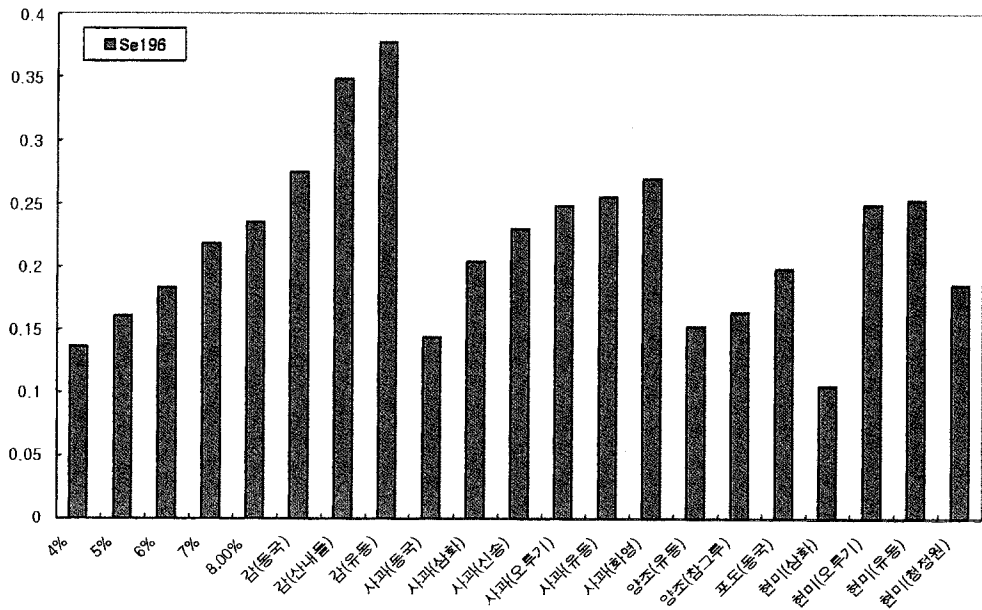


그림 8.27 ICP에 의한 식초의 종류에 따른 Se 함량 비교

8) Zn 분석 결과

Zn는 양조 식초의 경우, 그림 8.29에서와 같이, 평균 0.24ppm의 함량을 나타내고 있는데, 감식초와 현미 식초가 비교적 함량이 높았으며, 사과 식초의 경우에는 유사한 경향으로 낮은 함량치를 나타내었다.

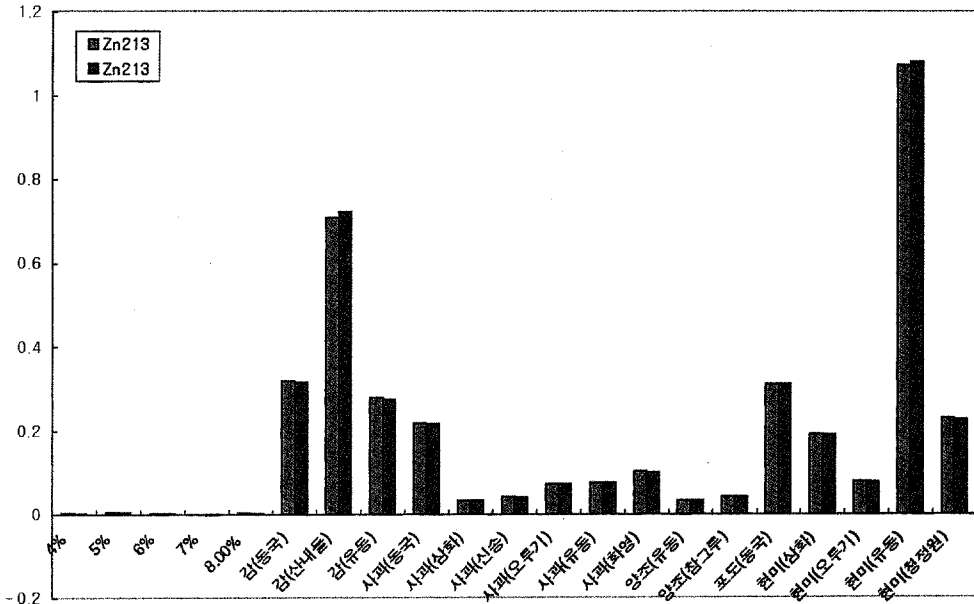


그림 8.28 ICP에 의한 식초의 종류에 따른 Zn 함량 비교

3. 연구용 근적외 분광기에 의한 결과

가. 근적외 스펙트럼

근적외 스펙트럼은 항온 수조에서 30℃가 되도록 조절하면서 그림 8.29과 같이, 근적외 스펙트럼 측정용 시료컵인 British cup에 담아 측정하였다. 연구용 근적외 분광기를 이용해서 측정한 스펙트럼은 그림 8.30에 나타내었다. 그림에서 나타난 붉은 색으로 표시된 스펙트럼은 양조식초의 평균 스펙트럼이고, 연두색으로 나타낸 것은 조제식초의 평균 스펙트럼이다.

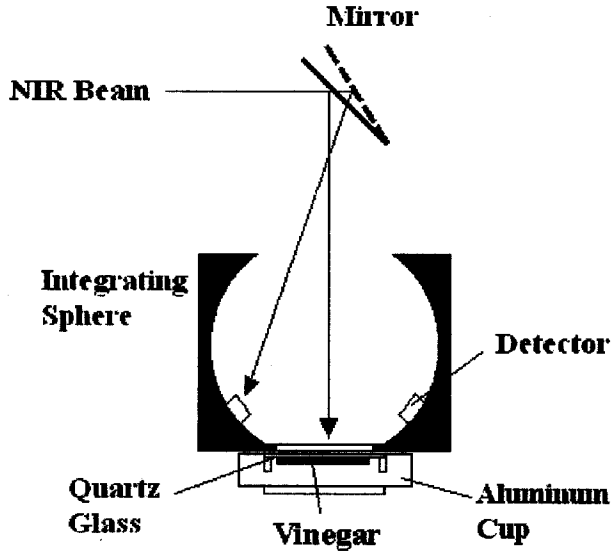


그림 8.29 연구용 근적외 분광기에 의한 식초의 측정 모식도

그림 8.30에서 보는 바와 같이, 식초의 총산 함량은 약 6% 정도로서 대부분은 수분이므로 수분의 흡수 영역으로 알려진 1450nm 및 1940nm에서의 높은 수분의 주된 피크를 관찰할 수 있는데, 양조 식초의 경우에는 1450nm에서 1.0797의 흡광도이고, 조제 식초의 경우에는 1446nm에서 1.0891의 흡광도로 피크 정점을 찾을 수 있다. 또 1942nm에서 양조식초는 2.0032, 조제식초는 2.0154의 흡광도로 피크 정점을 관찰할 수 있다. 전체적으로 양조 식초와 조제 식초의 평균 스펙트럼은 유사한 패턴을 나타내고 있었으며, 약간의 차이를 관찰할 수 있었다.

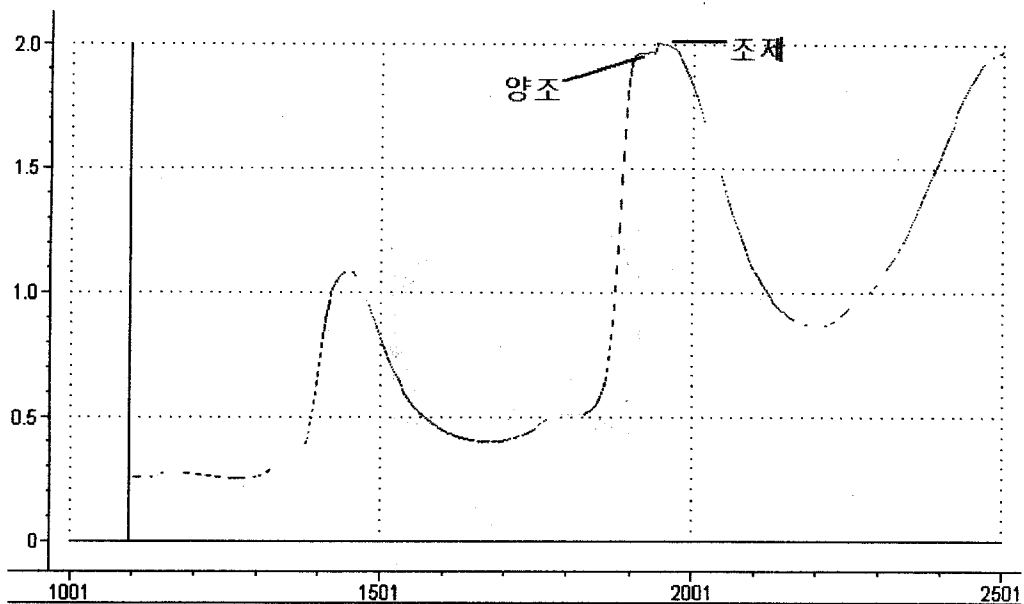


그림 8.30 연구용 근적외 분광기를 이용한 식초의 원 스펙트럼

그림 8.31은 스펙트럼의 관찰을 보다 명확하게 하기 위해 2차 미분한 후, 변화가 크다고 생각되는 부분을 확대하여 양조 식초와 조제 식초의 평균 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 붉은 색 스펙트럼이 양조 식초 스펙트럼인데, 2050nm에서 2150nm까지는 양조식초의 흡수가 조제식초에 비해 낮은 패턴을 보이다가 2150nm에서 2250nm까지는 오히려 조제식초 보다 높은 패턴을 나타내고 있다. 이러한 경향은 이후 파장 영역에도 반복되는 것을 관찰할 수 있는데, 이러한 요인이 양조 식초와 조제식초 간의 판별에 기인할 것으로 예상된다.

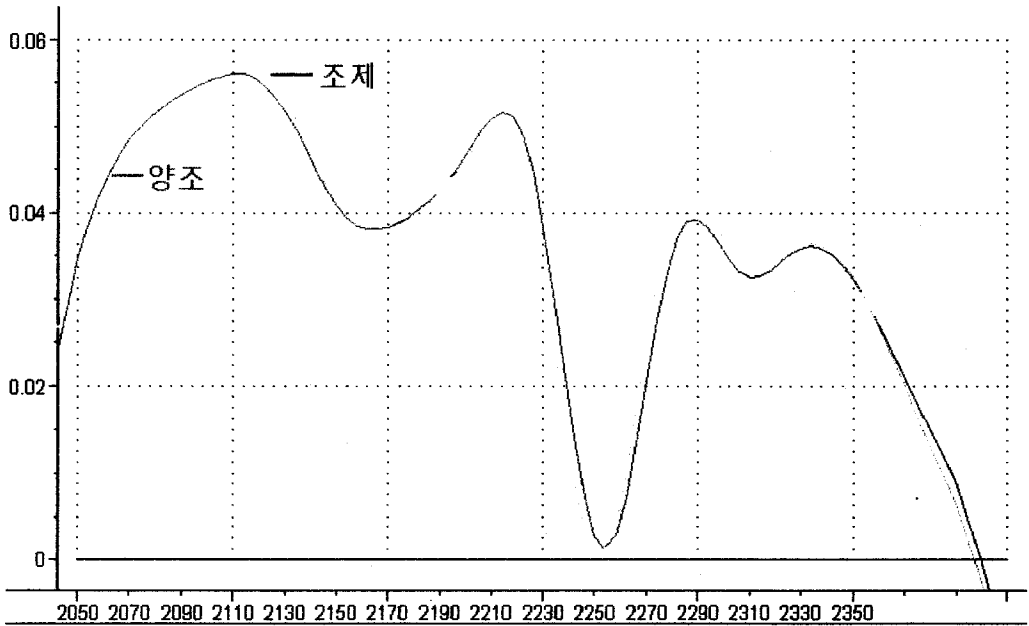


그림 8.31 연구용 근적외 분광기를 이용한 식초의 2차 미분 스펙트럼

나. 판별 분석 결과

본 실험의 경우 다양한 양조 식초를 구입하는데, 어려움이 있어, 판별 분석에 의해 검량식 작성을 수행한 결과를 표 8.10에 나타내었다. 검량식 작성 결과 매우 정확하게 양조 식초와 조제 식초를 판별할 수 있음을 알 수 있었는데, 1884 및 2052nm로 구성된 판별식에서 두 그룹간의 Mahalanobis distances는 6.8243이었으며, 각 그룹의 RMS(Root Mean Square) Distance는 각각 1.80283 및 1.03071이었다.

3과장으로 구성된 판별식에도 동일한 결과를 얻을 수 있었는데, 1870, 1884 및 2024nm로 구성된 판별식에서 두 그룹간의 Mahalanobis distances는 9.8464로 더욱 정확하게 측정되었으며, 두 판별식에서 모두 명확한 판별을 볼 수 있었다.

표 8.10 연구용 근적외 분석기에 의한 양조식초와 조제식초 간의 판별 분석 결과
(원 스펙트럼 이용)

Used Wavelengths(nm)		양조식초	조제식초	정확도(%)
1884, 2052	양조식초	16	0	100
	조제식초	0	21	
1870, 1884, 2024	양조식초	16	0	100
	조제식초	0	21	

이를 보다 가시적으로 나타내기 위해 1884nm 및 2052nm로 구성된 2파장 검량식을 이용해 2차원 평면상에 나타내면 그림 8.32와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 양조 식초와 조제 식초간에는 명확한 판별이 가능함을 알 수 있었는데, 약간의 특이할 점으로서 양조 식초 중 시중에서 구입한 시료가 아닌 양조 식초 제조 공장에서 구입한 시료의 경우 좌측 하단에 수렴하는 경향을 볼 수 있었다. 이는 제조 공정이 달라서 생기는 경향인지, 아직까지는 명확한 근거를 알 수는 없으나 제조 공장의 식초가 다소 빙점이 높은 것을 실험 과정 중에 관찰할 수 있었다.

판별의 정확도가 데이터의 처리방법별로 차이가 있는가를 조사하기 위해 원 스펙트럼 데이터를 사용하지 않고 이를 2차 미분하여 판별 분석을 수행하였다. 이 때, 2차 미분 조건은 아래와 같다.

- nm between output points : 4nm
- nm in moving average : 24nm
- nm per derivative segment : 24nm
- nm between derivative segment : 30nm

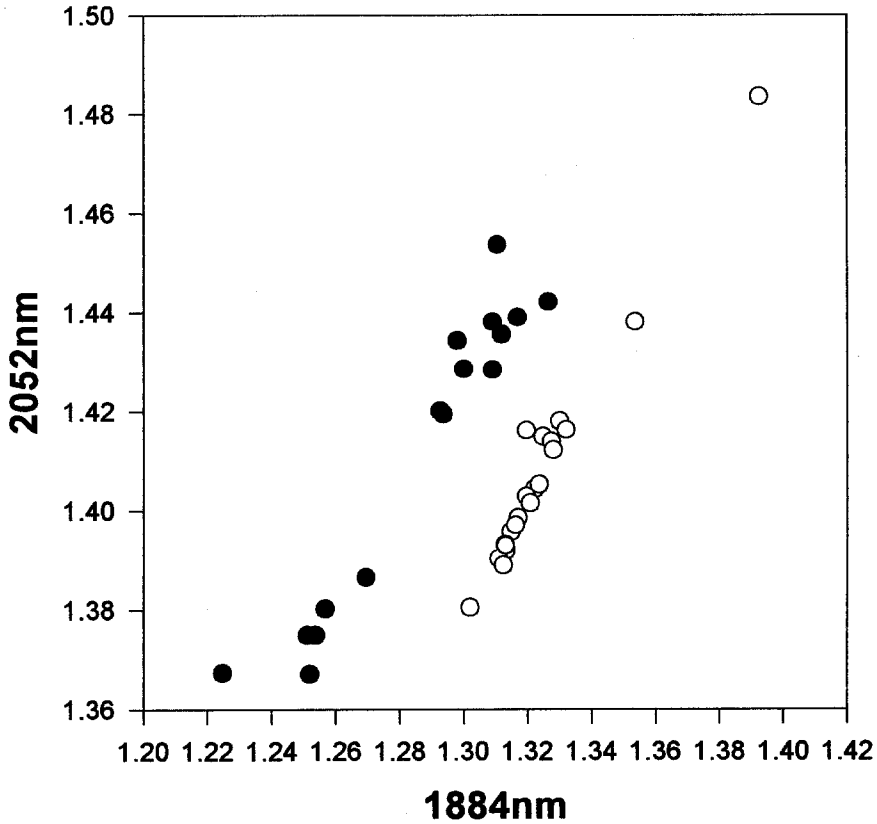


그림 8.32 연구용 근적외 분석기에 의한 양조식초와 조제식초의 판별 분석 결과
(원 스펙트럼을 이용 ● : 양조 식초, ○ : 조제 식초)

2차 미분을 수행하고 판별 분석을 수행한 결과는 표 8.11에 나타내었는데, 1336 및 1778nm로 구성된 판별식에서 양조 식초와 조제 식초 간에는 8.0295의 Mahalanobis distances를 나타내어, 원 스펙트럼 보다 더욱 명확하게 양조 식초와 조제 식초의 판별이 가능함을 알 수 있었다. 1596, 1882 및 1921nm로 구성된 판별식에서는 11.7945의 Mahalanobis distances을 나타내어 모두 100% 판별되는 경향을 볼 수 있었다.

표 8.11 연구용 근적외 분석기에 의한 양조식초와 조제식초 간의 판별 분석 결과
(2차 미분 스펙트럼 이용)

Used Wavelengths(nm)		양조식초	조제식초	정확도(%)
1336, 1778	양조식초	16	0	100
	조제식초	0	21	
1596, 1882, 1921	양조식초	16	0	100
	조제식초	0	21	

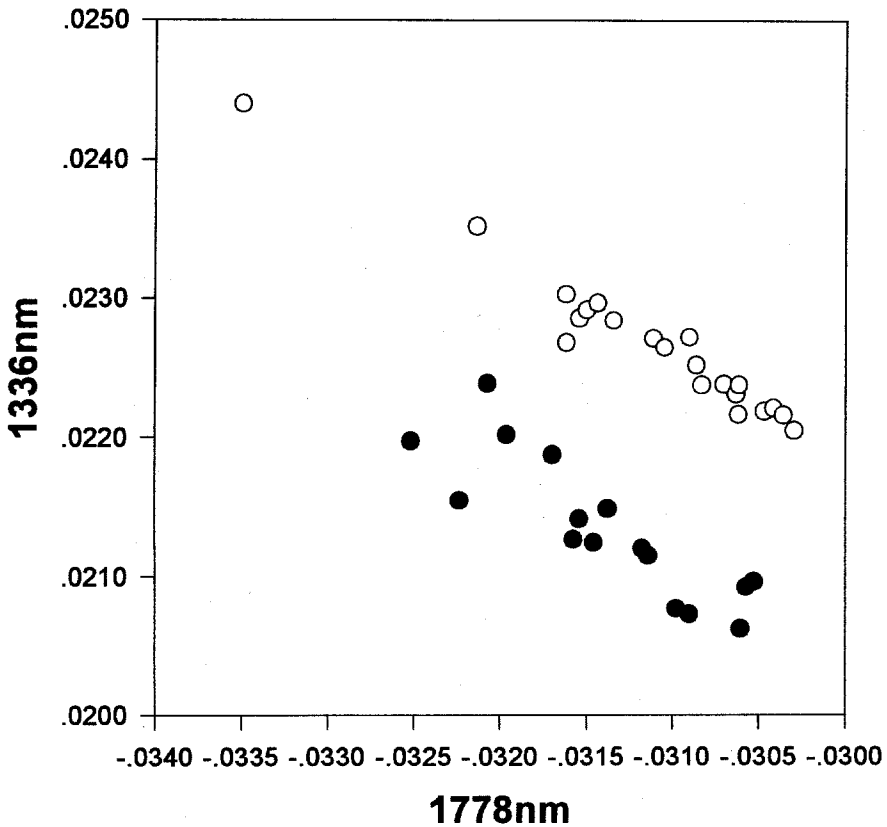


그림 8.33 연구용 근적외 분석기에 의한 양조식초와 조제식초의 판별 분석 결과
(2차 미분 스펙트럼을 이용 ● : 양조 식초, ○ : 조제 식초)

1336 및 1778nm로 구성된 판별식을 이용하여 보다 가시적으로 2차원 평면에 나타내면, 그림 8.33과 같다. 그림에서 보는 바와 같이, 양조 식초와 조제 식초간에는 명확한 판별이 됨을 알 수 있었다.

다. SIMCA에 의한 분석 결과

주성분을 추출하여 데이터를 분석하는 보다 진전된 통계 방식이 SIMCA에 의한 분류 분석인데, 연구용 근적외 분광기로 측정된 식초의 스펙트럼을 Unscrambler II 프로그램을 이용해 SIMCA 분석을 수행하였다.

먼저 양조 식초에 대한 주성분을 분석하여, 그 Scores를 그림 8.34에 나타내었다. 그런데, 주성분 Scores에서 다소 특이한 경향을 발견할 수 있는데, 양조 식초를 생산하는 공장에서 구입한 시료는 좌측으로 수렴되는 경향을 관찰할 수 있다. 이는 판별 분석에서 일정한 수렴의 경향과 관련성이 있을 것으로 판단된다.

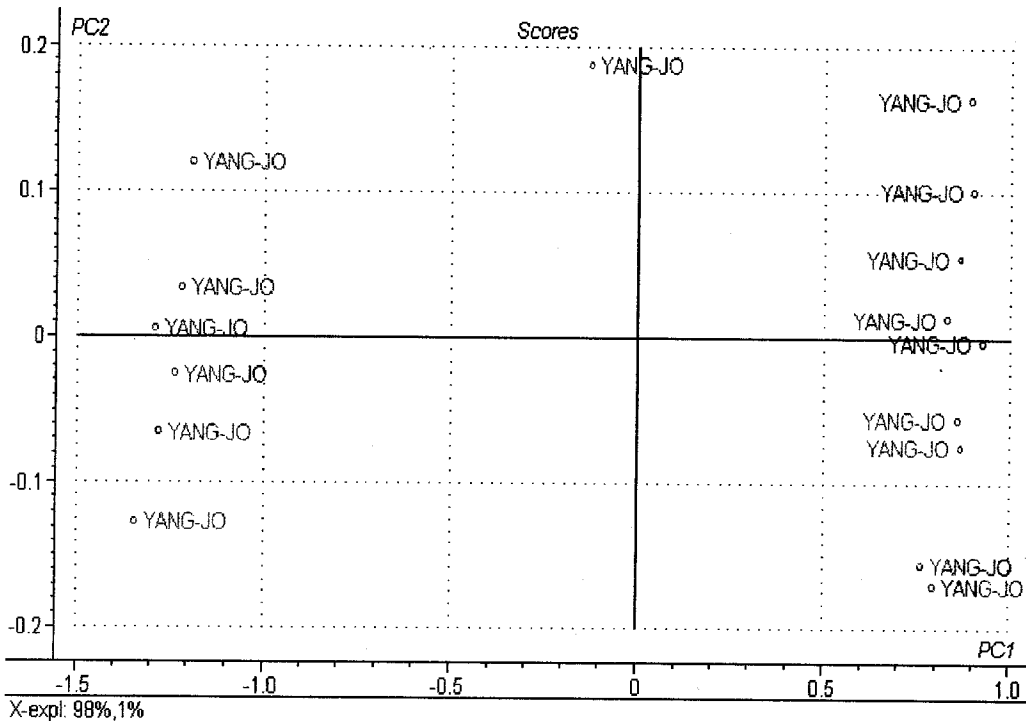


그림 8.34 양조 식초의 주성분 분석에 의한 SCORES

이러한 주성분 SCORES에 대한 주성분의 수를 그림 8.35에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 주성분의 수 1개로서 거의 대부분의 성분을 설명할 수 있는 경향을 볼 수 있어 주성분 추출이 매우 양호한 것으로 판단된다.

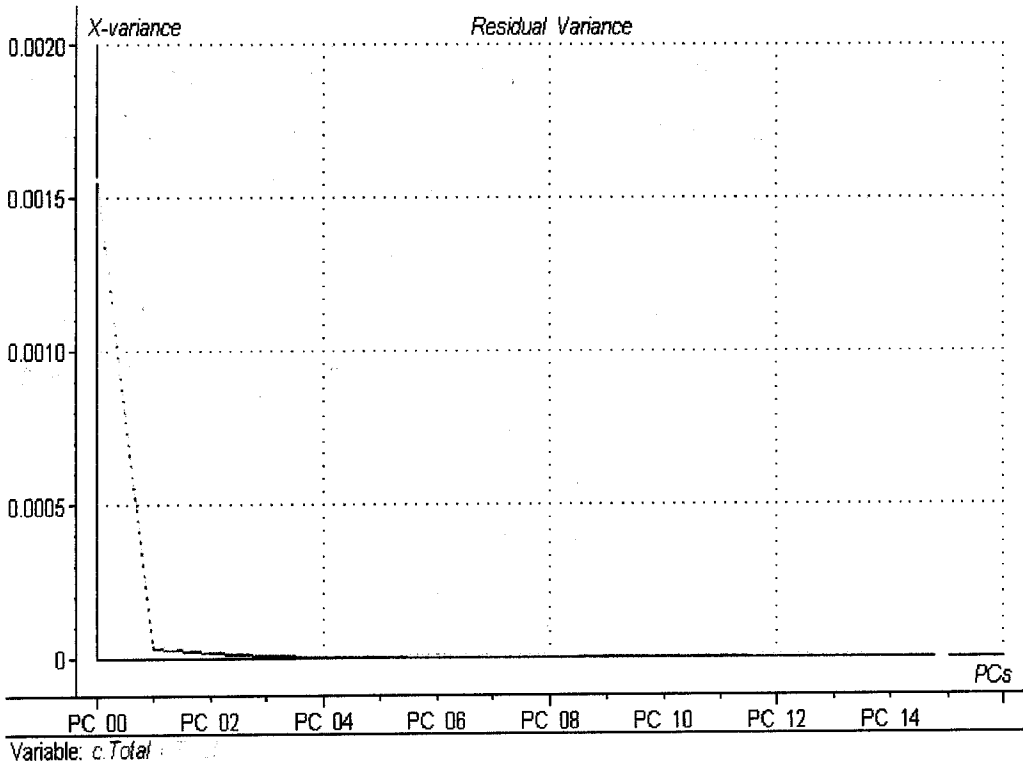


그림 8.35 주성분 분석을 위한 양조 식초의 주성분 수

조제용 식초에 대해서도 상기의 방법과 동일한 데이터 처리를 수행하였는데, 주성분 SCORES와 주성분 수를 그림 8.36 및 그림 8.37에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 조제 식초의 경우에는 주성분 SCORES에 특이할만한 것이 없었으며, 주성분 수는 양조 식초와는 달리 2개 또는 3개의 주성분이 필요한 것으로 판단되었다.

따라서 SIMCA을 위한 데이터 분석을 수행하기 위해서는 양조식초는 2개의 주성분을 사용하였으며, 조제 식초는 3개의 주성분을 이용하여 분류 분석을 수행하였다.

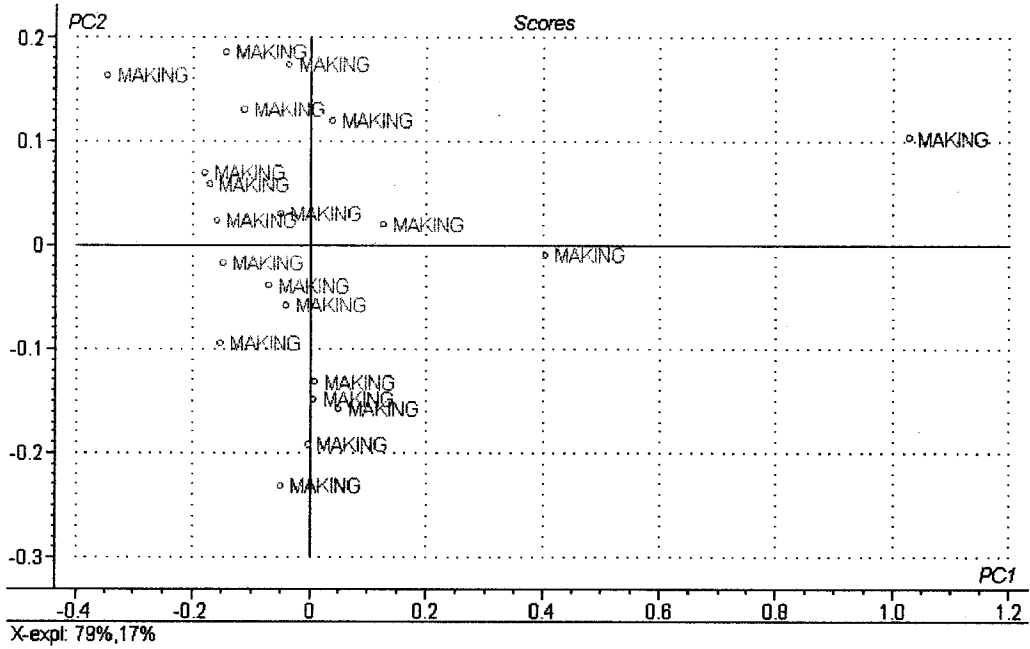


그림 8.36 양조 식초의 주성분 분석에 의한 SCORES

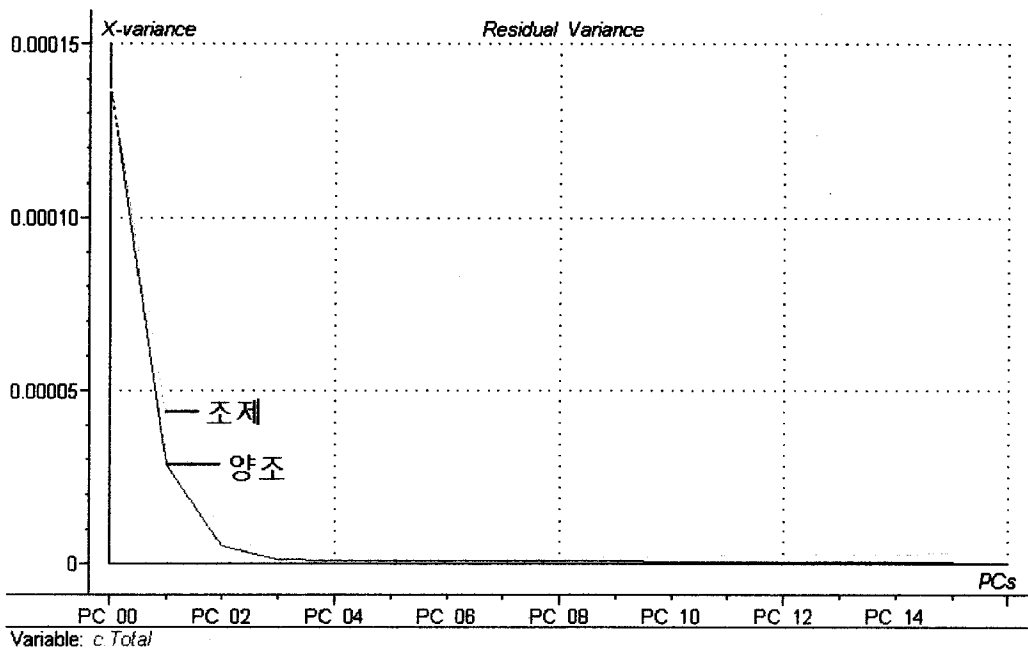


그림 8.37 주성분 분석을 위한 조제 식초의 주성분 수

이를 이용해서 SIMCA 분류분석을 수행한 결과, 그림 8.38에서 보는 바와 같이, 양조 식초와 조제 식초는 명확한 판별 경향을 찾을 수 있었다. 따라서, 데이터 분석에 상관없이 양조 식초와 조제 식초간에는 근적외 범으로 신속하게 판별할 수 있을 알 수 있었다.

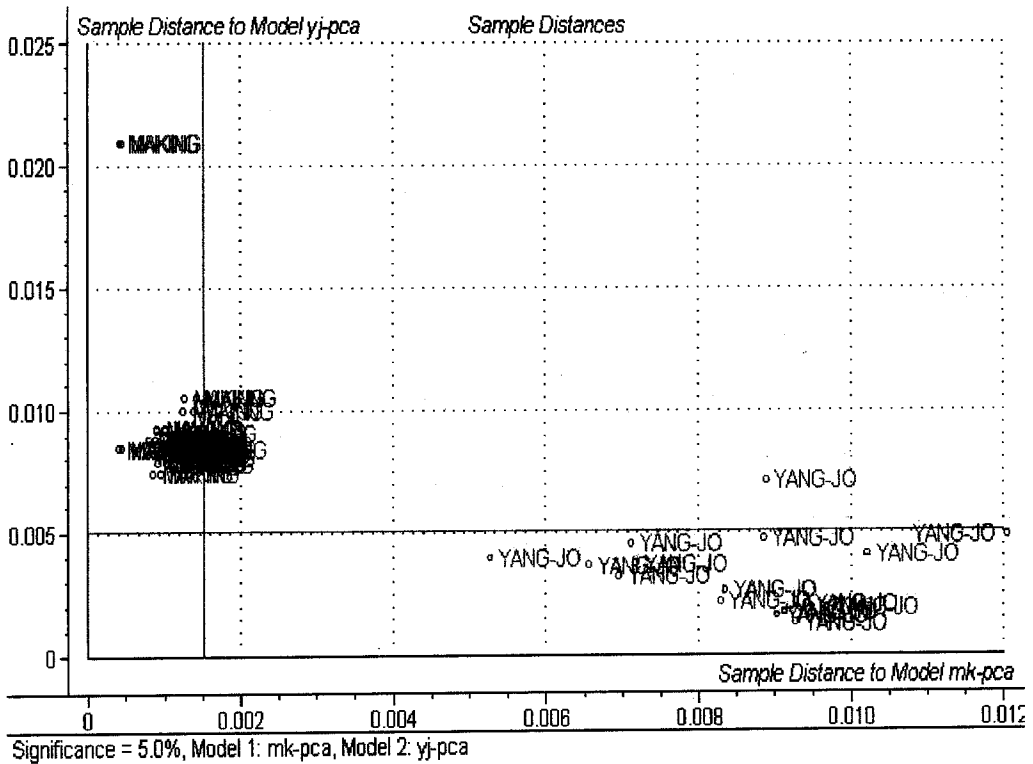


그림 8.38 SIMCA에 의한 양조 식초와 조제 식초의 분류분석 결과

4. FT-NIR에 의한 판별 결과

가. FT-NIR에 의한 스펙트럼의 측정

연구용 근적외 분석장치는 시간이 걸리고(약 20초~2분)되고 시료의 취급이 다소 불편하여, 이를 보다 빠르고 누구나 쉽게 측정할 수 있는 방법으로 Fourier transform Near Infrared Spectroscopy 장치를 이용하여 가능성을 고찰하였다.

FT-NIR의 장점은 근적외 광원을 Fiber로 유도하여 시료의 성상(고체나 액체, 경우에 따라서는 기체까지도)에 관계없이 쉽게 측정할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 두 개의 프리즘을 이용하는 장치의 특성상 매우 신속하게 스펙트럼을 측정할 수 있다(약 1초). 따라서 이를 이용해 식초의 병에 바로 광섬유 케이블을 넣고 측정한다면 매우 간편하리라 판단된다.

먼저 근적외 스펙트럼을 측정하기 위해서 장치의 광섬유를 그림 8.39와 같이 유도하였다. 유도된 광섬유 끝을 높이를 일정하게 조절할 수 있는 리프트 위의 식초 시료에 넣고 스펙트럼을 측정하였다.

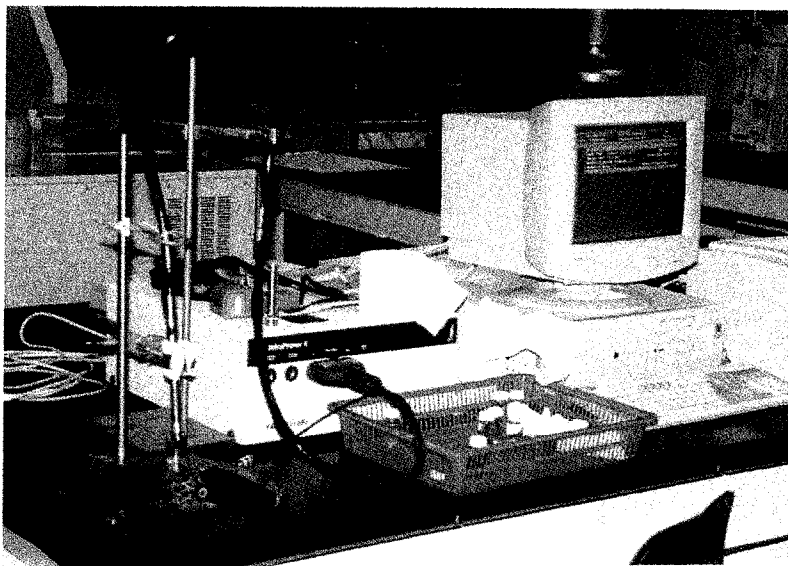


그림 8.39 FT-NIR에 의한 식초의 스펙트럼 측정 과정

시료의 측정부를 보다 확대하여 그림 8.40에 나타내었다. 이 때, 광섬유 다발의 끝의 각을 다소 두었는데, 이는 광섬유의 광원이 시료에 90° 로 정확하게 내려오게 하기 위해서이다.

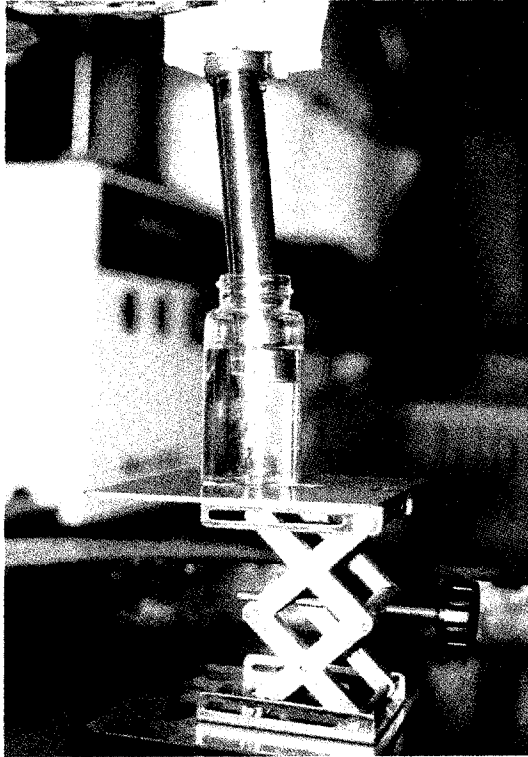


그림 8.40 높이를 조정할 수 있는 리프트 위에서 식초의 측정

다음으로는 시료의 높이에 따라서 스펙트럼의 차이를 살펴보기 위해 그림 8.41과 같이 광섬유 케이블의 끝을 조정하면서 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과 그림 8.42에 나타낸 바와 같이 시료의 측정면에 따라서 상이한 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 따라서 시료의 높이를 고정시키는 것이 매우 중요함을 알 수 있었는데, 본 실험에서는 상층부에 고정된 경우를 사용하여 그림 8.40과 같은 형태로 근적외 스펙트럼을 취하였다.

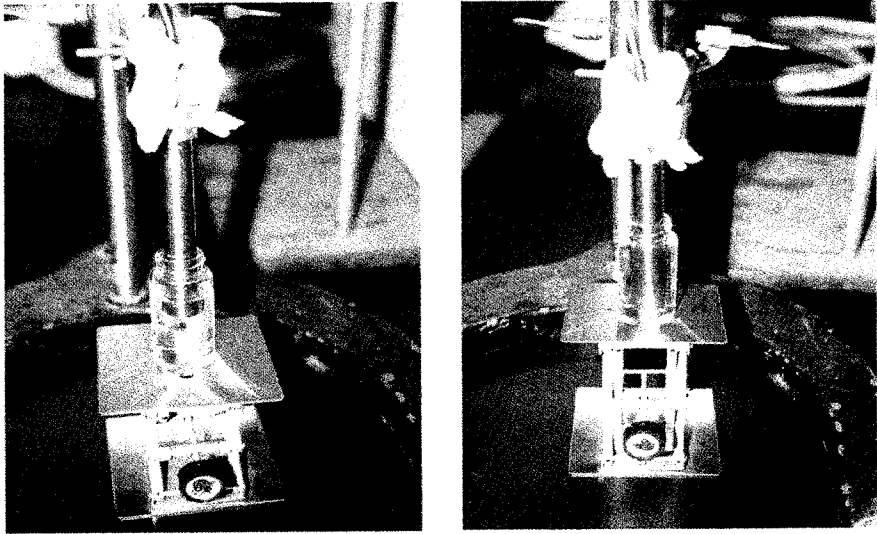


그림 8.41 시료의 높이를 조정한 경우 근적외 스펙트럼 측정 과정

FT-NIR로 근적외 스펙트럼을 측정함에 있어 높이를 조정하고 측정한 결과는 높이에 따라 다음을 그림 8.42에서 표현하였다. 그림의 A의 경우 시료에 광섬유 케이블이 잠기지 않게 한 경우인데, 이 때는 전체적으로 높은 흡광도와 피크의 높이가 다소 낮은 경향을 볼 수 있었다. 이 보다는 시료에 집적 담그는 것이 보다 많은 정보를 얻을 수 있다고 판단되어 B의 경우와 같이 시료의 표면에 살짝 담그고 스펙트럼을 측정하였다. 이때는, 전체적인 흡수는 떨어지면서 A의 경우와 유사한 경향을 보이고 있었다. C의 경우에는 시료의 상층부에 광섬유 케이블을 담그고 측정한 경우인데, 스펙트럼의 패턴이 비교적 양호한 것으로 판단되었다. D와 E의 경우에도 C와 유사한 결과를 얻을 수 있었으며, 단지 시료의 바닥 즉, 시료병과 시료대의 영향이 있을 것으로 판단되어, F의 경우에는 1280nm에서 또 하나의 피크가 보이고 1070nm의 영역에서는 A와 동일한 경향의 스펙트럼이 측정되었다.

따라서 본 전체리 결과, 시료의 상층부에서 측정함이 가장 양호함을 알 수 있었으며, 이후 실험에서는 시료의 상층부에서 측정할 수 있도록 리프트로 고정하였다.

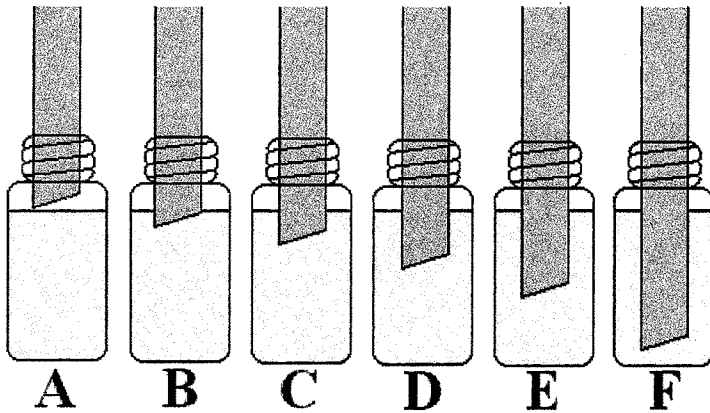
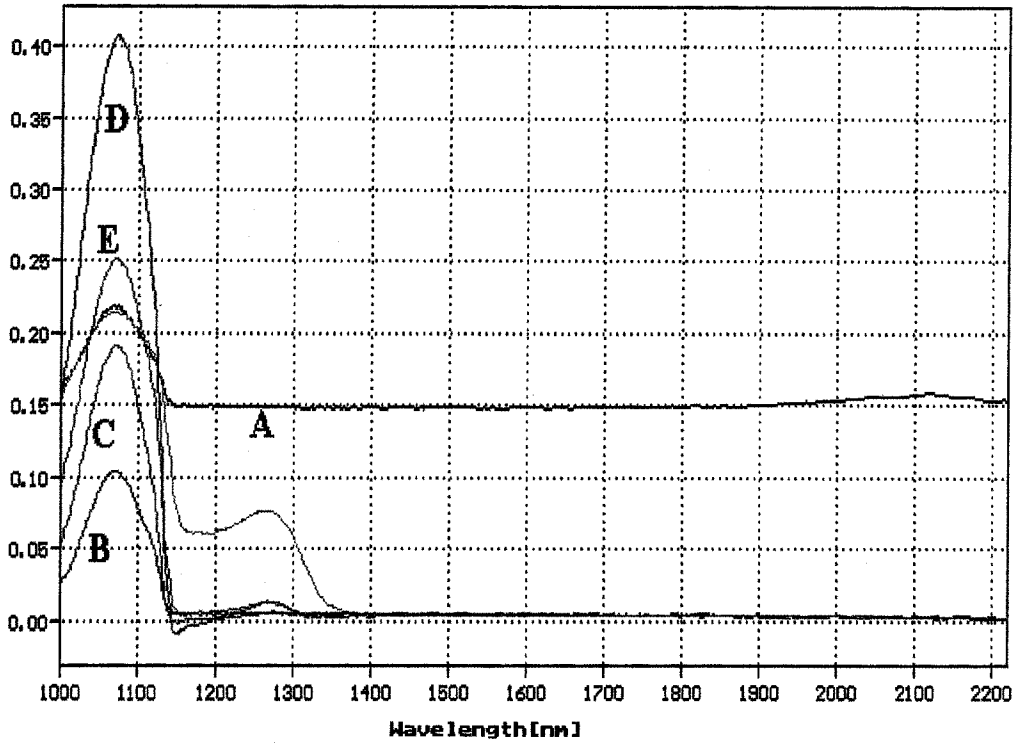


그림 8.42 시료의 높이에 따른 근적외 스펙트럼

이러한 측정 조건으로 양조 식초 전체의 스펙트럼을 측정한 결과는 그림 8.43에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 1070nm의 영역에서는 하나의 큰 피크의 스펙트럼을 보이고 있음을 관찰할 수 있었다.

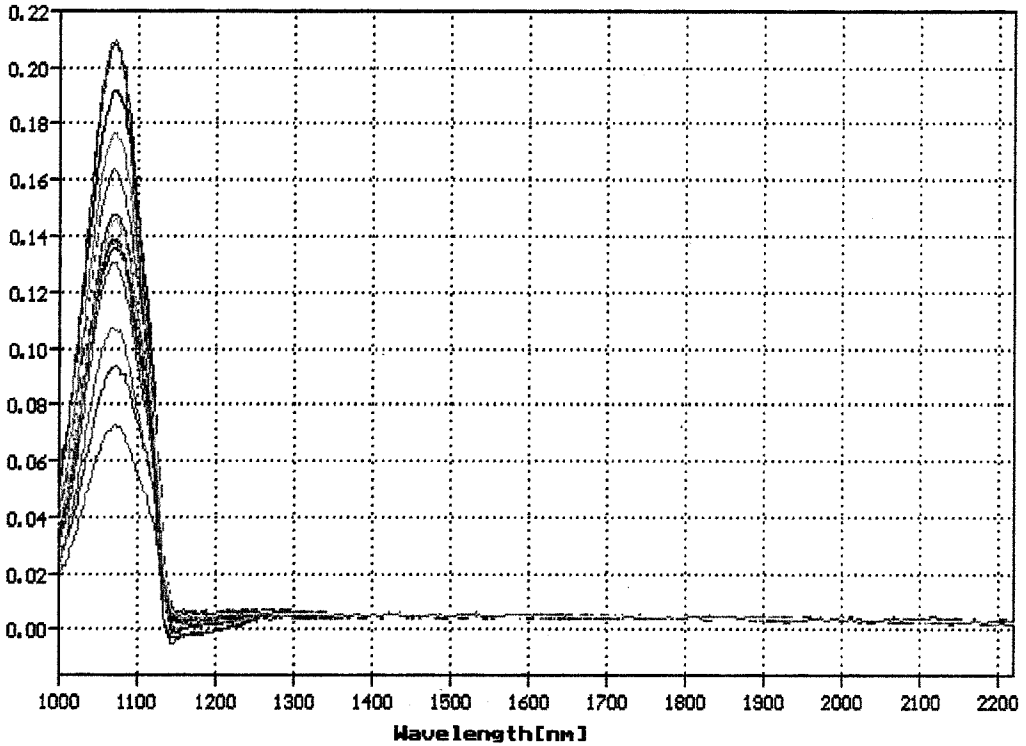


그림 8.43 FT-NIR에 의한 양조 식초의 근적외 스펙트럼

같은 방법으로 조제된 식초도 FT-NIR에 의해 스펙트럼을 측정하였는데, 측정된 스펙트럼은 그림 8.44에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 양조 식초의 근적외 스펙트럼과 유사한 패턴을 하고 있음을 알 수 있는데, 역시 1070nm의 영역에서는 큰 피크를 나타내고 있다.

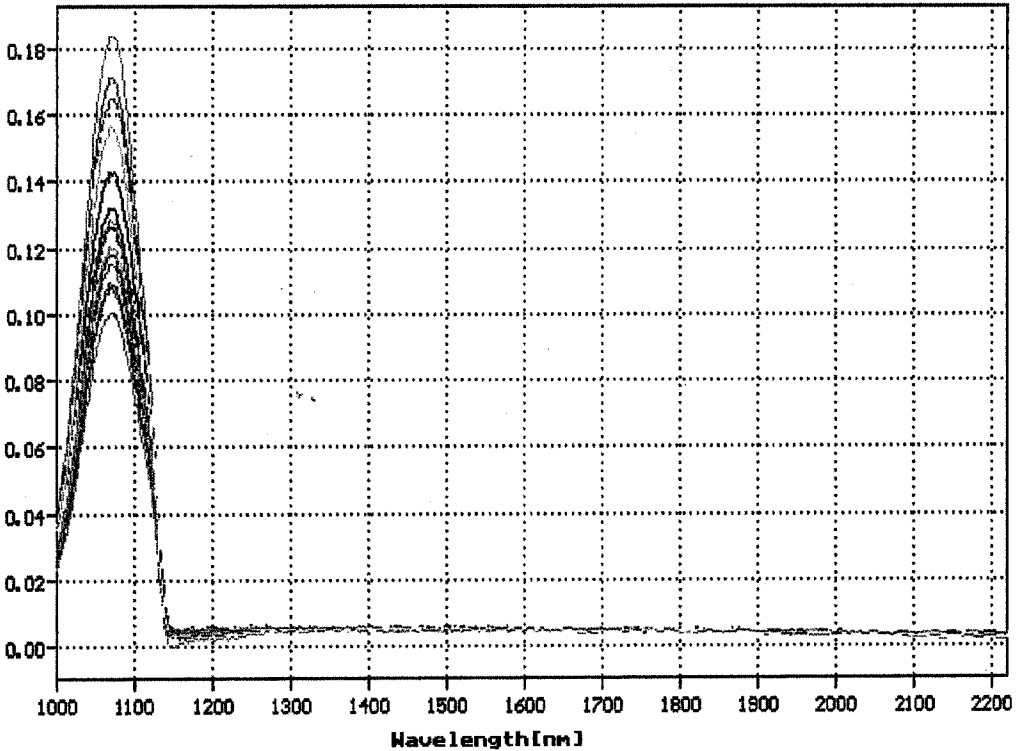


그림 8.44 FT-NIR에 의한 조제 식초의 근적외 스펙트럼

나. FT-NIR로 측정된 스펙트럼의 분류분석

이상에서 얻은 근적외 스펙트럼으로 PCA에 의한 분류분석을 수행하였는데, 그 결과 그림 8.45에 주성분 분석에 의한 결과를 나타내었는데, 그림에서 검은 숫자는 양조 식초(B)를 나타내고 붉은 색은 조제 식초(R)를 나타내고 있다.

본 결과는 양조 식초와 조제식초의 판별력이 다소 떨어짐을 나타내고 있는데, 전체적으로 양조 식초는 넓은 영역을 이루면서 가장자리에 자치하고 있고, 조제된 시료는 중앙부에 밀집되는 현상을 볼 수 있다. 이것은 시료의 수집에 따른 변이를 나타내고 있는 것으로 판단되며, 아직까지 FT-NIR에 의한 판별력이 낮은 이유는 고찰 중에 있다.

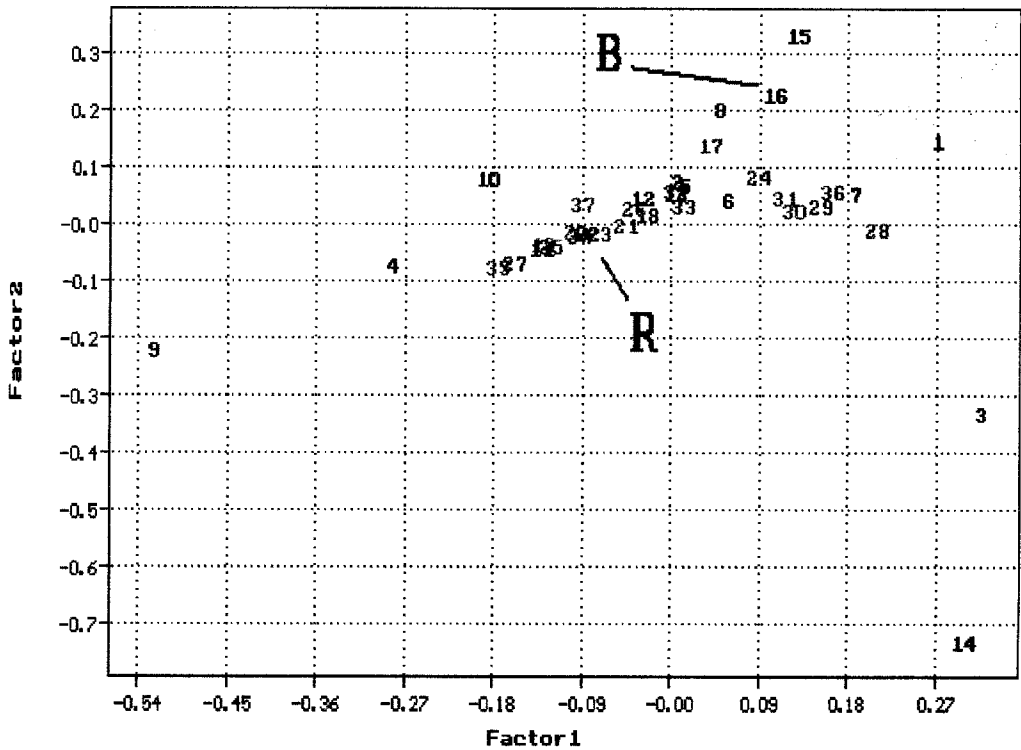


그림 8.45 FT-NIR에 의한 양조 식초와 조제 식초의 주성분 분류 분석 결과

다. 정확도 향상을 위한 FT-NIR 스펙트럼 측정

FT-NIR에 의해 측정된 스펙트럼으로 주성분에 의한 분류분석을 수행한 결과, 비교적 낮은 정확도로 측정되었다. 따라서 그 원인을 고찰한 결과 근적외 스펙트럼을 측정함에 있어 확산만 시키고 반사가 되지 않아 되돌아오는 빛의 조절이 어려웠던 것으로 판단된다. 따라서 1070nm에서 단일 피크만을 관찰할 수 있을 뿐 어떠한 정보도 확인할 수가 없었다. 이로 인해 비교적 적은 정보로 분류분석을 수행하였기 때문에 정확도가 낮아졌으리라 판단되어 그림 8.46과 같이 확산 반사가 가능한 형태로 근적외 스펙트럼을 측정하였다.

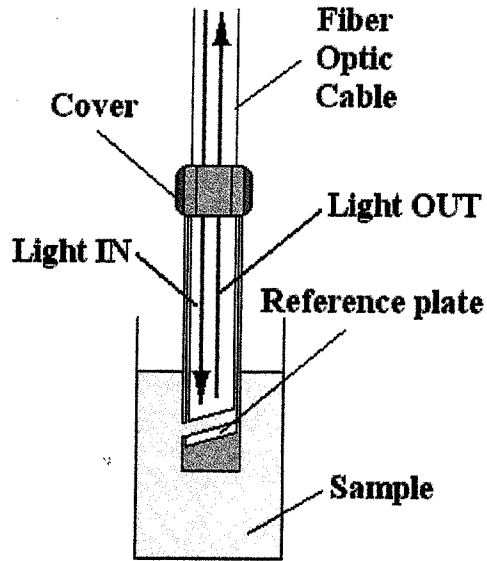


그림 8.46 확산 반사에 의한 식초의 FT-NIR 스펙트럼 측정

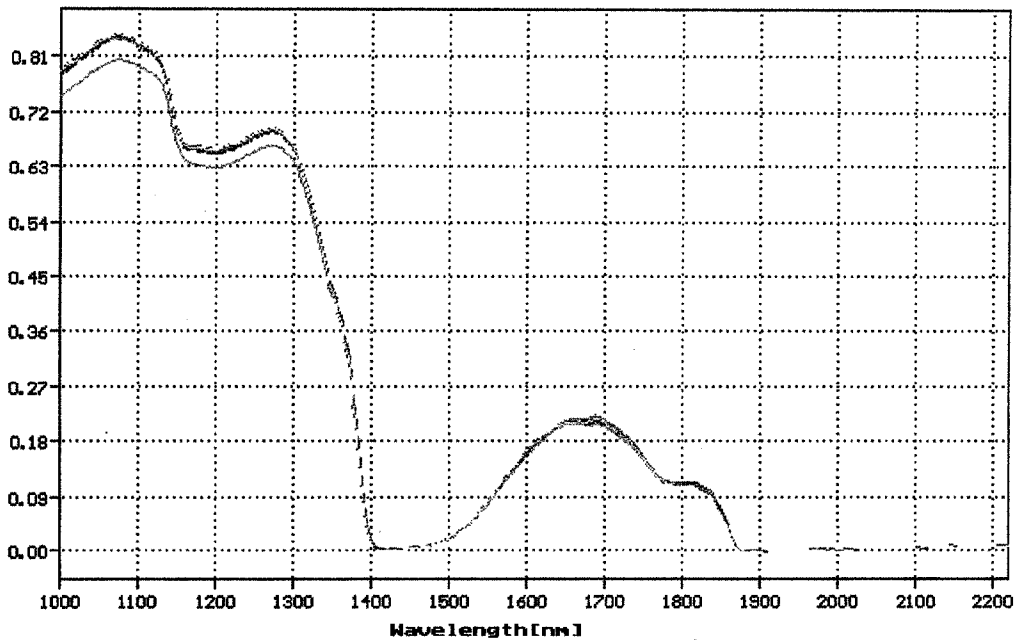


그림 8.47 확산 반사에 의한 양조 식초의 FT-NIR 스펙트럼

그림 8.47은 개선된 방법에 의해 측정된 FT-NIR의 스펙트럼이다. 앞서 언급한 것과는 달리 근적외 영역에서 몇 개의 봉우리를 보이고 있었으며, 시료의 측정상태도 매우 균일한 조건으로 측정된 것인데, 이는 스펙트럼이 시료간에 확산반사 강도가 들뜸이 없는 것에서 관찰되어진다.

그림 8.48은 조제 식초의 스펙트럼을 나타내었는데, 양조 식초와 유사한 패턴으로 측정되었음을 알 수 있으며, 스펙트럼간에도 큰 변이 폭을 보이지 않고 있다.

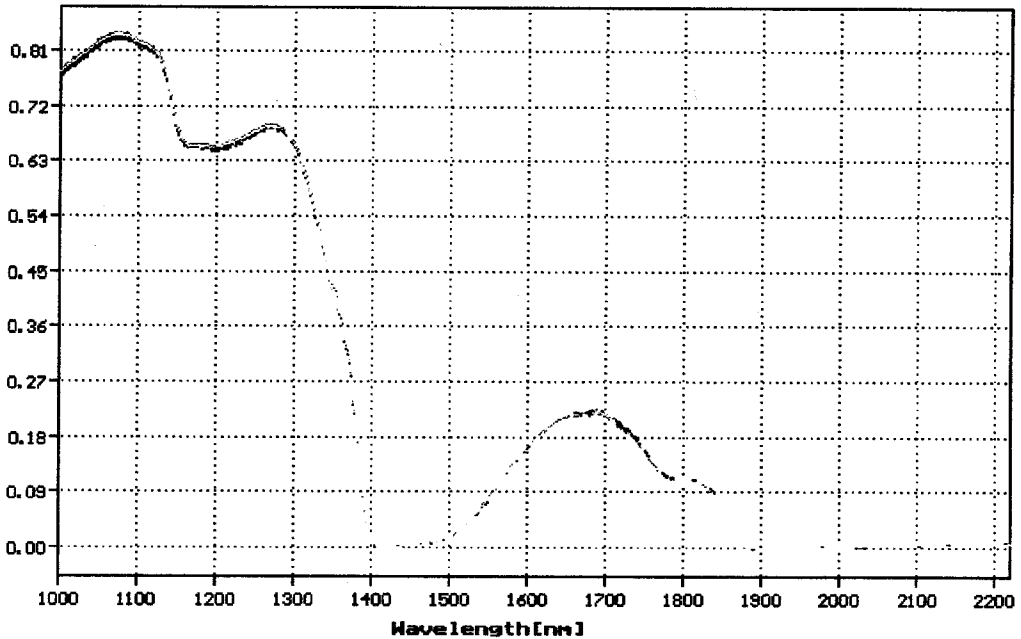


그림 8.48 확산 반사에 의한 조제 식초의 FT-NIR 스펙트럼

보다 개선된 방법으로 측정된 근적외 스펙트럼을 이용하여 주성분 분류분석을 행한 결과는 그림 8.49에 나타내었다. 그림에서 붉은 색으로 나타낸 부분이 조제 식초 그룹(R)이고 검은 색으로 나타난 것이 양조 식초(R)인데, 이들 간에는 제1주성분과 제2주성분에 의해 어느 정도 경향성이 있게 판별이 되고는 있으나 아직 명확하게 판별이 되지는 않았다. 따라서 이에 대한 고찰이 계속되어야 할 것으로 판단되었다.

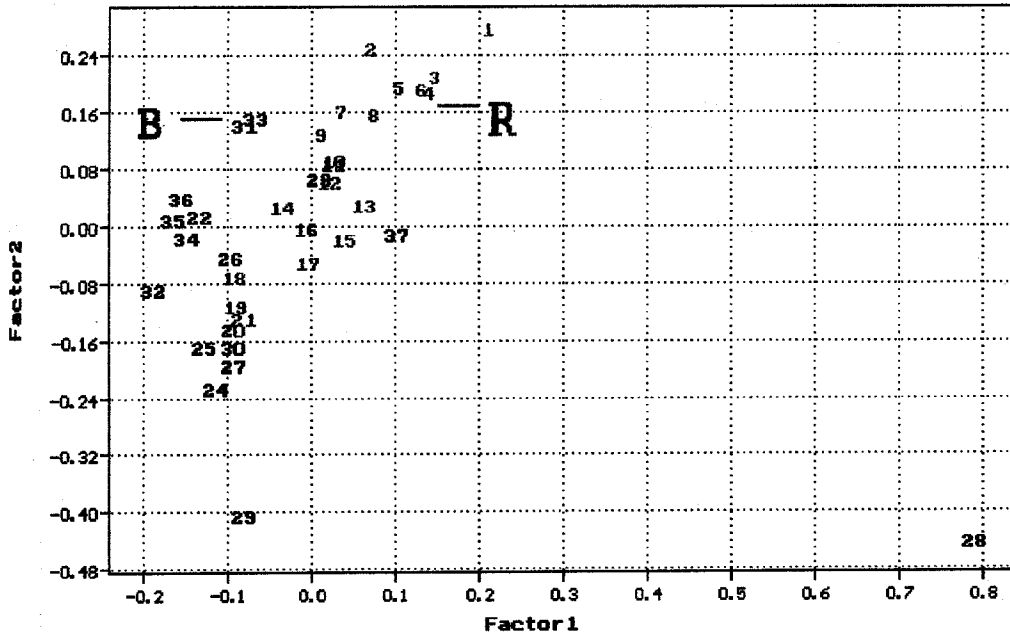


그림 8.49 개선된 방식으로 측정된 스펙트럼으로 양조 식초의 분류분석 결과

5. 요약

근적외분석기를 사용하여 식초의 산도를 측정하는 방법과 양조식초의 진위를 판별할 수 있는 방법에 대하여 연구하였다. 근적외분석기를 사용하여 식초의 유효성분인 산도를 측정할 경우 현장용 분석기를 사용하여 pathlength를 0.2mm로 한 경우 6개의 파장을 추출하여 측정한 경우 유효파장으로 1445, 1982, 2139, 2180, 2230 및 2336nm가 선정되었으며 상관계수는 0.9972로 매우 높게 나타났다. 또한 연구용 분석기로 유효파장 6개를 추출한 경우 1108, 1120, 1176, 2196, 2240 및 2404nm가 선정되었고 이대 상관계수는 0.9976으로 매우 높게 나타났다. 이러한 결과는 근적외분석기로 식초의 산도를 측정할 경우 현장용분석기를 사용하여도 좋은 결과를 얻을 수 있음을 보여주었다.

조제 식초와 양조 식초간의 전질소의 함량은 양조 식초의 경우가 많이 함유됨을 알 수 있었다. 이는 양조 과정에 들어가는 원재료 및 부재료에 기인하는 것으로 판단된다. ICP에 의해 분석한 미량 금속 성분은 Se의 경우를 제외하고는 모든 성분에 대해 대조구인 조제 식초에서는 거의 검출되지 않았으나 양조 식초의 경우에는 많은 함량을 보이고 있었다. 또한 양조 식초의 경우에도 원재료인 청과물이나 곡물의 종류에 따라 다소 차이를 보이고 있는 것을 관찰할 수 있었는데, Ba의 경우에는 감식초와 현미 식초에서 많은 함량을 보이고 있고, K는 감식초에서만 높은 함량을 보이고 있다. 또한 Mn도 감식초에서 다른 식초와는 달리 높은 함량을 보이고 있으며, Zn도 유사한 패턴을 가지고 있었다.

비파괴 측정법으로서는 양조 식초와 조제 식초간에는 연구용 근적외 분석기와 FT-NIR에 의한 분석을 수행하였는데, 연구용 근적외 분석기에 의해 측정된 근적외 스펙트럼은 판별 분석 결과 매우 높은 정확도로 두 그룹간의 판별이 가능한 것으로 나타났다. 원 스펙트럼의 경우, 1884 및 2052nm로 구성된 검량식에서 양조 식초와 조제 식초간에는 6.8243의 Mahalanobis distances를 나타내었으며, 1870, 1884 및 2024nm로 구성된 판별식에서는 9.8464로 나타났다. 이를 2차 미분한 경우에는 더욱더

두 그룹간의 차이를 볼 수 있었는데, 1336 및 1778nm로 구성된 판별식에서 두 그룹간의 Mahalanobis distances는 8.0295이었으며, 1596, 1882 및 1921nm로 구성된 판별식에서는 11.7945로 나타나 매우 높은 정확도로 판별됨을 알 수 있었다.

데이터의 분석방법을 달리하여, SIMCA에 의한 분석 결과에서는 양조식초에서 다소 특이한 주성분 Scores를 볼 수 있었는데, 양조 식초를 조제하는 공장에서 구입한 시료에서 시중에서 구입한 시료 보다 다소 분산 정도가 차이가 있음을 알 수 있었다. 이를 포함하여 두 그룹간의 주성분을 구한 후, 양조 식초는 2개의 주성분을 이용해서, 조제 식초는 3개의 주성분을 이용해서 분류분석을 수행한 결과, Coomans plot에서 두 그룹간에는 명확한 판별이 됨을 알 수 있었다.

시료의 핸드링이 간편하고, 측정 시간이 보다 신속한 FT-NIR을 이용하여 양조 식초와 조제 식초의 근적외 스펙트럼을 측정된 결과 9300cm^{-1} 에서 높은 하나의 피크가 식초에서 나타남을 알 수 있었는데, 시료의 측정조건을 고정한 후, 이들의 스펙트럼을 측정된 결과, 전체적으로 유사한 경향을 보였다. 그러나 PCA에 의한 분류분석을 수행한 결과에서는 연구용 근적외 분석기만큼 명확하게는 판별이 되지 않았지만, 양조 식초는 넓은 분산 분포를 가지면서 자장자리의 영역을 차지하고 있었으며, 조제 식초는 중앙에 집중되는 경향을 보이고 있어, 판별의 잠재력을 보여 주고 있었다.

보다 개선된 방법으로 FT-NIR 스펙트럼을 측정하였는데, 확산 반사가 가능하도록 하였으며, 시료의 측정이 일정한 조건이 되도록 하여 시료의 측정 에러를 최대한 줄이고 스펙트럼을 얻었다. 이렇게 얻어진 스펙트럼으로 분류분석을 행한 결과 일정한 경향성이 있게 판별되었으나 아직 명확한 판별을 할 수는 없어 이에 대해서는 계속적인 고찰이 필요하다고 판단되었다.

제 4절 참고문헌

- 1) 하덕모 : 발효공학, 개문사, pp375 - 384 (1978)
- 2) 김찬조, 박윤중, 이석건, 오만진 : *Acetobacter sp.* 와 그 변이균주를 이용한 식초산 발효에 관한 연구, 한국산업미생물학회지, 9, 139 (1981)
- 3) 정동효 : 식초발효에 관한 연구, 중대논문집, 24, 181(1980)
- 4) 노완섭 : 아세트산 발효에 관한 연구, 한국산업미생물학회지, 6, 115 (1978)
- 5) 임춘언 : 시판 식초류의 보존제에 대한 조사연구, 경남공전대 논문집, 9, 191(1981)
- 6) Osawa, Y. et al : Report of Shinshu-Miso Research Institute, 20, 24 (1979)
- 7) Iwamoto, M. : Journal of Japan Society of Food Science and Technology., 27, 464 (1980)
- 8) H. Yasuhira, Y. Yokota and Y. Kimamura : Application of NIRS Analysis in Miso, Proc. of the 2nd Internatioanl NIRS Conference, edited by M. Iwamoto and S. Kawano, Korin Publishing, Japan. (1989)
- 9) 양희천, 최종성 : 클로버꽃 식초에서 분리한 초산균의 생리적 연구, 한국농화학회지, 22(3), 150-159 (1979)
- 10) 정기태, 이송준, 류청, 라종성, 박건호, 최봉, 매실을 이용한 식초제조방법 연구, 농시논문집, 34(2), 65~69 (1992)
- 11) 오영준, 배를 이용한 식초의 발효조건에 관한 연구, 한국영양식량학회지, 21(4), 377~380 (1992)
- 12) 황희선, 박홍주, 전해경, 장창문, 사과와 낙과를 이용한 농가간이식초 제조, 농시논문집, 32(2), 40~47 (1990)
- 13) 中嶋 實, 中川秀新, 本江 薫, 山下市二, 青木草平, 三社柿から分離した醋酸菌に

- よる 柿醋酸菌酵過程の成分變化, 日本食品工業協會紙, 34(12), 818~825 (1987)
- 14) 김미경, 김미정, 김소연, 정대성, 정용진, 김순동, 복발효 감식초의 품질.
동아시아식생활지, 4(2), 39-44 (1994)
- 15) 원충연, 감식초 제조와 품질에 관한 연구. 영남대학교 대학원 석사학위논문
(1994)
- 16) 차원섭, 박준희, 김진구, 감식초 생산에 관한 연구. 상주농잠전문대학논문집, 20,
29-32 (1996)
- 17) 김해중, 박세호, 박창희, 보리식초 제조에 관한 연구. 한국식품과학회지, 17(5),
350-354 (1985)
- 18) 中川秀幸, 中嶋 實, 山下市二, 青木草平, 柿果汁のアルユイール醱酵過程における
成分變化. 日本食品工業協會紙, 33(11), 786~790 (1986)
- 19) 山崎 辛, 柿中克照, 土佐典照, 醋江修平, 靜置醱酵及び密閉系連續 ?過リアクター
による 柿醋の製造, J. Brew. Soc. Japan, 84(7), 481~485 (1987)
- 20) 정석태, 김지강, 장현세, 김영배, 최종욱, 감식초 제조를 위한 초산발효 최적 조건
및 감식초의 품질특성, 농산물저장유통학회지, 3(2), 171~178 (1996)
- 21) 정석태, 김지강, 장현세, 김영배, 최종욱, 감식초 제조를 위한 감펄프의 알콜발효
시 펙틴분해효소 처리의 효과, 농산물유통학회지, 3(2), 179~185 (1996)