최 종
연구보고서

비파괴 측정법에 의한 사과의 품질평가 및 용도판정 자동화 기술 개발

Development of non-destructive method for quality evaluation and distribution of apple fruit

연구기관

경 북 대 학 교

농 림 부

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림특정연구사업의 연구 보고서 입니다.

2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림특정연구사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.

3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “비파괴측정법에 의한 사과의 품질평가 및 용도판정 자동화 기술개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

1998년 12월 29일

주관연구기관명 : 경북대학교
총괄연구책임자 : 박 우 철
세부연구책임자 : 조 래 광
연 구 원 : 손 미 령
연 구 원 : 권 영 길
연 구 원 : 강 상 재
연 구 원 : 서 상 현

협동연구기관명 : 대구사과연구소
협동연구책임자 : 류 언 하
연 구 원 : 김 호 열
연 구 원 : 권 헌 중

요 약 문

Ⅰ. 제 목

비파괴 측정법에 의한 사과의 품질평가 및 용도판정 자동화 기술개발

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 중요성

1. 연구개발의 목적

생사과를 파쇄하지 않은 상태에서 수분, 당도, 경도 및 산도 등 내부 품질인자를 동시에 신속하게 측정할 수 있는 기술을 개발하여 수확한 사과를 용도별로 자동분류함으로서 고품질의 사과를 유통시킬 수 있으므로 사과산업의 국제 경쟁력 제고와 사과 생산자 단체의 수익을 증대시키고자 함.

2. 연구개발의 중요성

가. 현재 재배농가 및 생산자 조합은 수확한 사과를 크기, 모양, 색깔에 기준을 두어 선별하고 있는데 실제 소비자들은 사과의 품질평가 기준을 맛과 신선도로 평가하고 있으므로 단맛, 신맛, 경도, 수분함량 등의 내부 품질요인도 함께 고려하여 동시에 측정할 수 있는 비파괴 측정기술의 도입이 필요함.

나. 기존의 품질검사는 사과를 파쇄하여 얻은 즙액으로 당도 및 산도를 측정하거나 사과에 구멍을 뚫어 경도를 측정하므로 측정 후 상품성이 없어지고, 개별검사가 아니라 무작위로 몇 개씩 발췌하여 표본검사를 실시하므로 개체간의 품질 보증제도를 실행할 수 없으며 그 결과 사과의

지명도가 점차 낮아져 이를 회복할 수 있는 비파괴 품질평가 기술의 개발이 시급한 실정임.

다. 경상북도의 예산지원을 받아 수행중인 사과의 북미 수출 타당성을 조사하는 연구에서는 병충해, 농약 잔류에 관한 보증을 거쳐야 하는 등의 실험이 수행되었으나 품질기준으로는 아직도 크기와 색깔만을 고려하고 있는데 외국의 품질기준인 경도, 당산비 등을 고려할때 내·외부의 종합적인 품질요인들을 개체별로 자동적으로 측정할 수 있는 비파괴 품질평가 기술의 개발이 필요한 실정임.

라. 생산된 사과를 유통하는 과정에서 품질에 따른 등급화가 되어있지 않아 과다한 유통마진이 발생하는데, 품질인증제를 시행하므로서 유통마진을 감소할 수 있어 생산자는 수익성을 제고할 수 있고 소비자는 고품질의 사과를 경제사정과 기호도에 맞게 구입할 수 있어 생산자와 소비자 모두에게 이익을 줄 수 있는데 이러한 사과의 품질인증제 시행을 위해서는 품질평가 자동화 기술이 필수적임

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

1. 근적외 분광분석법을 이용한 생사과의 품질측정 자동화 기술개발

가. 사과의 당도 측정 가능성 및 정확도 향상을 위한 연구

- 굴절당도, 개별당 및 총당, 감미도, 총고형물 함량 조사

나. 사과의 산도 측정 가능성 및 정확도 향상을 위한 연구

- 유리산 함량, 사과산 함량 조사
- 수확기용 검량식 작성, 저장사과용 검량식 작성

다. 사과의 경도 측정 가능성 및 정확도 향상을 위한 연구

- 경도의 비파괴 측정시에 정확도에 영향을 주는 인자 조사

- 가용성 펙틴 및 메톡실 함량에 의한 경도 표현 가능성 조사

라. 사과의 수분함량 측정 가능성 및 정확도 향상을 위한 연구

- 진공건조법 및 동결건조법에 의한 비파괴측정 정확도 비교

마. 사과의 색깔 측정 가능성 및 정확도 향상을 위한 연구

- 광학계 및 추출법에 의한 비파괴측정 정확도 비교

2. 사과의 용도판별 자동화 및 유통기술 개발

가. 사과의 용도판별을 위한 기준 설정

- 생과용, 저장용 및 가공용 분류 기준 조사

나. 사과의 용도판별 자동화를 위한 소프트웨어 개발

- 소프트웨어 원리 및 프로그램 제작

다. 사과의 출하시기 결정기준 설정

- 저장중 사과내부 품질 성분 변화 조사

3. 사과의 최적 수확시기 판정기술 개발

가. 수확시기에 따른 사과의 품질성분 변화 및 수확시기 결정인자 조사

- 재배위도별, 과실크기별, 생육기간별 차이 조사

나. 수상사과의 내부품질성분 비파괴 측정가능성 조사

다. 사과 수확시기 판정기술의 근거 및 측정기 개발 조건

Ⅳ. 연구개발 결과

1. 사과의 단맛을 굴절당도, 고형물 함량, 당함량으로 표현하여 비파괴 측정하는 것이 가능하였으며 실제로 사람이 느낄수 있는 감미도로 나타내어 단맛이 높은 것과 낮은 것을 구별해 내는 것이 가능하였다.

2. 사과의 신맛을 적정법에 의한 유리산 함량이나 대표적인 산인 사과산 함량으로 표현하여 비파괴 측정하는 것이 가능하며 수확기와 저장사과에 적용할 수 있는 별도의 검량식을 작성하였다.

3. 사과의 단단함과 신선함을 나타내는 경도는 texture analyzer를 사용하여 경도범위가 넓은 시료를 수집한 후 과피가 있는 채로 측정하여 그 평균값을 경도 데이타로 사용할 경우 가장 높은 비파괴 측정 정확도를 나타내었다. 경도값은 과육중 세포벽 물질과 관련있으며 가용성 팩틴 함량 및 메톡실 함량에 대하여 경도를 표현할 수 있는 가능성도 확인하였다.

4. 수분함량은 동결건조법을 사용하여 높은 정확도로 비파괴 측정을 할 수 있었다.

5. 색깔은 색차계에 의한 a-value로 표현하여 높은 정확도로 비파괴 측정이 가능하였다.

6. 보다 안정된 검량식 개발을 위하여 생산지, 생산년도, 저장방법, 봉지착용유무 등 다양한 변이를 가지는 시료들로 검량식을 작성할 필요가 있었다.

7. 수확된 사과를 품질에 따라 용도별로 자동분류할 수 있는 소프트웨어의 개발을 검토하였고 산도와 경도가 높은 사과를 미리 선별하여 저장할 수 있으며 저장중 품질변화에 따라 출하시기를 결정하는 것이 가능하였다.

8. 수상사과의 품질측정 및 성분변화 모니터링이 가능하여 품질성분에 근거한 수확적기 예측이 가능할 것으로 판단된다.

Ⅴ. 활용에 대한 건의

1. 사과 내·외부 품질인자의 비파괴측정이 가능하여 생산지에서 품질에 따라 등급화한 후 출하하거나 백화점, 공판장 등지에서 품질 자동측정후 신용구매할 수 있으며 이를 위한 사과품질선별기 개발이 뒤따라야 함.

2. 사과 품질척도에 대한 기존의 굴절당도계, 적정산도, 경도계 등에 의한 분석을 탈피하여 사과의 품질을 보다 정확히 표현할 수 있는 새로운 분석방법을 얻음으로서 관련업체 및 기술연구소 등에 국내외 청과물의 품질평가 기술을 지도할 수 있음.

3. 수확된 사과 중 저장성이 높은 것을 분리하여 선별하는 것과 저장 중 내부성분의 변화를 모니터링하여 출하시기를 결정하는 것이 가능함에 따라 저장고의 효율성을 극대화 하고 사과를 비롯한 청과물 저장업의 수익보장과 유통구조 개선을 기대할 수 있는데, 저장고에 입고한 사과의 품질저하의 정기적 검사를 위한 전용측정기를 개발할 필요가 있음.

4. 품질평가 데이타베이스를 구축하여 과수 생산농가에 고품질 사과생산을 위한 영농지도와 재배지도를 할 수 있음.

5. 과원에서 사과의 최적 수확적기를 비파괴 판정하는 것이 가능함으로서 장차 휴대용 전용소형화장치를 개발해 농가에 보급함으로서 보다 저장성이 좋고 고품질 상태의 사과를 수확하는 것이 가능할 것임.

SUMMARY

Ⅰ. Theme

Development of non-destructive method for quality evaluation and distribution of apple fruit

Ⅱ. Purpose and its Importance

Grading of 'Fuji' apple fruit in Korea has traditionally been based on external appearances including such factors as fruit shape, size and peel colors. However, taste(sugar content, acid content) and freshness (firmness, moisture content) are more important factors from a viewpoint of consumer's preference in the market. To increase income profit in apple fruit cultivator and improve distribution, the sorting technique based on the total quality is necessary.

This work is planned to investigate the feasibility of non-destructive evaluation for the quality factors(i.e., sugar content, acid content, firmness, moisture content, color degree) of apple using near infrared spectroscopy(NIRS). Further classification according to apple quality of apple fruits and development of software for grading was attempted. And the possibility of non-destructive monitoring for maturity of apple fruit in tree was investigated.

Ⅲ. Contents and Results

The spectra was measured by InfraAlyzer 500 for harvested apple and infraprober for apple fruit in tree. Data analysis was performed by multiple linear regression(MLR) using the IDAS software.

Calibration equations for these constituents were obtained by regression analysis between the absorption value of NIR spectra and physico-chemical value measured using standard methods.

Reflectance spectra were collected over the range from 1100㎚ to 2500㎚ and the temperature of apple sample maintained at 15℃.

1. Sweetness presented as brix, soluble solid content, sugar content and sweetness score could be determined non-destructively using NIRS.

2. Acidity was expressed free acid content by titration and malic acid content by HPLC. Calibration models for determination acidity of harvest apple and stored apple was developed. The prediction accuracy was satisfactory for classify of low and high acid content in apple fruit.

3. Firmness of apple was able to evaluate with acceptable error rate when mean value by texture analyser of apple with peel was used as physical data. Further we tried out that water soluble pectin and methoxyl content in apple expressed to firmness.

4. Moisture content could be determined with high accuracy by NIRS.

5. Red color degree could be expressed a-value and determined with high accuracy by NIRS.

6. For making of stable calibration, various factors such as cultivation place, harvest season, production year and storage methods of apple must be considered.

7. Harvested apples could be classified according to quality. Selling time of stored apples could be determined according to change of acid content and firmness using NIR monitorong.

8. The possibility of non-destructive monitoring for maturity of apple fruit in tree was confirmed.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction 17
Section 1. Background of the study 19
Section 2. Trends of the study 25
Section 3. Purpose and contest of the study 29

Chapter 2. Determination of apple sweetness using NIR 41
Section 1. Introduction 43
Section 2. Materials and Methods 43
Section 3. Results and discussion 50
Section 4. Reference 74

Chapter 3. Determination of apple acids using NIR 79
Section 1. Introduction 81
Section 2. Materials and Methods 82
Section 3. Results and discussion 85
Section 4. Reference 101

Chapter 4. Determination of apple firmness using NIR 103
Section 1. Introduction 105
Section 2. Materials and Methods 105
Section 3. Results and discussion 110
Section 4. Reference 133

Chapter 5. Determination of apple moisture using NIR 137
Section 1. Introduction 139
Section 2. Materials and Methods 139
Section 3. Results and discussion 140

Chapter 6. Determination of apple color using CCD 143
Section 1. Introduction 145
Section 2. Materials and Methods 145
Section 3. Results and discussion 148
Section 4. Reference 158

Chapter 7. Considering factors in prediction & calibration equation 159
Section 1. Introduction 161
Section 2. Materials and Methods 161
Section 3. Results and discussion 162
Section 4. Reference 169

Chapter 8. Development of technique in apple distribution and quality 171
Section 1. Introduction 173
Section 2. Materials and Methods 173
Section 3. Results and discussion 174
Section 4. Reference 190

Chapter 9. Determination of apple maturity in tree 193
Section 1. Introduction 195
Section 2. Materials and Methods 195
Section 3. Results and discussion 197

목 차

제출문 1
요약문 3
SUMMARY 9
CONTENTS 13
목차 15

제 1 장 서론 17
제 1 절 연구의 배경 19
제 2 절 연구개발의 필요성 및 목표 25
제 3 절 참고문헌 29

제 2 장 근적외 분광분석법을 응용한 사과의 당도 측정 41
제 1 절 서론 43
제 2 절 재료 및 방법 43
제 3 절 결과 및 고찰 50
제 4 절 참고문헌 74

제 3 장 근적외 분광분석법을 응용한 사과의 산도 측정 79
제 1 절 서론 81
제 2 절 재료 및 방법 82
제 3 절 결과 및 고찰 85
제 4 절 참고문헌 101

제 4 장 근적외 분광분석법을 응용한 사과의 경도 측정 103
제 1 절 서론 105
제 2 절 재료 및 방법 105
제 3 절 결과 및 고찰 110
제 4 절 참고문헌 133

제 5 장 근적외 분광분석법을 응용한 사과의 수분함량 측정 137
제 1 절 서론 139
제 2 절 재료 및 방법 139
제 3 절 결과 및 고찰 140

제 6 장 비파괴 분석법에 의한 사과의 색깔 측정 143
제 1 절 서론 145
제 2 절 재료 및 방법 145
제 3 절 결과 및 고찰 148
제 4 절 참고문헌 158

제 7 장 검량식 작성시 고려해야 할 영향 인자 159
제 1 절 서론 161
제 2 절 재료 및 방법 161
제 3 절 결과 및 고찰 162
제 4 절 참고문헌 169

제 8 장 사과의 용도판별 자동화 및 유통기술 개발 171
제 1 절 서론 173
제 2 절 재료 및 방법 173
제 3 절 결과 및 고찰 174
제 4 절 참고문헌 190

제 9 장 수상사과의 수확적기 예측 가능성 193
제 1 절 서론 195
제 2 절 재료 및 방법 195
제 3 절 결과 및 고찰 197

제 1 장 서 론

제 1 절 연구의 배경

농산물의 무역 자유화로 수입과실이 범람하고 있는 현 시점에서 국내산 과실의 경쟁력 향상을 위해서는 고품질의 과실을 생산하여 유통할 수 있는 기술이 필요하다. 우리 나라의 농산물 유통체계는 고 비용, 저 효율의 후진국 수준에 머물러 있는 실정인데 농업 경쟁력 제고를 뒷받침하고 생산자와 소비자를 동시에 보호할 수 있는 구조개선을 위해서는 산지에서의 유통개혁, 즉 수확된 농산물을 규격화·등급화 하여 유통시키는 기술이 절실하다[1]. 규격화, 등급화에 의한 농산물의 품질인증제 시행을 통해 과다한 유통마진을 감소할 수 있어 생산자는 수취가격을 제고하고 소비자는 저렴한 가격으로 고품질의 농산물을 구입할 수 있으며 중간 상인은 공정거래를 통한 적정이윤을 확보할 수 있어 유통효율을 극대화함으로서 궁극적으로는 농업의 경쟁력을 제고하고 국민생활의 안정을 도모할 수 있다.

규격화란 농산물의 품질에 대해 정부가 일정한 기준을 정함으로서 소비자를 보호하고 상품성을 높이며 상품거래를 편리하게 하고 대량매매가 가능하게 하는 등 유통효율을 높이기 위한 제도로서 중앙정부와 지방 자치단체 공동으로 일정한 체계를 갖춰 실시된다. 반면 등급화는 농산물을 품질에 따라 여러 등급으로 나누고 등급에 맞게 차별적인 가격을 적용하여 소비자들이 등급화 된 상품에 신뢰성을 가지고 경제 사정이나 기호에 따라 구매할 수 있도록 하고, 생산자들은 소비자의 구매반응을 통해 고품질의 농산물을 생산하기 위해 노력할 것이며 품질에 따라 적정한 가격을 받을 수 있어 생산자의 수익증대에도 도움을 줄 수 있는 유통체계상의 판매 전략으로서 생산자 조직이나 중간상인들의 자발적인 체계로 실시된다[2].

우리 나라의 농가는 여러 종류의 농산물을 생산하므로 전문성이 없어 특정 농산물의 등급화에 대한 관심이 결여되어 아직 일반화된 체계를 갖추지 못하고 있는 실정이다. 농산물 중 특히 청과물은 같은 품질이라 하더라도 개체간에 품질 차이가 커서 규격화, 등급화의 필요성이 더 절실하다고 할 수 있다.

사과는 연간 생산량이 약 65만톤으로서 국내에서 생산되는 타과실에 비해 생산량이 가장 많고[3] 손쉽게 접할 수 있는 우리국민의 주된 과실이다. 품종별로는 후지(Fuji)가 약 80% 이상을 차지하고 그 외 쓰가루(12%), 홍옥 등이 소량을 차지하고 있다[4]. 후지 사과의 수확 시기는 기후와 지역에 따라 조금씩 차이가 있으나 대체로 10월 하순에서 11월 중순에 걸쳐 수확되며 수확된 사과는 수집상, 도매상, 소매상 등 대략 5 6 단계를 거쳐 소비자에게 공급된다[5]. 이러한 유통 과정 중 거래단위의 규격화와 품질의 등급화가 되어있지 않아 공정 거래가 어려우며 과다한 유통마진이 발생하는 실정이다[6].

사과 등급화 정책은 사과의 상품적 가치를 상승시키고 차별화 해냄으로서 보다 높은 가격을 받는데 그 목적이 있다고 할 수 있으며 사과의 판매, 소비촉진, 유통혁신과 마아켓팅 비용절감, 고부가가치화, 생산자를 위한 가격보장 뿐만 아니라 국외로의 수출을 위해서도 정확한 품질 등급화는 필수적이라 할 수 있다. 현재까지는 지역의 사과 생산 농가들이 저마다 독자적인 등급을 내세우면서 유통상인들의 기준인 크기나 색깔에 의해 관행적인 등급화를 행하고 있는데 실제 소비자들은 맛과 신선도를 사과의 품질등급 기준으로 여기고 있어 기존의 크기와 색깔 등 외관적인 품질뿐만 아니라 맛과 신선도 등 내부품질도 함께 고려하여 보다 정확하고 체계화된 등급을 설정하는 것이 필요한 실정이다.

사과 선별기술의 현황을 살펴보면 미국의 경우 크기와 색깔에 기준을

둔 엄격한 규격화를 시행하고 있으며, 일본의 경우 당도와 색깔에 기준을 둔 선과 장치가 개발되어 현재 실용화되고 있는 실정이다[2]. 국내의 경우, 중량별 선과는 상당히 기계화되어 사용되고 있으나 색깔이나 모양은 아직까지 사람에 의한 수동적인 선별이 행해지고 있다. 국내의 일부 선과장에서는 일본에서 개발된 선과기를 수입하여 사용하고 있기는 하나 가격이 약 5 10억 원 정도로 상당히 고가이므로 국내의 영세한 선과장에서 수입하여 설치하기에는 무리한 실정이다. 또한 일본산 사과에 기준을 두어 제작되었으므로 국내산 사과에 적용할 경우 오차가 발생할 수도 있다. 따라서 국내산 사과에 기준을 두고 크기와 색깔뿐만 아니라 맛과 신선도 등을 종합적으로 판정하여 사과의 등급을 결정할 수 있는 선과기를 개발하는 것이 무엇보다도 시급하다고 할 수 있으며 이를 위해서는 사과의 품질 평가 법을 확립하는 것이 우선적인 과제라 할 수 있다.

청과물의 품질 요인을 검사하기 위해서는 종래의 물리·화학적인 분석방법을 사용하고 있는데 사과의 경우, 당이나 산 함량은 과실을 파쇄하여 얻은 과즙을 굴절당도계와 적정법으로 측정하고 있으며 경도는 경도계를 사용하여 과실에 가해진 최고힘의 값으로 표현하고 있다[7],[8]. 이와 같은 종래의 분석방법은 많은 인력과 시간을 필요로 하고 개체마다 반복실험이 어려우며 대부분의 분석 방법은 시료의 전처리가 필요하므로 신속하지 못하다. 또한 과실의 개별검사가 아니라 그룹별로 무작위로 몇 개씩만 발췌하여 검사하는 표본검사를 시행하고 있는데, 과실 개체마다 품질 성분의 차이가 큼을 감안할 때 바람직한 검사 방법이 아님을 알 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근에는 식품이나 농산물의 품질을 비파괴적으로 측정할 수 있는 기술 개발에 관심을 모으고 있다.

비파괴 분석법이란 농산물의 외부에서 광, 진동, 전자파 등의 물리적 에너지를 투과 혹은 반사시키고 이때 생기는 에너지 변화를 해석하여 시

료의 이화학적 특성이나 성분을 분석하는 간접적인 품질 측정 방법이다. 비파괴 분석법은 분해, 추출, 정제, 농축, 가열 등 시료의 전처리를 필요로 하는 종래의 화학 분석에 비해 다량의 화학 약품이나 숙련된 기술자를 필요로 하지 않고 동일 시료를 반복하여 사용할 수 있을 뿐 아니라 다양한 품질 성분을 동시에 분석할 수 있고 신속한 선별 및 등급 판정을 위한 자동화 시스템(On-line)에 적용하기가 쉽다.

비파괴 분석법은 사용되는 에너지의 종류에 따라 방사선 방법, 전자기 방법, 역학 방법 및 광학 방법 등으로 분류될 수 있다.

방사선 방법은 X선이나 γ선, β선 등의 방사선을 이용하여 식품의 내부 성상의 결함을 물체의 밀도 차이에 의해 판정하는 방법으로서 오렌지의 동결 장해와 수박의 육질을 분석할 수 있는 자동 선별장치가 개발되어 실용화되어 있다.

전자기 방법은 대상물이 갖는 전자기 특성을 이용하는데 전기 전도도를 이용하여 감귤[9]이나 토마토[10] 과즙중의 유기산이나 당 함량을 측정할 수 있으며 유전율을 이용하여 사과나 복숭아의 숙성도를 판정하는데 응용되고 있다.

역학 방법은 음파나 진동 에너지를 이용해 식품의 조직 구조나 점탄성 등 주로 식품의 역학적 특성이 관여되는 품질 평가법으로서 초음파나 타음에 의한 방법이 있는데 타음법의 원리를 응용하여 사과의 경도를 측정[11]하거나 동공상태의 수박을 선별하는 장치도 개발되어있다[12].

광학 방법은 자외, 가시, 적외 등의 광원과 대상물과의 상호 작용에 의해 생기는 흡수 혹은 반사를 이용하는 방법으로 자외광을 이용하여 감귤의 표면 결함을 판정[13]하거나 가시광을 이용해 청과물의 색깔이나 손상 정도를 측정[14,15]하기도 한다. 화상 처리 기술을 사용하여 밀감의 과피색을 알아내거나 과피의 손상을 판정[16]하기도 하며 최근에는 CCD 카메라

를 이용하여 밀감과 사과의 숙도를 측정하는 보고[17]가 있다. 적외영역은 근적외, 중적외 및 원적외 영역으로 나눌 수 있는데(Fig. 1.1) 그 중 중적외 영역을 일반적으로 적외선이라고 부른다.

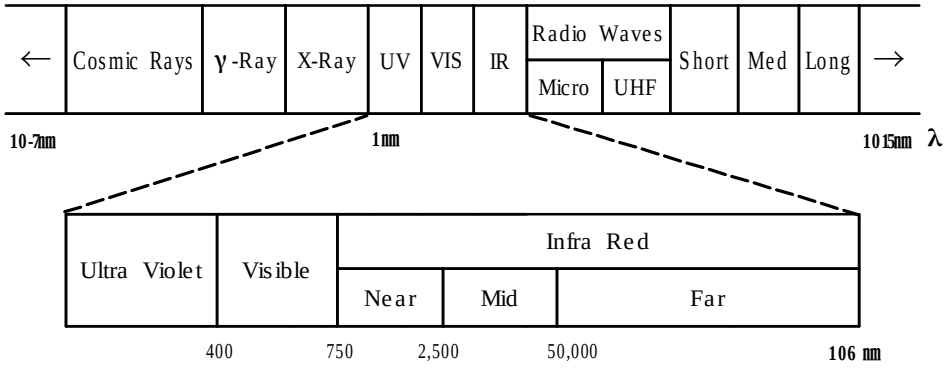


Fig. 1.1. Near infrared region in the electromagnetic spectrum.

중적외선을 이용한 분석법은 스펙트럼의 흡수피크로부터 물질의 구성관능기를 알 수 있으나, 수분의 O-H에 대한 민감성 때문에 수분을 많이 함유한 시료의 정량 및 정성분석에는 부적합하다. 근적외 영역에는 중적외 영역에서 분자의 여기현상에 따른 기본 진동음의 배음(overtone) 및 결합음이 겹쳐서 나타나는데 이러한 겹침현상으로 인해 1960년대에는 관능기의 유래를 특정 파장에 귀속하기 어렵다는 점이 중적외에 대한 결점으로 간주되었으나 1970년대에 들어와서는 오히려 좁은 영역의 근적외 스펙트럼을 측정하여 다성분을 동시에 측정할 수 있다는 장점으로 강조되었다. 또한 특정 파장에 있어서 흡광도가 극히 낮아 즉 광학밀도가 낮기 때문에 농산물 등의 시료를 전처리 없이 그대로 측정할 수 있는 특징을 가지고 있다.

근적외 분광분석법은 상기 비파괴방법 중 가장 진전된 방법으로 알려져 있다.

근적외 분석법이 사용된 것은 미국의 K. Norris가 1963년 곡류나 유량 종자의 수분 측정을 위해 특별히 설계한 근적외 분석계를 사용하여 700 2400nm 영역에서 투과 스펙트럼을 측정[18]한 것이 처음이다. 최근에는 근적외 분광분석법을 응용하여 농산물의 원산지를 판별[19-21]하거나 내부 품질을 측정하는데 많은 관심과 연구가 행해지고 있다.

근적외선을 이용한 품질 평가법은 식품이나 농산물을 구성하는 성분들의 관능기인 C-H, C-O, O-H, N-H등이 근적외 영역에서 나타내는 흡수를 응용한 것으로서 수분, 탄수화물, 지질, 단백질 및 섬유소 등의 화학성분뿐만 아니라 경도 등의 물리적 특성의 계측에도 사용되고 있다.

적용 범위는 곡류[22 37], 육류[38 40], 청과물[41 69] 등의 농수산물 뿐만 아니라 식품[70 85], 토양[86 90], 사료[91,92] 등 에도 널리 적용되고 있다.

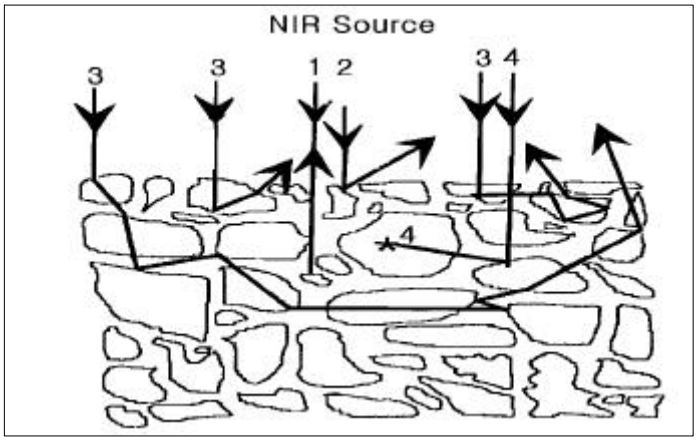
과실중에는 사과, 오렌지, 토마토, 망고, 복숭아, 딸기, 살구를 비롯하여 껍질이 두꺼운 melon과 파인애플 등의 품질측정에 근적외분석법이 사용되고 있다.

근적외선을 이용한 과실의 성분 측정방법에는 주입된 광원이 과실내부를 통과하여 나온 빛을 검출하는 투과방식과 표면에서 확산반사된 빛을 검출하는 반사방식이 있다. 사과를 투과방식으로 측정할 경우, 과실을 통과하면서 근적외광원이 내부에서 거의 흡수되어 검출된 시그널은 약해지고 산 함량처럼 내부성분이 미량일 경우는 검출이 어려우며 과실크기에 따라 투광량이 영향을 받으므로 정확한 정보를 얻을 수 없다.

따라서 과실표면에서 내부로 투과된 후 확산반사되는 빛을 검출하는 확산반사 방식이 사용되고있다.

근적외 광원으로부터 방출된 빛이 적분구 아래의 석영 창을 통해 시료에 조사되면 여러 경로를 거쳐 확산반사 되는데, 즉 조사된 방향으로 즉시반사되어 되돌아가거나(Fig. 1.2.의 1) 표면이나 세포 내부에서 확산반

사 되기도 하며(Fig. 1.2.의 2와 3) 세포 내에서 흡수되어 반사되지 못하는(Fig. 1.2.의 4) 등 여러 경로를 거친다.



1. Specular(not detected) 2. Specular(detected)
3. Diffuse reflections 4. Absorption

Fig. 1.2. Several pathways of diffuse reflection.

사과의 품질인증제 시행을 위해서는 사과의 품질을 비파괴적으로 신속·정확하게 측정할 수 있는 비파괴 분석기술을 확립하는 것이 우선적인 과제라 할 수 있다.

제 2 절 연구개발의 필요성 및 목표

1. 연구개발의 필요성

가. 기술적 측면

1) 현재 재배농가 및 생산자 조합은 수확한 사과를 주로 외부적인 품질인자인 크기, 모양, 색깔, 흠질 유무 등에 기준을 두어 선별 및 등급설정을 하고 있으나 실제 소비자들은 사과의 품질평가 기준을 맛과 신선도로 평가하고 있으므로 단맛, 신맛, 경도, 수분함량 등의 내부품질요인

(Fig. 1.3.)도 함께 고려하여 동시에 측정할 수 있는 비파괴 측정기술의 도입이 필요함.

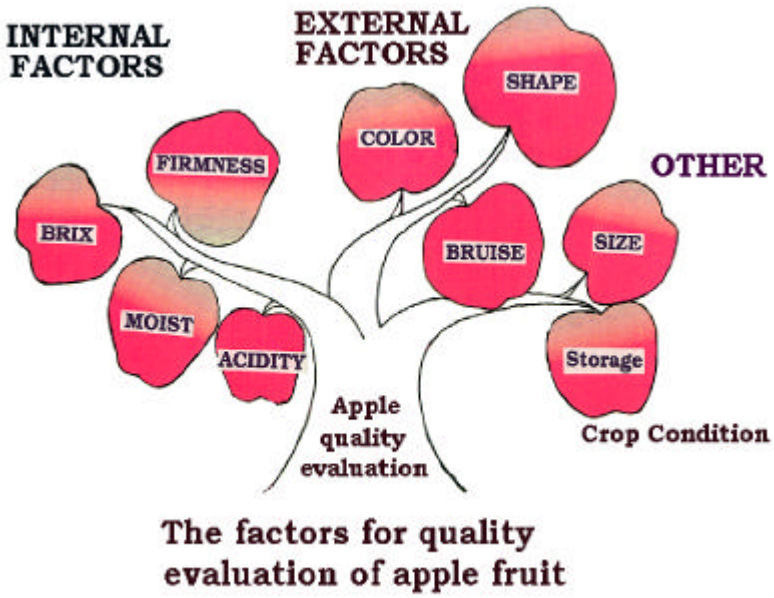


Fig. 1.3. The factors for quality evaluation of apple fruit

2) 기존의 품질검사는 사과를 파쇄하여 얻은 즙액으로 당도 및 산도를 측정하거나 사과에 구멍을 뚫어 경도를 측정하므로 측정 후 상품성이 없어지고, 개별검사가 아니라 무작위로 몇 개씩 발췌하여 표본검사를 실시하므로 개체간의 차이가 큼을 고려할 때 바람직한 품질평가법이 아니므로 사과 개체마다 비파괴적으로 품질을 측정할 수 있는 기술개발이 필요한 실정임.

3) 일본의 경우 사과, 감귤, 복숭아, 배 등의 과실에 있어서 당도, 숙도, 크기, 색깔 등을 비파괴 측정법으로 품질 평가할 수 있는 기술이 개발되어 실용화되고 있으나 기술이전을 허용하지 않고 있어 국내의 독자적인

기술개발이 기대되고 있는 실정임.

4) 사과를 품질에 따라 등급화 및 규격화하기 위해서는 단시간 내에 초고속으로 내·외부 품질요인을 계측, 분급할 수 있는 비파괴 측정기술이 필수적이지만 국내에서는 아직 독자적 기술의 축적 경험이 적어서 이를 증진시킬 연구지원이 필요함.

나. 경제, 산업적 측면

1) 생산된 사과를 유통하는 과정에서 품질에 따른 등급화가 안된 상태로 출하되므로 도매 및 소매의 중간유통 과정 중 공정거래가 어려워 과다한 유통마진이 발생하는데 유통단계 축소나 물류비 절감을 위한 산지에서의 등급화, 규격화가 필요하고 이를 위해서는 사과의 비파괴 품질평가 자동화 기술을 개발하는 것이 우선적인 과제임.

2) 사과의 수확 후 저장 및 유통과정에서 발생되는 손실이 약 30% 정도이며 저장고 시설이 충분하지 않은 국내 실정을 감안할 때, 수확 후 저장전에 상품성이 없는 청과물을 미리 선별하여 저장성이 높은 고품질의 사과만을 저장고 내에 입고하고 저장 중에도 품질변화를 수시로 비파괴 측정하여 상품성이 소실되기 전에 신속히 출하함으로서 저장비용의 감소와 저장효율 및 유통효율을 극대화할 수 있는데 이를 위한 사과의 품질에 따른 선별 및 품질 연속측정 기술이 필요함.

3) 현재 국내의 사과재배 농가들은 본인의 과원에서 생산된 사과의 품질상태를 인식하지 못하고 있어 고품질의 상품 생산을 위한 노력이 부족하며 또한 품질에 따른 공정한 가격수취도 어려운 상황인데 고품질의 규격 사과의 출하를 유도하고 생산자를 보호할 수 있는 품질평가 data base를 구축하기 위해서는 등급규격 표준화가 시급한 실정임.

4) 수확된 사과를 품질특성에 맞게 용도별로 생과용, 저장용 및 가공용 등으로 분류하여 유통함으로서 저품질의 사과가 생과용으로 유통되거나

고품질의 사과가 가공용으로 사용되는 등의 부적절한 용도설정을 막기 위해서는 수확후 품질에 따라 용도별로 선별할 수 있는 기술이 필요함.

다. 사회, 문화적 측면

1) 경상북도의 예산지원을 받아 수행중인 사과의 북미 수출 타당성을 조사하는 연구에서 병충해, 농약 잔류에 관한 보증을 거쳐야 하는 등의 실험은 수행되었으나 품질표시에 있어서는 외국의 품질기준과 달리 아직도 크기, 경도 및 색깔에 기준하여 표시하고 있으므로 수출을 통한 국제경쟁력 제고를 위해서는 종합적인 품질요인들을 자동적으로 측정할 수 있는 비파괴 품질평가 기술의 개발이 시급한 실정임.

2) 수입 과실의 증가로 국내 과실이 위협받는 시점에서 국내의 대표적 과실인 사과의 경쟁력을 높이기 위해서는 고품질의 사과를 생산하고 출하할 수 있는 기술이 필요한데 이러한 현실을 생산자가 직접 피부로 느끼기 위해서는 품질에 따른 소비자의 구매 반응을 직접적으로 전달하여 고품질 사과를 생산할 수 있도록 유도할 필요가 있으며 이를 위한 품질평가 기술개발이 필요한 실정임.

3) 과실의 상품적 가치를 상승시키고 품질을 차별화 함으로서 생산자는 제값을 받을 수 있고 소비자는 신뢰성을 가지고 기호와 경제사정에 맞게 상품을 구입하는 등 생산자와 소비자를 동시에 보호할 수 있는데 이러한 과실의 품질 인증제를 시행하기 위해서는 품질 등급 규격을 설정하고 표시 유통하는것이 시급한 과제임.

4) 과실선택에 대한 소비자의 기호도가 다양함을 인지하여 당도, 산도, 경도 등에 따라 환자용, 노인용 등으로 나누어 판매함으로서 소비자의 기호도와 신뢰도를 만족시키며 사과의 고부가가치를 기대할 수 있는데 이를 위한 사과의 신속한 비파괴 품질측정 기술이 필요한 실정임.

2. 연구개발 목표

생사과를 파쇄하지 않은 상태에서 당도, 산도, 경도, 수분함량 및 색깔 등 내·외부 품질인자를 동시에 신속하게 측정할 수 있는 기술을 개발하고 수확한 사과를 용도별로 자동분류하여 고품질의 사과를 유통시킬 수 있는 기술을 개발하므로서 사과산업의 국제 경쟁력 제고와 사과 생산자 단체의 수익을 증대시키고자 함.

제 3 절 참고문헌

1. 김영만, 농산물 유통정책 추진방향, 한국농산물저장유통학회 추계학술발표초록집, pp.9-21 (1998)
2. 이호철, 경북능금의 표준화·등급화 개발방안 연구(2차년도 보고서), 경북대학교 농업과학기술연구소 (1998)
3. 박병원, 98과수산업 육성시책, 한국과수, 114(1,2), p.6 (1998)
4. 金正浩, 金鍾天, 高先出, 朴興燮, 金圭來, 李載昌, 三訂 果樹園藝各論, 鄕文社, pp.25-26 (1988)
5. 이동혁, 농산물 유통의 기능과 역할, 한국농산물저장유통학회 추계학술발표초록집, pp.22-30 (1998)
6. 박무현, 과실 채소류의 저장유통 현황(총설), 농산물저장유통학회지, 1(1) : 67-79 (1994)
7. Abbot, J.A., A.E. Watada, and D.R., Massie, Effe-gi, Magness-Taylor and Instron fruit pressure testing device for apple, peaches, and nectarines, J. Amer. Soc. Hort. Sci., 101(6) : 698-700 (1976)
8. Magness, J. R. and G. F. Taylor, An improved type of pressure tester for the determination of fruit maturity, USDA Dept. Circ.

No 350. Washington D.C.: U.S. Dept. of Agric. (1925)

9. Hashimaga, F. and M. Nagayoshi, Determination of free acid in citrus fruits juice by conductometric method, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 19(11) : 526-530 (1972)
10. Ohta, H. and Y. Shimizu, Measurement of organic acid content in processing tomatoes by conductometric method, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 27(7) : 354-357 (1980)
11. Abbot, J. A. and L. A. Liljedahl, Relationship of sonic resonant frequency to compression tests and Magness-Taylor firmness of apple during refrigerated storage. Transactions of the ASAE, 37(4) : 1211-1215 (1994)
12. **山本傳道, 打音による青果物のテクスチヤ-の非破壊測定法の立(解說) 食品品質成分の非破壞分析測定法**, pp.39-44 (1987)
13. Uozumi, J., S. Kawano, and M. Iwamoto, Spectrophotometric system for the quality evaluation of unevenly colored food, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 34(3) : 163-170 (1987)
14. Birth, G. S., K. L. Norris, and J. N. Yeatman, Non-destructive measurement of internal color of tomatoes by spectral transmission, Food Technol., 11 : 552-557 (1957)
15. Yeatman, J. N., G. S. Birth, and J. V. Ernest, Spectrophotometric evaluation of anthocyanin pigment development and scald damage in intact red tart cherries, Food Technol., 521-525 (1961)
16. **岩元睦夫, 非破壞計測法の原理と應用, 食品品質成分の非破壞分析測定法**, pp.1-18 (1987)
17. **新しい食品加工技術と裝置, 株式會社 技秀堂**, pp.457-463 (1991)

18. Finney, E. E. and K. H. Norris, Determination of moisture in corn kernels by near infrared transmittance measurements, Transactions of the ASAE, 21(3) : 581-584 (1978)
19. Kwon Y. K. and R. K. Cho, Identification of geographical origin of sesame seeds by near infrared spectroscopy, Agric. Chem. Biotechnol., 41(3) : 240-246 (1998)
20. Kim, Y. S., C. Scotter, M. Voyiagis, and M. Hall, Potential of NIR spectroscopy for discrimination the geographical origin of sesame oil, Food Sci. Biotechnol. 7(1) : 18-22 (1998)
21. Kwon, Y. K., S. Yasumoto, and R. K. Cho, Identification of cultivating country of high-price agricultural products by NIR spectroscopy, Proc. 7th Inter. NIRS Conf., 638-643 (1995)
22. **쌀 품종 식별기술에 관한 연구, 농림수산 특정연구사업 보고서, 농림부** (1996)
23. Moon, S. S, K. H. Lee, and R. K. Cho, Application of near infrared spectroscopy in quality evaluation of domestic rice, Korean J. Food Sci. Technol., 26(6) : 718-725 (1994)
24. Delwiche, S. R., K. S. McKenzie and B. D. Webb, Quality characteristics in rice by near infrared reflectance analysis of whole grain milled samples, Cereal Chem., 73(2) : 257-263 (1996)
25. Li, W. S. and J. T. Shaw, Determination of chemical compositions of rough rice by a visible near-infrared spectroscopy. In Food Processing Automation **IV**, St. Joseph, MI, ASAE, pp. 288-302 (1995)

26. **保返辛男, 食味計の研究開發について, 第3回 非破壞計測** Symposium, **日本食品工業學會誌**, p.37 (1997)

27. Hwang, H. G., R. K. Cho, J. K. Sohn, and S. K. Lee, Rapid evaluation of chemical components of rice grain using near infrared spectroscopy, J. Crop Sci., 39(1) : 7-14 (1994)

28. Amari, M., A. Abe, S. Kawano, and R. K. Cho, Near infrared reflectance spectra of fibrous constituents in forages and rice straw, Rep. Natl. Inst. Anim. Indust., Japan, 51 : 17-27 (1991)

29. Iwamoto, M., R. K. Cho, T. Suzuki, and J. Uozumi, Near infrared reflectance analysis of determining moisture, protein and ash contents in home-grown wheat flours, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 31(1) : 50-53 (1984)

30. Suzumi, T., M. Iwamoto, R. K. Cho, J. Uozumi, and T Imai, Application of near infrared reflectance method to moisture, protein and ash measurements of buckwheat flours, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 31(3) : 200-202 (1984)

31. Delwiche, S. R., Single Wheat kernel analysis by near-infrared transmittance, Cereal Chem., 72(1) : 11-16 (1995)

32. Komatsu, T., H. Uehara, S. Shinkai, and K. Sakai, Leaping ahead with near infrared spectroscopy(Edited by G. D. Batten, P. C. Flinn, L. A. Welsh and A. B. Blakeney), John Grainger of Johnzar Pty Ltd., p.334 (1995)

33. Williams P. C., Screening wheat for protein and hardness by near infrared reflectance spectroscopy, Cereal chem., 56(3) : 169-172 (1979)

34. Kim, B. J., E. H. Park, and H. S. Suh, Determination of barley grain components at different maturing stages by near infrared reflectance spectroscopic analysis, Korean J. Corp Sci., 41(1) : 13-19 (1996)

35. Kim, B. J., E. H. Park, and C. S. Jung, Effects of chemical contents variation in covered barley seed on near infrared reflectance spectroscopy, Korean J. Corp Sci., 41(1) : 354-361 (1996)

36. Williams, P. C., K. R. Preston, K. H. Norris, and P. M. Starkey, Determination of amino acid in wheat and barley by near-infrared reflectance spectroscopy, J. Food Sci., 49 : 17-20 (1984)

37. Kays, S.E., W.R. Windham, and F. E. Barton, Prediction of total dietary fiber in cereal products using near-infrared reflectance spectroscopy, J. Agric. Food Chem., 44(8) : 2266-2271 (1996)

38. Oh, E. K. and D. Grossklaus, Studies on the near infrared diffuse reflection spectroscopy for meat components, Korean J. Food Sci. Technol., 24(5) : 404-407 (1992)

39. Kim, Y. B. and I. J. Yoo, Non-destructive measurement of protein and moisture content of beef by NIR spectroscopy, Proc. 4th Inter. NIRS Conf., pp.296-299 (1994)

40. Hildrum, K. I., T. Isaksoonn, T. Næs, B. N. Nilson, M. Rodbotten, and P. Lea, Near infrared reflectance spectroscopy in the prediction of sensory properties of beef, J. Near Infrared Spectrosc., 3 : 81-87 (1995)

41. Cho, R. K., Y. K. Kwon, and K. H. Lee, Application of near

infrared spectroscopy for quality evaluation of an intact apple, Proc. 7th Inter. NIRS Conf., pp.629-631 (1995)

42. Kawano, S., T. Sato, and M. Iwamoto, Determination of sugars in satsuma orange using NIR transmittance, Proc. 4th Inter. NIRS Conf., pp.387-393 (1991)

43. **永井耕介, 古川年彦, 澤 正樹, 小林尙司, 田中平義, 近赤外分光法による農産物の非破壞品質評價(第2報)トマトの內容成分と食味についての分析 ソフトの開發, 日本食品低溫保藏學會誌**, 15(2) : 75-81 (1989)

44. Kouno, T., T. Mizuno, H. Maeda, T. Akinaga, T. Tanabe, and Y. Kohda, Feasibility studies into NIR technique for measurement of internal quality of some tropical fruits, Proc. Inter. Confer. for Agric. Machin. & Process Engineering, Korea (1993)

45. Kawano, S. H. Abe, and M. Iwamoto, Development of a calibration equation with temperature compensation for determining the brix value in intact peaches, J. Near Infrared Spectrosc., 3(4) : 211-218 (1995)

46. **藤原孝之, 本莊達之助, 近赤外分光分析法によるイチゴ糖度の非破壞測定, 食品流通技術**, 21(11) : 66-68 (1992)

47. Ootake, Y., The applicability for measurement of japanese aplicot of organic acid by NIRS, Abstract of the 7th symposium on NIRS, Tokyo, pp.37-41 (1992)

48. Guthrie, J. B. Wedding, and K. Walsh, Robustness of NIR calibrations for soluble solids in intact melon and pineapple, J. Near Infrared Spectrosc., 6 : 259-265 (1998)

49. Miyamoto K. and Y. Kitano, Non-destructive determination of

sugar content in satsuma mandarin fruit by near infrared transmittance spectroscopy, J. Near Infrared Spectrosc., 3 : 227-237 (1995)

50. Miyamoto, K., Classification of high acid fruits by PLS using the near infrared transmittance spectra of intact satsuma mandarins, J. Near Infrared Spectrosc., 6 : 267-271 (1998)
51. Kawano, S., H. Watanabe, and M. Iwamoto, Measurement of sugar contents in intact peaches by NIRS, Proc. 2nd Inter. NIRS Conf., pp.343-352 (1989)
52. Kawano, S., T. Fujiwara, and M. Iwamoto, Nondestructive determination of sugar content in satsuma mandarin using near infrared transmittance, J. Jpn. Soc. Hort. Sci., 62(2) : 465-470 (1992)
53. Kojima T. and M. Tanaka, Measurement of construction sugar in Japanese pear using near infrared spectroscopy, Proc. 7th Inter. onf., pp.644-647 (1995)
54. Dull, G. G., G. S. Birth, D. A. Smittle, and R. G. Leffler, Near infrared analysis of soluble solids in intact cantaloupe, J. Food Sci., 54(2) : 393-395 (1989)
55. Dull, G. G., R. G. Leffler, G. S. Birth, and D. S. Smittle, Instrument for nondestructive measurement of soluble solids in honeydew melons, Transaction of the ASAE, 35 : 735 (1992)
56. McGlone, V. A., H. Abe, and S. Kawano, Kiwi fruit firmness by near infrared light scattering, J. Near Infrared Spectrosc., 5 : 83-89 (1997)

57. Lanza E. and B. W. Li, Application for near infrared spectroscopy for predicting the sugar content of fruit juices, J. Food Sci., 49 : 995-998 (1984)

58. Ootake, Y., Near Infrared Spectroscopy : Bridging the gap between data analysis and NIR applications, Ed. by K. I. Hildrum, T.Isaksson, T. Nas, and A Tandberg, Ellis horwood Ltd., Series in Analytical Chemistry, England, pp. 371-376 (1992)

59. Li, W., P. Goovaerts, and M. Meurens, Quantitative analysis of individual sugars and acids in orange juices by near-infrared spectroscopy of dry extract, J. Agric. Food Chem., 44 : 2252-2259 (1996)

60. Tanaka M. and T. Kojima, Near-infrared monitoring of the growth period of japanese pear fruit based on constituent sugar concentrations, J. Agric. Food Chem., 44 : 2272-2277 (1996)

61. Slaughter, D. C., D. Barret, and M. Boersig, Nondestructive determination of soluble solids in tomatoes using near infrared spectroscopy, J. Food Sci., 61(4) : 695-697 (1996)

62. Lovász T. and A. Salgó, Near Infrared Spectroscopy : Bridging the gap between data analysis and NIR applications, Ed. by K. I. Hildrum, T. Isaksson, T. Nas, and A Tandberg, Ellis horwood Ltd., Series in Analytical Chemistry, England, pp.365-370 (1992)

63. Lovász T., P. Merész, and A. Salgó, Application of near infrared transmission spectroscopy for the determination of some quality parameters of apples, J. Near Infrared Spectrosc., 2 :

213-222 (1994)

64. Ama, T., E. Ueda, H. Matsue, and H. Shinoki, Determination of brix in intact apple by NIRS, Abstract of the 6th non-destructive measurement symposium, Japan, pp.98-102 (1990)
65. Choi, C. H., K. J. Lee, and B. S. Park, Prediction of soluble solid and firmness in apple by visible/near-infrared spectroscopy, J. Korean Soc. Agric. Machi., 22(2) : 256-265 (1997)
66. Temma, T., M. Chiba, K. Hanamatsu, and F. Shinoki, Measurement of sugar contents in apples by near infrared spectroscopy and development of a compact near infrared sugar-measuring instrument, Proc. 7th Inter. NIRS Conf., pp.638-643 (1995)
67. Irawan, R. S. Y. Ikeda, and T. Nishizu, Determination of individual sugars and acid content in apple by near infrared reflectance spectroscopy, International Symposium on Automation and Robotics in Bioproduction and Processing, 95 : 103-108 (1995)
68. Cho, R. K., M. R. Sohn, Y. K. Kwon, K. H. Lee and W. C. Park, Possibility of the nondestructive quality evaluation of apples using near-infrared spectroscopy, Agric. Chem. Biotechnol., 41(2) : 153-159 (1998)
69. Sinnaeve, G., P. Dardenne, and R. Agneessens, Quantitative analysis of raw apple juices using near infrared, Fourier-transform near infrared and Fourier-transform infrared instruments :

70. Iwamoto, M., R. K. Cho, J. Uozumi, and K. Iino, Near infrared reflectance spectrum of red pepper and its application to determination of capsaicin content, Nippon Shokuhin Koygo Gakkaishi, 31(2) : 120-125 (1984)
71. Bae, M. J., E. S. Han, and S. H. Hong, Use of NIRS in quality control of red pepper powder, J. Near Infrared Spectrosc., 6 : A333-A335 (1998)
72. Kisko, G., Attempts to determine mouldiness of paprika powder by near infrared spectroscopy, J. Near Infrared Spectrosc. 6 : A337-A342 (1998)
73. Cho H. J. and S. H. Hong, Acacia honey quality measurement by NIRS, J. Near Infrared Spectrosc., 6 : A329-A331 (1998)
74. Bae, Y. M., S. I. Cho, and J. G. Chun, Measurement of fat content in potatochips by near-infrared spectroscopy, Korean J. Food Sci. Technol., 28(5) : 916-921 (1996)
75. Osborne, B. G., G. M. Barret, S. P. Cauvain, and T. Fearn, The determination of protein, fat, moisture in bread by near infrared reflectance spectroscopy. J. Sci. Food Agric., 35 : 940 (1984)
76. Hiromi, K. Y., O. Yukie, T. Hitoshi, and M. Teruyoshi, Protein content in milk by near-infrared spectroscopy, J. Food Sci., 59(2) : 313-315 (1994)
77. Lee, S. J., I. J. Jeon and L. H. Harbers, Near-infrared reflectance spectroscopy for rapid analysis of curds during cheddar cheese making, J. Food Sci., 62(1) : 53-56 (1997)
78. Ozaki, Y., R. K. Cho, K. Ikegaya, S. Muraishi, and K. Kawauchi,

Potential of near-infrared fourier transform raman spectroscopy in food analysis, Applied Spectroscopy, 46(10) : 1503-1507 (1992)

79. Cho, S. Y., S. G. Choi, and C. Rhee, Determination of degree of retrogradation of cooked rice by near infrared spectroscopy, Korean J. Food Sci. Technol., 26(5) : 579-584 (1994)
80. Osborne, B. G., T. Fearn, and P. G. Randall, Measurement of fat and sucrose in dry cake mixes by near infrared reflectance spectroscopy. J. Food Technol., 18 : 651 (1983)
81. **근적외분광법을 이용한 전통식품의 비파괴 품질 평가법 개발, 농림수산특정연구사업 보고서, 농림부** (1998)
82. Kobayashi, K., K. Ishizuka, T. Okada, and H. Hashimoto, Determination of chemical components of soy sauce by near infrared spectroscopy, Proc. 2nd Inter. NIRS Conf., pp.178-189 (1990)
83. **김봉섭, 전통양조 간장과 고추장에 있어서 근적외분석법에 의한 품질측정, 경북대학교 농학석사 학위논문** (1994)
84. Cho, R. K., J. H. Hong, H. K. Kim, and M. H. Park, Rapid quality avaluation of dried red pepper by near-infrared spectroscopy, Korean J. Food Sci. Technol., 22(6) : 675-680 (1990)
85. Cho, R. K., M. R. Sohn, and J. J. Ann, Rapid determination of seed and stem content in red pepper powder by near-infrared reflectance spectroscopic analysis, Korean J. Food Sci. Technol., 23(4) : 447-451 (1991)
86. **임국림, 근적외분광분석법을 응용한 토양질소의 비파괴측정, 경북대학교 농학석사 학위논문** (1997)

87. Ryu, K. S., Application of NIR Spectroscopy in measurement of soil characteristics, International symposium of the Kor. Soc. Agric. Chem. Biotechnol. and Kor. Soc. Environ. Agric., pp.227-233 (1998)

88. Ben-Dor, E. and A. Banin, Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties, Soil Sci. Soc. Am. J., 59(2) : 364-372 (1995)

89. Kano, Y., W. F. McClure, R. W. Skaggs, A near infrared reflectance soil moisture meter, Transactions of ASAE, pp.1852-1855 (1985)

90. Morra, M. J., M. H. Hall, and L. L. Freeborn, Carbon and nitrogen analysis of soil fractions using near-infrared reflectance spectroscopy, Soil Sci. Soc. Am. J., 55(1) : 288-291 (1991)

91. Lee, N. J., Application of near infrared spectroscopy in feed industry, International symposium of the Kor. Soc. Agric. Chem. Biotechnol. and Kor. Soc. Environ. Agric., pp.222-226 (1998)

92. Wilkin, D. R., I. A. Cowe, B. B. Thind, J. W. McNicol, and D. C. Cuthbertson, The detection and measurement of mite infestation in animal feed using near infrared reflectance, J. Agric. Sci., 107 : 439-448 (1986)

제 2 장 근적외 분광분석법을 응용한 사과의 당도 측정

제 1 절 서론

현재 행해지고 있는 사과의 품질등급은 크기나 색깔 등의 외관적인 요인에 의해 결정되고 있으나 실제 소비자들의 품질등급 설정 기준은 맛과 신선도인 것으로 나타났다[1]. 과실의 맛은 단맛과 신맛의 적절한 조화에 의해 결정되며 특히 단맛을 가장 중요한 내부 품질인자로 여긴다. 과실의 단맛을 측정하는 방법은 굴절당도계에 의한 brix값[2 12]이나 총 고형물 함량 혹은 크로마토그래피 분석에 의한 당 함량[13 19]으로 나타내는 것이 일반적이다. 사과의 단맛을 근적외분석법을 응용하여 비파괴적으로 측정하기 위해서는 기존의 당도 측정법의 정확도를 검토하여 당도를 가장 정확하게 표현할 수 있는 방법을 확립하는 것이 우선적인 과제라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 사과의 단맛을 굴절당도계에 의한 brix값으로 표현함에 있어서 영향을 미치는 인자들을 조사하고, 과즙을 동결건조한 후 얻어진 고형물 함량이나 HPLC 분석에 의한 개별당, 총 당 함량 혹은 개별당 함량에 각각의 감미지수를 곱하여 합한 값으로 나타낸 감미도 등으로 나타내고 이들을 근적외 분석법으로 비파괴 측정함에 있어서 측정 정확도를 조사한 결과를 보고하고자 한다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 시료

가. 생과

실험에 사용한 후지 사과(Fuji apple fruit)는 1995년부터 1997년까지 매년 경상북도 안동지방에서 수확시기를 달리하여 (10월 9일, 10월 22일, 11월 5일) 수확한 것으로서 크기는 비교적 일정하며(270 300g) 외형과

착색이 고른 것을 선별하여 2℃의 저온 저장고에서 5개월간 저장하면서 실험에 사용하였다.

나. 착즙액

근적외 스펙트럼이 측정된 과육부분을 절단한 후 종이타월(Workhorse, Kimberly Co.)에 싸서 수동 착즙기로 즙액을 얻었다.

2. 화학분석

가. 굴절당도

착즙액을 굴절당도계(PR-100, Atago Co., Japan)로 측정하였으며 brix(cBx)로 표시하였다.

나. 고형물 함량

착즙액 1㎖를 베이킹 호일컵에 담고 동결건조기(SFDSM 12, Samwon Co., Korea)를 사용하여 48시간 건조시킨 후 남은 고형물의 함량(%)으로 표시하였다.

다. 착즙액의 갈변억제 처리

착즙액을 얻은 직후 20㎖의 내열 내압용 유리용기에 넣고 100℃의 water bath에서 3분간 가열하여 갈변효소를 실활시킨 후 -20℃의 냉동고에서 보관하여 실험에 사용하였다.

라. 당 분석

효소 실활액을 물로 10배 희석하여 Sep-pak cartridge(C18, Waters Co., USA)와 0.45㎛ membrane filter(ø25mm, Corning Co., U.S.A.)로 여과한 후 그 여액을 HPLC 분석 시료로 사용하였다.

Glucose, fructose, sucrose 및 sorbitol의 농도는 표준품으로 작성한 검량식에 의해 정량하였으며 총 당 함량은 glucose, fructose, sucrose 및 sorbitol의 합으로 나타내었다.

사과에서 당 분석을 위한 HPLC 분석 조건은 Table 2.1.과 같다.

Table 2.1. Operating condition of HPLC for sugar analysis in apple fruits.

Items	Condition
Instrument	Waters 600E
Column	Waters Sugar Pak 1
Column Temp.	90℃
Solvent	0.1% Ca-EDTA
Flow rate	0.6㎖/min
Injection volume	10㎕
Detector	Waters Associates differential Refractometer RI 410

마. 감미도

HPLC로 구한 개별 당 함량에 각각의 감미지수(sucrose : 1.0, glucose : 0.62, fructose : 1.36, sorbitol : 0.59)[20]를 곱한 뒤 그 합을 감미도(sweetness score)로 나타내었다.

바. 사과 과피의 광학현미경 관찰

근적외 스펙트럼을 측정한 사과 적도부분을 가로, 세로 및 높이가 약 1㎝ 정도 되게 면도칼로 자른 후 -30℃ 이하에서 동결시킨다. 동결된 조각은 tissue tact를 사용하여 stage위에 붙인 후 -30℃로 맞춰진 동결박절기(Cryocutter 855, America optical Co., USA)내에 약 5분간 방치한 후 30㎛ 두께로 절단하였다. 절단된 조직은 slide glass위에 올려 cover glass를 덮어 봉입한 후 광학현미경(CH-2, Olympus Co., U.S.A.)으로 100배와 400배의 배율로 각각 관찰하였다. 1시료 당 3부분에서 두께를 측정하였고 그 값을 평균하여 데이터로 나타내었다.

사. 무기이온 분석

사과 착즙액 1㎖에 65% HNO_3 7㎖와 30% H_2O_2 2㎖를 각각 넣고

microwave 분해장치(CEM, MDS-81D, USA)로 분해시킨 후21) 그 중 8 ㎖를 취하여 증류수와 혼합한 후 원자흡광광도계(Z-8100, Hitachi Co., Japan)로 Ca, Na, Mg, K, Fe, Cu, Mn 및 Zn을 측정하였다. 무기이온의 농도는 각각의 표준용액(Wako Co., Japan)을 사용하여 작성한 검량선으로부터 계산하였으며 1시료 당 3회 반복 측정하여 평균한 값을 데이터로 사용하였다.

3. 근적외 스펙트럼 측정

측정 광학계의 개략적인 구조를 Fig. 2.1.에 나타내었다.

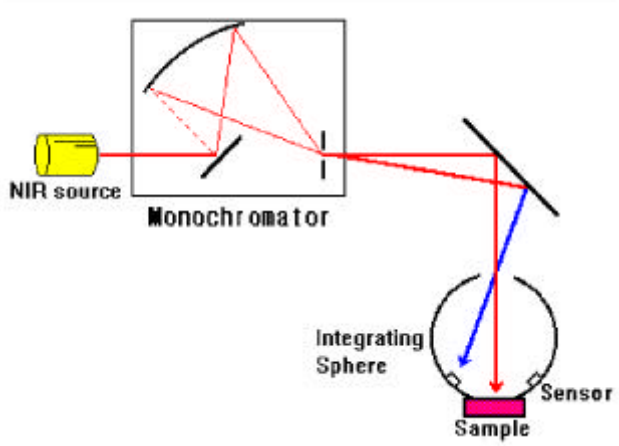
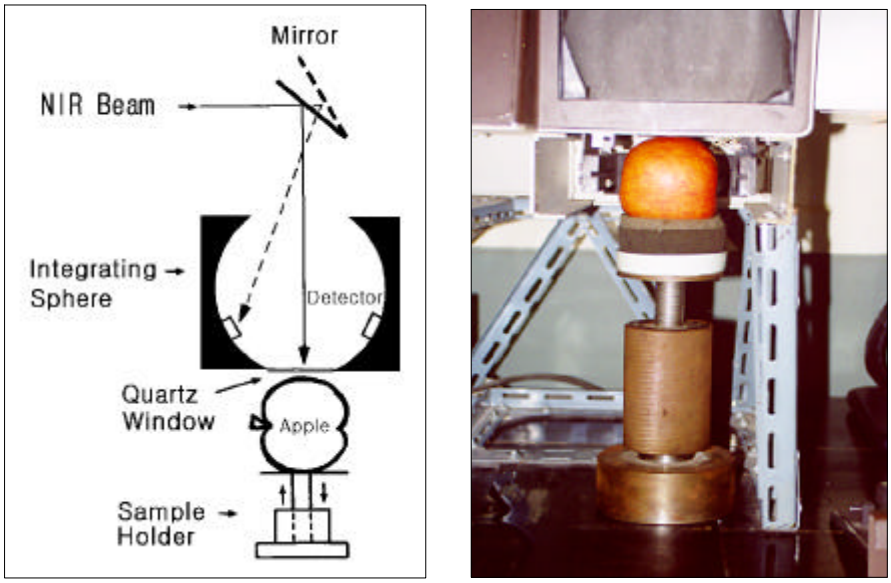


Fig. 2.1. Schematic diagram of monochromatic grating type of NIR instrument.

분광된 근적외광선은 monochromator에 의해 1100 2500㎚ 파장영역의 단색광이 만들어진 후 일정한 각도로 움직이는 mirror에 부딪쳐 아래로 조사된다. 광선은 두 개의 방향으로 분리되어 하나는 적분구내의 검출기(PbS)에서 바로 측정되고 다른 하나는 시료에서 확산반사 되는데 이 과정에서 일어난 흡수에너지를 검출한다. 이때 두 빛의 강도차이로서 나타낸 log 1/R값(R : reflectance)을 컴퓨터로 전송시켜 스펙트럼으로 얻는다.

가. 생과의 스펙트럼 측정

연구용 근적외 분광분석장치(InfraAlyzer 500, Bran+Luebbe Co., Germany)를 사용하였으며 근적외 광원과의 거리를 일정하게 조정하기 위해 위, 아래로 움직일 수 있도록 개조한 측정실의 시료대 위에 사과를 올려놓고(Fig. 2.2.) 스펙트럼을 측정하였다.



(a) (b)

Fig. 2.2. Schematic diagram(a) and photograph(b) for measuring NIR spectrum of whole apple fruits.

저온고에서 꺼낸 사과는 실온 (17±3℃)에 방치하여 과피에 이슬이 맺히지 않게 한 후 적외선온도계(HT-11, Minolta, Japan)로 사과 표면의 온도를 측정하여 약 15℃에 도달된 후 근적외 스펙트럼을 측정하였다.

4. 데이터 분석

가. 검량식 작성용 및 검정용 시료 배분

검출기를 통해 컴퓨터로 전송되어 온 광학 데이터는 물리·화학적

분석치의 범위가 고루 분포되도록 검량식 작성용 시료군(calibration sample set)과 검정용 시료군(prediction sample set)으로 각각 3:2로 나누었다.

나. 데이터 분석

검량식 작성용 시료군의 화학적 분석에 의해 측정된 데이터와 근적외 스펙트럼 데이터간의 분석은 다변량회귀분석을 행하였는데 IDAS 프로그램으로 다중선형회귀분석(Multiple linear regression analysis, MLR)을 행하였다. 근적외 스펙트럼 데이터와 물리·화학 데이터 간에 가장 높은 상관을 나타내는 파장을 우선적으로 선발한 후 점차 보정파장을 늘려 나가는 단계적변수증가법 (stepwise법)으로 검량식을 작성하였다. 검량식은 화학적 분석법에 의해 측정된 수치를 독립변수로 하고 특정한 파장에서 흡수된 흡광도를 종속변수로 하여 다중선형 회귀계수를 산출하였다.

$$Yi = A0 + A1X1 + A2X2 + A3X3 + \cdots + AiXi$$

이때 A0는 검량식의 절편, A1 및 A2는 회귀계수이며 X는 특정파장에서의 흡광도(Log 1/R)를, Y는 근적외분석법으로 계산된 성분치를 나타낸다. 작성된 검량식은 중상관계수(multiple correlation coefficient : R)와 검량식의 표준오차 (stand error of calibration : SEC) 및 F값(mean square of regression/mean square of error : F-value)으로 평가하였으며 검정용 시료에 작성된 검량식을 대입하여 표준오차(stand error of prediction : SEP)가 가장 낮은 검량식을 상대적으로 정확한 검량식인 것으로 판단하였는데 중회귀분석에 의한 R, SEC 및 SEP의 계산식은 다음과 같다.

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

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum(NIR\_value - measured\_value)^2}{n-k-1}}$$

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

R : Multiple correlation coefficient
SEC : Standard error of calibration
SEP : Standard error of prediction
SD_{range} : Standard deviation of the range
n : Number of sample
k : Number of wavelengths

성분치를 측정할 수 있는 검량식을 작성한 후 검정용 시료군을 적용시켜 그 측정정확도를 확인하였다. 검정 과정을 거쳐 비파괴 검량식이 최종적으로 작성되면 성분치를 모르는 사과에 근적외 광선을 조사시켜 확산반사된 데이터를 검량식에 대입하여 계산함으로서 수초 내에 분석 결과를 프린터를 통해 자동적으로 얻을 수 있는 소위 비파괴 분석이 이루어진다. 근적외 분석법에 의한 비파괴 측정 과정의 개요는 Fig. 2.3.에 간략하게 나타내었다.

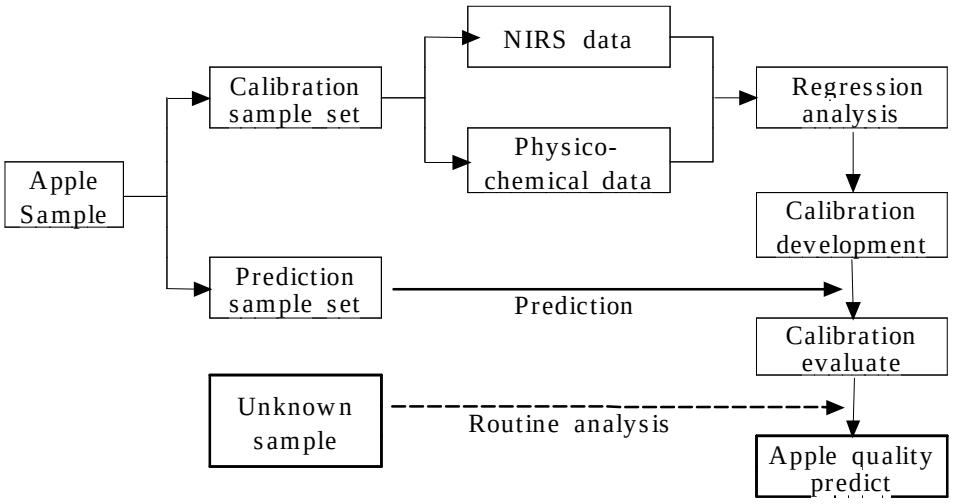


Fig. 2.3. Schematic diagram of NIR analysis for nondestructive evaluation of apple fruit quality.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 사과의 근적외 스펙트럼

생사과 시료들의 근적외 스펙트럼을 Fig. 2.4.에 나타내었다. 사과의 주요구성성분인 과피, 당, 산, 수분, 펙틴 각각의 근적외 스펙트럼을 측정하여 Fig. 2.5.에 나타내었다. 사과의 근적외 스펙트럼 패턴은 내부에 존재하는 당, 산, 수분, 펙틴 등의 수소결합으로 인해 전체적으로 완만한 흡수 곡선을 나타내고 있다.

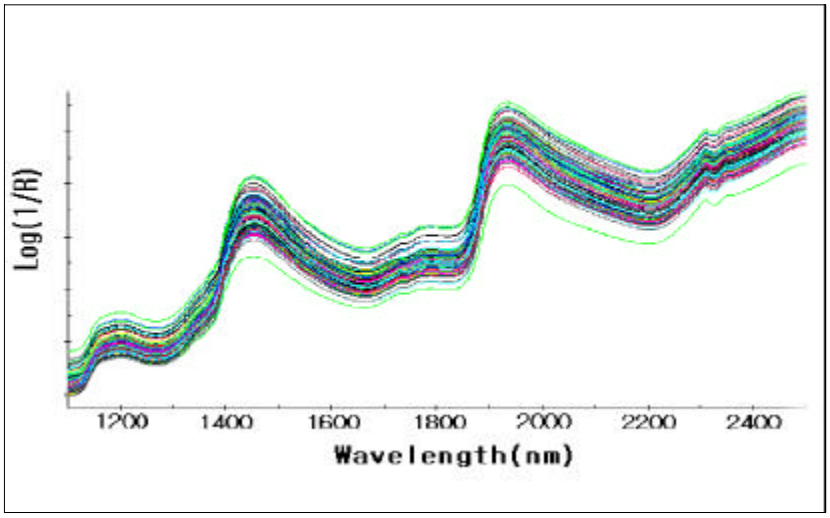


Fig. 2.4. Near infrared reflectance spectra obtained from the surface of a whole apple fruit.

Raw 스펙트럼의 완만한 흡수곡선으로는 내부성분에 대한 정확한 정보를 얻기가 힘들어 2차미분을 하였는데 2차 미분 스펙트럼에서는 피크가 아래로 돌출될수록 흡수가 강함을 의미하며 각각의 정보에 대한 흡수 차이를 raw 스펙트럼보다 정확하게 알 수 있다. 일반적으로 1400 1450㎚와 1900 1950㎚는 수분 관련의 O-H 흡수를 나타내고, 1400㎚ 부근이나 1900㎚ 부근 및 2000㎚ 이상에서는 당이나 cellulose 관련의 O-H, C-H

및 C-C 등의 흡수 정보를 많이 포함하고 있다[22]. 이처럼 근적외 스펙트럼은 여러 성분에 대한 정보가 겹쳐져서 나타나므로 각각의 성분에 대한 파장별 귀속은 어려우나 동시에 다성분을 측정할 수 있는 특징을 가지고 있다.

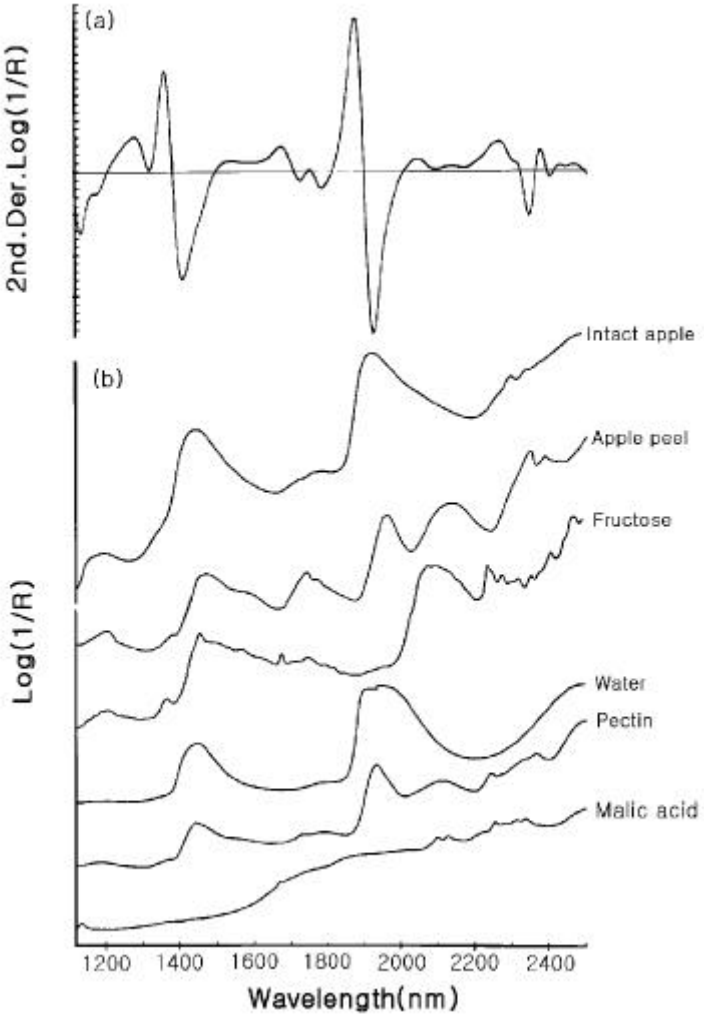


Fig. 2.5. NIR spectra of whole apple fruit and related components therein.
(a) Second derivative spectrum of whole apple,
(b) Raw spectra of whole apple and the related components

2. 스펙트럼 측정시 영향을 미치는 인자

가. 과실부위에 따른 성분치의 차이조사

1개의 사과 당 120° 각도로 3부분(Fig. 2.6.의 A, B, C)으로 나누고, 나누어진 각 부분은 다시 과경부의 과피쪽(Fig. 2.6.의 1), 과경부의 과심쪽(Fig. 2.6.의 4), 적도부의 과피쪽(Fig. 2.6.의 2), 적도부의 과심쪽(Fig. 2.6.의 5), 과정부과 과피쪽(Fig. 2.6.의 3), 과정부과 과심쪽(Fig. 2.6.의 6)으로 나누었다.

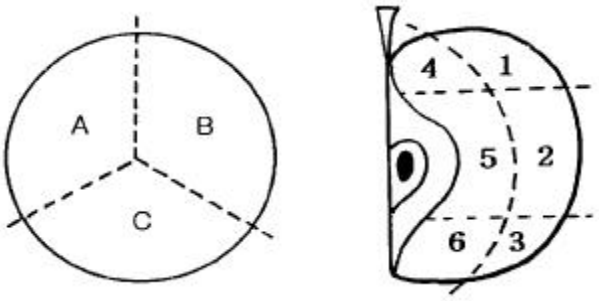


Fig. 2.6. Division of part in apple fruit by position, latitude and depth.

한 개의 사과 당 총 18부위로 나누었으며 각 부위의 굴절당도값을 Table 2.2.에 나타내었다.

Table 2.2. Comparison of brix value for different part of apple fruit.

Part	Brix(°Bx)		
	A	B	C
1	15.1	15.8	15.1
2	15.1	15.6	15.6
3	15.0	15.4	15.0
4	14.7	15.1	14.6
5	14.1	14.7	14.3
6	14.7	14.4	14.7

* all value are mean value of 5 samples

전반적으로 과피쪽이 과심쪽에 비해 0.4 0.7°Bx 정도 높았고 과경부, 적도부, 과정부 간에는 약 0.1 0.6°Bx 차이를 나타내었는데 과경부와 적도부가 과정부에 비해 조금 더 높은 값을 나타내었다. 위치(A, B, C)에 따른 차이는 약 0.5 0.7°Bx 이었다.

사과의 부위에 따른 경도 측정 결과를 Table 2.3.에 나타내었다.

Table 2.3. Comparison of firmness value for different part of apple fruit.

Part	Apple condition	Firmness(kg)		
		A	B	C
high[a]	with peel	2.4	2.0	2.9
	without peel	0.2	0.3	0.5
middle[b]	with peel	3.1	2.4	2.4
	without peel	0.5	0.3	0.5
low[c]	with peel	2.5	2.5	2.5
	without peel	0.5	0.5	0.5

* all value are mean value of 5 samples
a) fruit stalk, b) fruit equator, c) fruit apex

과경부, 적도부, 과정부에 따라 유피상태에서는 최고 0.9kg/㎠, 박피상태에서는 0.3kg/㎠의 차이를 나타내었으며 위치(A, B, C)에 따라서는 유피상태에서 최고 0.7kg/㎠, 박피상태에서는 0.3kg/㎠의 차이를 나타내었다. 본 실험에서는 보다 객관적인 화학분석치를 얻기 위하여 근적외 스펙트럼을 측정한 사과부위를 반으로 절단하여 얻은 착즙액으로 당도 및 산도를 측정하였고, 경도는 한개의 사과 당 3곳을 측정하여 평균한 값으로 나타내었다.

나. 확산반사에 있어서 과피두께의 영향

유대(bagged apple)와 무대 사과(nonbagged apple)의 과피를 광학현미경으로 관찰하여 wax층 및 색소층을 Fig. 2.7.에서와 같이 각각 나타내었다.

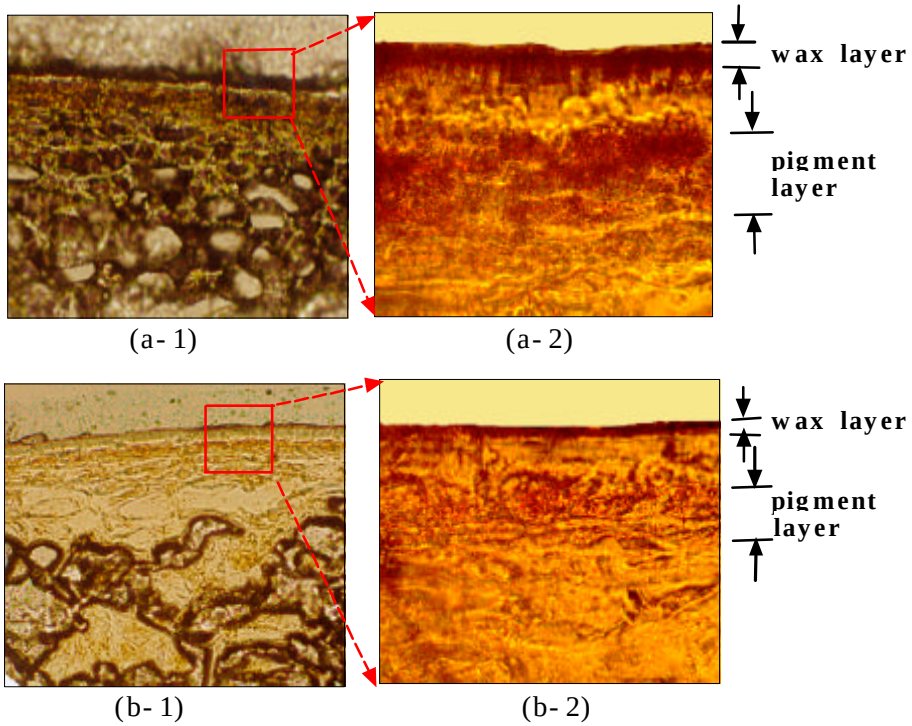


Fig. 2.7. Photograph of peel of nonbagged(a) and bagged apple fruit(b) observed by light microscope.
(a-1, b-1) ×100 and (a-2, b-2)×400

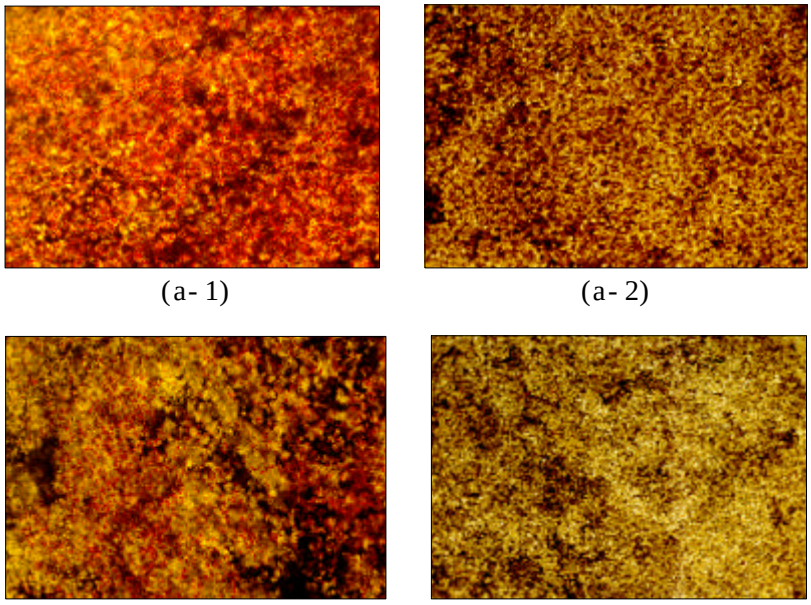
유대의 경우 무대보다 wax층과 색소층의 두께가 더 얇은 경향을 나타내었으며 각각의 시료 10개에 대한 wax층, 색소층 및 과피두께의 평균값을 구하여 Table 2.4.에 나타내었다. 유대사과의 wax층 및 색소층의 두께는 각각 5.0 7.5㎛, 12.5 20.0㎛이었고, 무대사과의 경우는 각각 8.8 15.0㎛, 25.0 37.5㎛로서 무대사과가 유대사과보다 wax층과 색소층이 더 두꺼웠으며 과피두께도 더 두꺼운 경향을 나타내었다

Table 2.4. Thickness of wax, pigment and peel layer in apple fruit.

Sample	Thickness(㎛)		
	Wax layer	Pigment layer	Peel layer[a]
Bagged apple	5.0 7.5	12.5 20.0	32.5 50.0
Nonbagged apple	8.8 15.0	25.0 37.5	42.5 65.0

a) from wax layer begin to pigment layer end

유대와 무대사과의 과피 평면을 관찰한 결과는 Fig. 2.8.**과 같다.**



(a-1) (a-2)

(b-1) (b-2)

Fig. 2.8. Photography of peel of nonbagged(a) and bagged apple fruit observed by light micrograph(×100).
(a-1) nonbagged apple fruit before anthocyanin extraction
(a-2) nonbagged apple fruit after anthocyanin extraction
(b-1) bagged apple fruit before anthocyanin extraction
(b-2) bagged apple fruit after anthocyanin extraction

무대의 경우 적색색소가 전체적으로 고루 분포되어있고 색소를 추출한 후에도 과피의 조직이 치밀한 반면 유대사과의 경우, 적색색소는 고루 분포되어있지 않고 세로줄을 따라 분포하였으며 색소추출 후에도 과피의 조직밀도가 무대사과보다 낮은 것을 볼 수 있었다.

유대와 무대사과 각각 10개의 근적외 스펙트럼을 측정한 후 평균한 결과, Fig. 2.9.에서 보는 바와 같이 1100 2500㎚ 전 영역에서 유대가 무대보다 흡광도가 높은 경향을 나타내었는데 이는 유대와 무대간의 과피두께 및 조직밀도 등의 차이에 의한 결과로 사료된다.

이상의 결과로부터 사과의 근적외 스펙트럼 측정시 광원의 확산반사에 있어서 wax층이나 색소층 등 과피두께와 과피의 조직밀도 등이 영향을 미침을 알 수 있었다.

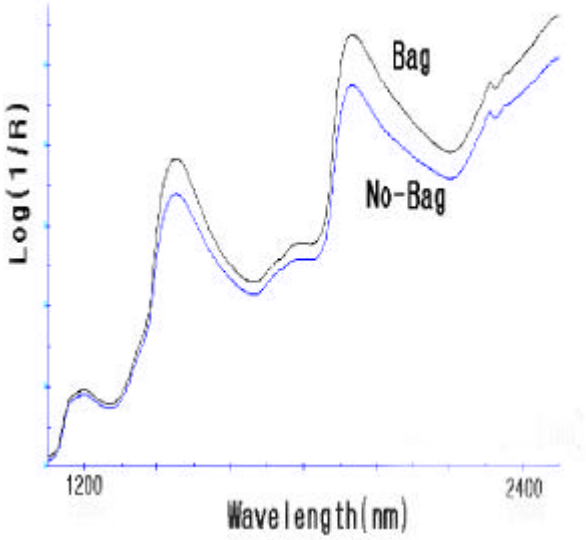
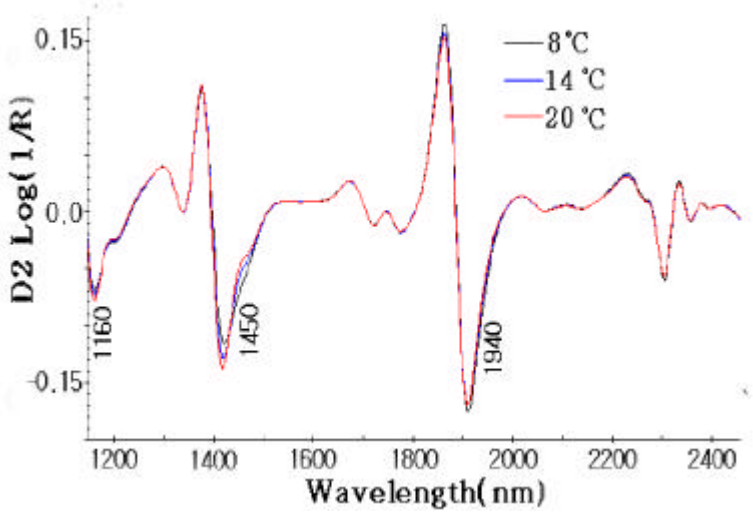


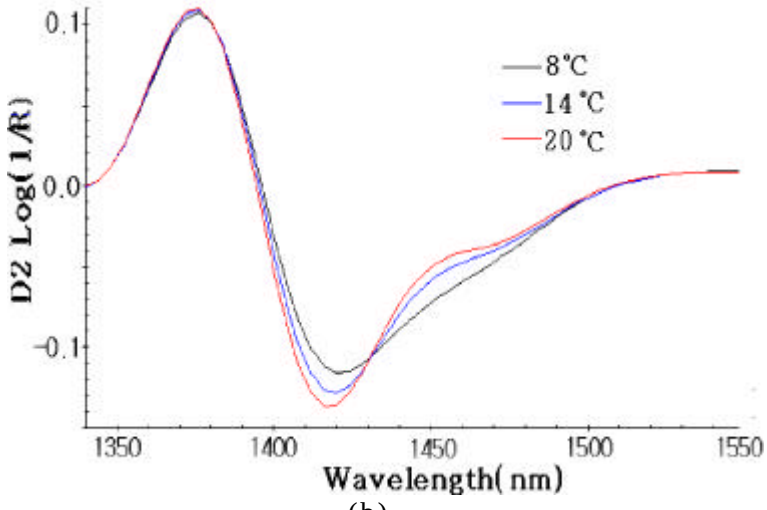
Fig. 2.9. NIR spectra obtained from the surface of bagged and nonbagged apple fruit.

다. 과실 온도의 영향

1개의 사과를 표면온도를 8℃, 14℃, 20℃로 각각 달리하여 스펙트럼을 측정한 후 2차 미분한 결과를 Fig. 2.10.에 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 2.10. Second derivative spectra of apple having different temperature.
(a) 1100 2500㎚ and (b) 1340 1550㎚.

1100 2500㎚의 파장영역 중 1160 1200㎚, 1417 1450㎚, 1910 1960㎚ 영역에서 온도에 따른 흡광도의 차이를 나타내었으며 특히 1400 1450㎚ 영역에서 뚜렷한 변화를 관찰할 수 있다. 즉, 온도가 증가함에 따라 1420㎚ 부근의 흡수는 증가하는 반면 1460㎚ 부근의 흡수는 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 사과의 성분측정을 위한 검량식을 작성할 경우, 사과의 표면온도를 일정하게 유지하여 스펙트럼을 측정할 필요가 있으며 검량식에 미지시료를 대입할 경우는 Bias 보정이 반드시 필요한 것으로 판단된다.

3. 당도의 비파괴측정

가. 굴절당도

검량식 작성용 시료그룹과 검정용 시료그룹의 굴절당도 측정결과를 Table 2.5.에 나타내었다. 검량식 작성용 시료그룹의 시료수는 196점, 굴절당도 범위는 11.2 16.1℃Bx, 평균값은 13.7℃Bx이었으며 검정용 시료그룹의 시료수는 126점, 굴절당도범위는 11.4 15.9℃Bx, 평균값은 13.6℃Bx이었다.

Table 2.5. Number, range and mean of the calibration and prediction sample.

	n	Range	Mean
calibration sample	196	11.2 16.1	13.7
prediction sample	126	11.4 15.9	13.6

n : Number of samples

196점 시료의 굴절당도값과 근적외스펙트럼 데이터간에 중회귀분석을 행하여 검량식을 작성한 후, 검정용시료 126점을 대입하여 예측 정확도

를 조사한 결과는 Table 2.6.과 같다.

Table 2.6. The results of MLR analysis between NIR spectrum data and brix of apple fruits by refractometer.

Used wavelength(nm)	R	SEC (°Bx)	SEP (°Bx)	F-value
1808, 1832	0.648	0.673	0.645	69.96
1796, 1836, 1588	0.716	0.619	0.579	67.14
1784, 1836, 1568, 1768	0.768	0.569	0.523	68.83
1784, 1832, 1560, 1768, 1772	0.782	0.555	0.502	59.92
1784, 1832, 1544, 1768, 1772, 1516	0.792	0.545	0.503	53.15
2180, 1832, 2256, 1784, 1768, 1532, 2240	0.820	0.513	0.480	55.08
2188, 1832, 2256, 1784, 1768, 1544, 2240, 1772	0.823	0.510	0.477	49.22
2188, 1832, 2256, 1784, 1768, 1544, 2240, 1772, 1840	0.826	0.507	0.484	44.47

R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration
SEP : Standard error of prediction
F-value : Mean square of regression/mean square of error

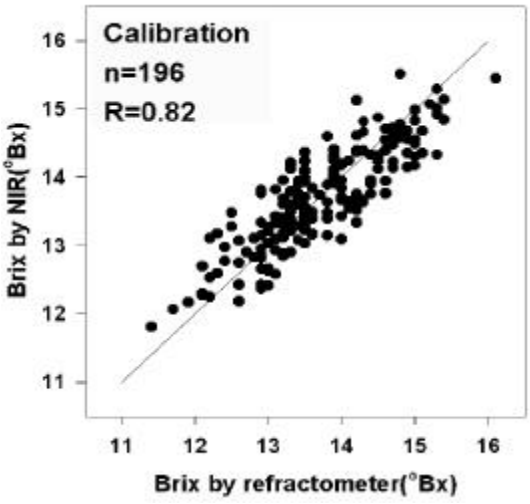
2파장에서 9파장으로 구성된 검량식 중 2188, 1832, 2256, 1784, 1768, 1544, 2240 및 1772nm의 8파장으로 구성된 검량식에서 중상관계수(R)는 0.823, 표준오차(SEC)는 0.510°Bx 이었으며 미지시료에 대한 표준오차(SEP)가 0.477°Bx로 낮아 가장 정확한 검량식으로 채택되었다.

사과의 굴절당도 측정용 검량식은 아래와 같다.

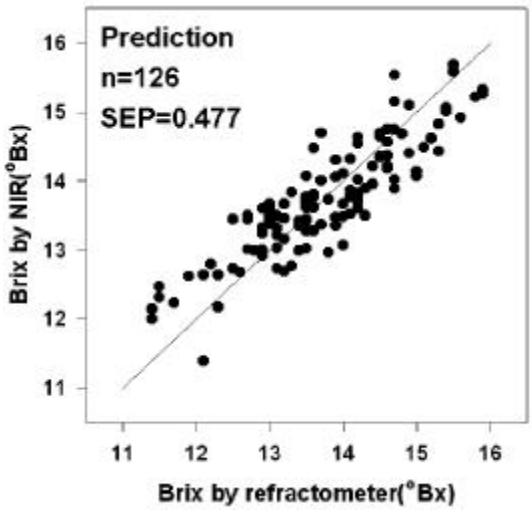
당도(°Bx) = 12.09 + 209.00 × OD at 2188nm - 970.22 × OD at 1832nm
- 183.42 × OD at 2256nm + 1526.87 × OD at 1784nm
- 1413.14 × OD at 1768nm - 183.08 × OD at 1544nm
- 382.61 × OD at 2240nm + 1029.65 × OD at 1772nm

실제 굴절당도값을 X축으로, 근적외 예측 당도값을 Y축으로 하여 상

관관계를 Fig. 2.11.에 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 2.11. Relationships between the brix predicted by raw NIR spectral data and the brix of apple fruit measured by refractometer.
(a)calibration and (b)prediction

나. 고형물 함량

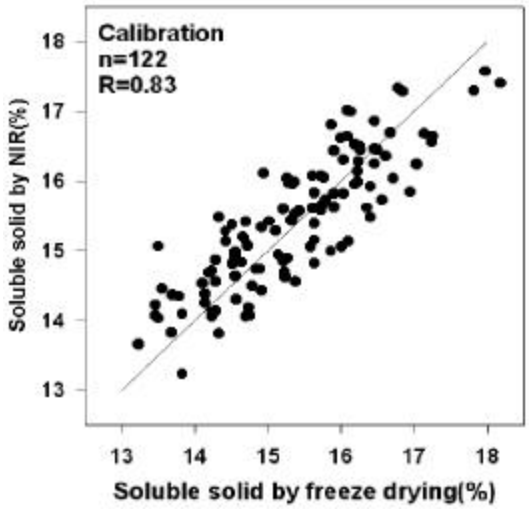
사과시료 200점의 고형물 함량의 범위는 13.2 19.0%이었고 평균치는 15.5% 이었다. 122점 시료의 고형물 함량 데이터와 근적외 스펙트럼 데이터간에 중회귀분석을 행하여 검량식을 작성한 후 미지시료 78점을 대입하여 측정정확도를 조사한 결과를 Table 2.7.에 나타내었다.

Table 2.7. The results of MLR analysis between NIR spectra data and soluble solid content of apple fruits.

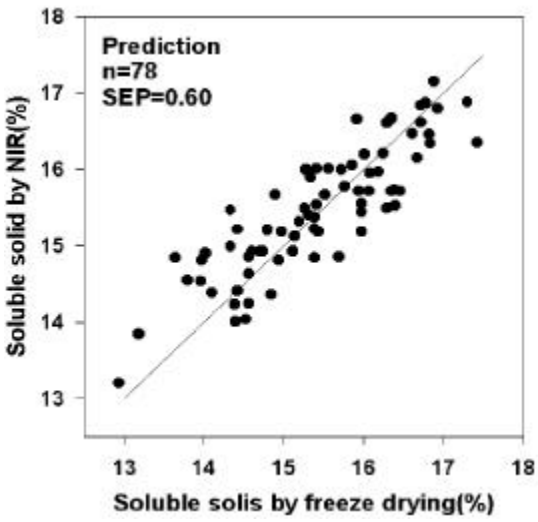
Used wavelength(nm)	R	SEC (%)	SEP (%)	F-value
2184, 2200	0.553	0.953	0.865	26.17
2140, 2192, 2016	0.735	0.778	0.729	46.31
2140, 2192, 2012, 1500	0.752	0.760	0.733	37.99
2140, 2192, 2452, 1512, 1844	0.764	0.748	0.739	32.47
2140, 2192, 2452, 1512, 1844, 2176	0.782	0.726	0.732	30.08
2140, 2164, 2472, 1536, 1652, 1564, 1460	0.832	0.648	0.603	36.61
2140, 2152, 2496, 1536, 1652, 1564, 1460, 1452	0.850	0.618	0.625	36.78
2140, 2152, 2472, 1536, 1652, 1564, 1460, 1452, 1660	0.858	0.605	0.698	34.70

Range : 13.2 19.0%, Mean : 15.5%
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=122)
SEP : Standard error of prediction(n=78)
F-value : Mean square of regression/mean square of error

2파장에서 9파장으로 구성된 검량식 중 2140, 2164, 2472, 1536, 1652, 1564 및 1460㎚의 7파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.832, SEC는 0.648%이었으며 SEP는 0.603%로 낮아 가장 정확한 검량식으로 채택되었다. 사과의 고형물 함량 실측치와 근적외 예측치 간의 상관관계를 Fig. 2.12.에 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 2.12. Relationships between the soluble solid content predicted by raw NIR spectral data and measured data of apple fruits by freeze drying.
(a)calibration and (b)prediction

다. 개별당 및 총 당 함량

사과즙액을 HPLC로 분석한 결과, 구성당은 dextrin, fructose, glucose, sucrose 및 sorbitol이었다(Fig. 2.13.).

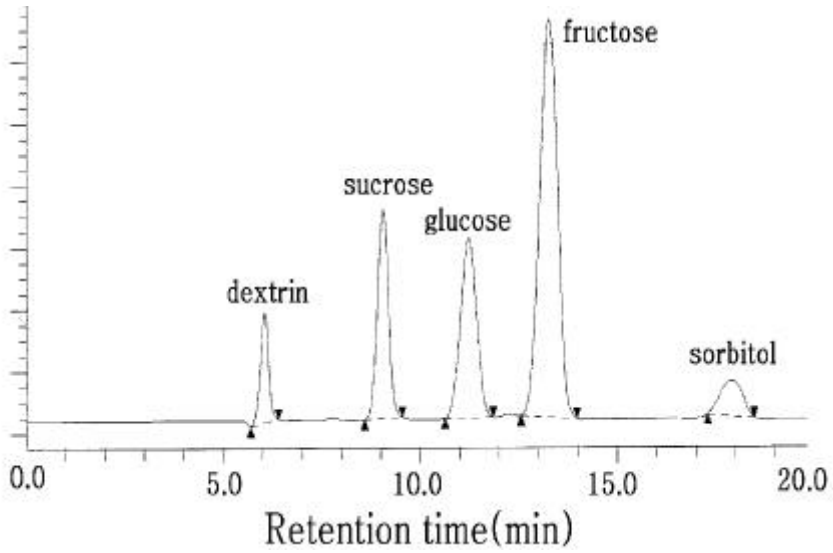


Fig. 2.13. Result of HPLC for squeezed apple juice.

Dextrin을 제외하고 나머지를 100%로 볼 때 fructose가 전체의 약 53%를 차지하여 주된 당이었고 그 외 glucose와 sucrose가 각각 22%와 18%를 차지하며 sorbitol은 약 7%를 차지하였다(Table 2.8.).

Table 2.8. Composition of sugar in apple fruit

Sugar	%
fructose	53
glucose	22
sucrose	18
sorbitol	7

검량식 작성용과 검정용 시료그룹의 개수, 개별당 및 총 당 함량의 범위 및 평균값을 Table 2.9.에 나타내었다.

Table 2.9. Characteristics of the calibration and prediction sample for developing the calibration equation of apple brix.

Sugar	Calibration				Prediction			
	n	Min.*	Max.*	Mean*	n	Min.*	Max.*	Mean*
fructose	66	6.12	9.20	7.31	40	6.23	8.10	7.40
glucose	66	2.00	3.60	2.72	40	2.00	3.40	2.58
sucrose	66	1.60	4.00	2.85	40	1.58	3.90	2.80
sorbitol	66	0.00	1.84	0.79	40	0.00	1.60	0.83
total sugar	66	11.08	17.44	13.48	40	11.61	16.32	13.54

* in g/100 g squeezed apple juice

66점 시료로 검량식을 작성한 후 미지시료 40점으로 검정하여 측정 정확도를 조사하였으며 검량식 작성에 선택된 파장들 및 중회귀분석 결과를 Table 2.10.에 요약하여 나타내었다.

Table 2.10. Results of MLR analysis between NIR spectrum data and sugar content of apple fruits by HPLC.

Sugar	Wavelength(㎚)	R	F-value	SEC (%)	SEP (%)
fructose	2108, 2200, 2100	0.75	26.62	0.40	0.42
glucose	2108, 2248, 2100, 1540	0.84	37.47	0.19	0.26
sucrose	1672, 2276, 2420, 2400, 2300, 1720, 2396, 2408, 2472	0.86	18.31	0.32	0.33
sorbitol	2248, 2164, 1504, 2312, 2272	0.93	83.26	0.16	0.18
total sugar	1208, 2196, 1216, 1212, 2228, 1864, 2180, 2188	0.84	16.68	0.58	0.81

R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration
SEP : Standard error of prediction
F-value : Mean square of regression/mean square of error

Fructose의 경우 R은 0.75, SEP는 0.42%로서 6.1 9.2%의 범위에서 오차율은 약 13%이었고, glucose의 경우 R은 0.84, SEP는 0.26%로서 2.0 3.4%의 범위에서 오차율은 약 18%이었으며 sucrose의 경우 R은 0.86, SEP는 0.33%로서 1.6 4.0%의 범위에서 약 13%의 오차율을 나타내었다. Sorbitol의 경우 R은 0.93으로 다른 개별당에 비해 높았으며 SEP는 0.18%로서 0.0 1.6%의 범위에서 약 11%의 오차율로서 높은 정확도를 나타내었다. 총 당 함량의 경우 1208, 2196, 1216, 1212, 2228, 1864, 2180 및 2188㎚의 8파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.84, SEP는 0.81%이었고 11.0 16.7%의 범위에서 오차율은 약 14%를 나타내었다.

개별당 및 총 당 함량 측정용 검량식에 선택된 파장들은 대부분 2000㎚ 이상의 영역으로서 이중 특히 2100, 1148, 2276, 2400㎚ 영역은 starch의 C-C, C-O 및 O-H기, 2200㎚ 영역은 카르보닐기의 C-H나 C=O 흡수와 관련된 파장으로 알려져 있다. 총 당 함량치가 높은 시료와 낮은 시료의 2차 미분 스펙트럼 중 2000㎚ 이상의 영역을 확대하여 나타낸 Fig. 2.14.에서도 시료간에 흡수 차이가 있음을 알 수 있는데 총 당 함량치가 높은 시료는 특히 2050, 2140, 2270, 2300 및 2340㎚ 부근에서 흡수가 강하여 이 영역이 당의 정보가 가지고 있음을 추정할 수 있었다.

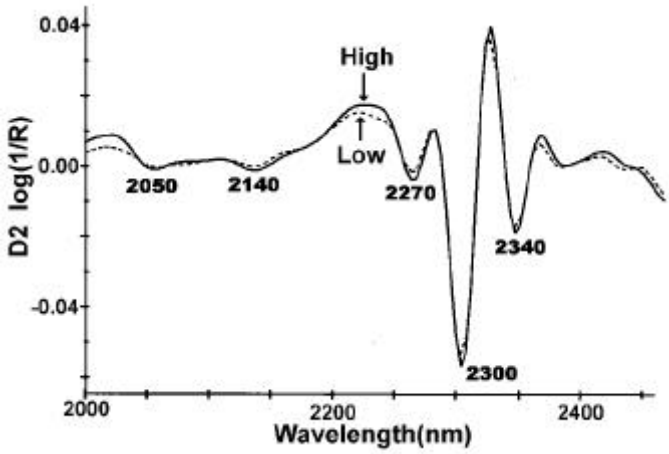


Fig. 2.14. Comparison of second derivative spectrum between the apple fruits with high and low total sugar content.

HPLC분석에 의한 개별당 및 총 당 함량치를 X축에, 근적외 분석에 의한 예측치를 Y축에 나타내어 상호 비교한 결과는 Fig. 2.15.과 같다.

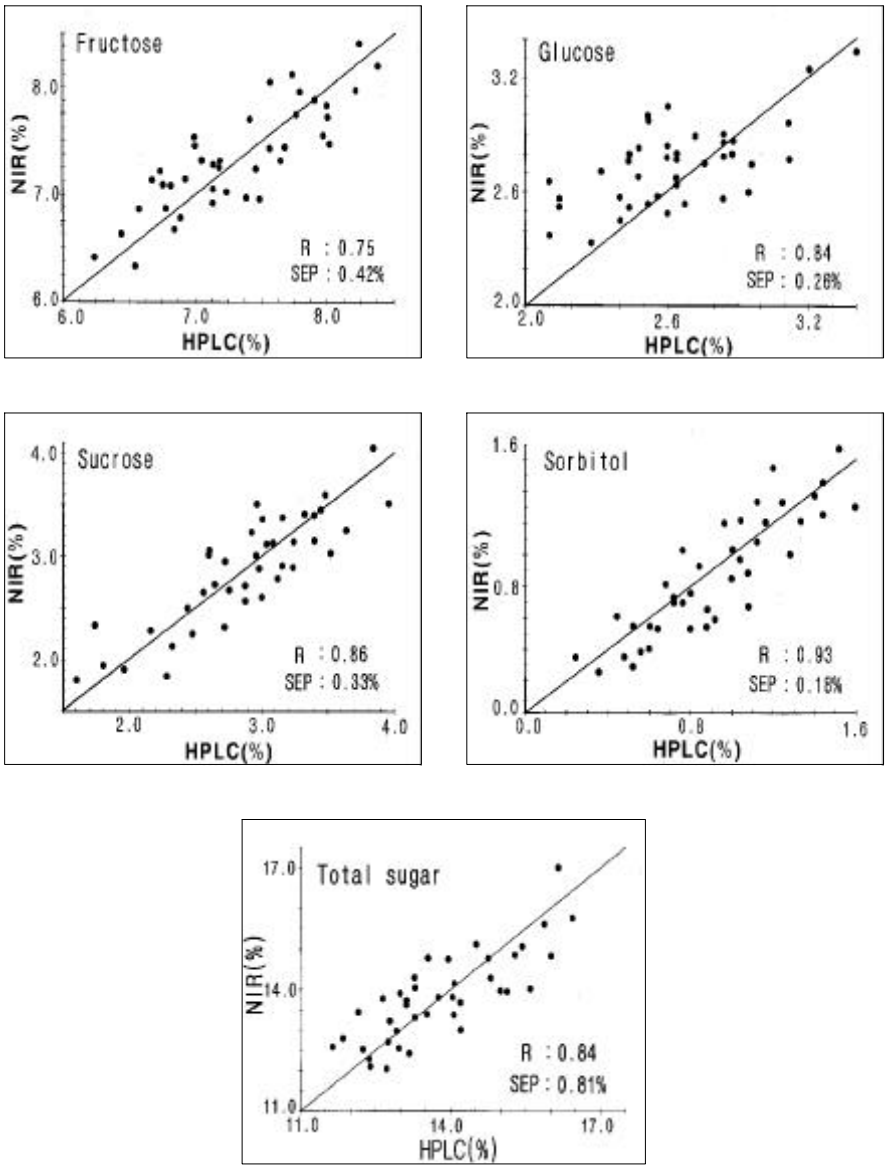


Fig. 2.15. NIR predicted versus measured individual and total sugar content in apple fruits.

4. 굴절당도의 측정정확도에 영향을 미치는 인자

가. 착즙액의 갈변 및 여과처리에 의한 영향

착즙직후의 즙액과 착즙 후 실온(20℃)에서 12시간 방치하여 갈변이 진행된 즙액으로부터 얻은 각각의 굴절당도 데이터와 사과의 근적외 스펙트럼 데이터간에 중회귀분석을 행한 후 미지 시료에 대한 측정 정확도를 검정하였다(Table 2.11.).

Table 2.11. Results of MLR analysis of calibration and prediction for determining brix of different apple juice types.

Sample type	Range (°Bx)	Mean (°Bx)	Terms[a)]	R	F-value	SEC (°Bx)	SEP (°Bx)
intact juice	10.8 15.6	13.26	6[b)]	0.90	33.12	0.47	0.58
brown juice	11.1 15.9	13.49	2[c)]	0.77	38.87	0.62	0.69
heat treated juice	11.2 15.6	13.37	3[d)]	0.76	22.86	0.66	0.65
filterated juice	11.1 15.2	12.99	3[d)]	0.66	22.86	0.73	0.76

R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n＝55)
SEP : Standard error of prediction(n＝35)
F-value : Mean square of regression/mean square of error
a) Terms : number of used wavelength for calibration equation
b) 1692nm, 1832nm, 1448nm, 1460nm, 1816nm, 1328nm
c) 52184m and 2228nm
d) 2176m, 2188nm and 2048nm

착즙직후 즙액의 당도 범위는 10.8 15.6°Bx, 평균값은 13.26°Bx이었고 갈변된 즙액의 당도의 범위는 11.1 15.9°Bx, 평균값은 13.49°Bx로서 착즙직후 즙액에 비해 약 0.3°Bx 증가하였다.

55점 시료로 작성한 검량식에 미지시료 35점을 적용하여 검정한 결과, Table 2.11.에서 보는바와 같이 착즙직후 즙액에 비해 갈변즙액의 경우 SEP가 더 높아 비파괴 측정정확도는 낮게 나타났다.

즙액의 갈변을 억제하기 위해 착즙액을 즉시 열처리하여 갈변효소(polyphenol oxidase)를 실활시킨 후 굴절당도를 측정하였다. 실활즙액의 당도 범위는 11.2 15.6℃Bx이었고 평균치는 13.37℃Bx이었으며 작성된 검량식의 R은 0.76, SEP는 0.65℃Bx를 나타내어 착즙직후 즙액보다 비파괴 측정정확도가 낮았다.

착즙직후 즙액을 여과한 경우, 당도 범위는 11.1 15.2℃Bx이었고 평균값은 12.99℃Bx 이었다. 여과액으로 작성한 검량식에 있어서 R은 0.66, SEP는 0.76℃Bx 으로 정확도는 여과전에 비해 더 감소하였다.

이상의 결과로 부터 사과의 굴절당도 측정시, 착즙액의 갈변이 비파괴 측정 정확도에 영향을 미침을 알 수 있었다.

나. 굴절당도에 영향을 주는 인자 조사

굴절당도가 13.5, 14.2, 16.0 및 16.7℃Bx인 시료를 각각 4개씩 선별한 후 해당시료의 HPLC에 의한 총 당 함량과 상호 비교한 결과를 Table 2.12. 에 나타내었다.

Brix가 동일한 시료들 간에도 HPLC에 의한 총 당 함량이 다르게 나타났는데 즉, brix가 14.2인 시료들의 총 당 함량은 11.9, 12.4, 13.6, 14.0%의 각각 다른 값을 나타내었으며 최저값과 최고값 간에 2.1%의 차이를 나타내어 굴절당도계에 의한 brix값과 총 당 함량이 반드시 일치하지는 않음을 알 수 있었다.

Table 2.12. Comparison of individual and total sugar contents by HPLC and moisture contents among the apple fruits represented the same brix.

Sample no.	Brix (°Bx)	Fructose (%)	Glucose (%)	Sucrose (%)	Sorbitol (%)	Total sugar content[a] (%)	Moisture (%)
1	13.5	1.8	2.8	7.2	0.0	11.8	84.7
2	13.5	1.8	2.9	7.6	0.0	12.3	85.0
3	13.5	2.3	2.4	7.3	0.4	12.4	83.4
4	13.5	2.9	2.3	6.9	0.0	12.1	83.7
5	14.2	2.4	2.6	6.2	0.7	11.9	83.7
6	14.2	2.9	2.1	6.8	0.6	12.4	82.8
7	14.2	3.0	2.8	7.0	0.8	13.6	82.9
8	14.2	2.5	2.8	8.0	0.7	14.0	83.8
9	16.0	3.6	2.6	7.1	0.9	14.2	81.4
10	16.0	3.4	3.2	7.0	1.1	14.7	80.4
11	16.0	2.7	3.8	8.0	1.0	15.5	81.2
12	16.0	4.0	3.0	7.2	1.4	15.6	81.1
13	16.7	3.5	2.7	7.0	1.2	14.4	78.8
14	16.7	3.5	2.5	6.8	1.7	14.5	78.5
15	16.7	4.0	2.4	7.5	2.1	16.0	79.7
16	16.7	2.5	3.5	8.4	1.8	16.1	78.8

a) Total sugar content : sum of fructose, glucose, sucrose and sorbitol contents

굴절당도와 사과 내부 구성물질간의 상관관계를 조사한 결과, Table 2.13.에서 보는바와 같이 굴절당도와 수분함량간에는 0.9의 높은 상관성이 있었고 총당 함량과도 0.80의 높은 상관을 나타내었으며 반면 산도나 경도와는 0.40 및 0.25로서 낮은 상관을 나타내었다.

Table 2.13. Correlation coefficient(R) between brix and component factors of apple fruit.

Factors	R
total sugar content	0.80
moisture content	0.90
acidity	0.40
firmness	0.25

1) 당함량의 영향

Brix와 개별당 함량과의 상관관계를 Table 2.14.에 나타내었다.

Fructose의 경우, 총당의 53%를 차지하는 주된 당이기는 하나 brix와는 0.30의 상관을 나타내어 glucose의 0.34나 sucrose의 0.39보다도 낮은 상관관계를 나타내었으며 sorbotol의 경우, 함량은 적으나 brix와 0.65의 비교적 높은 상관을 나타내었다.

Table 2.14. Correlation coefficient(R) between brix and individual sugar content of apple fruit.

Sugars	R
fructose	0.30
glucose	0.34
sucrose	0.39
sorbitol	0.65

2) 수분함량의 영향

Table 2.12.에서 보면, 당도가 비교적 낮은(13.5cBx) 시료들의 수분함량은 약 83 85%인 반면, 당도가 비교적 높은(16.7cBx) 시료들은 80% 이하의 수분함량을 나타내었다. 시료 3과 시료 6의 경우, 총당 함량은 12.4%로 동일한데 각각의 굴절당도는 13.5cBx, 14.2cBx로서 차이가 있었으며 이때의 수분함량은 각각 83.4%와 82.8%로서 brix와 수분함량간에 역의상관을 나타내었다.

Table 2.13.에서 보면, 상관계수는 0.90로서 상당히 높아 brix값이 수분함량에 의해 영향을 받음을 알 수 있었다.

3) 무기이온의 영향

사과과즙의 무기이온을 분석한 결과(Table 2.15.), 총 무기이온 함량은 970 1300ppm으로서 이전의 연구결과[23]와 비교할 때 Ca 함량은 많고 K의 함량은 적었으며 그 외의 이온은 비슷한 함량을 나타내었다.

Table 2.15. Mineral ion contents of squeezed apple juice.

(ppm)

Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn	Total
109±12.3	0.4±0.3	2.6±1.3	984.4±142.3	55.7±13.4	0.6±0.3	14.7±5.2	0.9±0.5	1189.3±103.2

굴절당도 측정시 무기이온의 영향을 조사하기 위하여 사과의 즙액에 포함된 무기이온들과 유사한 용액을 조제하였다. 과즙 중 주된 이온이 K, Ca 및 Na인 것에 착안하여 NaCl, KCl 및 $CaCl_2$ 등 3종의 염을 사용하여 일정농도로 용액을 조제한 후 조사한 결과를 Table 2.16.에 나타내었다.

Table 2.16. Effect of mineral ion on brix determination of apple fruits by refractometer.

Composition of prepared sample					Brix(℃Bx)
5.0%	NaCl				5.4
5.0%	KCl				4.4
5.0%	CaCl2				7.0
10%	glucose				9.5
5.0%	glucose				4.9
2.5%	glucose				2.4
5.0%	glucose	+	5% NaCl	(1:1)	5.2
5.0%	glucose	+	5% KCl	(1:1)	3.6
5.0%	glucose	+	5% CaCl2	(1:1)	4.0
12.2(℃Bx)	apple juice	+	5% NaCl	(1:1)	8.3
13.3(℃Bx)	apple juice	+	5% KCl	(1:1)	9.2
15.4(℃Bx)	apple juice	+	5% CaCl2	(1:1)	9.9

5%로 조제한 용액 각각의 굴절당도를 측정한 경우 NaCl, KCl 및 CaCl2 용액의 굴절당도계에 의한 값은 각각 5.4, 4.4 및 7.0℃Bx를 나타내었다. 10%, 5% 및 2.5%로 각각 조제한 glucose의 brix는 각각 9.5, 4.9 및 2.4℃Bx로서 실제 농도와 brix값이 거의 일치함을 보였다. 5% glucose 용액에 3종의 무기염류 용액을 각각 1:1로 혼합한 경우, 예측 brix값인 2.5℃Bx 보다 높은 5.2, 3.6 및 4.0℃Bx로 나타났다. 또한 brix값이 각각 12.2, 13.3 및 15.4℃Bx인 사과즙액에 3종의 무기염류 용액을 1:1로 혼합하여 굴절당도를 측정한 결과에서도 예측 brix값인 6.1, 6.7 및 7.7℃Bx 보다 높은 8.3, 9.2 및 9.9℃Bx를 나타내었다.

5. 감미도의 비파괴 측정

총 사과 시료 105점의 감미도 범위는 12.83 17.63이었고 평균은 14.90이었다. 67점 사과 시료의 근적외 스펙트럼 데이터와 감미도 데이터간에 중회귀분석을 행하여 검량식을 작성한 후 미지 시료 38점에 적용하여 측정 정확도를 조사한 결과는 Table 2.17.과 같다.

Table 2.17. Results of MLR analysis between NIR spectrum data and sweetness score of apple fruits.

Used wavelength(㎚)	R	SEC (%)	SEP (%)	F-value
1184, 1288	0.573	0.839	0.972	15.62
1180, 1292, 2152	0.615	0.866	0.870	12.79
1184, 1292, 2132, 2320	0.714	0.775	0.897	16.13
1184, 1292, 2108, 2320, 1424	0.751	0.737	0.878	15.78
1184, 1292, 2108, 2320, 2468, 2100	0.802	0.673	0.822	17.97
1184, 1292, 2108, 2320, 2468, 2100, 2484	0.825	0.641	0.873	18.02
1184, 1292, 2108, 2320, 2468, 2100, 2484, 2480	0.840	0.622	0.890	17.35
1184, 1292, 2108, 2320, 2468, 2100, 2484, 2476, 1940	0.850	0.608	0.915	16.51

Range : 12.50 17.83%, Mean : 14.90%
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=67)
SEP : Standard error of prediction(n=38)
F-value : mean square of regression/mean square of error

1184, 1292, 2108, 2320, 2468 및 2100nm의 6파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.8이었고 SEP는 0.82로서 가장 정확하였다.
실제 감미도와 근적외 예측 감미도 간의 상관관계를 Fig. 2.16.에 나타내었다.

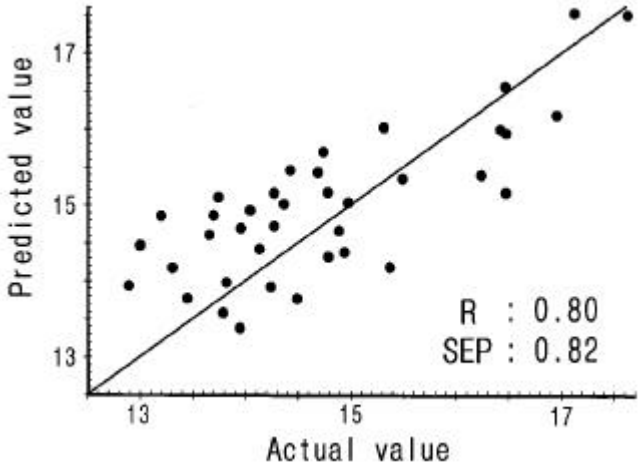


Fig. 2.16. NIR predicted versus calculated sweetness score of apple fruits.

제 4 절 참고문헌

1. **이호철, 경북능금의 표준화·등급화 개발방안 연구(2차년도 보고서), 경북대학교 농업과학기술연구소** (1998)

2. Cho, R. K., M. R. Sohn, Y. K. Kwon, K. H. Lee and W. C. Park, Possibility of the nondestructive quality evaluation of apples using near-infrared spectroscopy, Agric. Chem. Biotechnol., 41(2) : 153-159 (1998)

3. Cho, R. K., Y. K. Kwon, and K. H. Lee, Application of near infrared spectroscopy for quality evaluation of an intact apple, Proc. 7th Inter. NIRS Conf., pp.629-631 (1995)

4. Fujiwara, T. and T. Honjo, Determination of sugar and acid contents in fruit juice of satsuma mandarin by near infrared spectroscopy, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 43(7) : 841-848

(1996)

5. Fujiwara, T. and T. Honjo, Determination of sugar and acid contents in fruit juice of strawberry by near infrared spectroscopy, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 43(7) : 841-848 (1996)
6. Guthrie, J. B. Wedding, and K. Walsh, Robustness of NIR calibrations for soluble solids in intact melon and pineapple, J. Near Infrared Spectrosc., 6 : 259-265 (1998)
7. Dull, G. G., G. S. Birth, D. A. Smittle, and R. G. Leffler, Near infrared analysis of soluble solids in intact cantaloupe, J. Food Sci., 54(2) : 393-395 (1989)
8. Slaughter, D. C., D. Barret, and M. Boersig, Nondestructive determination of soluble solids in tomatoes using near infrared spectroscopy, J. Food Sci., 61(4) : 695-697 (1996)
9. Lovász T., P. Merész, and A. Salgó, Application of near infrared transmission spectroscopy for the determination of some quality parameters of apples, J. Near Infrared Spectrosc., 2 : 213-222 (1994)
10. Temma, T., M. Chiba, K. Hanamatsu, and F. Shinoki, Measurement of sugar contents in apples by near infrared spectroscopy and development of a compact near infrared sugar-measuring instrument, Proc. 7th Inter. NIRS Conf., pp.638-643 (1995)
11. Choi, C. H., K. J. Lee, and B. S. Park, Prediction of soluble solid and firmness in apple by visible/near-infrared spectroscopy, J. Korean Soc. Agric. Machi., 22(2) : 256-265 (1997)

12. Kawano, S., H. Watanabe, and M. Iwamoto, Measurement of sugar contents in intact peaches by NIRS, Proc. 2nd Inter. NIRS Conf.,pp.343-352 (1989)
13. Miyamoto K. and Y. Kitano, Non-destructive determination of sugar content in satsuma mandarin fruit by near infrared transmittance spectroscopy, J. Near Infrared Spectrosc., 3 : 227-237 (1995)
14. Kojima T. and M. Tanaka, Measurement of construction sugar in Japanese pear using near infrared spectroscopy, Proc. 7th Inter. NIRS Conf., pp.644-647 (1995)
15. Lanza, E. and B. W. Li, Application for near infrared spectroscopy for predicting the sugar content of fruit juices, J. Food Sci., 49 : 995-998 (1984)
16. Li, W., P. Goovaerts, and M. Meurens, Quantitative analysis of individual sugars and acids in orange juices by near-infrared spectroscopy of dry extract, J. Agric. Food Chem., 44 : 2252-2259 (1996)
17. Tanaka, M. and T. Kojima, Near-infrared monitoring of the growth period of japanese pear fruit based on constituent sugar concentrations, J. Agric. Food Chem., 44 : 2272-2277 (1996)
18. Irawan, R. S. Y. Ikeda, and T. Nishizu, Determination of individual sugars and acid content in apple by near infrared reflectance spectroscopy, International Symposium on Automation and Robotics in Bioproduction and Processing, 95 : 103-108 (1995)
19. Sinnaeve, G., P. Dardenne, and R. Agneessens, Quantitative

analysis of raw apple juices using near infrared, Fourier-transform near infrared and Fourier-transform infrared instruments

20. 石倉俊治, 食品のおいしさの科學, 第1版發行, 南山堂, 日本, p.26 (1992)

21. Sama, A. A., J. S. Morris, and S. R. Koirtyohann, Wet ashing of some biological samples in a microwave oven, Anal. Chem., 47 : 1475 (1975)

22. Osborne B. G and T. Fearn, Near infrared spectroscopy in food analysis, Longman scientific & technical, England, pp.36-40 (1986)

23. Kim, T. R., H. J. Whang, and K. R. Yoon, Mineral contents of korean apples and apple juices, Korean J. Food Sci. Technol., 28(2) : 90-98 (1996)

제 3 장 근적외 분광분석법을 응용한 사과의 산도측정

제 1 절 서론

후지 사과에 있어서 산 함량은 약 0.3%로서 함량 면에 있어서 당보다 훨씬 적지만 적절한 당산비에 의해 사과의 맛이 결정되므로[1] 비파괴 분석에 의한 산 함량의 정확한 측정은 중요한 의미를 가진다. 비파괴 분석에 의한 과실의 산 함량 측정에 관한 연구로는 전기 전도도법을 응용하여 밀감쥬스[2] 및 토마토 과즙[3]의 pH를 측정하거나, 근적외 분석법을 응용하여 매실[4]이나 밀감[5] 중의 산도를 측정한 연구가 있는데 밀감의 산도를 투과방식으로 측정한 경우 약 20%의 오차율을 나타낸다고 보고하였다. Sinnaeve 등[6]은 사과쥬스 중의 산도를 측정함에 있어서 투과 방식을 사용한 경우가 반사 방식보다 다소 정확도가 높다고 보고하였다.

사과와 같은 인과실의 경우, 광원의 완전한 투과가 어려우므로 투과방식이 아닌 반사방식을 사용하게 되며 사과의 비파괴 품질측정을 위해서는 쥬스 상태가 아닌 생과실 상태로 사과 중의 산 함량을 측정할 수 있는 기술이 필요하다.

본 연구에서는 사과의 신맛을 나타내는 산 함량을 적정법에 의한 유리산 함량 및 HPLC 분석에 의한 사과산 함량으로 각각 표현하였고, 이를 근적외 분석법으로 비파괴 측정함에 있어서 정확도를 향상시키기 위한 다양한 검토를 하였으며 수확직후 뿐만 아니라 저장 중인 사과도 적용할 수 있는 범용성 검량식의 개발 등에 관해 수행한 연구 결과를 보고하고자 한다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 시료

가. 생과

후지사과는 1996년 경상북도 영천에서 수확 시기를 달리하여 수확한 것(1차: 10월 30일, 2차: 11월 8일, 3차: 11월16일)과 1997년 11월 하순경 수확된 경북지역의 사과를 경북 능금조합에서 구입하였으며 크기가 비교적 일정하고(270 300g) 외형과 착색이 고른 것을 선별하여 2℃의 저온고에 보관하면서 실험에 사용하였다.

나. 착즙액

근적외 스펙트럼이 측정된 사과부분을 절단한 후 종이타월(Workhorse, Kimberly Co.)에 싸서 수동 착즙기로 즙액을 얻었다.

2. 화학분석

가. 착즙액의 갈변효소 불활성화

착즙액을 얻은 직후 20㎖의 내열 내압용 유리용기에 넣고 100℃의 water bath에서 3분간 가열하여 갈변효소의 활성을 정지시킨 후 -20℃의 냉동고에서 보관하여 실험에 사용하였다.

나. 유리산 함량

사과 착즙액 2㎖를 0.005N 및 0.001N NaOH로 각각 적정한 후 그 소비량으로부터 사과산의 함량을 계산하여 나타내었다.

다. 사과산 함량

효소 실활액 1㎖를 증류수로 10배 희석한 후 그 중 1㎖를 음이온교환수지 컬럼(AcellTM Plus QMA, Waters Associate Co., U.S.A.)에 1.0㎖/min의 속도로 통과시켜 유기산만 흡착시키고 증류수 6㎖로 수회 세척하

여 당류를 제거하였다. 2% phosphoric acid 2㎖를 1.0㎖/min의 속도로 흘려주면서 흡착된 유기산을 모두 탈착 시킨 뒤 0.45㎛ membrane filter(ø 25mm, Corning Co., U.S.A.)로 여과하여 그 여액을 HPLC 분석 시료로 하였다. 이때 사용된 HPLC 분석 조건은 Table 3.1.과 같다. 사과산의 농도는 malic acid 표준품으로 작성한 표준 검량식에 의해 계산하였다.

Table 3.1. Operating condition of HPLC for organic acid analysis in apple fruit.

Items	Condition
Instrument	Shimadzu Class-LC 10
Column	Shodex Ionpak KC-811
Column Temp.	40℃
Solvent	0.1% phosphoric acid
Flow rate	1.0㎖/min
Injection volume	10㎕
Detector	Shimadzu Refractive Index Detector RID-10A

2. 근적외 스펙트럼 측정

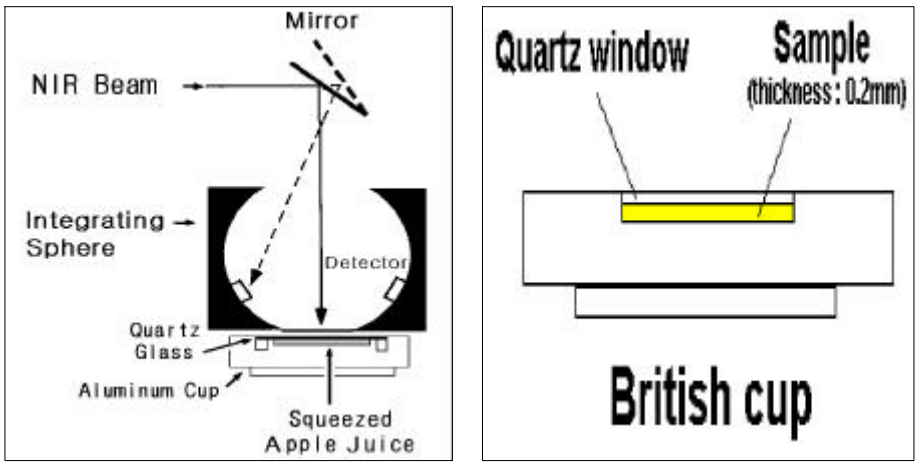
가. 생과

사과시료의 근적외 스펙트럼은 연구용 근적외 분광분석장치(InfraAlyzer 500)를 사용하여 1100㎚에서 2500㎚ 까지 2㎚ 간격으로 확산반사 방식으로 측정하였다. 저온고에서 꺼낸 사과는 실온 (17±3℃)에 방치하여 과피에 이슬이 맺히지 않게 한 후 적외선온도계(HT-11, Minolta, Japan)로 사과 표면의 온도를 측정하여 약 15℃에 도달된 후 근적외 스펙트럼을 측정하였다.

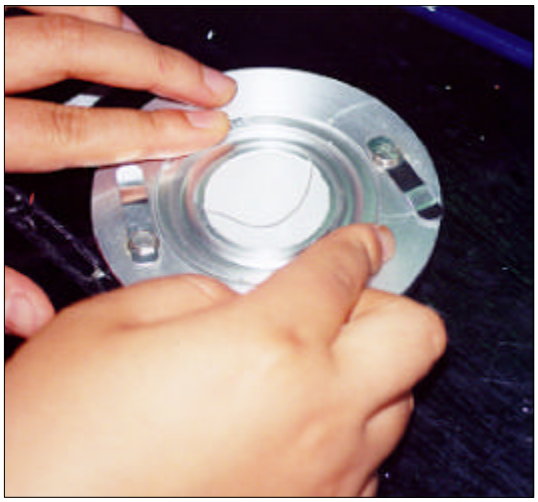
나. 사과 착즙액

착즙액 시료는 석영 유리판이 뚜껑으로 덮히고 시료액 층의 두께가

0.2㎜로 조정되며 투과 및 확산반사 기능이 있는 알루미늄 시료컵을 사용하여 연구용 근적외 분광분석장치(InfraAlyzer 500)로 스펙트럼을 측정하였다(Fig. 3.1.).



(a)



(b)

Fig. 3.1. Schematic diagram(a) and photograph(b) for measuring NIR spectrum of liquid sample using the aluminium cell.

3. 데이터 분석 및 변환

가. 데이터 분석

근적외 스펙트럼 데이터와 기존의 화학분석에 의해 측정된 데이터간에 IDAS프로그램을 사용하여 중회귀분석(MLR)을 행하여 성분치를 측정할 수 있는 검량식을 작성하고 얻어진 검량식의 정확도는 R, SEC 및 SEP로 평가하였다.

나. 데이터 변환 및 수학적 처리

근적외 분석장치와 연결된 컴퓨터로 전송된 원 스펙트럼(raw spectrum, log 1/R)은 IDAS 프로그램(InfraAlyzer Data Analysis Software, Bran+Luebbe Co., Germany)으로 smoothing 처리하여 표준화한 후 미분처리를 하였다. 미분조건은 1차미분(D1 log 1/R)의 경우 segment size와 gab size를 10nm로 하였으며 2차미분(D2 log 1/R)의 경우 segment size를 20nm, gab size를 10nm로 하여 처리하였다. 이때 segment size는 각 데이터 포인트의 넓이를 말하며 gab size는 segment 간의 간격을 말한다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 유리산 함량의 비파괴 측정

가. 측정정확도에 영향을 미치는 인자

1) 착즙액의 갈변

사과 착즙액을 알칼리로 적정하여 유리산 함량을 구함에 있어서 즙액을 착즙 직후 곧바로 적정할 경우와 방치시켜 효소적인 갈변이 진행된 즙액을 적정할 경우 비파괴 측정 정확도에 미치는 영향을 조사하였다. 착즙직후 즙액과 착즙후 약 20℃에서 12시간 방치하여 갈변된 즙액을

각각 0.005N의 NaOH로 적정하여 얻은 유리산 함량 데이터와 사과의 근적외 스펙트럼 데이터간에 중회귀분석을 행한 후 미지 시료에 대한 측정 정확도를 검정하여 가장 정확한 검량식의 결과만을 Table 3.2.에 요약하여 나타내었다.

Table 3.2. Results of the MLR analysis between NIR spectrum data and free acid contents of different apple juice types by titration.

Sample type	Range (%)		Mean (%)	Termsa)	R	SEC (%)	SEP (%)	F-value
intact juice	0.19	0.43	0.28	8b)	0.69	0.034	0.035	12.84
brown juice	0.16	0.35	0.25	3c)	0.56	0.035	0.039	18.19
heat treated juice	0.18	0.36	0.27	7d)	0.67	0.031	0.035	13.25

R: Multiple correlation of coefficient
SEC: Standard error of calibration(n=119)
SEP: Standard error of prediction(n=78)
F-value: mean square of regression/mean square of error
a) Terms : number of used wavelength for calibration equation
b) 1420, 1512, 1876, 2048, 1428, 2240, 1928 and 1992nm
c) 1424, 1512 and 2048nm
d) 1488, 1500, 1392, 2352, 2136, 2140 and 2316nm

착즙직후 즙액의 유리산 함량 범위는 0.19 0.43%이었고 평균치는 0.28%이었다. 119점의 시료로 검량식을 작성한 후 미지 시료 78점에 적용시킨 결과, 8파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.69이었고 SEP는 0.035%로 가장 낮았다.

갈변된 즙액의 경우, 유리산 함량의 범위는 0.16 0.35%이고 평균치는 0.25%이었으며 작성한 검량식에 미지 시료 78점에 적용시킨 결과, 3파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.56, SEP는 0.039%로 가장 낮았다. 갈변된 즙액을 사용한 경우는 착즙직후 즙액을 사용한 경우보다 유리산함량

평균치가 약 0.03 0.08% 정도 감소하였는데 R은 낮아졌으며 SEP는 약 0.004%정도 증가해 측정 정확도는 더 낮아졌다. 이상으로 착즙액의 갈변이 근적외 분석법에 의한 유리산 함량 예측 정확도에 다소 영향을 줌을 알 수 있었다. 한편, 실활시킨 119점 즙액으로 검량식을 작성한 후 미지 시료 78점에 적용시킨 결과, 7파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.67, SEP는 0.035%로 가장 정확하였는데 갓 착즙한 즙액의 경우와 거의 같은 결과를 나타내어 실활 처리에 의한 영향은 없는 것으로 나타났다.

이상의 결과로부터 유리산 함량의 비파괴측정 검량식을 작성함에 있어서 적정시 사과 착즙액은 갈변되지 않은 상태인 착즙 직후나 효소를 불활성화시켜 갈변을 방지한 실활 즙액을 사용 하므로서 시료에 의한 분석 오차를 줄일 수 있음을 알았으며 이하 실험에서는 착즙 직후의 즙액을 사용하여 유리산 함량을 측정하였다.

2) 적정 알칼리액의 농도

적정 알칼리 적정액의 농도를 0.005N과 더 묽게 조정한 0.001N를 사용하여 착즙액을 적정한 후 계산된 유리산 함량치를 사용하였다. 실활시킨 즙액시료 총 180점을 대상으로 0.001N 과 0.005N의 NaOH로 각각 적정하여 계산한 유리산 함량 데이터와 사과의 근적외 스펙트럼 데이터간에 중회귀분석을 행하여 검량식을 작성한 후 검정용 시료를 대입하여 측정 정확도를 조사한 결과는 Table 3.3.과 같다.

0.005N로 적정한 108점 시료의 유리산 함량 범위는 0.17 0.33%이었고 2파장에서 9파장으로 구성된 검량식을 작성한 후 이를 미지 시료 72점을 대입시켜 측정 정확도를 조사한 결과, 2파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.46, SEP는 0.025%이었다.

Table 3.3. Results of the MLR analysis between NIR spectrum data and free acid contents by titration with 0.005N and 0.001N NaOH.

NaOH concentration	Range (%)	Mean (%)	Wavelength (㎚)	R	SEC (%)	SEP (%)	F-value
0.005N	0.17 0.33	0.23	1196, 1300	0.46	0.028	0.025	13.97
0.001N	0.17 0.37	0.25	1776, 1816	0.54	0.028	0.026	21.26

R: Multiple correlation of coefficient
SEC: Standard error of calibration(n=108)
SEP: Standard error of prediction(n=72)
F-value: mean square of regression/mean square of error

0.001N로 적정한 경우에는 0.17 0.37%의 농도 범위에서 2파장으로 구성된 검량식의 R은 0.54이고 SEP는 0.026%로서 0.005N로 측정한 경우와 측정오차의 차이가 없어 적정 알칼리 적정액의 농도 차이에 따른 정정확도의 영향은 없는 것으로 판단되었으며 이하의 실험에서 0.005N NaOH를 사용하여 유리산 함량을 측정하였다.

나. 수확기 및 저장사과용 유리산 함량 측정 검량식 작성

1) 수확기용 검량식

1998년 11월 8일 수확된 사과 총 180점을 사용하여 수확기 사과의 유리산 함량 측정용 검량식 작성을 시도하였다. 총 180점 중 108점을 검량식 작성용 시료로, 72점을 검정용 시료로 사용하였는데 108점의 유리산 함량 범위는 0.24 0.38%이었고 평균치는 0.31%이었다. 108점 사과의 근적외 스펙트럼 데이터와 유리산 함량 데이터간에 중회귀분석을 행하여 검량식을 작성한 후 유리산 농도 미지의 사과 72점을 대입하여 측정 정확도를 조사한 결과는 Table 3.4.와 같다. 2파장에서 9파장으로 구성된 검량식 중 6파장으로 구성된 검량식에서 SEP가 0.032%로 가장 낮았으나 R은 0.54로 낮았으며 F-value도 낮아 검량식의 정확도는 매우 낮았다.

Table 3.4. Results of MLR analysis between NIR spectrum data and free acid contents of apple fruits having same harvest date.

Used wavelength(㎚)	R	SEC (%)	SEP (%)	F-value
1804, 1836	0.399	0.031	0.037	9.965
1824, 1836, 1100	0.431	0.030	0.036	7.902
1824, 1836, 1184, 1732	0.464	0.030	0.035	7.048
1724, 1836, 1140, 1732, 1840	0.497	0.030	0.036	6.696
1760, 1784, 1360, 1728, 1420, 1936	0.547	0.029	0.032	7.178
1724, 1760, 1348, 1728, 1420, 1936, 1720	0.567	0.028	0.033	6.775
1724, 1760, 1348, 1728, 1420, 1936, 1720, 1932	0.578	0.028	0.033	6.194
1724, 1760, 1348, 1728, 1420, 1936, 1720, 1932, 1768	0.597	0.028	0.032	6.035

Range : 0.24 0.38%, Mean : 0.31%
R: Multiple correlation of coefficient
SEC: Standard error of calibration(n=108)
SEP: Standard error of prediction(n=55)
F-value: mean square of regression/mean square of error

6파장으로 구성된 검량식에 의한 근적외 예측치와 유리산 함량 실측치 간의 관계를 Fig. 3.2.에 나타내었는데 실측치와 예측치 간에 큰 차이를 나타내었다.

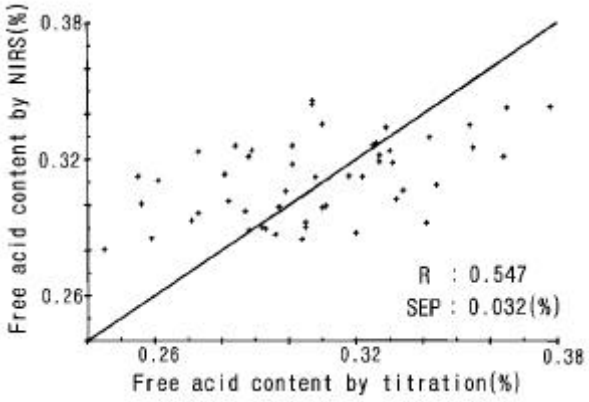


Fig. 3.2. NIR predicted versus measured free acid contents of apple fruits having same harvest date.

일반적으로 우리 나라에서는 후지 사과를 10월 하순부터 12월 초순에 걸쳐 수확하는데 검량식 작성에 사용된 사과는 11월 하순경 수확된 수확적기의 사과라고 할 수 있으며 동일한 과원의 동일한 나무에서 수확되었으므로 시료간의 성분 차이가 협소하여 검량식 작성이 어려웠던 것으로 사료된다.

영천지방에서 재배한 사과의 수확 시기를 1차, 2차 및 3차로 나누어 수확한 결과 11월 16일에 수확한 3차 수확과에 비해 10월 30일과 11월 8일에 수확한 1차 및 2차 수확과의 유리산 함량치가 다소 높았다. 시료의 범위가 다소 넓어진 이들 사과 총 135점의 유리산 함량 범위는 0.20 0.42%이었으며 평균치는 0.31%이었다.

81점의 시료로 검량식을 작성한 후 미지 시료 54점에 대입하여 유리산 함량 측정 정확도를 조사한 결과는 Table 3.5.와 같다.

Table 3.5. Results of MLR analysis between NIR spectrum data and free acid contents of apple fruits harvested at different date.

Used wavelength(㎚)	R	SEC (%)	SEP (%)	F-value
1188, 1292	0.745	0.029	0.032	48.67
1188, 1292, 1212	0.755	0.029	0.033	34.10
1196, 1296, 1212, 1940	0.773	0.028	0.030	28.26
1188, 1300, 1212, 2132, 2148	0.809	0.026	0.033	28.39
1296, 1300, 1212, 2132, 2148, 1204	0.820	0.025	0.034	25.35
1288, 1300, 1212, 2136, 2148, 1204, 1320	0.853	0.023	0.036	27.92
1288, 1300, 1212, 2136, 2148, 1204, 1320, 1196	0.857	0.023	0.035	24.88
1288, 1300, 1212, 2116, 2120, 1164, 1320, 1204, 1156	0.867	0.023	0.033	23.85

Range : 0.20 0.42%, Mean : 0.31%
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=81)
SEP : Standard error of prediction(n=54)
F-value: mean square of regression/mean square of error

2파장에서 9파장으로 구성된 검량식은 R과 F-value가 Table 3.4.에 비해 다소 높아 안정된 검량식으로 인정되었으며 1824, 1836, 1184, 1732nm의 4파장으로 구성된 검량식에서 미지 시료에 대한 측정오차가 0.030%으로 가장 낮았다. 실측치와 근적외 예측치 간의 관계를 Fig. 3.3.에 나타내었는데 Fig. 3.2에 비해 측정 정확도가 향상된 것을 볼 수 있다.

수확기 사과의 유리산 함량 측정을 위한 검량식은 아래와 같다.

$$\text{유리산 함량}(\%) = 0.09 + 82.07 \times \text{OD at } 1196\text{nm} - 30.19 \times \text{OD at } 1296\text{nm} - 52.31 \times \text{OD at } 1212\text{nm} - 0.21 \times \text{OD at } 1940\text{nm}$$

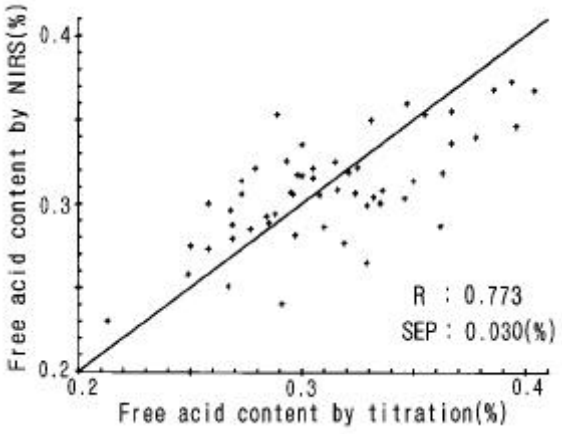


Fig. 3.3. NIR predicted versus measured free acid content by titration and of apple fruits harvested at different date.

2) 저장사과용 검량식

수확기 사과로 작성한 Table 3.5.의 유리산 함량 측정용 검량식을 사용하여 저장한 사과의 유리산 함량을 예측하는 것이 가능한지 조사하였다.

Table 3.6. Results of prediction of free acid content in stored apples using calibration equation established with non-storage apple fruits.

Sample Storage month	n	Range (%)	Mean (%)	Wavelength(㎚)	SEP (%)
0	54	0.21 0.41	0.31	1196, 1296, 1212, 1940	0.030
2	55	0.15 0.32	0.23	1196, 1296, 1212, 1940	0.079
4	30	0.08 0.21	0.14	1196, 1296, 1212, 1940	0.253

SEP : Standard error of prediction

Table 3.6.에서 보는바와 같이 이 검량식에 수확기의 시료를 적용시킨 경우는 SEP가 0.030%인데 반하여 2개월간 저장하여 유리산 함량의 범위가 0.15 0.32%로 낮아진 사과에 적용시킨 경우 SEP는 0.079% 이었으며, 4개월간 저장하여 0.08 0.21%로 유리산 함량이 많이 저하된 사과를 적용시킨 결과 SEP는 0.253%이었다. 따라서 수확기의 사과로 작성한 검량식을 사용하여 저장한 사과의 유리산 함량을 예측하는 것이 불가능함을 Fig. 3.4.에서 알 수 있다.

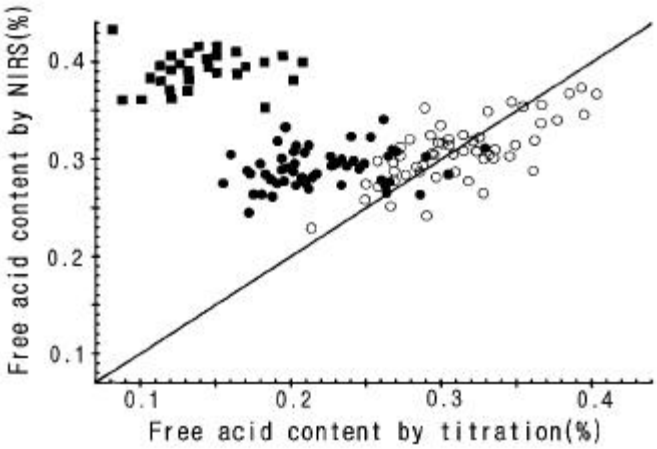


Fig. 3.4. Prediction of free acid content of apples stored for 0(○), 2(●) and 4(■) months using calibration equation established with non-storage apple fruits.

저장한 사과의 유리산 함량을 예측하기 위해서는 검량식의 산 함량 범위가 넓어져야 할 필요성이 인정되어 수확기 사과와 2개월 및 4개월간 저장한 시료 그룹을 하나로 합하여 검량식을 작성하였으며 저장 기간이 다른 시료들을 대입하여 유리산 함량 측정 정확도를 검정한 결과는 Table 3.7.과 같다. 수확기 사과를 대입한 경우, 9파장으로 구성된 검량식에서 SEP는 0.04%이었으며, 2개월 및 4개월 저장한 시료를 적용한 경우 역시 9파장으로 구성된 검량식에서 SEP는 각각 0.043%와 0.044%로 가장 정확하였다.

Table 3.7. Results of prediction of free acid content in stored apples using calibration equation established with all determined data of samples[a].

Sample set	Storage month	n	Range (%)		Mean (%)	Terms[b]	Used wavelength(㎚)	R	F-value	SEP (%)
Calibration	combined	134	0.05	0.40	0.22	2	1168, 1268	0.772	96.78	
						3	1164, 1280, 1924	0.815	85.60	
						4	1176, 1260, 2160, 1184	0.842	78.81	
						5	1176, 1260, 2160, 1184, 2164	0.847	65.20	
						6	1176, 1252, 2160, 1184, 2180, 2152	0.856	57.99	
						7	1164, 1276, 2160, 1724, 1940, 2140, 1936	0.878	60.53	
						8	1188, 1128, 2160, 1700, 1940, 2140, 1936, 1400	0.890	59.38	
						9	1180, 1128, 2160, 1696, 1940, 2140, 1936, 1400, 2200	0.895	55.30	
Prediction	0	55	0.24	0.38	0.31	9				0.040
	2	55	0.15	0.32	0.23	9				0.043
	4	30	0.08	0.21	0.14	9				0.044

a)merge of 0, 2 and 4 month storage apples
b)Terms : number of used wavelength for calibration equation

실측치와 예측치 간의 관계를 Fig. 3.5.에 나타내었는데 Fig. 3.4.와는 달리 유리산 함량 범위가 넓은 사과 시료를 사용하여 작성한 검량식에 의해 저장 사과의 산 함량 예측이 가능함을 알 수 있었다.

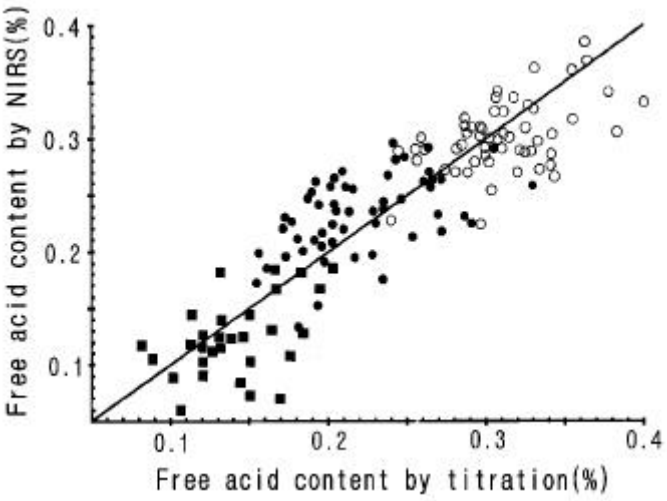


Fig. 3.5. Prediction of free acid content of apples stored for 0(○), 2(●) and 4(■) months using calibration equation established with all determined data of apple fruits.

저장한 사과의 유리산 함량 측정용 검량식은 아래와 같다.

유리산 함량(%) = 0.665 - 7.869 × OD at 1180nm + 4.860 × OD at 1128nm
- 83.985 × OD at 2160nm + 11.914 × OD at 1656nm
+ 36.668 × OD at 1940nm + 64.70 × OD at 2140nm
- 37.897 × OD at 1936nm - 3.556 × OD at 1400nm
+ 15.966 × OD at 2200nm

저장 4개월 때의 유리산 함량치는 약 0.14%이었는데 이 농도로는 사과의 신맛이 매우 약하게 느껴졌기 때문에 사과의 유리산 함량치에 근거하

여 신맛 정도를 기계적으로 계급화 할 때 별도로 구별이 가능할 것으로 예상된다.

2. 사과산 함량의 비파괴 측정

가. 생사과 중의 사과산함량 측정

수확기 사과의 과즙 내에서 검출된 유기산은 사과산이었으며 분석결과는 Fig. 3.6.에서 보는 바와 같다.

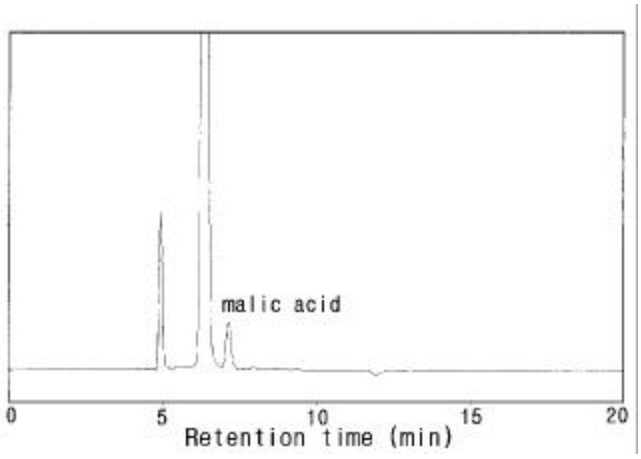


Fig. 3.6. HPLC of malic acid for apple fruits.

사과산 함량의 범위는 0.15 0.47%, 평균 함량은 약 0.32%이었으며 30개의 사과로 작성한 검량식에 29개의 검정용 시료를 적용시켜 측정 정확도를 검정한 결과, Table 3.8에서 보는바와 같이 1892nm와 2084nm의 두 파장으로 구성된 검량식에서 측정오차가 가장 낮았으나 R과 F-value가 낮아 수확기 사과의 사과산 함량을 비파괴 분석하기에는 정확도가 낮은 검량식인 것으로 판단되었다. 수확 직후의 사과와 저온고에서 2개월 및 4개월간 저장한 사과를 모두 합한 총 134개 시료의 사과산 함량 범위는 0.07 0.40%이며 평균 함량은 0.27%이었다.

Table 3.8. The results of MLR analysis between NIR spectrum data and malic acid contents of harvest apple fruits by HPLC.

Used wavelength(㎚)	R	SEC (%)	SEP (%)	F-value
1892, 2084	0.520	0.051	0.043	5.00
1892, 2084, 2372	0.560	0.050	0.046	3.95
2080, 2084, 2372, 2384	0.691	0.044	0.067	5.69
1888, 2076, 2372, 2384, 2360	0.734	0.043	0.064	5.59
1888, 2076, 2372, 2384, 2360, 1400	0.773	0.041	0.071	5.70
2052, 2076, 2372, 2384, 2100, 1388, 1484	0.875	0.032	0.087	10.29
2052, 2076, 2372, 2384, 2100, 1396, 1484, 2308	0.897	0.030	0.085	10.75
2052, 2068, 2372, 2384, 2328, 2464, 1432, 2308, 2468	0.956	0.020	0.074	23.45

Range : 0.15 0.47%
Mean : 0.32%
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=30)
SEP : Standard error of prediction(n=29)
F-value : mean square of regression/mean square of error

이 시료들로 검량식을 작성한 후 미지시료 90점에 대입시켜 측정 정확도를 검정한 결과는 Table 3.9.에 나타내었다.

Table 3.9. The results of MLR analysis between NIR spectrum data and malic acid contents of stored apple fruit by HPLC.

Used wavelength(㎚)	R	SEC (%)	SEP (%)	F-value
1776, 1824	0.740	0.048	0.049	79.08
1776, 1824, 2296	0.758	0.046	0.043	58.36
1776, 1824, 2244, 1740	0.777	0.045	0.044	49.08
1776, 1812, 1212, 1744, 1424	0.795	0.043	0.047	44.03
1804, 1820, 1620, 1744, 1384, 1764	0.831	0.040	0.039	47.21
1804, 1820, 1620, 1740, 1488, 1764, 1736	0.838	0.039	0.045	42.39
1804, 1628, 1640, 1792, 1392, 1616, 1620, 1664	0.865	0.036	0.064	46.64

Range : 0.07 0.40%, Mean : 0.27%
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=134)
SEP : Standard error of prediction(n=90)
F-value : mean square of regression/mean square of error

1804, 1820, 1620, 1744, 1384 및 1764nm의 6파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.83, SEC는 0.041이었으며 F-value는 47.21로서 앞서 수확기 사과로 작성한 검량식보다 R과 F-value가 높고 SEC는 낮아져 정확도는 훨씬 향상된 것을 알 수 있다. SEP는 0.039%이었으며 사과산 함량 실측치와 근적외 예측치간의 관계를 Fig. 3.7.에 나타내었다.

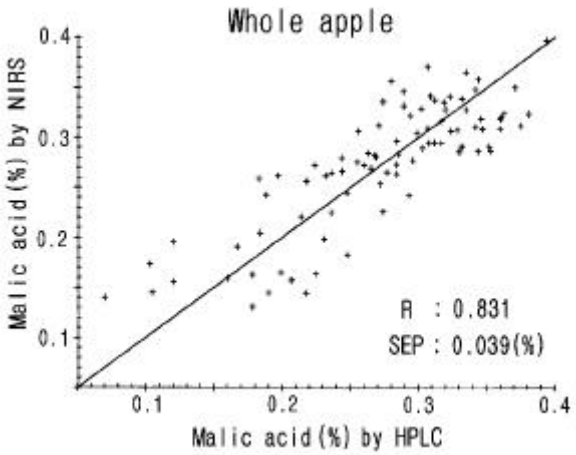


Fig. 3.7. NIR predicted versus measured malic acid contents of stored apple fruits.

생사과중의 사과산 함량 측정을 위한 근적외 검량식은 아래와 같다.

$$\text{사과산 함량}(\%) = 0.468 - 163.95 \times OD_{1804nm} + 101.64 \times OD_{1820nm} + 17.83 \times OD_{1620nm} - 62.58 \times OD_{1744nm} - 5.35 \times OD_{1384nm} + 111.76 \times OD_{1764nm}$$

나. 사과 착즙액 중의 사과산 함량 측정

생사과의 스펙트럼 측정 시 방해요인이 될 수 있는 과피나 내부 세포 구성 성분 등을 제거한 상태인 사과즙액 중의 사과산 함량을 측정하여 정확도가 생사과의 경우에 비해 향상되는지를 조사하였다.

사과 즙액 134점의 근적외 스펙트럼 데이터와 사과산 함량 데이터간에 중회귀분석을 행하여 검량식을 작성한 후 사과산 농도 미지의 시료 90점에 대입시켜 측정 정확도를 조사한 결과를 Table 3.10.에 나타내었다.

Table 3.10. The result of MLR analysis between NIR spectrum data and malic acid contents of squeezed apple juice by HPLC.

Used wavelength(㎚)	R	SEC (%)	SEP (%)	F-value
1384, 1584	0.686	0.056	0.065	58.31
1384, 1584, 1748	0.776	0.049	0.052	65.70
1360, 1588, 1752, 1668	0.858	0.040	0.044	90.20
1360, 1588, 2284, 1668, 2196	0.866	0.039	0.042	76.62
1364, 1588, 2284, 1668, 2196, 2464	0.879	0.037	0.040	71.59
1개 380, 1572, 2296, 1668, 2244, 2460, 1452	0.911	0.032	0.037	87.80
1380, 1572, 2288, 1668, 2244, 2440, 1452, 1804	0.922	0.031	0.035	88.28
1380, 1572, 2288, 1668, 2244, 2440, 1452, 1804, 2240	0.928	0.029	0.036	85.48

Range : 0.07 0.40%, Mean : 0.27%
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=134)
SEP : Standard error of prediction(n=90)
F-value : mean square of regression/mean square of error

2파장에서 9파장으로 구성된 검량식 중 1380, 1572, 2288, 1668, 2244, 2440, 1452 및 1804nm의 8파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.92, F-value는 88.28이었으며 SEP는 0.035%로 가장 정확하였는데 Table 3.9. 에 나타낸 생사과의 근적외 분석 결과와 비교할 때 R과 F-value가 높아졌고 동일한 측정범위 내에서 SEP는 0.004% 감소되어 측정 정확도는 향상되었으며 이 결과로 부터 생사과의 스펙트럼 측정시 사과 내부에 존재하는 물질들의 흡수 방해가 사과 즙액에 비해 큼을 알 수 있었다. HPLC 분석에 의한 사과산 함량의 실측치를 X축에, 근적외 분석법으로

예측한 사과산 함량치를 Y축에 각각 나타낸 결과는 Fig. 3.8.과 같다.

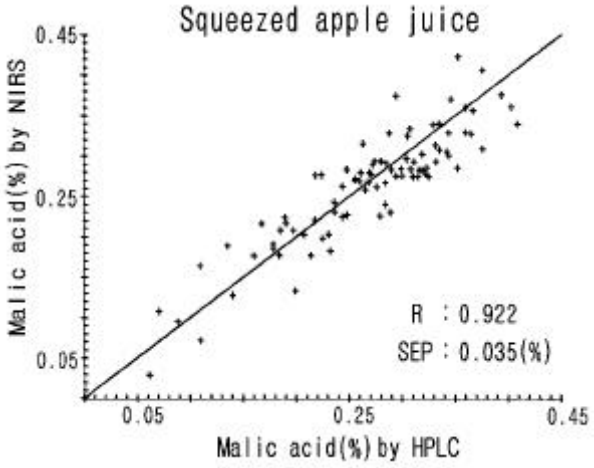
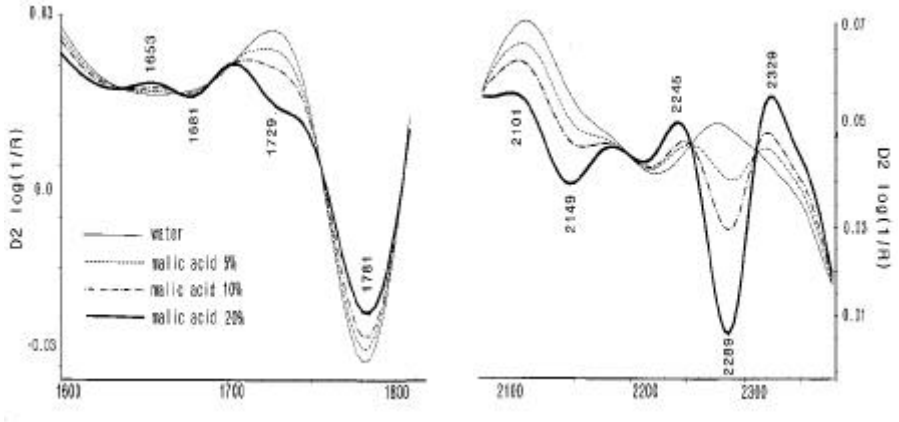


Fig. 3.8. NIR predicted versus measured malic acid contents in squeezed apple juice.

다. 사과산 함량의 측정근거 고찰

사과산 표준품의 농도를 5%, 10% 그리고 20%로 조정한 용액의 근적외 스펙트럼을 2차 미분한 후 확대하여 Fig. 3.9.에 나타내었다.



Wavelength (nm)

Fig. 3.9. 2nd derivative NIR spectra of the malic acid solution (5, 10, 20%).

물에 의한 흡수가 강한 1400nm와 1900nm 영역은 편의상 설명을 생략하였다. 1600nm 1900nm와 2000nm 2400nm 영역에서 사과산의 농도에 따른 스펙트럼의 흡수 차이를 잘 관찰할 수 있다. 앞의 사과산 함량 측정용 검량식에도 이 부근의 파장들이 채택되어서 이 영역이 사과산에 관련된 흡수 정보를 가지고 있음을 알 수 있었다. 2차 미분 스펙트럼 상에서 사과산의 농도에 비례하여 흡수의 증감을 나타낸 1165, 1281, 1333, 1425, 1521, 1653, 1681, 1729, 1781, 1937, 1969, 2101, 2149, 2245, 2289 및 2329nm의 16개의 파장들을 선택하여 이들 파장에 있어서 근적외 흡광도 데이터와 사과산 함량 데이터간에 중회귀분석을 행하여 검량식을 작성한 후 사과 시료를 대입하여 사과산 함량 측정 정확도를 조사하였다.

Table 3.11. The result of MLR analysis for determination of malic acid contents in apples using the absorbance at 16 wavelengths selected from observation of 2nd derivative NIR spectrum data of malic acid solution.

Selected wavelength(㎚)	R	SEC (%)	SEP (%)	F-value
1165, 1281, 1333, 1425, 1521, 1653, 1681, 1729 1781, 1937, 1969, 2101, 2149, 2245, 2289, 2329	0.84	0.045	0.043	17.98

Range : 0.07 0.40%, Mean : 0.27%
Calibration set : 134
Prediction set : 90

Table 3.11.에 나타낸 바와 같이 R은 0.84이었고 SEP는 0.043%로서 앞서 사과중의 사과산을 비파괴 측정하기 위한 검량식 작성에 사용한 IDAS 소프트웨어에 의해 선택된 파장으로 구성된 검량식보다 측정 정확도가 낮았다. 이는 사과 내의 여러 성분 유래의 흡수를 보정 하거나 소

거하는 종합적인 정보 처리 과정을 거쳐 사과산 측정용 검량식이 작성되므로 사과산에만 관련된 특정 파장만으로는 완벽한 정량이 어려움을 말해 준다.

이상의 결과로 근적외 분광 분석법을 응용하여 생사과중의 사과산 함량을 비파괴적으로 측정함에 있어서 사과산 함량치의 범위가 넓은 시료로 작성한 검량식을 사용하여 예측이 가능함을 알 수 있었다.

제 4 절 참고문헌

1. 伊藤三郎, 果實の科學, 朝倉書店, pp.103-106, 1994
2. Hashimaga, F., M. Nagayoshi, Determination of free acid in citrus fruits juice by conductometric method, Nippon shokuhin kogyo gakkaishi, 19 : 526-530, 1972
3. Ohta, H., Y. Shimizu, Measurement of organic acid content in processing tomatoes by conductometric method, Nippon shokuhin kogyo gakkaishi, 27 : 354-357, 1980
4. Ootake, K., The application for measurement of japanese apricot of organic acid by NIRS, Abstract of the 7th non-destructive measurement symposium, pp.37-41, 1992
5. Miyamoto, K., Classification of high acid fruits by PLS using NIR transmittance spectral data of intact satuma mandarin, Abstract of the 8th international conference on near infrared spectroscopy, 1997
6. Sinnaeve, G., P. Dardenne, R. Agneessens, M. Lateur and A. Hallet, Quantitative analysis of raw apple juices using NIR,

FT-NIR and FT-IR instruments, J. Near Infrared Spectroscopy, 5 : 1-17, 1997

제 4 장 근적외 분광분석법을 응용한 사과의 경도측정

제 1 절 서론

과실의 경도는 원예산업에 있어서 중요한 과제로 여겨지고 있는데 청과물의 선도를 판단할 수 있는 척도와 상품성을 결정하는 중요한 요소로 작용하며 수확적기를 예측할 수 있는 지표로 여겨지기도 한다.

과실의 연화현상이나 저장에 의한 조직변화는 펙틴의 화학적 조성, 즉 galacturonic acid의 분해정도나 카르복실기에 결합되어 있는 메톡실 함량과 관계가 있는 것으로 알려져 있으며[1 14] 사과의 경우는 복숭아나 토마토, 키위 등의 과실에 비해서 연화속도가 훨씬 늦어 상대적으로 저장성이 높은 과실이지만 저장기간과 저장방법에 따라서 점차 경도가 감소한다. 지나치게 연화된 경우는 소비자의 선호도가 떨어질 뿐만 아니라 저장이나 유통기간 중에 흠이 생기거나 미생물에 의한 부패가 일어나기 쉽다. 따라서 경도가 높은 사과와 낮은 사과를 선별하여 저장하거나 유통하는 기술이 필요하다.

본 연구에서는 근적외 분광분석법을 응용하여 사과의 경도를 비파괴 측정함에 있어서 측정 정확도를 향상시키기 위해 다양한 방법을 검토하였으며 아울러 기존의 경도값을 경도계에 의한 물리적인 수치로 표현함에서 벗어나 실제 과육의 조직변화와 관련있는 펙틴 함량이나 메톡실 함량으로 나타낼 수 있는 가능성을 검토한 결과를 보고하고자 한다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 시료

가. 생과

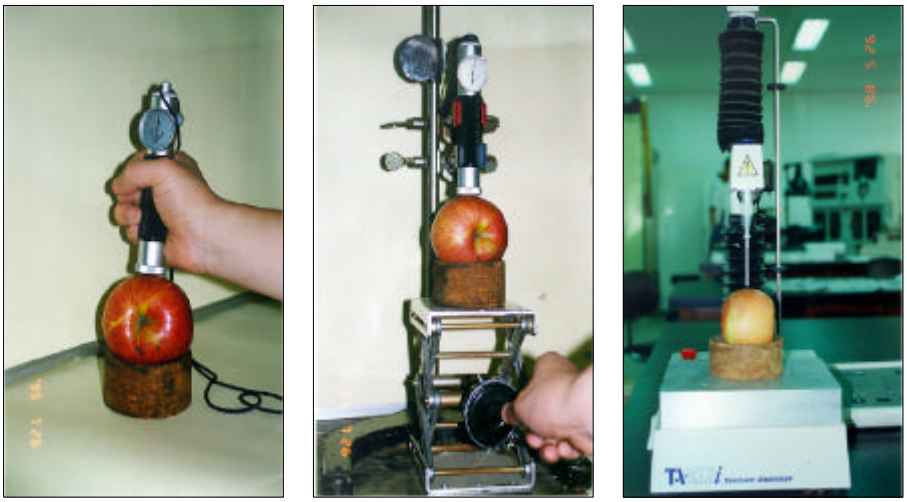
후지사과는 1995년부터 1997년까지 매년 경상북도 지역에서 수확된 것

을 구입하였으며 크기가 비교적 일정하고(270 300g) 외형과 착색이 고른 것을 선별하여 2℃의 저온고에 저장하면서 실험에 사용하였다.

2. 물리·화학적 분석

가. 경도측정

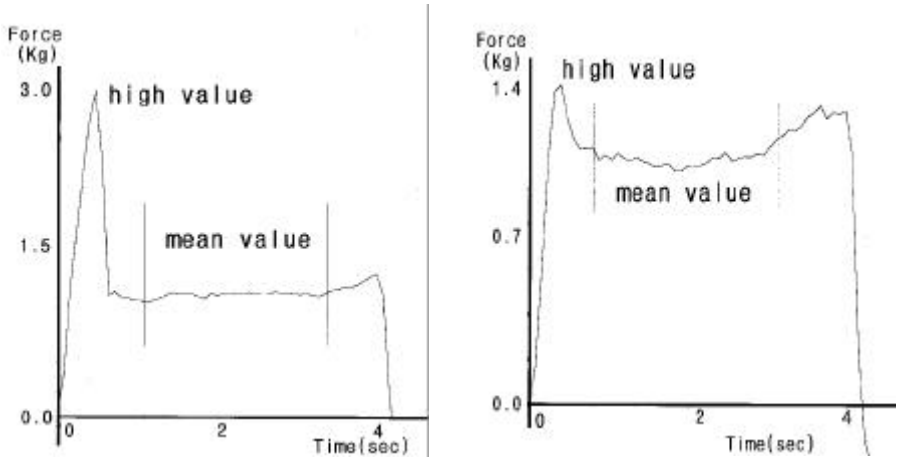
경도는 fruit hardness tester(FHM-5型, 5mm diameter, 10mm hight, Japan)와 texture analyser(TA-XT2i, Stable micro systems Co., UK)를 사용하여 측정하였다. Fruit hardness tester는 손에 쥐고 측정하거나(Fig. 4.1, a) 실험용 스탠드에 고정시켜 사과를 올려놓은 lifter를 수직상승 시키면서 측정하였으며(Fig. 4.1., b) 사과에 가해진 최고힘의 값으로 나타내었다. Texture analyser는 직경 5㎜의 needle probe를 부착하고 초당 5㎜의 속도로 20㎜ 깊이까지 과육에 침투시켜 측정하였다(Fig. 4.1., c).



(a) (b) (c)

Fig. 4.1. Photograph for firmness measurement of apple with fruit hardness tester(a, b) and texture analyser(c).

TA의 경도그래프 상에서 사과에 가해진 힘의 최고값(Fig. 4.2., a)과 평균값(Fig. 4.2, b)을 각각 경도 데이터로 사용하였다. 박피사과의 경도는 사과 과피 약 1㎠ 정도를 제거한 후 측정하였으며 시료 1개당 3부위에서 경도를 측정한 후 평균값을 데이터로 나타내었다.



(a) (b)

Fig. 4.2. High and mean value on firmness graph of apple fruits obtained by texture analyser.
(a) apple with peel and (b) apple without peel

나. Alcohol insoluble solid(AIS) 추출

사과과육 100g에 70% 에탄올 400㎖를 넣고 10분간 마쇄한 후 환류냉각기가 부착된 추출용 수기를 이용하여 85℃에서 1시간 동안 3회 반복 추출하였다. 얻어진 잔사는 아세톤 150㎖로 세척하고 30℃에서 24시간 동안 건조한 후 백색 분말의 AIS를 얻었다.

다. 가용성 펙틴 추출 및 정량

AIS 0.5g에 증류수 200㎖를 가하여 30℃에서 1시간 동안 진탕 추출한 후 감압여과 하였다. 잔사를 회수하여 2회 반복추출한 후 수용성 펙틴(water soluble pectin, WSP)을 추출하였다.

상기와 동일한 방법으로 0.05N HCl을 사용하여 염산가용성 펙틴(hydrochloric acid soluble pectin, HSP)을 추출하였으며 추출액은 carbazole-sulfuric acid법[15]에 의해 525㎚에서의 흡광도를 측정하여 정량하였다. 이때의 표준곡선은 galacturonic acid monohydrate를 사용하여 작성하였다.

라. 메톡실 함량 측정

메톡실 함량은 적정법[16], 비색법[17] 및 GC분석[18]에 의해 측정하였다.

마. Pectinesterase에 의한 methyl carboxylate의 가수분해

Apple pectin 5g을 phosphate buffer(pH 7.0) 250㎖에 용해시키고 12.5 ㎎% pectinesterase 6㎖를 가하여 30℃의 항온수조에서 진탕하면서 5분 간격으로 10㎖씩 취하여 메톡실 함량이 다른 pectin fraction을 조제하였다. 각각의 pectin fraction 중 1㎖는 비색법으로 메톡실 함량을 계산하였고 9㎖는 가열하여 효소활성을 정지시킨 다음 동결건조하여 근적외 스펙트럼 측정에 사용하였다.

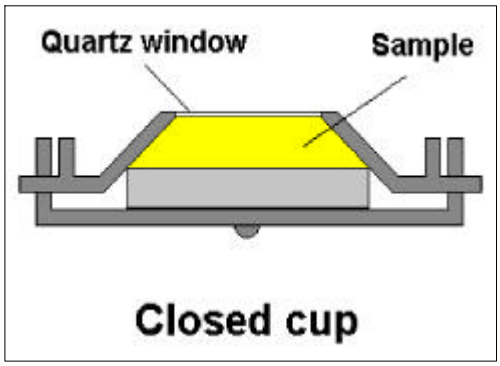
3. 근적외 스펙트럼 측정

가. 생과

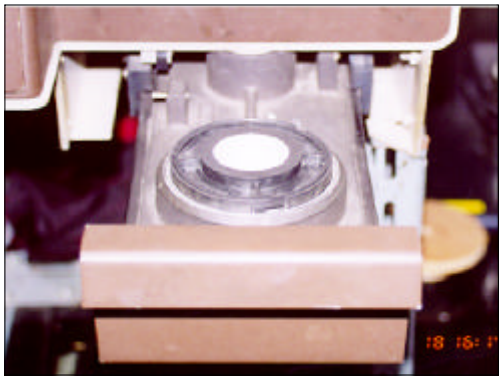
연구용 근적외 분광분석장치(InfraAlyzer 500)를 사용하여 1100㎚에서 2500㎚ 까지 2㎚ 간격으로 근적외 스펙트럼을 측정하였다.

나. 분말시료

사과의 AIS와 기타 표준품 분말시료는 밀폐형 시료용기(closed cup)에 채운 후 근적외 스펙트럼을 측정하였다(Fig. 4.3.).



(a)



(b)

Fig. 4.3. Schematic diagram of powder sample packed in closed cup(a) and photography for measuring NIR spectrum(b).

4. 데이터 분석

기존의 물리·화학적 분석에 의해 측정된 데이터와 시료의 근적외 스펙트럼 데이터간의 분석은 다변량회귀분석을 행하였다. IDAS 프로그램으로 중회귀분석을, SESAME 프로그램으로 주성분회귀분석과 부분최소자승회귀분석을 행하여 각각의 성분치를 측정하기 위한 검량식을 작성한 후 검량식 작성에 사용하지 않은 미지의 검정용 시료를 작성한 검량식에 적용시켜 그 측정 정확도를 확인하였다.

가. 중회귀분석(MLR)

근적외 스펙트럼 데이터와 물리·화학 데이터간에 가장 높은 상관을 나타내는 파장을 우선적으로 선발한 후 점차 보정파장을 늘려 나가는 단계적변수증가법 (step-wise법)으로 검량식을 작성하였다. 검량식은 화학적 분석법에 의해 측정된 수치를 독립변수로 하고 특정한 파장에서 흡수된 흡광도를 종속변수로 하여 다중선형 회귀계수를 산출하였다.

나. 주성분회귀분석(principle components regression analysis, PCR)

주성분 분석은 복수의 근적외 스펙트럼 데이터를 추정하고자 하는 성분치에 모두 사용할 수 없는 다중회귀분석과는 달리 모든 근적외 분석 데이터를 이용하는 방법으로서 추출된 새로운 주성분을 변수로 하여 회귀분석 하는 방법이다.

다. 부분최소자승회귀분석(partial least squear regression analysis, PLSR)

부분최소자승회귀분석법은 근적외 분석치의 주성분 추출 결과와 검량식 작성에 사용되는 화학데이터를 동시에 이용하여 검량식 모델을 작성하는 방법이다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 경도의 비파괴 측정에 있어서 정확도에 영향을 주는 인자

가. 경도계의 종류 및 측정방법

119점 사과시료의 경도 데이터와 근적외 스펙트럼 데이터간에 중회귀분석을 행하여 검량식을 작성한 후 미지 시료 78점에 적용하여 비파괴 측정 정확도를 상호 비교하였는데 작성된 검량식중 가장 정확한 결과만을 요약하여 Table 4.1.에 나타내었다.

Table 4.1. The results of MLR analysis between NIR spectra data and firmness of apple fruits by instrument(FHT and TA).

Instrument	Range (kg)		Mean (kg)	Termsa)	R	SEC (kg)	SEP (kg)
fruit hardness tester (non-fixing)	0.61	1.32	0.89	3b)	0.66	0.132	0.149
fruit hardness tester (fixing)	0.65	1.64	1.07	9c)	0.76	0.147	0.167
texture analyser	0.81	1.62	1.06	8c)	0.78	0.101	0.116

R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=119)
SEP : Standard error of prediction(n=78)
a) Terms : number of used wavelength for calibration equation
b) 1408, 2076 and 2064nm
c) 1390, 1216, 2404, 2440, 1700, 1228, 1958, 1174 and 2236nm
d) 1754, 1772, 1760, 2314, 2320, 2122, 1390 and 1210nm

FHT를 손에 쥐고 측정한 경우, 경도의 범위는 0.61 1.32kg이었고 평균치는 0.89kg이었으며 3파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.66, SEP는 0.149kg로서 측정정확도는 낮았다. 경도계를 실험용 스텐드에 고정시킨 후 측정한 경우, 9파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.76이었고 0.65 1.64 kg의 범위에서 SEP는 0.167kg로서 FHT를 손에 쥐고 측정한 경우보다 정확도가 다소 향상되었다. TA를 사용하여 측정한 결과, 8파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.78이었고 0.81 1.62kg/㎠의 범위에서 SEP는 0.116 kg/㎠로 가장 정확하였으며, 상기 두 방법과 비교할 때 가장 비파괴 측정정확도가 높은 것으로 나타내었다. 따라서 이하 실험에서는 TA를 사용하여 경도를 측정하였다.

나. 시료 수집범위

수확기 사과로 경도 비파괴 측정가능성을 조사하였다. 110점 사과시료를 유피상태에서 TA로 측정하여 얻어진 경도 최고값과 근적외 스펙트럼 데이터간의 중회귀분석을 행하여 검량식을 작성한 후 미지시료 70점을

대입하여 경도값을 예측한 결과, Table 4.2.와 같이 2파장에서 9파장으로 구성된 검량식의 R이 0.6미만으로서 거의 상관성이 없었으며 F-value도 8.0미만으로 상당히 낮아 전체적으로 불안전한 검량식이었다. 미지시료에 대한 근적외 예측 경도값과 실제 경도값 간의 관계를 나타낸 Fig. 4.4.에서 보는 바와 같이 측정정확도는 상당히 낮았다.

Table 4.2. The results of MLR analysis between NIR spectra data and high firmness value of harvested apple fruits with peel by TA.

Used wavelength(㎚)	R	SEC (㎏)	SEP (㎏)	F-value
1784, 1840	0.354	0.213	0.228	7.65
1780, 1840, 1772	0.381	0.212	0.228	5.99
1780, 1848, 1772, 1760	0.469	0.203	0.213	7.40
1780, 1848, 1772, 1760, 1100	0.504	0.200	0.223	7.08
1780, 1840, 1772, 1760, 1100, 1836	0.527	0.198	0.234	6.60
1780, 1840, 1772, 1760, 1104, 1564, 1108	0.544	0.196	0.228	6.12
1780, 1840, 1772, 1760, 1104, 1564, 1108, 1776	0.566	0.194	0.231	5.95
1780, 1840, 1772, 1760, 1104, 1564, 1108, 1776, 1756	0.574	0.193	0.233	5.47

Range : 2.914 3.93㎏, Mean : 3.40㎏
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=110)
SEP : Standard error of prediction(n=70)

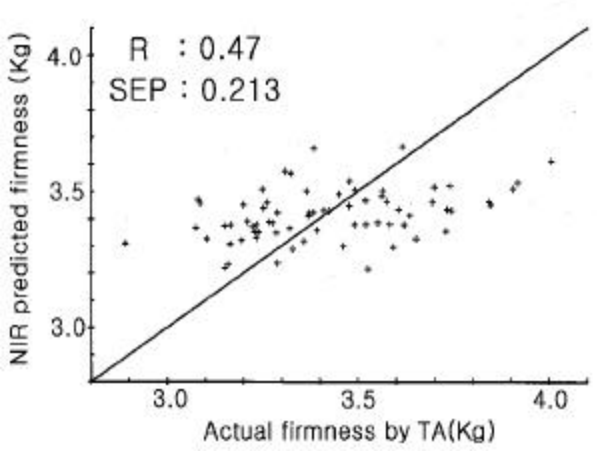


Fig. 4.4. NIR predicted versus measured high firmness value of harvested apple fruits with peel.

수확기 사과와 2℃에서 4개월간 저장하면서 한달 간격으로 100개씩 채취한 저장사과를 모두 합하여 경도측정을 하였다. 수확기 사과의 경도 최고값의 범위는 2.91 3.93kg인데 반하여 2개월간 저장한 경우는 2.2 4.3kg이었고 4개월간 저장한 경우는 2.0 3.9kg으로서 Table 4.3.에서 보는바와 같이 저장기간이 길어질수록 점차 감소하는 경향을 보였다.

Table 4.3. Changes of firmness* of apple fruits during storage for 4 months at 2℃.

Storage time (month)	0	1	2	3	4
Firmness(kg)	3.43	3.40	3.18	3.24	2.93

*firmness was obtained by texture analyser

총 540점 중 324점의 시료로 검량식을 작성한 후 미지시료 216점을 대입하여 측정정확도를 조사한 결과, 1748, 1848, 2244, 2252, 2388nm의 5파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.72이었고 SEP는 0.216kg으로 가장 정확하였다(Table 4.4.).

Table 4.4. The results of MLR analysis between NIR predicted and measured high firmness value of apple fruits with peel by TA.

Used wavelength(㎚)	R	SEC (㎏)	SEP (㎏)	F-value
1820, 1828	0.620	0.239	0.242	100.07
1656, 1848, 2228	0.659	0.230	0.221	81.85
1748, 1848, 2244, 2252	0.718	0.213	0.217	84.73
1748, 1848, 2244, 2252, 2388	0.720	0.213	0.216	68.44
1740, 1848, 2244, 2252, 2388, 2376	0.726	0.211	0.222	58.81
1740, 1848, 2244, 2252, 2388, 2376, 1900	0.732	0.209	0.219	52.17
1740, 1848, 2244, 2252, 2388, 2376, 1904, 1392	0.734	0.209	0.220	46.08
1740, 1848, 2244, 2252, 2388, 2376, 1904, 1392, 2396	0.736	0.209	0.222	41.34

Range : 2.38 4.13㎏, Mean : 3.25㎏
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=324)
SEP : Standard error of prediction(n=216)

저장사과의 TA에 의한 경도값과 근적외 예측치 간의 관계를 Fig. 4.5. 에 나타내었다.

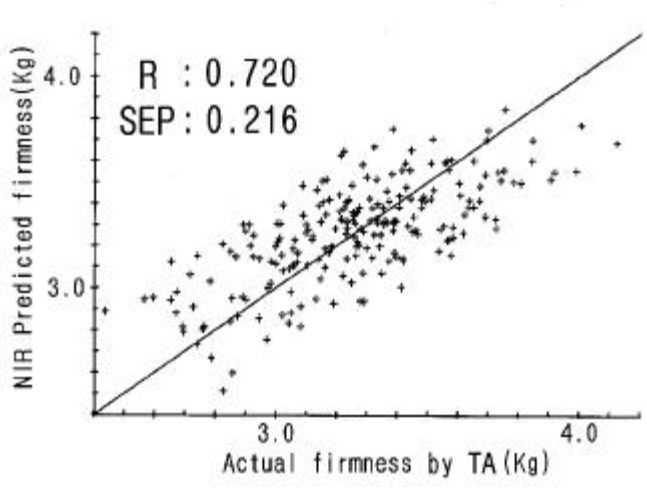


Fig. 4.5. NIR predicted versus measured high firmness value of combined apple fruits with peel.

다. 과피 유무

박피상태 에서 경도를 측정한 후 유피상태와 비파괴 측정정확도를 상호 비교하여 Table 4.5.에 나타내었다.

Table 4.5. The results of MLR analysis between NIR spectra data and measured high firmness value of apple without peel by TA.

Used wavelength(㎚)	R	SEC (㎏)	SEP (㎏)	F-value
1820, 1832	0.353	0.164	0.166	22.88
1820, 1832, 1772	0.385	0.163	0.163	18.51
1820, 1832, 1772, 2496	0.399	0.162	0.163	15.12
1824, 1832, 1228, 2496, 2500	0.450	0.158	0.164	16.14
1808, 1844, 1228, 2496, 2500, 1296	0.487	0.154	0.164	16.44
1808, 1844, 1228, 2496, 2500, 1296, 1804	0.508	0.153	0.160	15.72
1808, 1844, 1228, 2484, 2500, 1304, 1804, 1800	0.534	0.150	0.159	15.70
1808, 1844, 1868, 2484, 2500, 1104, 1804, 1800, 1848	0.554	0.148	0.161	15.44

Range : 1.04 1.98kg, Mean : 1.45kg
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=324)
SEP : Standard error of prediction(n=216)

324점 사과의 근적외 스펙트럼 데이터와 박피 후 TA에 의해 얻어진 경도 최고값 간에 중회귀분석을 행하여 검량식을 작성한 후 미지의 사과 216점을 대입하여 측정정확도를 조사한 결과, 1808, 1844, 1228, 2484, 2500, 1304, 1804, 1800nm의 8파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.53, SEP는 0.159kg으로 가장 낮았지만 전체적으로 R이 낮아 불안정한 검량식으로 인정되었다.

근적외 예측치와 실측치간의 관계를 나타낸 Fig. 4.6.에서 보듯이 측정오차가 큼을 알 수 있었으며 유피상태로 측정한 경우 박피상태 보다 비파괴 측정정확도가 높았다.

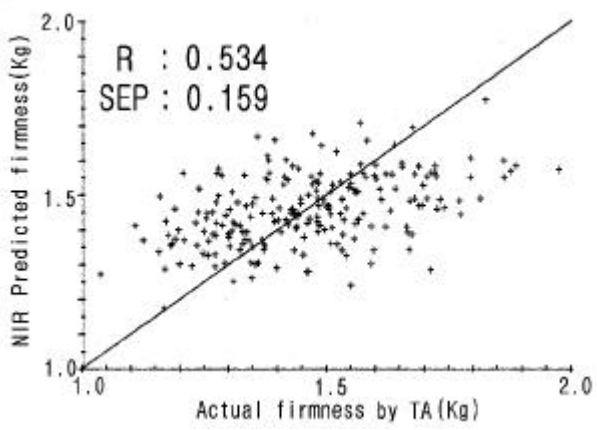


Fig. 4.6. NIR predicted versus measured high firmness value of apple fruits without peel.

라. 경도 읽는법

경도 평균값을 경도데이터로 사용하여 비파괴 측정정확도를 조사한 결과는 Table 4.6.**과 같다. 유피상태로 측정한 경우,** 8**파장으로 구성된 검량식에서** R**은** 0.84, SEP**는** 0.094**kg으로 가장 정확하였으며 최고값을 사용한 경우**(Fig. 4.4.)**보다 높은 정확도를 나타내었다.**

Table 4.6. The result of MLR analysis between NIR spectrum data and mean firmness value of apple fruits with and without peel.

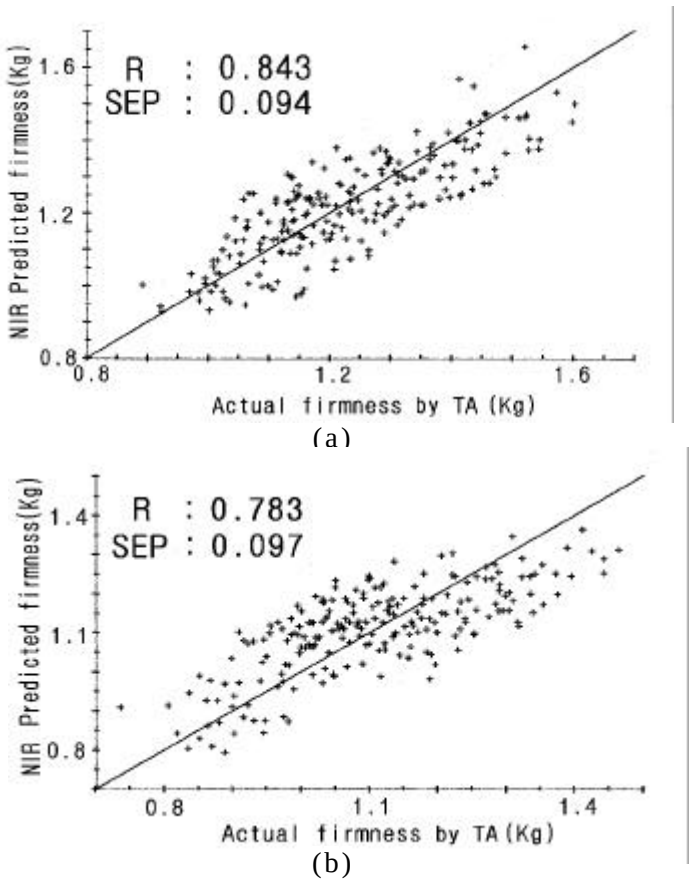
Sample	Range(kg)		Mean(kg)	Termsa)	R	SEC(kg)	SEP(kg)
apple with peel	0.87	1.68	1.23	8b)	0.84	0.086	0.094
apple without peel	0.73	1.49	1.10	2c)	0.78	0.091	0.097

R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=324)
SEP : Standard error of prediction(n=216)
a) Terms : number of used wavelength for calibration equation
b) 1868, 1876, 2468, 1728, 1740, 1436, 2364 and 2312nm
c) 1816 and 1828nm

박피상태로 측정한 경우, 1816, 1828nm의 2파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.78, SEP는 0.097kg으로 가장 정확하였는데 역시 최고값을 사용한 경우(Fig. 4.5.)보다 훨씬 높은 정확도를 나타내었다. 측정된 평균값과 근적외 예측값 간의 관계를 Fig. 4.7.에 나타내었다.

사과의 경도 측정을 위한 검량식은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \text{경도(kg)} = 2.658 &- 98.016 \times \text{OD at } 1888\text{nm} + 66.856 \times \text{OD at } 1876\text{nm} \\ &- 11.468 \times \text{OD at } 2408\text{nm} - 93.929 \times \text{OD at } 1728\text{nm} \\ &+ 131.859 \times \text{OD at } 1740\text{nm} - 4.978 \times \text{OD at } 1436\text{nm} \\ &+ 26.069 \times \text{OD at } 2364\text{nm} - 16.146 \times \text{OD at } 2312\text{nm} \end{aligned}$$



(a)

(b)

Fig. 4.7. NIR predicted versus measured mean firmness value of apple fruits with(a) and without peel(b).

이상의 결과를 종합하면 사과 경도의 비파괴측정시 다양한 저장기간의 시료들을 사용하여 유피상태에서 TA로 측정한 후 얻어진 평균값을 경도 데이터로 사용할 경우 가장 높은 정확도를 나타내었다.

마. 최고점 도달시간에 의한 경도측정 가능성

사과시료를 30℃ 항온기 에서 6주간 저장하여 경도변화를 가속화하면서 1주일 간격으로 취하여 TA로 경도를 측정한 후 경도그래프를 관찰한 결과, Fig. 4.8.에서 보는바와 같이 저장기간이 길어질수록 경도 최고값의 정점이 낮아지면서 우측으로 shift되는 경향을 나타내었다.

실제 저온저장시 경도 최고값이 서서히 감소하는 경향을 나타내어 (Table 4.3.) 최고값에 도달하는 시간을 parameter로 사용하여 비파괴 측정하므로서 새로운 인자로서 사과의 경도를 표현할 수 있는 가능성을 조사하였다.

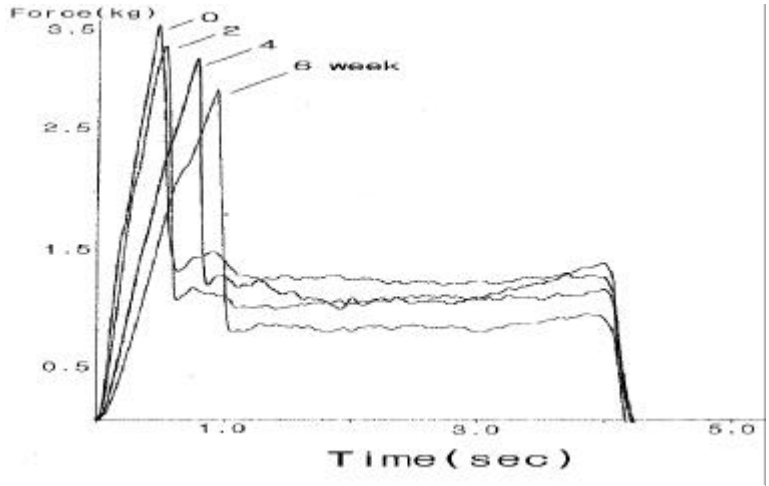


Fig. 4.8. Changes of firmness graph of apple fruits with peel during 6 weeks storage at 30℃.

총 384점 중 230점 시료의 근적외 스펙트럼 데이터와 경도 최고값에 도달하는 시간데이터 간에 중회귀분석을 행한 후 미지시료 154점에 대입하여 측정정확도를 조사한 결과는 Table 4.7.와 같다.

Table 4.7. The results of MLR analysis between NIR spectrum data and time for high firmness value of apple fruits with peel.

Used wavelength(㎚)	R	SEC (sec)	SEP (sec)	F-value
1924, 1940	0.611	0.046	0.047	67.67
1924, 1940, 2492	0.619	0.045	0.046	46.69
1936, 1972, 1104, 2112	0.700	0.041	0.042	54.16
1932, 1972, 1108, 2136, 2324	0.718	0.040	0.040	47.67
1932, 1972, 1704, 2092, 2332, 2288	0.731	0.040	0.040	42.62
1932, 1972, 1216, 2092, 2332, 2288, 1224	0.737	0.039	0.041	37.73
1932, 1972, 1216, 2092, 2332, 2288, 1224, 2492	0.743	0.039	0.041	34.00
1932, 2492, 1216, 2052, 2332, 2200, 1224, 2016, 1208	0.762	0.038	0.043	33.92

Range : 0.34 0.67sec, Mean : 0.50sec
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=230)
SEP : Standard error of prediction(n=154)

2파장에서 9파장으로 구성된 검량식 중 1932, 1972, 1704, 2092, 2332 및 2288nm의 6파장으로 구성된 검량식 에서 R은 0.74, SEP는 0.04sec이었다.(Fig 4.9.). 장차 이 factor를 사용하여 사과의 신선도를 비파괴 측정할 수 있을 것으로 판단되었다.

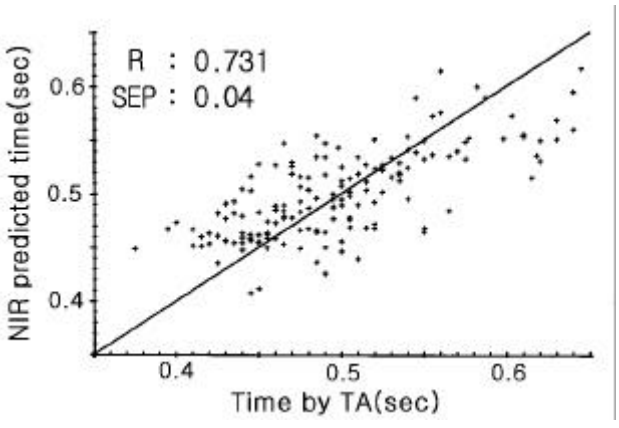
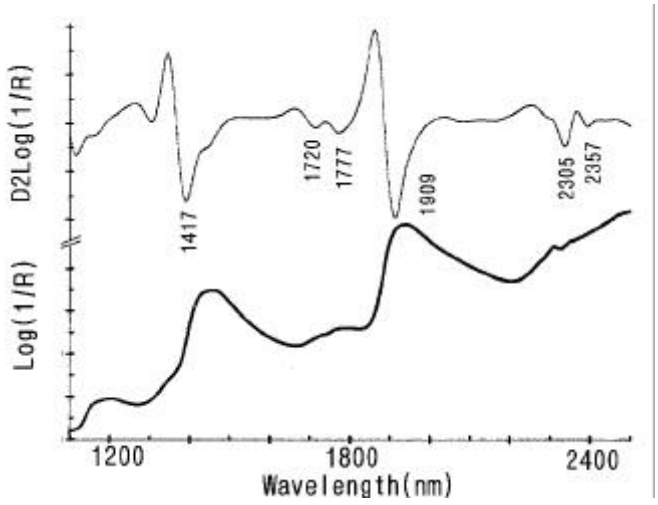


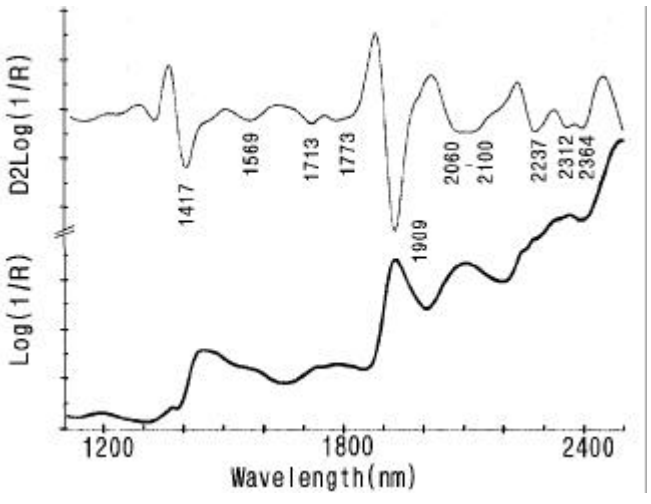
Fig. 4.9. NIR predicted versus measured time for high firmness value of apple fruits with peel.

바. 경도와 세포벽 물질간의 상관관계

AIS와 생사과의 근적외 스펙트럼을 비교한 결과, Fig. 4.10.에서 보는 바와 같이 생사과는 수분흡수 영역인 1450nm 부근과 1940nm 부근에서의 흡수피크가 두드러지는 반면 AIS는 1569nm 부근과 2000 2400nm 영역에서 두드러진 흡수를 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 4.10. NIR spectra of whole apple fruits and AIS powder.

AIS 163점 중 98점의 근적외 스펙트럼 데이터와 TA에 의해 얻어진 생사과의 경도 평균값 간에 중회귀분석을 행하여 검량식을 작성한 후 검정용 AIS시료 65점에 대입하여 경도의 측정정확도를 조사하였다(Table 4.8.).

Table 4.8. The results of MLR analysis between NIR spectrum data of AIS and high firmness value of apple fruits with peel.

Used wavelength(㎚)	R	SEC (㎏)	SEP (㎏)	F-value
2208, 2224	0.767	0.093	0.103	67.84
2212, 2224, 2032	0.833	0.081	0.088	70.91
2212, 2224, 2244, 2496	0.852	0.077	0.098	61.45
2368, 2224, 2460, 2472, 2196	0.882	0.070	0.097	64.31
2368, 2224, 2460, 2476, 2196, 2048	0.894	0.066	0.102	60.26
2360, 2224, 2460, 2476, 2196, 2044, 1768	0.910	0.062	0.102	62.11
2360, 2224, 2460, 2476, 2196, 2044, 1768, 2204	0.916	0.060	0.112	58.30
2360, 2172, 2460, 2476, 2196, 2044, 1768, 2204, 2176	0.941	0.051	0.163	75.39

Range : 0.89 1.64kg, Mean : 1.22kg
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=98)
SEP : Standard error of prediction(n=65)

2파장에서 9파장으로 구성된 검량식 중 2212, 2224 및 2032nm의 3파장으로 구성된 검량식에서 SEP가 0.088kg으로 가장 낮아 그 중 가장 정확한 검량식으로 채택되었으며 이때 R은 0.83이었다. 경도 실측치와 근적외 예측치간의 관계를 Fig. 4.11.에 나타내었다.

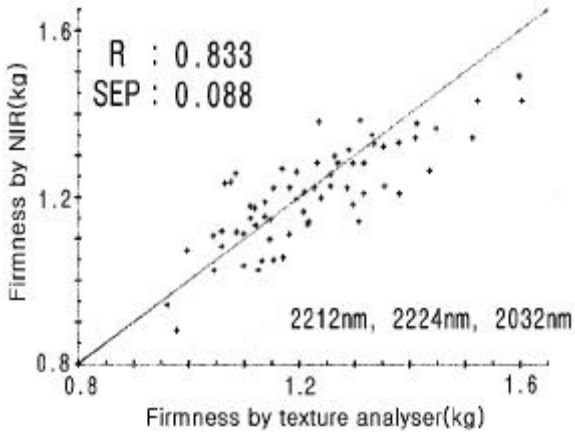


Fig. 4.11. NIR predicted firmness of AIS versus measured firmness of apple with peel by TA.

저장기간을 달리하여 경도값의 차이를 나타내는 AIS 시료의 근적외 스펙트럼을 측정한 후 2차미분 하여 2000nm 이상의 영역만을 확대한 결과, Fig. 4.12.에서와 같이 2252, 2326 및 2362nm 부근에서 시료간 흡수 차이가 있었으며 경도가 낮을수록 흡수가 감소됨을 나타내어 이 영역이 사과의 경도변화와 관련된 파장임을 알 수 있었다.

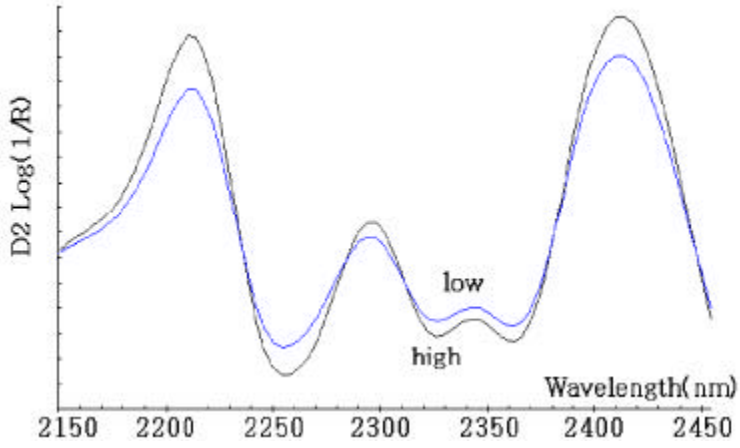


Fig. 4.12. Second derivative NIR spectra of AIS in apple fruits having different firmness.

2. 경도와 관련된 세포벽 물질의 비파괴측정 가능성

가. 저장 중 펙틴함량 변화

0, 2개월 및 4개월간 저장한 사과의 수 가용성 펙틴과 염산 가용성 펙틴을 각각 추출하여 함량을 비교한 결과는 Table 4.9.와 같다. 저장 전에는 수용성 펙틴과 염산가용성 펙틴 함량이 각각 44% : 56%이었으나 저장 2개월 후에는 각각의 비율이 54% : 46%, 저장 4개월 후에는 65% : 35%로서 전체펙틴 중 수용성 펙틴함량은 점차 증가하는 반면 염산가용성 펙틴은 점차 감소하였다.

Table 4.9. Change of pectin fraction of apple fruits during 4 month storage at 2℃.

Storage month	Pectin fraction	
	WSP(%)	HSP(%)
0	44	56
2	54	46
4	65	35

나. 수용성펙틴 함량의 비파괴측정

시료 총 140점의 수용성 펙틴 함량의 범위는 2.75 13.09%이었고 평균치는 6.43%이었다. 88점 시료로 검량식을 작성한 후 미지시료 52점에 대입하여 측정정확도를 조사한 결과, 1160, 1280, 1168, 1212 및 1248nm의 5파장으로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.662이었고 측정오차는 1.52%로서 약 14.6%의 측정오차율을 나타내었다(Table 4.10).

Table 4.10. The results of MLR analysis between NIR spectrum data and WSP content of apple fruits.

Used wavelength(㎚)	R	SEC (% in AIS)	SEP (% in AIS)	F-value
1248, 1276	0.493	0.889	1.985	13.61
1248, 1276, 1156	0.537	0.842	1.949	11.35
1220, 1276, 1168, 1216	0.589	0.774	2.060	11.04
1160, 1280, 1168, 1212, 1248	0.662	0.656	1.526	12.79
1160, 1280, 1168, 1208, 1248, 2308	0.676	0.638	1.976	11.37
1156, 1288, 1168, 1200, 1248, 2308, 2312	0.716	0.563	2.005	12.00
1156, 1288, 1168, 1200, 1248, 2308, 2312, 1904	0.723	0.556	1.986	10.79
1148, 1288, 1168, 1184, 1248, 1232, 2312, 1900, 2316	0.755	0.486	2.165	11.48

Range : 2.75 13.09%, Mean : 6.43%
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=88)
SEP : Standard error of prediction(n=52)

근적외 예측치와 실제 수용성펙틴 함량치 간의 관계를 Fig. 4.13.에 나타내었다.

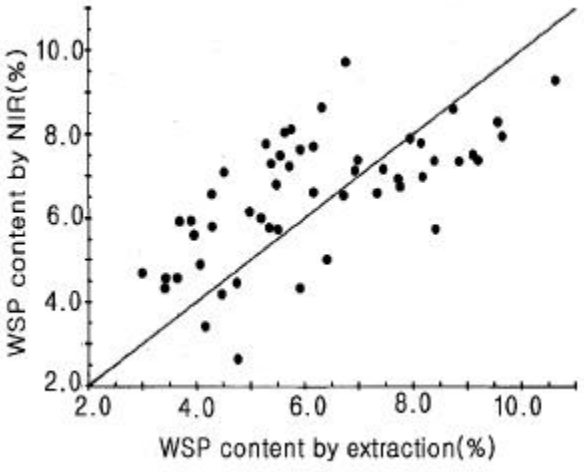


Fig. 4.13. NIR predicted versus WSP content of apple fruit by extraction.

다. 메톡실함량의 비파괴측정

1) 측정방법 및 통계처리에 따른 정확도 비교

Table 4.11.은 검량식 작성용 시료그룹과 검정용 시료그룹의 비색법, 적정법 및 GC 분석에 의한 메톡실함량 측정결과를 나타내고 있다. 각각의 방법으로 측정한 메톡실함량 데이터와 사과의 근적외 스펙트럼 데이터간에 회귀분석을 행하여 비파괴측정 정확도를 조사한 결과를 Table 4.12.에 나타내었다.

Table 4.11. Characteristics of the calibration and prediction samples for developing the calibration equation for the methoxyl content in AIS of apple fruits by different measuring methods.

Method	Calibration				Prediction			
	n	Range (% in AIS)		Mean (% in AIS)	n	Range (% in AIS)		Mean (% in AIS)
Colorimetric method	60	3.89	7.98	6.14	40	3.89	7.98	0.823
Titrable method	45	3.95	6.79	5.50	30	3.89	7.98	0.588
GC analysis	67	4.26	6.67	5.61	45	3.89	7.98	0.370

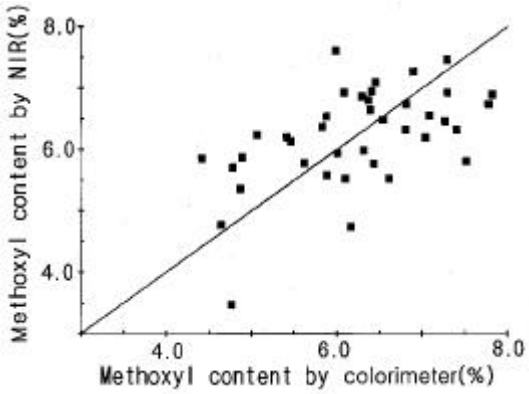
Table 4.12. The results of the MLR, PCR and PLSR analysis between NIR spectrum data and methoxyl contents in AIS of apple fruits by different measuring methods.

Method	MLR			PCR		PLSR	
	R	Terms[a]	SEP (% in AIS)	R	SEP (% in AIS)	R	SEP (% in AIS)
Colorimetric method	0.85	2[b]	0.823	0.89	1.023	0.90	0.590
Titrable method	0.68	2[c]	0.520	0.61	0.632	0.60	0.637
GC analysis	0.76	4[d]	0.408	0.72	0.480	0.64	0.478

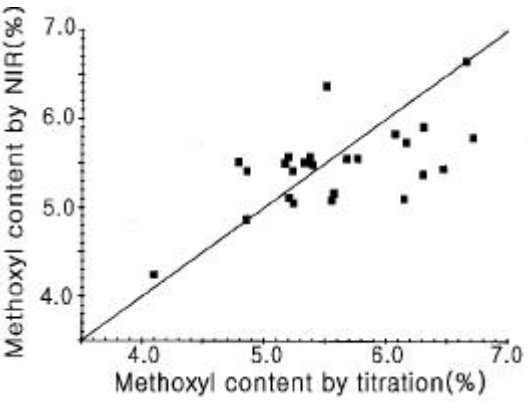
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration
SEP : Standard error of prediction
a) Terms : number of used wavelength for calibration equation
b) 1452㎚ and 1472㎚
c) 2344㎚ and 2348㎚
d) 1172㎚, 1280㎚, 2204㎚ and 1404㎚

비색법의 경우 PLSR에 의해 가장 높은 정확도를 나타내었으나 적정법과 GC 분석법은 MLR에 의해 가장 높은 정확도를 나타내었다. MLR을 사용하여 측정방법에 따른 정확도를 비교해보면 비색법의 경우 1452 및 1472nm의 두 파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.851, SEP는 0.823%이었고, 적정법의 경우 2344 및 2348nm의 두 파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.676, SEP는 0.52%이었으며, GC 분석의 경우 1172, 1280, 2204 및 1404nm의 4파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.756, SEP는 0.40%를 나타내어 GC분석에 의해 가장 높은 정확도를 나타내었다.

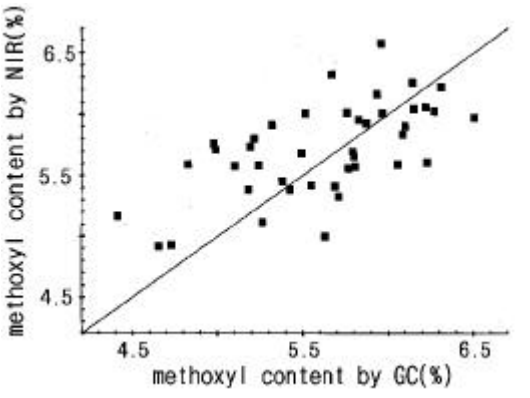
세가지 방법으로 측정한 메톡실 함량치와 근적외 예측치 간의 관계를 Fig. 4.14.에 나타내었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.14. NIR predicted versus measured methoxyl content of apple fruits by clorimetric method(a), titrable method(b) and GC analysis(c).

2) 메톡실함량과 AIS간의 상관관계

AIS 45점의 근적외 스펙트럼 데이터와 GC분석으로 측정한 메톡실 함량치 간에 중회귀분석을 행한 결과, 2248nm, 2264nm 및 2396nm의 3파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.872, SEC는 0.282 이었고 SEP는 0.33% 이었다(Table 4.13.).

Table 4.13. The results of MLR analysis between NIR spectrum data and measured methoxyl content in AIS by GC.

Used wavelength(㎚)	R	SEC (% in AIS)	SEP (% in AIS)	F-value
2252, 2264	0.833	0.315	0.419	47.71
2248, 2264, 2396	0.872	0.282	0.330	43.38
2248, 2264, 2396, 2112	0.882	0.275	0.383	34.89
2248, 2264, 2380, 2072, 2268	0.896	0.263	0.388	31.58
2252, 2264, 2380, 1116, 2268, 2384	0.906	0.254	0.408	28.86
2252, 2264, 2380, 1116, 2268, 2384, 1140	0.915	0.245	0.390	27.05
2252, 1340, 2144, 1116, 2452, 2380, 1140, 2260	0.934	0.220	0.409	30.54
2252, 1340, 2144, 1116, 2452, 1280, 1140, 2260, 1132	0.938	0.216	0.420	28.48

Range : 4.01 6.53%, Mean : 5.56%
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=45)
SEP : Standard error of prediction(n=42)

화학분석에 의해 측정된 메톡실 함량치와 근적외 예측치 간의 관계를 Fig. 4.15.에 나타내었는데 생사과중의 메톡실 함량 측정결과보다 높은 정확도를 나타내었다.

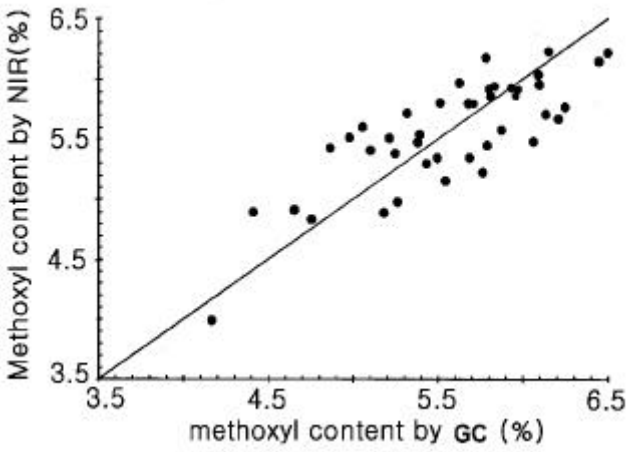


Fig. 4.15. NIR predicted versus measured methoxyl content in AIS by GC.

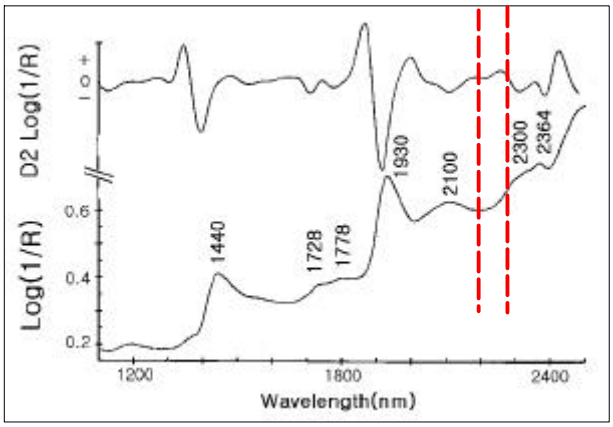
메톡실 함량이 각각 7.6%, 4.3%, 0%인 펙틴 분말의 근적외 스펙트럼을 측정한 후 2차미분하여 Fig. 4.16.에 나타내었다.

메톡실 함량 차이에 따라 2244nm 부근에서 현저한 흡광도의 변이를 나타내었는데 polygalacturonic acid의 경우는 이 영역에서 흡수가 없는 반면 7.6% 펙틴시료는 뚜렷한 흡수를 나타내어 이 영역이 메톡실기에 관련되어있음을 알 수 있다.

3) 메톡실 함량 측정 근거

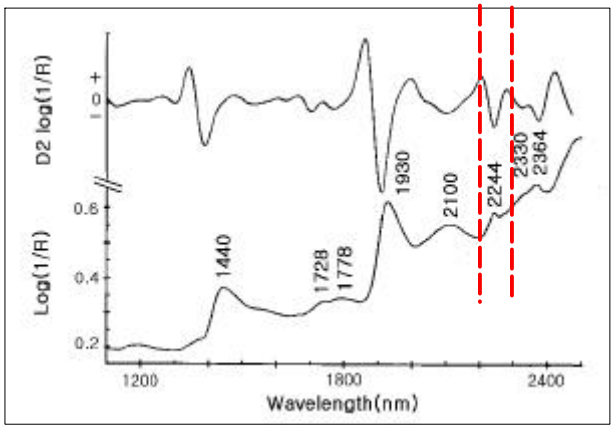
AIS 중의 메톡실 함량 측정을 위한 검량식에 사용된 파장의 근거를 조사하기 위하여 조제한 펙틴용액(메톡실 함량 : 7.6% 1.6%)의 근적외 스펙트럼을 측정한 후 2차 미분 처리하여 상호비교 하였다.

PGA



Pectin

(7.6%)



Pectin

(4.3%)

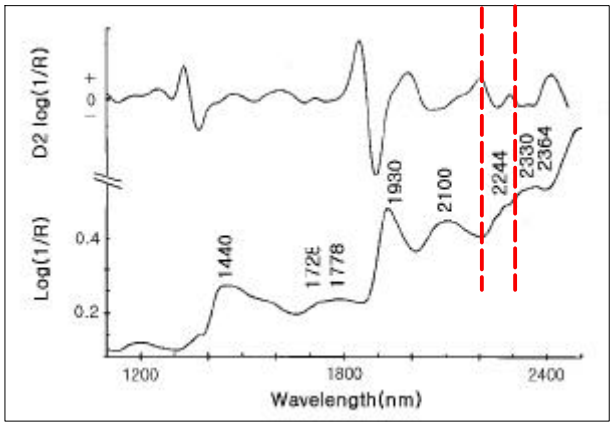
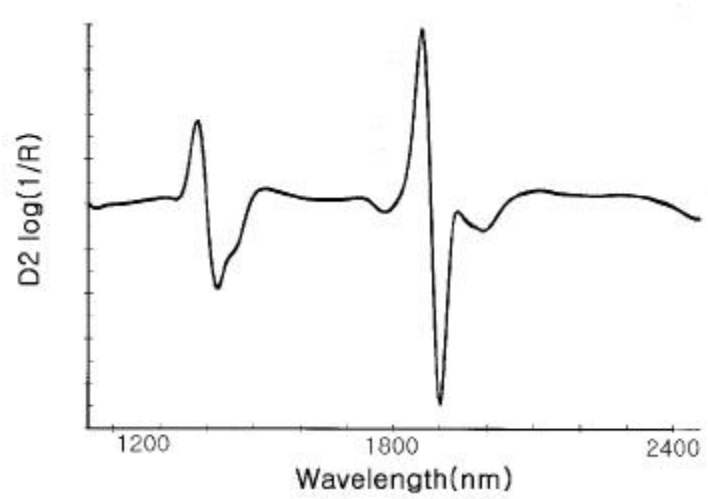
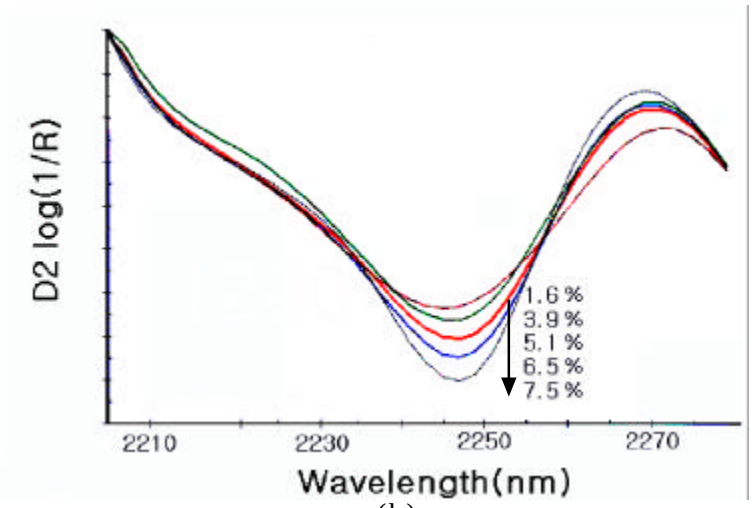


Fig. 4.16. NIR spectra of polygalacturonic acid(PGA), pectin (7.6% Me.) and pectin(4.3% Me.) of apple fruits.

2차 미분 스펙트럼 중 검량식 작성에 사용된 2000㎚ 이상의 영역을 확대하여 Fig. 4.17.에 나타내었는데 2250㎚ 부근에서 메톡실 함량에 따른 흡수차이를 관찰할 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 4.17. Second derivative NIR spectra of pectin fraction with different methoxyl content(1.6 7.6%).
(a) 1100 2500㎚ and (b) 2105 2280㎚

메톡실 함량이 다른 펙틴용액 및 동결건조한 시료의 측정된 스펙트럼 데이터와 메톡실 함량치 간에 중회귀분석을 행한 결과를 Table 4.14.에 나타내었다.

Table 4.14. The results of MLR analysis between NIR spectrum data and measured methoxyl content of pectin fraction by colorimetric method.

Sample type	Used wavelength(㎚)	R	SEC (% in AIS)	SEP (% in AIS)	F-value
Liquid	2284, 2352	0.833	0.315	0.419	47.71
	2284, 2352, 2480	0.872	0.282	0.330	43.38
	2284, 2352, 2480, 1924	0.882	0.275	0.383	34.89
Powder	2276, 2284	0.906	0.254	0.408	28.86
	2276, 2284, 2288	0.915	0.245	0.390	27.05
	2276, 2284, 2288, 2256	0.934	0.220	0.409	30.54

Range : 0 7.6%, Mean : 4.88%
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=11)
SEP : Standard error of prediction(n=11)

총 22점중 검량식 작성용과 검정용으로 각각 11점을 사용하여 2파장에서 4파장으로 구성된 검량식을 작성하였다.

용액상태로 측정한 경우, 검량식 작성에 사용된 파장은 2284, 2352, 2480 및 1924㎚이었으며 이중 2284, 2352, 2480㎚의 3파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.872, SEP는 0.330%로 가장 정확한 결과를 나타내었다.

분말상태로 측정한 경우, 2276, 2284, 2288 및 2256㎚ 영역의 파장이 사용되었으며 이중 2276, 2284, 2288㎚의 2파장으로 구성된 검량식에서 중상관계수 R은 0.915, SEP는 0.390으로 가장 정확하였으며 액체상태로 측정한 경우보다 조금 더 정확하였다.

화학분석에 의해 얻어진 메톡실 함량치와 근적외분석법으로 예측한 함

량치를 Fig. 4.18.에 도시하여 비교하였다.

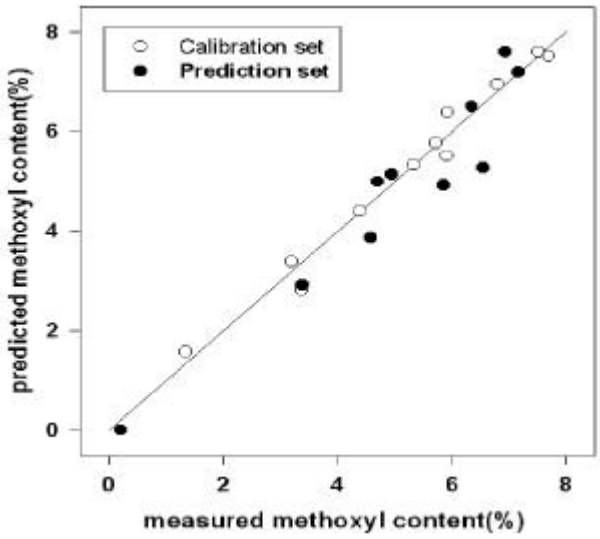


Fig. 4.18. NIR predicted versus measured methoxyl content of pectin fraction.

검량식 작성에 사용된 파장 중 2256㎚는 메톡실 함량에 정비례하여 흡수를 나타낸 파장이고 2280㎚ 부근의 파장들은 역비례하여 흡수를 나타내는 파장으로서 모두 메톡실기의 흡수와 관련이 있는 파장이라 할 수 있다.

제 4 절 참고문헌

1. 황재관, 전향숙, 펙틴다당류의 구조 및 기능, 농업생명과학(총설), 3(2) : 85-95 (1996)

2. Shin, S. R. and K. S. Kim, Changes in cell wall components and cell wall degrading enzymes during softening of fruits, Korean J. Post-harvest Sci. Technol. Agri. Products, 3(1) : 93-104 (1996)

3. **김광수, 단감의 연화현상과 저장방법, 식품과학과 산업**, 30(3) : 78-86 (1997)
4. Hong, J. H. and S. K. Lee, Changes in cell wall materials of tomato fruits during ripening, J. Kor. Soc. Hort. Sci., 36(1) : 57-61 (1995)
5. Fishman, M. L., B. Levaj, D. Gillespie, and R. Scorza, Changes in the physico-chemical properties of peach fruit pectin during on-tree ripening and storage, J. Amer. Soc. Hort. Sci., 118(3) : 343-349 (1993)
6. Yu, L., C. A. Reitmeier, and M. H. Love, Strawberry texture and pectin content as affected by electron beam irradiation, J. Food Sci., 61(4) : 844-846 (1996)
7. Howard, L. R., P. Burma, and A. B. Wagner, Firmness and cell wall characteristics of pasteurized jalapeno pepper rings as affected by preheating and storage, J. Food Sci., 62(1) : 89-112 (1997)
8. Hsiao-Chien, L, T and R. F. McFeeters, Relationships among cell wall constituents, calcium and texture during cucumber fermentation and storage, J. Food Sci., 48 : 66-70 (1983)
9. Trinette, S. S., J. G. Beekhuizen, C. V. Dijk, A. G. J. Voragen, and K. Recourt, Cell wall dissolution during industrial processing of green beans, J. Agric Food Chem., 43 : 2480-2486 (1995)
10. Van Buren, J. P., Snap Bean texture softening and pectin solubilization caused by the presence of salt during cooking, J. Food Sci., 51(1) : 131-134 (1986)
11. Stanley, D. W., M. C. Bourne, A. P. Stine, and W. V. Wismer,

Low temperature blanching effects on chemistry, firmness and structure of canned green beans and carrots, J. Food Sci., 60(2) : 327-333 (1995)

12. Hudson, J. M. and R. W. Buescher, Relationship between degree of pectin methylation and tissue firmness of cucumber pickles, J. Food Sci., 51(1) : 138-149 (1986)
13. Kato, N., A. Teramoto and M. Fuchigami, Pectic substance degradation and texture of carrots as affected by pressurization, J. Food Sci., 62(2) : 359-362 (1997)
14. Boeriu, C. G., T. S. Smiths, and C. Dijk, Characterization of cell wall pectins by near infrared spectroscopy, J. Near Infrared Spectrosc., 6 : A299-A301 (1998)
15. Bitter, T. and H. M. Muir, A modified uronic acid carbazole reaction, Anal. Biochem., 4, 330-334 (1962)
16. Maynard, A. J., Methods in food analysis ; Chapter 19. Pectin, 2nd ed. Academic press, Inc.(London) LTD, pp.583-585 (1970)
17. Snell, F. D. and C. T. Snell, Colorimetric methods of analysis, George S. Ferguson Co., Philadelphia, pa., 3 : 41 (1957)
18. McFeeters R. F. and S. A. Armstrong, Measurement of pectin methylation in plant cell walls, Anal. Biochem., 139 : 212-217 (1984)

제 5 장 근적외 분광분석법을 응용한 사과의 수분함량 측정

제 1 절 서론

사과에 있어서 수분함량은 약 80 85%로서 사과의 품질평가시 신선도를 나타내는 척도로 표현될 수 있다. 또한 사과의 착즙량은 용도판별시 쥬스 가공용으로 분리하는 인자가 되기도 한다. 수분함량은 진공건조법과 동결건조법으로 각각 측정하였으며 측정된 수분함량치와 사과의 근적외 스펙트럼 데이터간에 중회귀분석을 행하여 검량식을 작성한 후 미지시료에 적용하여 비파괴 측정 가능성을 조사하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 사과시료

1995년부터 1997년까지 경상북도 지역에서 수확된 것을 구입하여 시료로 사용하였다. 사과는 무게가 약 270 300g 정도로서 크기는 비교적 일정하며 외형과 착색이 고른 것을 선별하여 2℃의 저온고에 저장하면서 실험에 사용하였다.

2. 화학분석

가. 수분함량 측정

과피를 제거한 사과 과육 4 5g을 잘게 절단하고 진공건조기(IKEDA Co., Japan)와 동결건조기(SFDSM 12, Samwon Co., Korea)를 사용하여 72시간 건조시킨 후 중량감소로부터 수분함량(%)을 계산하였다.

3. 근적외 스펙트럼 측정 및 데이터 분석

연구용 근적외 분광분석장치(InfraAlyzer 500)를 사용하였으며 측정파

장의 범위는 1100㎚에서 2500㎚ 까지 2㎚ 간격으로 스펙트럼을 측정하였다. 근적외 스펙트럼 데이터와 기존의 화학분석에 의해 측정된 데이터간에 IDAS프로그램을 사용하여 중회귀분석(MLR)을 행하여 성분치를 측정할 수 있는 검량식을 작성하고 검정용 시료를 작성한 검량식에 적용시켜 그 측정 정확도를 확인하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

106점 시료의 진공건조법으로 측정한 수분함량치의 범위는 80.49 87.64% 이었고 평균치는 83.19%이었다. 사과의 근적외 스펙트럼 데이터와 진공건조법에 의한 수분함량치간에 중회귀분석을 행하여 2파장에서 9파장으로 구성된 검량식을 작성하고 작성된 검량식에 미지시료 71점을 대입하여 수분함량치를 예측한 결과, 9파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.85, SEP는 0.814%로서 가장 정확하였다(Table 5.1.).

Table 5.1. Results of the multiple linear regression analysis for determining moisture content of apple fruits.

Method	n cal.(pre.)	Range (%)	Mean (%)	Wavelength(㎚)	R	SEC (%)	SEP (%)	F-value
vacuum drying	106(71)	80.49 87.64	83.19	1684, 1852, 1700, 1666, 1108, 1942, 1630, 1558, 1078	0.85	0.735	0.814	81.03
freeze drying	295(194)	78.89 85.15	82.11	1772, 1828, 1152, 2116, 1352, 1316, 1512, 2344, 1124	0.92	0.476	0.556	168.01

R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration
SEP : Standard error of prediction

동결건조법에 의한 수분함량의 측정범위는 79.44 84.75%이었고 평균값은 82.15%이었으며 2파장에서 9파장으로 구성된 검량식 중 9파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.92, SEP는 0.556%로서 가장 정확한 검량식으로 판단되었다. 사과의 수분함량 측정식은 아래와 같다.

수분함량(%) = 84.174 - 934.104 × OD at 1772nm + 927.407 × OD at 1828nm
- 260.949 × OD at 1152nm - 211.879 × OD at 2116nm
- 304.829 × OD at 1352nm + 458.493 × OD at 1316nm
+ 159.093 × OD at 1512nm + 106.069 × OD at 2344nm
+ 78.149 × OD at 1124nm

동결건조법에 의한 수분함량치를 X축에, 근적외 예측치를 Y축에 나타내어 상호비교한 결과는 Fig. 5.1.과 같다.

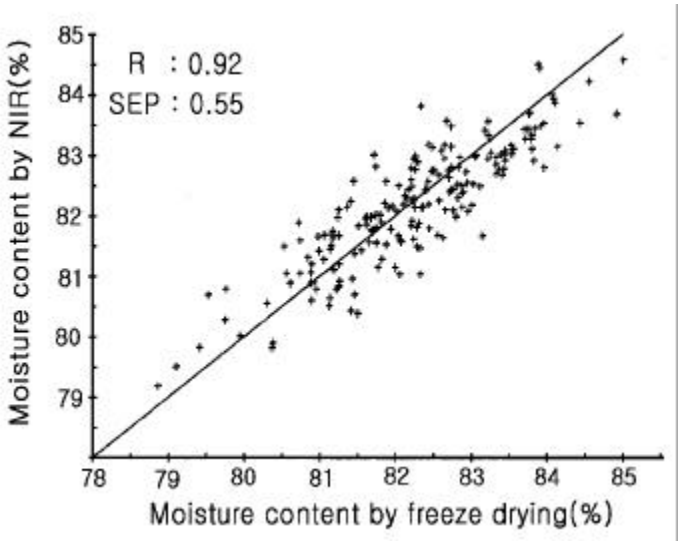


Fig. 5.1. NIR predicted versus measured moisture contents of apple fruits by freeze drying.

동결건조 시켜 수분을 제거한 사과과육의 스펙트럼을 측정하여 생사과의 스펙트럼과 상호 비교한 결과 Fig. 5.2.에서 보는 바와 같이 동결건조시킨 과육의 경우 생사과에 비해 일반적으로 수분 관련의 흡수 파장으로 알려져 있는 1400 1450㎚와 1900 1950㎚에서 흡수 감소를 나타내어 이들 파장이 실제 수분 함량을 측정하는데 사용됨을 알 수 있었다.

이 결과로부터 수확한 사과를 선별하는 과정에 있어서 작성된 검량식을 사용해 일정 수분 함량치 이상이나 이하로 구분하는 것이 가능하므로 용도 판별에 용이하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

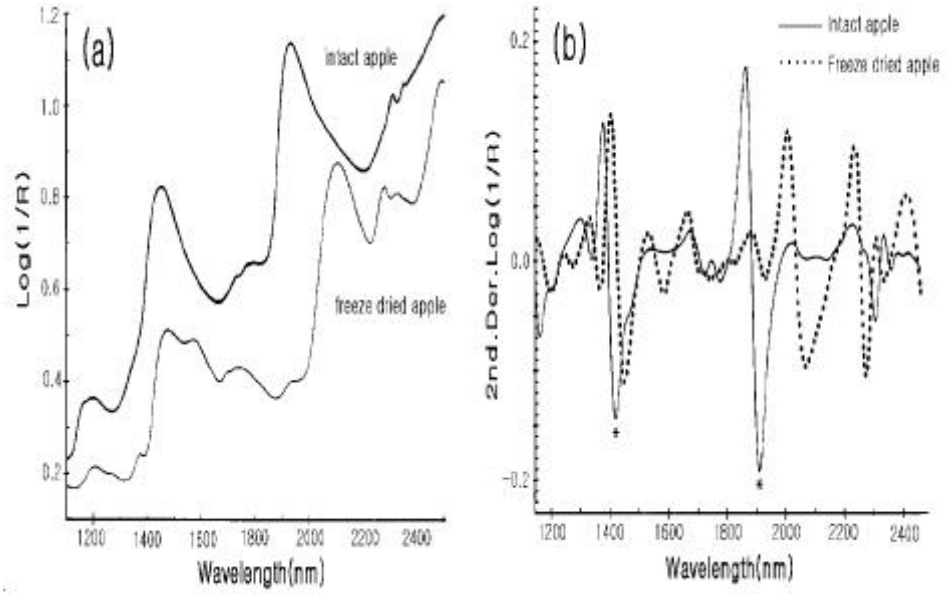


Fig. 5.2. Comparison of raw(a) and 2nd derivative(b) spectra of intact and freeze dried apple fruits.

제 6 장 비파괴 분석법에 의한 사과의 색깔 측정

제 1 절 서론

사과의 착색도는 수확시기를 판단하는 기준이 될 뿐 아니라 수확한 사과를 등급화 함에 있어서도 상품의 질을 결정하는 중요한 요소로 작용하는데 일반적으로 과피에 chlorophyll이 적게 함유되고 적색소인 anthocyanin이 많을수록 고품질 사과로 간주된다. 현재까지 사과의 착색도 판정은 사람의 육안에 의한 수동선별이 행해지고 있는데 품질평가 자동화를 위해서는 비파괴적으로 착색정도를 신속하게 측정할 수 있는 기술이 요구되고 있다.

색을 측정하는 방법은 인간의 육안에 의한 색의 감지기능을 광학적으로 모방한 색차계를 사용하는 방법[1]과 분광학적인 방법으로 흡광도를 측정하여 총 색소함량으로 결정하는 방법[2,3]이 일반적으로 사용되고 있다.

본 연구에는 사과의 착색도를 비파괴 측정함에 있어서 CCD 카메라를 이용한 화상처리 방법으로 사과의 착색도 및 착색분포를 판정하거나 근적외 분광분석법을 이용하여 사과의 a-value 및 안토시아닌 함량을 측정할 수 있는지의 가능성을 조사하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 사과시료

후지사과는 경상북도 지역에서 수확된 것으로서 크기가 일정하며(270 300g) 외형과 착색이 고른 것을 선별하여 2℃의 저온고에 저장하면서 실험에 사용하였다.

2. 화학분석

가. a-value 측정

근적외 스펙트럼이 측정된 사과부위를 색차계로 a-value를 측정하였다.

나. 안토시아닌 색소의 추출 및 정제

근적외 스펙트럼과 색차계로 측정한 부위의 사과 과피를 콜크보러로 채취한 후 0.5N HCl과 95% 에탄올의 혼합용액(15:85, v/v)에 담그고 암실에서 24시간 동안 추출하였다[4-8]. 추출액은 여과지(Advantec, No. 2, Japan)로 여과한 후 532㎚에서 흡광도를 측정하였다. 안토시아닌 색소의 정량을 위한 표준곡선은 사과 과피로부터 추출하여 정제한 anthocyanin 색소를 사용하여 작성하였다. 색소액 중에 존재하는 환원당은 효모를 이용하여 제거하였으며 TLC로 당의 제거를 확인하였다. TLC는 Silicagel sheet를 사용하여 n-butanol, pyridine, 증류수를 6:4:3(v/v)으로 혼합한 용매로 전개시킨 후 orcinol, methanol, c-H_2SO_4의 혼합액(0.2:9:1, w/v/v)으로 발색시켰다.

3. 비파괴측정 및 데이터 분석

가. CCD 촬영 및 화상 데이터 분석

사과의 착색도와 착색분포는 CCD카메라로 생사과의 영상을 촬영한 후 (Fig. 6.1.) RGB 성분으로 분리하여 Red 성분만을 정량하였다. 그리고 Red 성분의 분포로써 사과의 착색 분포를 측정하였다. 사과의 화상 데이터를 촬영하기 위해서는 MFG 프로그램을 사용하였으며, 착색도 및 착색분포를 측정하기 위해서는 먼저 RGB 영상을 각 패턴별로 분리하는 프로그램을 작성하였으며, Red 성분만의 정량 및 분포를 위한 프로그램을 C 언어로 프로그램 하였다.

Fig. 6.1. CCD measuring method of apple fruits.

나. 근적외 스펙트럼 측정

연구용 근적외 분광분석기(InfraAlyzer 500, Bran+Luebbe Co.)와 필터형 근적외 분광분석기(InfraAlyzer 450, Bran+Luebbe社)를 사용하였다. 연구용 근적외 분석기의 스펙트럼 측정범위는 1100㎚에서 2500㎚ 까지 2㎚ 간격으로 측정하였으며 필터형 근적외 분석기는 19개의 필터를 고정하여 측정하였는데 사용된 파장은 1445, 1860, 1722, 1734, 1759, 1778, 1818, 1940, 1982, 2100, 2139, 2180, 2190, 2208, 2270, 2310, 2336 및 2345nm이다.

다. 데이터 분석

사과의 근적외 스펙트럼 데이터와 색차계에 의한 a-value 혹은 추출에 의한 안토시아닌 함량치 간에는 IDAS 프로그램을 사용하여 중회귀분석(MLR)을 행하여 성분치를 측정할 수 있는 검량식을 작성하고 검정용 시료를 작성한 검량식에 적용시켜 그 측정 정확도를 확인하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. CCD 카메라를 이용한 화상분석법에 의한 사과의 색깔 측정

가. Red value에 의한 사과의 착색도 판정

육안에 의한 붉은 정도를 상, 중, 하로 구분한 뒤 상과 하의 데이터에 대한 CCD의 투광량을 비교해 본 결과를 Fig. 6.2.에 나타내었는데 CCD를 이용하여 착색도가 높은것과 낮은 것을 구별해 내는 것이 가능함을 알 수 있었다.

나. Red value에 의한 사과의 착색분포 판정

사과의 붉은색 분포 정도를 육안에 의해 3단계(상, 중, 하)로 분류한 후 그 중 상과 하의 데이터에 대한 CCD의 투광량을 비교해 본 결과, Fig. 6.3.에서 보는바와 같이 착색분포가 좋은 것과 나쁜 것의 구별이 어느정도 가능함을 알 수 있었다.

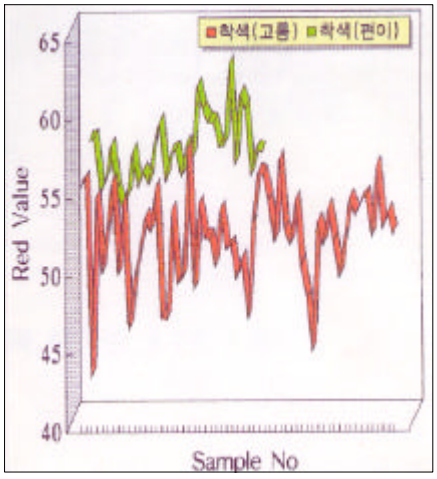


Fig. 6.2. Red value degree of apple fruits measured by CCD.

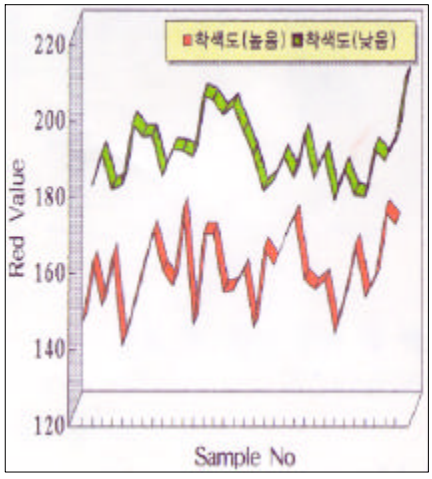


Fig. 6.3. Red value distribution of apple fruits measured by CCD.

2. 근적외 분광분석법에 의한 사과의 색깔 측정

가. a-value의 측정

총 사과시료 90점 중 54점을 검량식 작성용으로 36점을 검정용으로 사용하였다. 54점 시료의 색차계에 의한 a-value의 범위는 3.06 37.10이었고 평균값은 21.29이었으며 근적외 스펙트럼 데이터와 색차계에 의한 a-value간에 중회귀분석을 행하여 검량식을 작성한 후 검정용 시료 36점에 대입하여 측정정확도를 조사한 결과를 Table 6.1.에 나타내었다.

Table 6.1. The results of MLR analysis between NIR spectrum data and a-value of apple fruits by colorimeter.

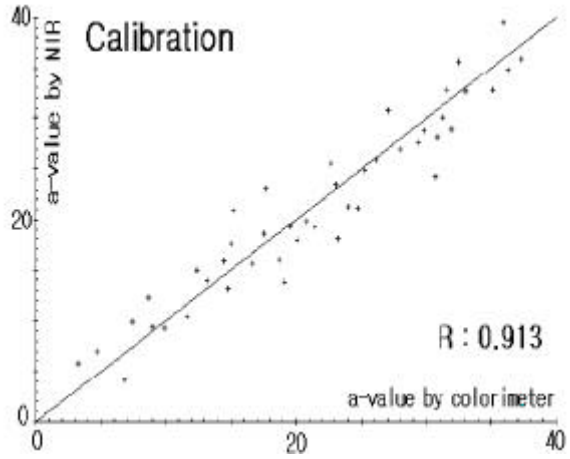
Used wavelength(㎚)	R	SEC	SEP	F-value
1888, 2088	0.688	0.891	8.652	22.88
1888, 2124, 2264	0.784	0.954	7.711	26.54
2076, 2104, 2264, 2476	0.878	0.632	7.458	41.29
2076, 2124, 2264, 2456, 2072	0.893	0.396	7.852	37.95
2076, 2120, 2276, 2488, 2072, 1492	0.913	0.029	4.940	39.34
2076, 2120, 2264, 2488, 2072, 1488, 1404	0.928	0.721	7.650	40.84
2088, 2124, 2264, 2488, 2072, 1488, 1396, 2056	0.937	0.519	8.096	40.76
2088, 2124, 2264, 2488, 2072, 1492, 1392, 2056, 2484	0.943	0.393	8.170	39.46

Range : 3.06 37.10, Mean : 21.29
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=54)
SEP : Standard error of prediction(n=36)

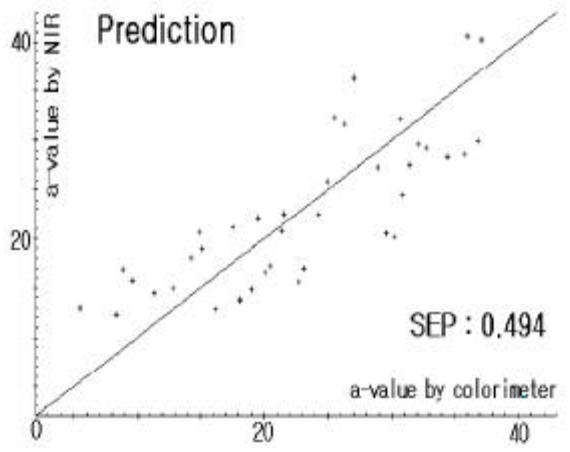
2파장에서 9파장으로 구성된 검량식 중 2076, 2120, 2276, 2488, 2072 및 1492nm의 6파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.913, SEC는 0.029이었으며 SEP가 4.94로 가장 낮아 a-value 측정을 위한 가장 적절한 검량식으로 채택되었다.

6파장으로 구성된 검량식에 검량식 작성용 시료 및 검정용 시료를 대

입한 결과는 Fig. 6.4.와 같으며, 작성된 검량식에 의해 a-value를 측정하는 것이 가능함을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 6.4. NIR predicted versus measured a-value of apple fruits by colorimeter.
(a) calibration and (b) prediction

나. 안토시아닌 함량 측정

1) 안토시아닌 정제

사과 과피로부터 안토시아닌 색소의 정제과정은 Fig. 6.5.에 나타내었다.

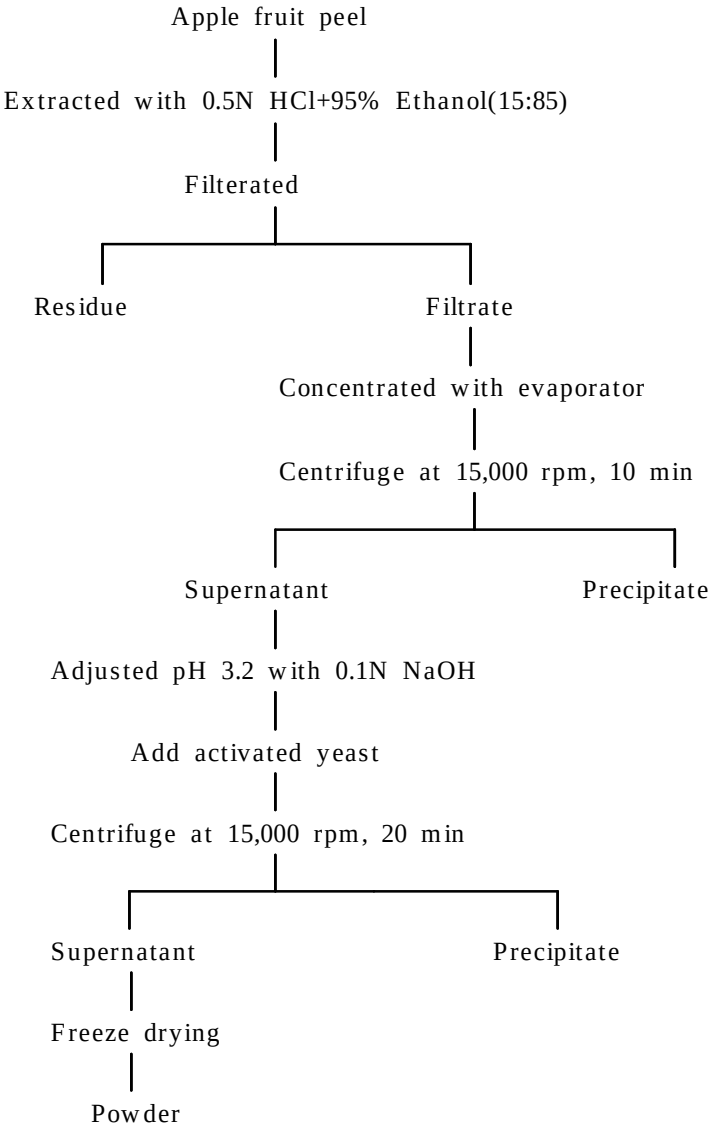


Fig. 6.5. Flow diagram for the extraction and purification of anthocyanin pigment of apple fruits.

사과과피를 용매로 추출한 후 여과지를 사용하여 Büchher funnel로 흡인여과 하였으며 잔사는 색소가 완전히 제거될 때까지 반복 추출하였다. 추출액은 회전감압농축기(EYELA, N-1, Japan)를 사용하여 50℃에서 농축하여 에탄올을 제거한 후 원심분리하여 상징액과 wax로 추정되는 침전물로 분리하였으며 효모생육을 위해 색소액의 pH를 pH를 3.2로 조정하였다. 활성화시킨 효모 현탁액을 색소 상징액에 첨가하여 밀봉한 뒤 30℃에 방치하면서 하루 간격으로 시료를 취하여 당의 제거를 TLC로 확인하였는데 Fig. 6.6.에서 보는바와 같이 효모를 첨가한 3일 후 당이 완전히 제거되었다.

Fig. 6.6. Thin layer chromatography of anthocyanin solution of apple fruits reacted with yeast solution at 30℃ for 2 days.

Developing solvent : n-butanol:pyridin:water (6:4:3, v/v/v)
A : sucrose, B : glucose, C : fructose
D : anthocyanin solution with yeast for 0 day
E : anthocyanin solution with yeast for 1 day
F : anthocyanin solution with yeast for 2 day
G : anthocyanin solution with yeast for 3 day

색소액 중의 당 제거는 근적외 스펙트럼에서도 관찰할 수 있는데 효모처리전과 처리 3일 후 색소액의 근적외 스펙트럼을 비교한 결과, Fig. 6.7.에서 보는바와 같이 1400 1480㎚, 1689㎚, 1900㎚, 2070 2180㎚, 2260 2300㎚ 영역에서 스펙트럼의 차이가 나타났다.

효모처리전에 비해 처리 후 1890㎚에서의 흡수피크의 정점이 1900 1940㎚ 부근으로 이동하는 것은 물의 흡수가 증가함에 따른 흡수피크로 사료되며 당의 흡수를 나타내는 2000㎚ 부근의 흡수도 감소되었다. 2260 2300㎚ 영역의 흡수증가는 알코올과 관련된 흡수피크로서 효모에 의한 발효가 일어났음을 증명해준다. 당이 제거된 색소액은 원심분리한

후 동결건조하여 안토시아닌 색소를 얻었다.

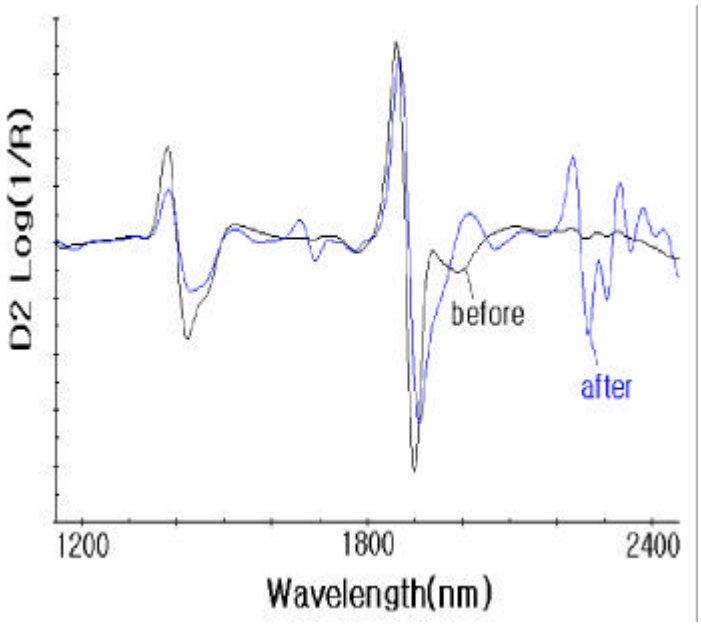


Fig. 6.7. Comparison of 2nd derivative NIR spectra of anthocyanin solution of apple fruits before and after yeast treatment.

2) 안토시아닌 색소의 근적외 스펙트럼 측정

사과 색소의 근적외 스펙트럼은 Fig. 6.8.에 나타내었다.

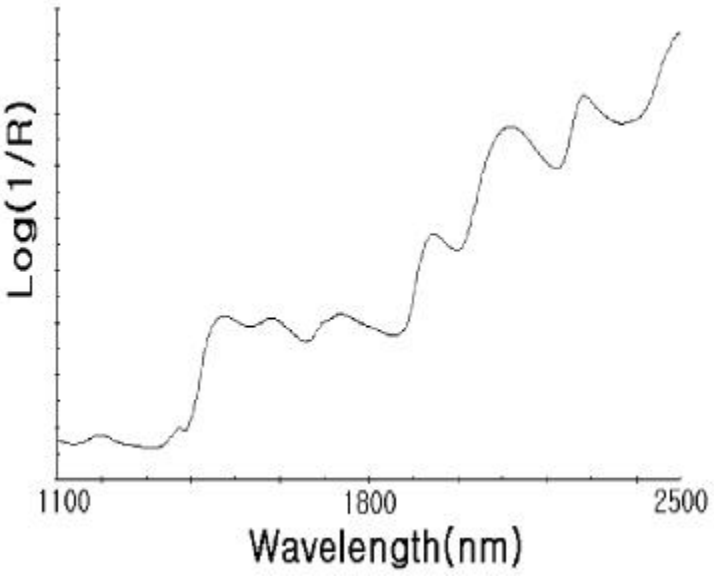


Fig. 6.8. NIR spectra of crude anthocyanin extracted from apple fruits.

3) 연구용 근적외 분석기에 의한 안토시아닌 함량 측정 결과

총 시료 269점의 안토시아닌 함량의 범위는 과피의 단위체적당(㎤) 0.497 6.184㎎이었으며 평균치는 0.201㎎/㎤이었다. 54점의 시료의 근적외 스펙트럼 데이터와 안토시아닌 함량치 간에 중회귀분석을 행하여 검량식을 작성한 후 미지시료 36점에 대입하여 측정정확도를 조사한 결과, Table 6.2.에서와 같이 1876, 2252 및 2176nm의 3파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.76이었고 SEP는 0.943㎎/㎤으로 가장 정확하였다.

Table 6.2. The results of MLR analysis between NIR spectrum data by IA 500 and anthocyanin content of apple fruits by extraction.

Used wavelength(nm)	R	SEC (mg/cm³)	SEP (mg/cm³)	F-value
1416, 1508	0.580	0.264	1.563	30.73
1876, 2252, 2176	0.761	0.017	0.943	34.47
2236, 2200, 1872, 1416	0.804	0.941	1.432	35.00
2236, 2200, 2180, 1416, 2196	0.826	0.901	1.700	45.13
2236, 2200, 1432, 1428, 2196, 1876	0.852	0.847	1.523	46.07
2236, 2200, 1432, 1428, 2196, 1876, 2188	0.863	0.826	1.569	42.96
2236, 2200, 1432, 1428, 2196, 1876, 2284, 2252	0.875	0.799	1.463	37.73
2236, 2200, 1432, 1428, 2196, 1876, 2284, 2252, 2308	0.886	0.775	1.509	34.92

Range : 0.18 2.22mg/cm³, Mean : 0.87mg/cm³
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=54)
SEP : Standard error of prediction(n=36)

안토시아닌 실측치와 근적외 예측치 간의 관계를 Fig. 6.9.에 나타내었다.

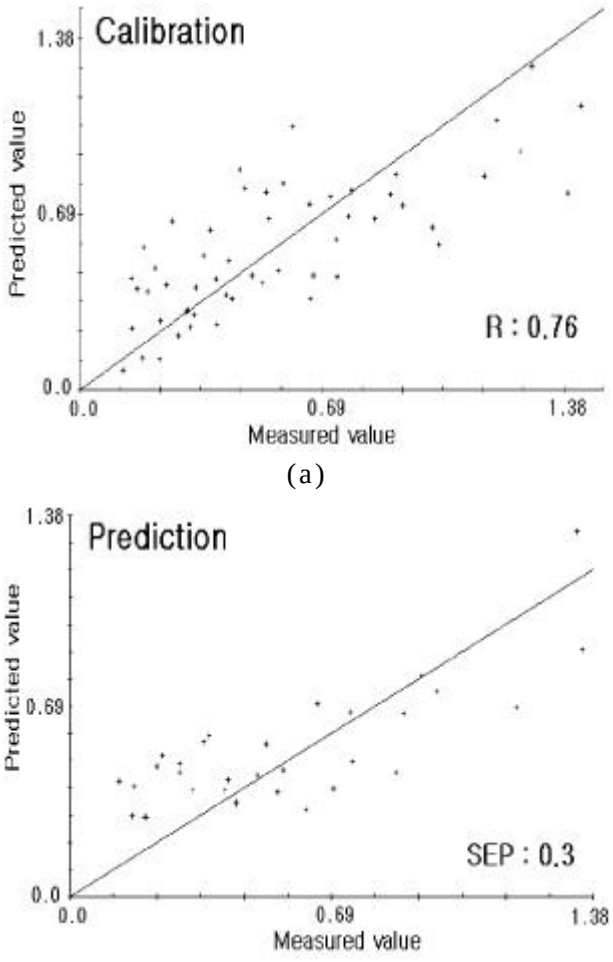


Fig. 6.9. NIR predicted versus measured anthocyanin content of apple fruits using IA 500.

4) **현장용 근적외 분석기에 의한 안토시아닌 함량 측정 결과**

163점으로 작성한 검량식에 106점의 시료로 검정하였는데 그 결과, 1759, 1778, 1818, 2139 및 2345nm의 5파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.77, SEP는 0.73로서 가장 정확하였으며(Table 6.3.) 안토시아닌 실측치

와 근적외 예측치 간의 관계를 나타낸 Fig. 6.10.에서 보는바와 같이 연구용 근적외 분석장치에 의한 결과와 유사하였다.

Table 6.3. The results of MLR analysis between NIR spectrum data by IA 400 and measured anthocyanin content of apple fruits.

Used wavelength(㎚)	R	SEC	SEP	F-value
2190, 2230	0.527	0.905	0.894	30.73
1778, 2100, 2139	0.628	0.851	0.840	34.47
1778, 1818, 2100, 2139	0.685	0.818	0.840	35.00
1759, 1778, 1818, 2139, 2345	0.768	0.752	0.730	45.13
1722, 1778, 1818, 2100, 2310, 2345	0.800	0.719	0.741	46.07
1759, 1778, 1818, 1982, 2230, 2310, 2345	0.812	0.708	0.785	42.96
1759, 1778, 1818, 1982, 2139, 2230, 2310, 2345	0.814	0.708	0.774	37.73
1759, 1778, 1818, 1982, 2139, 2190, 2208, 2310, 2345	0.820	0.697	0.785	34.92

Range : 0.796 4.672㎎/㎤ Mean : 2.450㎎/㎤
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=163)
SEP : Standard error of prediction(n=106)

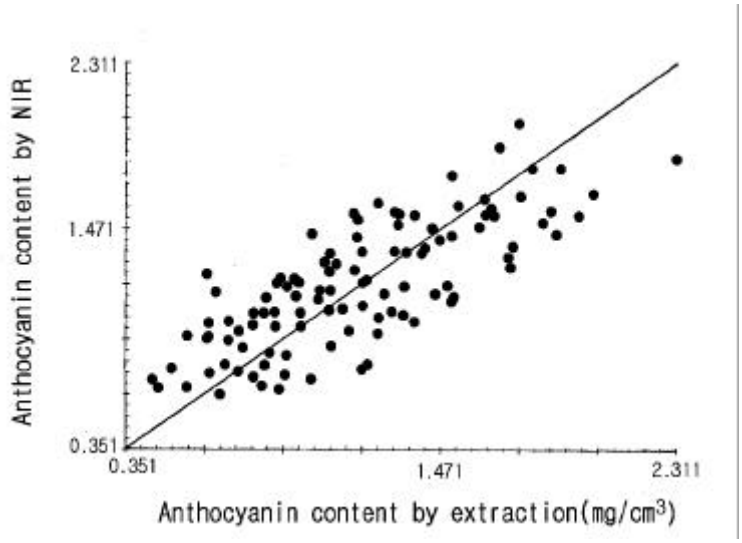


Fig. 6.10. NIR predicted versus measured anthocyanin content of apple using IA 400.

제 4 절 참고문헌

1. Francis, F. J., Colorimetry of liquids, Food Technol., 26(11) : 39-40 (1972)
2. Fuleki T. and F. J. Francis, Quantitative methods for anthocyanins, I. Determination of total anthocyanin and degradation index for cranberry juice, J. Food. Sci., 33 : 78 (1968)
3. Somers, T. C. and M. E. Evans, Wine quality-correlations with color density and anthocyanin equilibra in a group of young red wines, J. Sci. Food Agric., 25 : 1369 (1974)
4. 윤태헌, 이성우, 식품에서 anthocyanin 색소의 안정성, 한국식품과학회지, 11 : 63 (1979)
5. Kim, S. J., J. W. Rhim, L. S. Lee, and J. S. Lee, Extraction and characteristics of purple sweet potato pigment, Korean J. Food Sci. Technol., 28(2) : 345-351 (1996)
6. Lee, L. S. and J. W. Rhim, Thermal Kinetics of color changes of purple sweet potato anthocyanin pigment, Korean J. Food Sci.Technol., 29(3) : 497-501 (1997)
7. Lee, L. S., J. W. Rhim, S. J. Kim, and B. C. Chung, Study on the stability of anthocyanin pigment extracted from purple sweet potato, Korean J. Food Sci.Technol., 28(2) : 352-359 (1996)
8. Francis, F. J., Food colorants : anthocyanins. Crit. Rev. Food Sci.& Nutri., 28 : 273 (1989)

제 7 장 검량식 작성시 고려해야 할 영향인자

제 1 절 서론

사과 품질성분의 비파괴측정을 위한 검량식 작성시에는 생산지, 생산연도, 저장방법, 봉지착용 유무, 품종 등이 영향을 줄 수 있는데[1-4] 이러한 인자에 의한 검량식의 상호적용 가능성과 이를 극복할 수 있는 범용성있는 검량식 작성을 시도하였다. 품질성분은 편의상 앞서 가장 정확도가 높았던 당도로만 비교하였고 검량식에서 벗어나는 정도는 Bias로서 나타내었다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 사과시료

후지사과는 1995년부터 1997년까지 경상북도의 안동, 영천 및 청송 등지에서 수확된 것을 구입하였으며 봉지를 씌워 재배한 사과는 1997년 경북 상주에서 수확된 것을 시장에서 구입하였다. 사과는 크기가 비교적 일정하고(270 300g) 외형과 착색이 고른 것을 선별하여 사용하였다.

2. 화학분석

가. 굴절당도

착즙액을 굴절당도계로 측정하였으며 brix(cBx)로 표시하였다.

나. 사과의 저장방법

사과는 저온저장(2℃) 및 CA 저장한 후 실험에 사용하였다.

3. 근적외 스펙트럼 측정 및 데이터 분석

연구용 근적외 분광분석장치(InfraAlyzer 500)를 사용하였으며 측정 파장의 범위는 1100㎚에서 2500㎚ 까지 2㎚ 간격으로 스펙트럼을 측정하

였다. 근적외 스펙트럼 데이터와 굴절당도계에 의한 당도치간에 IDAS프로그램을 사용하여 중회귀분석(MLR)을 행하여 검량식을 작성한 후 검정용 시료를 적용시켜 측정 정확도를 확인하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 생산지별 적용성

특정 지역의 사과로 작성된 검량식에 생산지가 다른 사과를 적용하는 것이 가능한지를 조사하기 위하여 1995년에 영천, 청송, 안동의 3개의 산지에서 수확된 사과들을 모아 각각의 검량식을 작성한 후 상호 적용성을 조사한 결과를 Table 7.1.에 나타내었다.

Table 7.1. Effect of cultivated places on calibration equation of apple brix.

Pre. / Cal.	Termsa)	Andong		Chungsong		Youngchun	
		SEP (℃Bx)	Bias	SEP (℃Bx)	Bias	SEP (℃Bx)	Bias
Andong	6b)	0.478	0.044	1.049	- 0.487	1.320	- 0.304
Chungsong	9c)	1.640	- 1.430	0.802	0.448	1.158	- 0.240
Youngchun	2d)	1.319	- 0.447	1.825	1.303	1.106	0.280
Combine	4e)	0.780	- 0.290	0.581	0.121	0.980	- 0.060

Range : Andong : 12.5 17.6℃Bx Mean : Andong : 14.74℃Bx
Chungsong : 11.4 15.9℃Bx Chungsong : 13.87℃Bx
Youngchun : 10.9 16.9℃Bx Youngchun : 13.37℃Bx

R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration
SEP : Standard error of prediction
a) Terms : number of used wavelength for calibration equation
b) 2460, 1304, 1200, 2332, 1696 and 1700㎚
c) 1884, 2476, 2144, 2452, 2496, 1496, 2484, 1896 and 2492㎚
d) 1784 and 1804㎚
e) 1500, 1320, 1572 and 1536㎚

안동의 사과로 작성한 검량식에 역시 안동사과를 대입한 경우 측정오차는 0.478이었고 Bias는 0.044로 상당히 높은 측정정확도를 나타낸 반면, 영천사과를 대입한 경우 SEP는 1.32, Bias는 -0.304이었으며 청송사과를 적용한 경우 SEP가 1.049, Bias는 -0.487로서 SEP와 Bias가 크게 증가하여 적용이 어려움을 알 수 있다(Fig. 7.1).

청송사과로 작성한 검량식에 청송사과를 대입한 경우는 SEP가 0.802, Bias가 0.448이었으나 영천사과를 대입한 경우 SEP와 Bias가 각각 1.32, -0.304이었고 안동사과를 대입한 경우는 각각 1.64, -1.43.으로 크게 증가하였다. 영천사과로 작성한 검량식의 경우도 이와 동일한 결과를 나타내었다.

이 결과로부터 검량식 작성에 있어서 시료의 산지에 따른 영향이 인정되었으며 각 생산지의 사과들을 모두 합하여 범용의 검량식을 작성한 후 각각의 지역사과에 적용시켜 보았다. 안동사과를 적용한 경우 SEP는 0.78이었고 청송과 영천사과를 적용한 경우도 SEP는 각각 0.58, 0.98 이었으며 Bias도 안정된 값을 나타내어 범용의 검량식을 사용하여 높은 정확도로 측정이 가능하였다.

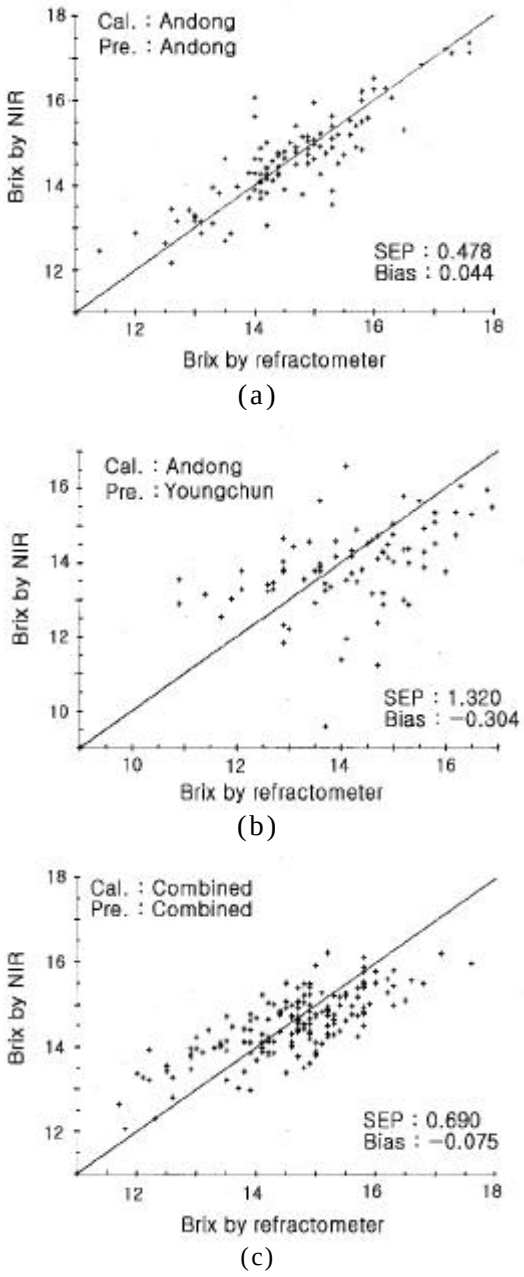


Fig. 7.1. NIR predicted versus measured brix of apple fruit cultivated at different place.

2. 생산연도별 적용성 영향

사과 생산연도별 검량식의 적용성을 조사하기 위하여 안동지역에서 1995년부터 1997년까지 생산된 사과들을 사용하여 검량식을 작성한 후 영천 및 청송지역의 사과들에 적용한 결과는 Table 7.2.와 같다.

Table 7.2. Effect of production year on calibration equation of apple bix.

Pre. / Cal.	Terms[a]	1995 SEP (°Bx)	1995 Bias	1996 SEP (°Bx)	1996 Bias	1997 SEP (°Bx)	1997 Bias
1995	6[b]	0.478	0.044	4.750	- 4.640	2.350	- 2.200
1996	5[c]	1.129	0.945	0.506	0.075	1.665	1.546
1997	7[d]	0.790	- 0.023	3.900	- 3.827	0.413	0.001
Combine	9[e]	0.527	0.005	0.472	- 0.117	0.586	0.090

Range : 1995 : 12.5 17.6°Bx Mean : 1995 : 14.74°Bx
1996 : 13.0 17.8°Bx 1996 : 13.87°Bx
1997 : 12.2 16.3°Bx 1997 : 13.37°Bx

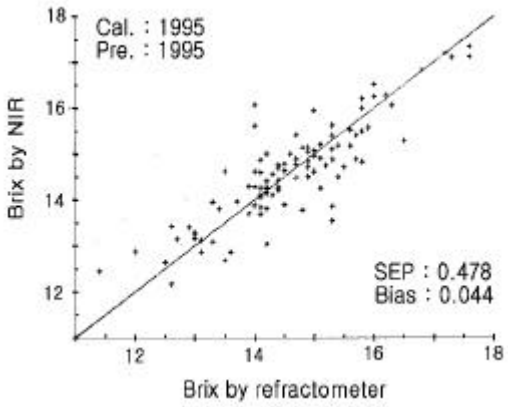
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration
SEP : Standard error of prediction
a) Terms : number of used wavelength for calibration equation
b) 2460, 1304, 1200, 2332, 1696 and 1700㎚
c) 1160, 1524, 1316, 1572 and 1504㎚
d) 1872, 2144, 1412, 1444, 2128, 2260 and 2264㎚
e) 2208, 1760, 1708, 1912, 2076, 2220, 1272, 2112 and 1156㎚

1995년 검량식에 1995년 사과를 대입한 경우 측정오차는 0.478이었고 Bias는 0.044로서 상당히 높은 측정정확도를 나타낸 반면, 1995년 검량식에 1996년 사과와 1997년 사과를 각각 대입한 경우 SEP와 Bias가 4.75, - 4.64 및 2.35, - 2.20으로서 SEP와 Bias가 크게 증가하여 검량식의 적용범위를 벗어나는 경향을 나타내었다(Fig. 7.2.).

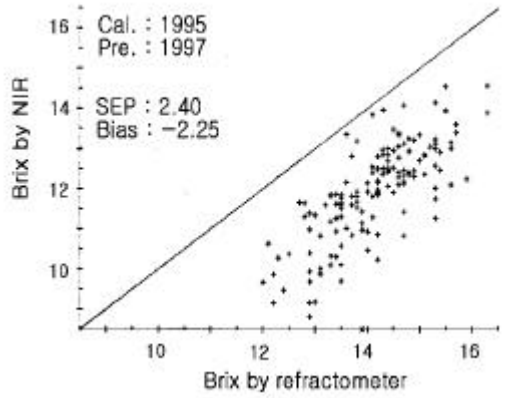
1996년 검량식에 1996년 사과를 적용하거나 1997년 검량식에 1997년

사과를 적용한 경우 모두 높은 정확도를 나타낸 반 면 다른해의 시료를 적용하였을때는 SEP와 Bias가 모두 커져 적용범위를 벗어나 한해의 시료로만 작성한 검량식은 연도가 바뀔 때 쓰기가 곤란함을 알 수 있다.

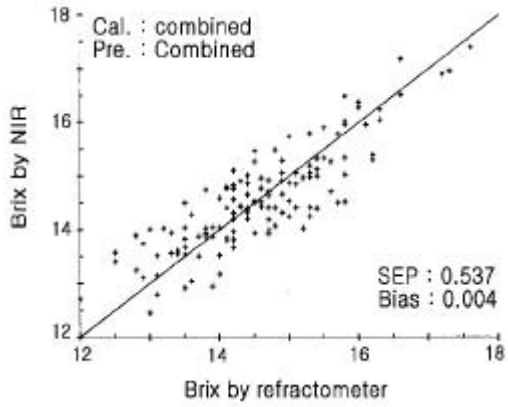
1995년부터 1997년까지 생산된 사과를 모두 합하여 범용성있는 검량식을 작성한 후 연도별 사과에 각각 대입한 결과 1995년 사과를 적용하였을때는 SEP가 0.527이었고 Bias는 0.005이었으며, 1996년 사과를 적용한 경우 SEP는 0.472, Bias는 -0.117이었다. 1997년 사과를 적용한 경우 SEP는 0.586, Bias는 0.090으서 당해연도에 작성된 검량식에 의한 오차율과 큰 차이가 없이 높은 정확도로 측정이 가능하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 7.2. NIR predicted versus measured brix of apple fruits cultivated in different year.

3. 범용성있는 검량식 작성

본 실험에서는 청도, 영천, 안동, 청송 등지에서 1992년부터 1997년까지 생산된 후 CA저장 및 저온저장한 유대 및 무대사과를 모두 합하여 당도 측정용검량식을 작성한 후 미지시료에 적용시켜 측정정확도를 조사하였다(Table 7.3.). 1304, 1300, 1204 및 1120㎚의 4파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.93이었고 SEP는 0.56이었다.

Table 7.3. The results of MLR analysis between NIR spectrum data and measured brix of apple fruits with different sample conditionsa).

Wavelength(㎚)	R	SEC (cBx)	SEP (cBx)
1304, 1300, 1204, 1120	0.93	0.497	0.560

a)sum of apples with different cultivation places, years, storage method and bagging
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration
SEP : Standard error of prediction

당도 실측치와 근적외 예측치 간의 관계를 나타낸 Fig. 7.3.에서 보는 바와 같이 높은 정확도로 당도의 측정이 가능함을 알 수 있었다.

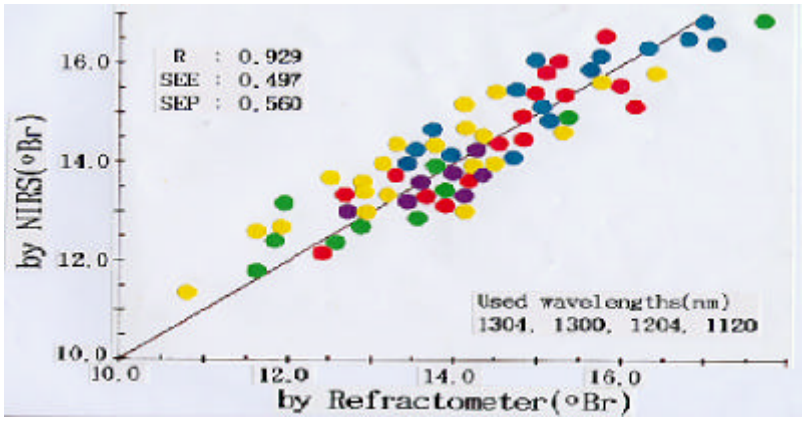


Fig. 7.3. NIR predicted versus measured brix of all determined apple fruits.

이 결과로부터 사과 중의 성분측정을 위한 검량식 작성시에는 검량식 적용에 영향을 줄수 있는 인자들을 모두 고려한 후 모집단의 범위를 확대하여 시료를 수집할 필요가 있으며 작성된 검량식은 높은 정확도로서 성분측정이 가능한 것으로 판단되었다.

제 4 절 참고문헌

1. Miyamoto K. and Y. Kitano, Non-destructive determination of sugar content in satsuma mandarin fruit by near infrared transmittance spectroscopy, J. Near Infrared Spectrosc., 3 : 227-237 (1995)
2. Lovász T., P. Merész, and A. Salgó, Application of near infrared transmission spectroscopy for the determination of some quality parameters of apples, J. Near Infrared Spectrosc., 2 : 213-222 (1994)
3. Choi, C. H., K. J. Lee, and B. S. Park, Prediction of soluble solid and firmness in apple by visible/near-infrared spectroscopy, J. Korean Soc. Agric. Machi., 22(2): 256-265 (1997)
4. Guthrie, J. B. Wedding, and K. Walsh, Robustness of NIR calibrations for soluble solids in intact melon and pineapple, J. Near Infrared Spectrosc., 6 : 259-265 (1998)

제 8 장 사과의 용도판별 자동화 및 유통기술 개발

제 1 절 서론

수확한 사과를 선과장에서 용도별로 즉 생과용, 저장용 및 가공용으로 분류하고 등급화 함으로서 고품질 사과의 부가가치를 높일 수 있으며 저장성이 높은 사과를 선별하여 저장하는 것과 저장 중 출하시기를 예측함으로서 저장고의 효율성을 높일 수 있어 사과를 비롯한 청과물 저장업의 수익보장과 유통구조 개선을 기대할 수 있다.

본 연구에서는 사과의 용도판별을 위한 용도별 기준을 제시하고 특히 저장용 사과의 선별기준 및 선별 가능성을 조사하였으며 용도판별을 자동화 할 수 있는 소프트웨어의 개발에 대해 연구한 결과를 보고하고자 한다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 시료

후지사과는 경상북도에서 수확된 것을 사용하였다.

2. 화학분석

가. 착즙량 측정

사과의 중량을 미리 계량한 후 시료 사과를 잘게 썰어 시판 녹즙기(그린파워社, 전기녹즙기)에 통과시켜 얻어진 착즙량으로 표시하였다.

나. 밀도 측정

사과의 밀도 측정은 간이 부피 측정계를 만들어 사용하였는데 물이 채워진 용기에 사과를 완전히 잠기게 하여 넘친 물의 양을 사과의 부피로 보고 사과 무게에 대한 부피로서 밀도를 구하였다.

3. 근적외 스펙트럼 측정 및 데이터 분석

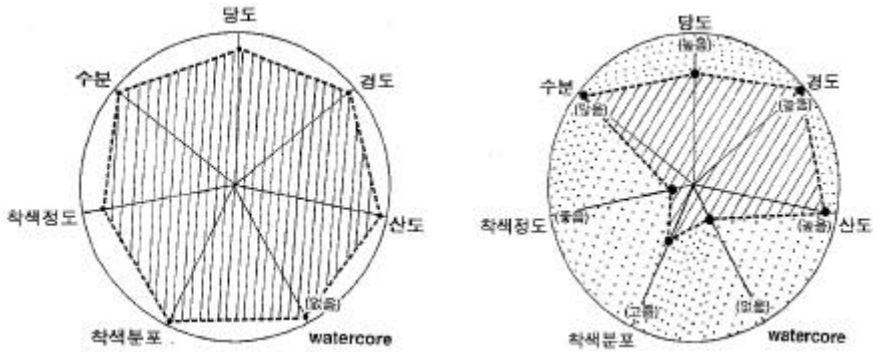
수확된 사과의 품질측정은 연구용 분석기를 사용하여 1100nm에서 2500nm 까지 근적외 스펙트럼을 측정한 후 IDAS프로그램을 사용하여 검량식을 작성하였다. 경도와 산도의 품질변화 모니터링은 30개의 사과를 저온 저장고에 5개월간 보관하면서 한달 간격으로 꺼내어 차례로 근적외 스펙트럼을 측정한 후 앞서 연구에서 작성한 저장사과의 산도 및 경도 측정용 검량식에 대입하여 비파괴적으로 경도와 산도치를 예측하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 사과의 용도별 판별기준 설정

가. 용도별 구비조건(Fig. 8.1.)

1) 생과용 : 외관상 모양이 좋고 붉고 착색이 고르며 단맛이 강한 사과
2) 장기 저장용 : 외관상 모양이 좋고 붉고 착색이 고르며 단맛과 신맛이 강하고 경도가 높으며 밀병(water core)이 없는 사과
3) 가공용(식초, 쥬스가공) : 착즙량이 많고 당도 및 산도가 높은 것, 외관모양이 나쁘고 고루 착색이 되지 못한 사과



(a) (b)

Fig. 8.1. Standard of quality factors for storage and processing of apple fruits.
(a) for storage and (b) for processing

나. 용도별 자동 판별 프로그램의 개요

사과를 용도별로 자동판별하기 위해 상기에서 언급한 품질요인들을 비파괴 측정한 뒤 이들 값을 생과용, 장기저장용 및 가공용의 범주별로 대별한 뒤 이들을 Library화 하여 기억시켜 동시에 종합 표현하는 것이 필요하다.

다. 사과 착즙량 및 밀도의 비파괴 측정 가능성

1) 착즙량

시료를 실제 착즙한 후 얻어낸 착즙량과 근적외 측정법에 의해 얻어진 데이터간의 상관관계를 조사한 결과, 착즙량의 범위는 198 355g 이었고 이에 대한 측정오차는 37.3g으로서 정확도 면에서는 충분치 못하였다.

2) 밀도

155개의 시료를 근적외 스펙트럼 측정한 후 실제 밀도값과의 상관관계를 조사한 결과 0.79 0.89의 범위에서 0.014의 오차로 측정할 수 있었다.

2. 사과의 용도판별 소프트웨어 개발

가. 개발목표

사과의 당도, 산도, 경도 및 수분의 종합적인 품질 성분을 동시에 가시화 할 수 있는 소프트웨어의 개발을 위해 Fig. 8.2.와 같이 네개의 방향으로 각 성분들의 함량치를 동시에 나타내고, 시료의 측정을 통하여 라이브러리를 만들어서 자료를 축적한후 실제자료를 측정하여 미리 만들어 놓은 라이브러리에 대입하여 자료의 분류를 찾아낼 수 있는 소프트웨어를 개발하였다. 본 소프트웨어의 그래프 기능으로 사과의 내부 품질 성분을 가시화 할 수가 있으며, 나타내는 마름모의 형상 특징을 화상처리 해석하므로서 형태에 따라 사과의 용도 판정을 객관적으로 할 수 있게 된다.

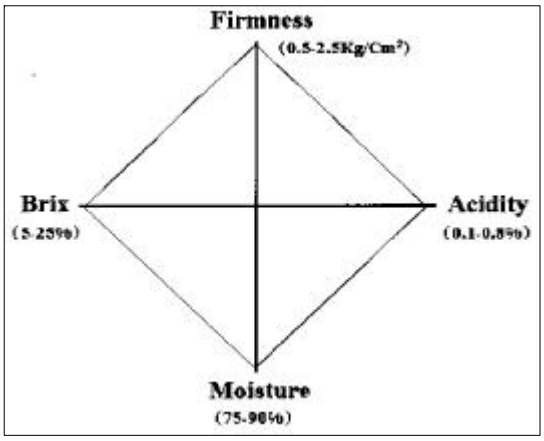


Fig. 8.2. Total expression of quality factors in apple.

나. 그래프 작성용 소프트웨어

소프트웨어작성을 위해 사용된 TOOL은 파워빌더로서 데이터베이스 응용프로그램 작성을 위해 특화된 TOOL이다. 그리고 데이터를 위해서는 SYBASE의 SQL Anywhere데이터베이스 엔진을 이용하여 측정된 데이터를 데이터베이스로 만들어 검색의 편리성을 높였다. 즉 자료를 그룹으로 나누어서 관리하며 나누어진 그룹별로 그래프를 나타내며 필요에 따라 원하는 자료를 검색할 수 있고 최소값, 최대값 및 평균값을 계산해 낼 수 있다. 입력된 자료를 관리하는 화면은 Fig. 8.3.과 같다.

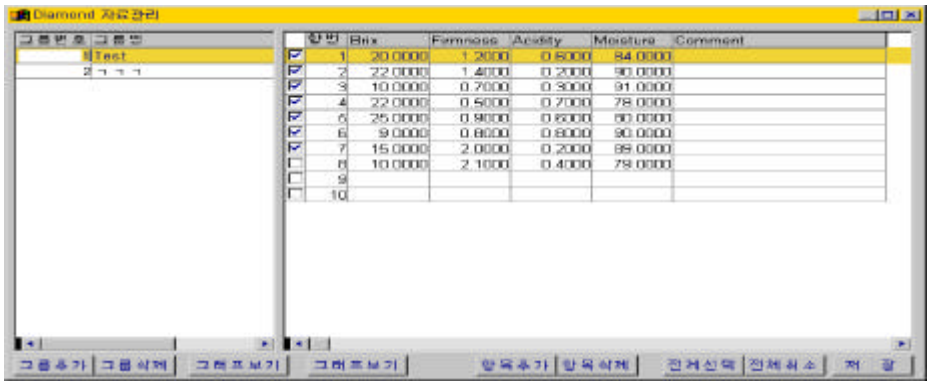


Fig. 8.3. Screen for management of input data.

그래프는 각 변의 값의 범위가 다른 관계로 같은 값의 범위로하여 그래프를 그렸을 경우 상대적으로 수치가 낮은 산도의 경우 그래프의 각이 지나치게 커지게 되므로 각 변의 가운데 점을 각 변의 최소값으로 하고 그 반대쪽은 최대값으로 하고 각 변의 값의 범위를 최대값과 최소값 사이의 범위로 나누어서 서로 다른 범위값을 가진 변의 차이를 최소화하여 그래프의 모양을 최대한 마름모에 가깝게 하였다.(Fig. 8.4)

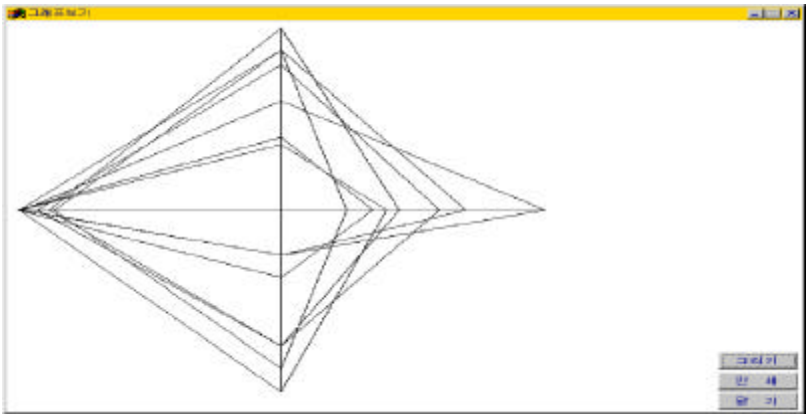


Fig. 8.4. Screen express of measured values.

참고로 일반적으로 당도는 5%에서 25%까지의 범위로, 산도는 0.1%에서 0.8%까지, 경도는 0.5Kg/㎠에서 2.5Kg/㎠ 까지, 수분의 경우에는 75%에서 90%까지의 범위를 가진다.

다. 용도판별용 라이브러리의 생성 소프트웨어

근적외 스펙트럼이 측정되면, 먼저 작성된 검량식에 의해 각 성분들의 함량치가 계산된 후 본 소프트웨어를 통과하면서, 바로 모니터에 마름모 모양의 그림의 형태로 나타나게 된다. 이때 측정된 그래프의 형태에 따라 여러 가지 그룹별로 나누어 각각의 라이브러리를 생성한다. 즉 생과용, 저장용, 쥬스가공용이 그것이다. 이렇게 500개 정도의 시료를 측정하

여 그 값들에 대한 등급을 나누어 라이브러리를 미리 구축한 후 판별용도로 사용되어 지는데 이 프로그램에 대한 플로우챠트는 Fig. 8.5.와 같다.

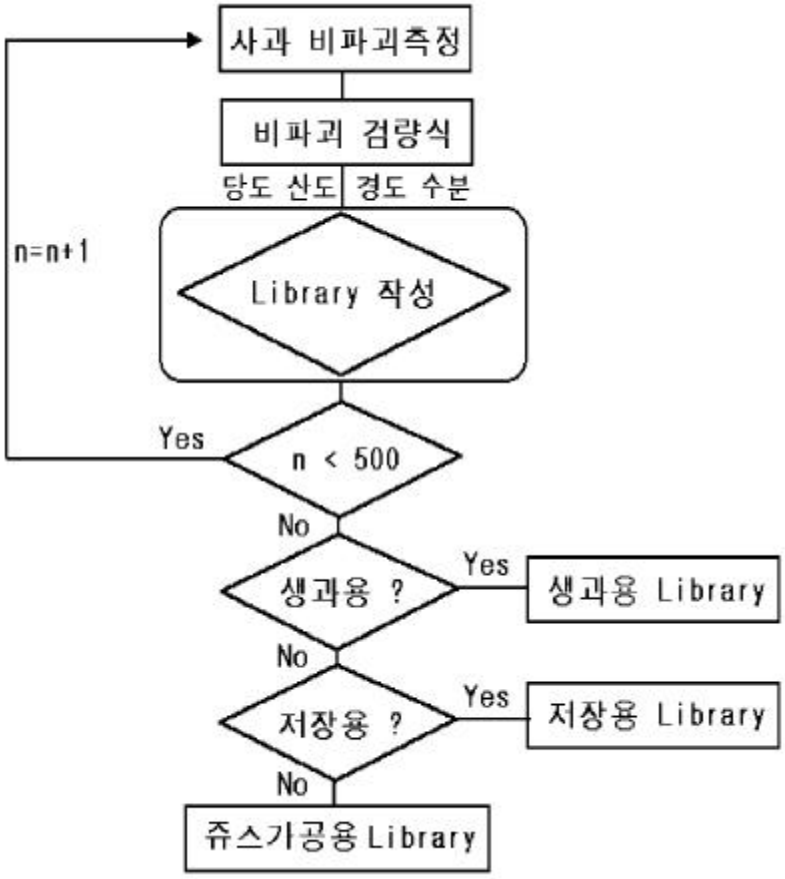


Fig. 8.5. Flow chart for making of library Model.

라이브러리를 만들기 위해서 먼저 사과를 비파괴 측정한 후 작성된 검량식에 대입하게 되면 사과의 내부품질성분인 당도, 산도, 경도 및 수분함량이 계산되어 나오게 되는데 이러한 수치가 개발된 라이브러리 작성용 프로그램에 입력되면 사과 품질과 성분에 근거한 마름모 형태의 도형

이 만들어지게 된다. 이를 약 500회 반복하므로서 생과용, 저장용 및 쥬스가공용의 일련의 라이브러리가 만들어지게 된다.

라. 용도판정용 소프트웨어

상기의 과정을 거쳐서 만들어진 라이브러리는 임의의 사과를 측정하여 용도판정을 수행하는데 사용되는데 Fig. 8.6은 개발된 Library에 임의의 사과를 측정하여 용도 판정을 수행하는 과정을 모식화 한것이다.

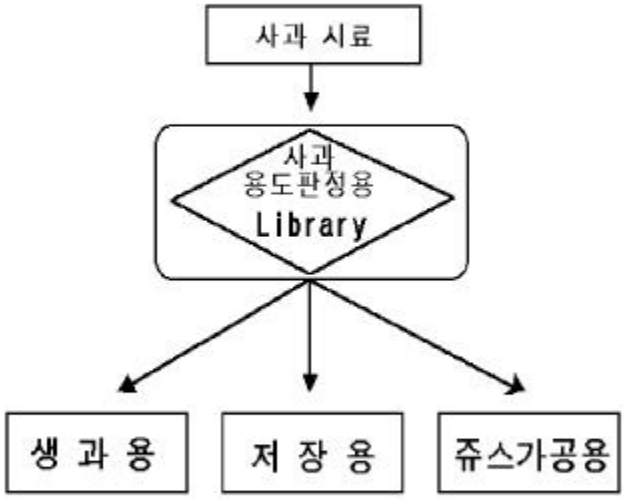
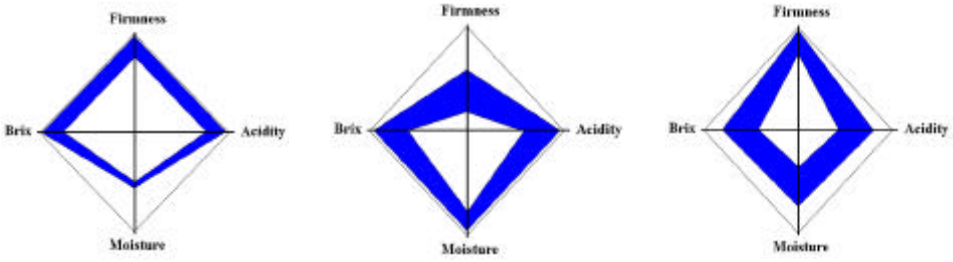


Fig. 8.6. Schematic diagram for auto classification of apple by library model.

개발된 소프트웨어에 의해 사과시료가 비파괴 측정되면 작성된 검량식과 각 용도별 Library가 포함된 사과용도판정 프로그램은 각 사과의 용도별로 신속하게 판정하게 되는 것이다. 즉 임의의 사과를 측정하여 검량식을 통해 각 수치가 계산된 후 이 자료를 용도판정용 소프트웨어를 통과하면 각 수치에 대한 그래프와 함께 이미 만들어져 있는 라이브러리에 대입하여 생과용, 저장용, 쥬스가공용 가운데 하나로 판정을 하게 된다.

마. 소프트웨어의 응용

Fig. 8.7.은 개발된 소프트웨어를 이용하여, 사과의 품질을 동시에 표현 가능케 만든 것으로서 (a)는 당도, 산도 및 경도가 높고 수분 함량은 다소 적은 유형이고,(b)는 당도, 산도 및 수분 함량은 낮지만 경도가 높은 유형이며 (c)는 당도, 산도 및 수분 함량이 높은 반면, 경도가 낮은 유형의 Libray인데 이와같은 유형들을 Library로서 기억시켜둔 다음 작성된 근적외 검량식에 의한 사과의 내부 품질 성분이 본 소프트웨어에 의해 동시에 표현될 수 있게 하면 그 표현형과 Library의 표현형간에 Matching을 시킨 후 겹쳐지지 않은 부분의 영역을 계산하여, 가장 작은 영역의 Library의 용도로 판별하게 함으로서 사과의 용도 판별 자동화가 가능하게 되는 것이다.



(a) (b) (c)

Fig. 8.7. Library Model for classification of apple fruits.
(a) for storage, (b) for processing, (c) for eating

바. 등급기준 설정용 소프트웨어 개발

수확시기에서 주로 고려되게 될 크기, 색깔, 당도 및 watercore 유무 자료를 근적외센서 부위에서 제공받아 수확시기와 저장 후 출하 시점을 고려한 분류 등급 소프트웨어의 구축을 시도한 선별 프로그램인데 저장 시기가 경과되면 당도 대신에 경도를 품질 항목으로 바꾸어 넣을 수 있

도록 설계하였다(Fig. 8.8.).

Fig. 8.8. Program for grade classification of apple.

당도, 산도, 경도 등 내적 품질 기준이 표준형인것과 당분 섭취를 억제해야하는 칼로리 제한용, 신맛이 강한 사과를 먹을 수 없는 노년용, 밀병이 들어있어 저장 부적합용 등으로 활용할 수 있을것으로 판단된다.

3. 비파괴측정법을 활용한 사과의 유통기술 개발

가. 용도별 등급 기준 설정

산지에서 수확된 사과는 생과용과 저장용으로 분리한 후 저장사과는 이듬해 까지 지속적으로 출하되는데 저장고의 효율을 높이기 위해서는 저장성이 있는 사과를 선별하여 분리할 필요가 있다.

저장 중 가장 문제시되는 것은 사과의 밀병(water core)이다. 밀병은 과육 중의 sorbitol이 미처 fructose로 전환되지 못하고 과육 중에 축적되어 그 농도가 critical level을 초과하면 삼투압의 급증으로 수침상이 발생되는 일종의 생리장해로서[1,2] 저장기간 중 과육조직의 갈변(dark browning)을 일으켜 상품성이 저하되며 가을철에 기온의 교차가 클수록,

과실이 대과일수록 발생이 심한 편이다[3,4].

밀병이 든 사과는 저장산업에 있어서는 큰 문제 요소이나 실제 생과용에서는 감미성이 현저히 강하게 느껴져 오히려 선호하는 경향이 있다. 따라서 수확한 사과를 저장용과 생과용으로 분류하는 첫번째 조건은 밀병유무를 선별하여 밀병이 없는 사과는 저장하고 밀병이 든 사과는 생과용으로 사용하는 것이 바람직하다. 사과 내부성분은 저장에 의해 감소되는 것으로 알려져 있는데 이러한 성분감소에 대비하여 상대적으로 성분함량이 높은 것을 선별하여 저장하므로서 저장에 의한 성분치 감소를 줄일 수 있을 것이다.

1) 저장 중 사과의 품질성분 변화

4개월간 저온저장한 결과, 당도와 수분함량은 거의 변화없이 일정한 반면 경도와 산도감소는 현저하였다(Fig. 8.9., Fig. 8.10., Fig. 8.11., Fig. 8.12.). 따라서 저장 중 사과의 품질은 신맛과 신선도의 정도에 따라 좌우된다고 할 수 있는데 저장 후에도 산도와 경도가 높을 것으로 추정되는 사과를 저장 전에 미리 선별하여 저장용과 생과용으로 분류하고 watercore도 판별하는것이 필요하다.

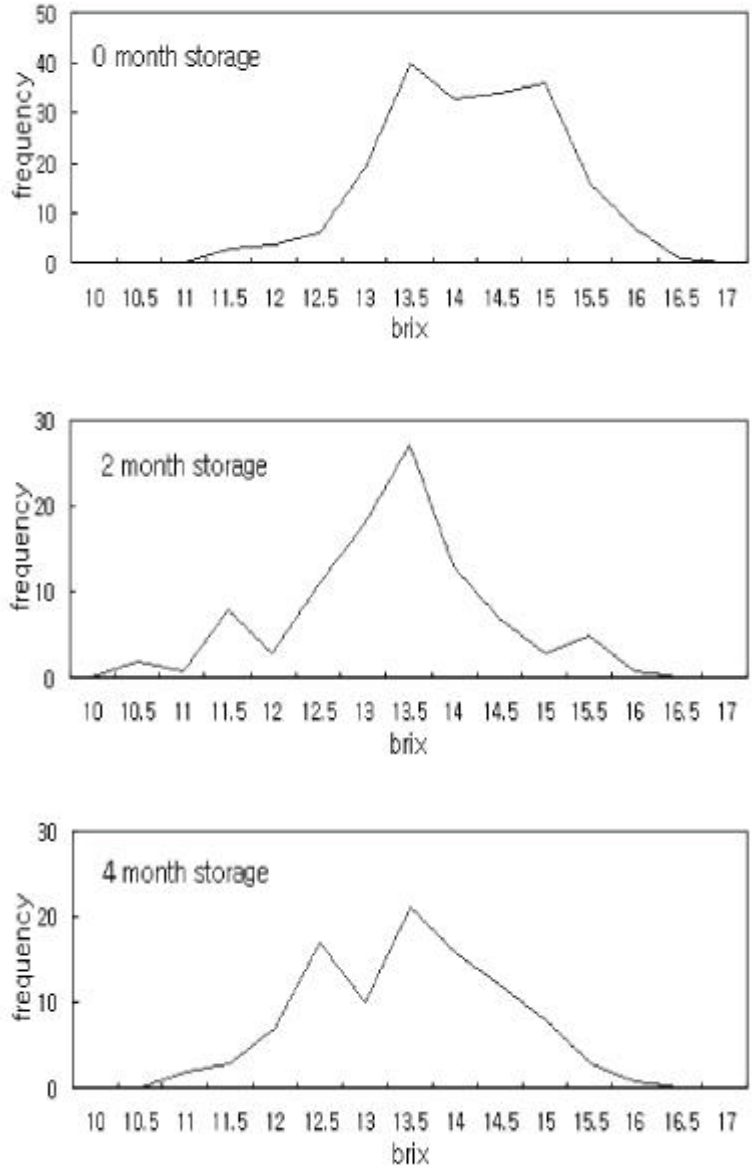


Fig. 8.9. Distribution of brix of apple fruits stored at 2℃ for 0, 2 and 4 months respectively.

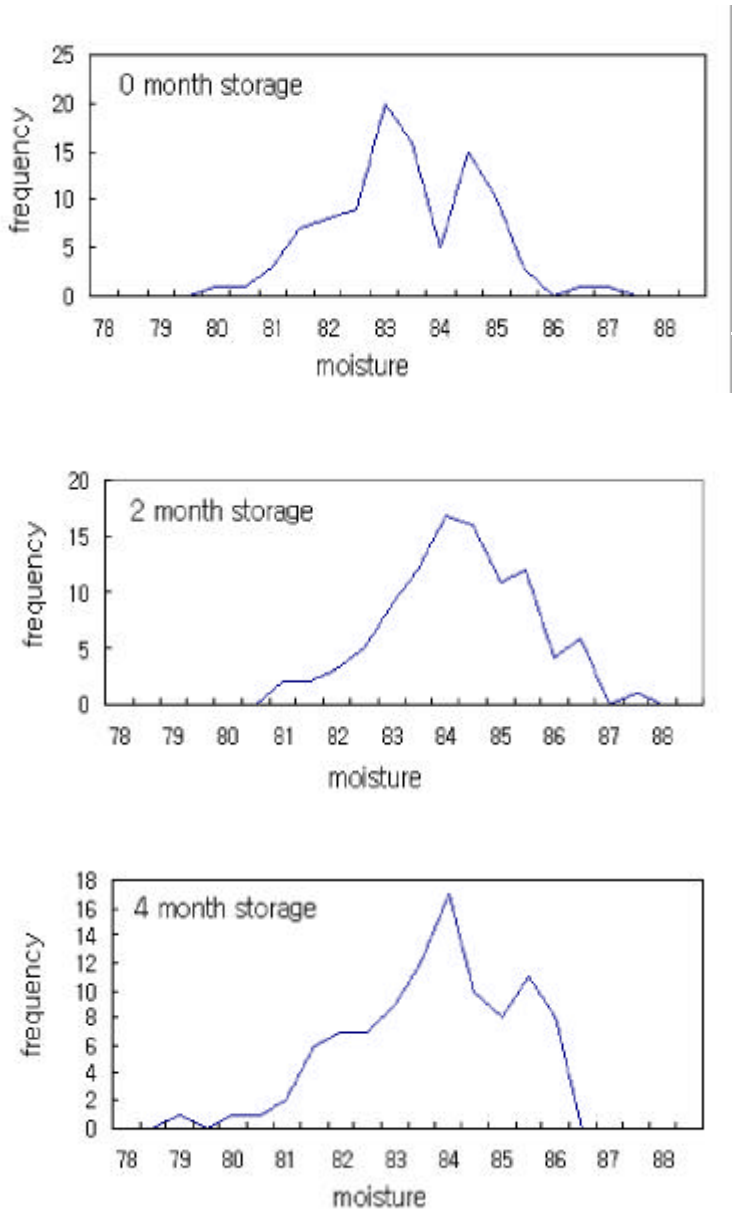


Fig. 8.10. Distribution of moisture content of apple fruits stored at 2℃ for 0, 2 and 4 months respectively.

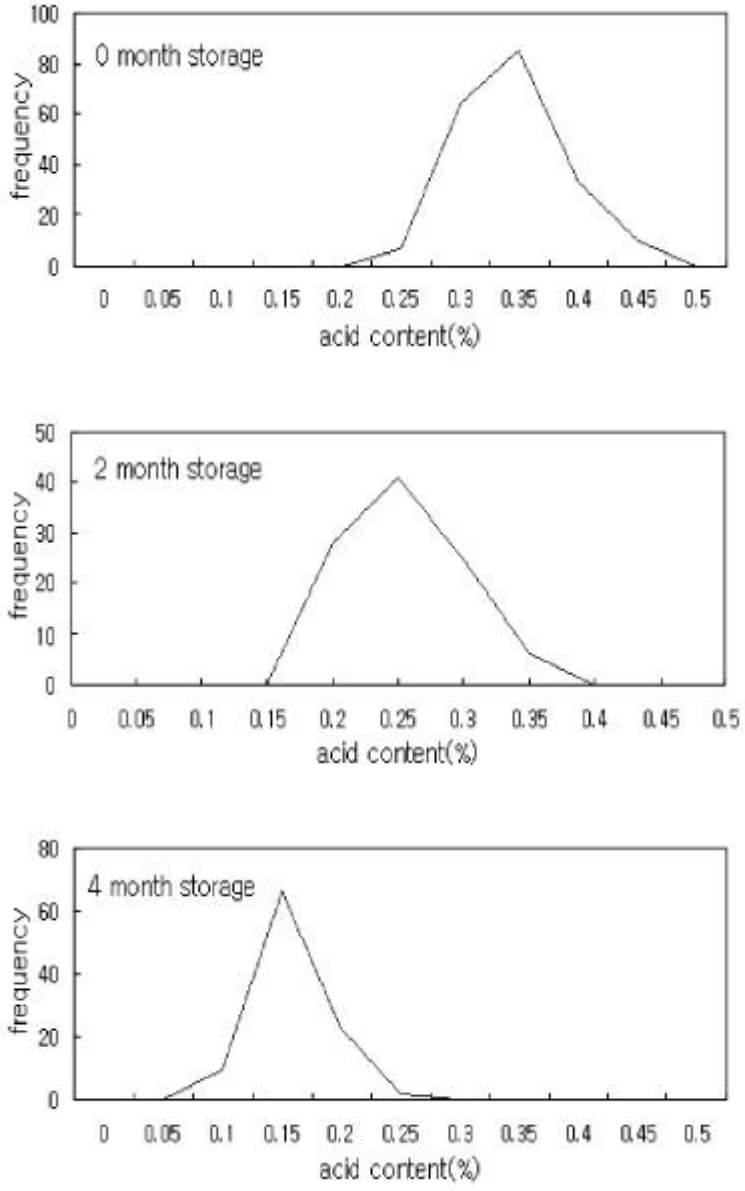


Fig. 8.11. Distribution of acid content of apple fruits stored at 2℃ for 0, 2 and 4 months respectively.

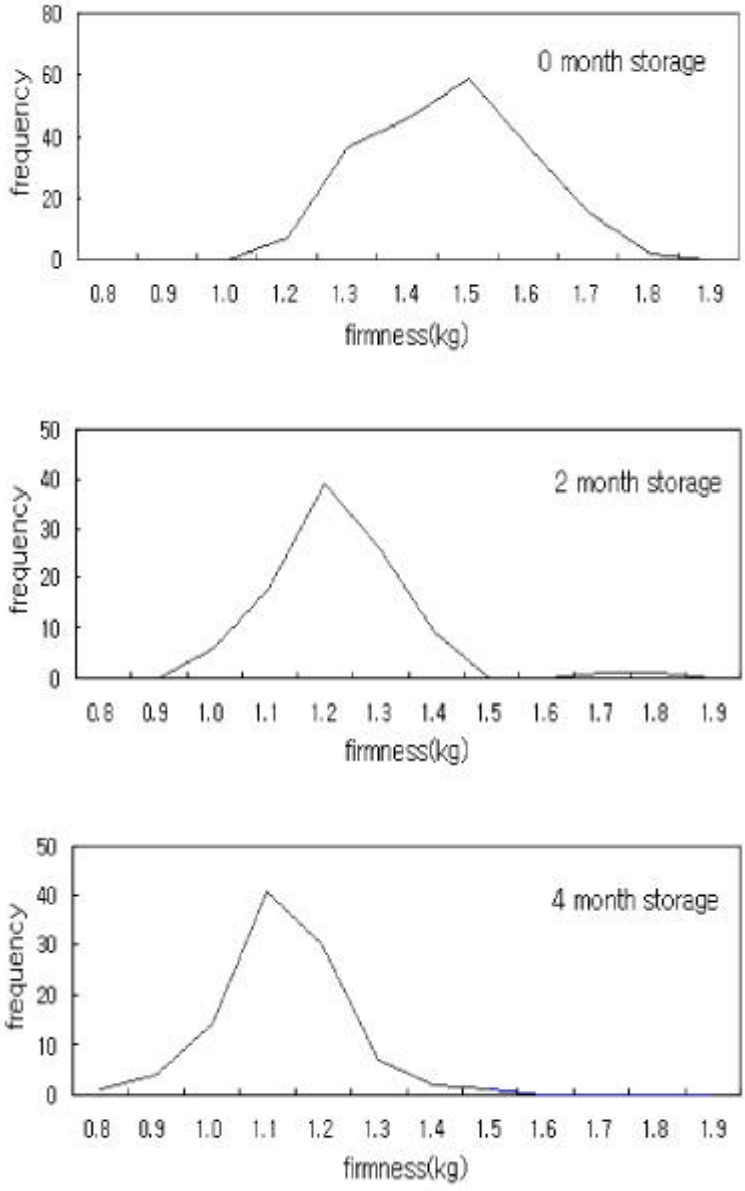
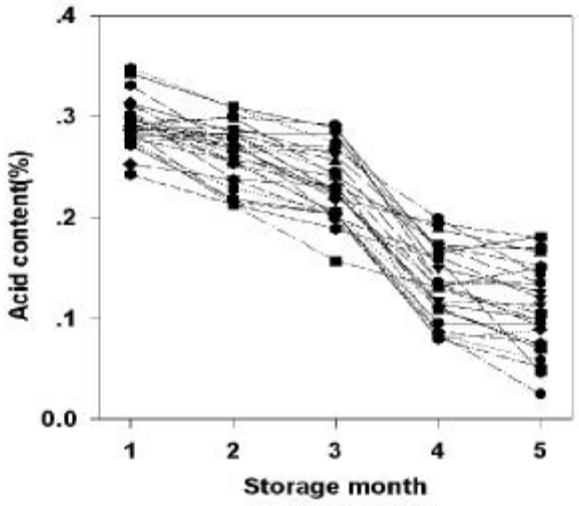


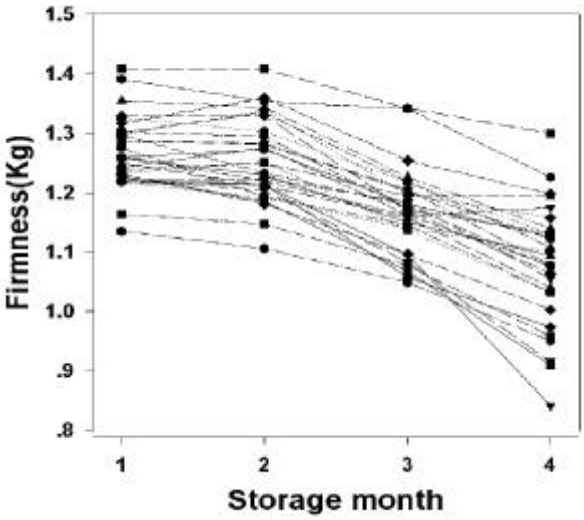
Fig. 8.12. Distribution of firmness of apple fruits stored at 2℃ for 0, 2 and 4 months respectively.

나. 저장중 사과의 성분변화 monitoring

사과 개체당 저장에 의한 경도 및 산도 변화를 비파괴적으로 연속하여 monitoring한 결과는 Fig. 8.13.과 같다. 저장에 따른 개체간의 경도 변화율이 거의 일정하였는데 즉, 저장초기에 경도가 높은 사과는 저장기간이 경과해도 비교적 높은 경도를 유지하였으며 저장초기에 경도가 비교적 낮은 사과는 저장기간이 경과해도 낮은 경도를 나타내었다. 따라서 저장후 비교적 높은 경도를 유지할 수 있는 사과를 저장 전에 미리 선별하는 것이 가능할 것으로 판단되었다. 저장에 따른 산도 변화율은 사과개체마다 차이가 있었는데 즉, 저장초기에 높은 산도를 나타내었으나 저장후 급격한 감소를 보이는 시료도 있고 저장초기의 낮은 산도를 저장후에도 비슷하게 유지하는 시료도 있었다. 그러나 전체적으로는 저장전 산도가 높은 것이 저장 후에도 높은 산도를 유지하는 경향을 나타내어 저장전에 높은 산도를 나타내는 사과를 선별하여 저장하는 것이 가능할 것으로 판단되었다. 수확직후에도 산도에 따른 신맛을 계급화하여 유통할 수 있어 소비자의 기호도를 만족시킬 수 있을 것으로 판단된다. 저장성이 높은 사과를 선별하여 저장한다면 저장고의 효율을 극대화할 수 있고 저장중에도 예측치에 근거하여 출하와 유통시기를 객관적으로 조정할 수 있어 첨단 유통기술의 실현가능성이 매우 높아질것으로 기대된다.



(a)



(b)

Fig. 8.13. Acid content and firmness monitoring of apples fruits using calibration equation.
(a) acid content and (b) firmness

다. 사과의 품질등급 기준 설정

1) 생과용 사과

수확직후에는 당도와 산도가 대체로 높은 편이므로 당도와 산도를 기준치 이상(고)과 이하(저)의 2등급으로 각각 나눌 수 있다. 경도도 일반적으로 높은 편이나 특별히 단단한 것을 싫어하는 노인들을 위해 기준치 이하의 것으로 분류할 수 있다. 그 외 색깔과 크기가 품질요인으로 작용하는데 색깔은 상, 중, 하 의 3 등급이나 상, 중의 2 등급으로 나눌 수 있으며 크기는 대, 중, 소의 3 등급이나 중, 소의 2 등급으로만 나누어도 될 것이다. 우리나라의 소비자들은 일반적으로 과실이 클수록 품질이 우수하다고 믿는 경향이 있으나 실제로 과실의 크기와 품질은 정비례하지 않는 것이 보통이다. 크기가 특별히 큰 대과는 취급이 곤란하고 저장기간 중 과육붕괴, 과육갈변 등 여러 가지 생리장해가 발생되어 저장용으로는 부적합하며 외국에서는 대과에 대한 소비자의 선호도가 낮고 중과 크기가 보편화되고 있다. 특대 중 품질이 우수한 것은 선물용으로 사용할 수 있으며 품질이 낮은 것은 외부적인 우수성을 사용하여 전시용이나 이벤트 등 특별용도로 사용할 수도 있다.

최근에는 기호도나 건강 상태를 고려하여 과실도 차별화 된 품질표시가 필요하다. 설문조사에 의하면 달고 신맛을 선호하는 경향은 52%이었고 신맛이 거의 없는 단맛만을 선호하는 경향은 37%로서 대부분 노인이었는데 이러한 조사를 참조한다면 당도가 높으나 산도가 낮은 사과는 노인용으로 사용할 수 있고 산도는 높으나 당도가 낮은 것은 당뇨를 염려하는 환자들이나 다이어트용으로 사용할 수 있으며 경도가 특별히 낮은 것은 노인용으로 적합하다.

2) 저장사과의 출하시기 판정기준

수확기에 저장용으로 분류된 사과는 저장고 내에서 이듬해까지 조금씩

지속적으로 출하된다. 저장 중에는 특히 산도가 급격히 감소하는데 저장 전 평균산도는 0.35%이었으나 2개월 후에는 0.25%, 4개월 후에는 0.15% 이하로 감소하였으며 일반적으로 산도가 0.2% 이하이면 산미를 느끼지 못하는 것으로 알려져 있어 산도의 변화에 주시하여 출하시기를 결정하는 것이 가장 중요하다고 할 수 있다. 즉, 산도가 감소되는 사과부터 우선적으로 출하하여야 하며 0.2%이하로 떨어지기 전에 빨리 출하함으로서 가격 급하를 막을 수 있다. 이미 0.2%이하로 감소된 것은 상품성이 없으므로 가공용으로 사용하는 것이 좋다.

경도 감소율은 산도에 비해 다소 완만한데 지나치게 경도가 낮은 것은 식미감이 좋지 않으므로 관능검사를 통해 조직감이 나쁘다고 느껴지는 기준점을 조사한 후 기준점이하로 감소하기 전에 빨리 출하하는 것이 필요하다. 산도와 경도에 기준을 두어 출하용으로 선별된 사과는 수확기에 선별해둔 색깔, 크기, 당도 등에 따라 등급이 분류된다.

수확한 사과를 용도별로 분류하고 등급화 함에 있어서는 근적외 센서가 부착된 대형 컨베이어벨트를 사용하게 된다. 반면, 저장고 내에서 산도와 경도 변화를 수시로 monitoring하기 위해서는 부피가 적고 간편하며 저온에서 사용이 가능한 휴대형 품질 측정기가 필요할 것으로 생각된다.

제 4 절 참고문헌

1. Meheriuk, M., R. K. Prange, P. D. Lidster, and S. W. Porritt, Postharvest disorders of apples and pears, Agricultural Canada Publication, Inc(Canada) LTD, pp.39-41 (1982)
2. Jones, A. L., Compendium of apple and pear disease, The American

Phytopathological Society Press, U.S.A., p. 91(1990)

3. **정경원, 사과의 밀병판별에 있어 투광량에 미치는 영향인자 조사, 경북대학교 농학석사 학위논문** (1996)

4. **김월수, 과실류의 저장중 생리장해 발생과 방지 대책, 한국농산물 저장유통학회 춘계학술발표 초록집**, 1998

제 9 장 樹上사과의 수확적기 예측 가능성

제 1 절 서론

사람의 육안 판단에 의한 개인차, 연도별 기상조건에 따른 착색도 차이 등에 의한 오판이 생길 수 있으며, 개체당 특성이 의해 착색이 잘 되었음에도 불구하고 단맛이 높지 않은 사과도 있을 수 있어 최적 수확시기를 판단함에 있어 어려움이 따라, 본 과제에서는 수확 최적시기를 보다 과학적으로 판정하기 위한 기술을 개발하기 위해 수확시기별로 당도, 산도, 수분함량, 경도 및 착색도 등 품질 특성을 조사하여 최적 수확시기 결정에 깊게 관여하는 요인이 무엇인지 밝히고, 아울러 그 요인을 쉽게 측정키 위한 자동화 수법의 개발가능성을 조사하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 시료

가. 생과

실험재료로 사용한 사과는 경상북도의 안동지역에서 수확된 것으로서 1995년에는 3차(10월 30일, 11월 6일, 11월 13일)로 나누어서 수확하였고 1996년에는 5차(10월 9일, 10월 16일, 10월 23일, 10월 31일, 11월 7일)로 나누어서 각각 수확하였다. 위도별로는 3구분(해발 300m 이상, 200±50m, 100m 이하)으로 분류하였고 크기별로는 중량에 따라 2구분(350±50g, 250±50g)으로 분류하였다.

나. 수상과(樹上果)

M 26 대목에 접목한 7년생 후지 사과나무를 과실이 나무에 달려있는 상태로 연구실에서 3개월간 두면서 실험에 사용하였다.

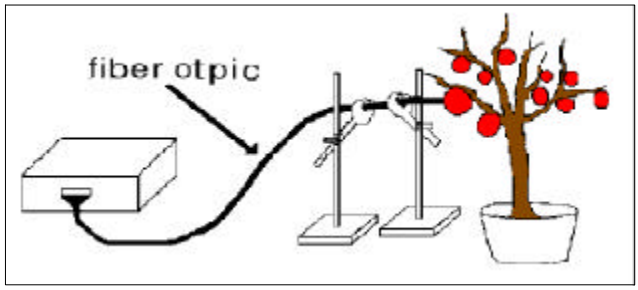
2. 화학분석

가. 굴절당도

착즙액을 굴절당도계로 측정하였으며 brix(cBx)로 표시하였다.

3. 근적외 스펙트럼 측정

광섬유 케이블 유도장치(Infraprover)를 사용하였으며 측정파장의 범위는 1100㎚에서 2200㎚까지 2㎚ 간격으로 스펙트럼을 측정하였다. Infraprober의 광섬유다발의 끝을 사과의 적도부분에 닿게하여 스탠드로 고정한 후 1100㎚에서 2200㎚까지의 파장영역에서 스펙트럼을 측정하였다(Fig. 9.1.). 동일한 사과에 대해 한달 동안 매일 총 30회 스펙트럼을 측정하였다.



(a)

(b)

Fig. 9.1. Schematic diagram(a) and photograph(b) for measuring NIR spectrum of apple fruits in tree.

4. 데이터 분석

근적외 스펙트럼 데이터와 기존의 화학분석에 의해 측정된 데이터간에 ICAP(Bran+Luebbe Co., Germany)프로그램을 사용하여 중회귀분석(MLR)을 행하여 성분치를 측정할 수 있는 검량식을 작성하고 검정용 시료를 작성한 검량식에 적용시켜 그 측정 정확도를 확인하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 수확시기별 사과의 품질성분의 변화

1995년 및 1996년 각각 수확된 사과의 수확시기에 따른 내부품질 변화를 조사한 결과는 Table 9.1.과 Table 9.2.와 같다.

Table 9.1. Changes of quality factors of apple fruits a) according to harvest date.

Harvest date	Brix (。Bx)	Acidity (%)	Firmness (kg/㎠)	Moisture (%)	Anthocyanin (O.D.$_{535}$)
10.30	13.3±1.28	0.39±0.060	0.94±0.201	83.2±1.68	0.134±0.092
11. 6	14.6±1.16	0.36±0.051	0.98±0.158	83.7±1.59	0.271±0.108
11.13	14.8±1.01	0.32±0.048	0.96±0.189	84.0±1.26	0.307±0.088

a) was cultivated in 1995.

Table 9.2. Changes of quality factors of apple fruits a) according to harvest date.

Factors \ Harvest date	10. 9	10. 16	10. 23	10. 31	11. 7
Acidity(%)	0.61±0.07	0.55±0.09	0.54±0.07	0.45±0.11	0.41±0.08
Brix(cBr)	12.7±1.03	13.6±1.11	13.1±0.77	13.2±0.81	14.1±0.94
Anthocyanin(O.D.)	0.167±0.08	0.189±0.06	0.247±0.08	0.268±0.09	0.283±0.10
Starch index b)	3.9	2.3	2.0	1.1	1.0

a) was cultivated in 1996.
b) 1 : mature fruit, 5 : immature fruit.

1995년 사과의 경우, 수확시기가 늦어짐에 따라 당도와 착색도는 증가하는 경향을 보였고 산도는 감소하는 경항이었으며 경도와 수분함량은 큰 변화가 없었다.

1996년 사과의 경우, 수확시기가 늦어짐에 따라 산도는 감소하는 경향이었고 당도와 안토시아닌 함량은 점차 증가하는 경향으로서 1995년의 결과와 동일하였으며 Starch index는 점차 감소하였다. 사과의 성숙도를 판단하는데 있어서는 착색도와 Starch index가 중요한 인자로 작용하는데 Starch index가 3 이상이면 미숙과로, 1 정도이면 과숙과로 평가된다.

외관상 착색정도를 판단해볼 때 수확이 가능한 시기는 10월 23일 경부터였으며 이때의 안토시아닌 함량(O.D.)은 0.24이상이었고 Starch index는 약 2정도로서 수확이 가능한 상태이었다. 따라서 과실의 수확적기 판정에 있어서는 당도와 착색도가 비교적 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었다.

2.재배위도별 사과의 품질성분 조사

재배위도에 따른 사과의 품질성분의 차이는 일정한 경향을 나타내지 않았다(Table 9.3.).

Table 9.3. Changes of quality factors of apple fruits a) according to cultivation latitude.

Latitude (m)	Brix (。Bx)	Acidity (%)	Firmness (kg/㎠)	Moisture (%)	Anthocyanin (O.D.$_{535}$)
〉300	14.9±0.84	0.39±0.049	0.87±0.149	83.6±1.60	0.348±0.096
200±50	14.5±0.97	0.31±0.049	0.84±0.133	84.4±1.01	0.289±0.096
〈100	14.5±0.63	0.30±0.041	0.87±0.132	84.1±1.27	0.299±0.098

a)was cultivated in 1996

3. 과실 크기별 사과의 품질성분 조사

과실 크기에 따른 사과의 품질성분의 차이는 일정한 경향을 나타내지 않았다(Table 9.4.).

Table 9.4. Changes of quality factors of apple fruits a) according to size.

Size (g)	Brix (。Bx)	Acidity (%)	Firmness (kg/㎠)	Moisture (%)	Anthocyanin (O.D.$_{535}$)
Big (350±50)	14.8±1.34	0.34±0.049	0.86±0.159	84.3±1.81	0.339±0.094
Middle (250±50)	13.6±0.93	0.32±0.044	0.87±0.152	85.1±1.68	0.323±0.106

a) Apple sample was cultivated in 1996

4. 수확시기별 사과의 근적외 흡수 스펙트럼 차이 조사

수확시기가 일주일 간격으로 차이나는 사과를 근적외 스펙트럼 측정한 후 2차 미분한 결과, Fig. 9.2.에서와 같이 1180, 1450, 1930, 2260nm 부근과 2400 2500nm 영역에서 흡수차이를 발견할 수 있었다.

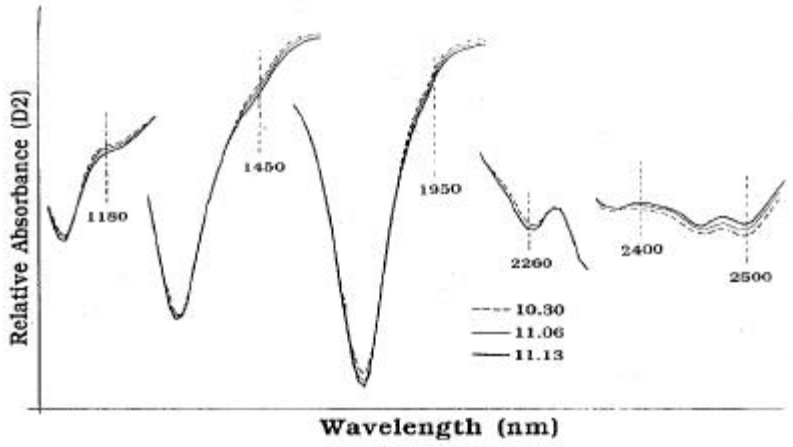


Fig. 9.2. Second derivative spectra of apples with different harvest date

이들 영역에서의 흡수 강도 변화와 수확시기별 품질성분의 변화를 연관지어 해석할 때

1) 당질의 C-C 및 C-H의 흡수근원을 가지는 2400nm 2500nm 영역에서의 흡수가 약해지는 것은 전분 및 셀룰로오스가 점차 저분자화 되어 과실이 유연해지기 때문인 것으로 생각된다.

2) 카르보닐 그룹의 흡수 근원을 가지는 2260nm 에서는 상기 전분이 가수분해되어 감미를 띠는 단당류가 증가되기 때문인 것으로 생각된다.

3) 1930nm 와 1450nm는 물 및 당류의 O-H기와 관련된 흡수파장으로서 수확시기가 늦어질수록 이들 파장에서의 흡수가 강해짐을 나타내어 착즙량이 많은, 즉 비교적 결합도가 약한 물이 증가되는 것으로 생각된다.

4) 1180nm는 메틸기에 기인하는데 이 파장에서 흡수가 강해지는 것은 펙틴이 펙틴산으로 분해되어 즉, 과실이 연화되어 생기는 현상으로 해석되어진다.

5. 樹上사과의 품질성분 측정 및 성분변화 monitoring

가. Infraprober에 의한 당도측정 가능성 조사

수상사과에 있어서 수확적기를 예측하기 위해서는 수상사과의 품질을 측정할 수 있는 장치를 선별하고 그 장치에 의한 품질측정이 가능한지를 우선적으로 검토할 필요가 있다. 본 연구에서는 시료 측정부를 이동할 수 있고 거리를 조정할 수 있게 개발된 광섬유케이블 장치(Infraprober)를 사용하여 당도를 측정하였으며 시료는 영천에서 1996년 수확시기를 달리하여 수확한 사과 150점을 사용하였다.

90점의 시료로 검량식을 작성한 후 미지시료 60점에 대입하여 정확도를 조사한 결과는 Table 9.5.와 같다.

Table 9.5. The results of MLR analysis between NIR spectrum data by Infraprober and measured brix of apple fruits by refractometer.

Used wavelength(㎚)	R	SEC (cBx)	SEP (cBx)	F-value
1888, 2088	0.650	0.800	0.973	30.07
1892, 2104, 1524	0.768	0.679	0.869	38.80
1892, 2152, 1524, 2224	0.819	0.612	0.770	40.87
1888, 2152, 1472, 2224, 1444	0.842	0.579	0.711	38.51
1444, 2152, 2056, 1412, 1432, 1480	0.871	0.530	0.616	41.02
1840, 2152, 2060, 1400, 1432, 1472, 1776	0.893	0.489	0.512	43.36
1840, 2152, 2060, 1400, 1432, 1472, 1776, 1444	0.897	0.483	0.503	39.31
1840, 2152, 2060, 1400, 1432, 1472, 1776, 1444, 2092	0.902	0.476	0.529	36.36

Range : 12.9 18.8。Bx, Mean : 15.1。Bx
R : Multiple correlation of coefficient
SEC : Standard error of calibration(n=90)
SEP : Standard error of prediction(n=60)

8파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.90, SEP는 0.503。Bx이었으며 12.5 18.8。Bx의 측정범위내에서 예측 오차율은 약 8%를 나타내어 근적외분석법에 의한 측정정확도는 상당히 높았다. 당도 실측치와 근적외 예측치 간의 관계를 Fig. 9.3.에 나타내었다.

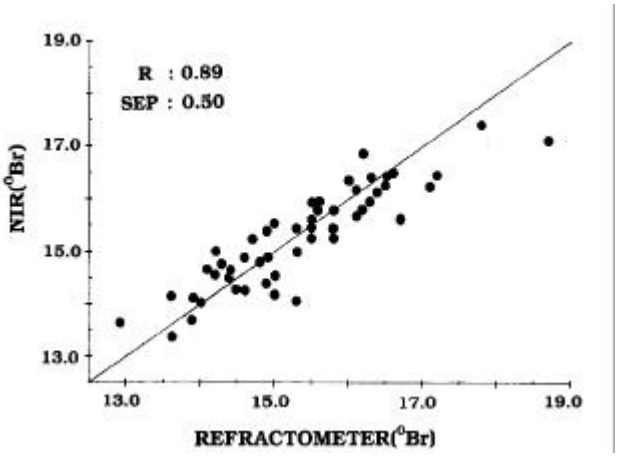
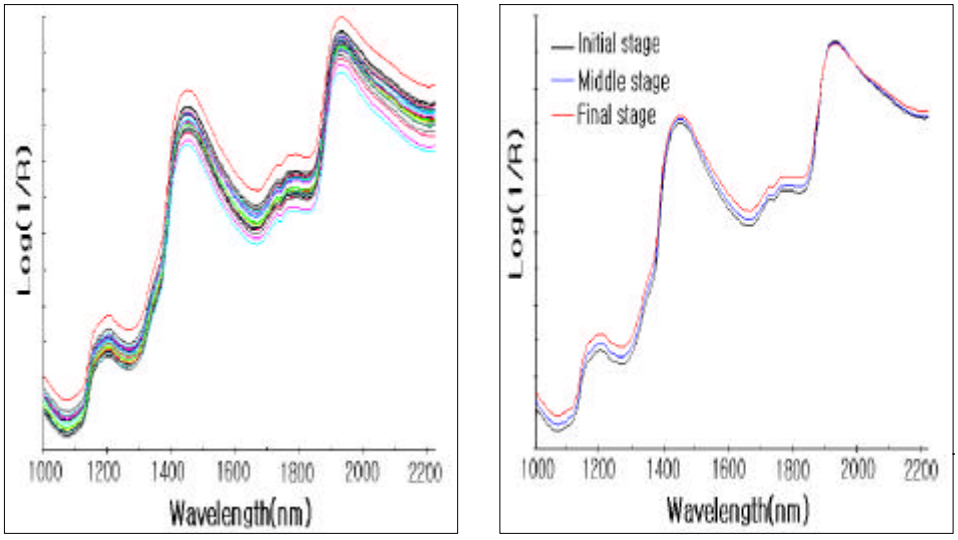


Fig. 9.3. NIR predicted by Infraprober versus measured brix of apple fruits by refractometer.

Infraprober는 광원이 fiber를 거쳐 시료에 도달하는 거리가 길기 때문에 시료부에 도달하는 광원의 세기가 다소 약하며 시료는 곡면인데 반해 Infraprober의 측정부위는 사면으로 되어있어 외부 빛의 유입 가능성도 있다. 그러나 측정결과는 연구용 분석기에 의한 측정 정확도와 유사하여 광섬유 케이블을 이용한 소형화 장치를 개발할 수 있는 가능성이 있음을 알 수 있었다.

나. 수상사과의 성분변화 연속측정(monitoring)

수상사과의 동일부위를 한달 동안 매일 연속 측정하여 근적외 스펙트럼을 얻었으며 총 측정일수 30일 중 1일 5일, 13일 17일, 26 30일 까지 각각 5일간의 스펙트럼을 합하여 평균하여 초기, 중기 및 후기로 나타내었으며 각각의 스펙트럼은 Fig. 9.4.와 같다.



(a) (b)

Fig. 9.4. NIR raw spectra of apple fruits in tree for 30 days using Infraprober.
(a) all spectra for 30 days,
(b) mean spectra of initial, middle and final stage

스펙트럼을 2차미분 한 결과는 Fig. 9.5.에 나타내었다.

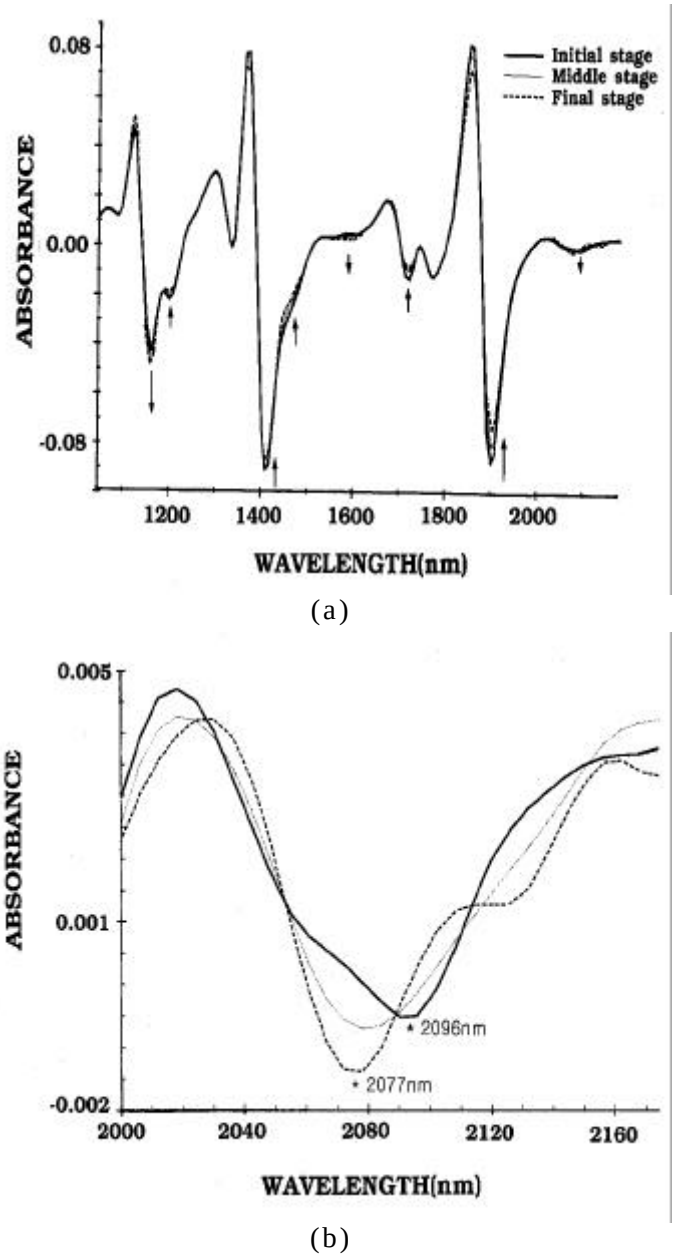


Fig. 9.5. Second derivative NIR spectra of initial, middle and final stage of apple fruits in tree using Infraprober.
(a) 1100 2500㎚ and (b) 2000 2160㎚

측정초기에서 후기로 갈수록 1411, 1453, 1723 및 1903㎚ 영역의 흡수는 감소하였고 반면 1159, 1590 및 2077nm 부근의 흡수는 증가하는 경향을 나타내었다. 1453㎚와 1903㎚에서의 흡수는 starch의 O-H기와 관련되어있고 1590㎚와 2077㎚에서의 흡수는 각각 glucose와 sucrose 관련의 O-H기를 나타낸다. 특히 2100㎚ 부근에서의 스펙트럼 변화가 뚜렷이 관찰되었는데 측정초기에서 후기로 갈수록 2096㎚의 흡수피크 정점이 2077㎚로 이동되는 현상을 볼 수 있으며 이는 시간의 경과에 따라 starch가 sucrose나 glucose로 분해됨과 관련 있는 것으로 추정되었다.

이상의 결과로서 취급이 편리한 광섬유 케이블 근적외 측정장치의 소형화가 실현된다면 나무에 달린 사과의 최적 수확시기 판정에 참고가 될 수 있는 사과의 내부품질성분 변화 상태를 모니터링 할 수 있을 것으로 판단되었다.

6. 사과 수확시기 판정측정기 개발 조건

수확시기 결정에 중요한 판단근거가 되는 당도, 착색도 및 watercore 판별이 가능함을 확인하여 실질적으로 현장에서 활용가능한 장치를 개발키 위한 구성항목을 검토하였으며 이를 소형화전용으로 사용하기 위한 장치의 구성항목을 조사하여 Table 9.6.에 나타내었다.

Table 9.6. Systems of machine for evaluation harvest time of apple fruits.

System	Composition	Function	Developing Contents
Image System	Lense	Setting of magnification of light source	Developing,
	Slit	Setting of Intensity of radiation	Developing,
	Apparatus	Mechinery apparatus	Developing
	Filter	Setting of wavelength	Developing
Sensor System	Sensor	Signal detector	Developing Purchase
	Electric Current Amplifier	1st amplipication	Developing
	Voltage Amplifier	2st amplipication	Developing
	D.S.P.	A/D changer	Program developing
	circuit	I/O circuit	Developing
Power System	DC Power	DC +21VDC	Developing Purchase
	S.M.P.S.SYS.	30KHz.10W Supply	Developing
	Peripheral circuit	Peripheral equipment	Developing
Lamp System	Portable	Light source	Developing Purchase