

청과물의 수분과 당도와의 관계 구명 및 응용

Study and Application of the Relationship between Water Content and Sugar Content in Fruit and Vegetables

조성인*

배영민*

정희원

정희원

S. I. Cho

Y. M. Bae

ABSTRACT

This study was carried to find out relationships between water content and sugar content in fruit and vegetables and present the possibility of estimating sugar content by measuring water content. Water content and sugar content of melons, peaches, and apples were measured. Both F-test and linear regression analysis on the experimental data were done. The regression models were developed and validated. The results were summarized as follow :

1. According to the F-test, the coefficients of determinant were greater than 0.8, and significance probability was less than 0.0001 in each materials.
2. According to the regression analysis of melons, peaches, and apples, the standard errors of calibration(SEC) were 0.67 brix%, 0.82 brix%, and 0.72 brix%, respectively.
3. The standard errors of prediction(SEP) were 0.76 brix%, 1.03 brix%, and 0.77 brix%, respectively.
4. The relationship between sugar content and water content in apple was successfully applied to measure the sugar content from hydrogen NMR spectrum of apple samples.

주요 용어(Key Words) : 수분 함량(water content), 당도(sugar content), 청과물(fruit and vegetables), 회귀 분석(regression analysis), 핵자기공명(NMR)

1. 서론

소비자들의 생활 수준이 향상됨에 따라, 식생활의 형태는 고급화되어서 고품질의 농산물에 대한 수요가 늘어나고 있다. 이러한 현실적 상황에 적절히 대처해 나가기 위해서는, 보다 더 좋은 품질의 농산물을 생산하고 또한 유통이나 가공 과정에서 부가가치를 높일 수 있는 연구가 이루어져야 한다. 농산물의 품질을 현장에서 비파괴적으로 온라인 측정하고 이에 따른 품질 관리를

수행함으로써 생산될 농산물의 유통 및 가공 과정에서 농산물의 부가 가치를 높일 수 있는 한 방안이 될 수 있을 것이다.

과실의 경우에, 품질을 결정하는 인자로는 형상, 질량, 색상 같은 외형적 인자와 당도(sugar content)같은 내부적 인자 등으로 나눌 수 있다.

외형적 인자는 시각적인 면에서 품질을 결정하는 인자로서 질량은 증량선별기에 의해서, 형상은 형상선별기에 의해서, 그리고 최근에는 영

* 서울대학교 농업생명과학대학 농공학과 농업기계전공

상 처리 기법에 의해서 형상이나 색상을 측정하는 장치가 개발되어 거의 실용화 단계에 와있다. 내부적 인자인 당도는 시각에 의해서는 판별이 되지 않지만, 과일의 맛과 향기를 좌우하며, 유통이나 가공 과정에서 과일의 품질에 중요한 영향을 미친다. 1990년도 미국에서 실시한 설문 조사에 의하면, 청과물 소비자의 96%가 당도를 가장 중요한 품질 인자로 생각한다고 대답하였다 (Zind, 1990). 당도에 대한 측정은 실험에 의한 분석적 방법이 이용되어 왔으나, 최근에는 청과물에 대한 비파괴적 당도 측정에 관한 연구가 여러 가지 방법에 의해서 이루어졌다.

Table 1. Water and sugars in fruits and vegetables (% by weight of edible portion) (* 농촌영양개선연수원, 1993), (** Hulme, 1970)

	Water*	Sugar**		
		Glucose	Fructose	Sucrose
Melon	92.8	2.09	1.52	1.43
Peach	88.4	1.47	0.93	6.66
Apple	86.4	1.72	6.08	3.62

Dull 등(1992)은 근적외선분광분석법에 의한 청과물의 당도 측정을 시도하였는데, 멜론의 당도 측정에 관한 회귀 모형을 개발하였다. 개발된 모형의 상관 계수(R)는 0.91, 표준 오차(SEC)는 0.82%이며, 예측 표준 오차(SEP)는 1.85%이었다. Slaughter(1992)는 근적외선법에 의해 복숭아의 당도 측정을 시도하였는데, 표준 오차(SEC)는 0.66%, 예측 표준 오차(SEP)는 0.77%이었다. 이 밖에, Cho 등(1991, 1993)은 200 MHz와 20 MHz의 핵자기 공명(NMR)을 이용한 머스크멜론(muskmelon)의 비파괴적 당도 측정에 관한 연구를 수행하여, 상관 계수가 0.98인 상관관계를 얻었다.

청과물은 표 1에서와 같이 90%내외의 수분을 함유하고 있으며, 10%내외의 당분은 포도당(glucose), 과당(fructose), 그리고 자당(sucrose)이 거의 대부분을 차지하고 있다. 청과물의 당도를 비파괴적으로 측정하는 연구가 수행되어

졌으나 수분에 비해 상대적으로 당성분이 적어 수분신호에 대한 간섭 등으로 당성분만의 측정이 용이하지 않다.

식물체는 광합성에 의해서 포도당을 생산하며, 이들은 조직이나 기관을 형성하는 섬유소(cellulose)를 만드는데 이용되거나, 그림 1에서와 같은 경로를 거치며, 녹말로 합성되어 과실에 저장된다. 저장된 녹말은 숙성 단계 또는 수확 후에 효소에 의해서 다시 포도당, 과당, 자당과 같은 당으로 가수분해(hydrolysis)가 되는데, 이때 수분의 소비가 수반된다.

이와 같은 사실을 근거로 하여, 청과물의 당도가 증가할수록 수분 함량은 감소한다는 가정하에, 청과물의 수분 함량과 당도와의 관계를 구명하여, 수분 측정에 의한 당도의 간접 측정을 하는 비파괴적 온라인(on-line) 당도 측정 장치의 개

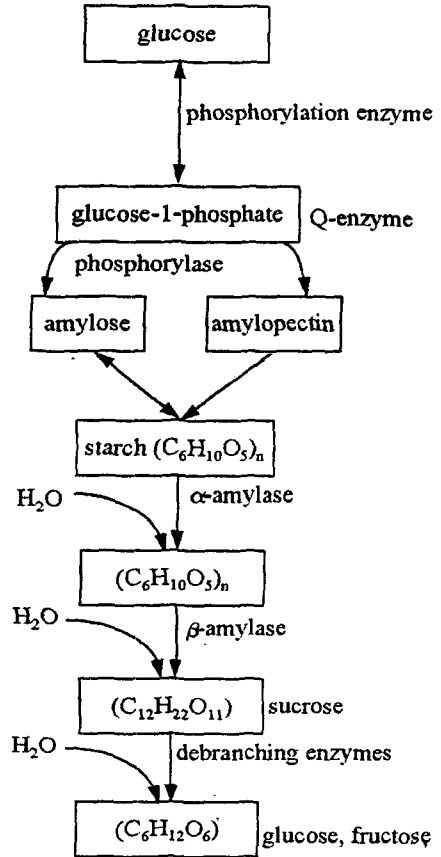


Fig. 1. The synthesis and hydrolysis of starch (손 등, 1983).

발 가능성을 제시하고자 한다. 10%~20% 정도인 당을 측정하는 것보다 80%~90% 정도인 수분량을 측정하는 것이 훨씬 용이하며 오차를 줄일 수 있기 때문이다.

따라서, 본 연구 목적의 수행을 위해서, 다음과 같은 세부 항목을 수행한다.

- 1) 청과물내의 수분 함량과 당도를 측정하고,
- 2) 상관관계를 구명하여,
- 3) 수분 측정에 의한 과일의 당도 측정 장치의 개발 가능성을 제시하고자 한다.

2. 시료 및 실험 방법

가. 실험 시료

실험 시료로는 참외(*Cucumis melo*, 금싸라기), 복숭아(*Prunus persica*, 백도), 사과(*Malus domestica*, 후지) 등을 선택하여, 각각 2회, 2회, 3회의 실험을 수행하였다. 참외는 재배농장에서 직접 구하였고, 복숭아는 시장에 상품으로 나온 것을 구하였다. 사과의 경우 모두 과수원에서 직접 구하였으나 1회, 2회의 사과는 수확후 저장기간을 거치지 않은 것이었고, 3회의 시료는 수확후 일주일 정도 저온저장된 것을 구하였다.

나. 수분 측정

식품의 수분 측정 방법에는 상압가열건조법과 감압가열건조법이 있는데, 시료인 청과물에는 휘발성성분이나, 열에 의해 산화되는 성분이 극히 적기 때문에 일반적으로 많이 쓰이는 상압가열건조법을 이용하였다(주현규 등, 1994). 각 시료에서 5g~20g 정도의 양을 채취하여 전자 저울에 의해서 건조 전의 무게를 측정하고, 105℃의 온도에서 96시간 동안 건조시켰다. 시행 착오법에 의해서 105℃의 온도에서 96시간 정도 건조시켰을때, 완전히 건조되었다. 건조된 시료의 무게를 측정하고 식(1)에 의해서 수분 함량을 계산하였다.

$$W.C = \frac{W_m}{W_d + W_m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

W.C : 습량 기준 수분 함량(%)

W_m : 물질에 포함된 수분의 무게

W_d : 완전히 건조된 물질의 무게(乾物量)

본 실험에서 사용된 전자 저울(Oretling KC 22, U.K.)의 분해능은 0.01g이었다.

다. 당도 측정

일반적으로 청과물의 당은 단당류인 포도당과 과당, 이당류인 자당으로 구성되어 있으며(Hulme, 1970), 본 연구에서는 이들을 굴절 당도계(모델 N1, ATAGO사 Japan)를 이용하여 측정하였다. 굴절 당도계는 청과물내의 가용성 고형물(brix %, soluble solid)의 함량을 측정할 수 있는데, 키위와 같은 몇몇의 과실을 제외하고 일반적으로 가용성 고형물외에 유기산등의 가용성 물질은 극히 적기 때문에(1%미만) 미국에서는 가용성 고형물의 농도를 청과물의 당도로 인정한다(Dull, 1992). 굴절 당도계의 원리는 입사하는 빛의 굴절률은 과즙내의 가용성 고체 함량에 비례한다는 사실을 이용한것이다. 본 실험에서 사용된 굴절 당도계(모델 N1, ATAGO사 Japan)의 분해능은 0.2 brix%이었다.

라. 회귀 모형 개발 및 평가

각 실험에서 나온 수분 함량과 당도 관계를 식(2)로 주어지는 선형 회귀 모형으로 회귀분석을 수행하고, 개발된 모형에 대한 F검정을 하였다.

$$S.C. = A \times W.C. + B$$

S.C. : 당도(brix %)

W.C.: 습량 기준 수분 함량(%)(2)

A : sensitivity

B : constant

회귀 모형의 오차를 나타내는 척도로는 표준 오차(Standard Error of Calibration, SEC)와, 결정 계수(coefficient of determinant, R²)를 구하

였다. 표준 오차는 회귀 모형에 기인하는 전체 오차를 나타내고, F값은 계산된 표준 오차가 검증시의 유효한 정도를 나타내는 것으로 유의 확률(Prob>F)로 표시할 수 있다. 유의 확률이 작을수록 수분 함량과 당도와의 상관 관계가 높다고 할 수 있다.

각 청과물에 대해, 표준 오차의 값이 가장 작은 회귀 모형을 기준 회귀식으로 하여, 회귀 모형의 개발에 참여하지 않은 데이터들을 이용하여 검증을 하였다. 검증의 오차를 나타내는 척도로 예측 표준 오차(Standard Error of Prediction, SEP)를 구하였다.

예측 표준 오차는 회귀 모형에 의한 당도 예측값과 실제 당도값 사이의 오차의 표준편차로서 신뢰도 65%에서의 최대 오차를 의미하며, 표준 오차에 가까운 값일수록 개발된 회귀 모형은 독립변수와 당도와의 관계를 잘 표현한다고 할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

가. 참외(금싸라기)

1회와 2회의 실험에 사용된 시료의 수는 각각 25개, 25개로 1주일 정도의 시간차를 두고 실험을 수행하였다. 전체적으로 5 brix% ~ 14 brix%의 범위에서 당도가 나타났으며, 평균 당도는 9.1 brix%였다. 각 실험 결과에 대한 F검정과 회귀 분석의 결과는 표 2에 주어졌다.

Table 2. Results of F-test and regression analysis (melon)

	Melon	
	First	Second
F value	277.451	330.025
Prob>F	0.0001	0.0001
R ²	0.9234	0.9348
SEC(brix%)	0.686	0.655

두번의 실험이 매우 유사한 결과를 나타내고 있으며, 표준 오차는 전체 당도 범위의 7% 정도로 좋은 결과를 나타내고 있다. 표준 오차가 적은 두번째의 회귀식은 식 (3)으로 주어졌다.

$$S.C = -1.118 \times M.C + 112.239 \dots\dots\dots (3)$$

위의 회귀식을 첫번째 실험의 데이터에 의해서 검증한 결과는 그림 2와 같다.

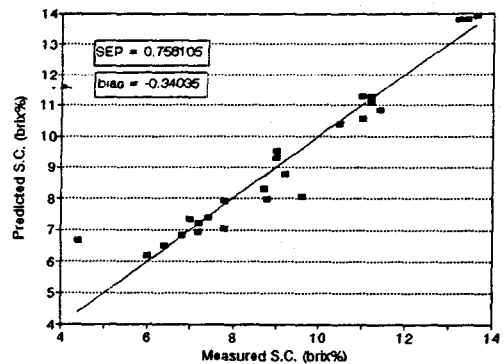


Fig. 2. Plot of result of testing developed regression model(melon).

0.34 brix% 정도의 수직 바이어스(bias)가 나타났는데, 이는 저장 시간의 차이가 원인으로 판단된다. 예측 표준 오차 0.758 brix%는 회귀 모형의 표준 오차 0.655 brix%보다는 크지만, 비슷한 값을 보여 개발된 모형은 적절하다고 할 수 있다.

나. 복숭아(백도)

1회와 2회의 실험에서 사용된 시료의 수는 각각 42개, 20개로 전체적으로 8 brix% ~ 18 brix%의 범위에서 당도가 나타났으며, 평균 당도가 각각 13.4 brix%, 12.1 brix%로 나타났다. 각 실험에 대한 회귀 분석과 F검정의 결과는 표 3과 같다.

Table 3. Results of F-test and regression analysis(peach)

	Melon	
	First	Second
F value	329.048	165.883
Prob>F	0.0001	0.0001
R ²	0.8916	0.9021
SEC(brix%)	0.971	0.674

각 실험에서의 표준 오차는 전체 당도 범위의 10%, 7% 정도에 해당하는데, 첫번째 실험의 결과는 다른 청과물에 비해 큰 오차를 보이고 있다. 표준 오차가 작은 두번째의 회귀 모형은 식(4)와 같다.

$$S.C. = -0.910 \times M.C. + 92.285 \dots\dots\dots(4)$$

식(4)를 기준 회귀식으로 하여, 첫번째 실험에서의 데이터에 대해 검증하였을 때, 수직 바이어스가 1.15 brix% 정도로 큰 값을 나타냈으며, 이 바이어스 때문에 예측 표준 오차도 1.5 brix% 정도로 큰 값을 나타냈다. 이러한 바이어스는 일반적으로 샘플의 변화, 실험당시의 주위 온도, 그리고, 실험 장비의 상태 변화 등에 의해 나타난다. 따라서, 이러한 바이어스를 보정하였을 때는 그림 3과 같이 개선된 결과를 나타냈다.

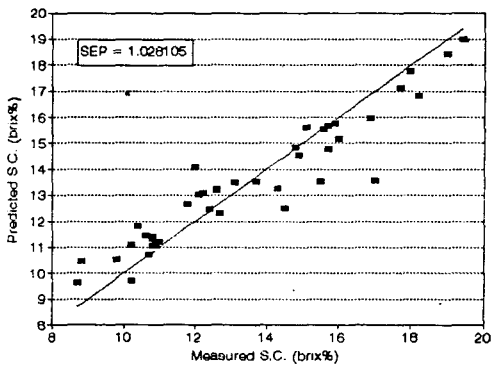


Fig. 3. Plot of results of testing the developed regression model(peach).

바이어스는 4.16×10^{-6} brix%로 거의 제거되었고, 예측 표준 오차도 1.028 brix%로 개선되어

표준 오차와 근사한 값을 나타내고 있지만, 여전히 큰 값을 나타내고 있다. 따라서, 식(4)로 주어진 복승아에 대한 수분-당도의 회귀 모형은 적절하지 못하였다고 판단된다.

다. 사과(부사)

1회, 2회, 3회의 실험에 사용된 시료의 수는 각각, 25개, 20개, 32개이고, 당도는 8~18 brix%의 범위에서 나타났다. 각 실험 데이터에 대한 F검정과, 회귀 분석의 결과는 표 4와 같다.

Table 4. Results of F-test and regression analysis(apple)

	Apple		
	First	Second	Third
F value	144.628	144.510	100.066
Prob>F	0.0001	0.0001	0.0001
R ²	0.8628	0.8947	0.7617
SEC(brix%)	0.766	0.645	0.761

각 실험에서의 유의 확률은 0.001 이하로 수분 함량과 당도와 상관 관계는 높지만, 낮은 결정계수를 보이고 있는 세번째의 실험에서의 수분 함량과 당도의 관계는 선형 모형에 적절히 부합되지 않았다는 것을 의미한다.

1회와 2회의 실험에서 나온 평균 당도는 12.4 brix%, 평균 수분 함량은 87.5%이며, 일주일 정도 저온 저장된 시료를 대상으로 한, 세번째의 실험에서는 평균 당도는 13.4 brix%, 평균 수분 함량은 86.3%로서, 저장 기간에 따라 전체적으로 당도는 증가하고 수분함량은 감소한다는 것을 보여 주었다.

표준 오차는 전체 당도 범위의 8% 정도를 나타내고 있으며, 가장 적은 표준 오차를 보이는 두번째 실험에 대한 회귀 모형은 식(5)와 같다.

$$S.C. = -0.799 \times M.C. + 82.664 \dots\dots\dots(5)$$

개발된 모형에 대한 첫번째 실험의 데이터에 대한 검증 결과는 그림 4에 주어졌다.

수직 바이어스가 상당히 작고, 예측 표준 오차

역시 표준 오차에 가까운 값을 나타내고 있으므로, 적절한 회귀 모형이라 할 수 있다. 예측 표준 오차는 표준 오차와 비슷한 수준으로, 개발된 회귀 모형은 수분 함량과 당도와의 관계를 잘 표현해주고 있다고 판단된다.

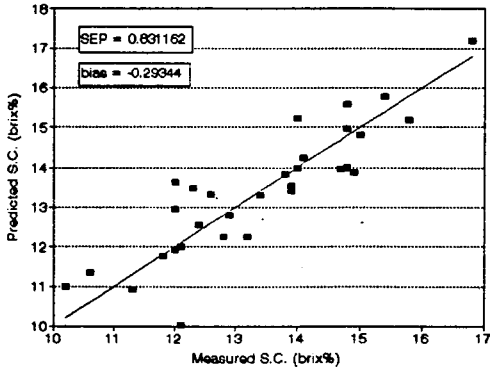


Fig. 4. Plot of results of testing the developed regression model (apple, first experiment).

3회의 실험의 데이터에 대한 검증 결과는 그림 5와 같다.

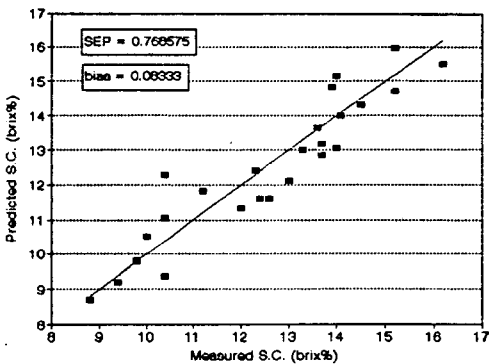


Fig. 5. Plot of results of testing the developed regression model (apple, third experiment).

그림 5에서 보는 바와 같이 약간의 수직 바이어스가 나타났는데, 이 또한 역시 저장 기간의 차이에 의한 것으로 판단된다. 따라서 이러한 바이어스를 제거하였을 때, 보정 예측 표준 오차

(Bias-corrected standard error)는 0.776 brix% 정도로 개선되었고, 표준 오차에 가까운 값을 나타내었다. 따라서 저장된 사과의 당도 예측을 위해서는 개발된 회귀 모형에 대한 바이어스 보정을 해주어야 할 것으로 판단된다.

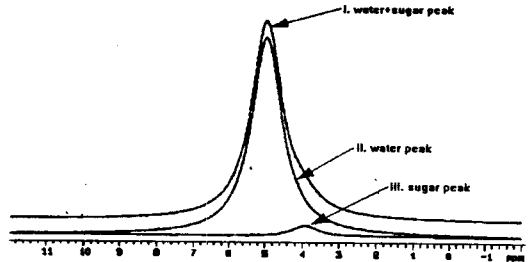


Fig. 6. ^1H NMR signal of apple with 17.8% sugar content.

세 가지 종류의 청과물에 대한 회귀 분석의 결과, 같은 종류의 청과물에 대해서 같은 회귀 모형이 나타나지 않는 원인은 첫째, 토양, 기후 조건 등의 차이, 둘째, 참외나 사과와 실험에서 나온 바와 같이 저장 기간의 차이가 있을 수 있다. 그리고 세 번째로, 사용되는 기기의 오차나 기기 사용시 생기는 오차, 즉, 굴절당도계의 사용시 시료에서 짜낸 즙에서의 고형물의 존재 정도 등이 있으며, 측정시 사람에 의한 오차 등도 있을 것으로 판단된다.

이러한 변화 요인에도 불구하고, F검정에 의해, 수분 함량과 당도의 관계는 유의 확률이 0.001이하로 높은 상관 관계를 나타내고 있으며, 참외, 사과에 대해서는 수분 함량 측정에 의한 당도의 예측이 가능하리라 사료된다. 그리고 복숭아의 경우, 복숭아의 세포가 상대적으로 다른 과일에 비해 연약하여 미세한 고형물이 시료에서 짜낸 즙에 많이 포함되어 굴절 당도계에 의한 당도 측정시 오차가 커진 것으로 판단된다.

라. 응용 사례

위와 같은 수분 함량과 당도와의 역비례 관계를 이용하여 사과의 수소 NMR 스펙트럼을 이용한 당도의 간접 측정이 가능하다. 그림 6은 사

과시료를 5mm NMR 튜브에 넣어 200MHz Varian NMR 기기를 이용하여 얻은 수소 NMR 스펙트럼이다. 스펙트럼(I)은 17.8%인 당분의 공명신호가 81%의 수분으로부터 나오는 수소 공명신호와 혼합된 스펙트럼이다. 혼합된 수소 NMR 스펙트럼(I)을 신호분리 (deconvolution) 기법을 사용하여 분리하면 수분스펙트럼(II)과 당분스펙트럼(III)으로 구분할 수 있으며 각 스펙트럼의 정점(peak)은 각각 5.1ppm과 3.9ppm 근처에 존재한다. 스펙트럼(I)에서 당분의 신호가 수분신호에 의해 마스크(mask)되어 나타나 있다. 이것은 반고체 상태인 사과시료로부터 나오는 NMR 스펙트럼은 액체시료로부터 나오는 NMR 스펙트럼에 비해 스펙트럼의 폭이 두꺼워져서 수소신호가 약 1ppm 떨어진 당분의 신호를 덮어버리기 때문이다.

당도가 높을수록 수분의 신호의 크기 즉 피크가 약하게 나오는데 이는 당도가 높으면 수분의 양이 적어져서 신호가 약해지기 때문이다. NMR 스펙트럼에서 수분의 양은 수분신호의 강도, 즉 피크아래 부분의 적분면적에 비례한다. Deconvolution에 의한 신호분리 기법은 처리시간이 신호당 2초정도로 길고 1,000 gauss의 저자장을 사용하는 NMR 당도측정용 센서에서는 약 47,000 gauss의 고자장을 이용하는 200 MHz NMR 스펙트럼에 비해 스펙트럼의 정도(resolution)가 좋지 않아 수분신호로부터 상대적으로 아주 약

한 당분의 신호를 분리하기가 어렵다. 따라서 상대적으로 강한 수분신호를 이용하여 간접적으로 상대적으로 약한 당분의 양을 측정하는 것이 더 효과적일 것이다. 그림 7은 굴절당도계를 이용한 사과와 당도 측정치와 NMR 스펙트럼(I)의 수분 피크(peak) 중심으로부터 ± 1 ppm 사이의 수분신호의 강도 즉 적분면적과의 상관관계를 그림으로 나타내었다.

Y축의 수분피크강도와 X축의 당도와는 높은 역비례 상관관계를 보여준다. 이와 같이 수분으로부터 나오는 수소 NMR 스펙트럼을 이용하여 당도를 측정할 수 있다. 이는 앞서의 실험에 의해서 입증된 결과인 사과와 수분과 당도가 높은 역비례 관계가 있다는 사실을 이용한 것이다.

4. 결론

본 연구는 청과물 내의 수분 함량과 당도와의 관계를 규명하고, 수분 함량의 측정에 의한 당도 측정 가능성에 대해 연구하고자 하였다. 참외, 복숭아, 사과에 대해 수분 함량과 당도를 측정하였고, 이들 간의 F검정과 선형 회귀 분석을 수행하였다. 그리고 각 회귀 모형에 대해 검증을 수행하였다. 복숭아와 사과의 경우, 바이어스 보정이 수행되었다. 각각의 분석 결과는 다음과 같았다.

1. 각 실험의 데이터의 F검정 결과, 결정 계수가 0.8 이상이었으며, 유의 확률이 0.0001 이하로 높은 상관 관계를 나타냈다.
2. 참외에 대한 회귀 분석 결과, 표준 오차는 약 0.67 brix%이었으며, 예측 표준 오차는 0.76 brix%였다.
3. 복숭아에 대한 회귀 분석 결과, 표준 오차는 약 0.82 brix%이었으며, 바이어스 보정 후 예측 표준 오차는 약 1.03 brix%이었다.
4. 사과에 대한 회귀 분석 결과, 표준 오차는 약 0.72 brix%이었으며, 바이어스 보정 후, 예측 표준 오차는 약 0.77 brix%이었다.
5. 사과의 당도와 수분 함량과의 역비례 관계

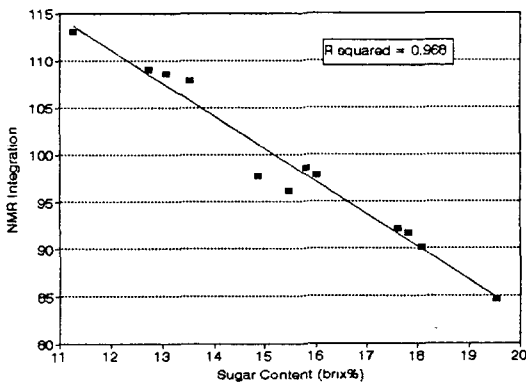


Fig. 7. Plot of relationship between Sugar Content and ^1H NMR spectrum in apples.

를 이용하여 수소 NMR 신호의 수분 피크 스펙트럼의 강도를 측정하여 사과와 당도를 예측할 수 있음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. 농촌영양개선연수원. 1991. 식품성분표. 농촌진흥청
2. 손용룡, 정병화, 임경빈, 김용욱. 1983. 식물병리학, 향문사
3. 주현규, 조황연, 박충균, 조규성, 채수규, 마상조. 1994. 식품분석법, 유림 출판사
4. Cho, S. I., V. Bellon, T. M. Eads, R. L. Strohshine and G. W. Krutz. 1991. Sugar content measurement in fruit tissue using water peak suppression in high resolution ^1H magnetic resonance. *Journal of Food Science* 56(4) : 1091~1094
5. Cho, S. I., R. L. Strohshine, I. C. Baianu, G. W. Krutz. 1993. Nondestructive sugar content measurement of intact fruit using spin-spin relaxation time(T_2) measurement by pulsed ^1H magnetic resonance. *Transactions of the ASAE*. 36(4) : 1217~1221
6. Dull, G. G., R. G. Leffler, G. S. Birth and D. A. Smittle. 1992. Instrument for nondestructive measurement of soluble solids in honeydew melons. *Transactions of the ASAE*. 35(2) : 735~737
7. Hulme. 1970. *The Biochemistry of fruits and their products*. Academic Press Inc.
8. Slaughter, D. C. 1992. Near infrared analysis of soluble solid in peaches. Paper No. 92-7056 ASAE. St. Joseph, MI 49085 USA
9. Zind, T. 1990. Fresh Trends '90, A profile of fresh produce consumers. *The Packer* 97 : 37~66

학 회 광 고

한국농업기계학회지 논문심사료 납부 안내

한국농업기계학회는 논문 투고시 논문심사료 편당 30,000 원을 '95년 정기총회 이후로 접수된 논문부터 받기로 하였습니다.