

가시광선/근적외선 분광분석법을 이용한 사과의 당도 및 경도 측정⁺

Prediction of Soluble Solid and Firmness in Apple by Visible/Near-Infrared Spectroscopy

최 창 혜* 이 강 진** 박 보 순***
정 회 원 정 회 원
C. H. Choi K. J. Lee B. Park

ABSTRACT

The objectives of this study were to examine the ability to predict soluble solid and firmness in intact apples based on the visible/near-infrared spectroscopic technique. Two cultivars of apples, Delicious and Gala, were handled, tested and analyzed separately. Reflectance spectra, Magness-Taylor (MT) firmness, and soluble solids in apples were measured sequentially. Maximum and minimum diameters, height, and weight of apples were recorded before the MT firmness tests. A spectrophotometer was used to collect reflectance spectra of intact apples over a wavelength range of 400 to 2,498 nm. The MT firmness tests were conducted using a standard 11.1mm (7/16 in.) MT probe mounted in an Instron universal testing machine. A digital refractometer was used to measure soluble solid contents in the apples.

Apple samples were divided into a calibration set and a prediction set. The calibration set was used during model development, and the prediction set was used to predict soluble solids and firmness from unknown spectra. The method of partial least square (PLS) analysis was used. An unique set of PLS loading vectors (factors) was developed for soluble solid content and firmness. The PLS model showed good correlations between predicted and measured soluble solids of intact apples in 860~1078 nm of the wavelengths. However, the PLS analysis was not good enough to predict the apple firmness.

주요 용어 (Key Words): 근적외선 (Near-Infrared), 분광분석법 (Spectroscopy), 경도 (Firmness), 당도 (Soluble Solid), 부분최소자승 (PLS)

1. 서 론

국민소득이 향상되고 식생활 패턴이 급속하게 변함에 따라 농산물에 대한 기호도 양보다 질을 추구

하게 되는 경향이 짙어지고 있다. 1970년대까지만 해도 식량 증산에만 집중되던 농업정책이 이제는 고소득 고품질 농산물 생산 정책으로 탈바꿈하였으며, UR 타결 및 세계 무역기구의 설립 등의 급박한 세계

* 본 연구는 제 10차 IBRD 해외훈련 연구지원에 의해 수행되었음.

* 성균관대학교 생명자원과학대학 생물기전공학과

** 농촌진흥청 농업기계화연구소

*** 미국 USDA-ARS, Instrumentation and Sensing Laboratory

정세 속에서 살아남기 위해 경쟁력 있는 우수한 작목 육성 및 고품질 농산물 생산에 온 힘을 기울이고 있으며, 농산물의 품질을 중시하는 성향 또한 강해지고 있다.

품질이란 매우 주관적인 용어이며, 식품 또는 농산물일 경우에는 더욱 정의하기 어렵다. 우수한 품질이란 우리의 감각적 판단을 만족시키며, 외관, 촉감, 향기, 맛, 영양가 등이 좋아야 한다. 산물 또는 가공용으로 사용되는 농산물은 사용 목적에 따라 품질의 기준도 달라지게 되며, 일반적으로 무게, 크기, 색깔, 형상, 표면 상태 등의 외부 요인과 숙성도, 식미, 영양가, 육질, 보존성, 가공성, 내부 공동 및 결합 등의 내부 요인으로 분류된다. 사과의 경우, 숙성도는 품질 평가에 매우 중요한 요인 중에 하나이며, 당의 함량, 향기, 경도에 큰 영향을 준다. 당의 함량은 파괴적인 방법으로 사과의 즙을 추출하여 가용성 고형물의 함량을 감지하여 측정할 수 있으며, 향기는 검사관이나 실험실의 화학적 분석 방법으로 검사하며 많은 시간과 인력을 필요로 한다. 미국에서는 아직도 사과의 품질 평가 기준으로 경도를 측정하고 있으며, 표준방법으로 껍질을 벗긴 사과의 표면에 직경 11.1mm의 프로브를 접촉하고 힘을 주어, 프로브가 깊이 7.9mm에 도달할 때까지 최대의 힘을 측정하는 마그네스-테일러(Magness-Taylor, MT) 측정방법을 사용하고 있다 (Abbott et al., 1976; Magness and Taylor, 1925). 이러한 측정방법은 오직 일부 샘플을 측정하는 표본조사에 의존하고 있다.

청과물의 내부품질 요인을 검사하는데 주로 사용되는 파괴적인 방법은 한 번 사용한 샘플을 다시 반복하여 사용할 수 없는 단점이 있다. 또한, 대부분의 분석 방법은 전처리가 필요하므로 시간이 많이 소모되어 신속하지 못하고, 전수조사가 아닌 표본조사에 의존하고 있으므로 대표성이 대한 의문이 제기되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근에는 식품과 농산물의 품질을 감지하기 위한 비파괴적이며 신속한 기술의 개발에 중점을 두고 있다. 비파괴 방법은 대부분 품질을 간접적으로 측정한다. 농산물의 기계적, 전기적, 음향적, 광학적 특성을 이용하여 품질과 관련된 요인을 측정하고 조합하여 품

질을 결정한다. 비파괴 방법은 일반적으로 샘플의 준비 절차가 적으며, 안전하고, 화학성 또는 맹독성 처리물이 발생하지 않으며, 샘플을 계속 반복하여 검사할 수 있고, 다양한 품질특성을 검사할 수 있다. 비파괴 방법은 파괴적인 방법보다 정확성이 떨어질 수는 있으나, 신속하고, 선별 및 등급 판정을 위한 자동화 시스템에 적용하기가 쉽다. 또한, 현실성이 있고 검사목적에 충분한 정확도가 유지되면 사용자들도 비파괴 검사를 선호하고 있다.

농산물의 비파괴적 품질 검사를 위하여 다양한 기술이 개발되어 왔다. 국내에서는 최근까지도 영상 처리기술을 비롯한 외부품질 판정에 주력해 왔으며, 내부품질 판정에 대한 연구 역사는 그리 오래되지 않아 관련 기술개발 실적도 미흡하다. 해외에서는 1970년대부터 비파괴적인 품질 측정기술이 개발되기 시작하였다. 농산물의 경도에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 탄성 계수이며, 탄성 계수는 압력에 의한 변형, 과일의 진폭 및 주파수 반응, 음파의 전달 속도 및 감도 등을 변화시킨다. 이러한 사실에 착안하여, 음파 및 진동의 반응을 이용하여 사과의 경도를 측정하였다 (Abbott and Liljedahl, 1994; Finney et al., 1978).

근적외선(NIR) 분광분석법은 농산물의 화학적 성분을 정확하고 신속하게 측정할 수 있는 기술로 개발되어 왔다. NIR 광선이 물체에 부딪치면, NIR 광선은 반사, 흡수, 투과하며, 대상물의 물리적 또는 화학적 성분에 따라 이러한 현상이 각기 다르게 나타난다. 가시광선/근적외선 분광기술은 곡류나 종자의 수분 (Finney and Norris, 1978; Lamb and Hurlburgh, 1991), 밀의 단백질 및 전분 함량 (Delwiche, 1995), 쌀의 품질 (한충수와 Natsuga, 1996; Delwiche et al., 1996; Li and Shaw, 1995), 청과물의 당의 함량 (Kawano et al., 1993) 등의 측정에 사용되고 있다.

본 연구의 목적은 가시광선/근적외선 스펙트럼을 이용하여 사과의 당도 및 경도를 예측할 수 있는 모델을 개발하며 과일의 품질판정시스템 개발에 필요한 기초자료를 제공하는데 있다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

본 실험은 미국 Washington, D. C. 외곽의 Maryland주 Beltsville에 위치한 미농무성(USDA), 농업연구청(ARS) 산하의 계측 및 센서 실험실(Instrumentation and Sensing Laboratory, ISL)에서 수행되었으며, 딜리셔스(Delicious)와 갈라(Gala), 두 품종의 사과를 공시재료로 사용하였다. 품종간의 상관관계는 고려되지 않았으며 각 품종은 분리되어 측정 및 분석되었다. 1995년 가을에 Washington주의 농장에서 수확된 딜리셔스는 저장 창고에 일정 기간 보관된 후 1996년 6월 실험실로 우송되어 왔으며, 딜리셔스의 저장 조건은 정확히 알 수 없었다. 갈라는 1996년 가을에 Pennsylvania주의 농장에서 직접 손으로 수확되었으며, 너무 크거나 작은 사과는 제거하고 중간 크기의 사과만을 공시재료로 사용하였다. 실험실에서 도착된 사과를 다시 검사하여 외부에 결함이 있는 사과는 제거하고, 품종별로 번호를

매긴 후, 비닐로 싸서 종이상자에 넣고, 0°C의 실험실 저장고에 저장하였다. 딜리셔스 940개와 갈라 400개를 공시재료로 선택하였다.

보관중인 시료의 가시광선/근적외선 스펙트럼, MT 경도, 당도를 차례로 측정하였다. MT 경도를 측정하기 전에 시료의 최소지름, 최대지름, 높이, 무게를 측정하였다. 실험을 진행 중에도 시료의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 저장고에서 시료를 5개씩 꺼내어 실험을 수행하고, 다시 상자에 넣어 0°C의 저장고에 보관하였다. 시료가 실험실의 온도에 노출된 시간은 30분 미만이므로 시료의 온도 변화에 의한 내부 품질의 변화는 무시하였다.

나. 스펙트럼 측정

광섬유 프로브가 장착된 분광광도계(NIRSystems, Model 6500, Silver Spring, 미국)를 이용하여 가시광선과 근적외선 영역의 반사 스펙트럼을 측정하였다 (그림 1). 프로브를 시료의 표면에 접촉하고 광원의

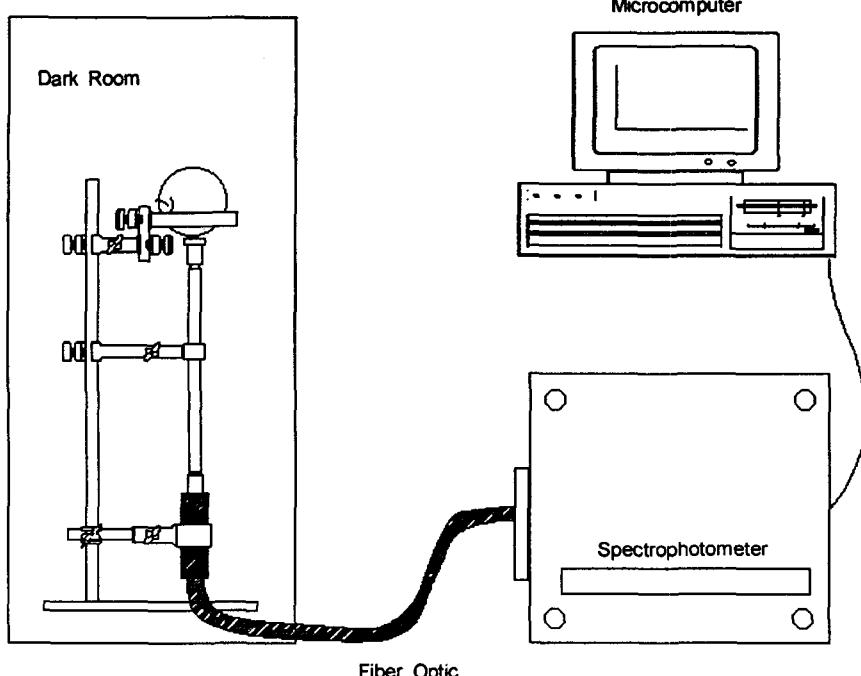


Fig. 1 Schematic diagram for reflectance spectrum measurement.

단색광을 시료에 투사하였으며, 시료에서 반사된 에너지를 분광분석기에 전달하기 위하여 프로브에는 여러 가닥의 광섬유가 분리되어 연결되어 있다. 광섬유 프로브는 400~1,098nm와 1,100~2,498nm의 광장 영역을 분리하여 측정할 수 있도록 설계되어 있으며 두 영역에서 2nm 간격으로 반사 스펙트럼을 측정하였다.

각 시료마다 외관상 결함이 없는 지점과 그 반대쪽을 선정하여 표시를 하고 두 지점에서 반사 스펙트럼을 측정하였다. 표시된 지점은 시료의 경도와 당도의 측정에도 사용되었다. 분광광도계는 32번 반복해서 반사된 에너지를 감지(scan)하고 평균하여 측정하며, $\log(1/\text{Reflectance})$ 의 형태로 변환한 스펙트럼을 컴퓨터에 저장하였다. 백색 테프론(Teflon)블럭을 반사 측정의 기준으로 사용하였으며 5개의 시료마다 기준 스펙트럼을 측정하였다.

다. 경도 및 당도 측정

인스트론(Instron) 다목적 실험장치에 직경 11.1 mm의 MT(마그테스-테일러) 프로브를 장착하고 시료의 MT 경도를 측정하였다. 인스트론 실험장치는 컴퓨터로 조정되며, 프로브의 이동 속도는 25.4mm/min, 관통 깊이는 7.9mm로 설정하였다. 각 시료에서 90도씩 떨어진 네 지점을 선정한 후, 선정된 지점의 겹질을 벗기고 경도를 측정하였으며, 이 중에서 두 지점은 스펙트럼의 측정 위치와 동일하다. ISL에서 개발된 컴퓨터 프로그램은 측정된 힘-변형의 곡선으로부터 여러 가지 정보를 제공하나, 관통에 필요한 최대의 힘만을 자료로 사용하였다.

사과의 당도는 대부분 가용성 고형물의 함량과 일치하므로 디지털 굴절당도계(Atago Co, PR-1 Brix-Meter, Tokyo, 일본)를 이용하여 시료의 당도를 측정하였다. MT 경도를 측정할 때 시료에서 추출된 즙을 채취하여 당도의 측정에 사용하였다. 딜리셔스는 각 지점에서 추출되는 즙의 양이 너무 적어 네 지점의 즙을 혼합하여 당도를 측정하였으므로, 측정값을 전체 시료의 평균값으로 취급하였다. 갈라는 각 지점에서 충분한 양의 즙이 추출되므로 네 지점에서

각각의 당도를 측정하였다.

라. 예측모델의 개발

스펙트럼을 이용한 예측모델을 개발하기 위하여 시료를 각 품종별로 교정부와 검증부로 분류하였다. 전체 범위의 시료가 각 부분에 포함될 수 있도록 전체 시료를 측정된 당도와 경도의 분포를 고려하여 교정부와 검증부에 각각 50%를 설정하였다. 교정부는 모델의 개발 단계에서 반복하여 사용되었으며, 검증부는 개발된 예측 모델의 평가를 위하여 최종적으로 오직 1번만 사용되었다. 사용된 광섬유의 특성으로 인하여 1,850 nm 이상의 스펙트럼에서 많은 노이즈(noise)가 검출되었으므로 모델의 개발에는 400~1,850 nm의 광장 영역을 사용하였다.

부분최소자승(partial least square, PLS) 방법을 이용하여 스펙트럼을 분석하였으며, 당도 및 경도의 예측을 위하여 각각의 모델을 개발하였다. 모델의 개발에는 상업용 프로그램인 GRAMS/32(Galactic Industries, Salem, 미국)를 사용하였으며, 샘플에 따라 프로브의 접촉 면적이 달라질 수 있으므로 샘플 간의 분산효과를 줄이기 위하여 모든 스펙트럼은 미리 다분산보정(multiplicative scatter correction, MSC)을 적용하였다. PLS 모델의 최적 팩터의 수는 PRESS(Prediction Residual Error Sum of Squares) 값을 분석하여 결정하였으며, 모델의 오차는 SECV(Standard Error of Cross Validation)로 나타내었다. 검증부의 미지시료에 대한 모델의 예측 오차는 SEP(Standard Error of Prediction) 값을 이용하였으며, 모델의 성능은 SEP를 예측값의 평균(\bar{Y})으로 나눈 예측정밀도의 오차(SEP/\bar{Y})를 이용하여 분석하였다. PRESS, SECV, SEP은 각각 아래와 같이 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{PRESS} &= \sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2 \\ \text{SECV} &= \text{SEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2}{n}} \end{aligned}$$

여기서, n 은 샘플의 수를, X_i 는 측정값을, Y_i 는 모델의 예측된 값을 나타내고 있다.

3. 결과 및 고찰

가. 사과의 물성

표 1과 표 2는 실험에 사용된 딜리셔스와 갈라의 당도, 경도, 크기 및 중량을 나타내고 있다. 표에 나타난 당도와 경도의 수치는 각 사과 샘플의 평균값을 나타내고 있다. 딜리셔스의 당도는 9.6~18.8%, 경도는 21.1~72.3N으로 나타났으며, 갈라의 당도와 경도는 각각 9.6~14.1%, 47.9~71.4N이었다. 딜리셔스는 갈라보다 당도의 분포가 넓고, 당도도 높으며, 크기 및 중량도 비교적 균일한 편이다. 농장에서 직접 수확된 갈라는 딜리셔스보다 경도는 10N 정도가 크나, 당도는 낮으며, 크기와 중량도 작았다. 갈라의 당도 및 경도는 각각 4회씩 측정하여 분석되었으며, 같은 샘플에서도 당도 및 경도의 측정값은

약간의 차이를 보였다. 샘플내의 당도 차이는 평균 1.0%였으며, 최대 3.0%까지의 차이를 보여주고 있다. 또한, 동일 샘플내의 경도 차이는 평균 7.12N 였으며, 최대 16.88N의 차이가 있어 샘플내의 측정 위치에 따라 당도 및 경도의 측정값이 다를 수 있음을 보여주고 있다. 그러므로, 사과의 당도 및 경도 측정은 특정 지점보다는 여러 지점에서 측정한 평균값을 사용하는 것이 바람직하다.

나. 사과 당도의 예측정밀도

사과의 당도는 근적외선 영역에서 비교적 높은 상관관계를 보여주었으며, 수분과 설탕의 스펙트럼 피크와 많은 관계가 있었다. PLS 모델 개발을 위하여 스펙트럼의 전체 영역을 이용하여 분석한 것보다 스펙트럼의 피크를 중심으로 일부 영역을 선택하여 분석한 결과 매우 양호한 상관관계를 나타내고 있다. 스펙트럼을 1차미분 또는 2차미분 전처리한 경우보다 전처리를 하지 않고 분석한 경우에 더욱 높은 상

Table 1 Soluble solid, MT force, and dimension of 'Delicious' apples tested

| | N | Min | Max | Mean | Std. Dev. |
|-----------------------|-----|-------|-------|-------|-----------|
| Soluble Solid (%) | 940 | 9.6 | 18.8 | 14.1 | 1.5 |
| MT Force (N) | 940 | 21.08 | 72.33 | 49.27 | 9.82 |
| Minimum Diameter (mm) | 940 | 64.77 | 77.05 | 70.36 | 2.05 |
| Maximum Diameter (mm) | 940 | 68.67 | 83.05 | 75.04 | 2.19 |
| Height (mm) | 940 | 67.01 | 86.02 | 75.83 | 3.16 |
| Weight (g) | 940 | 154.3 | 195.2 | 180.0 | 6.8 |

Table 2 Soluble solid, MT force, and dimension of 'Gala' apples tested

| | N | Min | Max | Mean | Std. Dev. |
|-----------------------|-----|-------|-------|-------|-----------|
| Soluble Solid (%) | 400 | 9.6 | 14.1 | 11.7 | 0.8 |
| MT Force (N) | 400 | 47.89 | 71.44 | 59.97 | 4.72 |
| Minimum Diameter (mm) | 400 | 56.81 | 75.84 | 65.80 | 2.91 |
| Maximum Diameter (mm) | 400 | 59.08 | 77.74 | 68.79 | 2.81 |
| Height (mm) | 400 | 57.74 | 74.46 | 65.45 | 3.29 |
| Weight (g) | 400 | 105.8 | 202.4 | 144.0 | 15.7 |

관관계를 나타내었다. PLS 분석을 시행한 결과 사과의 당도는 860~1,078nm 영역에서 가장 높은 상관관계를 보여주었다.

860~1,078nm 영역의 스펙트럼을 이용하여 딜리셔스와 갈라의 당도를 예측할 수 있는 PLS 모델을 개발하였다. PLS 모델은 교정부의 스펙트럼을 이용하여 딜리셔스, 갈라, 그리고 두 품종을 종합하여 표 3과 같이 개발되었다. PLS 모델의 적절한 팩터의 수는 교정부의 PRESS 값을 이용하여 결정하였다. PRESS 값이 최소가 될 때의 팩터의 수를 이용하여 모델을 개발하면 교정부를 정확히 예측할 수 있으나, 일반적으로 팩터의 수가 과다하게 설정되어 미지의 시료를 정확히 예측하기는 어려운 경우가 많다. 그러므로 PRESS 최소값과 비교하여 F-test 결과가 0.75 미만의 PRESS 값을 나타내는 팩터의 수를 적절한 팩터의 수로 결정하였다 (Haaland과 Thomas, 1988). 모델의 개발을 위하여 딜리셔스 모델은 470개의, 갈라 모델은 400개의, 전체 모델은 870개의 교정부 스펙트럼을 이용하였으며, 적절한 팩터의 수는 딜리셔스 모델은 8로, 갈라 모델은 7로, 전체 모델은 10으로 각각 결정하였다. PLS 모델은 교정 과정에서 자체 검증되었으며, 교정부의 검증 오차인 SECV와 결정계수(r^2)는 표 3과 같이 딜리셔스 모델은 0.34%와 0.94로, 갈라 모델은 0.23%와 0.94로, 전체 모델은 0.31%와 0.97로 각각 나타났다. 각 모델의 Bias 수치 또한 매우 작은 값을 나타내고 있어 모델의 정밀도는 적절한 것으로 판단된다.

개발된 PLS 모델의 당도 예측 성능은 검증부의 스펙트럼을 이용하여 분석되었으며, 그 결과는 표 4, 그림 2, 그림 3, 그림 4와 같다. 딜리셔스 모델을 이용하여 딜리셔스 검증부 470개 샘플의 당도를 예측

한 결과 SEP 0.35%, 결정계수(r^2) 0.94, Bias -0.014로 나타났으며(그림 2), 갈라 모델을 이용하여 검증부 400개 샘플의 당도를 예측한 결과 SEP 0.25%, 결정계수(r^2)는 0.93, Bias 0.008로 나타났다 (그림 3). 표 4에 나타난 바와 같이 딜리셔스 모델을 이용하여 갈라의 당도를 예측하였을 때의 예측값은 실제 측정값보다 매우 크게 나타났으며, 갈라 모델을 이용하여 딜리셔스 당도를 예측하였을 때의 예측값은 실제 측정값보다 매우 낮게 나타났다. 모델을 상호 교환하여 예측하였을 때의 SEP 수치, Bias 수치, 예측정밀도 오차가 매우 크게 나타나 예측 성능이 떨어짐을 알 수 있다. 측정된 반사 스펙트럼은 품종의 특성, 분광광도계의 조정 상태, 실험 시기 등에 따라 평균값이 달라질 수 있으며, PLS 모델은 교정시에 전체 스펙트럼을 평균하고 특정파장대의 흡광도 차이를 비교하여 당도를 예측하므로 교정에 고려되지 않았던 미지의 품종에 대한 예측값은 한 쪽으로 편중되어 나타날 수 있다. 그러나, 측정 시기가 다른 두 품종을 교정하여 개발된 전체 모델을 이용하여 딜리셔스와 갈라 검증부 870개 샘플의 당도를 예측한 결과 SEP 0.31%, 결정계수(r^2) 0.97, Bias -0.014로 나타났으며 (그림 4), 모델의 예측정밀도 오차도 2.5%이하를 유지하고 있어 PLS 모델의 예측정밀도는 우수한 것으로 나타났다. 즉, PLS 모델은 교정 과정에서 고려되지 못한 새로운 품종에 대한 예측 성능은 낮으나, 교정된 품종에 대한 당도의 예측 성능은 매우 우수한 것으로 판단된다. 이와 같은 결과로부터 860~1,078nm 영역의 스펙트럼을 이용한 PLS 분석방법은 다른 사과 품종의 당도 측정 및 예측에 매우 유용하게 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

Table 3 Results of calibration to develop PLS model for soluble solid contents in apples

| Sample | No. of samples | No. of factors | SECV (brix%) | r^2 | Bias ($\times 10^{-4}$) |
|-----------|----------------|----------------|--------------|-------|---------------------------|
| Delicious | 470 | 8 | 0.34 | 0.94 | 1.28 |
| Gala | 400 | 7 | 0.23 | 0.94 | 2.02 |
| All | 870 | 10 | 0.31 | 0.97 | -3.48 |

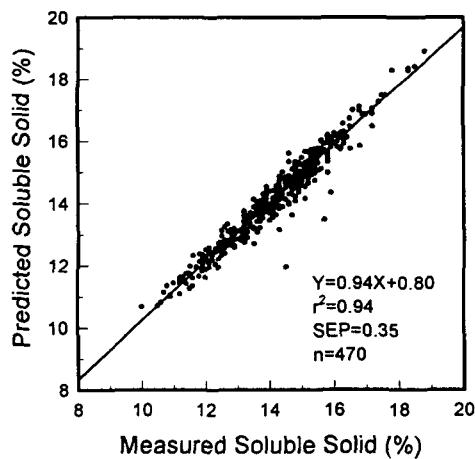


Fig. 2 Comparison of predicted and measured values for soluble solid contents of 'Delicious' apples.

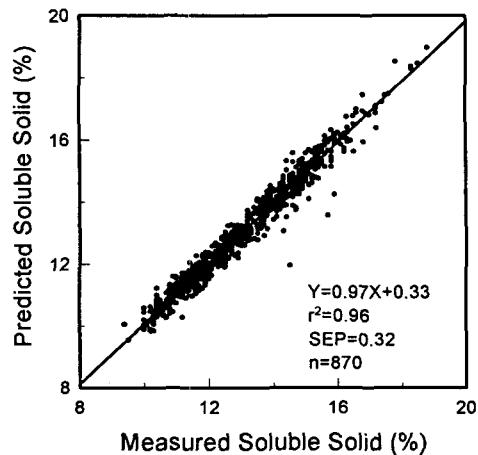


Fig. 4 Comparison of predicted and measured values for soluble solid contents of 'Delicious' and 'Gala' apples.

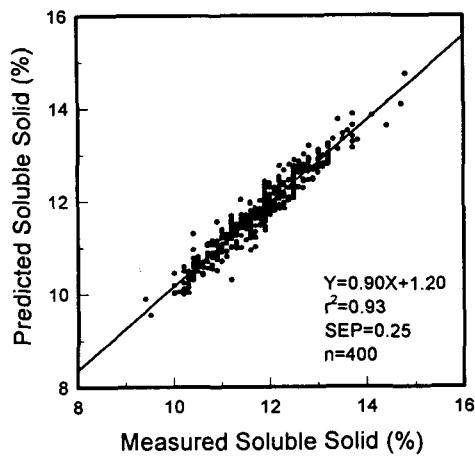


Fig. 3 Comparison of predicted and measured values for soluble solid contents of 'Gala' apples.

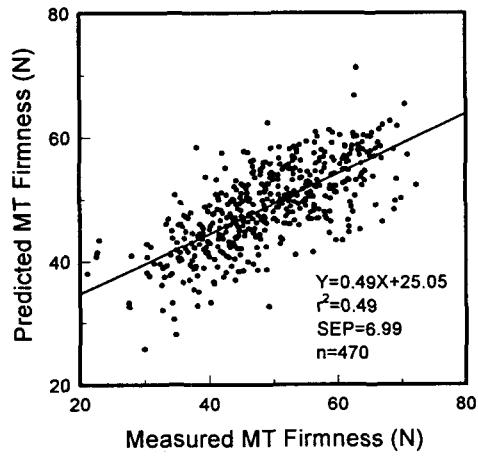


Fig. 5 Comparison of predicted and measured values for MT firmness of 'Delicious' apples.

다. 사과 경도의 예측정밀도

당도의 예측모델과 동일한 분석 방법을 이용하여 사과의 경도를 예측할 수 있는 PLS 모델을 개발하였다. 사과의 경도는 440~738nm와 920~1,058nm의 스펙트럼 영역에서 약간의 상관관계를 보여주었으나, PLS 분석 방법으로 사과의 경도를 예측할 수 없

는 것으로 판단된다. 표 5에 나타난 교정 결과와 같이 각 모델에서 교정부의 검증 오차인 SECV와 Bias 수치는 매우 크며, 결정 계수(r^2)는 매우 낮아 모델의 정밀도가 매우 낮은 것을 알 수 있다. PLS 모델을 이용하여 사과의 경도를 예측한 결과, 그림 5와 6에서와 같이 딜리셔스의 경우는 SEP 6.99N, 결정 계수(r^2) 0.49였으며, 갈라의 경우는 SEP 5.19N, 결정 계수

(r^2) 0.15로 나타났다. 딜리셔스 모델을 이용한 갈라의 경도 예측 및 갈라 모델을 이용한 딜리셔스의 경도 예측에서도 SEP, Bias, 예측정밀도 오차가 더욱 크게 나타났다(표 4). 전체 모델을 이용하여 딜리셔스와 갈라의 경도를 예측한 결과, 샘플 수의 증가로 인하여 결정계수(r^2)는 0.57로 약간 향상되었으나(그림 7), 예측 성능은 향상되지 않았다.

PLS 모델에 의한 경도의 예측정밀도 오차는 당도의 예측정밀도 오차보다 5배 이상 큰 것은 물론, 결정계수도 매우 낮아 PLS 모델이 경도의 예측에 적합

하지 않음을 알 수 있었다. PLS 분석방법은 특정파장대의 흡광도를 비교하여 대상물의 화학적 성분은 비교적 정확히 예측할 수 있으나, 물리적 특성을 예측하기에는 부적합한 것으로 생각된다. 사과의 물리적 특성인 경도가 변화하면 스펙트럼 피크의 크기보다는 피크가 나타나는 파장대가 변화되므로 PLS 모델을 이용하여 사과의 경도를 예측할 수 없었다. 따라서, 사과의 경도 예측은 스펙트럼의 피크가 발생하는 주파수를 분석하는 방법을 적용하는 것이 바람직하다고 판단된다.

Table 4 Results of prediction for soluble solid contents in apples

| PLS Model used | Sample predicted | No. of samples | SEP (brix%) | r^2 | Bias | $\frac{SEP}{Y} (\%)$ |
|----------------|------------------|----------------|-------------|-------|--------|----------------------|
| Delicious | Delicious | 470 | 0.35 | 0.94 | -0.014 | 2.5 |
| | Gala | 800 | 6.65 | 0.90 | -6.65 | 36.2 |
| Gala | Delicious | 940 | 5.69 | 0.85 | 5.65 | 67.4 |
| | Gala | 400 | 0.25 | 0.93 | 0.008 | 2.1 |
| All | All | 870 | 0.32 | 0.96 | -0.004 | 2.5 |

Table 5 Results of calibration to develop PLS model for MT firmness on apples

| Sample | No. of samples | No. of factors | SECV (N) | r^2 | Bias ($\times 10^{-4}$) |
|-----------|----------------|----------------|----------|-------|---------------------------|
| Delicious | 470 | 7 | 6.91 | 0.51 | 69.9 |
| Gala | 400 | 5 | 5.15 | 0.11 | -2.39 |
| All | 870 | 10 | 6.46 | 0.56 | 121.2 |

Table 6 Results of prediction for MT firmness on apples

| PLS Model used | Sample predicted | No. of samples | SEP (N) | r^2 | Bias | $\frac{SEP}{Y} (\%)$ |
|----------------|------------------|----------------|---------|-------|-------|----------------------|
| Delicious | Delicious | 470 | 6.99 | 0.49 | 0.208 | 14.3 |
| | Gala | 800 | 33.9 | 0.00 | -27.1 | 38.7 |
| Gala | Delicious | 940 | 11.0 | 0.14 | -6.13 | 19.8 |
| | Gala | 400 | 5.19 | 0.15 | 0.420 | 8.6 |
| All | All | 870 | 6.54 | 0.57 | 0.368 | 12.1 |

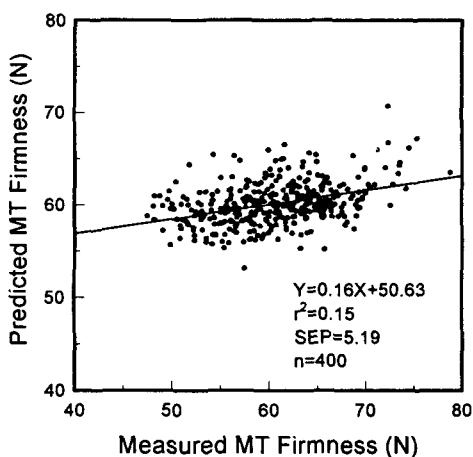


Fig. 6 Comparison of predicted and measured values for MT firmness of 'Gala' apples.

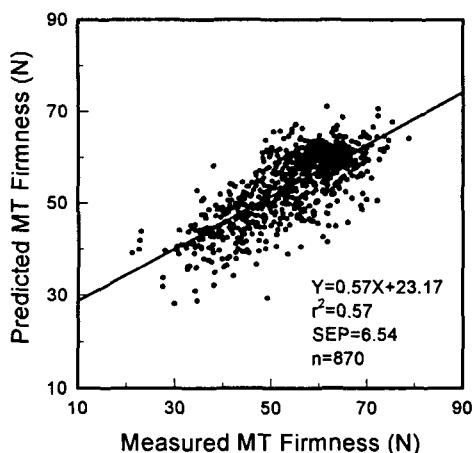


Fig. 7 Comparison of predicted and measured values for MT firmness of 'Delicious' and 'Gala' apples.

4. 결론 및 요약

본 연구는 가시광선/근적외선 스펙트럼을 이용하여 사과의 당도 및 경도를 예측할 수 있는 PLS 모델을 개발하기 위하여 수행되었다. 딜리셔스 (Delicious)와 갈라(Gala) 두 품종의 사과를 공시재료는 사용하였으며, 시료의 가시광선/근적외선 스펙트

럼, MT 경도, 당도를 차례로 측정하였다. 스펙트럼의 측정은 광섬유 프로브가 장착된 분광광도계를, 경도의 측정은 MT 프로브를 장착한 인스트론 (Instron) 다목적 실험장치를, 당도의 측정은 디지털 굴절당도계를 각각 이용하였다.

PLS 분석에 의하여 적절한 팩터의 수는 PRESS 값 을 분석하여 결정하였으며, 사과의 당도는 860~1,078nm 영역에서 가장 높은 상관관계를 나타내고 있었다. 860~1,078nm 영역의 스펙트럼을 이용하여 개발된 PLS 모델은 교정 과정에서 고려되지 못한 미지의 품종에 대한 예측 성능은 낮으나, 교정된 품종에 대한 당도의 예측 성능은 매우 우수한 것으로 판단된다. 사과의 경도는 440~738nm와 920~1,058 nm 스펙트럼 영역에서만 약간의 상관관계를 보여주었으나, PLS 모델을 이용하여 사과의 경도를 예측할 수 없었다. PLS 분석방법은 특정파장대의 흡광도를 비교하여 화학적 성분을 예측할 수 있으나, 사과의 경도가 변하면 스펙트럼 피크의 크기보다는 피크가 나타나는 주파수가 변화되므로 PLS 모델보다는 다른 방법을 이용하여 사과의 경도를 예측하는 것이 바람직하다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. 한충수, M. Y. Natsuga. 1996. 근적외선분석계를 이용한 국내산 쌀의 성분예측모델개발(I) - 현미와 백미의 성분예측모델 - 한국농업기계학회지 21(2):198-207.
2. 조성인, 정창호. 1996. 수소 핵자기공명을 이용한 과실의 비파괴적 당도측정 시작기의 개발. 한국농업기계학회지 21(3):336-342.
3. Abbott, J. A., A. E. Watada, and D. R. Massie. 1976. Effe-gi, Magness-Taylor, and Instron fruit pressure testing device for apples, peaches, and nectarines. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 101(6):698-700.
4. Abbott, J. A. and L. A. Liljedahl. 1994. Relationship of sonic resonant frequency to compression tests and Magness-Taylor firmness of apples during refrigerated storage. Transactions of

- the ASAE 37(4):1211-1215.
5. Chen, Y. R. and D. R. Massie. 1993. Visible/near-IR reflectance and interactance spectroscopy for detection of abnormal poultry carcasses. Transactions of the ASAE 36(3):863-869.
6. Delwiche, S. R. 1995. Single wheat kernel analysis by near-infrared transmittance: Protein content. Cereal Chem. 72(1):11-16.
7. Delwiche, S. R., K. S. McKenzie, and B. D. Webb. 1996. Quality characteristics in rice by near-infrared reflectance analysis of whole-grain milled samples. Cereal Chem. 73(2):257-263.
8. Finney, E. E. and K. H. Norris. 1978. Determination of moisture in corn kernels by near-infrared transmittance measurements. Transactions of the ASAE 21(3):581-584.
9. Haaland, D. M. and E. V. Thomas. 1988. Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. Anal. Chem. 60:1193-1202.
10. Kawano, S., T. Fujiwara, and M. Iwamoto. 1993. Nondestructive determination of sugar content in satsuma mandarin using near infrared (NIR) transmittance. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 62(2):465-470.
11. Lamb, D. T. and C. R. Hurburgh. 1991. Moisture determination in single soybean seeds by near-infrared transmittance. Transactions of the ASAE 34(5):2123-2129.
12. Li, W. S. and J. T. Shaw. 1995. Determination of chemical compositions of rough rice by a visible-near-infrared spectroscopy. In Food Processing Automation IV, 288-302. St. Joseph, MI, ASAE.
13. Magness, J. R. and G. F. Taylor. 1925. 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.
14. Orman, B. A. and R. A. Schumann. 1992. Nondestructive single-kernel oil determination of maize by near-infrared transmission spectroscopy. J. Am. Oil Chem. Soc. 69:1039-1038.