가시광선-근적외선 반사스펙트럼을 이용한 쇠고기의 신선도 평가

최창현¹ · 김종훈² · 김용주*

LS엠트론(주), ¹성균관대학교 생명공학부, ²한국식품연구원

Evaluation of Beef Freshness Using Visible-near Infrared Reflectance Spectra

Chang-Hyun Choi¹, Jong-Hun Kim², and Yong-Joo Kim*

LS Mtron LTD, Anyang 431-080, Korea

¹School of Life Science and Biotechnology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

²Korea Food Research Institute, Sungnam 463-746, Korea

Abstract

The objective of this study was to develop models to predict freshness factors (total viable counts (TVC), pH, volatile basic nitrogen (VBN), trimethylamine (TMA), and thiobarbituric acid (TBA) values) and the storage period in beef using a visible and near-infrared (NIR) spectroscopic technique. A total of 216 beef spectra were collected during the storage period from 0 to 14 d at a 10°C storage. A spectrophotometer was used to measure reflectance spectra from beef samples, and beef freshness spectra were divided into a calibration set and a validation set. Multi-linear regression (MLR) models using the stepwise method were developed to predict the factors. The MLR results showed that beef freshness had a good correlation between the predicted and measured factors using the selected wavelength. The correlation of determination (r^2), standard error of prediction (SEP), and ratio of standard deviation to SEP (RPD) of the prediction set for TVC was 0.74, 0.64, and 2.75 Log CFU/cm², respectively. The r^2 , SEP, and RPD values for pH were 0.43, 0.10, and 1.10; those for VBN were 0.73, 1.45, and 2.00 mg%; those for TMA were 0.70, 0.19, and 2.58 mg%; those for TBA values were 0.73, 0.13, and 2.77 mg MA/kg; and those for storage period were 0.77, 1.94, and 2.53 d, respectively. The results indicate that visible and NIR spectroscopy can predict beef freshness during storage.

Key words: beef freshness, visible-near infrared reflectance spectra, multi linear regression, stepwise

서 론

국민소득의 증대와 함께 소비자의 고품질 농축산물에 대한 수요와 관심이 계속적으로 증가하고 있으며, 이를 위해서는 기초 산물의 수확, 가공, 저장뿐만 아니라 유통에 있어서 품질과 위생을 유지하는 것이 필요하다(Kim *et al.*, 2004). 특히 육류인 쇠고기는 우수한 등급일지라도 도축, 유통, 저장과정에서 오염 및 부패에 노출될 수 있으므로 유통과정에서의 신선도를 평가할 수 있는 기술이 필요한 실정이다.

쇠고기의 신선도는 물리적 인자, 미생물 인자 그리고 화학적 인자를 측정하는 방법이 있다(Byun, 2000). 물리적 인자에는 경도(hardness), 미생물 인자에는 총균수(total

viable counts, TVC), 화학적 인자에는 pH, 휘발성염기태 질소(volatile basic nitrogen, VBN), trimethylamine(TMA), thiobarbituric acid(TBA) 값 등이 있다. 그러나 물리적 인자를 측정하는 방법은 시험자의 숙련도에 따라 측정값의 차이가 많이 발생하는 단점이 있으며, 미생물 및 화학적 인자를 측정하는 방법은 측정 시간이 오래 걸리고 다양한 화학 시료를 사용하므로 전문가가 필요하여 유통현장에서 실시간 측정이 어려워 이를 대체할 수 있는 측정방법이 필요한 실정이다(Lee *et al.*, 2009).

가시광선-근적외선(visible-near infrared, VIS-NIR) 스펙트럼을 이용한 분석방법은 화학적 전처리 없이 비파괴적으로 검사가 가능하고 하나의 스펙트럼으로 다양한 화학적 성분 분석이 가능하여 유통 현장에서 실시간 품질 측정이 가능한 장점이 있다(Raghavachari, 2001). 가시광선-근적외선 분광분석법을 이용한 쇠고기의 신선도 측정에 관한 연구는 주로 쇠고기의 품질 측정에 관한 연구에서

*Corresponding author: Yong-Joo Kim, LS Mtron LTD., Anyang 431-080, Korea. Tel: 82-31-688-5383, Fax: 82-31-290-7829, E-mail: babina@lsmtron.com

하나의 요인으로 연구되어 왔으나, 최근에는 유통 단계에서의 신선도가 중요한 인자로 두각되면서 활발히 진행되고 있다.

쇠고기 성분의 품질 측정에 관한 연구에서 Kim과 Yoo (1994)는 가시광선-근적외선 스펙트럼을 이용하여 쇠고기의 단백질과 수분함량을 측정하여 각각 0.98, 0.93의 높은 상관관계(R)를 보여 쇠고기 성분의 비파괴 측정에 대한 가능성을 제시하였다. 또한 Alomar 등(2003)은 쇠고기 성분에 대한 예측모델을 개발한 결과 결정계수(r^2)는 조단백질(crude protein) 0.77, 조지방(crude fat) 0.82, 총회분(total ash) 0.66, 콜라겐(collagen) 0.18로 나타났다고 보고하였으며, Bajwa 등(2009)은 콜레스테롤, 지방, 칼로리의 예측모델을 개발한 결과 각각 0.82, 0.96, 0.96의 높은 결정계수를 보여 쇠고기의 비파괴 품질 측정이 가능하다고 보고하였다. 쇠고기의 물리적 인자에 관한 연구로는 Leroy 등(2004)이 800-2,400 nm 영역의 스펙트럼으로 전단력(shear force) 예측모델을 개발하여 결정계수 0.41을 얻어 쇠고기의 물리적 인자에 대한 측정 가능성을 제시하였으며, Prieto 등(2009)은 쇠고기의 색도(L, a, b) 예측모델을 개발하였으며 모두 0.85 이상의 높은 결정계수를 보여 쇠고기 표면 색도 변화의 측정이 가능하다고 보고하였다. 신선도 예측모델에 관한 연구는 Cho 등(2004)이 900-1,700 nm의 스펙트럼과 쇠고기 신선도 측정 키트의 측정값(K)과의 상관관계를 부분최소자승법(partial least squares, PLS)으로 분석한 결과 결정계수 0.96의 높은 상관관계를 보여 현장에서 간이 측정에 대한 가능성을 제시하였으며, Rosenvold 등(2009)은 785점의 쇠고기 시료로 pH 예측모델을 개발한 결과 0.83의 높은 결정계수를 얻었으며, Sinelli 등(2010)은 0-8일간의 저장기간에 따른 쇠고기의 TBA값을 근적외선과 중적외선(mid infrared, MIR)을 이용하여 부분최소자승법으로 분석한 결과 결정계수는 각각 0.82와 0.92로 쇠고기 신선도 인자에 대한 측정이 가능하다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 유통현장에서 실시간 쇠고기의 신선도 측정을 위한 기초 연구로써 가시광선-근적외선 반사 스펙트럼을 이용하여 총균수, pH, 단백질의 변패 정도를 나타내는 VBN, 축육의 부패에 의해 생성되는 TMA, 지방 산화도를 나타내는 TBA값, 실험 시 설정한 저장기간에 대한 예측모델을 개발 및 검증하였다.

재료 및 방법

쇠고기 시료

쇠고기 시료의 저장기간이 신선도 인자에 미치는 영향을 분석하기 위해 한우 등심 3개를 $3 \times 3 \times 2$ (L×W×H) cm로 절단하여 총 216개의 시료를 만든 후에 PVC랩에 포장하여 인큐베이터에 저장하였다. 저장 온도는 쇠고기의 냉장 온도인 0-4°C로 유지하는 것이 옳으나 본 연구에서

는 쇠고기 시료의 신선도 변화를 빠르게 관찰하기 위해 저장 온도를 10°C로 설정하였다. 실험은 경기도 분당에 소재한 한국식품연구원에서 0-14일 동안 2일 간격으로 27개씩 시료를 꺼내 시료의 외관 변화를 관찰하기 위해 색차계(CR-400, Minolta, Japan)로 측정한 후에 가시광선-근적외선 반사 스펙트럼을 측정하는 방법으로 수행하였다.

신선도 인자에 대한 이화학적 측정

총균수 측정을 위해 APHA 표준방법(APHA, 2001)에 따라 쇠고기의 표면 10 g을 멸균된 메스를 사용하여 채취하였다. 채취한 시료에 0.1% 멸균 펩톤수 90 mL을 멸균 bag에 넣고 stomacher(MIX 2, AES Laboratory, France)를 사용하여 3분 동안 균질화 한 후 거즈로 거르고 추출한 조추출물을 0.1% 멸균 펩톤수로 희석한 것을 각각의 배지에 분주하였다. 총균수는 plate count agar(247940, Difco Lab, USA)를 사용하여 평판 배양법으로 37°C에서 48시간 배양한 후 colony를 계수하여 colony forming unit(CFU)에 Log를 취하여 표기하였다.

pH는 시료 3 g을 취하여 증류수 27 mL와 함께 homogenizer를 사용하여 1분 동안 균질화 하여 pH meter(3-Star, Thermo Inc., USA)로 측정하였다(Lee, 2009).

VBN은 미량 확산법(KFDA, 2002)을 이용하여 시료 10 g에 증류수 90 mL를 가해 균질화 한 후 30분간 원심분리하였다. 상등액은 Whatman no.1으로 여과하여 여과액 1 mL를 conway unit 외실 왼쪽에 넣고 0.01 N H_3BO_3 1 mL와 conway 반응시약(0.066% methyl red + 0.066% bromocresol green) 50 mL를 conway unit 내실에 넣었다. 50% K_2CO_3 포화용액 1 mL를 외실의 오른쪽에 넣고 뚜껑을 닫은 후 시료용액과 잘 섞이도록 천천히 흔들고 37°C에서 2 시간 정지한 후 0.02 N H_2SO_4 로 내실의 0.01 N H_3BO_3 용액을 적정하여 측정하였다.

TMA 측정 시 사용된 필터(GF/C, Whatman, UK)는 500°C 전기로에서 1시간 가열한 후 방냉시키고, 1 N H_2SO_4 1 mL를 침적하여 실리카겔 데시케이터에서 하루 정도 건조하여 사용하였으며, 10 L/min으로 5분간 시료를 채취하였다. 시료채취가 끝난 필터를 20 mL 증류수로 추출하였고 15 mL vial에 알칼리 분해액(50% NaOH) 2 mL와 산성 여과지에서 추출한 시료 3 mL를 넣은 후 밀봉하고 600 rpm으로 10분간 교반하였다. 교반된 시료는 solid phase microextraction(Polydimethylsiloxane-divinylbenzene 65 mL, Supelco, USA)으로 농축시킨 후 GC(17A, Shimadzu, Japan)로 분석하였다(Bong *et al.*, 2009).

TBA값은 터너법(Turner, 1954)을 이용하여 측정하였다. 시료 5 g을 잘 마쇄한 후 5 mL의 삼염화초산(trichloroacetic acid)과 0.01 M의 TBA시약을 가해 97-99°C의 온도에서 30 분간 끓인 후 냉각하여 상층에 떠있는 유지를 제거하였다. 전처리한 시료는 수용액층에 있는 TBA-말론알데하이드

Fig. 1. Sample cell, reflectance plate (left) and horizontal type spectrophotometer (right) for reflectance spectra measurements.

복합체를 이소아밀 알코올 10 mL와 피리딘 5 mL의 혼합 용액으로 추출한 후 538 nm의 파장에서 자외선 분광광도계(914, GBC, Australia)로 흡광도를 측정하였다.

스펙트럼 측정

고성능 분광광도계(6500, FOSS, USA)와 horizontal 모듈을 사용하여 가시광선/근적외선 영역에서 쇠고기 시료의 반사 스펙트럼을 측정하였다. 쇠고기 시료의 반사 스펙트럼 측정을 위하여 분광광도계의 horizontal 모듈에 적합하게 샘플 셀을 제작하였다. 샘플 셀은 Fig. 1과 같이 지름 50 mm, 높이 30 mm의 크기로 바닥은 두께 3 mm의 수정으로 제작되었으며, 반사판은 지름 35 mm의 알루미늄으로 제작되었다. 반사판의 바닥은 평면을 고르게 정밀 가공한 후 반사율을 높이기 위하여 금으로 도금하였다. 시료의 스펙트럼은 분광광도계의 구동을 위하여 전용 프로그램인 WinISI(version 1.5, NIR Systems, USA)를 이용하여 400-2,500 nm에서 2 nm 간격으로 반사 스펙트럼을 측정하였다. 스펙트럼은 분광광도계를 30-40분 이상 예열시킨 후 기준(reference) 스펙트럼을 측정한 후 시료를 샘플 셀에 넣어 높이 1 mm의 반사판으로 시료를 누른 상태에서 시료의 반사 스펙트럼을 측정하고 다시 기준 스펙트럼을 측정하는 방법으로 반복하여 총 216점의 반사 스펙트럼을 측정하였다. 기준 스펙트럼은 항상 일정한 흡광도를 나타내는 세라믹판을 이용하였으며, 시료에 광선을 32회 주사(scan)하여 측정한 스펙트럼을 평균내어 흡광도(Log(1/R))로 변환한 스펙트럼을 컴퓨터 파일로 저장하였다.

예측모델 개발

쇠고기의 저장기간에 따른 신선도에 영향을 미치는 인자에 대한 예측모델을 개발하기 위해 전체 스펙트럼의 144 개를 교정부로, 72개를 검증부로 분류하였다. 스펙트럼은 각각의 신선도 인자의 크기 순서로 정렬한 후에 순차적으로 교정부와 검증부로 분류하여 교정부와 검증부가 유사

한 크기와 범위를 갖도록 조정하였다. 예측모델은 다중회귀분석 (multi linear regression, MLR) 방법을 이용하여 쇠고기 스펙트럼과 신선도 인자인 총균수, pH, VBN, TMA, TBA값과의 상관관계를 각각 분석하였으며, 동시에 실험시 설정된 저장기간인 0-14일 동안 2일 간격의 날짜를 인자로 하는 예측모델도 개발하였다. 다중회귀분석모델은 식 (1)과 같이 시료의 농도(X)와 흡광도(Y)가 선형의 관계를 가진다고 가정하여 계수 벡터 β 를 계산하는 방법으로 신뢰성 있는 예측모델의 개발을 위해서는 적절한 변수 선택 방법이 필요하다. 이때 변수는 많이 선택하여 모델을 만들수록 모델의 정확도는 향상되나 기기 장치의 변동이나 광원 등으로 인한 스펙트럼의 변이가 생기면 예측성능이 현저히 저하되는 특성이 있으므로(Kim, 1997) 본 연구에서는 쇠고기 신선도 요인과 가장 상관관계가 높은 파장 영역을 선택적으로 선정하여 가장 우수한 조합을 최종 모델로 선정하는 stepwise 방법을 사용하였다(Johnson and Wichern, 2007).

$$Y = X\beta + \varepsilon \quad (1)$$

X : 시료의 농도

Y : 시료의 흡광도

β : 계수 벡터

ε : 오차

다중회귀분석은 스펙트럼 측정 프로그램과 동일한 WinISI를 사용하였으며, 모델 개발과 동시에 교차검증(cross validation)을 이용하여 모델의 신뢰성을 향상시켰다. 예측모델의 선정은 교정부 결정계수(r^2)와 오차(standard error of calibration, SEC)를 비교하여 최적 모델을 개발하였으며, 개발된 모델의 예측성능은 검증부 결정계수, 검증부 오차(standard error of prediction, SEP), RPD(ratio of standard deviation to SEP)를 이용하여 평가하였다. 여기서 RPD는 예측모델의 정밀도를 의미하며, 일반적으로 2.5-

Fig. 2. Image of beef freshness during storage from 0 to 14 d.

Fig. 3. Variation of beef chromaticity during storage from 0 to 14 d.

5 이면 좋음(good), 5 이상이면 우수(excellent)하다고 판단할 수 있다(Williams, 1996).

결과 및 고찰

신선도 인자에 대한 이화학적 측정 결과

저장기간에 따른 쇠고기 시료의 변화는 Fig. 2와 같이 육안으로 확인이 어려웠다. 또한 쇠고기 시료의 명도를 나타내는 CIE L*값, 적색도를 나타내는 CIE a*값, 황색도를 나타내는 CIE b*값에 대한 색도변화는 Fig. 3과 같이 일정한 경향을 보이지 못하여 실제 유통 시 쇠고기의 색상만으로 신선도의 판별이 어려울 것으로 예상된다.

저장기간에 따른 신선도 품질 요인의 변화는 Fig. 4와 같이 나타났다. 총균수는 저장 4일 후부터 급격히 증가하였으며, 8일 이후에는 다소 완만히 증가하였다. 저장기간 동안 pH는 저장기간 12일까지는 감소하다 다시 상승하는 불규칙한 현상이 나타났으며 변화가 미세하여 예측모델 개발에 이용하기 어려운 것으로 판단된다. VBN은 저장 직후 계속적으로 증가하여 저장기간 중에도 지속적으로

Table 1. Freshness characteristics of beef samples used for multi-linear regression model (N=216)

Freshness properties	Avg. ¹⁾	Max. ²⁾	Min. ³⁾	Std. ⁴⁾
TVC ⁵⁾ (Log CFU/cm ²)	4.96	7.18	2.89	1.76
pH	5.47	5.69	5.36	0.11
VBN ⁶⁾ (mg%)	11.02	14.93	6.30	2.89
TMA ⁷⁾ (mg%)	0.45	1.42	0.003	0.49
TBA ⁸⁾ value (mg MA/kg)	0.67	1.28	0.19	0.36

¹⁾Avg., average; ²⁾Max., maximum; ³⁾Min., minimum; ⁴⁾Std., standard deviation; ⁵⁾TVC, total viable counts; ⁶⁾VBN, volatile basic nitrogen; ⁷⁾TMA, trimethylamine; ⁸⁾TBA, thiobarbituric acid.

신선도가 떨어지고 있음을 알 수 있다. TMA는 저장 4일 후부터 급격히 증가하고 이후에는 완만히 증가하였다가 12일 이후에 다시 급격히 증가하였다. TBA값은 VBN과 마찬가지로 저장 직후부터 증가하였으며 다소 감소하는 구간도 있었으나 지속적으로 신선도가 저하되고 있음을 알 수 있다. 예측모델 개발을 위해 저장기간 동안 각각의 신선도 인자에 대한 기초 통계 자료를 분석한 결과는 Table 1과 같이 나타났다.

14일의 저장 기간 동안의 신선도 품질인자 평균값은 각각 총균수 4.96 Log CFU/cm², pH 5.47, VBN 11.02 mg%, TMA 0.45 mg%, TBA값 0.67 mg MA/kg으로 측정되었다. 신선도는 저장 온도를 10°C로 하여 각각의 인자는 대부분 급격한 변화를 보였으며, 저장 14일 후 총균수, pH, VBN, TMA, TBA값은 각각 7.18 Log CFU/cm², 5.57, 14.93 mg%, 1.42 mg%, 1.28 mg MA/kg으로 나타나 NVRQS(2010)의 권장 기준인 총균수 7 Log CFU/cm²은 초과하였으나 pH 기준 6.0, VBN 기준 20 mg%, TMA 기준 4 mg%, TBA값 기준 4.0 mg MA/kg 보다 낮은 값을 보이고 있어 시료가 완전히 부패되지는 않았으나 식용으로 사용하기에는 어려움

Fig. 4. Variation of beef freshness factors during storage from 0 to 14 d.

을 알 수 있다.

저장기간에 따른 스펙트럼 변화

쇠고기의 저장기간에 따른 스펙트럼은 Fig. 5와 같이 가시광선-근적외선 영역에서 전반적인 변화를 보여 주었다. 반사 스펙트럼은 특히 가시광선 영역 보다 1,400-2,200 nm 영역의 근적외선 영역에서 더 큰 차이를 보여주었다. 그러나 저장기간에 따른 스펙트럼 흡광도의 규칙적인 변화는 나타나지 않았으며, 이것은 신선도에 영향을 미치는 인자인 총균수, pH, VBN, TMA, TBA값을 나타내는 고유의 스펙트럼 영역은 존재하나 수분의 흡광도보다 상대적으로 작기 때문에 발생하는 가시광선-근적외선 스펙트럼의 중첩 현상으로(Kim, 1997)인한 것으로 판단된다.

신선도 인자에 대한 예측모델 개발

저장기간에 따른 쇠고기 신선도의 예측모델은 stepwise 방법으로 다중회귀모델을 개발하였으며 결과는 Table 2와 같이 나타났다. 총균수는 640, 624, 632, 968, 448, 752, 2,340 nm의 파장을 이용하여 예측모델을 개발한 결과 결정계수는 0.81, 오차는 0.63 Log CFU/cm²으로 나타났으며, 특히 640 nm의 가중치가 가장 높고 2,340 nm가 가장 낮아 향후 가시광선 영역만을 이용하여 예측모델 개발이 가능할 것으로 판단된다. pH의 예측모델은 1,252, 1088, 536, 768, 2,484 nm 영역을 조합한 경우가 가장 우수하였으나 결정계수와 오차는 각각 0.62, 0.07로 상관관계가 다소 낮게 나타났다. VBN은 1,284, 784, 632, 960, 576 nm의 파장이 가장 상관관계가 높았고 특히 1,284 nm의 근적외선 영역이 가장 큰 가중치를 보여 주었으며, 결정계수는 0.78, 오차는 1.28 mg%로 나타났다. TMA와 가시광선-근적외선 영역의 상관도는 488, 752, 872, 688, 1,056, 448, 968, 920, 1,756 nm의 순서로 높은 가중치를 보여주었으며, 결정계수와 오차는 각각 0.79, 0.17 mg%로 나타났다. TBA값의 예측모델은 2,348, 968, 736, 640, 576 nm의 영역에서 결정계수 0.82, 오차 0.12 mg MA/kg로 개발되었으며, 특히 2,348 nm의 근적외선 영역이 가장 우수한 상관관계를 보였다. 0-14일의 저장기간에 따른 예측모델은 1,172, 440, 968, 424, 1,056 nm에서 결정계수 0.83의 우수한 상관관계

Table 2. Calibrated results of multi-linear regression with selected wavelength for freshness properties using stepwise method (N=144)

Freshness properties	Wavelength (nm)	r ² ¹⁾	SEC ²⁾
TVC ³⁾ (Log CFU/cm ²)	640, 624, 632, 968, 448, 752, 2340	0.81	0.63
pH	1252, 1088, 536, 768, 2484	0.62	0.07
VBN ⁴⁾ (mg%)	1284, 784, 632, 960, 576	0.78	1.28
TMA ⁵⁾ (mg%)	488, 752, 872, 688, 1056, 448, 968, 920, 1756	0.79	0.17
TBA ⁶⁾ value (mg MA/kg)	2348, 968, 736, 640, 576	0.82	0.12
storage period (d)	1172, 440, 968, 424, 1056	0.83	1.66

¹⁾r², correlation of determination; ²⁾SEC, standard error of calibration; ³⁾TVC, total viable counts; ⁴⁾VBN, volatile basic nitrogen; ⁵⁾TMA, trimethylamine; ⁶⁾TBA, thiobarbituric acid.

Fig. 5. Visible-NIR absorbance spectra of beef sample at storage from 0 to 14 d.

를 보여주어 이 영역을 이용하면 쇠고기 저장기간을 오차 1.66일 이내에서 측정 가능함을 알 수 있다.

신선도 인자에 대한 예측모델 검증

개발된 신선도 인자에 대한 다중회귀모델을 미지의 시료를 이용하여 검증한 결과는 Table 3과 같이 나타났다. 총균수의 예측모델을 검증결과, 결정계수는 0.74, 오차는 0.64 Log CFU/cm²로 우수한 결과를 보여 주었으며, RPD는 2.75로 다른 인자에 비해 상대적으로 안정된 결과를 보여주었다. pH의 검증부 결정계수와 오차는 각각 0.43, 0.10로 나타났으며, RPD는 1.10로 다른 신선도 인자에 비해 가장 큰 오차를 보여 주었다. 또한 pH의 예측모델은 Rosenvold 등(2009)의 연구결과인 결정계수 0.83보다 현저히 낮은 상관관계를 보여 주었는데, 이것은 본 실험에서 설정한 저장기간이 짧아 pH의 변화 범위가 미세하였고 사용한 시료의 수가 기존 연구 결과인 785개 보다 상대적으로 적었기 때문으로 판단되며, 향후 신선도의 pH 범위를 대표 할 수 있는 많은 양의 시료를 사용한다면 예측성능을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다. VBN의 예측성능은 결정계수가 0.73, 오차가 1.45 mg%, RPD가 2.00로 결정계수는 총균수의 결과와 유사하나 RPD가 2.5 이하로 개발된 모델의 정밀도가 총균수의 예측모델보다 상대적으로 낮음을 알 수 있다. TMA의 결정계수, 오차, RPD는 각각 0.70, 0.19 mg%, 2.58로 결정계수는 VBN 보다 다소 낮으나 RPD는 2.58로 대체로 안정된 예측결과를 보여 주었다. TBA값의 예측모델을 검증한 결과, 결정계수 0.73, 오차 0.13 mg MA/kg, RPD 2.77로 Sinelli 등(2010)의 연구결과인 결정계수 0.82보다는 다소 낮은 결과를 보여 주었으나 본 연구의 결과는 기존 문헌에서 사용된 fourier transform-NIR(MPA, Bruker Optics, Germany) 보다 약 0.5 nm의 분해능이 더 낮은 시스템을 사용했다는 점을 고려할 때, 비교적 우수한 예측성능을 보이고 있음을 알 수 있다. 저장기간의 예측모델을 검증결과, 결정계수는 0.77, 오

Table 3. Predicted results of multi-linear regression with selected wavelength for freshness properties using stepwise method (N=72)

Freshness properties	r ² ¹⁾	SEP ²⁾	RPD ³⁾
TVC ⁴⁾ (Log CFU/cm ²)	0.74	0.64	2.75
pH	0.43	0.10	1.10
VBN ⁵⁾ (mg%)	0.73	1.45	2.00
TMA ⁶⁾ (mg%)	0.70	0.19	2.58
TBA ⁷⁾ value (mg MA/kg)	0.73	0.13	2.77
storage period (d)	0.77	1.94	2.53

¹⁾r², correlation of determination; ²⁾SEP, standard error of prediction; ³⁾RPD, ratio of standard deviation to SEP; ⁴⁾TVC, total viable counts; ⁵⁾VBN, volatile basic nitrogen; ⁶⁾TMA, trimethylamine; ⁷⁾TBA, thiobarbituric acid.

차는 1.94일, RPD는 2.53으로 본 연구에서 저장기간을 2 일 간격으로 설정하여 실험했다는 점을 고려할 때, 비교적 높은 정밀도를 보이고 있음을 알 수 있다.

쇠고기 신선도에 대한 예측모델의 검증결과는 대부분 결정계수 0.70 이상의 상관관계를 보여 주어 신선도 변화의 예측은 가능하였으나 pH의 예측성능은 다른 선행연구의 결과 보다 다소 낮은 예측 결과를 보이고 있어 이를 개선하기 위해서는 쇠고기 신선도의 pH 범위를 대표 할 수 있는 많은 양의 시료 확보와 stepwise 방법으로 선정된 파장 영역을 기본으로 하는 부분최소자승법, 인공지능 등의 다양한 알고리즘의 적용이 필요할 것으로 판단된다.

요 약

본 연구에서는 유통현장에서 실시간으로 쇠고기 신선도를 측정하기 위해 가시광선-근적외선 반사 스펙트럼을 이용하여 쇠고기 신선도에 영향을 미치는 인자와 설정된 저장기간에 대하여 예측 모델을 개발하고 검증하였다. 쇠고기 시료는 총 216개를 사용하였으며 0-14일의 기간 동안

2일 간격으로 가시광선-근적외선 반사 스펙트럼을 측정 한 후, 쇠고기의 신선도에 영향을 미치는 인자인 총균수, pH, VBN, TMA, TBA값을 공인된 방법을 이용하여 측정하였다. 예측모델은 다중회귀분석 방법과 최적 변수 선택이 가능한 stepwise 방법을 이용하여 개발하였으며, 예측모델의 선정은 결정계수, 오차, RPD를 이용하였다. 예측모델의 검증은 미지의 시료를 이용하였으며 그 결과 결정계수, 오차, RPD는 총균수에서 각각 0.74, 0.64, 2.75 Log CFU/cm², VBN은 각각 0.73, 1.45, 2.00 mg%, TMA는 각각 0.70, 0.19, 2.58 mg%, TBA값은 각각 0.73, 0.13, 2.77 mg MA/kg로 비교적 안정된 예측성능을 보여 주었다. 저장기간에 따른 예측모델의 검증결과는 결정계수, 오차, RPD가 각각 0.77, 1.94일, 2.53으로 실험 시 저장기간이 2일 간격인 점을 고려할 때, 비교적 높은 정밀도를 보이고 있음을 알 수 있다. pH의 예측성능은 결정계수, 오차, RPD가 각각 0.43, 0.10, 1.10로 다른 신선도 인자에 비해 낮은 결과를 보여 주었다. 본 연구에서는 가시광선-근적외선 분광분석법을 이용하여 쇠고기 신선도의 비교과 평가에 대한 가능성을 제시하였으나 유통현장에서 적용을 위해서는 보다 많은 시료의 확보를 통한 예측모델의 신뢰성 향상과 stepwise방법으로 선정된 파장 영역을 기본으로 하는 부분최소자승법, 인공지능 등의 다양한 알고리즘의 적용을 통한 성능 개선이 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

- Alomar, D., Gallo, C., Castaneda, and M., Fuchslocher, R. (2003) Chemical and discriminant analysis of bovine meat by near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Meat Sci.* **63**, 441-450.
- APHA (2001) Compendium of methods for the microbiological examination of foods. American Public Health Association, Washington, DC, USA.
- Bajwa, S. G., Kandaswamy, J., and Apple, J. K. (2009) Spectroscopic evaluation of the nutrient value of ground beef patties. *Int. J. Food Eng.* **92**, 454-460.
- Bong, C. K., Park, S. J., Kim, J. H., Park, S. G., Jeon, J. M., and Hwang, U. H. (2009) Characteristics of odorous pollutants from cooking of meats. *Korean J. Soc. Urban Environ.* **9**, 49-56.
- Byun, J. S. (2000) Determination of physicochemical freshness indices in fresh meat. Master's thesis, Seoul National Univ., Seoul, Korea.
- Cho, S. I., Kim, Y. Y., Park, T. S., and Hwang, K. Y. (2004) Development of beef freshness sensor using NIR spectroscopy. *J. Biosystem Eng.* **29**, 539-543.
- Johnson, R. A. and Wichern, D. W. (2007) Applied multivariate statistical analysis, 6th ed, Prentice Hall, NJ, USA.
- KFDA (2002) Food code. Korea Food and Drug Administration, Cheongwan, Korea.
- Kim, J. M. (1997) Quality evaluation of rice by optical properties. Ph. D. thesis, Sungkyunkwan Univ., Suwon, Korea.
- Kim, K. Y., Lee, G. J., Choi, K. H., Choi, D. S., Son, J. R., Kang, S. W., and Chang, Y. C. (2004) Odor analysis for beef freshness estimation with electronic nose. *J. Biosystem Eng.* **29**, 317-322.
- Kim, Y. B. and Yoo, I. J. (1994) Non-destructive measurement of protein and moisture content of beef by NIR spectroscopy. *Food Sci. Technol.* **14**, 255-257.
- Lee, H. S. (2009) Development of a electronic nose system for evaluation of freshness of meat. Master's thesis, Chungnam Univ., Daejeon, Korea.
- Lee, H. S., Cho, B. K., Chung, C. H., Lee, K. T., and Jo, C. H. (2009) Development of an electronic nose system for evaluation of freshness of pork. *J. Biosystem Eng.* **34**, 462-469.
- Leroy, B., Lambotte, S., Dotreppe, O., Lecocq, H., Istasse, L., and Clinquart, A. (2004) Prediction of technological and organoleptic properties of beef *Longissimus thoracis* from near-infrared reflectance and transmission spectra. *Meat Sci.* **66**, 45-54.
- NVRQS (2010) Processing standards and component specification of livestock products. National Veterinary Research and Quarantine Service, Anyang, Korea.
- Prieto, N., Ross, D. W., Navajas, E. A., Nute, G. R., Richardson, R. I., Hyslop, J. J., Simm, G., and Roehe, R. (2009) On-line application of visible and near infrared reflectance spectroscopy to predict chemical-physical and sensory characteristics of beef quality. *Meat Sci.* **83**, 96-103.
- Raghavachari, R. (2001) Near-infrared applications in biotechnology. Marcel Dekker, Inc., NY, USA.
- Rosenvold, K., Micklander, E., Hansen, P. W., and Burling-Claridge, R. (2009) Temporal, biochemical and structural factors that influence beef quality measurement using near infrared spectroscopy. *Meat Sci.* **83**, 379-388.
- Sinelli, N., Limbo, S., Torri, L., Di Egidio, V., and Casiraghi, E. (2010) Evaluation of freshness decay of minced beef stored in high-oxygen modified atmosphere packaged at different temperatures using NIR and MIR spectroscopy. *Meat Sci.* **86**, 748-752.
- Turner, E. W. (1954) A extraction method for determining 2-thiobarbituric acid values of pork and beef during storage. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **8**, 326-332.
- Williams, P. C. (1996) Recent advances in near-infrared applications for the agriculture and food industries. Int. Japanese Conference on Near Infrared Spectroscopy, Tsukuba, Japan, 20-21 November 1996.

(Received 2010.11.24/Revised 1st 2011.1.17, 2nd 2011.1.25/
Accepted 2011.1.27)