

10 MHz Pulsed NMR을 이용한 고춧가루의 함수율측정

조성인 · 정창호 · 노대현
서울대학교 농업생명과학대학 농공학과

Moisture Content Measurement of Red-pepper Powder Using 10 MHz Pulsed NMR

Seong-In Cho, Chang-Ho Chung and Dae-Hyun Noh
Department of Agricultural Engineering, College of Agriculture and
Life Sciences Seoul National University

Abstract

A 10 MHz pulsed ¹H NMR system (NMS110) was used to measure moisture contents (MC) of red-pepper powder nondestructively using FID and Spin Echo pulse techniques. To determine the best FID pulse algorithm, 3 time-windows were selected. The FID algorithm showed the most accuracy at the case of 0.05~0.1 ms time window. Prediction models for MC measurement using FID and spin echo signals were developed. The model using the FID signal had SEC of 1.20% and SEP of 1.40%. The model using the spin echo signal had SEC of 1.27% and SEP of 1.60%. This result proved that the low resolution pulsed NMR system could be used for nondestructive MC measurement of red-pepper powder.

Key words: proton NMR, moisture content, red-pepper powder

서 론

고추는 남아메리카가 원산지인 1년생 작목으로 오랜 시간동안 국민 식생활에서의 감미료로 사용되었으며, 양념류와 김치 등의 기호식품에 많이 이용되고 있다. 현재 고추의 재배면적은 1995년 기준으로 약 87,500 ha이며, 그 생산량은 200,000 M/T에 달하여, 농업 생산에서 차지하는 비중이 큰 작물이다. 최근에는 UR이후 외국의 값싼 고추가 수입되어 농가에 타격을 주고 있으나, 품질관리를 철저히 하고 적절한 함수율을 갖는 고춧가루를 생산한다면 외국에서 수입되는 고춧가루와 차별화를 이룰 수 있을 것이다.

고추를 비롯한 농산물의 정확한 함수율의 측정은 건조 및 저장 과정에서 열에너지의 효율적 이용 및 품질 결정에 중요한 역할을 한다. 건조과정 중에서 함수율의 연속측정은 Underdrying과 Overdrying을 방지할 수 있다. Overdrying은 농산물에 손실을 가져오고 또한 열에너지의 낭비를 초래한다. Underdrying된 농산

물은 저장 중 부패하거나 미생물에 의한 변질을 가져와 품질저하와 손실의 원인이 된다. 따라서, Overdrying과 Underdrying을 방지하기 위한 함수율 측정장치의 개발이 시급하다.

현재 사용되는 함수율 측정 방법은 일정 시료를 채취하여 오븐에 넣어 측정하는 방법과 같은 파괴적인 측정방법에 의존하고 있다. 그러나 그 측정시간이 길어 정확성이 떨어지는 단점이 있다. 이에 현재까지 구미 각국은 다양한 비파괴적인 방법을 이용한 품질판정 연구를 거듭하고 있으나 아직도 연구 초기단계에 있고, 일부 품질판정에서만 상용화가 진행되고 있을 뿐이다.

핵자기공명(NMR: Nuclear Magnetic Resonance)은 1945년에 그 원리가 발견된 이후, 1970년대의 전자공학, 컴퓨터, 전기공학의 발전과 아울러 장치의 획기적인 발전과 그 측정기술 및 응용분야가 확대되었다. 현재 이·화학용 고분해능 분석기에 응용되고 있을 뿐만 아니라, 의학에도 광범위하게 이용되고 있다. NMR의 다양한 용도와 그 정확성에 비하여 농산물과 식품류의 정량분석과 같은 용도에 사용되지 못한 것은 측정장치의 가격이 너무 비싸고, 측정시료의 양이

적이 때문이었다. 최근에는 고자장의 NMR대신 저자장의 비교적 저렴한 NMR 기기가 개발되어 농업과 식품산업에서 내부 품질판정 장치로서 응용이 되고 있다. NMR은 측정하고자 하는 물질에 존재하는 화학적 성분의 구조적, 양적 분석 및 성분 검사 등을 물질에 손상을 주지 않고 반복적으로 측정할 수 있는 강력한 수단으로 화학, 생물, 의학 등 여러 분야에 널리 쓰이고 있다.

본 연구에서는 핵자기공명을 이용하여 비파괴적으로 고추의 함수율을 측정하는 알고리즘 개발을 위한 기초연구로 10 MHz pulsed NMR 장치를 이용하여 고춧가루의 함수율을 비파괴적으로 실시간에 측정하고자 하며, 연구의 구체적인 목적은 다음과 같다.

- 1) FID 신호를 이용하여 고추의 함수율 측정을 위한 알고리즘을 개발하고, 검증한다.
- 2) Spin Echo 신호를 이용하여 고추의 함수율 측정을 위한 알고리즘을 개발하고, 검증한다.

재료 및 방법

10 MHz Pulsed NMR 함수율측정 장치의 동작원리

NMR 장치는 공명 주파수를 발생시키는 RF switch, 원하는 주기의 신호를 발생시키는 Pulse programmer, 공명 신호를 증폭하는 RF amplifier, 증폭된 공명 신호를 probe에 전송하고 probe에서 발생된 신호를 구분해 내는 T/R network, 샘플이 위치하게 되어 신호를 전송하고 감지하는 probe, 감지된 신호를 선별하고 증폭하는 receiver, 최종 신호를 디지털 값으로 변경하는 digitizer, 그리고 magnet으로 구성된다. 시스템은 독일의 NMR 전문생산업체인 Bruker사에서 제작한 NMS 110(공명 주파수: 10 MHz)을 이용하였다. NMS110은

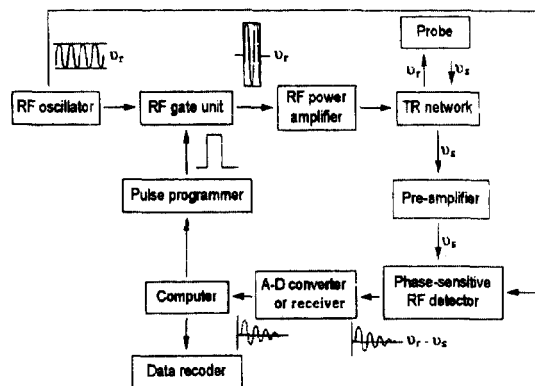


Fig. 1. ¹H NMR moisture sensor.

공진 주파수를 10 MHz를 이용하며, 30 mm, 40 mm 크기의 시험관을 이용하여 수분을 측정할 수 있다. 측정 가능한 대상은 각종 농산물, 화학물, 식품류 등의 수분 및 오일을 측정할 수 있는 기기이며, 측정 가능한 펄스기법은 FID, Spin Echo, T₁, T₂, CPMG이 있다. Fig. 1은 일반적인 NMR 시스템의 block diagram이다.

함수율 측정 알고리즘 개발

본 연구에서는 10 MHz NMR을 이용하였으며, FID와 Spin Echo의 펄스 기법을 사용하였다.

FID 측정 알고리즘 개발: FID (free induction decay) 신호는 NMR에서 가장 기본이 되는 신호이다. FID 신호는 영구자석이나 초전도자석을 통해 형성되는 정자기장에 놓인 샘플에 정자기장의 방향과 수직으로 공명주파수와 동일한 주파수를 갖는 강한 RF (radio freq.)전자파를 형성할 때 일어나는 현상으로, 샘플이 공명현상을 일으키고 에너지를 흡수하였다가, 시간이 지나면서 원래의 정상상태로 복귀하면서 방출하는 에너지를 획득한 신호이다.

정자기장과 수직방향으로 형성되는 RF 주파수의 시간은 원자핵의 회전축의 기울기를 결정하며, 보통 90°로 원자핵의 회전축을 회전하였을 때 가장 강한 신호가 나온다. 90°로 회전축을 회전시키기 위해 RF 주파수의 펄스시간을 0 μs부터 증가시켜가면서 펄스를 인가했을 때 가장 신호가 강하게 나올 때를 공명 핵의 운동방향이 90°회전되었다고 결정한다.

Spin Echo 펄스 테크닉의 응용: 하나의 FID를 얻기 위한 실험은 자기장의 불균일성으로 인하여 측정하고자 하는 물질 전체에 동일한 자기장 값이 형성되지 않을 때에 획득되는 FID값이 실제 이상적인 경우에 비해 짧고 그 신호에 잡음이 많이 들어있다. 이러한

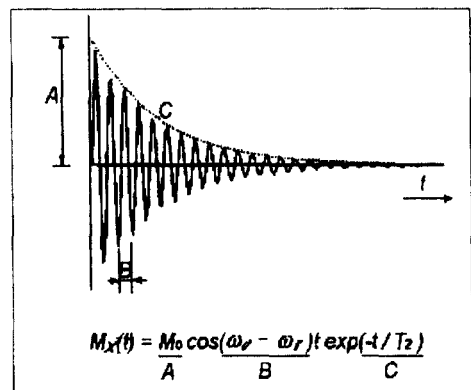


Fig. 2. Typical FID signal.

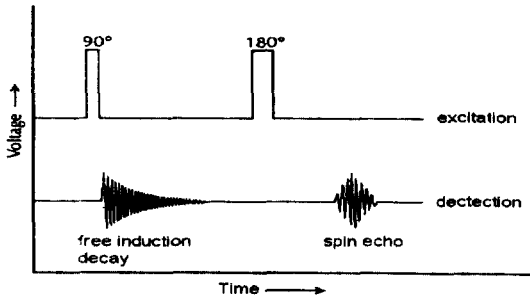


Fig. 3. Spin Echo pulse technique.

FID 신호의 단점을 보완하기 위해 Fig. 3과 같은 Spin Echo 펄스기법이 개발, 이용되고 있다. 90°펄스와 180°펄스사이의 시간을 적절히 선정하면 90°펄스에 의해 생성된 후 사라졌던 신호가 새로운 신호의 형태로 검출되게 되며, 이 신호를 spin echo신호라 한다.

시료 구입 및 샘플 제작

본 연구에서 사용한 고춧가루는 음성농협에서 만든 제품을 구입하였으며, 구입시의 고춧가루의 함수율은 12%내외였다. 함수율의 측정 범위를 넓게 하기 위해서 두 가지 방법을 이용하여 샘플의 함수율을 조절하였다. 12%보다 낮은 함수율을 갖는 5개의 샘플은 105°C 오븐에 넣어둔 후 10분 간격으로 샘플을 건조시키면서 함수율을 조절하였다. 함수율이 12%보다 높은 샘플은 증류수를 샘플에 가수하여 함수율을 조절하였다. 가수 처리된 샘플은 함수율을 낮춘 샘플과 함께 전체적인 함수율 평형을 위해서 4°C 저온저장고내에서 1주일동안 보관하여 샘플 내에서의 함수율의 평형을 도모하였다.

저장된 샘플을 실내에서 2시간 정도 tempering을 거친 후, 시험관(길이 200 mm)에 1차적으로 시료를 자연스럽게 쏟아 부어, 시험관의 30 mm정도의 높이로 샘플을 넣었고 그 무게를 측정하였다.

샘플의 함수율을 정확히 측정하기 전에 샘플을 담아 건조시킬 칭량용기를 105±1°C에서 1시간 건조시킨 후 데시케이터(desiccator)에서 tempering을 실시하고 나서 칭량용기 자체만의 무게를 측정하였다.

각각의 샘플에 고유 번호를 부여하고 5g의 샘플을 채취한 후 상온 통풍 105°C±1°C에서 24시간 동안 건조하였으며, 건조된 샘플은 데시케이터에 넣어 tempering 후 상온으로 샘플의 온도를 상승시킨 후 ±0.001 g 오차 내의 저울로 측정하였다.

함수율은 식 1과 같이 습량기준 함수율(wet basis)을 기준으로 측정하였다.

Table 1. Chemical composition of red-pepper powder (unit: %)

	다복	홍길	적토마
수 분	12.4	13.0	12.5
지 방	7.2	10.3	9.7
단 백 질	12.2	12.3	11.8
탄수화물	6.2	5.9	6.1

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

여기서, M.C: 습량 기준 함수율

(%, wet basis moisture content)

W_m : 시료내에 포함되어 있는 수분의 무게(g)

W_t : 시료의 총 무게(g)

W_d : 완전히 건조된 시료의 무게(g)

고춧가루의 화학적 성분

고춧가루의 화학성분에 대한 개요는 강석원(1991)을 참고하였다. Table 1은 국내에서 일반적으로 유통되는 세 품종에 대한 화학 성분 Table로서, 고추의 화학성분에서 수분의 함량이 상대적으로 다른 성분에 비해 많음을 알 수 있었다.

결과 및 고찰

FID 신호구간 결정

NMS110은 실험을 통하여 획득되는 FID의 전체구간을 이용하지 않고 일정 구간의 값만을 이용하도록 구성되어 있다. 따라서 FID 신호 전체 구간 중에서 함수율을 가장 잘 예측하는 구간을 결정하기 위하여 FID 측정구간을 나누고 각 구간별로 샘플에 대한 측정오차(SEP)를 구하였다.

샘플의 수는 33개를 제작하였고, 전체 함수율의 범위는 7%에서 20%였다. NMS110은 정확하게 함수율 값을 알고 있는 최소 3개의 샘플로 calibration 곡선을 구하고 이를 이용하여 나머지 샘플에 대하여 수분을 측정할 수 있는 장비이다. 따라서 전 구간의 함수율 범위에서 13개의 샘플(10%~18%)을 선택하고 calibration 곡선을 구하였다. 구하여진 13개의 샘플에 대한 결정계수(R^2)는 0.99였다.

아래의 Table 2는 3개의 구간을 설정하고 3번의 반복실험에 대한 결과이다.

위의 실험 결과를 토대로 NMS110을 이용하여 FID 신호를 획득하여 고춧가루의 함수율을 비교적 정확하게 측정할 수 있는 구간은 0.05~0.1 ms임을 알 수 있었다.

FID 신호를 이용한 함수율 측정

FID 신호를 이용하여 고춧가루의 함수율을 측정하기 위해 39개의 샘플을 제작하였다. 샘플 제작방법은 상기와 동일하였다. 샘플의 전체 함수율 범위는 10%부터 30%였으며, 비교적 고르게 함수율 값이 분포하였다.

Table 2. Comparison of sample window to predict MC of red-pepper powder

측정 구간(ms)	0.01-0.02	0.05-0.1	0.1-0.15
결정계수(R^2)	0.721	0.883	0.829
SEP	2.05	1.32	1.60

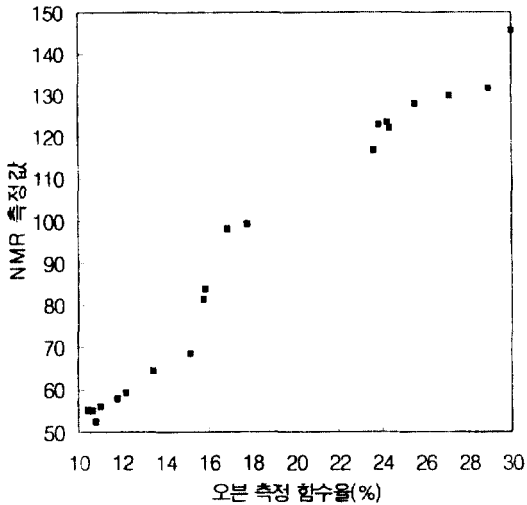


Fig. 4. Calibration model for the FID signals.

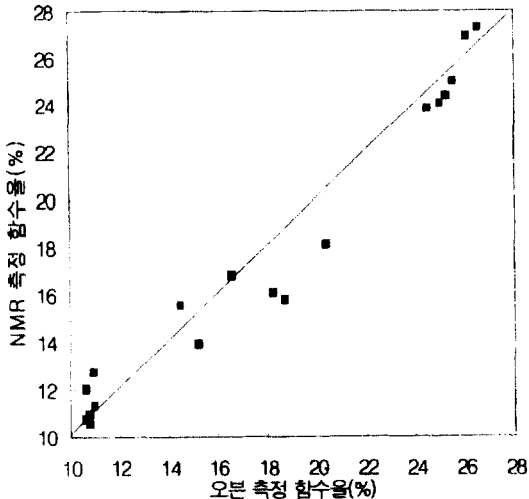


Fig. 5. Prediction model for moisture measurement.

전체 샘플 중 20개의 샘플을 선택하여 함수율 측정 모델을 개발하였다. 개발한 모델의 결정계수는 0.97이었고 SEC는 1.20%이었으며, 그 결과는 Fig. 4와 같다.

측정모델을 검증하기 위하여 19개의 샘플을 이용하여 검증을 실시하였다. Fig. 5는 검증 결과를 나타내고 있으며, 오븐법을 통하여 측정한 함수율과 NMS110을 이용하여 측정한 결과를 비교하고 있다. 검증에 대한 결정계수는 0.96이었고, 검증오차(SEP)는 1.40%이었다.

1개 샘플에 대한 측정시간은 5개 신호에 대하여 평균을 취하였을 때 10초 이내였다. 측정 결과를 근거로 10 MHz NMR을 이용하면 일정 질량의 고춧가루에 대해서 비파괴적으로 함수율 측정이 가능함을 알 수 있었으며, 정확도를 높이기 위한 측정 알고리즘의 개선 및 새로운 측정 알고리즘의 개발이 필요함을 알 수 있었다.

Spin Echo 신호를 이용한 함수율 측정

Spin Echo 신호를 이용하여 고춧가루의 함수율을 측정하기 위해 25개의 샘플을 제작하였다. 샘플의 전체 함수율 범위는 10%부터 30%였으며, 함수율 값은 비교적 고르게 분포하였다.

전체 샘플 중 12개의 샘플을 선택하여 함수율 측정 모델을 개발하였다. 개발한 모델의 결정계수는 0.93이었고 SEC는 1.27%이었으며, 그 결과는 Fig. 6과 같다.

측정모델을 검증하기 위하여 13개의 샘플을 이용하여 검증을 실시하였다. Fig. 7은 검증 결과를 나타내고 있으며, 오븐법을 통하여 측정한 함수율과 NMS110을 이용하여 측정한 결과를 비교하고 있다. 검증에 대한 결정계수는 0.90이었고, 검증오차(SEP)는 1.65%이었다.

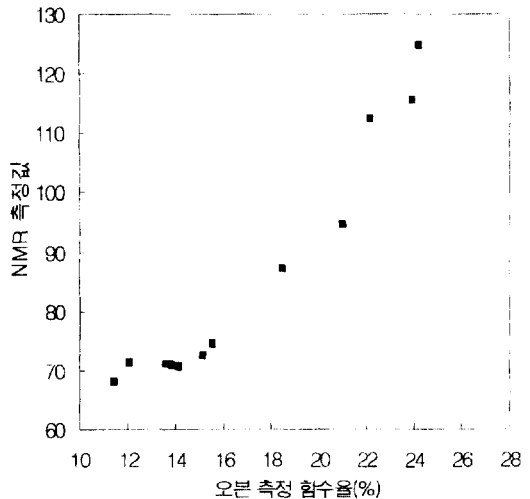


Fig. 6. Calibration model for Spin Echo signals.

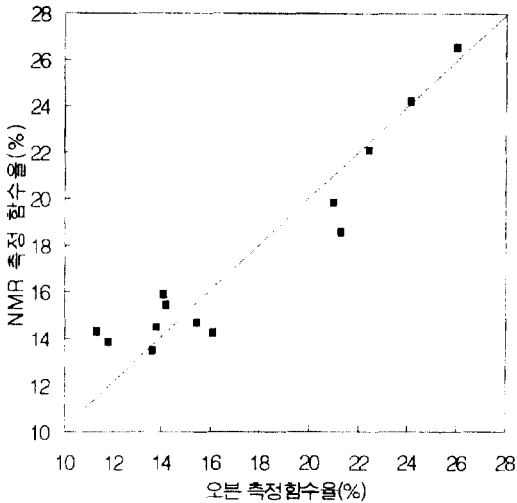


Fig. 7. Prediction model for moisture measurement.

Spin Echo 펄스기법을 이용하여 함수율을 측정하는데 걸리는 시간은 5개 신호에 대하여 평균을 취하였을 때 15초 이내였다. Spin Echo에 의한 모델은 FID보다 정확도가 더 낮았다. Spin Echo 기법이 FID 기법에 비해 측정의 정확도가 낮은 이유는 Spin Echo의 신호에 포함된 지방의 신호가 제대로 구별되지 않았기 때문이며, 펄스기법의 개선을 통하면 측정의 정확성을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

요 약

본 연구는 NMS110을 이용하여 함수율 측정 알고리즘을 개발하고 개발된 알고리즘을 이용하여 고춧가루의 함수율 측정을 목적으로 수행되었다. 함수율 측정 알고리즘을 개발하기 위하여 FID와 Spin Echo 신호를 이용하였으며 각각에 대해서 실험을 통해 그 성능을 평가하였다.

연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 고춧가루의 함수율을 측정하기 위한 측정 알고리즘을 개발하였다.
2. FID 신호구간을 정하고 각 구간에서 함수율 측정

의 정확도 평가를 하였다. 함수율 측정 구간이 0.05~0.1 ms인 구간이 다른 구간에 비해 함수율 측정의 정확도가 높았으며, 결정계수는 0.883, SEP는 1.32%였다.

3. 선정된 측정 구간을 이용하여 FID 신호를 획득하였다. 20개의 샘플을 이용하여 함수율 측정 모델을 개발하였고, 19개의 샘플을 이용하여 모델을 검증하였다. 결정계수는 0.96, SEP는 1.40%였다.

4. Spin Echo 신호를 획득하여 12개의 샘플을 이용하여 함수율 측정 모델을 개발하고 13개의 샘플을 이용하여 모델을 검증하였다. 결정계수는 0.90, SEP는 1.65%였다.

위 결과를 종합하여 볼 때 10 MHz NMR을 이용하면 고춧가루의 함수율을 실시간으로 측정이 가능함을 알 수 있었으며, 측정의 정확도를 높이기 위한 Hardware 및 알고리즘에 대한 연구가 후후 계속될 예정이다.

문 헌

강석원. 1991. 대류 및 복사에 의한 분말고추의 열 및 물질 전달 특성. 석사학위 논문. 서울대학교 대학원.

김재열. 1991. 고추의 열풍 및 원격외선 건조특성 비교연구. 박사학위 논문. 경북대학교 대학원.

조성인. 1993. 수소자기공명원리를 이용한 비파괴적 농산물 함수율 측정장치 개발을 위한 기초실험. 한국농업기계학회지 18(3): 252-261.

농업기계연감. 1996. 한국농업기계학회, 한국농기구공동협동조합

Di Nola, A. and E. Brosio. 1983. Bound and free water determination by pulsed nuclear magnetic resonance. J. Food Technol. 18: 125-128.

Miller, B. L., M. S. Lee, J. W. Hughes and Y. Pomeranz. 1981. Measuring high moisture content of cereal grains by pulsed nuclear magnetic resonance. Cereal Chem. 57(2): 126-129.

Toller, E. W. and Y. C. Hung. 1992. Low resolution pulsed magnetic resonance for measuring moisture in selected grains and kernels. J. Agric. Engng. Res. 53: 195-208.

Brusewitz, G. H. and M. L. Stone. 1987. Wheat moisture by NMR. Transactions of the ASAE 30(3): 1086-1090.

Chung, J. H. and L. R. Verma. 1991. Measurement of Rice Moisture During Drying Using Resistance-Type Sensors. Applied Engineering in Agriculture 7(5): 630-635.