

주류의 알코올 함량 측정을 위한 유동형 근적외 분광 시스템에 관한 연구

조용진 · 김종태 · 김철진 · 김학성* · 류동수*
한국식품개발연구원, *생명과학기술(주)

Study on a NIR System with Flow Cell for Measurement of Alcohol Content

Yong-Jin Cho, Chong-Tai Kim, Chul-Jin Kim, Hak-Sung Kim* and Dongsoo Ryu*

Korea Food Research Institute
*Life & Technology Co.

Abstract

A NIR system with flow cell was designed to monitor the alcohol content in a alcoholic beverage manufacturing process. This system was composed of NIR spectrometer, flow cell, light source, pump, and data acquisition and processing module. When model alcoholic beverages was tested with the NIR system developed in this study, whether they flowed or not did not affect the spectral responses. When the NIR system was applied to the commercial alcoholic beverages of *Cheongju*, *Soju* and *Igawduju*, the measurement results were good. The SEC and SEP for *Cheongju* were respectively 0.42 and 0.36, and the coefficients of determination for its calibration and validation were 0.992 and 0.988, respectively. Similarly, SECs and SEPs for *Soju* (SEC=0.24 and SEP=0.29) and *Igawduju* (SEC=0.12 and SEP=0.23) were very low and the coefficients of determination for their calibration and validation models ($R^2_c=0.997$ and $R^2_v=0.995$ for *Soju*; $R^2_c=0.999$ and $R^2_v=0.998$ for *Igawduju*) were significantly high.

Key words: NIR spectroscopy, flow cell, alcoholic content, on-line measurement

서 론

발효는 전통적인 식품 생산 방법의 하나로, 옛날부터 술이나 기타 다양한 식품 제조에 이용되어 왔던 가공 기술이다. 특히 술의 경우 지역이나 방법의 차이에 따라 다양한 발효 공정이 이용되어 왔으며, 가정이나 소규모 가내수공업 수준의 생산 방법이 주로 사용되어 왔다. 최근에는 전통주의 우수성이 확인되고 소비자들의 호응이 높아서 수요가 크게 증가하고 있으며 공장 규모도 확대되고 있어 그 규모에 적합한 공정기술이 요구되고 있다. 특히, 발효 공정에서 주요 성분들의 실시간 모니터링 기술은 요소 기술로서 요구되고 있다.

근적외선 분광분석법(near-infrared spectroscopy)은 액상 식품의 성분 분석 분야에서 많은 기초 및 응용 연구가 보고되고 있으며, 특히 온라인 모니터링 시스템의 구현에 있어 매우 유용한 요소 기술로 평가받고 있다. 술의 제조 현장에서 요구되는 측정 기술은 여러 가지 술의 성분들에 대해서 적용되어야 하며, 특히 알코올 함량을 신속히 모니터링할 수 있는 측정 기술은 매우 중요하다.

Fayolle *et al.*(1997)은 FT-MIR(Fourier transform mid-infrared)을 이용하여 발효공정 중 기질, 주요 대사산물, 젖산균(lactic acid bacteria)의 농도를 측정하였다. 모델 개발은 PLS 회귀법을 이용하였고, 개발된 모델의 예측 결과, SEP가 락토오스의 경우 3.4 g/L, 갈락토오스의 경우 0.9 g/L, 젖산의 경우 0.9 g/L, 박테리아의 경우 0.9 g/L로서 개발된 모델의 발효공정 중 실시간 모니터링의 가능성을 보고하였다. 또한 Fayolle *et al.*(1997)은 반사 프로브(reflectance

Corresponding author: Yong-Jin Cho, Principal Researcher, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Songnam 463-746, Republic of Korea.
Phone: 031-780-9136, Fax: 031-780-9228
E-mail: yjcho@kfri.re.kr

probe)를 이용하여 알코올과 젖산 발효과정 중 당, 에탄올과 유기산의 농도를 온라인으로 분석하였다. 500~1200 nm 사이의 파장을 선택하였고 예측오차는 갈락토오스의 경우 1.4 g/L, 과당의 경우 4.5 g/L였다. Sakhamuri *et al.*(2001)은 젖산의 발효과정을 FT-MIR, NIR, FT-Raman 분광분석법과 PLS, PCR 분석법을 이용하여 포도당, 젖산 등의 값을 비교하였다. 이때 FT-MIR을 이용한 PLS-1차 미분값의 예러가 가장 작았다고 보고하였다. Zhang과 Sugiural (2002)은 혐기성 발효를 통해 메타노젠(methanogen)의 농도를 NIR 분광 분석법으로 예측하였다. 개발된 모델의 예측 결과는 $R^2=0.99$, $SEC=0.36$ g/L, $SEP=0.63$ g/L였다. Cozzolino *et al.*(2003)은 적포도주 제조 과정에서 VIS/NIR분석법을 이용하여 탄닌과 같은 페놀계 화합물을 탐지하고자 하였으며 SECV(Standard Error in Cross Validation)는 1.8~5.8의 결과를 보고하였다. 이와 같이 NIR 분광기술은 발효 공정을 효과적으로 모니터링 할 수 있는 것으로 보고되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 식품 발효 공정의 대표적 형태인 술 제조 공정 중 온라인 실시간으로 술의 알코올 함량을 모니터링할 수 있는 기술을 개발하고자 하였다. 연구의 구체적인 목적은 근적외 투과 스펙트럼을 이용하는 온라인 모니터링 시스템을 구축하고, 술의 알코올 함량 평가 모델을 개발한 후 검증하는 것이었다.

재료 및 방법

공시재료

공시재료로 모형 술과 3종의 술이 사용되었다. 모형술은 주정과 증류수를 혼합하여 0~40% 범위에서 5% 간격으로 제조하였다. 실제 술은 청주, 소주, 이과두주가 사용되었다. 알코올 함량 범위는 청주의 경우 10.2~22.2%, 소주의 경우 19~31%, 이과두주의 경우 38~50%의 범위에서 각각 2%의 간격으로 조제되었다.

플로우셀 설계 및 시스템 구축

본 연구에서는 액상 식품의 스펙트럼을 획득하고, 분석하기 위한 시스템을 광원, 정량펌프, 플로우셀, 광파이버, 실시간 분광기, 컨트롤러 등으로 구성하였다. Fig. 1은 본 연구에서 구축하고자 하는 실시간 모니터링 시스템의 개념도이다.

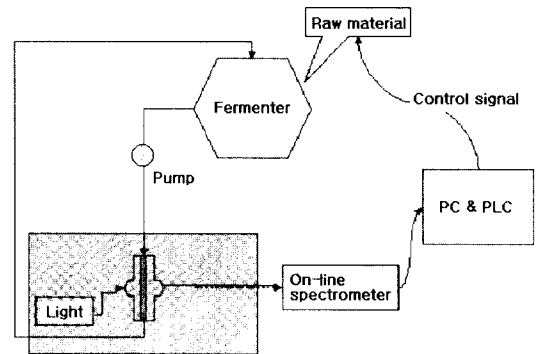


Fig. 1. Structure of an on-line NIR system to monitor the alcohol content.

Fig. 2는 시스템의 주요 구성요소의 실물을 나타낸 것이다. 광원으로는 900~1700 nm 영역에서 안정적인 출력을 가지는 텅스텐-할로겐 램프를 사용하였다. Fig. 2 (a)는 온라인 모니터링 시스템에서 가장 중요한 요소 중의 하나인 플로우셀을 나타낸 것이다. 예비 실험 결과, 액상 발효 식품의 투과 스펙트럼을 획득하기 위해서는 적어도 2 mm 이하의 경로를 가지는 플로우셀이 제작되어야 할 것으로 판단되었다. 본 연구에서는 경로를 1.9 mm가 되도록 플로우셀을 제작하여 사용하였다.

발효 공정에서 원활한 액상 시료를 채취하기 위하여 정량 펌프(Peri-Star, USA)를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 정량 펌프는 2 채널로 구성된 것으로 1채널에 대하여 0.001~80 mL/min의 유량을 가진다. 한편, 정량 펌프의 유량은 컨트롤러와의 통신에 의해 조절될 수 있도록 제어부를 구성하였다.

900~1700 nm 영역의 투과 스펙트럼을 측정하기 위하여 실시간 분광광도계(Control Development Inc., USA)를 사용하였다. 컨트롤러와의 호환을 위하여 산업용 PC에 삽입될 수 있는 플러그인(plug-in)타입의 분광기를 선정하였다.

시스템의 제어를 위하여 시스템 컨트롤러를 제작하였다. 실시간 분광광도계의 구성을 고려하여 PC 기반의 컨트롤러를 제작하였으며, 분광기로부터 측정된 스펙트럼 데이터를 원활하게 처리하고 정량 펌프 및 3 방향 밸브 등의 컨트롤러와의 통신 장치를 구축하였다.

시스템 구동을 위한 프로그램은 Microsoft Visual C++6.0을 이용하여 작성하였으며, 실시간 분광광도계와의 통신을 위하여 CDI32 library(Control Development Inc, USA)를 이용하였다. 또한, 정량 펌프 및

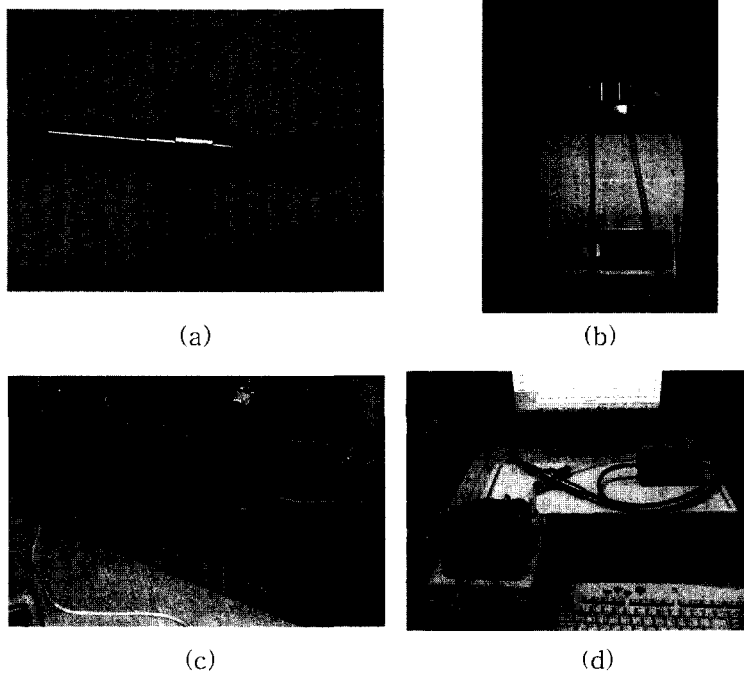


Fig. 2. Major components of the on-line NIR system for monitoring the alcohol content: (a) flow cell; (b) pump; (c) spectrometer; and (d) data acquisition and processing module.

3 방향 밸브를 제어하기 위하여 PICBASIC2000 10 bit 원보드 컴퓨터를 사용하여 제어반을 구성하였다.

술의 분광 특성 측정

시료의 유동에 따른 분광 특성의 차이를 분석하기 위하여 비유동과 유동 상태 2가지 경우에 대한 술의 분광 특성을 측정하여 분석하였다.

근적외선 영역인 700~2500 nm 영역에서는 물질의 분자 구조 중에서 O-H, C-H, N-H 그리고 C=O 등과 같은 작용기의 배음(overtone) 및 결합음(combination) 진동이 나타난다. 근적외선 영역에서는 적외선의 기본 진동인 신축(stretching) 및 굽힘(bending) 진동보다 1/10~1/100 정도 약한 특성이 있다. 따라서 이러한 근적외선 영역에서 투과 스펙트럼을 측정할 경우 각 성분의 작용기에 의해 피크가 중첩되어 적외선 영역의 스펙트럼보다는 명확하지 않으며, 이것은 미량 성분의 경우 다른 주요 성분의 피크에 중첩되어 잘보이지 않고 정밀한 측정은 할 수 없는 등의 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 알코올의 %함량을 측정하기 위하여 측정 파장 범위를 900~1700 nm로 하여 수분의 제2 및 제3 흡수파장(1450 및 1100 nm)이 존

재하는 파장 영역을 선정하였다. 측정시의 적분시간(integration time)은 4 msec로 하였으며, 측정된 스펙트럼을 저장하여 모델 개발에 사용하였다.

측정된 스펙트럼은 식 (1) 및 식 (2)에 의해 흡광도 혹은 투과도 등의 상대적인 값으로 변환되었다.

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-A} \quad (1)$$

여기서 I_0 는 입사광량, I 는 투과광량, 그리고 A 는 흡광도이다. A 는 물질의 흡광의 정도를 나타내는 양으로 Beer-Lambert 법칙에 의해 다음과 같이 식 (2)로 정의된다.

$$A = -\log_{10} T = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cd \quad (2)$$

여기서 ϵ 은 물질의 흡광계수, c 는 성분의 농도, d 는 투과거리이다.

한편, 알코올의 특정 파장에서의 응답 특성을 평가하기 위하여 식 (3)에 의해 각 파장에서의 상관계수를 구하고 이를 전 파장에 대하여 도시함으로써 상관계수 곡선을 구하였다.

$$\rho = \frac{Cov(X, Y)}{\sigma_x \sigma_y} \quad (3)$$

여기서 $Cov(X, Y)$ 는 변수 X 와 Y 사이의 공분산이며, σ_x 및 σ_y 는 X 와 Y 의 표준편차이다.

스펙트럼 전처리

실시간으로 스펙트럼을 측정할 경우, 정량 펌프에서의 맥동이나 시료의 온도, 그리고 주변 환경에서의 전자기적 노이즈 등에 의해서 다양한 외란 요인이 발생한다. 따라서 하드웨어적으로 시스템 컨트롤러 측면에서 이러한 외란을 제거하는 것 외에 소프트웨어적으로도 이를 제거하는 알고리즘이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 스펙트럼의 전처리를 위하여 평활화, 미분, MSC(Multiplicative Scattering Correction) 등의 전처리 기법을 이용하였다.

평활화의 목적은 스펙트럼의 측정 센서에서 기인되는 전자기적 노이즈를 감소시키는 데 있다. 평활화 알고리즘은 단순 이동평균, 가중 이동평균, 다항함수법 등이 있으나 이 연구에서는 Savitzky Golay 다항함수법을 채택하였다.

스펙트럼의 미분은 광원의 전압 변동 혹은 시료의 온도 변화 등으로 인한 스펙트럼 기준선(baseline)의 이동을 제거할 뿐만 아니라 스펙트럼의 미세 변화 즉, 미세 정보를 강조하기 위해 이용된다. 미분은 1차 미분, 2차 미분 등이 주로 이용되며, 미분간격($\Delta\lambda$)에 따라 미분 스펙트럼의 특성이 달라지기 때문에 일반적으로 시행착오 과정을 거쳐 적절한 미분 간격을 구하였다.

투과 스펙트럼은 시료의 온도 상태, 내부의 이물질 등 물리적인 특성 차이로 인한 투과 광의 광 경로 길이 및 산란 정도에 의해 큰 영향을 받는다. MSC는 산란의 영향을 보정하기 위해 개발된 것으로 기본 개념은 측정된 각 스펙트럼을 이상적인 스펙트럼을 이용하여 보정하는 것이다. 실제로는 이상적인 스펙트럼을 얻을 수 없으므로, 측정된 전체 스펙트럼의 각 파장에서 평균을 이상적인 스펙트럼으로 간주하며, 식 (4), (5) 및 (6)에 의해 보정된 스펙트럼을 구하였다.

$$\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^m x_{i,j}}{m} \quad (4)$$

여기서, x = 스펙트럼 ($m \times n$), \bar{x}_j = j 번째 파장의 평균 흡광도 값($j=1, n$)이다. 이들 평균값과 각 시료 스펙트럼의 각 파장에서 흡광도 값을 이용하여 식 (5)와 같은 1차 회귀식을 구하였다.

$$x_i = a_i \bar{x} + b_i \quad (5)$$

여기서, x_i = 각 파장에서 예측된 값이며, a_i, b = 회귀계수이다. 선형회귀를 통하여 구한 a_i 및 b_i 값을 이용하여 각 시료 스펙트럼의 각 파장에서의 보정된 흡광도 값을 식 (6)과 같이 구하였다.

$$x_{i, MSC} = \frac{(x_i - b_i)}{a_i} \quad (6)$$

여기서, $x_{i, MSC}$ 는 MSC 보정된 값이다.

정량분석 모델 개발

스펙트럼 데이터에 대해서 각종 전처리를 수행한 다음, 이를 이용한 알코올 측정 회귀 모델은 PLSR(Partial Least Square Regression) 모델링 기법을 이용하여 개발하였다. 이 모델의 특징은 PCR(Principal Component Regression) 모델링 기법과는 달리, 농도 정보를 이용함으로써, 고농도의 스펙트럼은 저농도의 스펙트럼보다 큰 가중치를 갖게 하는 방법이다. 또한 최적 PLS 인자의 결정방법은 cross-validation(leave-one out)에 의한 최소 PRESS(Prediction Residual Error Sum of Squares)법으로 하였다. 또한 개발된 모델의 평가를 위해 SEC(Standard Error of Calibration), SEP(Standard Error of Prediction) 및 bias를 다음과 같이 계산하였다.

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)}{m - f - 1}} \quad (7)$$

$$bias = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)}{m} \quad (8)$$

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m ((y_i - \hat{y}_i) - bias)^2}{m - 1}} \quad (9)$$

상기의 스펙트럼 데이터의 전처리 알고리즘 및 정량분석 모델 개발을 위하여 Matlab(ver. 5.3)을 이

용하여 분석과정을 프로그래밍 하여 사용하였다.

결과 및 고찰

모형 술의 분광 특성

비유동 상태

비유동 상태에서의 모형 술의 분광 특성을 분석하기 위해 Fig. 3에 모형 술의 흡광도를 산출하여 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 측정된 흡광도는 각 알코올 함량별로 선형성이 뚜렷이 나타났다. 실제 에탄올의 경우 -OH 기로 이루어진 화합물로서 다양한 파장에서 흡광 특성을 보이게 되나, 본 연구에서 사용된 실시간 분광광도계의 경우, 900~1700 nm 영역의 분광 분석 능력을 지니고 있으므로, 이 영역에 국한해서 분석하였으며, 제1피크는 1450 nm 부근, 제2피크는 1180 nm, 제3피크는 980 nm에서 나타나고 있다. 각 피크의 경우 실제로는 수분의 흡수 파장 영역과 정확히 일치하고 있으며, 이로써 물과 알코올의 상대적 구성비를 산출해 낼 수 있게 된다.

Fig. 4는 900~1700 nm 영역에서 모형 술의 알코올 함량에 따른 파장별 상관계수를 계산하고 이를 전 파장에 대해 도시한 상관계수 곡선이다. 그림에서 960 nm 근처에서는 0.8 정도의 강한 양의 상관성이 나타나고 있으며, 1200~1600 nm까지는 1에 근접한 강한 음의 상관성이 나타나고 있다. 따라서 선정된 파장영역은 에탄올의 양을 정량적으로 측정할 수 있는 영역으로 판단되었다.

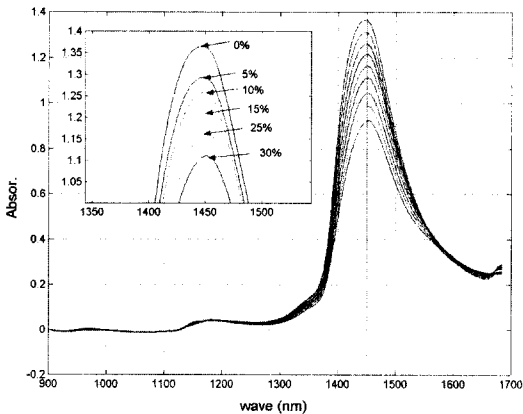


Fig. 3. Spectral responses of stagnant model alcoholic beverages.

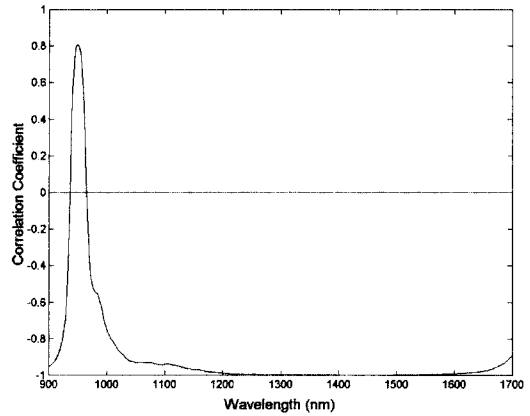


Fig. 4. Correlation coefficients of stagnant model alcoholic beverages regarding wavelength.

유동 상태

시료가 유동하는 경우 나타날 수 있는 영향을 분석하기 위하여 유동 상태에서의 모형 술에 대한 분광 특성을 분석하였다. 시료는 정량 펌프에 의해 공급되어 플로우셀 지나게 하였으며, 이때 시료의 스펙트럼을 측정후, 분석한 결과를 Fig. 5와 6에 나타내었다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 유동 상태에서의 스펙트럼 데이터는 Fig. 3의 정지 상태에서의 모형 술에 대한 분광 특성과 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한, 유동 상태에서 측정된 스펙트럼을 이용하여 Fig. 6과 같이 상관계수 곡선을 도시한 결과, 정지 상태에서의 상관계수 곡선과 거의 동일함을 알 수 있었다. 따라서 유동 상태 즉, 온라인 실시간으로 시료의 스펙트럼을 획득하고 분석하는 경

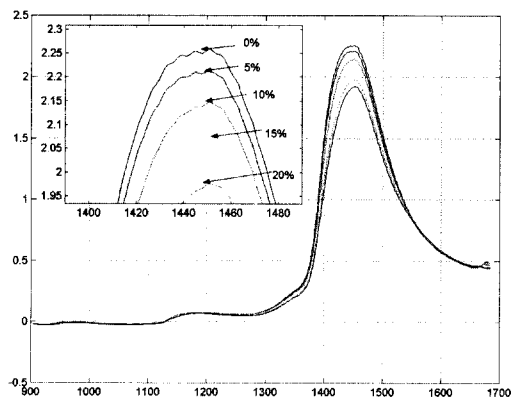


Fig. 5. Spectral responses of flowing model alcoholic beverages.

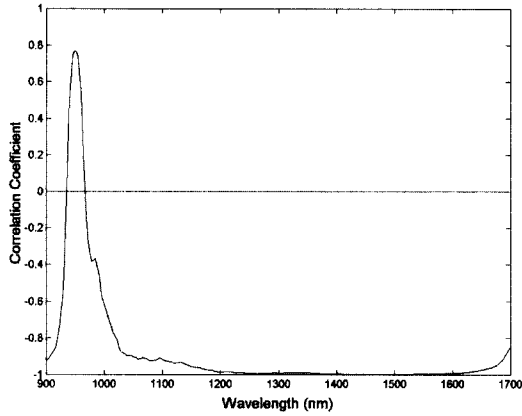


Fig. 6. Correlation coefficients of flowing model alcoholic beverages regarding wavelength.

우에도 정지 상태와 거의 동일한 측정이 가능한 것으로 나타났다.

계측 모델 개발 및 평가

모형 술과 실제 술에 대해서 정지 상태와 유동 상태에서의 스펙트럼을 측정하고 상관계수곡선을 구하여 비교한 결과, 유동 상태에서 측정된 스펙트럼이 정지 상태에서와 거의 유사한 패턴을 보이므로 유동 상태에서도 정량 분석 모델의 개발이 가능할 것으로 판단되었다. 따라서 스펙트럼을 전처리 한 후, 알코올 %함량을 정량할 수 있는 정량 분석 모델을 개발하였다.

청주

Savitzky-Golay 평활화와 MSC 전처리를 한 후, 최적화된 모델을 개발하였다. 이때 이용된 S-G 평활화에서 33점 및 2차 다항식을 이용하였으며, 먼저 교정 모델(calibration model)을 개발한 후, 사용되지 않은 데이터를 이용하여 검증(validation)을 실시하였다. Fig. 7은 청주에 대해 전처리를 수행하고 PLS 모델의 최적 인자수를 결정하기 위한 방법으로 사용된 최소 PRESS법에 의해 최적 인자수가 5로 결정됨을 보여주고 있다.

Fig. 8은 평활화 및 MSC 전처리를 수행한 후, 청주 스펙트럼의 알코올 %함량별 상관계수 곡선을 나타낸 것이다. Fig. 9 및 10은 각각 PLS 기법에 따라 개발된 청주의 알코올 %함량에 대한 정량 분석 모델과 그 검증 결과를 나타낸 것이다. 교정 모델의 경우, R^2 는 0.992, SEC는 0.42의 모델 성능을

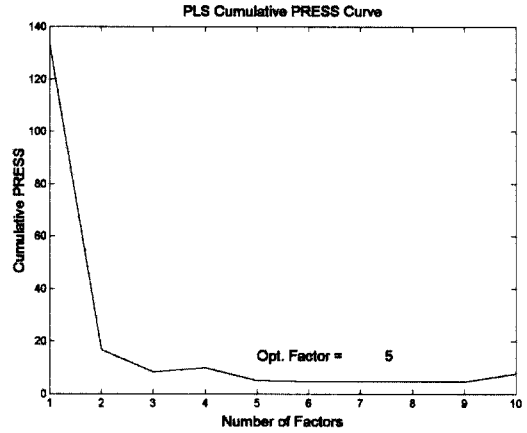


Fig. 7. The press curve of Cheongju.

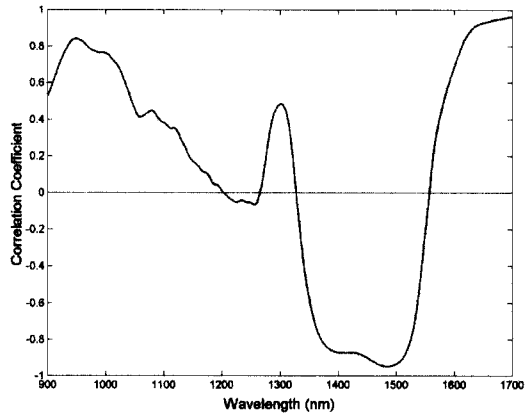


Fig. 8. Correlation coefficients of Cheongju regarding wavelength.

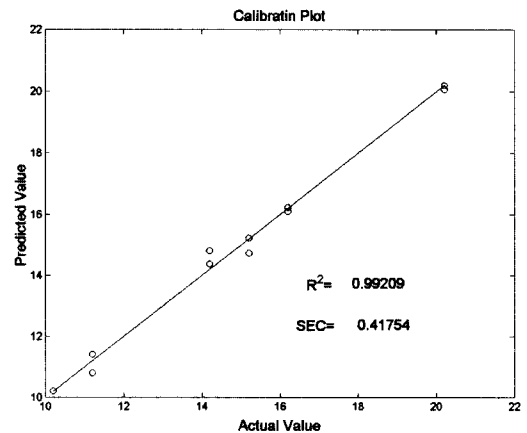


Fig. 9. Calibration for Cheongju.

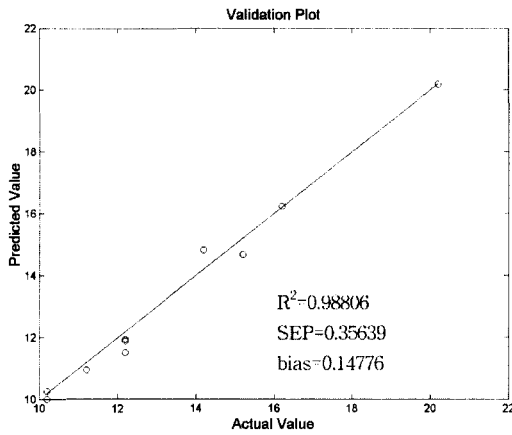


Fig. 10. Validation for *Cheongju*.

보여주고 있으며, 검증 결과는 R^2 의 경우 0.988, SEP는 0.36, bias는 0.15로서 전체 예측오차는 ± 0.51 정도의 예측 성능을 보여주고 있다.

소주

소주의 경우, 최적 전처리 조합은 평활화, 1차 미분 및 MSC를 수행한 경우가 최적 결과를 나타내었다. 이때 S-G 평활화 조건은 31점과 2차 다항식이 사용되었다. Fig. 11은 전처리 후의 소주의 알코올 %함량별 상관계수 곡선을 나타낸 것으로 안정적인 선형성을 확보할 수 있음을 보여주고 있다. Fig. 12 및 13은 각각 소주에 대해 19~31%까지의 알코올 %함량 범위에서 교정(calibration) 및 검증(validation)을 수행한 결과로서, 청주의 결과와 마찬가지로

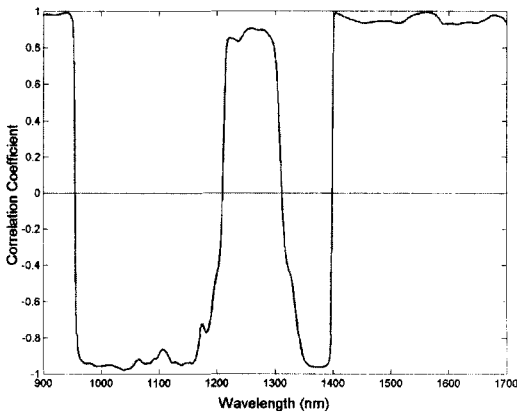


Fig. 11. Correlation coefficients of *Soju* regarding wavelength.

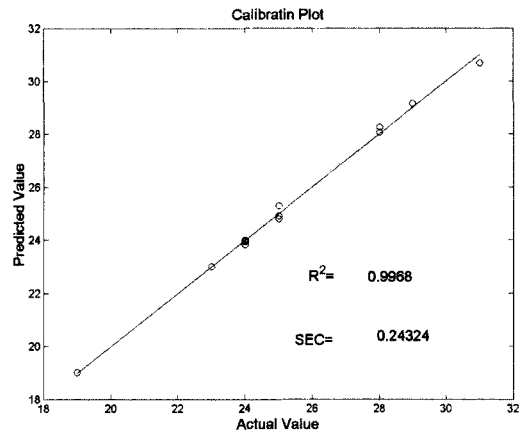


Fig. 12. Calibration for *Soju*.

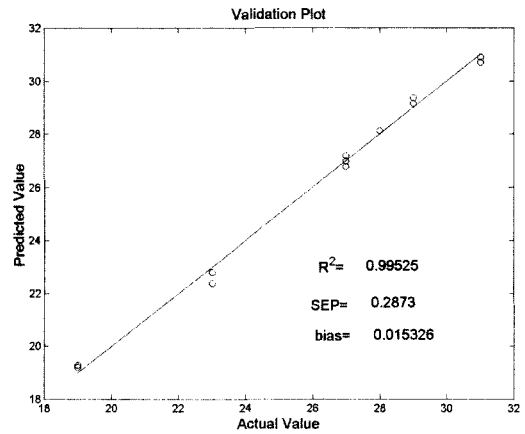


Fig. 13. Validation for *Soju*.

계측 성능이 매우 우수한 결과를 보여주고 있다. 모델의 경우, $R^2=0.997$ 및 $SEC=0.24$ 였다. 이 모델을 이용하여 미지시료에 대해 검증실험을 수행한 결과, $R^2=0.995$, $SEP=0.29$ 및 $bias=0.02$ 로서 전체 예측오차는 ± 0.31 의 결과를 보여 그 예측성능이 아주 우수하였으며, 모델 오차와 검증오차의 차이가 거의 없어 개발된 모델이 아주 안정적인 것으로 판단되었다.

이과두주

이과두주의 경우, 최적 모델 성능을 보이는 전처리 조합은 소주에서 사용된 전처리 조합과 동일하였으며, Fig. 14에서 보는 바와 같이 전처리를 수행한 후 도시한 상관계수 곡선도 거의 유사한 패턴을 보였다. Fig. 11의 소주의 상관계수 곡선과 비교하

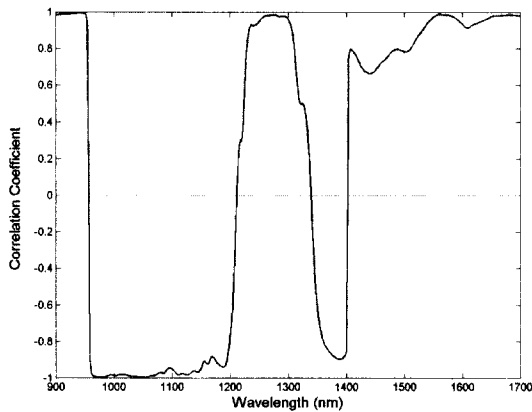


Fig. 14. Correlation coefficients of *Igawduju* regarding wavelength.

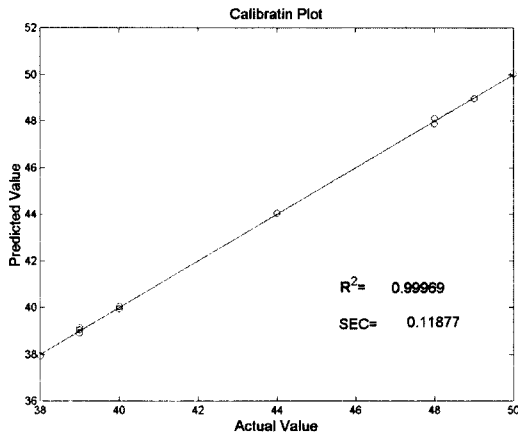


Fig. 15. Calibration for *Igawduju*.

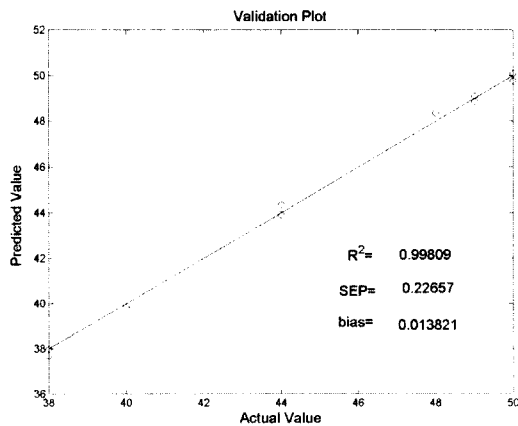


Fig. 16. Validation for *Igawduju*.

였을 때, 1050 nm 근처에서의 음의 상관성이 소주에 비해 상대적으로 높게 나타났다. 이과두주의 경우 알코올 %함량의 범위가 38~50% 범위로서 청주 및 소주에 비해 알코올 %함량이 높은 술이기 때문으로 판단된다. Fig. 15는 이과두주의 교정 결과로서, 개발된 모델에서 $R^2=0.999$, $SEC=0.12$ 의 모델 성능을 보여주고 있다. Fig. 16은 미지 시료에 대한 검증 결과를 나타낸 것으로서, $R^2=0.998$, $SEP=0.23$ 및 $bias=0.01$ 의 평가 결과를 얻을 수 있었다. 전체 예측오차는 ± 0.24 의 결과를 보여주고 있어 매우 높은 측정 정밀도를 가지는 것으로 나타났다.

결론

본 연구는 근적외 투과 스펙트럼 기술을 이용하여 식품 발효 공정에서의 품질 관리를 위한 실시간 모니터링 시스템을 구축하고자 수행되었다. 유동 상태에서의 액상 식품(술)에 대해 그 성분의 실시간 측정을 위한 장치가 설계·제작되었으며, 시스템은 광원부, 플로우셀, 실시간 분광분석기 및 컨트롤러로 구성되었다.

술의 분광 특성을 분석하기 위하여 먼저 모형 술에 대해 비유동 상태와 유동 상태에서 스펙트럼을 획득한 후 분석하여 그 결과를 비교하였다. 비유동 상태 및 유동 상태에서의 상관계수 곡선을 비교한 결과, 유동 여부가 모형 술의 근적외 분광 특성에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

본 연구에서 구축된 시스템을 이용하여 유동 상태의 실제 술에 대해서 근적외 투과 스펙트럼을 획득하고 술의 알코올 %함량에 대한 정량 평가 모델을 개발한 후 검증한 결과는 다음과 같다. 청주의 경우, 교정 모델의 평가 결과는 $R^2=0.992$, $SEC=0.42$ 로 나타났으며, 모델을 검증 평가한 결과는 $R^2=0.988$, $SEP=0.36$ 및 $bias=0.15$ 로서 전체 예측성능이 ± 0.51 의 결과를 얻을 수 있었다. 소주에 대해서는 교정 모델의 경우 $R^2=0.997$ 및 $SEC=0.24$ 그리고 모델 검증 결과는 $R^2=0.995$, $SEP=0.29$ 및 $bias=0.02$ 로서 전체 예측오차는 ± 0.31 의 결과를 나타내었다. 이과두주는 모델의 경우 $R^2=0.999$, $SEC=0.12$ 그리고 모델 검증 결과는 $R^2=0.998$, $SEP=0.23$ 및 $bias=0.01$ 로 나타났으며 전체 예측 오차는 ± 0.24 의 예측 성능을 가지는 것으로 나타났다.

따라서 본 연구에서 개발된 술의 %함량 측정을 위한 온라인 모니터링 시스템은 현장에서 요구하는

수준의 품질관리 기준을 충족시킬 수 있는 성능을 가진 것으로 판단되며, 다양한 액상 식품의 성분 모니터링 시스템으로 응용 가능성이 있는 것으로 사료된다.

문헌

- Cozzolino, D., H.E. Smyth and M.F. Gishen. 2003. Feasibility study on the use of visible and near-infrared spectroscopy together with chemometrics to discriminate between commercial white wines of different varietal origins. *J. Agri. Food Chem.* **51**(26): 7703-7708
- Fayolle, Ph., D. Picque and G. Corrieu. 1997. Monitoring of fermentation processes producing lactic acid bacteria by mid-infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* **14**: 247-252
- Lee, W.J., Y.W. Ryu and J.H. Seo. 2000. Characterization of two-substrate fermentation processes for xylitol production using recombinant *Saccharomyces cerevisiae* containing xylose reductase gene. *Process Biochem.* **35**: 1199-1203
- Rambla, F.J., S. Garrigues and M. De la Guardia. 1997. PLS-NIR determination of total sugar, glucose, fructose and sucrose in aqueous solutions of fruit juices. *Analytica Chimica Acta* **344**: 41-53
- Sakhamuri, S., J. Irudayaraj and D. Ali. 2001. Simultaneous determination of multiple components in lactic acid fermentation using FT-MIR, NIR and FT-Raman spectroscopic techniques. *Process Biochemistry* **37**(4): 371-378
- Zhang, G. and N. Sugiural. 2002. Monitoring of methanogen density using near-infrared spectroscopy. *Biomass and Bioenergy* **22**: 489-495