

수소 핵자기 공명을 이용한 고춧가루의 수분 및 지방함량 측정 알고리즘개발

Moisture and Fat Contents Measurement of Red-pepper Powder Using Proton NMR

조성인* 노대현* 정창호*
 정회원 정회원 정회원
 S.I.Cho D.H.No C.H.Chung

1. 서론

일반적으로 고추의 품질은 매운 정도, 붉은 정도, 건조정도 등에 의해 품질을 평가하게 된다. 고춧가루 가공공정에서의 건조속도는 고추의 색을 결정하는 중요한 요인이 된다. 그러므로 건조과정 중에 고추의 함수율을 연속적으로 정확히 측정하여 건조속도를 조절한다면 에너지 효율을 높이는 동시에 고춧가루 건조과정 중의 변색을 최소화할 수 있을 것이다.

또한, 씨앗이나 꼭지가 혼합된 고춧가루는 저장 중에 고추의 매운맛성분과 당분이 모두 감소했다는 연구가 있다. 이 연구에 의하면 꼭지가 혼합된 고춧가루보다 씨앗이 혼합된 고춧가루에서 품질의 열화 정도가 크게 나타났다고 한다. <Table 1>에서는 우리 나라에서 재배되고있는 고추의 품종별 성분을 보여주고 있다. 이 표에서 고추의 품종에 따라 지방함량의 차이가 크지 않음을 알 수 있었다. 시판되고 있는 고춧가루의 지방 함량은 고춧가루 가공공정 중에 고추씨와 고추 과피의 혼합비율에 의해 결정되므로 지방함량이 높은 고춧가루는 고추씨의 함량이 많아 품질이 낮다고 볼 수 있다. 실제 고춧가루 가공 공장에서는 고춧가루에 고추씨 15%를 혼합하고 있으나, 가공수율을 높이기 위해 고춧가루에 고추씨를 30% 이상 혼합하는 경우도 있다. 그러므로 지방함량은 고춧가루의 품질을 나타내는 하나의 인자가 될 수 있다. 따라서, 고춧가루의 수분함량 측정은 고추의 적절한 건조로 품질의 유지를 위해서, 지방의 측정은 저장중 변질방지와 품질표시를 위해서 필요하다.

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

	다복	홍길	적토마
Moisture content	12.4	13.0	12.5
Crudeprotein	12.2	12.3	11.8
Crudefat	7.2	10.3	9.7
Ash	6.5	5.9	5.3
Carbohydrate	6.18	5.85	6.07
Total	100	100	100

현재 고춧가루 가공공장에서 고춧가루의 지방함량을 측정하는 장치는 없으며, 실시간으로 함수율을 측정하는 방법은 무게, 온도, 유전상수를 측정하여 함수율에 따른 유전 상수의

* 서울대학교 농업생명과학대학 생물자원공학부 농업기계전공

변화를 측정하는 유전율식 측정방법이 사용되고 있다. 이 방법은 무게와 온도를 유전율과 동시에 측정하여 고춧가루의 산물밀도 변화에서 오는 유전율의 변화와 온도차에 따른 유전율의 변화를 보정하여 측정하는 방법이다.

수소 핵자기 공명(NMR: Nuclear Magnetic Resonance)은 자기장 속에 놓인 샘플로부터 자기공명 신호를 얻어 이들 샘플의 성분분석 및 정량분석에 사용하는 방법이다. 핵 자기공명 신호 중 대표적인 것은 FID(Free Induction Decay) 신호와 spin echo(Gadian, 1982)신호 등이 있다. 현재 200MHz ~ 600MHz에 이르는 고자장의 NMR이 개발되어 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.

그러나, NMR의 다양한 용도와 그 정확성에 비하여 농산물과 식품류의 분석에 사용되지 못한 원인은 NMR장비의 가격이 너무 비싸고, 측정할 수 있는 시료의 양이 소량이었기 때문이다. 최근에는 측정 시료의 크기가 큰 저자장의 NMR system이 개발되어 농업과 식품산업에 이용 가능해졌다. 저자장의 NMR system은 공진 주파수가 낮기 때문에 FT(Fourier Transform)변환을 하였을 때 주파수 영역에서의 분해능이 낮아 주파수 영역에서 인접한 성분들은 서로 중첩되어 성분들을 분리해내는 것이 어렵다. 그러나 pulsed NMR은 다양한 펄스 기법을 사용하여 수분, 지방, 당도 등의 신호를 분리해냄으로써 특정 성분에 대한 정량적 분석이 가능하다.

본 연구의 목적은 다음과 같다.

- 1) FID 신호를 이용한 고춧가루의 함수율측정 알고리즘 개발
- 2) Spin echo 신호를 이용한 고춧가루의 지방함량측정 알고리즘 개발
- 3) FID 신호와 spin echo 신호를 이용한 고춧가루의 지방함량 및 함수율 동시측정 알고리즘 개발

2. 재료 및 방법

2.1 10MHz Pulsed NMR System

Fig. 1은 독일의 NMR 전문생산업체인 Bruker사에서 제작한 NMS110 시스템이다. 이 시스템은 FID, spin echo, CPMG, T_1 , T_2 측정이 가능한 시스템으로 expel이란 프로그래밍 언어를 내장하고 있어 펄스 프로그래밍 및 데이터 획득방법 등을 사용자가 프로그램할 수 있다. 또한 외부에 serial port 가 있어 데이터를 다른 장치로 전송할 수도 있다.



Fig. 1 The NMS110 System.

2.2 시료 및 샘플 제작

본 연구에서는 경북 영양산의 다복 품종의 고추를 시중에서 구입하여 고추의 과피, 꼭지,

씨를 각각 분리한 후 고추 과피와 씨를 각각 가루를 만들어 실험에 사용하였다.

2.2.1 함수율 측정용 샘플

함수율 측정 실험에 사용한 고춧가루 샘플은 고춧가루 구입시의 함수율(12%)을 측정하여 이보다 높은 함수율의 샘플은 증류수를 가하여 만들었고, 낮은 함수율의 샘플은 흡습제가 들어있는 데시케이터 속에서 건조하였다. 이때 온도는 상온(20℃)으로 하였다. 이렇게 만든 샘플들은 4℃의 저온 저장고 내에서 1주일동안 보관하여 샘플 내부의 함수율 평형을 맞추었다. 이렇게 제작한 샘플들의 함수율은 7%~30% 이었다. 고춧가루의 경우 고온에서 건조하여 함수율을 측정할 경우 성분의 변화와 산화가능성이 높기 때문에 진공건조기를 사용하여 함수율을 측정하였다. 고춧가루의 함수율 측정은 1g의 샘플을 50℃의 진공건조기에서 15시간동안 건조하여 건조전후의 질량변화를 이용하여 함수율을 측정하였으며 본 연구에서는 습량기준 함수율로 함수율을 표기하였다.

2.2.2 지방함량 측정용 샘플

고춧가루의 지방함량은 고추과피 가루와 고추씨 가루를 혼합하는 비율을 다르게 하여 샘플을 제작하였다. 실제로 고추의 성분측정결과 고추과피의 평균 지방함량은 5%이고 고추씨의 지방함량은 22%이었다. 지방측정 실험에 사용할 샘플의 함수율은 12%이고 지방함량은 6%~13% 사이였다. 지방함량의 측정은 soxhlet 측정법을, 함수율은 진공건조기를 사용하여 측정하였다.

2.2.3 수분 및 지방측정용 샘플

함수율과 지방을 측정하기 위한 샘플은 지방함량을 10 수준으로 수분의 함량을 8 수준으로 구분하여 모두 80개의 샘플을 제작하였다.

지방함량과 함수율 동시측정 실험용 샘플제작은 2.2.1과 2.2.2의 샘플 제작방법과 동일한 방법을 사용하였으며, 샘플 함수율 범위는 10%~40%, 샘플의 지방함량 범위는 7%~20% 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수분측정 모델

고춧가루의 함수율측정 실험에는 80개의 샘플을 사용하였다. 40개의 샘플은 모델개발에 40개의 샘플은 모델 검증에 사용하였다. 샘플의 함수율 범위는 5%~40% 지방함량은 약 5% 이었다. Fig. 2, 3은 수분측정 모델 및 검증 그래프이다. 모델의 결정계수(R^2)는 0.99 이고 표준오차(SEC)는 1.05%, 모델검증의 결정계수(R^2)는 0.99 검증오차(SEP)는 1.34%이었다.

고춧가루 함수율 측정모델의 검증오차(SEP)가 1.34%로 크게 나타났다. 이는 진공건조기가 1g의 시료만 측정할 수 있어 FID 신호측정에 사용하였던 7g의 고춧가루 샘플 중 일부만을 사용하였기 때문으로 판단된다.

3.2 지방 측정모델

고춧가루의 지방측정 모델은 75개의 샘플로 만들었으며 40개는 모델개발에 35개는 모델 검증에 사용하였다. 샘플의 함수율 범위는 12% 지방함량은 5% - 14% 사이였다. Fig. 4, 5

는 지방측정을 위한 선형회귀 모델 식과 그것을 이용한 검증결과를 그린 것이다. 모델의 결정계수(R^2)는 0.92이고 표준오차(SEC)는 0.60%, 모델검증의 결정계수(R^2)는 0.92이고 검증오차(SEP)는 0.53%이었다.

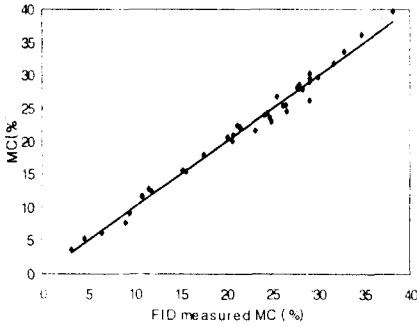


Fig. 2 Moisture content prediction model.

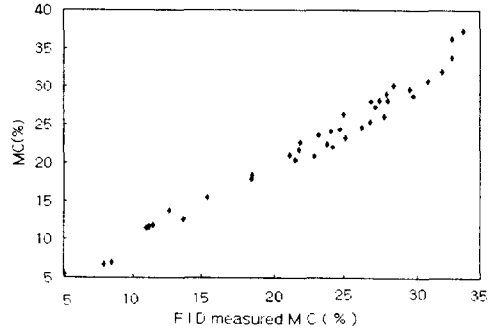


Fig. 3 Validation for the moisture content prediction.

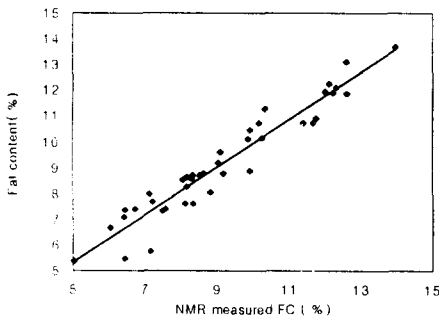


Fig. 4 Fat content prediction model.

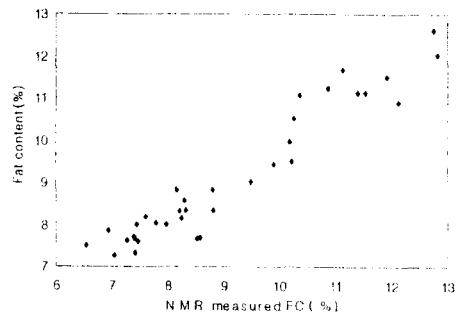


Fig. 5 Validation for the fat content prediction.

3.3 함수율 및 지방함량 동시측정 모델

고춧가루의 함수율 및 지방함량 동시측정 모델은 80개의 샘플로 만들었으며 40개는 모델 개발에 40개는 모델 검증에 사용하였다. 샘플의 함수율 범위는 10%~40% 지방함량은 7%~20%사이였다. Fig. 6, 7은 수분측정 모델 및 검증 그래프이다. 모델의 결정계수(R^2)는 0.99이고 표준오차(SEC)는 1.14%, 모델검증의 결정계수(R^2)는 0.98, 검증오차(SEP)는 1.24%이었다. 고춧가루의 지방함량을 5%로 일정하게 유지하고 실험한 결과와 비교해볼 때 결과의 차이가 거의 없다. 따라서 고춧가루의 함수율측정 모델에서 지방함량의 차이가 함수율에 영향을 주지 않는다고 볼 수 있다.

Fig. 8, 9는 지방측정 모델 및 검증 그래프이다. 모델의 결정계수(R^2)는 0.96이고 표준오차(SEC)는 0.8%, 모델검증의 결정계수는 0.95 검증오차(SEP)는 0.85%이었다. 지방함량의 측정에 있어 spin echo 신호를 사용한 것은 FID 신호를 이용할 경우 측정 초기의 dead time이 길다는 문제점과 지방신호와 수분신호의 크기 차가 크기 때문에 지방신호를 찾기 어

렵다는 문제점을 해결하기 위함이었다. Spin echo 신호를 이용하여 여러 실험을 수행한 결과 고춧가루의 지방함량을 가장 잘 측정할 수 있는 90° 과 180° 펄스간격 τ 를 8ms로 결정하였다. 이 결과를 바탕으로 고춧가루의 함수율 변화에 따른 지방함량측정 실험을 한 결과 수분의 영향을 제거할 수 있었다. 또한 실제 고춧가루가 통용되는 함수율 10%~20% 범위구간에서 지방함량 측정 예측모형과 이를 이용한 검증결과는 검증오차(SEP)가 0.60%로 나타

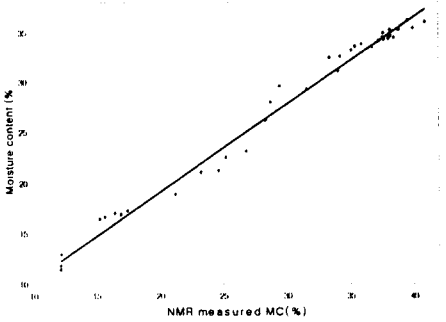


Fig. 6 Moisture content prediction model.

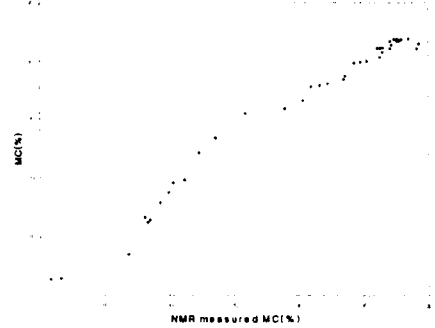


Fig. 7 Validation for the moisture content prediction.

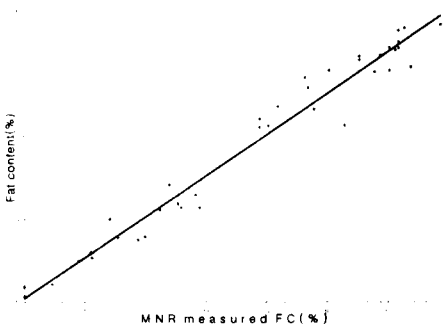


Fig. 8 Fat content prediction model.

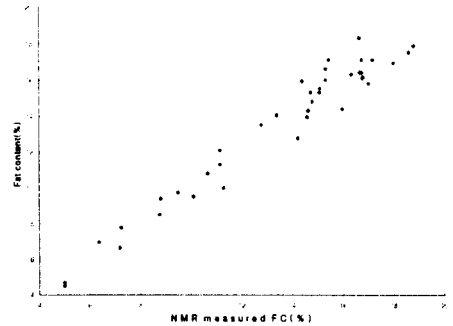


Fig. 9 Validation for the fat content prediction.

났다.

4. 요약 및 결론

본 실험에서는 고춧가루의 함수율 측정 알고리즘, 지방함량 측정 알고리즘, 고춧가루의 함수율 및 지방함량 동시측정 알고리즘들을 개발하였다.

연구목표에 따른 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. FID 신호를 이용한 함수율 측정알고리즘을 개발하였다. 개발된 함수율측정 모델의 결정계수(R^2)는 0.99, 표준오차(SEC)는 1.05% 이었다. 함수율 측정에 걸린 시간은 5초였다.
2. Spin echo를 이용한 지방함량 측정 알고리즘을 개발하였다. 개발된 지방 함량측정 모델의 결정계수(R^2)는 0.92, 표준오차(SEC)는 0.60% 이었다. 지방함량 측정에 걸린 시간은 10초였다.
3. 함수율과 지방함량 동시측정 알고리즘을 개발하였다. 함수율 측정 모델의 결정계수

(R^2)는 0.99, 표준오차(SEC)는 1.14%, 검증오차(SEP)는 1.24% 이고, 지방함량 측정 모델의 결정계수(R^2)는 0.96, 표준오차(SEC)는 0.8%, 검증오차(SEP)는 0.85% 이었다. 함수율과 지방함량을 동시에 측정하는데 소요된 시간은 10초였다.

함수율 및 지방함량 측정시간을 5초 이내로 단축할 수 있으며, 노이즈가 적은 초기의 신호를 이용할 수 있게 한다면 함수율 및 지방함량측정 정확도를 높일 수 있을 것이다.

위의 결과로 보아 저자장의 10MHz pulsed NMR을 이용한 고춧가루의 함수율 및 지방함량 측정은 실제 고춧가루 가공공정에서 이용 가능하다고 판단된다.

5. 참고문헌

1. 강석원. 1991. 대류 및 복사에 의한 분말고추의 열 및 물질 전달 특성. 석사학위 논문. 서울대학교 대학원.
2. 고훈균, 금동혁, 김만수, 노상하, 문성공, 박경주, 장동일. 1990. 농산 가공기계학. p230-250
3. 김재열. 1991. 고추의 열풍 및 원적외선 건조특성 비교연구. 박사학위 논문. 경북대학교 대학원.
4. 조래광. 1990 근적외 분광분석법에 의한 건조고추의 품질측정. 한국식품과학회지 22(6):675-680
5. 조래광. 1991 근적외 분광법에 의한 분말고추중의 씨앗 및 꼭지혼입양의 신속한 측정. 한국식품과학회지23(4):447-451
6. 조성인. 1993. 수소자기공명원리를 이용한 비파괴적 농산물 함수율 측정장치 개발을 위한 기초실험. 한국농업기계학회지18(3):252-261
7. 주현규, 박충균, 조규성, 채수규, 마상조. 1994. 식품분석법. 유림문화사. p151-169
8. Brosio, E., G. Altobelli and A. Di Nola. 1984. A pulsed low-resolution NMR study of water binding to milk proteins. J.Fd.Technol. 19:103-108
9. Bruswitz, G. H., and M. L. Stone. 1987. Wheat moisture by NMR. Transactions of the ASAE 30(3):1086-1090
10. Chen, P., M. J. McCarthy, and R.Kauten. 1989. NMR for internal quality evaluation of fruits and vegetables. Transaction of the ASAE 32(5):1747-1753
11. Cho, S. I., and G. W. Krutz. 1989. Fruit ripeness detection by using ^1H NMR. ASAE paper NO. 89-6620. St. Joseph, MI: ASAE
12. Nola, A. Di., and E. Brosio. 1983. Bound and free water determination by pulsed nuclear magnetic resonance. J. Fd Technol. 18:125-128
13. 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
14. Toller, E. W., and W. L. Rollwitz. 1988. Nuclear magnetic resonance for moisture analysis of meals and oils. Transactions of the ASAE 31(5):1608-1615