

10MHz Pulsed NMR을 이용한 고춧가루의 수분측정

Moisture Measurement of Red-pepper Powder

Using 10MHz Pulsed NMR

조성인 정창호 노대현
정희원* 정희원* 정희원*
S.I.Cho C.H.Chung D.H.No
E-mail : sicho@plaza.snu.ac.kr

1. 서론

한국에서의 고추는 농업생산에서 차지하는 비중이 크며 국민의 식생활 면에서도 중요한 작물이 하나이다. 최근에는 UR이후에 외국의 값싼 고추가 수입되어 농가에 타격을 주고 있지만 품질관리를 철저히 하고 알맞은 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 농산물은 저장 중 부패하거나 미생물에 의한 변질을 가져와 품질저하와 손실의 원인이 된다.

이러한 목적에 이용되는 함수율 측정장치의 개발이 시급하나 현재는 일정 시료를 채취하여 오븐에 넣어 측정하는 방법과 같은 파괴적인 측정방법에 의존하고 있으나 그 측정시간이 길어 정확하고 신속한 측정이 가능한 함수율 측정기의 개발이 요구되고 있다. 이에 현재까지 세계 각국은 다양한 비파괴적인 방법을 개발하여 품질판정 연구를 거듭하고 있으나, 다양한 내부품질을 정확히 측정할 수 있는 방법은 아직 연구단계에 있거나, 일부 품질판정에서는 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 적기 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

* 서울대학교 농업생명과학대학 농공(농업기계전공)학과

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 10MHz Pulsed NMR 장치를 이용하여 고춧가루의 함수율을 측정하였다. 본 연구의 구체적인 목적은 다음과 같다.

- 1) FID 신호를 이용하여 고추의 함수율을 측정 알고리즘을 개발한다..
- 2) Spin Echo 신호를 이용하여 함수율 측정을 위한 알고리즘을 개발한다.

2. 재료 및 방법

2.1 10MHz 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 제작하고 있는 NMS110(공명 주파수 : 10MHz)을 이용하였다. 그림 1은 시스템의 Block Diagram이다.

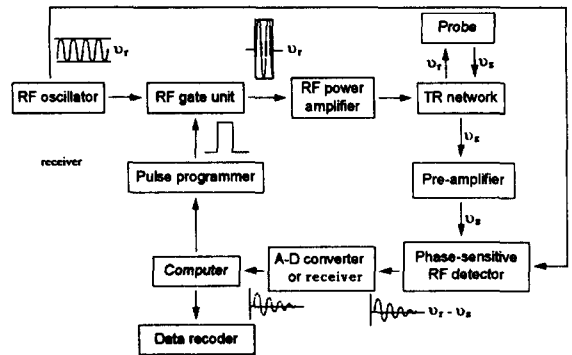


Fig. 1 ^1H NMR moisture sensor

2.2 함수율 측정 알고리즘 개발

본 연구에서는 10MHz NMR기기를 이용하여 FID와 Spin Echo를 이용한 절대적인 수분 측정법을 이용하였다.

2.2.1 FID 측정 알고리즘 개발

FID(Free Induction Decay)신호는 NMR에서 가장 기본이 되는 신호이다. FID 신호는 영구자석이나 초전도자석에 놓인 샘플에 자장의 방향과 수직으로 공명주파수와 동일한 주파수를 갖는 강한 RF(Radio Freq.)전자파를 형성할 때 일어나는 현상으로, 샘플이 공명현상을 일으키고 에너지를 흡수하였다가 방출할 때 획득되는 신호이다.

자기장과 수직방향으로 형성되는 RF 주파수의 시간으로 회전축의 기우는 정도가 결정되는데 보통 90°로 회전축을 회전하였을 때 가장 강한 신호가 나온다. 90°로 회전축을 회전시키기 위해 RF 주파수의 펄스시간을 0μs부터 증가시켜가면서 펄스를 인가했을 때 가장 신호가 강하게 나올 때를 공명 핵의 운동방향이 90° 회전되었다고 결정한다.

2.2.2 Spin Echo 펄스 테크닉의 응용

하나의 FID를 얻기 위한 실험은 자기장의 불균일성으로 인하여 측정하고자 하는 물질 전체에 동일한 자기장 값이 형성되지 않을 때는 획득되는 FID값은 실제 이상적인 경우에 비해 짧고 그 신호에 잡음이 많이 들어있다. 이러한 FID 신호의 단점을 보완하기 위해 다음과 같은 Spin Echo 펄스기법이 개발, 이용되고있다. 90° 펄스와 180° 사이의 시간을 적절히 선정하면 90° 펄스에 의해 생성되었다가 사라진 신호가 새로운 신호의 형태로 검출되게 된다.

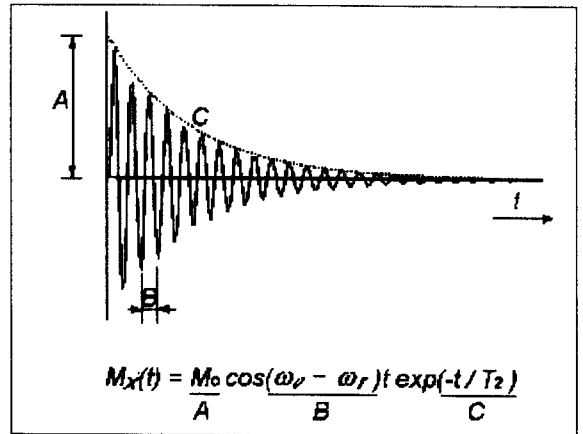


Fig. 2 Typical FID signal

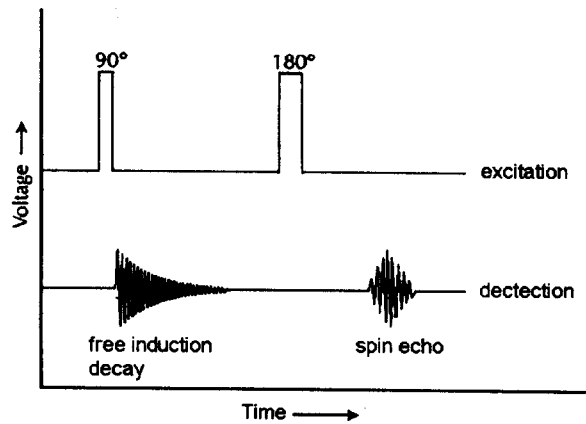


Fig. 3 Spin Echo pulse technique

2.3 시료 구입 및 샘플 제작

본 연구에서 사용한 고춧가루는 음성농협에서 만든 제품을 구입하였다.

구입한 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 샘플을 증류수를 샘플에 가수 하여 함수율을 조절하였다. 샘플을 일정량 취한 후 질량에 비례하여 증류수를 가수 하였으며, 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 200mm)에 1차적으로 시료를 자연스럽게 쏟아 부어, 시험관의 3cm정도의 높이로 샘플을 넣었고 그 무게를

측정하였다.

샘플의 함수율을 정확히 측정하기 전에 샘플을 담아 건조시킬 칭량용기를 $105 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 1시간 건조시킨 후 데시케이터(desiccator)에서 tempering을 실시하고 나서 칭량용기 자체만의 무게를 측정하였다.

각각의 샘플에 고유 번호를 부여하고 5g의 샘플을 채취한 후 상온 통풍 $105^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 건조하였으며, 건조된 샘플은 데시케이터에 넣어 tempering 후 상온으로 샘플의 온도를 상승시킨 후 $\pm 0.001\text{g}$ 오차 내의 저울로 측정하였다.

함수율은 식 1과 같이 습량기준 함수율을 기준으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 FID 신호구간 결정

NMS110은 실험을 통하여 획득되는 FID의 전체구간을 이용하지 않고 일정 구간의 값만을 이용하도록 구성되어 있다. 따라서 FID 신호 전체구간중에서 함수율을 가장 잘 예측하는 구간을 결정하기 위하여 FID 신호를 획득하는 구간을 반복 실험을 통하여 찾았다.

샘플의 수는 33개를 제작하였고, 전체 함수율의 범위는 7%에서 20%까지 였다. NMS110은 정확하게 함수율 값을 알고 있는 최소 3개의 샘플로 calibration을 곡선을 구하고 이를 이용하여 나머지 샘플에 대하여 수분을 측정할 수 있는 장비이다. 따라서 전 구간의 함수율 범위에서 3개의 샘플(10%, 14%, 18%)을 선택하고 calibration 곡선을 구하였다. 구하여진 3개의 샘플에 대한 결정계수(R^2)는 0.99였다.

표 1은 3개의 구간을 설정하고 3번의 반복실험에 대한 결과이다.

Table 1 Comparison of sample window to predict moisture content of redpepper.

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

위의 실험 결과를 토대로 NMS110을 이용하여 FID신호를 획득하여 고춧가루의 함수율을 측정하기 위한 구간은 0.05-0.1ms임을 알 수 있었다.

3.2 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. 제작한 샘플 중 9개를 선택하여 기기의 calibration 곡선을 구하였다. 그림 4는 9개의 샘플에 대한 calibration 곡선이다. 결정계수는 0.99이었고 SEC는

0.2%였다.

Calibration한 곡선을 이용하여 30개의 샘플에 대하여 검증을 실시하였다. 그림 5는 측정 결과를 나타내고 있으며, 오븐법을 통하여 측정한 함수율과 NMS110을 이용하여 측정한 결과를 비교하고 있다. 측정에 대한 결정계수는 0.956이었고, 검증오차(SEP.)는 1.42%였다.

이 결과를 근거로 10MHz NMR는 일정 질량의 고춧가루에 대해서 함수율 측정이 가능함을 알 수 있었으나, 새로운 측정 알고리즘의 개발을 통하여 함수율 측정의 정확도를 높여야 할 필요성을 알 수 있었다.

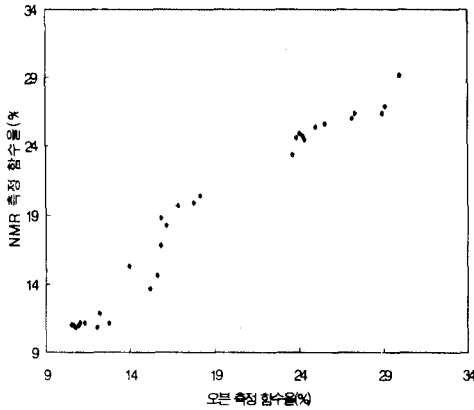


Fig. 4 Prediction model for moisture measurement

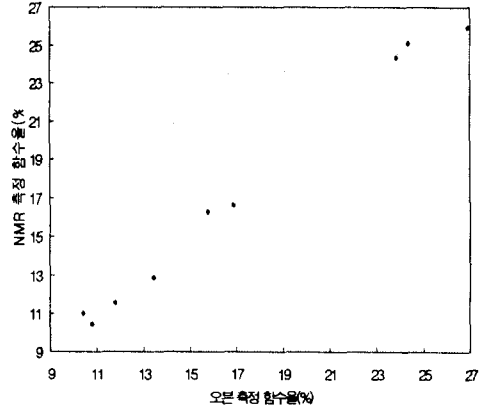


Fig. 5 Calibration curve of the FID signals

3.3 Spin Echo 신호를 이용한 함수율 측정

Spin Echo 신호를 이용하여 고춧가루의 함수율을 측정하기 위해 25개의 샘플을 제작하였다. 샘플 제작방법은 상기와 동일하였다. 샘플의 전체 함수율 범위는 11%부터 25%였으며, 비교적 고르게 함수율 값이 분포하였다.

제작한 샘플 중 5개를 선택하여 기기의 calibration 곡선을 구하였다. 그림 6은 5개의 샘플에 대한 calibration 곡선이다. 결정계수 (R^2)는 0.95이었고 SEC는 0.264%였다.

Calibration한 곡선을 이용하여 20개의 샘플에 대하여 검증을 실시하였다. 그림 7은 측정 결과를 나타내고 있으며, 오븐법을 통하여 측정한 함수율과 NMS110을 이용하여 측정한 결과를 비교하고 있다. 측정에 대한 결정계수는 0.907이었고, 검증오차(SEP.)는 1.45%였다.

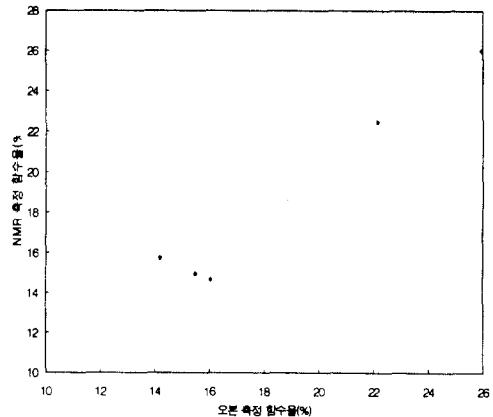


Fig. 6 Calibration curve for Spin Echo

Spin Echo에 의한 모델은 FID보다 더 낮은 성능을 갖는 이유는 고춧가루에 포함된 수분의 비율이 낮아 Spin Echo의 신호의 강도가 낮고 잡음이 많은 것을 판단된다.

4. 요약 및 결론

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

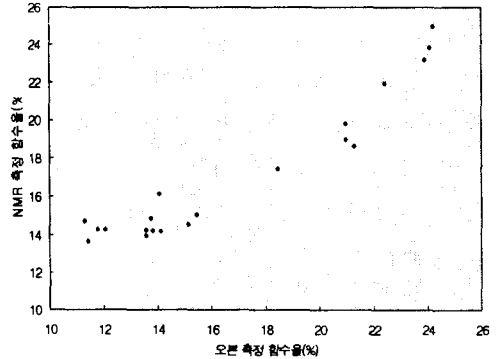


Fig. 7 Prediction model for moisture measurement

연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 고춧가루의 함수율을 측정하기 위한 측정 알고리즘을 개발하였다.
2. FID 신호구간을 정하고 각 구간에서 함수율 측정평가를 하였다. 함수율 측정 구간이 0.05-0.1ms인 구간이 다른 구간에 비해 함수율 측정의 정확도가 높았으며, 결정계수는 0.883, SEP.는 1.32%였다.
3. 선정된 측정 구간을 이용하여 FID 신호를 획득하였다. 9개의 샘플을 이용하여 calibration 곡선을 30개의 샘플을 이용하여 모델을 검증하였다. 결정계수는 0.956, SEP.는 1.42였다.
4. Spin Echo 신호를 획득하여 측정 알고리즘을 개발하고 20개의 샘플을 이용하여 모델을 검증하였다. 결정계수는 0.907, SEP.는 1.46였다.

위 결과를 종합하여 볼 때 10MHz NMR을 이용하여 고춧가루의 수분측정이 가능함을 알 수 있었다. 측정오차를 줄이기 위한 Hardware 및 알고리즘에 대한 연구가 추후 계속될 예정이다.

5. 참고문헌

강양원. 1991. 대류 및 복사 에 의한 분말고추의 열 및 물질 전달 특성. 석사학위 논문. 서울대학교 대학원.

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

A.Davenel and P.Marchal. 1992. Discriminant analysis applied to moisture

determination in raw materials for animal feed by pulsed NMR. Transactions of the ASAE 35(6):1891-1897

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

ASAE Standards, 41st Ed. 1994. ASAE S352.2 Moisture measurements-Unground Grain and Seeds. St.Joseph, MI:ASAE.

B.L.Miller, 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

E.W.Toller 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

Ernest W. Toller, Yen-Con Hung, 1990, Magnetic resonance for measuring moisture in wheat, corn, soybeans, pecans and peanuts, ASAE Technical Paper NO. 903008; ASAE; St. Joseph, MI.

Ernest W.Toller and W.L.Rollwitz. 1988. Nuclear magnetic resonance for moisture analysis of meals and soils. Transactions of the ASAE 31(5):1608-1615

Ernest. W. Tollner, W. L. Rollwitz, 1987, Nuclear magnetic resonance for moisture analysis, ASAE Paper NO. 87-1008; ASAE; St. Joseph, MI:ASAE

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

H.K.Leung, M.P.Steinberg, L.S.Weil and A.I.Nelson. 1976. Water binding of macromolecules determined by pulsed NMR. J. Fd. Sci. 41:297-300

J.H.Chung, and L.R.Verma, 1991, Measurement of Rice Moisture During Drying Using Resistance-Type Sensors, Applied Engineering In Agriculture Vol7(5):630-635

M.M.Banaszek and T.J.Siebenmorgen. 1990. Moisture Adsorption rates of rough rice. Transactions of the ASAE 33(4):1257-1262

S.O.Nelson, K.C.Lawrence, C.V.K.Kandala, D.S.Himmelsbach, W.R.Windham, and A.W.Kraszewski, 1990, Comparison of DC Conductance, RF Impedance, Microwave, and NMR Methods for Single-Kernel Moisture Measurement In Corn, ASAE Vol.33(3):893-898

T.J.Siebenmorgen, V.K.Bhumbla and Tracy R.Archer. 1994. NMR study of rough rice water mobility during drying. ASAE Paper NO. 946568. St.Joseph, MI:ASAE