국제 근적외 분광분석 회의

오 상 룡
(응용연구실)

필자는 지난해 5월 29일에서 6월 2일까지 일본의 과학연구 도시인 쯔꾸바시에 있는 일본 과학기술청 산하 연구교류 센타에서 열린 제 2회 국제 근적외 분광분석 회의에 참석하여 "근적외 분광분석법에 의한 녹차 추출물의 정량"에 관하여 발표하였다. 이해를 돕기 위하여 회의의 개요 및 근적외 분광분석법의 기초를 설명하고 회의에서 발표된 논문들을 소개코져 한다.

1. 회의 개요

이 회의의 공식명칭은 The Second International Near Infrared Spectroscopy Conference(2nd INIRSC)이며, 첫번째 회의는 영국 왕립화학회와 국제 근적외 분광분석 위원회가 공동으로 1987년 7월에 영국에서 개최되었다.

지난번 일본에서 개최된 것은 2번째 회의로 사단법인 일본 식품공업학회와 국제 근적외 분광분석 위원회가 공동으로 주최하고, 일본 농예화학회, 일본 분석학회, 일본 분광분석학회, 일본 발효공학회 등 일본의 16개 학회가 협찬으로 개최되었다.

총 참석인원은 178명으로 이중 주체국인 일본인이 136명 참석하였고, 그외의 나라에서는 미국이 12명으로 가장 많이 참석하였다. 우리나라를 비롯하여 오스테일리아와 서독이 각각 3명, 벨기에, 스웨덴, 영국 및 소련이 각 2명, 중국, 대만, 싱가포르, 말레이지아, 오스트리아, 불가리아, 카나다, 덴마크, 프랑스, 헝가리, 켄안, 노르웨이, 스위스 등이 각각 1명씩 참석하였다.

2. 근적외 분광분석법

식품공업에 있어서도 공산품과 같이 과학적인 품질관리에 대한 요구가 증가되고 있다. 따라서 짧은 시간에 많은 수량의 시료의 품질을 분석할 수 있는 방법이 요구되는데, 그 방법으로서는 비파괴 분석법이 가장 많이 활용되고 있다.

근적외 분광분석법은 시료의 외부로부터 입력되는 에너지와 방출되는 에너지의 차이로부터 시료의 이화학적 특성에 관계되는 정보를 얻는 방법이다. 식품의 비파괴 분석법은 사용되는 에너지의 종류에 따라 광학적인 방법, 방사선적 방법, 역학적 방법, 전자기학적(電磁氣學的) 방법이 있다.

광학적인 방법의 하나인 근적외 분광분석법은 식품의 품질성분을 분석하는 비파괴 측정법 중에서 가장 발전된 방법으로서, 식품 구성성분의 C-H, N-H, O-H 등의 관능기가 0.8~2.5μm의 파장영역에서 가지는 배음(overtone) 및 결합음(combination tone)에 의한 흡수를 이용한다.

근적외 분광분석법은 1960년대에 미국에서 활발히 연구되어 식품 품질의 비파괴 측정기술에 연관하여 발전되어 1970년대 후반기에 카나다 곡물위원회(CGC) 및 미국 농무성 곡물검사기관(FGIS)이 이 기술을 소맥의 단백질 측정에 대한 공정분석법으로 채용하기에 이르렀다.

현재 사용하고 있는 공정분석법으로서, 미국 곡류화학자 협회(AACC)는 소맥의 단백질 분석, 미국 분석과학자협회(AOAC)는 건조 야채중의 수분분석을, 국제 곡류과학기술협회(ICC)는 소맥의 수분과 단백질 분석, 그리고 미국 연방 종자유지협회(FOSFA)는 대두의 유지, 수분, 단백질 및 휘발성 물질의 분석에 대하여 종래의 화학분석 방법을 대신하여 동법에 의한 측정방법을 적용하고 있다.

근적외 분광분석법은 종래 습식의 화학분석법에 비해

1) 대량의 시약, 용매등의 화학약품을 필요로 하지 않고
2) 시료의 조제가 간편하며, 신속히 측정할 수 있고
3) 여러가지 성분을 동시에 측정할 수 있으며
4) 같은 시료를 여러번 반복하여 측정할 수 있고
5) 짧은 시간에 연속으로 측정할 수 있어
6) 공정중에 온라인으로 자동분석이 가능한 특징이 있다.

근적외 분광분석법의 이용은 단백질, 탄수화물, 지질, 수분 등 식품중의 일반성분의 정량분석에서

시작되었으며, 대상물도 곡류와 같이 수분 15% 이하의 비교적 수분함량이 적은 것이 많았다. 그러나 최근에는 일반성분 이외에 아미노산, 섬유 등의 분석을 시작으로 염분, 무기질과 같이 종래에는 근적외법으로 불가능하였던 성분의 정량분석에 응용이 많이 시도되고 있다.

또, 대상물도 분말상에서 시작되었으나 최근에는 슬라이스상의 반고형체 및 액체에까지 광범위한 이용이 가능하게 되었다. 또한 근적외법은 이러한 화학적 정보뿐만 아니라 물을 비롯한 식품성분의 존재상태의 해석에 있어서 유효한 수단이 되는 동시에, 소맥의 연경질의 판정, 손상전분의 판정 등 식품의 이화학적 성상의 분석과, 협잡물(이물)의 감정을 가능하게 하는 판별분석 등, 새로운 분야에 널리 이용되고 있다.

특히 이번 회의기간 중에는 Bran+Luebbe, Nireco, Shizuoka Seiki 등 11개 회사의 기기들이 전시되었는데, 일본에서 개발된 쌀의 품질을 평가하는 식미계(食味計)도 전시되었다.

3. 근적외 분광분석 기기의 동향

시판 근적외 기기는 크게 나누어 범용 기기와 단일 기능기기로 분류된다.

범용기기는 주로 연구용으로 개발된 것으로 회전격자와 프리즘 등을 사용해서 근적외 전파장역(0.7-2.5μm)을 연속적으로 분광시킬 수 있는 분광장치를 갖춘 대형기기이다.

범용기기는 얻어진 스펙트럼을 상세하게 해석하기 위해서 컴퓨터를 설치하고, 새로운 시료에 대한 분석법과 스펙트럼의 해석법을 기초적으로 검토하는 등, 정성분석에서 정량분석에까지 널리 이용되고 있다. 한편, 한가지 기능을 갖는 기기는 회전격자와 프리즘을 대신해서 간섭 필터에 의해 여러종의 파장을 분광한다. 이 경우도 스펙트럼 해석을 위해서 내장된 마이크로 프로세서와 함께 외부의 마이크로 프로세서를 이용한다.

기본형의 단일기능 기기는 수분, 단백질, 지질, 탄수화물과 같은 주요성분에 관련해서 각각 1.93, 2.18, 2.31, 2.10μm 등의 키밴드와 1.68μm, 2.23μm 등을 보상 밴드로서 이용된다. 또, 상기의 파장에 여러종의 파장을 추가하여 분석대상 성분수를 늘린 준 범용기기도 개발되고 있다.

최근의 경향으로서 범용기기 또는 기능성이 높은 단일기를 호스트 기기로서 사용해서 이것에서 얻은 검량선을 이설시킬 수 있는 기능을 갖춘, 보다 가격이 저렴한 단일기능 기기의 개발이 진척되고 있다.

종래 근적외 분광분석법으로는 주로 비교적 수분이 낮은 분말시료만이 대상으로 되어 왔으나, 최근에는 슬러리상, 또는 액체시료용의 특수 셀이 개발됨에 따라 응용 범주가 넓어지고 있다.

액체시료용의 새로운 계측법은 광산란 투과반사법이라 불리어지는 특정 셀이 사용된다. 근적외광은 시료중앙을 투과한 후, 셀 밑부분의 세라믹판에 도달한다. 다시 시료를 통과해 셀 외부에 방사되고 보통과 마찬가지 방법으로 산란광이 검출된다. 셀내의 시료 두께는 100μm 정도로 플로우셀로서 연속측정이 가능하다.

또한, 분선전에 분쇄처리를 필요로 하지 않는 곡립을 대상으로한 완전한 비파괴 분석기기의 출현은 주목을 받고 있다. 동시에 근적외 기기를 온라인 계측으로 사용하기 위한 기술개발이 추진되고 있다. 미국에서는 1985년도에 10대에 가까운 온라인 기기가 식품공장을 필두로 많은 업종에서 사용되기 시작하였다. 최근에는 광 파이버 기술을 도입한 각양각색의 리모트 계측기에 의한 기술개발이 진행되고 있다.

4. 흡수 스펙트럼

근적외영역에서의 흡수는 모두 중적외영역에서의 기준 진동에 대한 배음 또는 결합음에 의한 진동에 의해 생기고, 특히 수소원자가 관련하는 원자단에 의한 흡수가 주이다. 기준 진동은 주로 신축진동과 변각진동으로, 조사 에너지는 여기된 분자내의 진동 및 회절운동의 에너지로서 소비된다.

2원자 분자의 경우 표준 진동은 원소간의 신축진동 뿐이지만, 3원자 이상의 분자에서는 변각진동도 가해져 극히 복잡한 진동형이 된다. 일반적으로 비직선상 분자에서 원자수를 N 개로 하면, 그 기준 진동은 (3N-6)개가 된다. 그러나, 4염화탄소와 같이 결합의 주위가 완전히 대창인 경우는 양극자 모멘트의 변화가 없어 흡수는 생기지 않는다.

근적외법에서 사용되는 파장역은 대상물의 특성과 측정의 목표에 따라 다음에 표기된 3가지로 분류된다.

1) 파장영역 I (결합음 영역) : 1.8~2.5μm

가장 많이 사용되는 파장영역으로 단일기능 기기로 시판되고 있는 기본적인 근적외 기기의 거의 모든 기기는 이 파장영역이 이용되고 있다. 이 범주의 흡수는 C=O의 2차 배음에 의해 1.90μm의 흡수를 제거하고, 모두 C-H, N-H, O-H 및 C=O의

결합음에 의해 생긴다. 다시말해 물의 O-H에 의해 1.93μm의 흡수 이외에, 지질의 -CH-에 의한 2.31μm 단백질의 펩타이드 결합(-CONH-)에 의한 1.98, 2.05, 2.18μm 및 탄수화물 분자내 -OH에 의한 2.10μm 등, 주요성분이 관계하는 흡수가 모두 존재하고, 그리고 비교적 민감한 흡수가 얻어진다.

이 파장영역에 있어서는 1.93μm의 물에 의한 흡수가 매우 강하고, 종종 수분이 20-30% 이상의 시료에서는 스펙트럼이 포화되고, 다른 성분에 의한 흡수는 이 강한 흡수에 가리어지게 되기 때문에 이용하려는 대상물의 수분은 20% 이하의 비교적 건조한 것이 바람직하다.

2) 파장영역 II(1차 배음영역) : 1.4~1.8μm

이 파장영역은 물의 O-H의 결합에 의한 1.45, 1.79μm의 흡수는 제거되고, 1.7~1.8μm의 C-H, 1.4~1.6μm의 N-H 및 1.4μm의 -OH와, 각각의 원자단의 1차 배음에 의해 흡수된다. 상기의 결합음 영역과 마찬가지로 주요성분이 관련하는 흡수가 모두 존재함과 동시에, 1.45μm의 물의 흡수가 흡수계수이면서 1.93μm의 약 1/3로 작고, 종종 수분이 50-60%의 고수분에 의한 것에도 적용이 가능하다.

3) 파장영역 III(2차 배음영역) : 0.8~1.1μm

이 파장영역은 물의 O-H 결합에 의해 0.96μm에 있어서 흡수를 제거하고, 1.0-1.1μm의 C-N 및 0.90~1.0μm의 N-H와, 각각의 원자단의 2차 배음에 의해 흡수된다. 전체에 흡수가 약하기 때문에, 소맥 곡립에 의한 측정과 수분 80% 이상의 다수분계 식품에 있어서 투과 스펙트럼의 측정으로 사용된다.

5. 제 2회 국제 근적외 분광분석 회의에서 발표된 내용

회의기간 중에는 근적외 분광분석의 실용화에 가장 큰 공헌을 한 미국의 Norris 박사의 근적외 분광분석의 역사와 금후의 전망 이외에 7건의 특별강연과 41건의 구두발표 및 20건의 포스터 발표가 있었는데, 그 내용은 대략 다음과 같다.

1) 농업 응용분야

특별강연에 나선 영국의 Murray 박사는 다년생 rye grass를 1주일 간격으로 채취하여 스펙트럼의 변화를 관찰한 결과, 2,308nm, 2,350nm에서는 성숙될수록 흡수도가 감소하고, 2,328nm, 2,270nm에서는 성숙될수록 흡수도가 증가하였다고 보고하였다.

그외는 breakfast cereals의 품질분석, 돼지고기 품질분석, 채소 육종시의 응용, NIR 자료를 이용한 시비량의 예측, 8개의 실험실을 연결하여 "the spectral matching", 네트워크를 구성한 것 등이 보고되었다.

2) 산업응용 분야

근적외 분광분석법의 산업응용 분야는 polymer의 생산 및 저장중 품질관리의 on-line, at-line, off-line 등 여러 형태로 활용되고 있다고 보고되었다. 그외의 산업은 제약산업, 화학공업, 식품공업 등 여러 분야에서 응용되고 있다.

특히 식품산업의 응용에는 필자가 발표한 TLC판을 이용한 녹차 추출물의 질소화합물 분석을 비롯하여, 중국산 및 일본산 차의 품질관리, 생차엽의 성분분석, 홍차의 theaflavin의 정량 등 차에 관한 보고가 많았다.

또한 식물성 유지의 순도판정, 낙농 유제품 중에서 우유에서 유래되지 않는 지방질의 정량, 맛의 평가에 이용, 일본산 간장 및 된장의 성분분석, 어육연제품의 수분분석, 당 및 아미노산의 개별 정량, 제당공업에서 공정관리, 배의 당도측정 등 많은 논문이 보고되었다.

3) 생의학 분야

의학 및 생물학 분야에서는 이제 NIRS의 이용이 시도되는 분야로 사람의 손을 직접 측정하여 혈액내의 deoxyhemoglobin, oxyhemoglobin 및 수분함량 측정을 시도한 것을 비롯하여 사람 두뇌내의 산소량의 직접 측정, 그리고 힘든 운동후의 근육피로시 이두근의 산소측정, NIRCT scan으로 산소를 추적 도식화 하는 등 주로 산소에 관한 연구가 많았으며, 이외에 손의 마비에 관한 연구, 간질환의 예측, 동물조직의 영상, 생체내 glucose 측정 등에 근적외 분광분석법을 이용한 보고가 있었다.

4) 자료처리 분야

자료처리 분야는 chemometric 기술에 기초를 둔 기기장치들, 광학적 data, 스펙트럼 변조 그리고 다른 연역적인 스펙트럼 data의 보정에 관계된 세부항목에 관한 특별강연을 비롯하여 완두콩의 품질예측, 품종별 원두커피의 볶음정도 측정, 시료중의 40종의 향기물질 확인을 위한 프로그램 등이 소개되었다.

5) 기계장치 분야

기계장치 분야는 multi-channel FTNIR의 기기적인 분야에 대한 유익한 강의와 diffuse-reflectance의 이론과 실제에 대한 강연이 있었고, Trebor, Tecator, Pacific Science, Shimatz, Sizuoka, Bran+Luebbe 등에서는 각각 자사 제품들을 소개 하였다.