

수소핵자기공명을 이용한 밀가루의 비파괴적 수분함량 측정

Nondestructive Moisture Content Measurement of Wheat Flour Using Proton NMR

조성인*	남기찬*	장성주*	정창호*
정회원	정회원	정회원	정회원
S.I.Cho	K.C.Nam	S.J.Chang	C.H.Chung

1. 서론

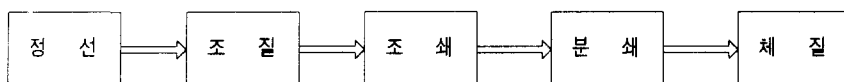
밀은 쌀을 주식으로 하는 우리 나라 실정에서는 빵, 국수등을 비롯한 식품의 원료로 주로 사용된다. 밀은 가공의 편리를 위해 밀가루로 제조되며, 이때의 각 성분은 <Table 1>에서 보는 바와 같이 탄수화물류와 단백질이 주종을 이루고 있다. 미량성분으로는 칼슘과 인이 다른 곡류에 비해 많이 함유되어 있으며, 밀가루도 대체로 같은 경향이다.

Table 1. Chemical composition of wheat (unit:%)

구 분	수분	단백질	지질	탄수화물	당질섬유	칼슘	인	기타
밀 알	11.80	12.00	2.90	69.00	2.50	0.07	0.39	1.34
밀기울	11.10	11.20	1.40	74.20	0.30	0.05	0.22	1.53

밀의 제분은 원료인 밀에서 배유, 배아, 피를 각각 그 조성의 차이를 이용해서 가급적 완벽하게 분리하여 배유를 미세한 가루로 해서 가공, 채취하는 것을 원리로 한다.

제분공정을 간단히 나타내면 다음과 같다. (송현숙, 1998)



밀가루의 품질을 좌우하는 인자는 밀의 작물적인 요인으로서 밀 고유의 특성과 재배조건 및 병충해 등에 의하여 야기되는 인자, 가공하는 과정에서 변형될 수 있는 인자(표백, 숙성, 효소 첨가 등), 단백질, 점도, 효소함량, 흡수율, 회분 및 색상, 입도(particle size), 손상전분, 첨가물, 숙성 등이 있다.

수분은 영양소는 아니지만 식품의 품질평가에 있어서 가장 기본적인 항목이다. 실제 밀가루 가공 공장에서는 정선공정의 tempering 단계와 완제품 출하 직전에 제분 함수율을 측정한다. 함수율 측정 방법은 NIR과 항온건조법을 이용한다. 제분 수율은 압력과 온도에는 무

* 서울대학교 농업생명과학대학 생물자원공학부 농업기계전공

관하며 제분 함수율에 영향을 받는다. 제분 함수율이 증가함에 따라 제분 수율은 감소하고 명도(L)는 증가하며 회분함량은 감소한다. 제분 함수율이 감소하면 그 반대의 효과가 있다. 따라서 밀가루의 제분 수율과 품질의 인자로서 밀가루의 제분 함수율의 측정이 필요하다.

밀가루의 정확한 함수율 측정은 건조 및 저장 과정에서 열에너지의 효율적 이용과 품질향상에 기여하게 된다. 수분 함량이 과다하면 저장 중 부패하거나 미생물에 의한 변질을 가져와 품질의 저하와 손실을 유발한다. 또한 과소하게 되면 열에너지의 낭비를 초래한다.

NMR은 측정하고자 하는 물질에 물질에 손상을 주지 않고 각종 검사등을 반복적으로 측정할 수 있는 수단으로 화학, 생물, 의학 등 여러 분야에 널리 쓰이고 있다. 그러나, NMR은 측정장치의 가격이 너무 비싸고, 측정할 수 있는 시료의 양이 적었기 때문에 다양한 용도와 그 정확성에 비하여 농산물과 식품류의 분석에 사용되지 못하였다.

최근에는 저자장의 비교적 저렴한 NMR 기기가 개발되어 가격이 낮아졌으며 NMR로 측정할 수 있는 시료의 크기도 커져 농업과 식품산업에 NMR의 이용이 가능해졌다. 저 자장의 NMR은 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 저 자장의 pulsed NMR은 다양한 펄스 기법을 사용하여 수분, 지방, 당도 등에 대한 정량적인 분석이 가능하다.

본 연구의 목적은 함수율이 서로 다른 밀가루의 FID 스펙트럼 신호를 획득하고, 특정한 구간(0.05ms~0.1ms)의 값이 함수율과 선형적인 관계가 있음을 밝혀 NMR을 이용한 밀가루 함수율 측정이 가능함을 밝히는 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1 10MHz Pulsed NMR System

일반적인 pulsed NMR system은 공명 주파수를 발생시키는 RF switch, 샘플에 전달하는 에너지 펄스의 폭을 조절하는 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 증폭하는 pre-amplifier, 신호를 디지털 값으로 변환하는 digitizer, 그리고 magnet으로 구성된다. NMR을 이용한 측정의 정확도는 공명 주파수가 클수록 향상되지만 상대적으로 가격이 높아서 실용화하기에는 문제점이 있다. 본 연구에서는 가격면에서 실용화의 가능성이 높으며 FID, spin echo, CPMG, T_1 , T_2 측정이 가능한 10MHz pulsed NMR장비(NMS110, Bruker사)를 사용하였다.

2.2 FID 측정 알고리즘 개발

FID(Free Induction Decay)신호는 NMR에서 가장 기본이 되는 신호이다. FID 신호는 영구자석이나 초전도자석에 놓인 샘플에 정자기장의 방향과 수직으로 공명주파수와 동일한 주

과수를 갖는 강한 RF(Radio Frequency)전자파를 형성할 때 일어나는 현상으로, 샘플이 공명현상을 일으키고 에너지를 흡수하였다가 방출할 때 획득되는 신호이다.

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

신호대 잡음비를 높게 하기 위해 1개의 샘플에 대하여 5번 측정된 값들의 평균 FID 신호를 이용하였고, 신호구간은 0.05ms에서 0.1ms이다.(조성인의 2인, 1996)

2.3 시료 및 샘플 제작

본 연구에서는 국산 밀가루를 시중에서 구입하여 시료로 사용하였다. 수분측정에 있어서 주의할 점은 시료 자체의 수분이 변화하기 쉬워서 조금만 부주의하면 방습 또는 흡습하게 된다. 따라서 수분의 증감 현상 및 시료 전체를 대표할 수 있는 시료의 조제가 필요하므로 시료의 특성을 충분히 파악하고 적절한 시료 축분 및 균질화 처리가 요구된다.

구입한 밀가루의 함수율 측정범위를 넓게 하기 위하여 다음과 같은 방법으로 샘플의 함수율을 조절하였다.

먼저, 향온 항습기를 사용하여 습도를 조절함으로써 샘플의 함수율을 높였으며, 향온 항습기를 사용하여 제조할 수 없을 정도의 낮은 함수율의 샘플은 건조기와 데시케이터를 사용하여 만들었다. 이렇게 만든 샘플은 전체적인 함수율 평형을 위해서 4°C 저온 저장고에 1주일 동안 보관하여 함수율의 평형을 맞추었다.

함수율이 평형이 되도록 한 샘플을 실내에서 2시간정도 tempering을 거친 후, 시험관에 5g씩 나누어 NMR의 FID 신호를 획득하기 위한 샘플을 만들었다.

중량을 측정하기 위해 실험에 사용한 저울은 독일의 Sartorius사에서 만든 모델명 BP3100S로 측정 정밀도는 0.01g이었다.

본 연구에서는 여러 건조법 중에서 상압 가열 건조기(오븐법)를 사용하여 함수율을 측정하였다. 모든 함수율의 표시는 습량기준 함수율을 사용하였다.(주현규의 5인, 1995)

3. 결과 및 고찰

밀가루의 함수율 측정 실험에 52개의 샘플을 사용하였다. 26개의 샘플은 모델개발에, 나머지 26개는 모델검증에 사용하였다. 샘플의 함수율 범위는 2%~18%이었다.

Fig. 1은 함수율에 따른 FID signal을 나타낸 것이다. 그래프가 위쪽에 있을수록 함수율이 높은 상태가 되며 각각의 신호에 대한 함수율은 아래에서부터 2.5%, 5.4%, 11.8%, 14.8%, 19.2%, 23.8%이었다.

Fig. 1에서 나타난 것과 같이 밀가루의 함수율에 따라 NMR 신호의 전체적인 강도가 다르게 나타났고, 함수율이 높을수록 신호의 값의 기울기가 높게 나타나므로 그 함수율의 측

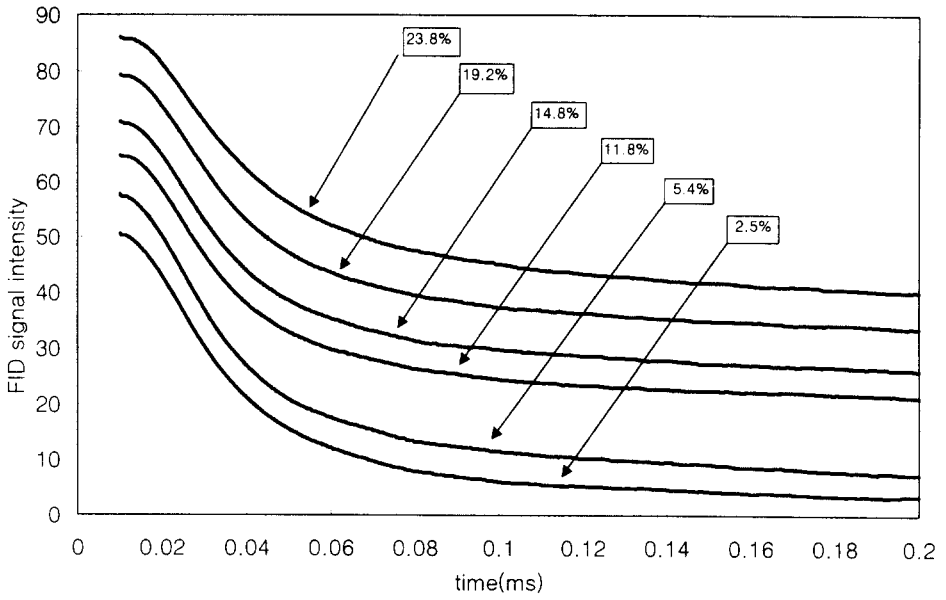


Fig.1 FID raw signals with various moisture contents

정이 가능함을 알 수 있었다.

FID 신호중에서 잡음에 대한 효과를 줄이기 위해 신호값들의 5회 평균을 구하였다. 이렇게 하여 구하여진 FID signal 중에서 0.05~0.1ms사이의 값들의 평균값을 얻은 후 이 값으로 모델을 개발하는 데 사용하였다

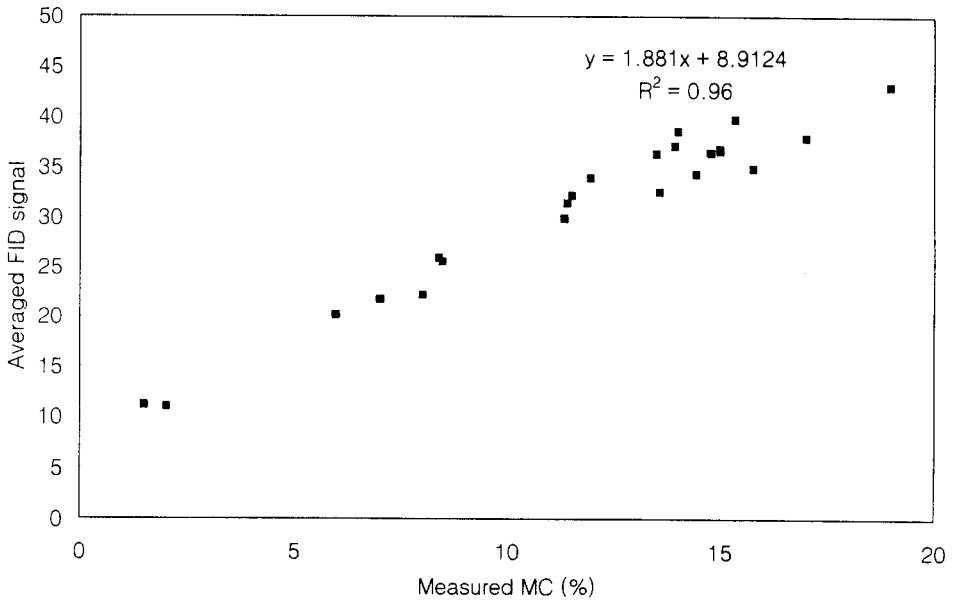


Fig. 2 Prediction model for moisture content

Fig. 2는 오븐법으로 측정한 함수율과 NMR 신호(FID)와의 관계를 선형화한 모델이다. Fig. 2에서 얻은 모델의 결정계수(R^2)는 0.96이며 표준오차(SEC)는 1.84%이었다.

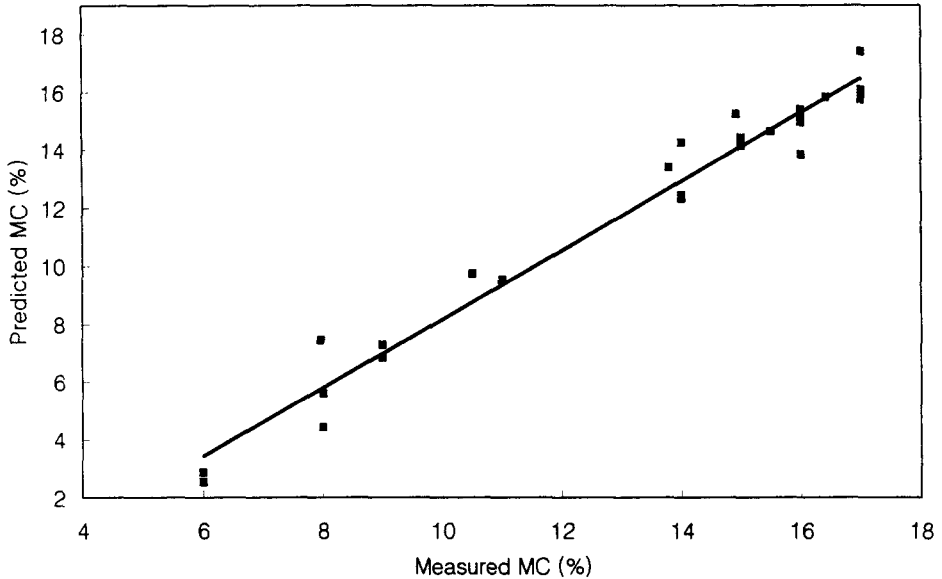


Fig.3 Validation for the moisture content prediction

Fig.3은 수분측정 검증 그래프로, 모델 검증의 결정계수(R^2)는 0.97이며 검증오차(SEC)는 0.87%이었다. 이를 도표로 요약하면 Table 2와 같다.

Table 2. The result of moisture content measurement using FID

classification	Prediction	Validation
No. of samples	26	26
range of MC	2~18%	
R^2	0.96	0.97
SEC(Standard Error of Calibration)	1.84%	
SEP (Standard Error of Prediction)		0.87%

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 10MHz pulsed NMR을 이용하여 밀가루의 함수율을 측정하기 위한 실험을 실시하였으며, FID 신호를 이용하여 밀가루의 함수율을 측정하기 위하여 52개의 샘플을 제작하였으며 26개를 이용하여 예측모델을 개발하고 26개 샘플을 이용하여 검증을 실시하였다. 먼저, FID 신호를 이용하여 밀가루의 함수율 측정 모델을 개발하였다. 예측 모델은 함수율 2~18%의 구간에서 오븐법으로 측정한 26개 샘플의 함수율과 비교되었으며, 예측 모델

의 결정계수(R^2)는 0.96이었고 표준오차(SEC)는 1.84%이었다. 예측 모델을 이용하여 검증결과 검증 결정계수(R^2)는 0.97이었고, 검증오차(SEP)는 0.87%이었다.

그러므로 10MHz pulsed NMR을 이용한 밀가루의 비파괴적 함수율 측정이 가능하다고 판단된다.

5. 참고문헌

1. 노대현. 1998. 수소핵자기공명을 이용한 고춧가루의 수분 및 지방함량 측정 알고리즘 개발. 석사학위 논문. 서울대학교 대학원.
2. 송현숙. 1998. 밀의 구성성분과 제분. 농촌진흥청.
3. 송현숙. 1998. 밀가루의 품질 및 보관시 주의사항. 농촌진흥청.
4. 주현규외 5명. 1995. 식품분석법. 학문사. p168-187
5. Bruswitz, G. H., and M. L. Stone. 1987. Wheat moisture by NMR. Transactions of the ASAE 30(3):1086-1090
6. G. H. Bruswitz, and M. L. Stone. 1987. Wheat Moisture by NMR. Transactions of the ASAE 30(3):1086-1090
7. 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