

수소 핵자기공명을 이용한 과실의 비파괴적 당도측정 시작기의 개발⁺

Development of NMR Based Prototype Sensor for Non-destructive Sugar Content Measurement in Fruits.

조성인* 정창호*
정회원 정회원
S. I. Cho C. H. Chung

ABSTRACT

A 4.1MHz ¹H Nuclear Magnetic Resonance(NMR) sensor was designed and manufactured to evaluate the internal quality of fruits. The magnet console having 963gauss magnetic field induction was used for the NMR sensor. To optimize and evaluate the NMR sensor, glycerol and sugar-water solutions were used. ¹H(proton) resonance signals were used to estimate the sugar contents in fruits. Artificial neural network models were developed to predict sugar contents in fruits from the proton resonance signals. The standard errors of prediction(SEP) were 0.565(apple), 0.394(pear) and 0.415(kiwi), respectively. The result implied that it was possible to evaluate apple, pear and kiwi into 3 grades using the NMR sensor.

주요 용어(Key words) : 핵자기공명(NMR), 당도(sugar content), 신경회로망(neural network), 공명신호(resonance signal), 사과(apple), 배(pear), 키위(kiwi)

1. 서론

최근 들어 소비자의 생활이 개선됨에 따라 청과물에 대한 소비자들의 욕구는 외부 형상에 의존하지 않고, 당도와 신선도와 같은 기준들이 점차 중요한 과일의 선택기준이 되고 있다. 따라서 청과물에 대한 내부품질에 대한 연구가 현재 진행중이거나, 연구되었다. 과일의 품질은 대부분 품종, 모양, 크기, 색깔과 같은 외형적인 기준으로 판별되고 있으나, 그 기준이 명확히 설정되지 않고 있다. 현재 국내에서 일반적으로 사용되고 있는 내부품질 인자로 당도를 측정하는 방법은 전체 과일 중 몇 개를 선정하여 생즙을 낸 후 굴절당도계를 이용하여 판별하는 방법이 보편화

되어 있으나 측정시간이 다소 많이 걸리고, 전체 과일중 몇 개만을 선택하여 측정하므로, 대체적인 당도 경향만을 측정할 수 있어 전체 과일에 대하여 당도를 대표할 수 없다. 따라서, 청과물에 대하여 정확한 품질 판정이 가능하려면 개개의 청과물에 대하여 당도를 측정하고, 선별하는 연구가 필요하다.

내부품질 판정을 위한 연구는 1970년대부터 구미각국에서는 광학적 특성, 방사선, 초음파, 근적외선, 전기적 물성 등을 이용한 비파괴적 연구가 진행되고 있다. 현재 연구되고 내부품질 판별 측정방법중 ¹H NMR(¹H Nuclear Magnetic Resonance, 핵자기공명법)은 샘플의 크기, 밀도, 색깔, 무게, 균일도, 손상정도 등에 대한 영향이

* 서울대학교 농업생명과학대학 농공학과 농업기계전공

+ 본 연구는 1994~1995 농촌진흥청 특정 연구과제 지원에 의해서 수행되었음.

적이고, 시료를 비파괴적으로 측정할 수 있으며 동일 샘플에 대하여 연속측정이 가능하며, 샘플의 크기나 색깔 등에 민감한 다른 측정방법에 비해 장점을 가지고 있다. NMR이 농업에 이용 가능한 분야로는 농산물의 함유율, 지방 및 당도측정에 응용이 가능하고 일부 분야는 상용화 추세에 있다.

Cho 등(1991)은 200MHz 고분해능 NMR을 이용하여 당도를 측정하였다. 일반적으로 Single pulse를 이용하여 획득된 신호는 물에 해당하는 신호안에 당도를 나타내는 신호가 포함되어 당도를 정확히 측정하기 어려우므로, Inverse recovery pulse를 이용하여 물의 신호와 당도의 신호를 분리하여 1.8%까지 당도 측정의 정확성을 향상시켰다. Ray와 Krutz(1993)는 5.35MHz NMR을 이용하여 체리에 대한 내부품질 선별에 대한 실험을 실시하였다. Spin echo pulse법을 이용하여 중량 및 당도를 측정하였으며 상관계수 r 은 각각 0.98, 0.95 이었다. Zion 등(1993)은 85.5MHz NMR을 이용하여 복숭아에 대한 스펙트럼을 획득하였다. Probe로 20mm의 surface coil을 사용하였으며, 스펙트럼을 분석하여 당도를 판정하였는데 상관계수는 0.907이었다. Strohshine 등(1994)은 5.35MHz NMR을 이용하여 사과, 오렌지, 토마토에 대한 당도 측정연구를 하였다. Echo pulse를 개선한 Adjust Echo ratio를 변수로 당도를 측정한 결과, 각각의 결정계수는 0.84(사과), 0.33(토마토), 0.67(오렌지)이었다. Cho 등(1990)은 Interactive graphic simulation을 이용하여 당도측정에 사용될 수 있는 자석상자를 설계할 수 있는 프로그램을 개발하였다. 신경회로망 모형은 학습 능력이 있고, 왜란에 강하고, 비선형적인 관계를 잘 표현할 수 있다. NMR 스펙트럼에서 물의 신호와 당도의 신호는 인접하여 당도의 신호를 검출하기가 일반적으로 어려우므로, 왜란에 강하고 비선형적인 관계를 비교적 잘 표현할 수 있는 신경회로망 모형을 본 연구에 적용하였다. 여기서는 Single pulse를 통해서 획득된 신호를 신경망학습을 통해서 당도를 예측하는 모델을 개발하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

가. 샘플 및 제작 방법

청과물에 대한 예비 실험을 위해 설탕물 샘플을 14개 제작하여 사용하였다. 설탕물에 대한 실험을 하기 전에 실험용 샘플은 직경 3cm, 길이 20cm의 유리관에 동일한 질량의 증류수를 준비하고 설탕(실험에서는 순수한 Sucrose만을 사용)의 질량을 변화시켜 당도를 고르게 분포하도록 만들었다. 실험에서 사용된 설탕물에 대한 당도는 순수한 증류수, 3.1%, 5.8%, 6.9%, 8.7%, 10.5%, 11.9%, 15.7%, 17.6%, 18.9%, 19.7%, 22.2%, 22.5%, 26.8%와 Glycerol이다.

실험에 사용된 청과물은 사과, 배, 키위이었다.

나. NMR System

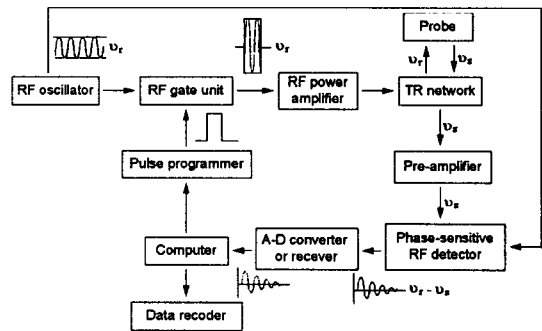


Fig. 1. Block diagram of the NMR System

그림 1은 NMR장치의 전체 블럭도이다. NMR장치는 RF 스위치, 펄스 프로그래머, RF Power 증폭기, TR 회로, Probe, Receiver, Digitizer, 자석으로 구성되며 각 기기의 기능 및 작동 원리는 다음과 같다. RF Switch는 공명 주파수(Larmor frequency)를 발생시키는 장치로서, RF Power 증폭기와 Receiver에 전달되어 기준 주파수로 활용된다. 펄스 프로그래머는 PC에서 제어되며, PC상에서 일정주기의 신호와 반복회수가 결정되면 실험에 이용되는 제어신호를 발생한다. RF Switch에서 생성된 신호는 RF장을

형성하기에 미약하므로 RF Power 증폭기에서 800~1,000 Watts까지 증폭된다. 증폭된 신호는 T/R 회로를 통하여 정자기장내에 위치한 Probe에 전달되어 Probe내에서는 RF장을 형성한다. 일정한 주기의 RF장이 샘플에 입사되면, 샘플은 공명을 일으키고 에너지를 흡수하게 된다. RF장이 제거되면 Probe내에 있는 샘플은 정상상태로 돌아가면서 흡수한 에너지를 발산하고, Probe는 발산되는 신호를 검출한다. 검출된 신호는 T/R 회로를 통해 Pre-Amplifier에서 증폭된 후, Receiver를 통해서 변조·증폭되고, Digitizer를 통하여 Computer로 전송된다. 시스템 본체는 미국 SwRI 연구소에 주문 제작되었으며, 자석상자와 Probe는 자체에서 제작되었다. Digitizer는 Digital Oscilloscope(PM3824, Fluke, USA)로 대체되었다.

다. 자석상자 설계 및 제작

실험을 위해 공명주파수인 4.1MHz에 해당하는 자장의 세기는 963gauss(20°C 기준)이다. 해당하는 강도의 자석상자를 Interactive graphic simulation 프로그램을 통해 그림 2 같이 제작하였다. 자석의 재질은 Ceramic F2계열인 Ferrimag 8A를 이용하였으며, 자장의 흐름을 위해 자석주위에 SS-41 철판을 설치하였다. 그리고 자석상자의 중앙에 Probe와 샘플이 위치할 수 있도록 제작하였다. 위와 같은 FEA에 의해 25°C에서 예측된 자석상자의 성능은 중심에서는 B_0

값이 979 gauss였고, 자장의 균일도는 1471ppm이었다.

라. 운용 프로그램 개발

전체 시스템을 운용하기 위한 프로그램의 흐름도는 그림 3과 같다. 펄스 프로그래머는 프로그램을 통해서 원하는 주기의 신호를 발생시키게 되므로 컴퓨터 상에서 원하는 주기를 발생시킬 수 있도록 프로그램을 작성한 후 DIO Board를 통해서 전송하고 이를 실행시키게 된다. 펄스 프로그래머에 전송된 프로그램은 RF 스위치, Receiver, Digitizer 등을 제어하는 프로그램과 통합하여 전체 시스템을 적절히 구동하게 된다.

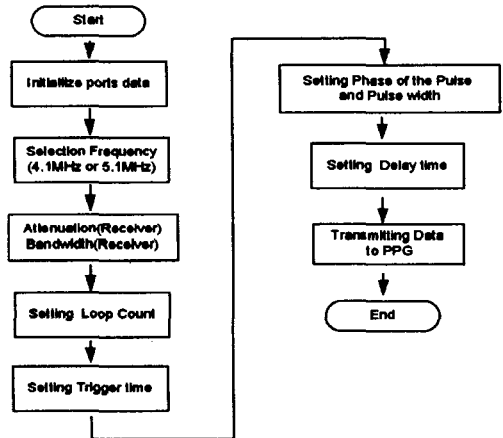


Fig. 3. Flow chart for the operation

3. 결과 및 고찰

가. 글리세롤에 의한 시스템 최적화

전체 시스템을 최적인 공명상태로 설정하기 위해 글리세롤(Glycerol)샘플을 제작하였다. 전체 시스템을 작동시킨 후 동조회로를 4.1MHz에 맞추기 위해 진공 가변 콘덴서를 조정하여 동조시킨 후 그림 4와 같은 신호를 획득하였다. 동조에 대한 확인 여부는 최대의 신호가 나올 때를 동조된 것으로 간주하였다.

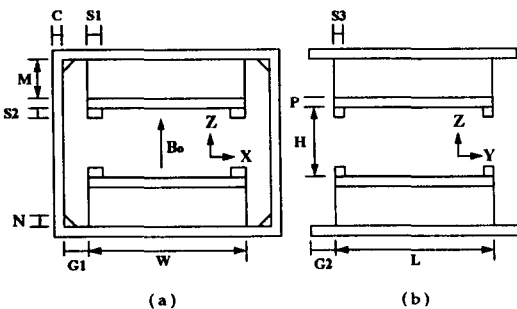


Fig. 2. Permanent magnet console for the NMR sensor

오실로스코프의 Time base는 $10\mu s$ 이었고 8, 192개의 데이터를 획득함으로써 1.6ms 동안의 FID 공명신호를 얻었다. 획득된 신호는 잡음에 약하여 8개의 신호를 디지털 오실로스코프 상에서 평균하였다.

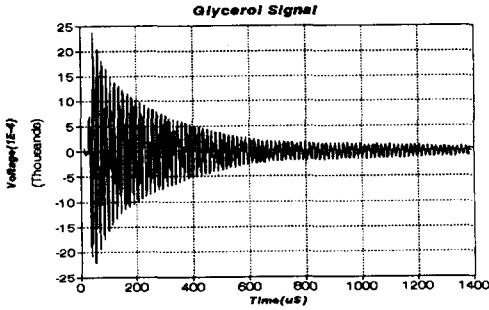


Fig. 4. Resonance signal from glycerol

획득된 신호는 시간에 따라 진동하는 신호이므로 신호를 그대로 사용하지 않고 Envelope를 구하였다. Envelope는 그림 5와 같다. 그림에 나타난 바와 같이 글리세롤의 신호는 초기에 감쇠가 많은 형태의 양상을 나타내고 있으며 $800\mu s$ 이후부터는 감쇠가 완료되어 가는 양상을 나타내고 있다.

그림 5를 관찰하면 측정 가능한 신호는 약 $50\mu s$ 이후부터 나타나게 된다. $50\mu s$ 이전의 신호는 두 부류로 나누어지는데 FID를 위한 입력신호 (6.5μ)와 신호의 입력이 차단된 이후 동조코일이 샘플로부터 유도되는 신호를 검출하기까지의 대기 상태의 신호이다.

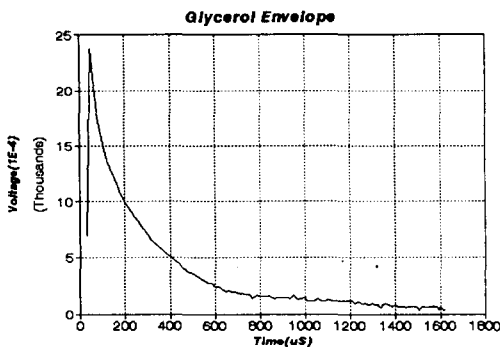


Fig. 5. Envelope of the glycerol resonance signal

획득된 신호는 지수 함수적으로 감소하며 진동하는 신호의 양상을 나타낸다. 지수적으로 감쇠하는 정도를 나타내는 시간상수 T_2^* 는 식 1에 의해 구할 수 있다.

$$A = A_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2^*}\right) \quad (1)$$

A = 출력 신호

A_0 = 출력 신호의 최대 값

T_2^* 는 물체의 고유한 값이나 자기장의 균일도와 샘플의 종류에 따라 값이 다르다. 이 값을 측정하여, 분석하면 샘플내의 당도나 수분을 측정할 수 있다.

나. 설탕물에 대한 실험 및 분석

글리세롤에 의해 전체 시스템의 환경을 설정한 후 14개의 설탕물에 대해 실험을 하였다.

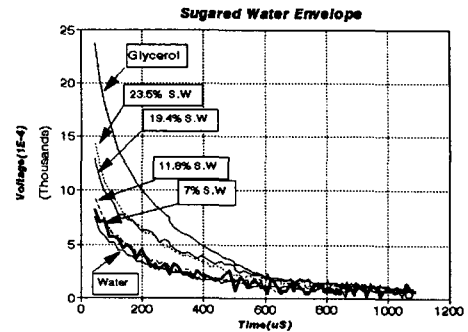


Fig. 6. Comparison of exponentially decay signals from several sugar-water solutions

그림 6은 글리세롤을 포함하여 6개의 다른 당도를 갖는 설탕물 샘플에 대한 Envelope를 동일한 그림에 나타내었다. 그림에서와 같이 $800\mu s$ 이후에서는 당도가 높은 샘플과 낮은 샘플이 동일한 값으로 감쇠하는 현상을 보이게 되어 구분이 되지 않는다. 순수한 물의 감쇠는 비교적 늦은 편이고 당도가 높은 샘플은 감쇠가 빨리 되는 양상을 보이는데, 그 이유는 당도가 높은 샘플의

수소원자는 순수한 물에서보다 움직임이 활발하지 못하기 때문이다.

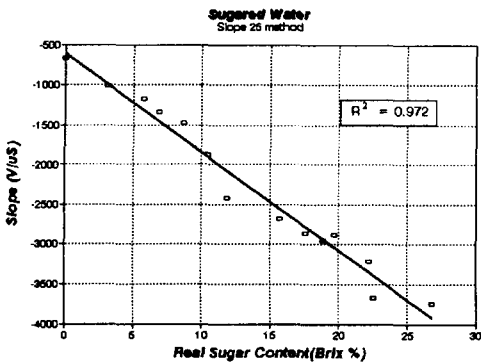


Fig. 7. Correlation between slope and sugar content

T_2^* 는 본래 시스템의 성능에 따라 그 값이 변할 수 있는 값이므로 정확히 구하기 힘들다. 따라서, 본 실험에서는 T_2^* 를 구하지 않고 Envelope상의 두 점을 선정하고 두 점에 대한 기울기를 변수로 사용하여 당도를 예측하였다. 선정된 두 점에서의 기울기는 $100\mu s$ 와 $150\mu s$ 에서의 기울기이며, 다른 기울기 변수보다 당도를 잘 예측하였다.

그림 7은 설탕물에 대하여 두 점에 대한 기울기와 당도와의 관계를 나타내었다. 그림에서와 같이 비교적 간단한 방법으로 선형적인 모델을 이용하여 설탕물에 대해서는 당도를 쉽게 측정할 수 있다.

다. 청과물에 대한 실험 분석 및 결과

그림 8은 물, 사과, 키위의 Envelope를 비교한 그림이다. 각각의 샘플마다 신호 양상은 다르게 나타났다. 액체인 물이 다른 샘플에 비해 감쇠시간이 상대적으로 길게 나타났다.

청과물은 설탕물과 달리 반고체 상태이므로 설탕물과 같은 액체샘플에서의 신호처리와 같이 간단히 처리되지 않았다. 청과물내에는 수분, 당도, 고형분이 혼합되어 있어 각 성분

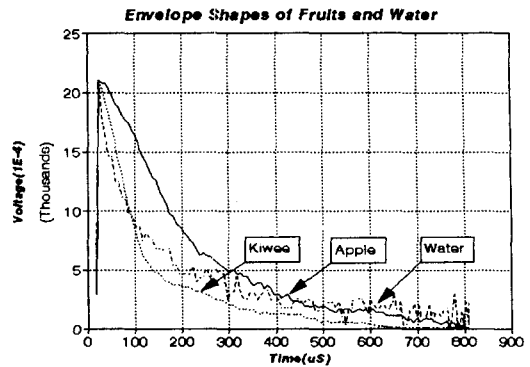


Fig. 8. Comparison of envelopes from water, apple, kiwi samples

각의 감쇠기울기를 가지게 된다. 따라서, 공명을 통해 획득된 신호는 각 성분의 특성을 반영하는 신호가 혼합된 형태로 존재한다. 따라서 청과물의 당도는 이러한 복합된 공명신호를 분석하여야 하므로 공명신호와 당도사이 비선형 함수로 존재한다고 가정할 수 있다. 과일의 당도측정은 디지털 당도계를 이용하였고, 측정부위는 측정 sample의 중심부였다. $100\mu s \sim 150\mu s$ 사이에 있는 data에서 $0.5\mu s$ 마다 기울기를 측정하여 공명신호의 Envelope data에서 당도와 일정정도 상관성이 있는 기울기를 채택하기 위해 SAS package를 이용하였다. 그러나 과일에 따라 감쇠형태가 달라서 사용되는 data도 과일별로 달랐다. 사과와 키위의 경우는 유의성이 높은 4개의 기울기를 8점의 data를 이용하여 추출하였고, 배의 경우는 14점의 data를 이용하여 7개의 기울기를 추출하였다. 추출된 기울기를 이용하여 신경망 학습의 입력변수로 이용하여, 당도 예측 모델을 개발하고 이를 학습후, 검증하였다. 신경망에 의한 학습조건은 다음과 같다. 신경망 구조는 3층 구조이며, 학습방법은 오차 역전달(Back Propagation)법이었고, 학습횟수는 각각 20,000이었다.

1) 사과에 대한 실험 및 결과

사과 샘플은 30개를 만들었다. 질량에 대해서

생기는 편차를 제거하기 위해서 동일한 질량(25.5g±0.2g)으로 제작하였다. 당도는 디지털 굴절당도계로 2회에 걸쳐 반복 측정한 후 평균을 취하였다. 사과 샘플의 당도는 10.6%~16.0%내에서 분포되었다.

신경망 학습을 위한 Input node의 수는 4개, Hidden node의 수는 4개, Output node는 1개를 이용하였다.

총 30개의 샘플을 당도분포를 고려하여 20개를 선택하여 학습자료로 이용하였으며, 나머지 10개를 이용하여 신경망 모형을 검증하였다. 그림 9는 신경회로망에 의해 학습된 결과를 바탕으로 하여 검증한 결과를 그림으로 나타내었다. 신경망을 기법을 통하여 검증했을 때, SEP는 0.565였다.

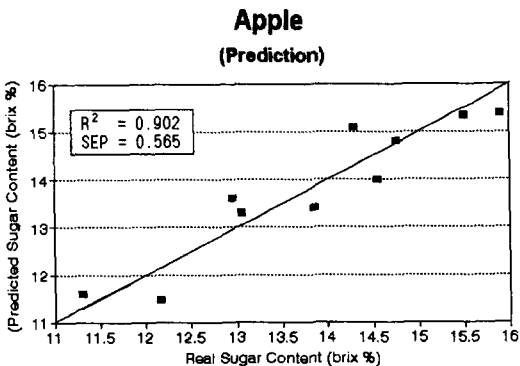


Fig. 9. Prediction of sugar content in apple using Multi-layer perceptron(MLP)

2) 배에 대한 실험 및 분석

배 샘플은 20개 만들었으며 각각의 질량은 질량에 의한 오차를 줄이기 위해서 40.4g±0.2g으로 제작하였다. 당도는 2회에 걸쳐 측정 후 평균값을 취하였고 전체의 당도는 사과보다 낮은 9.8%~13.1%(Brix%)이었다. 학습을 위한 Input node의 수는 7개, Hidden node의 수는 7개, Output node는 1개를 이용하였다.

샘플 20개중에서 당도를 고려하여 12개의 샘플에 대해서 학습을 실시하였으며 8개의 샘플로

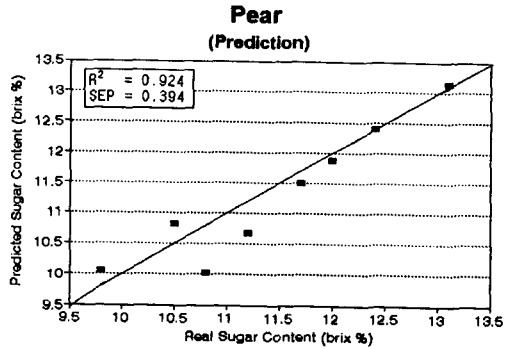


Fig. 10. Prediction of sugar content in pear using MLP

이를 검증하였다. 검증결과는 그림 10과 같으며, SEP는 0.394였다.

3) 키위에 대한 실험 및 분석 키위 샘플은 총 13개를 사용하였다. 사과나 배와 같이 일부분을 잘라서 샘플로 만들지 않고 전체를 샘플로 사용하였다. 키위는 장방향이 단방향보다 긴 형태이고 단방향의 직경이 대략 5cm이내의 크기를 가지고 있으므로 동조코일에 전체를 넣어 실험할 수 있었다. 그림 11은 동조코일내에서 위치한 키위의 모양을 나타내었다. 제작된 동조코일의 직경은 6cm이다. 당도는 1회에 의해 측정하였으며 8.7%~12.2%에 걸쳐 분포되어 있었다.

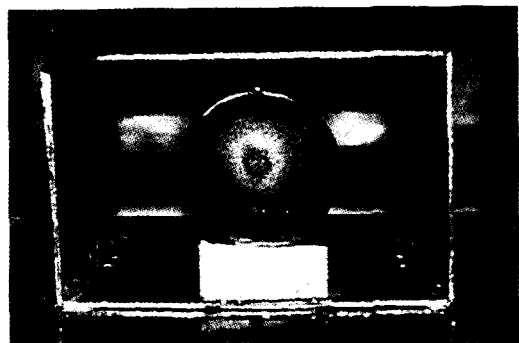


Fig. 11. Kiwi in the NMR probe coil

신경망을 학습을 위한 Input node는 4개, Hidden node의 수는 4개, Output node : 1개를 이용하였다.

샘플 13개중에서 당도분포를 고려하여 8개의 샘플에 대해서 학습을 실시하였으며 5개의 샘플로 이를 검증하였다. 검증결과는 그림 12와 같으며, SEP는 0.415였다.

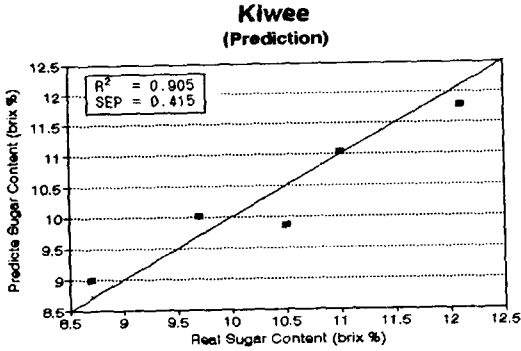


Fig. 12. Prediction of sugar content in kiwi using MLP

4. 결론

본 연구에서는 4.1MHz NMR 시스템을 이용하여 설탕물에 대한 예비실험 및 사과, 배, 키위에 대한 당도를 신경망학습을 이용하여 예측 모형을 개발하고 이를 검증하였다.

예비실험을 통하여 설탕물의 Envelope를 이용하여 당도를 예측하기 위해 Envelope의 기울기를 변수로 선택하였다.

청과물에서 획득한 공명신호에서 당도를 예측하기 위해, 당도를 측정된 공명신호에 대하여 비선형적인 모델로 설정하고 신경망기법을 이용하였다. 개발된 당도예측 신경망모형의 SEP는 0.565(사과), 0.394(배), 키위(0.415)이었다. 당도 측정의 범위가 4~5%의 전범위내에서 SEP가 0.4~0.5%이므로 95%이내에서는 2등급으로 분류가 가능하고, 66%내에서는 3등급이 가능하므로 NMR을 이용하여 당도는 3등급이내에서 선별이 가능함을 알 수 있었다. 사과를 예를 들면, 3등급의 범위는 12.4%, 12.4%~14.6%, 15%이상으로 분류할 수 있음을 알 수 있었다.

NMR을 이용하여 청과물의 당도를 선별할 때 95%의 확률 범위내에서 2등급이상에서 3등급의

선별이 가능함을 알 수 있었다. 키위는 측정 개수에서 사과와 배에 비해 적으나, 사과와 배와 달리 전체를 대상으로 NMR을 이용하여 당도를 측정하였으며, 전체를 대상으로 한 당도 측정의 가능성을 관찰할 수 있었다. 추후에 시스템의 보안, 신호처리방법의 개선, 전체 샘플을 집어넣어 측정할 수 있는 자석상자의 개발을 통해 다양한 청과물에 대하여 통계로 넣어 측정할 수 있는 자석상자의 개발 등 추가적인 연구가 필요하며 많은 샘플수를 확보하여 실험할 예정이다.

참고 문헌

1. Cho, Seong I., Veronique Bellon, Thomas M. Eads, Richard L. Stroshine and Gary W. Krutz. 1991. Sugar Content Measurement in Fruit Tissue Using Water Peak Suppression in High Resolution ¹H Magnetic Resonance. *Journal of Food Science* Vol.56(4): 1091-1094. (IFT)
2. Cho, Seong I., Gary W. Krutz, Harry G. Gibson and Kamyar Haghighi. 1990. Magnetic Console Design of an NMR Based Sensor to Detect Ripeness of Fruit. *Transactions of ASAE*, Vol. 33(4): 1043-1050.
3. James A. Freeman, David M. Skapura. *Neural Networks*. Addison Wesley
4. Ray, J. A. and G. W. Krutz. 1993, Quality Sorting of Sweet Cherries using Magnetic Resonance. Paper 93-6071. ASAE, St. Joseph, Michigan
5. Stroshine R. J., W. K. Wai, K. M. Keener and G. W. Krutz. 1994, New Developments in Fruit ripeness Sensing using Magnetic Resonance. Paper 94-6539. ASAE, St. Joseph, Michigan
6. Zion B., P. Chen and M. J. McCarthy. 1993. Evaluation of Soluble Solids Content of Fresh Prunes. Paper 93-6073. ASAE, St. Joseph, Michigan