

새로운 개념의 NIR-System 분석법 소개 (I)



조 훈 호
(일산실업(주) 연구실장)

■ 目 次 ■

- I. 서론
- II. 본론
 - 1. NIR-System의 개요 및 원리
 - 2. NIR-System의 특성
 - 3. NIR-System의 적용 및 활용
 - 4. NIR-System의 장단점
- III. 결론
 - 1. 주류산업에 NIR-System의 적용
 - 2. 당사의 활용
 - 3. 기대효과
- IV. 향후계획
- V. 참고문헌

I. 서론

최근 식품산업 및 주류산업이 급속도로 발전되고 소비자 기호와 소비욕구의 다변화로 다양한 식품 및 주류가 생산, 가공, 저장, 소비되고 있으며, 이 과정에 있어서 신속하고 정확한 식품 및 주류의 원료관리와 공정 및 제품 관리가 절실히 요구되고 있다.

오늘날 첨단과학기술의 발달로 분석방법도 눈부신 발전을 가져와 많은 종류의 새로운 분석방법이 개발되고 있으며, 실제로 적은 양의 시료로서 단시간에 실험결과를 얻을 수 있는 기기 분석이 응용되고 있다. 분석에서 가장 중요한 것은 무엇보다도 시료의 특성에 따라 정밀도와 재현성 그리고 안전성을 높이기 위해 알맞은 분석방법을 선택하는 것이다.

그러나 현재 대부분의 실험실에서는 습식 분석과 기기 분석이 병행되고 있으나 실제 식품규격기준 또는 자가품질관리 규격기준의 표준분석법은 이 같은 변화에 느리게 대응되고 있는 실정이다. 또한 환경을 우선적으로 생각하고 실천해야하는 실험실에서 습식분석법에 의한 환경오염(분석시약, 전처리 등)의 가능성이 있어 품질관리 분석법 자체가 환경오염의 주범일 수도있다는 아이러니를 연출하고 있는 것이 오랜 분석경험자의 한 사람으로서 부끄

러울 따름이다.

그리하여 당사 연구실에서는 수년 전부터



[그림 1] 당사에서 사용중인 비파괴 분석장비인 NIR-Systems

객관적이고도 표준화된 평가가 가능한 방법과 자동화되고 기계화된 평가방법을 모색하게 되었다. 그중 기존 습식분석법 보다 재현성과 신뢰성 및 안전성이 뛰어나 최근 품질관리 분석장비로 각광받고 있는 근적외선 분광광도법을 이용한 비파괴장비인 NIR-System을 소개하여 주류업계의 분석업무에 조금이나마 도움을 주고자 한다.

II. 본론

1. NIR-System의 개요 및 원리

적외선은 자세히 세분하면 근적외선(Near Infrared:NIR), 중적외선(Mid Infrared:MIR) 및 원적외선(Far Infrared:FIR)으로 분류된다.

근적외선(NIR)이란? 가시광선(visible)과 중적외선(mid-infrared) 사이에 존재하는 빛으로 500nm에서 2500nm(20,000~4,000cm⁻¹)대역의 빛을 말한다.

분자의 준위는 <표 1>과 같이 가시광선과 자외선의 흡수는 주로 외곽전자에 의해 일어나는데 비해 적외선의 흡수는 분자진동에 의해서 일어나는 것이 큰 차이점으로 근적외선은 가시광선보다 흡수도가 높고 IR보다는 흡수도가 낮다는 특징이 있다. 근적외선에서의 흡수는 주로 IR에서 유래되는 carbonyl기(-C=O), amino기(-NH), hydroxyl기(-OH) 및 ketone기(C=O)등 과 같은 작용기의 분자진동 에너지로 이루어진다. 보통 1,950-2,500nm 사이에 결

[그림 2]

전자기파의 분류와 파장의 크기

0.1 Å	10 Å	10 ³ Å	10 ⁴ Å	10 ⁶ Å	10 ⁸ Å	10 ⁹ Å
X-ray	UV	Visible	IR		Microwave	Radio
			Near-IR	Mid-IR	Far-IR	
			20000	4000	400	50 cm ⁻¹
			500	2,500	25,000	200,000 nm

합대(combination band)가 관찰되고, 그리고 500-1,950nm사이에서 1차부터 4차 배음대(overtone band)가 나타난다. 광원으로부터 근적외선이 시료에 조사되면 시료는 분자내 결합의 진동에 관련된 파장의 빛을 흡수하여 해당 파장의 빛의 세기가 감소한다. 이러한 세기의 변화는 시료내의 특정물질의 농도와 관련이 있으며, 그 변이는 검출기에 의해 검출되고 측정된 연속된 신호인 스펙트럼은 정량분석(qualitative analysis)과 정성분석(quantitative analysis)에 주로 사용된다.

NIR-System이란? Near Infrared Spectroscopy의 약어로서 근적외선 분광광도법이다. 1960년대 초 미국 농무성의 Dr. Karl Norris에 의해 농업분야에 처음으로 실용화된 후에 응용범위를 확대하여 최근에는 농업, 식품, 사료뿐만 아니라 화학, 생화학, 화장품, 의약, 석유화학, 제약, 고분자, 섬유분야 및 발효공업에 이르기까지 전 산업분야 널리 보급되어 그 진가를 발휘(?)하고 있다.

근적외선분광분석법은 정량 및 정성분석에 모두 사용할 수 있는데 우선 정량분석은 Beer의 법칙을 사용하여 측정시료의 투과도 및 반사도를 가지고 선형방정식을 얻어 사용하는데

먼저 기지의 시료를 수집 선택하여 시료에 조사된 빛의 산란효과를 보정 후 회귀분석을 실시 검량선을 유도해 내고 이를 검증 후에 적용하는 시스템으로서 절대정량 분석법이 아니고 상대정량 분석법이며 화학량 뿐만 아니라 일반적인 물리량도 측정할 수 있다.

2. NIR-System의 특성

근적외선의 영역에서는 결합음과 배진동에 의한 흡수가 일어나는 영역으로 중적외선 영역의 기본흡수보다 10-1000배 약하다. 따라서 중적외선을 이용할 경우 높은 흡수도로 인해 시료를 희석해야 하지만 근적외선을 이용하면 이와 같은 전처리가 필요 없기 때문에 신속하게 분광스펙트럼을 측정할 수 있다.

일반적으로 근적외선의 특징은 물질을 투과할 때 파장이 커질수록 흡광도는 증가하고 대역폭(bandwidth)과 경로길이(pathlength)는 감소한다. 또한, 파장이 짧아질수록 경로길이 및 대역폭은 증가하고 흡광도가 감소하므로 시료의 전처리가 필요하지 않다. 또한, 산란율이 작아 물리적인 영향을 적게 받고, 흡광도가 낮기 때문에 다량의 주성분만의 분석이 가능해진다.

<표 1>

spectrum의 종류와 응용분야

전자기파	파장	분자준위	분광법
라디오파	$10^3 \sim 10^1$ m	자전(spin)	NMR
마이크로파	$10^{-1} \sim 10^{-3}$ m	회전(rotation)	Microwave
적외선	$10^{-3} \sim 10^{-6}$ m	m진동(vibration)	IR
가시광선	$10^{-6} \sim 10^{-7}$ m	외각전자(outer electron)	VIS
자외선	$10^{-7} \sim 10^{-9}$ m	"	UV
X-선	$10^{-9} \sim 10^{-10}$ m	내각전자(inner electron)	X-ray

스펙트럼에 나타나는 흡수대역(absorption band)은 그 물질에 포함된 특정성분의 작용기가 그 파장에서 진동한다는 것을 의미하며, 물질의 화학적 성분의 조성에 따라 다르다. 따라서, 적절한 파장의 근적외선을 이용할 경우 여러 가지 화학성분을 선택적으로 측정할 수 있으며, 미량의 성분을 포함한 시료의 다성분(multi-component) 동시분석도 신속하게 가능하다.

이와 같이 NIR의 원리를 이용하여 시료에 NIR을 조사하여 그 시료의 스펙트럼을 얻은 후 그 스펙트럼에 의한 정보를 분석프로그램(software)을 이용 통계학적으로 수치처리하여 검량식을 작성한 후 실제 미지의 시료를 분석하는 것으로 시료의 전처리가 전혀 필요 없으며, 기존 분석법에 비해 시료의 채취 전처리 등에서 발생하는 분석오차가 없기 때문에 정밀도를 배가시킬 수 있다. 또한, 1분 이내 동시 다성분 분석이 가능하므로 측정횟수를 늘릴 수도 있고 공정제어 및 품질관리를 향상시킬 수 있으며 공정상 문제를 신속히 발견할 수 있어 그에 대한 파급효과는 매우 크다.

3. NIR-System의 적용 및 활용

1) NIR System의 적용

계량분석화학(Chemometrics ; Chemical molecular metrics)은 정확한 화학적 물리적인 정보를 얻기 위하여 수학 및 통계학적인 방법을 이용하여 해석하는 분석기법이다. 근적외선은 흡광도의 변위가 물리·화학적 성질의 변위에 비해 극히 미약하기 때문에 여러 가지 다변량(multi-variate)회귀분석법이 사용되고 있다. 주로 사용되는 방법은 다중선형회귀법(multiple linear regression ; MLR), 주성분분석법(principal component analysis ; PCA), 부

분최소제곱법(partial least squares ; PLS)이 사용된다.

2) NIR-System의 활용

① 농산물 품질관리를 위한 근적외선 분석법의 응용

- 과실 및 과채류의 분석 : 과실 및 과채류의 경우 당분이 가장 많은데 그중 자당(sucrose) 함량이 높아 자당의 흡수파장인 906nm에서 당도에 따라 2차 미분값에 다중선형회귀식을 이용하여 당의 함량을 정량하고 기타 수분 등의 성분을 정량하고 있다.
- 곡류중의 성분분석 : 곡물원료 및 분쇄된 곡물의 함수율, 지방, 단백질 그리고 아미노산 등의 주요성분들을 고유의 흡수파장대를 이용 필터방식으로 모델링하여 검량선을 작성 여러 가지 수학적 처리방법으로 분석에 활용하고 있다.
- 쌀의 식미 분석 : 근적외선을 이용하여 쌀의 호화도 수분 등의 분석치를 기초로 하여 식미(밥맛)를 판정할 수 있는 프로그램을 일본에서 개발 응용되고 있다.
- 우유 및 유제품의 성분분석 : 우유의 이물질 및 첨가제의 검출이 가능하고 카제인 함량을 측정하며, 온라인 공정으로 우유, 분유, 버터 및 치즈에 함유된 지방, 단백질, 수분 및 염분의 함량분석을 미국, 호주 등에서 개발, 활용되고 있다.

② 근적외선분석법을 이용한 원산지 판별법

- 한약재 등의 원산지 판별 : 생약은 자연계에서 얻어지는 물질과 그 대사생성물을 의약품으로 사용하기 위해 가공한 물료로서 품질관리를 보다 과학적으로 개선하기 위해 다성분을 이화학적인 방법으로 분석, 지표성분으로 설정하여 이를 패턴인식법으로 원산지의 평가분석에 응

용되고 있다.

- 국립농산물검사소에서는 참기름, 깨 등의 진위(가짜)의 판별에 활용 중에 있다.
- ③ 제약산업에서의 근적외선분광법을 이용한 온라인 공정관리

제약산업의 각종 분야 중 건조공정에서 수분함량 및 건조종말점을 정확히 제어할 수 없었으나, 근적외선분광법의 온라인(현장 반응조에 센서를 부착 상황실에서 자동관리) 공정관리를 통해 문제를 해결할 수 있었으며, 작업의 재현성, 신뢰성이 높아 불량률이 낮아져 생산성 향상에 효과적으로 활용되고 있다. 특히, 세계적인 제약회사인 "Pfizer사"에서는 세계 각국의 공장 전공정에 활용하여 연간 약 800억원의 원가절감 효과를 얻고 있다(한국에서 기술개발).

④ 발효공업에서의 온라인 공정관리

최근 부가가치가 높은 아미노산 발효공업에서는 현장 발효공정에 직접 연결하여 연속적으로 기질의 농도와 생산물의 농도를 분석, 발효 최적농도를 유지할 수 있도록 개발하여 수율 향상 및 자동설비가 가능하여 최소의 인원으로 생산성 향상 효과를 거두고 있다.

4. NIR-System의 장단점

1) 장점

- 다성분 동시분석이 가능하여 분석소요시간이 짧다.
- 분석결과가 아주 높은 신뢰성과 재현성 및 안전성을 가진다.
- 시료의 전처리가 필요 없어 분석비용(시약, 기구)을 절감할 수 있으며,
- 특히 습식분석시 발생하는 환경오염문제를 완전히 해소할 수 있으며,
- 유지비가 필요하지 않으며, 내구성이 높

아 수명이 거의 반영구적이며,

- 신속한 공정관리로 품질관리가 용이하며,
- 현장과 온라인화가 가능하며,
- 응용분석이 다방면으로 가능하다.

2) 단점

- 시스템이 상용화되지 않아 비교적 고가인 이유로 초기투자비용이 많고,
- 시료의 물성별로 library를 구축하여야 하며,
- 초기 library 및 검량식 구축하는데 장기간 소요(3개월-1년)
- 기기가 최근에 보급되기 시작하여 참고 문헌이 부족하므로 응용 및 분석영역은 스스로 넓혀야한다.

III. 결론

1. 주류산업에 NIR-System의 적용분야

NIR-System을 이용하여 주류산업에 활용범위는 원료의 분석(전분가, 수분, 단백질, 회분, 알코올, 당도, 산도 등), 발효 공정중의 알코올, 총당, 잔당, pH 및 산도, 증류 공정중의 알코올농도, 제품의 함량, 부원료(첨가물검수)분석 등 원료입고에서부터 제품출고까지 전공정에 걸쳐 분석관리 가능하며, 특히 환경관련 제반분석 등 주류공정 전반에 응용이 가능한 것으로 나타났다.

2. 당사에서의 활용사례

당사 연구실에서 공정중의 분석항목과 NIR-System 기기로 분석할 수 있는 항목을 <표 2>에 비교하여 나타내었으며, 현재 분석 중인 당정량법은 Bertrand법으로 전처리인 가수분해를 거쳐 분석에 소요되는 시간이 약 4시간 정

〈표 2〉

습식분석과 NIR-System을 이용한 분석범위 비교

구 분	기존분석	시간	NIR-System	시간	비 고
원료의 전분가	○	4	○	0.1	가수분해 후 당정량
" 수 분	○	12	○		건조 후 계산
" 단백질	△	20	○		분해 후 정량
" 회 분	△	20	○		분해 후 정량
Mash중의 총당	○	4	○	0.1	가수분해 후 당정량
" Alc.	○	1	○		단증류 후 정량
" pH	○	0.1	○	-	pH Meter
" 점도	○	0.1	×	-	점도계
발효중의 잔당	△	4	○	0.1	가수분해 후 당정량
최종 잔당	○	4	○	0.1	가수분해 후 당정량
증류공정의 Alc.	△	0.1	○	0.1	부칭법
제품의 Alc.	○	0.1	○	0.1	부칭법

※ ○ : 상시 분석, △ : 분석 가능하나 필요시 분석(분석 장시간소요)

도이며, 발효공정 중의 알코올 정량은 단증류 법으로 약 1시간이 소요된다. 이에 반해 NIR-System을 이용하면 모든 항목들을 동시 다성 분석이 최고 1분 이내 가능하며, 무엇보다도 신뢰성 있는 data가 신속하게 제공하므로 철저한 공정관리가 가능하다.

이 분석항목 이외에 여러 가지 응용분석도 가능하다. 예를 들면 원료의 원산지 추적도 가능하며 시료의 amino acid 등 미량성분 분석도 신속·정확하게 할 수 있다.

또한 당사에서는 금년 6월 FOSS NIR-Systems사 장비를 구입하여 우선적으로 Mash 중의 알코올분석을 NIR분석법으로 대체하여 신속하게 공정관리 중에 있으며, 이때 사용된 시료는 약 300여 점으로 검량표준오차인 SEC(Standard Error of Calibration)값이 0.09

이며, 상관계수인 R(Multiple correlation of coefficient)값이 0.9946으로 기존분석법의 표준 오차인 0.1보다 신뢰성과 재현성이 뛰어난 것으로 나타났다. 또한, NIR-System을 이용 전 공정에 걸쳐 확대적용하기 위하여 물성별 library를 구축하고 있다.

3. 기대 효과

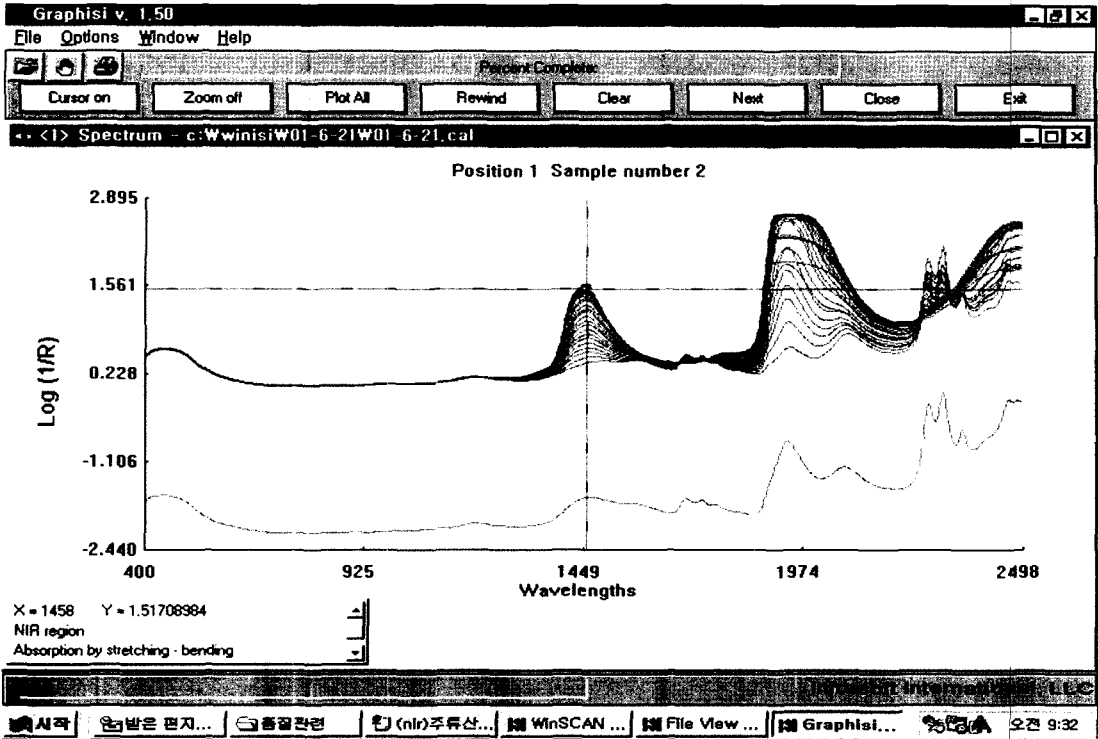
NIR-System을 품질관리에 적용시 기대효과는 첫째, 다양한 원료·부원료 등에 대한 신속한 분석을 통해 철저한 원료검수가 가능하며,

둘째, 공정단계별 분석항목들을 거의 NIR-System으로 대체 분석하여 신속한 공정관리가 가능하며,

셋째, 비파괴장비로서 분석시약과 초자기구

[그림 3]

알코올 농도별 흡광스펙트럼의 실례



가 필요 없어 분석비용을 절감할 수 있으며,

넷째, 신속성과 재현성 및 정확성이 높아 품질관리요원의 최소정예화가 가능하여 인건비를 줄일 수 있으며 생산성 향상을 기대할 수 있을 것으로 예상된다.

IV. 향후계획

장기간의 기술검토를 바탕으로 신속하게 최상의 library 구축하여 다양한 알코올발효 공정에 필요한 전분가, 수분, 단백질, alcohol, pH, 총당 및 산도 등의 다항목 분석을 NIR-System으로서 신속·정확하게 분석하여 품질관리에 적용할 계획이며, 알코올발효공정 이외의 분야인 환경관리 등의 분석에도 활용할 계

획이다.

IMF 불황 이후 어려운 현황에도 불구하고 당사에서는 고가(高價)의 장비인 NIR-System을 주정업계에서 최초로 도입하여 품질관리에 활용하여 생산성을 향상에 노력하고 있으며, 꾸준한 연구개발에 투자와 관심으로 경쟁력을 확보하고 주류시장 개방화에 대비코자 한다.

근적외선 분광분석법은 지난 80년대 Gas Chromatography 분석기기 열풍과 같이 향후 수 년 이내에 주류업계 및 식품업계의 분석 및 공정관리방법이 NIR-System으로 급속히 대체될 것으로 전망된다.

아울러, 제반분석의 실패와 원가절감부분은 자료수집 및 정리 중에 있으며, "NIR-System을 이용한 생산성 향상"을 주제로 연구한 상세정보를 계속해서 공유할 예정입니다.

V. 참고문헌

1. A. G. Coventry, M. J Hunston : Application of Near-Infrared Spectroscopy to the Analysis of Beer Samples, The American Association of Cereal Chemists, Inc. 715-717(1984)
2. D. E. Carroll, W. E. Ballinger, W. F. McClure, and W. B. Nesbitt : Wind quality versus ripeness of light-sorted carlos muscadine grapes, Am. J. Enol. Vitic., Vol. 29, No. 3, (1978)
3. 김우기, 노상하, 이종환. : 분광반사특성을 이용한 주요 과실의 비과과 당 산도 측정, 한국농업기계학회지 22(2), pp247-255 (1997)
4. S. S. Moon, K. H. Lee, and R. K. Cho. : Application of Near Infrared Reflectance Spectroscopy in Quality Evaluation of Domestic Rice, Korean J. Food Sci. Technol. Vol. 26, No. 6, pp718-725 (1994)
5. R. G. Damberg, A. Kambouris, N. Schumacher, I. L. Francis, M. B. Esler and M. Gishen : Wine Quality Grading by Near Infrared Spectroscopy, Proceedings of the 10th International Conference on NIR-2001, Kyongju Korea, P5-3, (2001)
6. 김재민, 최창현, 민봉기, 김종훈. : 분광분석법을 이용한 단립 쌀의 함수율 및 단백질함량 예측모델 개발. 한국농업기계학회지 23(1), pp49-56 (1998)
7. P. C. Williams, K. R. Reston, K. H. Norris and P. M. Starkey, : Determination of Amino Acids in Wheat and Barley by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy, Journal of Food Science Vol. 48 (1984)
8. W. Yoshinori, I. Yoshihiko, N. Yasuo, M. Junichi and M. Tsuyoshi : Determination of Various Properties of Sake and Rice Using the Near Infrared Reflectance Analyzer, J. Brew. Soc. Japan, 79, 445 (1984)

For my part, I travel not to go anywhere, but to go. I travel for travel's sake.

The great affair is to move.

나로서는 어느 목적지에 가고자 여행하는 것이 아니고 그저 가기 위해서 여행한다. 나는 여행을 위해서 여행한다. 중요한 것은 이동하는 것이다

- Roveert Louis Stevenson -