

발 간 등 록 번 호

11-1541000-001381-01

보안과제(), 일반과제(○)

과제번호 109058-3

전분당 생산공정을 위한 고효율 In-site 자동제어시스템 개발

Development of in-site automatic control system for
high-efficiency process of starch syrups

한국식품연구원

농림수산식품부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “전분당 생산공정을 위한 고효율 In-site 자동제어시스템 개발” 과제의 보고서로 제출합니다.

2012년 4월 9일

주관연구기관명 : 한국식품연구원

주관연구책임자 : 김 훈

세부연구책임자 : 김 동 철

연 구 원 : 김 의 응

연 구 원 : 이 세 은

연 구 원 : 박 종 대

연 구 원 : 김 재 호

연 구 원 : 이 효 재

협동연구기관명 : 센 서 아 이

협동연구책임자 : 최 태 현

연 구 원 : 남 궁 만 준

요 약 문

I. 제 목

전분당 생산공정을 위한 고효율 In-site 자동제어시스템 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

비파괴 분광분석 및 Hybrid 분석 기법을 이용하여 고효율 전분당 생산을 위한 생산공정의 실시간 시료수집, 성분측정·분석, 모니터링 및 자동제어가 가능한 In-site 자동제어시스템을 개발 및 산업화

III. 연구개발 내용 및 범위

- 전분당의 조성성분 별 분광특성 구명
- 표준방법과 분광분석측정과의 재현성에 영향을 미치는 인자 구명
- 전분당 생산공정의 핵심공정제어인자에 대한 요인분석
- 원료종류 및 공급량에 따른 조성물 식별을 위한 신호분석모델 개발
- In-site 자동제어시스템의 원료채취모듈 최적설계인자 구명
- 분석모델 Generator 프로그램 개발
- 분석모델 검증용 프로그램 개발
- 생산공정의 공정인자 제어모듈 개발
- 실시간 분석 및 인터페이스가 포함된 In-site 공정제어 프로그램 개발
- 생산공정의 네트워크 모니터링 모듈 개발
- In-site 자동제어시스템 1차 시작품 공정설계 및 제작
- In-site 자동제어시스템 1차 시작품 성능평가 및 보완
- In-site 자동제어시스템 상용화 제품수준의 본기 공정설계 및 제작
- In-site 자동제어시스템 본기 현장적용시험 및 보완
- In-site 자동제어시스템 산업화체계 구축

IV. 연구개발결과

1. 전분당 3종을 조성비율로 혼합하여 근적외선분광분석기를 이용하여 가시광선 및 근적외선 영역의 스펙트럼 400nm~2500nm의 파장범위에서 2nm 간격으로 반사 및 투과 스펙트럼을 측정하고, 다중회귀분석법(Multiple linear regression, MLR), 부분최소자승법(Partial least square, PLS) 등을 이용하여 분석을 하였다.
2. 시료의 근적외선 분광 스펙트럼을 측정하고 분석하기 위하여 분석모델 Generator 프로그램을 다중산란보정(MSC), 베이스라인 이동(baseline), 미분(derivative), 평활화(smoothing) 기능 등이 있는 스펙트럼 전처리 기능과 스펙트럼 통계처리(PLSR, MLR 등) 기능이 가능하도록 개발하였다.
3. 샘플링펌프, 온도측정장치 등으로 시료수집제어모듈을 개발하였고, 샘플링 펌프는 정회전 및 역회전이 가능한 펌프로서 수동 또는 자동으로 구동이 가능하도록 하였다.
4. 셀제어모듈은 전분당의 물성이 농도 차에 따라 점도가 변하기 때문에 유로의 형상으로 설계, 제작하였으며, 시료공급량은 60ml/min 으로 하였고, 광 투과경로는 광흡입구→렌즈1→측정홀→렌즈2→광배출구 순으로 설계하였으며, 시료는 시료흡입구→측정홀→시료배출구 경로로 흐르게 하였다.
5. 셀제어모듈을 통합 제어하는 multiplexer제어모듈은 4채널용으로 설계하였으며, 주 제어 모듈로서 CPU를 자체 보유하고 있으며 고속 USB 또는 RS232를 이용하여 통신이 가능하도록 하여, 네트워크를 통해 다수의 공정제어가 가능하도록 설계하였다.
6. 시료의 공급 및 샘플링 펌프를 제어하여 시료를 측정셀로 이송시킬 수 있고, 분광분석 시스템을 제어하여 스펙트럼을 획득하고, 획득된 스펙트럼을 실시간으로 분석하여 성분측정값을 계산할 수 있는 공정제어 프로그램으로 개발하였다.
7. In-site 시스템은 우선적으로 전분당의 원재료가 보관되어 있는 농축 또는 발효 탱크에서 전분당 시료를 수집하도록 구성하였다. 시료의 수집은 샘플링 펌프를 이용하여 시료를 채취하도록 구성하고, 샘플링과정에서 기포발생방지, 정량샘플링이 가능하도록 샘플링 펌프의 속도를 사용자가 임의대로 조정하도록 구성하였고, 샘플링 펌프에 의해 채취된 시료는 측정용 flow cell로 이송되어지고, 메인측정모듈에서 분광분석기법에 의해 실시간으로 성분이 측정되도록 구성하였다.

8. 메인측정모듈에서 측정되는 스펙트럼은 분석프로그램에 의해 성분값(당 농도값, w%, g/L)으로 계산되어지며, 측정된 값과 시스템 상태 등의 정보는 Ethernet 네트워크를 통해 중앙공정제어모듈(PLC)로 전송되며 중앙공정제어모듈에서 원료공급량 제어 등을 통해 공정제어를 수행하도록 구성하였다.
9. 네트워크 모듈은 개발에 소요되는 시간과 비용 등을 고려하여 기존에 상용으로 사용되고 있는 모듈을 이용하였으며, 본 연구에서 사용한 모듈은 설치된 in-site 시스템의 데이터 통신 거리는 Ethernet인 경우 250m, 422/485인 경우 1km 이하에서 안정성이 보장되며, 그 이상의 거리는 각각 repeater를 설치하여 통신거리를 늘릴 수 있도록 하였다.
10. In-site 자동제어시스템 시작품은 위의 결과를 토대로 제작하였으며, 하드웨어부는 분광기, 광케이블, 컨트롤러, 광 분배기 및 케이스 등으로 제작하였으며 주로 스펙트럼의 측정, 시스템 구동 및 제어, 데이터통신 등의 역할을 수행하도록 하였다.
9. 아미노산 화합물을 생산하는 발효공정이며 원료로는 자당(sucrose)을 사용하여 발효공정 중 자당의 농도를 측정, 분석하여 시작품의 성능을 평가하였다.
10. In-site 자동제어시스템 본기는 전분당의 원재료가 보관되어 있는 농축 또는 발효 탱크에서 전분당 시료를 채취하고, 분석한 후 피드백 형태로 공정을 제어하도록 구성하였으며, 공정 제어치를 토대로 공정을 제어하게 되며 중앙공정제어모듈에서 원료공급량 제어 등을 통해 공정제어를 수행하도록 제작하였다.
11. 현장적용시험은 자당과 글루코스 등의 전분당을 원료로 하는 발효공정에 각 2회 적용시험을 실시하였다.
12. 예측결과 자당의 경우 결정계수는 0.994~0.998, 글루코스의 경우 결정계수는 0.9913~0.9915, 표준편차는 0.064~0.069이었으며, 라이신의 경우 결정계수는 0.9992~0.9996, 표준편차는 0.534~0.786으로 만족한 수준이었다.
13. 참여기업과 공동으로 시스템 제작에 소요되는 재료비 등 비용분석, 운영매뉴얼을 작성하였으며, 설계도면, 제작도면 등 본 연구에서 개발한 주요기술은 상용화를 위해 DB를 구축하는 등 산업화 체계를 구축하였다.

V. 연구성과 및 성과활용 계획

본 연구에서는 전분당 생산공정에서 적용할 수 있는 In-site 자동제어시스템의 분광분석기, 광케이블, 컨트롤러, 광분배기 및 제어/분석 프로그램을 개발하여 시작품 및 본기의 제작과 현장성능평가를 통해 산업화를 위한 기술을 개발하였다.

주요 핵심기술인 전분당 실시간 분광분석장치 및 분광분석방법은 특허를 출원(출원번호 10-2010-0139091, 2010년 12월)하였으며, 상용화를 위하여 참여기업인 센서아이와 유상기술이전(2011년 12월)을 실시하였다.

Summary

I. Title

Development of in-site automatic control system for high-efficiency process of starch syrups

II. Objectives and significance of the research

- Investigation of spectroscopic characteristics of each component of starch syrups
- Investigation of the factors which have an effect on the reproducibility of a standard method and spectroscopic analysis measurement
- Analysis of the factors that control main process for producing starch syrups
- Development of signal analysis models for discriminating the composites according to the kind and supply of materials
- Investigation of the factors for optimum design material collection modules of an In-site automatic control system
- Development of an analysis model Generator program
- Development of a program for verifying an analysis model
- Development of factor control modules of production processes
- Development of an In-site process control program that comprises real-time analysis and interface
- Development of network monitoring modules of production processes
- Development and production of the processes of the first prototype of an In-site automatic control system
- Evaluation and complementation of the performances of the first prototype of an In-site automatic control system
- Design and production of the processes of the main equipment, whose level corresponds to that of products that commercialize an In-site automatic control system
- On-site test and supplementation for applying the main equipment to an In-site automatic control system

- Establishment of an industrialization system of an In-site automatic control system

III. Contents and scope

- Investigation of spectroscopic characteristics of each component of starch syrups
- Investigation of the factors which have an effect on the reproducibility of a standard method and spectroscopic analysis measurement
- Analysis of the factors that control main process for producing starch syrups
- Development of signal analysis models for discriminating the composites according to the kind and supply of materials
- Investigation of the factors for optimum design material collection modules of an In-site automatic control system
- Development of an analysis model Generator program
- Development of a program for verifying an analysis model
- Development of factor control modules of production processes
- Development of an In-site process control program that comprises real-time analysis and interface
- Development of network monitoring modules of production processes
- Development and production of the processes of the first prototype of an In-site automatic control system
- Evaluation and complementation of the performances of the first prototype of an In-site automatic control system
- Design and production of the processes of the main equipment, whose level corresponds to that of products that commercialize an In-site automatic control system
- On-site test and supplementation for applying the main equipment to an In-site automatic control system
- Establishment of an industrialization system of an In-site automatic control system

IV. Results and suggestions

1. Three kinds of starch syrups were mixed in the ratio of their composition, measuring reflection, and transmittance spectrums at the intervals of 2nm, in a wavelength ranging from 400nm to 2500nm of visible rays and near infrared rays by using a near infrared ray spectroscopic analyzer, and then making an analysis by employing multiple linear regression (MLR) and partial least square (PLS).
2. In order to measure and analyze near infrared ray spectroscopic spectrums of samples, an analysis model generator program was developed in such a manner that it may have functions such as spectrum statistical treatments (PLSR, MLR, etc.) and spectrum pre-treatments, which include multiple scattering correction, baseline moving, derivative differentiation, and smoothing.
3. Sample collection and control modules were developed using a sampling pump, a temperature measuring device, and others, in such a manner that the sampling pump might rotate and counter-rotate and operate manually or automatically.
4. Since the viscosity of starch syrups varies according to the difference in their concentration, cell control modules were designed and produced after the shape of passages and the samples were supplied in the amount of 60ml/min. Also, optic transmission passageway was designed in the order of optic intake→lens 1→measurement hall→lens 2→optic outlet, so that samples might flow through the route of sample intake→measurement hall→sample outlet.
5. The multiplexer control module, which combines and controls cell control modules, was designed for four channels in such a manner that the multiplexer control module, which was the main control module, might have its own CPU and could communicate by using high-speed USB or RS232, so as to ensure that multiple processes were controlled through a network.
6. A process control program was developed so that the supply of samples and the sampling pump might be controlled, to ensure samples are transferred to measurement cells, a spectroscopic analysis system controlled to acquire spectrums, and the acquired spectrums analyzed in real-time to calculate the measurement values for components.
7. An in-site system was composed, first of all, in such a manner that starch syrup samples might be collected in an enriching or fermenting tank where raw materials of starch syrups were kept. Samples might be gathered using a sampling pump, which the user could arbitrarily control the speed of the sampling pump so as to

prevent bubbles from being generated in the process of sampling and to ensure quantitative sampling. Samples collected through the sampling pump might be transferred to the flow cells for measurement, and the main measurement module might utilize spectroscopic analysis techniques so as to measure the components in real-time.

8. Spectrums measured through the main measurement module were calculated by employing an analysis program in their component value (syrup concentration value, w%, g/L) so that the information on the values of measurements and the conditions of the system might be transferred via an ethernet network to the central process control module (PLC), which controls the processes by means of controlling the supply of materials.
9. Considering the time and costs required to develop network modules, such modules that have already been used for commercial purposes were utilized. In this research, modules were used in such a manner that, as for the data communication distance for an installed in-site system, 250m might be securely ensured for ethernet and no more than 1km ensured for 422/485, with the possibility of a repeater being installed for a longer distance, so as to extend the communication distance.
10. Based on the above results, a trial product of an in-site automatic control system was produced, and its hardware includes spectroscope, optic cable, controller, optic splitter and case, so as to primarily measure spectrums, operate and control the system, and conduct data communications.
11. Sucrose was used as a material for a fermenting process to produce amino acid compounds, and the performance of a trial product was evaluated through measuring and analyzing the concentration of sucrose in the fermenting process.
12. The main equipment of an in-site automatic control system was made up in such a manner that the processes might be controlled according to feedback from collecting and analyzing starch syrup samples in an enriching or fermenting tank where raw materials of starch syrups were kept, that processes might be controlled based on process control values, and that the central process control module might control processes through controlling the supply of materials.
13. The system was applied on-site twice to a fermenting process which uses such starch syrups as sucrose or glucose.

14. The prediction results were as follows: The determination coefficient was 0.994~0.998 for sucrose and 0.9913~0.9915 for glucose, with a standard deviation of 0.064~0.069. As for lysine, the determination coefficient was 0.9992~0.9996 and the standard deviation was 0.534~0.786, which was a satisfactory level.
15. In cooperation with participating enterprises, expenses like material costs required for producing the system were analyzed and an operation manual was prepared. A database for major technologies developed in this research (such as design drawing and production drawing) was constructed for commercialization and industrialization purposes.

V. Conclusions and utilization

This research develops an spectroscopic analyzer for an in-site automatic control system, optic cable, controller, optic splitter, and control/analysis program, all of which can be applied to starch syrup production processes. Relevant technologies were also developed for industrialization after a trial product, the main equipment was produced, and their on-site performance was evaluated.

Patents were applied for the main core technologies such as a starch syrup real-time spectroscopic analysis device and a spectroscopic analysis method (application number: 10-2010-0139091, filed in December 2010). In addition, for their commercialization, onerous transference of the technologies was made in December 2011 to Sensor Eye, which is a participating company.

Preparations are being made to apply for a patent for the operation of processes producing starch syrups, and two theses will be published as soon as the application has been completed.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	18
A. Significance	18
B. Objectives	21
C. Scope	21
Chapter 2. Research development status	22
A. Abstract	22
B. Analysis technology of Starch syrups	22
1. Analysis model	22
2. NIR spectroscopic analysis	25
a. Spectroscopic analysis of Starch syrups	29
C. In-site control system	35
Chapter 3. Results and discussions	38
A. Abstract	38
B. Spectroscopic properties of Starch syrups	46
1. Spectroscopic properties for each component	46
a. Materials	46
b. Apparatus	46
c. Methods	46
b. Results	48
2. Determination of factors affecting standard methods and repeatability of spectroscopic analysis	50
a. Materials	50
b. Methods	51
c. Results	51

C. Analysis of control factors for Starch syrups production process	53
1. Analysis of control factors for production process	53
2. Theory analysis of application for NIR spectroscopic analysis	56
a. Absorption principle of visible ray	57
b. Absorption principle of NIR	58
D. Analysis of Starch syrups and development of process control software 62	
1. Development of analysis model Generator program	62
a. Method and major fuction	62
b. D/B management	62
c. Determination of parameters	64
d. Installation of preprocessing	64
e. Analysis methods(statistical treatment)	66
f. Results of data	71
2. Development of examination program for analysis model	74
3. Development of In-site process control program	76
E. Development of In-site automatic control system(prototype)	78
1. Development of control module for process factors in production process	78
a. Basic concept	78
b. Design and development of control module	79
2. Development of signal analysis model	84
F. Development of In-site automatic control system	90
1. Design concept	90
2. Process and detail design	92
a. Spectroscopy	93
3. Multiplexer	98
4. Sampling module	100
5. Development of network monitoring module for production process	105
6. Development of In-site automatic control system	107

7. Evaluation of performance and supplement	116
a. Methods	116
b. Results	118
8. Operation manual of In-site automatic control system	128
Chapter 4. Research goal attainment and contribution to related area ..	138
Chapter 5. Plan for application of research results	139
Chapter 6. Collected science & technology information overseas	140
Chapter 7. References	141

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	18
제 1 절 연구개발의 필요성	18
제 2 절 연구개발의 목적	21
제 3 절 연구개발의 범위	21
제 2 장 국내외 기술개발 현황	22
제 1 절 개요	22
제 2 절 전분당 분석기술	22
1. 분석모델	22
2. 근적외석 분광분석	25
3. 전분당 분광분석특성	29
제 3 절 In-site 제어시스템	35
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	38
제 1 절 개요	38
제 2 절 전분당의 분광특성	46
1. 조성성분 별 분광특성 구명	46
가. 공시재료	46
나. 실험장치	46
다. 실험방법	46
라. 실험결과	48
2. 표준방법과 분광분석측정의 재현성에 영향을 미치는 인자구명	50
가. 공시재료	50
나. 실험방법	51
다. 실험결과	51
제 3 절 전분당 생산공정의 제어요인 분석	53

1. 생산공정의 제어요인 분석	53
2. 근적외선 분광분석의 적용 이론분석	56
가. 가시광선의 흡수원리	57
나. 근적외선의 흡수원리	58
제 4 절 전분당 분석 및 공정제어 프로그램 개발	62
1. 분석모델 Generator 프로그램 개발	62
가. 개발방법 및 주요기능	62
나. 데이터 관리	62
다. 파라메타 설정	64
라. 전처리 설정	64
마. 분석방법(통계처리)	66
바. 데이터 결과 출력	71
2. 분석모델 검증용 프로그램 개발	74
3. In-site 공정제어 프로그램 개발	76
제 5 절 In-site 자동제어시스템 시작품 개발	78
1. 생산공정의 공정인자 제어모듈 개발	78
가. 기본 개발방향	78
나. 제어모듈 설계 및 개발	79
2. 신호분석모델 개발	84
제 6 절 In-site 자동제어시스템 본기 개발	90
1. 기본설계방향	90
2. 공정 및 상세설계	92
가. 분광분석기(Spectroscopy)	93
3. Multiplexer	98
4. 원료채취모듈	100
5. 생산공정의 네트워크 모니터링 모듈개발	105
6. In-site 자동제어시스템 본기 제작	107
7. 성능평가 및 보완	116

가. 실험방법	116
나. 실험결과	118
8. In-site 자동제어시스템 운영매뉴얼	128
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	138
제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획	139
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	140
제 7 장 참고문헌	141

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 필요성

전분당(starch sugar)은 당을 함유한 전분으로 전분을 가수분해하여 얻어지는 탄수화물로서 물엿에서부터 포도당까지를 총칭하는 용어로서 전분을 산 또는 효소로 가수분해하면 점차적으로 작은 분자가 되고 최종적으로 단당류인 포도당으로 분해된다.

전분당의 주원료는 옥수수, 타피오카, 감자, 고구마 등 모든 곡류가 이용될 수 있으며, 국내에서는 수급이 안정적인 옥수수가 주로 사용되고 있다. 전분당 원료로서 처리되는 옥수수 물량은 약 1,900천톤(2006년)에 이르고 있다(2007, 관세청).

주로 많이 생산되는 전분당의 종류로는 전분을 효소로 가수분해 한 물엿, 전분의 구성 단위까지 완전히 가수분해한 포도당, 포도당을 이성화시킨 과당 등이 있으며, 포도당, 과당, 갈락토오스 등의 단당류가 결합된 올리고당 등이 있다. 전분당 중에서 과당 및 포도당의 생산규모는 약 62만톤으로서 설탕 대체제로 주로 사용되는 과당이 43만톤 생산되었고, 포도당은 20만톤으로 2005년에 비해 발효원료의 수요증가로 약 50%가 증가하였다. 식품소재로 가장 널리 사용되는 물엿은 40만톤이 생산되었으며, 최근 소비자의 기능성 식품에 대한 관심 증가로 정장작용 효과가 있는 올리고당의 생산량이 꾸준히 증가하여 약 2만톤에 이르고 있다. 이렇게 생산되는 전분당은 병과류, 제과 제빵류, 초코렛류, 음료 등 대부분의 식품에 사용되는 중요한 식품소재로 많이 이용되고 있으며, 식품분야 이외에도 화학, 제지, 판지, 제약, 사료 등에도 이용되는 중요한 소재 중의 하나이다.

곡류를 주원료로 하는 전분당 공정은 다양한 공정을 통하여 여러 가지 전분 및 전분당을 생산하게 되는데, 주요 생산물은 옥수수 정선과정에서 발생하는 콘플레이크의 원료인 옥분에서부터 전분당까지 매우 다양하다.

특히, 전분당의 제조과정에서 분해정도, 즉 포도당 당량(dextrose equivalent, DE)에 따라 여러 가지 종류의 당을 만들 수 있으며, 분해물의 이화학적 성질, 즉 감미도, 흡습성, 점도 등이 달라진다.

전분당 생산에서 기본공정은 전분자원으로부터 얻어진 전분을 증자(蒸煮)하여 호화시켜 가수분해가 이루어지면 액화당분을 얻게 되고, 이 액화당분을 아밀라아제류로 분해시키면 당도가 낮은 탄수화물 액을 얻게 된다. 또한 액화당분을 다른 성질의 당화효소에 작용시키면 95% 이상의 환원당을 얻을 수 있으며, 이것을 농축·정제하여 포도당이 생산된다. 이러한 포도당을 원료로 하여 단당류를 작용시키면 포도당을 50%까지 과당으로 이성화시켜서 고농도 과당 시럽(물엿)을 생산한다.

<표 1-1> 전분당의 식품소재로의 용도

종 류	소재의 용도
물 엿	빙과, 아이스크림, 커피프림, 제과, 제빵, 캔디, 장류, 초코렛류, 껌류
포도당	제과, 제빵, 저장식품, 청량음료, 과실주 등 발효원료
저 당	커피프림, 식품의 증량제, 변성우유, 껌류, 젤리류, 조미료, 스넥류
과 당	빙과류, 음료, 주스류, 통조림, 제빵류, 주류, 비스킷류, 제리, 액상조미료
올리고당	제과, 제빵, 기능성 식품, 음료, 발효유, 젓갈류, 수산식품

<표 1-2> 전분당의 종류별 분류

구 분	종 류	DE 값	구 분	종 류	DE 값
물 엿	산당화엿	30 - 60	이성화당	과당	42(과당)
	효소당화엿	40 - 50		고과당	55 - 85(과당)
	맥이물엿	40 - 45		액당	55 - 85(과당)
	가루물엿	15 - 40		포도당	55 - 85(과당)
	저당엿	14 - 40	맥아당	결정맥아당	99 - 100(포도당)
	보통엿	40 - 45		분말맥아당	90 - 95(포도당)
	고당엿	60 - 65		고맥아당	65 - 80(포도당)
포도당	결정포도당	99.5 - 100	포도당	과쇄포도당	95 - 97
	분말포도당	97 - 99		입상포도당	97 - 98
	액상포도당	55 - 70			

이러한 전분당 생산과정에서 물엿, 저당, 과당, 포도당 등을 생산할 때 적정한 성분기준을 만족하여야 하며, 현재 국내 생산현장에서 이 성분기준을 측정하는 방법은 작업자가 대상물을 일정량 채취하여 HPLC 또는 분광분석기를 이용하여 측정, 분석모델 생성, 분석모델 검증 등의 과정을 거친 후 다시 공정에 적용하고 있다. 즉, HPLC를 사용한 Off-line 측정기술이 주

류를 이루고 있으나, 최근에 분광분석기술을 도입하여 측정시간은 단축할 수 있으나, 공정 제어 등 연계성이 없는 Off-Line 측정에 한정되고 있는 실정이다. 따라서, 국외적으로도 Off-line 측정기술에 대하여 기반기술을 확보하고 있으나 In-site 측정기술에 대한 기반기술은 부족한 상태로 본 연구를 통하여 기술적 우위를 확보할 수 있다.

전분당을 생산하는 액화-당화-정제 등의 공정은 연속공정으로 이루어져 있을 뿐만 아니라 생산되는 전분당의 종류도 다양하여 수작업 또는 Off-line 공정에 여러 가지 문제점이 발생하고 있는데 전분당의 종류가 다양하여 생산공정을 제어하기가 어려우며, 생산과정에서 품질 또는 성분기준을 준수하기 위하여 실시간으로 측정이 불가능하며, 시료 측정에 필요한 인력이 요구되며, 시료 채취-전처리-측정-분석-제어에 요구되는 시간이 많이 소요되며, 시료 채취과정에서 전체 시료에 오염이 발생 가능성이 높으며, 생산공정의 효율 및 수율이 저하되어 불필요한 에너지가 발생되고 있다.

따라서, 위와 같은 문제점을 해결하기 위하여 생산공정의 실시간 감시 및 제어가 필요하며, 이러한 In-site 자동제어시스템의 도입으로 시료의 채취에서부터 생산공정의 제어가 일괄 처리가 가능하며, 전분당의 성분 분석시간을 최대한 단축이 가능하며, 시료 채취, 측정, 분석 및 제어 등 전체 분석시간도 단축되며 실시간 감시가 가능하며, 1회 측정으로 시료에 포함되어 있는 다수의 성분을 동시에 측정이 가능하며, 생산시간 및 인력을 절감할 수 있으며, 전분당의 품질향상이 기대되며, 생산공정의 효율 및 수율 향상이 기대되며, 에너지 절감 효과를 기대되며, 관련 자료의 데이터베이스화가 가능하며, 유지보수가 쉽고, 관련자의 교육자료로 활용하여 기술 획득 및 향상이 기대된다.

따라서, 국내에서 연간 200만톤, 수출실적 15,000만불에 이르는 전분당 생산공정을 기존의 수작업 또는 Off-line 공정을 대체하여 신속, 정확한 성분측정을 통해 공정의 효율성 증대 및 에너지 절감을 위해서는 In-site 자동제어시스템의 구축이 필요하다.

제 2 절 연구개발의 목적

본 연구는 비파괴 분광분석 및 Hybrid 분석 기법을 이용하여 고효율 전분당 생산을 위한 생산공정의 실시간 시료수집, 성분측정·분석, 모니터링 및 자동제어가 가능한 In-site 자동 제어시스템을 개발 및 산업화하는데 목적이 있다.

제 3 절 연구개발의 범위

본 연구는 3차년도에 걸쳐 다음과 같은 연구범위에서 실시되었다. 주요 내용은 In-site 자동 제어시스템의 설계 및 개발과 성능평가 등이며, 세부적인 연구내용은 다음과 같았다.

- 전분당의 조성성분 별 분광특성 구명
- 표준방법과 분광분석측정과의 재현성에 영향을 미치는 인자 구명
- 전분당 생산공정의 핵심공정제어인자에 대한 요인분석
- 원료종류 및 공급량에 따른 조성물 식별을 위한 신호분석모델 개발
- In-site 자동제어시스템의 원료채취모듈 최적설계인자 구명
- 분석모델 Generator 프로그램 개발
- 분석모델 검증용 프로그램 개발
- 생산공정의 공정인자 제어모듈 개발
- 실시간 분석 및 인터페이스가 포함된 In-site 공정제어 프로그램 개발
- 생산공정의 네트워크 모니터링 모듈 개발
- In-site 자동제어시스템 1차 시작품 공정설계 및 제작
- In-site 자동제어시스템 1차 시작품 성능평가 및 보완
- In-site 자동제어시스템 본기 공정설계 및 제작
- In-site 자동제어시스템 본기 현장적용시험 및 보완
- In-site 자동제어시스템 산업화체계 구축

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 개요

근적외선을 이용한 비파괴 품질측정에 관한 연구는 90년대 초반 실험실용 분광광도계를 이용하여 농식품의 내부 품질인자를 예측하는 연구에서 분광광도계의 소형화 및 고성능화에 따라 현장에서 실시간 비파괴 성분분석이 가능한 농식품의 온라인 품질측정 시스템 개발에 관한 연구가 진행되고 있다. 또한 최근에는 근적외선 스펙트럼이 실시간 정량분석이 가능한 장점을 이용하여 석유 정제 공정, 합성수지의 제조 공정 등의 산업분야에서 펙틴(Pectin) 및 전분당(Starch sugar) 등의 농식품 생산 공정까지의 다양한 분야에서 공정 모니터링 및 제어를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

당 발효 및 농축공정의 온라인 모니터링 및 제어를 위해서는 포도당, 과당, 자당의 비파괴 농도 측정을 위한 최적 예측모델 개발을 통한 온라인 품질측정 시스템 개발과 수율 향상 및 생산비 절감을 위한 공정 제어 알고리즘 개발이 필요하다. 당 발효 및 농축공정의 In-site 농도 측정 시스템에 관한 연구는 미비한 실정이므로 본 연구에서는 문헌 연구로 Choi(2010)의 연구사례를 중심으로 일반적인 당의 농도 예측 모델 개발과 온라인 농도 측정이 가능한 In-site 공정 모니터링 시스템에 관하여 조사하였다.

제 2 절 전분당 분석기술

1. 분석모델

근적외선을 이용한 당의 농도 예측에 관한 연구는 주로 사과, 배, 토마토 등의 과채류의 품질인자인 당분, 섬유질 등의 가용성 고형분(Soluble solids)에 관한 연구가 대부분이었으며, 최근에는 벌꿀과 같이 전분당(Invert sugar), 포도당(glucose), 과당(fructose), 자당(sucrose) 등의 여러 당류를 포함하는 제품에 대한 품질예측에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다.

Kawano 등(1992)은 근적외선 분광분석법으로 복숭아의 당도를 측정하였으며, 906, 878, 870, 889 nm 영역에서 2차 미분을 사용하여 다중선형회귀 한 결과, 검증부 결정계수 0.94, 오차는 0.50 Brix로 복숭아 당도의 비파괴 측정이 가능하다고 보고하였다.

이 등(1998)은 실험실용 분광광도계를 이용하여 400 ~ 2,500 nm의 파장영역에서 갈라사과의 반사스펙트럼을 측정하였으며, 당도의 최적 예측모델 결정을 위해 다중선형회귀, 부분최소자승법, 인공지능을 이용한 신경회로망을 사용하였다. 다중선형회귀 방법으로 예측모델을

개발한 결과, 당도와 가장 상관관계가 높은 파장영역은 784, 808, 872, 992, 1,056 nm로 나타났으며, 전처리 방법으로 2차 미분한 결과의 검증부 결정계수와 오차는 각각 0.91, 0.28 Brix라고 보고하였다. 부분최소자승법으로 예측모델을 개발한 결과, 800 ~ 1,100 nm영역에서 검증부 결정계수와 오차는 각각 0.92, 0.25 Brix로 가장 높은 상관관계를 나타냈다고 보고하였다. 또한 2차 미분 스펙트럼을 신경회로망으로 당의 예측모델을 개발한 결과, 검증부 결정계수는 0.90, 오차는 0.29 Brix라고 보고하였다.

황(2000)은 후지사과를 대상으로 실험실용 분광광도계(FOSS 6500)를 이용한 반사스펙트럼과 두 종류의 실시간 분광광도계(PDA 타입과 고감도 CCD 타입)를 이용한 반사 및 투과 스펙트럼을 측정하였으며, 당도 측정을 위한 최적의 수학적 전처리 방법을 분석하였다. 그 결과, 실시간 분광광도계의 경우 실험실용 분광광도계 보다 수학적 전처리의 영향을 더 크게 받는 것으로 나타났으며, 원시 스펙트럼의 평활화 및 산란 보정은 당도의 예측모델 개발 시 반드시 필요하다고 보고하였다. 또한 해닝 윈도우 기반의 평활화 알고리즘을 개발하면, 기존의 이동평균법을 이용한 경우 보다 스펙트럼의 왜곡을 적게 할 수 있다고 보고하였다. 실험실용 분광광도계를 이용한 경우 당도 예측모델의 검증부 결정계수와 오차는 0.89, 0.60 Brix로 보고되었다. PDA 타입의 실시간 분광광도계를 이용한 경우의 당도 예측모델은 200 μm 슬릿의 반사 프로브를 사용한 경우 검증부 오차는 0.47 Brix로 나타났으며, 600 μm 를 사용한 경우 0.51 Brix로 나타나 반사 프로브의 설계 조건에 따라 예측모델의 성능이 결정된다고 보고하였다. 또한 고감도 CCD 분광광도계를 이용하여 500 ~ 1000 nm 영역에서 투과 스펙트럼을 측정한 결과, 당도의 예측모델은 결정계수 0.82, 오차 0.56 Brix로 검증된다고 보고하였다.

Qiu 등(1999)은 가시광선/근적외선 분광분석법을 이용하여 벌꿀의 전화당, 자당, 과당, 포도당 등의 주요 인자의 예측모델을 개발하였으며, 최근에는 벌꿀의 주요 품질인자를 이용하여 생산지(Davies 등, 2002), 첨가물(Downey 등, 2003, Kelly 등, 2006), 밀원(Corbella 등 2005) 등의 검출에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

김 등(2001)은 근적외선 스펙트럼의 수학적 전처리 없이 부분최소자승법(PLS)을 이용하여 벌꿀의 주요 품질인자인 전화당, 자당, 과당/포도당(F/G)의 비의 예측모델을 개발하였다. 전화당의 함량은 근적외선 전체 영역을 이용하여 분석한 것보다 1,100 ~ 1,300 nm, 1,600 ~ 1,800 nm의 영역을 선택하여 분석한 결과, 결정계수는 0.959, 검증부 오차는 0.862 %가 가장 우수한 예측 성능을 보여주었다고 보고하였다. 또한, 자당의 함량은 1,100 ~ 1,300 nm과 1,600 ~ 1,800 nm의 영역에서 결정계수는 0.966, 검증부 오차는 0.456 %로 나타났으며, 과당/포도당(F/G) 비는 1,100 ~ 1,300 nm에서 결정계수는 0.988, 검증부 오차는 0.042로 근적외선 스펙트럼을 이용하여 벌꿀에 포함된 당류의 비과피 품질측정이 가능하다고 보고하였다.

조 등(2002)은 벌꿀 시료 230점에 대해 근적외선 스펙트럼을 이용하여 자당, 포도당, 과

당, 맥아당 등에 대한 예측모델을 개발하였으며, 예측모델은 전처리 방법으로 산란 보정과 미분을 사용하여 부분최소자승법으로 개발한 경우가 가장 우수한 성능을 나타내었다. 자당, 포도당, 과당, 맥아당의 검증부 결정계수는 각각 0.93, 0.95, 0.90, 0.80으로 나타났으며, 검증부 오차는 각각 0.54 %, 0.52 %, 0.25 %, 0.22 %로 현장에서 실시간 벌꿀의 품질판정에 대한 가능성을 제시하였다고 보고하였다.

Arnold 등(1990)은 FT-NIR 분광광도계를 이용하여 고농도 포도당 수용액의 주요 흡수 파장영역이 1,538 ~ 1,786 nm, 2,083 ~ 2,381 nm에서도 존재한다고 보고하였다. 또한 Marquardt 등(1993)은 FT-NIR 분광광도계로 혈장 내에서 포도당의 흡수 영역이 2,326 nm, 2,273 nm, 2,128 nm라고 보고하였으며, Pan 등(1996)은 단백질과 트리글리세라이드로 이루어진 모형 매질에서 FT-NIR 분광광도계를 이용하여 2,105 nm, 2,273 nm, 2,326 nm에서 흡수 영역이 존재한다고 보고하였다.

김 등(1998)은 혈당의 비침습적인 측정을 위해 포도당 수용액을 1 mg/dL에서 200 mg/dL 사이에 각각 80개의 시료를 조제하여 포도당의 예측모델을 개발한 결과, 400 ~ 1,200 nm에서 검증부 결정계수 0.990, 오차는 0.8 mg/dL로 나타나 인체 혈액에 일반적으로 존재하는 100 mg/dL이하의 혈당 측정이 가능하다고 보고하였다. 또한 Muller 등(1997)은 근적외선 분광광도계를 이용하여 포도당의 농도를 측정된 결과, 0.99의 검증부 결정계수와 18 ~ 34 mg/dL의 검증부 오차를 얻었다고 보고하였다.

전 등(2002)은 근적외선 반사 스펙트럼을 이용하여 혈당의 비침습적인 측정을 위해 인체 팬텀의 포도당 농도를 측정하였다. 실험실용 분광광도계(FOSS 6500)를 이용하여 생체 조직의 산란 인자의 농도 3 수준(4, 4.08, 4.16 %)과 인체의 생리학적 범위 내에서의 포도당 7 수준(0, 100, 200, 400, 600, 800, 1,000 mg/dL)에서 가시광선/근적외선 스펙트럼을 측정된 결과, 1,100 ~ 1,888 nm에서 검증부 결정계수는 0.99, 검증부 오차는 22 mg/dL로 우수한 상관관계를 보여주고 있어 향후 인체의 비침습적 혈당 측정에 적용이 가능할 것이라고 보고되고 있다.

김 등(2003)은 분산 방식, 배열 광다이오드 방식, 푸리에 변환 방식의 세 가지 근적외선 분광분석기를 이용하여 생체내의 포도당보다 비교적 간섭이 적은 pH 7.4의 인산완충용액에 용해시킨 포도당 수용액의 농도를 부분최소자승법을 이용하여 예측한 결과, 세 가지 기기 모두 0.90 이상의 높은 상관관계를 보여주었으며, 특히 푸리에 변환 방식의 분광광도계가 가장 우수한 예측성능을 나타내고 있다고 보고하였다.

Tewari 등(2008)은 감귤 음료의 원료가 되는 과즙류의 자당, 포도당, 과당의 비파괴 품질 측정을 통한 당의 농도와 원산지 판별을 위해 1,100 ~ 2,500 nm의 영역에서 FT-NIR 스펙트럼을 측정하였으며, 550개의 과즙 시료를 이용하여 부분최소자승법으로 각각의 예측모델을 개발한 결과, 검증부 결정계수는 0.99, 오차는 0.87 %로 나타나 과즙류에 포함된 당류의 예

측이 가능하다고 보고하였다. 또한 유전자 알고리즘을 이용하여 시료의 원산지를 판별한 결과, 96 %의 판별률을 보여 과즙의 당 농도를 이용하여 과즙의 원산지 판별이 가능하다고 보고하였다.

Rodriguez-Saona 등(2001)은 과일 주스에 포함된 0 ~ 8 %의 당류(자당, 과당, 포도당)에 대한 농도를 실시간 비파괴적으로 측정하기 위해 FT-NIR 시스템을 이용하여 1,000 ~ 2,500 nm 영역에서 스펙트럼을 측정하였다. 스펙트럼은 0.5 mm의 셀 용기를 이용하여 투과 스펙트럼과 광섬유를 이용하여 반사 스펙트럼을 측정하였으며, 원시 스펙트럼을 2차 미분하여 부분최소자승법으로 당류의 예측모델을 개발하였다. 반사 스펙트럼을 사용한 경우의 예측 성능은 다소 낮게 나왔으나 투과 스펙트럼을 이용한 예측모델의 검증부 결정계수는 0.99 로 검증부 오차는 0.10 %로 나타나 투과 스펙트럼을 이용하여 과일 주스에 포함된 당류의 실시간 농도 분석이 가능하다고 보고하였다.

Giangiacoimo 등(2006)은 포도당, 과당, 자당 용액의 농도를 각각 5 ~ 65 %로 증가시키며, 수용액의 1,100 ~ 2,400 nm 영역의 스펙트럼 변화를 분석하였다. 당류의 농도가 변화에 따라 수분 영역의 스펙트럼 피크(Peak)는 이동 및 중첩현상이 발생되었으며, 특히 당류의 농도가 증가 할수록 스펙트럼 피크의 크기가 커져 수분의 흡수 영역에 영향을 미친다고 보고하였다. 이러한 현상은 과일 및 채소류의 건조 및 동결건조 공정에서 수분 감소에 따른 당류의 농도 변화를 예측하는데 활용이 가능할 것이라고 보고하였다.

Pefro 등(2007)은 1,000 ~ 2,500 nm 영역의 FT-NIR 시스템을 이용하여 토마토의 내부 품질을 비파괴적으로 측정하는 예측모델을 개발하였다. 토마토 시료는 남미 미국, 유럽에서 수집하였으며, 총고형분의 농도가 6.9 ~ 35.9 %인 시료를 이용하여 토마토의 총고형분, 총수용액, 산도, 총당류, 포도당, 과당의 농도 예측모델을 개발하였다. 예측모델은 수학적 전처리로 다분산보정과 미분을 이용하였으며, 모델 개발은 일반적인 최소자승법(PLS1)과 두 개의 변수를 종속변수로 하는 최소자승법2(PLS2)를 이용하여 개발하였다. 미지의 시료를 이용하여 개발된 토마토의 품질예측 모델을 검증한 결과, 최소자승법2의 경우 주성분(PC)은 4 미만으로 최소자승법1의 주성분 11 보다 안정적인 모델을 보여주었다. 또한 최소자승법2를 이용한 검증부 오차는 총고형분 2.67 %, 총수용액 1.14 %, 산도 9.60 %, 총당류 18.69 %, 포도당 11.60 %, 자당 13.45 %로 나타나 실시간 토마토의 내부품질 분석이 가능하다고 보고하였다.

2. 근적외선 분광분석

빛은 파동성과 입자성을 가지고 있는 전자기 복사선(electromagnetic radiation)의 여러 영역중 가시부에 해당된다. 전자기 복사선은 대단히 빠르게 공간에 전파하는 에너지로서, 전자기 복사선의 공간 전파 성질은 파동의 측면에서 볼 때 속도, 진동수, 파장 및 진폭(amplitude)과 같은 파라미터로 설명할 수 있다. 그러나 파동 모형만으로 복사 에너지의 흡수

(absorbance)나 방출(emission)에 관한 현상을 설명하기는 어려우며, 이러한 경우에는 전자기 복사선을 일정한 에너지를 가진 입자인 광자로 볼 수 있다. 전자기 복사선은 공간에 번갈아 나타나는 전기장(electric field)이며, 이 전기장에 직각으로 자기장(magnetic field)이 나타나게 된다. 복사선이 물질에 부딪치면 물질 속에 있는 전자(electron)와 복사선의 전기장이 서로 작용하게 되므로 일반적으로 복사선은 전기장의 벡터만을 생각해도 충분하다.

적외선은 파장영역에 따라 근적외선(Near InfraRed, NIR), 중적외선(Mid InfraRed, MIR), 원적외선(Far InfraRed, FIR)으로 나누어지며, 이중 근적외선은 가시광선과 중적외선 사이인 700 ~ 2,500 nm에 존재하고 있다. 광원으로부터 근적외선이 시료에 조사되면 시료는 분자 내 결합의 진동에 관련된 파장의 빛을 흡수하여 해당 파장의 세기(intensity)가 감소하게 된다. 이러한 세기의 변화는 시료 내 특정 물질의 농도와 관련이 있으며, 그 차이는 검출기에 의해 검출되고 측정된 연속된 신호(spectrum)는 정량, 정성분석에 사용된다.

다전자 원자(polyelectron atom)의 전자에너지 준위는 1s 준위보다 높은 다음번의 허용된 에너지 준위는 2s이고, 2s 준위 다음에 높은 에너지 준위는 2p이다. 또한, 2p와 2s 준위 사이의 에너지 차이는 2s와 1s 사이의 에너지 차이보다 적고, 4p와 3d사이의 에너지 차이는 더욱 적은 것을 볼 수 있는데 이것은 3d → 4p로 전이를 일으키는데 필요한 에너지는 2s → 2p 또는 1s → 2s로의 전이를 일으키는 데 필요한 에너지보다 적다는 것을 의미한다.

적외선과 같이 파장의 길이가 긴 복사선이 원자에 투사되면 이 영역에서 광자가 소유한 에너지는 작기 때문에 원자는 3d → 4p 같은 가장 약한 전자 전이도 일으키지 못하므로 원자는 이런 광자들을 흡수하지 않고 통과시키게 된다. 원자는 한 에너지 준위에서 다른 에너지 준위로 전자 전이를 일으키는데 충분한 에너지를 가지는 광자만을 흡수한다.

가시광선 영역부터는 광자가 3s → 4p 전자 전이를 일으킬 수 있을 정도의 에너지를 가지므로 원자와 상호작용을 하게 된다. 즉, 전자가 3s → 4p 전자 전이를 일으키는데 필요한 에너지에 해당하는 진동수의 광자가 원자로 흡수된다.

가시광선 영역에서는 2s → 2p 또는 1s → 2s와 같은 전자 전이를 일어나지 않는데, 그 이유는 이들 전이를 일으키기 위해서는 가시광선 영역의 광자가 가지는 에너지보다 큰 에너지를 필요로 하기 때문이다. 일반적으로 2s → 2p 전자 전이는 원자외선 영역 이상의 복사선을, 1s → 2s 전자 전이는 X-선 복사선을 필요로 한다.

시료에 적외선을 조사하면 전자기 복사선의 양자(photon)들은 분자를 여기시켜 즉각적으로 진동하도록 만든다. 분자의 진동을 유발시킨 복사선은 물체에 흡수되며, 이러한 흡수에 의해 스펙트럼에 흡수 파장대역(absorption band)이 발생하게 된다. 대부분의 유기화합물의 분자들은 매우 복잡하게 구성되어 있으므로 빛의 흡수에 따라 생기는 진동 스펙트럼 또한 매우 복잡하다. 유기 화합물의 스펙트럼에 대한 이해를 위해서는 구조가 간단한 이 원자 분자의 진동에 대한 이해가 필요하다. 이 원자 분자의 진동을 고전역학을 적용하여 가정할 수 있다.

- a) 두 원자의 질량은 각각의 원자 중심에 집중되어 있다(point mass).
- b) 두 원자는 탄성계수가 k이고, 질량이 0인 용수철로 연결되어 있다.

질량이 각각 m1 및 m2이고, 탄성계수가 k인 이 원자 분자의 거리(x)에 따른 포텐셜 에너지는 식 1과 나타낼 수 있으며, 진동 주파수(ν)는 Hook의 법칙에 따라 식 2와 같이 나타낼 수 있다.

$$E_x = \frac{1}{2} k x^2 \dots\dots\dots \text{식 (1)}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} \dots\dots\dots \text{식 (2)}$$

진동 주파수는 탄성계수 k의 제곱근에 비례하며, 원자의 질량이 적으면 적을수록 진동수는 높아진다. 이러한 관계는 스펙트럼의 해석에 응용될 수 있는데, 예를 들어 탄소원자의 결합에서 결합강도는 3중 결합이 2중 결합보다 크고, 2중 결합이 단일 결합보다 크다.

이와 같이 적외선 스펙트럼의 흡수 진동수를 관찰함으로써 대상 시료의 성분에 대한 정성적인 추론이 가능하다.

이러한 고전적인 이 원자 분자의 진동 모델(조화 진동 모델)은 실제 분자와 잘 일치하지 않는 면이 있다. 왜냐하면, 분자계는 에너지가 연속적이지 않고 불연속적이고 양자화된 상태를 나타내기 때문이다. 분자 운동을 단순 조화 진동자의 운동이라고 가정할 때, 양자 역학적인 취급방법을 써서 허용되는 에너지를 계산하면 식 3과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_v = h \nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \dots\dots\dots \text{식 (3)}$$

v : 진동 양자수(vibrational quantum number)

E_v : v번째 진동 양자수에 대한 상태 에너지

h : 플랑크 상수(Plank's constant, 6.626×10^{-27} erg/s)

실제 분자의 위치에너지 곡선은 쌍곡선이 아니며 진동 에너지 준위가 식 3에서와 같이 균일한 거리로 배열되어 있지 않다. 따라서 위치에너지 곡선은 수렴하게 되는데, 수렴의 정도는 조화 진동(harmonic vibration)에서 비조화 진동(anharmonic vibration)으로 옮겨갈수록 증가한다. 이와 같은 비 조화 진동을 설명하기 위한 두 원자의 거리에 따른 포텐셜 에너지에 대한 Morse의 실험식은 식 4와 같다.

$$E = E_D (1 - e^{-\alpha x})^2 \dots\dots\dots \text{식 (4)}$$

α : 분자의 종류에 따른 상수

E_D : 해리 에너지(Dissociation energy)

또한 식 4와 같은 포텐셜 에너지 곡선을 가지는 비조화 진동자에 대한 양자화된 포텐셜 에너지는 식 5로 표현할 수 있다(Osborne, 1993).

$$E_v = (v+1/2) h\nu - (v+1/2)^2 h\nu x_1 - (v+1/2)^3 h\nu x_2 - \dots \dots\dots \text{식 (5)}$$

x_1, x_2, \dots : 비조화 상수(Anharmonicity constants)

근적외선은 700 ~ 2,500 nm의 파장영역을 가지며, 이 파장대역에서 유기물의 경우 분자의 진동에 의해 광 흡수가 일어난다. 즉, 어떤 분자 결합에 근적외선이 조사되면 그 분자 결합이 가지고 있는 고유 진동에너지에 해당하는 복사선이 흡수된다. 분자가 적외선을 흡수하기 위해서는 그 분자는 진동하면서 이중극자 능률(dipole moment)의 변화가 일어나야만 한다. 이런 결과 때문에 균일한 핵을 가진 이 원자 분자(homonuclear diatomic molecule)는 적외선을 흡수하지 않는다. 이 원리에 의하면 진동하는 동안에 이중극자 모멘트(dipole moment)의 방향이나 크기가 조금이라도 변하면 복사선의 전기적 성분과 적외선이 작용하여 흡수를 일으키게 된다. 이러한 흡수는 다 원자 분자보다는 이 원자 분자에서 더 잘 일어난다. 근적외선은 2,500 nm 이상의 중적외선 영역에서 일어나는 O-H, C-H, N-H 및 C=O 등과 같은 작용기의 기본흡수(fundamental absorptions)에 의한 진동(fundamental vibration)을 일으키며, 이것에 의해 배진동(overtone vibration)과 결합진동(combination vibration)이 나타나는 파장대역이다. 진동 양자수 v 가 0에서 1로 증가할 때, 포텐셜 에너지가 증가하면서, 진동수가 v 인 특정 파장의 빛을 흡수함으로써 발생된다. 진동 양자수 v 가 0에서 2, 3, 4로 증가할 때, 발생되는 진동을 1차 배진동(first overtone), 2차 배진동(second overtone) 및 3차 배진동(third overtone)이라 한다.

근적외선분광법에는 확산 반사(diffuse reflectance)와 투과(transmission)의 두 가지 방법이 있다. 확산 반사는 고체(분말, 알갱이 등) 또는 빛이 투과하기 어려운 액체일 경우에 사용하며, 투과방식은 대부분 액체 또는 고압/고농도의 기체 측정 시 사용한다.

반사를 이용하여 고체 분말 및 알갱이 등을 측정할 때, 실제적으로 다양한 현상이 나타나게 된다. 빛을 조사하였을 때 표면에서 반사하는 거울반사(specular reflection), 빛이 시료를 어느 정도 투과한 후 시료 안에서 다시 반사되는 확산 반사, 빛 전체를 시료가 흡수하는 현상, 시료 알갱이 간의 빈 공간으로 빛이 침투되는 현상이 주로 나타나게 된다. 확산 반사는 시료의 화학적 정보를 포함하고 있어 고체 시료 분석에 사용되고 있으며, 확산 반사를 이용한

측정 시 직접 분석과 상관없는 여러 가지 현상이 함께 나타나 스펙트럼의 재현성이 투과를 이용한 액체 측정보다 떨어지게 된다. 확산 반사 스펙트럼의 재현성은 입자 크기, packing 정도 등의 영향을 받기 때문에 시료의 입자가 작을수록 재현성이 우수해지며, 바탕선도 원점에 근접하게 된다. 재현성을 높이기 위한 다양한 장치가 있으며, 일반적으로 시료의 여러 곳을 측정하여 평균 스펙트럼을 얻는 방법을 사용한다.

근적외선을 이용한 액체 측정은 확산 반사를 이용한 고체 측정보다 반복/재현성이 뛰어나며, 경로 길이(path length)의 제한이 비교적 적기 때문에 시료 처리 및 온라인화가 매우 용이하다. 광섬유를 사용하면 분광기에서 최대 1,000 m까지 떨어져있는 시료를 분석하는 원거리 분석(remote analysis) 및 온라인 분석이 가능하며, 분석기는 안전한 실험실 또는 제어실에 놓고, 동시에 광섬유 프로브(probe)를 직접 공정 파이프 내에 설치할 수 있는 장점이 있다. 광섬유를 장거리 사용 시 광섬유 자체가 근적외선의 1,300 및 1,900 ~ 2,500 nm 영역을 흡수하기 때문에, 이 영역을 사용할 경우 분석에 상당한 제한이 있으며, 전체적으로 측정된 근적외선 스펙트럼의 신호 대 잡음비가 떨어지는 어려움이 있다.

근적외선을 이용한 기체 측정은 흡수 감도가 낮고 흡수밴드가 넓기 때문에 많이 사용하지 않고 있다. 일반적으로 기체 혼합물은 농도가 낮은 상태로 존재하기 때문에 감도가 낮은 근적외선으로 측정이 어려우나 조성이 간단하고 기체의 농도가 높을 경우 고압 셀(cell)을 이용하여 측정한다.

3. 전분당 분광분석특성

당 관련 공정에 적용 가능한 분광분석 시스템의 개발을 위해서는 공정에 사용되는 당 성분에 대한 이해와 당 흡수 스펙트럼의 분광학적 특성을 알아야 한다. 당 관련 공정에 주로 사용되는 당에는 포도당(glucose), 과당(fructose), 자당(sucrose) 등이 있으며, 포도당 분자와 과당 분자는 24개의 원자로 이루어져있으므로 23개의 신축진동과 43개의 굽힘 진동에 의한 기본 흡수가 발생될 수 있으며, 자당은 45개의 원자로 이루어져 있어 44개의 신축진동과 85개의 굽힘 진동에 의한 기본 흡수가 발생될 수 있다. 따라서 400 ~ 1,700 nm의 가시광선 및 근적외선 영역에서 이론적으로 1차 이상의 배진동과 결합진동에 의해 수백 개 이상의 파장에서 흡수가 일어날 수 있다. 가시광선 및 근적외선 영역에서는 배진동 및 결합진동에 의한 흡수의 세기가 미약하며, 물의 피크가 상대적으로 높고 각 피크 간에 중첩이 발생하기 때문에 스펙트럼의 직접 분석하는데 어려움이 있다.

당의 분광학적 특성에 대한 선행연구를 조사한 결과, 당에 대한 흡수 파장, 사란 등 분광학적 특성에 대한 연구는 부분적으로만 제시되어 있으며, 황(2000)의 연구 결과가 본 연구와 가장 잘 부합되고 있었다. 황(2000)은 500 ~ 1,100 nm 영역에서 순수당 및 혼합당 수용액의 농도를 여러 수준으로 하여 스펙트럼을 측정 및 분석함으로써 당의 분광학적 특성을 구명

하였다. 포도당, 과당, 자당의 순수당 및 혼합당의 흡수 파장영역은 810 ~ 820 nm, 848 ~ 855 nm, 868 nm, 880 ~ 890 nm, 910 ~ 940 nm, 980 ~ 995 nm, 1,020 ~ 1,030 nm 등이라고 보고하였다.

스펙트럼 분석에 이용되는 Beer의 법칙에서는 주어진 파장에서의 흡광도는 절대적으로 시료 내부 성분의 흡수능에 의한 것이라고 가정하며, 시스템의 오차나 시료를 다루는 과정에서의 오차는 무시하고 있다. 따라서 시료의 성분변화와 스펙트럼의 관계를 잘 표현할 수 있는 예측모델을 개발하기 위해서는 바탕선(baseline)의 이동 등으로 나타나는 영향을 제거해야 한다. 근적외선 스펙트럼은 피크가 넓고 중첩되어 있으며, 시료의 밀도, 온도, 입자크기 등의 차이로 인한 산란에 의해 바탕선의 변화가 발생한다. 이러한 바탕선의 변화는 근적외선 스펙트럼 분석 시 많은 오차를 유발하므로 수학적 전처리를 통하여 산란효과를 보정해야 한다. 스펙트럼의 산란 효과에 대한 보정은 스펙트럼 분석 시 스펙트럼의 변화를 줄여 예측모델을 안정되게 하므로 정량정성 분석에서 필수적인 과정 중 하나이다.

평활화는 스펙트럼 신호의 외란 요인 중, 주로 측정센서 자체의 잡음을 제거하기 위한 수치 연산으로서 신호값의 단기적 변이를 완화시키는 효과가 있다. 평활화된 스펙트럼 신호는 원 스펙트럼에 포함된 잡음을 제거하지만 피크를 감쇄시키고 넓게 만들며 피크 자체를 사라지게 하는 등 피크 정보의 변형이 생기게 된다. 이와 반대로 중첩된 피크를 분리해 내고 바탕선의 이동을 제거하는 미분은 잡음의 영향을 많이 받는 경향이 있다. 따라서 미분에 앞서 평활화를 하는 것이 일반적이다.

다분산 보정은 각각의 스펙트럼을 시료의 이상적 스펙트럼으로 선형화하여 산란효과를 제거하는 방법이며, 모든 스펙트럼이 동일한 이상적 스펙트럼을 통해 보정되어야 한다(Wold et al., 1998). 빛의 산란은 파장에 따라 일정하지 않아서 바탕선의 이동, 기울기 변화, 곡선 형태의 바탕선 발생 등을 원인이 된다. 산란 현상 등이 없는 이상적인 스펙트럼이 있으면 이를 이용하여 보정하면 되지만, 현실적으로 이상적인 스펙트럼을 얻는 것은 불가능하다. 따라서 이상적인 스펙트럼 대신 모든 자료로부터 평균 스펙트럼을 계산하여 사용하며, 평균 스펙트럼을 이용하여 각 파장에서의 흡광도 데이터에 대해 회귀모델을 개발한다. 개발한 회귀모델의 기울기와 절편을 이용하여 스펙트럼을 보정하는 방법으로 다분산 보정을 수행할 수 있다. 다분산 보정 방법은 스펙트럼 변화와 농도 간에 선형 관계가 존재할 때만 사용하여야 하고, 시료가 화학적으로 유사한 경우 좋은 결과를 얻을 수 있다(정 등, 2000).

스펙트럼 미분의 목적은 측정시의 환경변화나, 측정 장치의 변화 등에 의해 야기된 기준선의 이동을 제거하고, 분석 대상 성분의 스펙트럼 정보가 다른 주성분의 스펙트럼 정보에 파묻혀 잘 보이지 않을 경우, 이를 강조하기 위해 사용된다. 스펙트럼 미분은 1차, 2차, 3차, ... 등 여러 가지 차수에서 행할 수 있으나, 대개의 경우 2차 미분정도만으로도 충분한 경우가 많다. 스펙트럼의 1차 미분은 단순히 모든 파장에서 접선의 기울기를 측정하는 것으로 접선의

기울기는 바탕선의 이동에 영향을 받지 않으므로 효과적으로 바탕선 이동에 따른 영향을 제거할 수 있다. 2차 미분은 스펙트럼 곡선에서의 기울기 변화의 특성을 나타내며, 바탕선 보정과 함께 시스템의 잡음 등으로 나타나는 오차를 제거하는데 효과적이다.

미분법을 이용하여 스펙트럼의 전처리를 수행하면 두 개 이상의 흡수대가 약간의 파장 차이로 중첩된 경우에 흡수대의 확인이 용이하며, 스펙트럼이 파장에 대하여 민감하게 상승하는 부분에 감추어진 약한 흡수대를 확인할 수 있다. 또한 미분치와 농도 간에 직선성이 성립하므로 정량분석이 용이하다. 그러나 미분 스펙트럼은 원 스펙트럼과 달리 스펙트럼 자체의 분석이 어렵고, 미분 간격 등의 변화에 따라 스펙트럼 피크의 위치가 변화하므로 분석 시 상당한 주의를 용하는 단점이 있다. 그리고 잡음이 많은 스펙트럼에 미분법을 사용할 경우 잡음을 증폭시켜서 정량성에 안 좋은 영향을 주기 때문에 이러한 경우에는 사용하지 않는 것이 좋다 (안, 2002). 오(1992)는 식품의 근적외선 분광분석의 수학적 처리방법에 관한 연구에서 스펙트럼 데이터 수처리에 미분법 사용 시 사용하지 않은 경우보다 예측모델의 성능이 향상되었다고 보고하였다.

SNV는 다분산 보정과 마찬가지로 광의 산란 보정을 위한 방법으로 시료의 밀도, 온도, 입자크기 등의 차이로 인한 스펙트럼 바탕선의 변이를 보정하여 분석 시 발생하는 오차를 제거한다. 다분산 보정과 달리 이상적인 스펙트럼이 필요하지 않으며, 전체 스펙트럼의 평균 스펙트럼과 각 스펙트럼의 차이를 구하여 보정하는 mean centering 방법과 전체 스펙트럼의 표준편차로 정규화 하여 보정하는 auto scaling 방법이 있다. SNV에 의해 광의 경로나 광원의 변동에 따른 스펙트럼의 변이 등이 보정될 수 있다.

스펙트럼을 이용한 예측모델을 개발하는데 사용되는 통계적인 분석 방법에는 특정 성분의 유무를 판단하는 정성분석을 위한 주성분분석(PCA)과 미지의 성분에 대한 예측모델을 개발하는데 사용되는 정량분석 방법인 다중선형회귀(MLR), 주성분회귀(PCR), 부분최소자승(PLS)등이 있다. 스펙트럼을 이용한 정량분석은 주로 주성분분석을 이용하여 수집된 데이터의 적정성을 평가한 후에 예측하고자하는 성분과 가장 상관관계가 높은 특정 파장영역을 선정하는 방법으로 수행되어 진다. 다중선형회귀모델은 정밀도는 높으나 기기장치의 변동이나 측정된 스펙트럼에 변이가 생기게 되면, 예측 성능이 저하되어 모델이 안정적이지 못하며, 모델 적용 시 변수사이의 다중공산성문제를 고려해야하는 단점이 있다. 주성분회귀모델은 다중선형회귀모델의 단점을 보완했으나 모델이 X차원에서의 분산만 고려되는 단점이 있다.

그러므로 X와 Y사이의 선형관계를 이용하여 미지 시료의 성분값 Y를 예측해야하며, 이를 위해서는 변수선택법을 이용하여 모델과 가장 부합되는 변수의 조합을 찾아내야 한다. 이때 변수를 많이 고려할수록 만들어진 모델의 정확도는 향상되나, 기기장치의 변동이나 측정된 스펙트럼에 변이가 생기게 되면, 예측 성능이 저하되어 모델이 안정적이지 못한 단점이 있다. 또한 NIR 데이터에 이 모델을 적용할 때는 변수사이의 다중공산성문제를 고려하여 적용해야

하므로 선택된 변수들 간의 상관관계 분석이 필요하다.

스펙트럼 데이터와 같이 여러 개의 반응변수(response variable)에 대하여 얻어진 다변량 데이터(multivariate data)를 분석의 대상으로 하는 주성분회귀모델은 식 3-8과 같이 다차원적인 변수들을 축소 및 요약하여 차원을 단순화시키며 서로 상관되어 있는 반응변수들 상호 간의 복잡한 구조를 서로 독립적인 주성분(principal component)이라고 불리는 새로운 변수를 유도한다. 주성분회귀모델은 높은 상관관계를 갖는 많은 스펙트럼 데이터를 고유벡터 집합과 스코어로 분해하여 주성분이라는 소수의 상호 독립적인 새로운 변량으로 변환함으로써 다중선형회귀모델의 다중공산성을 제거하며, 소수의 주성분으로 스펙트럼 데이터의 변이를 최대한 수용하려는 통계기법이다. 다중선형회귀모델에서처럼 스펙트럼 데이터에서 소수의 특정 파장의 데이터만을 이용하는 것이 아니라 모든 파장의 스펙트럼 데이터를 종합적으로 파악하려는 방법으로 많은 수의 스펙트럼 데이터를 소수의 주성분으로 축소하며, 이 주성분의 분석을 통해 스펙트럼 데이터의 변이를 해석한다. 그러나 주성분분석 모델은 변수 X를 새로운 변수 세트 T로 바꾸어 차원축소를 행한 후, 이의 선형관계를 이용하여 Y값을 예측하는 반면에, X차원에서의 분산만이 고려된다는 단점이 있다.

부분최소자승모델은 주성분회귀모델에서와 같이 스펙트럼 데이터 행렬을 고유벡터 집합(eigen vector)과 스코어(score)로 분해하는데, 이때 주성분회귀모델과는 달리 농도 정보를 이용함으로써 고농도의 스펙트럼은 저 농도의 스펙트럼보다 큰 가중치를 가지게 하는 기법이다. 즉, 스펙트럼 데이터 행렬을 고유벡터 집합과 스코어로 분해하고 회귀시키기 전의 분해과정에서 농도정보를 사용함으로써 높은 농도를 가지는 성분의 스펙트럼은 낮은 농도의 것보다 큰 가중치를 가진다. 부분최소자승 회귀법은 기존에 존재하는 스펙트럼 데이터를 주성분분석으로 분해하여 각각의 주성분과 농도 사이의 상호관계를 이용하는 모델식을 이용한다.

$$X = TP^T + E$$

$$Y = UQ^T + F$$

$$U = TB + H \quad u_a = b_a t_a + h \dots\dots\dots \text{식 (6)}$$

X : 스펙트럼 데이터 행렬

Y : 농도 데이터

T : 독립변수 X를 설명하는 Score 행렬

W : X와 U(Y)사이의 상관관계를 나타내는 Weight 행렬

U : 종속변수 Y를 설명하는 Score 행렬

Q : Y와 T(X)사이의 상관관계를 나타내는 Weight 행렬

E, F, H : 잔차 행렬

주성분회귀모델은 스펙트럼을 분해하는 과정에서 농도 데이터가 포함되지 않으나, 부분최소자승모델의 경우 스펙트럼 분해 과정에 농도 데이터가 포함되므로 일반적으로 더욱 우수한 성능을 발휘하는 것으로 보고되고 있다(최 등, 2008). 조 등(2002)은 벌꿀의 품질평가를 하기 위해 근적외선 분광분석법을 이용하여 꿀에 포함된 당함량의 예측모델을 개발하였으며, 부분최소자승모델이 다중선형회귀모델과 주성분회귀모델보다 예측 성능이 뛰어나다고 보고하였다. 개발된 예측모델의 적합성을 나타내기 위해서 널리 이용되는 척도에는 식 7에 의해 계산되는 결정계수(R^2)와 식 8에 의해 계산되는 교정부 오차(standard error of calibration, SEC)가 있다. 결정계수는 각 시료의 측정값과 예측모델에 의한 예측값 사이의 연관성의 정도를 표시할 경우에 사용되는 값으로 $0 < R^2 < 1$ 의 범위에서 존재하며, 1에 가까운 값일수록 예측모델이 잘 적합 되었다고 할 수 있다. 교정부 오차는 각 시료의 측정값과 모델에 의해 예측된 값의 잔차(residual)의 표준편차를 나타낸다.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{c_i} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \dots\dots\dots \text{식 (7)}$$

y_i : 분석적 방법에 의해서 측정된 값

y_{c_i} : 예측모델에 의해서 예측된 값

\bar{y} : y_i 값들의 평균

n : 회귀분석에 이용된 샘플의 수

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{c_i})^2}{n - p - 1}} \dots\dots\dots \text{식 (8)}$$

p : 회귀모델에 이용되는 독립변수의 수

일반적으로 개발된 예측모델의 예측성능은 예측모델 개발에 사용되지 않은 시료에 의해 검증되어야 하며, 검증 시에 사용되는 척도에는 결정계수, bias, 검증부 오차(standard error of prediction, SEP), 변동계수(coefficient of variation, C.V.) 등이 있다. 특히 변동계수는 시료 집단이 다르거나 분석한 성분이 다른 경우, 각 모델의 성능을 상호 비교하는데 사용되며, 식 10과 같은 검증부 오차를 검증에 사용된 시료의 측정값의 평균으로 나눈 모델의 오차변위를 나타낸다.

$$bias = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - y_{c_i})}{m} \dots\dots\dots \text{식 (9)}$$

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - y_{c_i})^2}{m-1}} \dots\dots\dots \text{식 (10)}$$

y_i : 분석적 방법에 의해서 측정된 값

y_{c_i} : 회귀식에 의해서 계산된 값

m : 검증에 이용되는 샘플의 수

$$C.V.(%) = SEP/\bar{y} \dots\dots\dots \text{식 (11)}$$

제 3 절 In-site 제어시스템

In-site 공정 모니터링 시스템은 현장에서 실시간 품질 측정을 통한 공정 제어, 선별, 품질관리가 가능한 시스템으로 이화학 제품의 생산 공정뿐만 아니라 농식품의 선별공정까지 활용이 가능하다. 공정 모니터링 및 제어를 위해서는 현장 적용이 용이하고 실시간 품질측정이 가능한 센서의 선정이 가장 중요하다. 최근 광학 및 IT 기술의 발달로 대형으로 Off-line 분석에 의존했던 가시광선/근적외선 분광광도계는 현장 적용이 용이하도록 점차 소형화 및 고성능화 되어가고 있으며, 이러한 추세는 가속될 것으로 전망하고 있다. 또한 가시광선/근적외선 분광광도계의 단일 스펙트럼을 이용하여 시료가 가지고 있는 여러 가지 성분의 분석이 가능한 장점이 있어 하나의 성분 측정이 아닌 전체 제품에 대한 품질 측정으로 In-site 공정 모니터링 시스템에 적합한 센서로 이를 이용한 공정 모니터링에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 황 등(1996)은 과일의 온라인 당도 측정 장치 개발을 위한 기초 연구로 후지사과를 분석용 분광광도계로 가시광선/근적외선 영역의 스펙트럼을 측정하여 분광학적 특성을 구명하였다. 사과 당도의 분광학적 특성을 구명한 후, 실시간 분광광도계로 후지사과의 당도를 비접촉식으로 측정하는 장치를 구성하여 다중선형회귀모델을 개발하였으며, 향후 실시간 분광광도계의 신호대잡음비 개선이 필요하다고 보고하였다.

최 등(1998)은 후지사과의 당도를 온라인으로 측정하기 위해 근적외선 분광분석 장치를 접시형 컨베이어에 장착하여 반사 스펙트럼을 측정한 결과, 프로브와 사과 표면의 거리 차이, 광원, 센서의 온도, 시료의 온도에 영향을 받는 것으로 나타났다. 대상 시료의 온도보상이 가능한 회귀식을 구하여 성능 평가한 결과 정확도가 89.4%였다고 보고하였다.

황(2000)은 가시광선 및 근적외선(500 ~ 1,100 nm) 분광분석법을 이용하여 국내산 후지사과의 당도 및 산도를 온라인으로 측정하는 선별 시스템을 개발하기 위한 연구를 수행하였다. 분석용 분광광도계로 당(과당, 포도당, 자당)과 사과산에 대한 분광학적 특성을 구명하였으며, 후지사과의 비과과 당도 측정 가능성을 구명하였다. 또한 간이 선별 시스템에 장착이 가능한 실시간 반사 스펙트럼 측정 장치를 구성하여 온라인으로 후지사과의 당·산도를 측정한 결과 당도는 결정계수가 0.77, 검증부 오차가 0.638 Brix, 산도는 결정계수와 검증부 오차가 각각 0.29 0.052%로 나타났다고 보고하였다.

Bellon 등(1993)은 다이오드 어레이(Diode Array) 및 광섬유 등으로 실시간 분광광도계를 제작하여 800 ~ 1,050 nm의 영역에서 복숭아의 반사 스펙트럼을 측정하였다. 신호대잡음비가 높았던 820 ~ 1,010 nm 영역 중 847.4 ~ 977 nm 영역의 스펙트럼으로 복숭아의 당도를 예측할 수 있는 부분최소장승 회귀모델을 개발하였으며, 선별 정확도는 76%라고 보고하였다.

김 등(2003)은 광섬유 프로브를 통하여 과일의 반사 스펙트럼을 측정하는 휴대용 과일품질 판정기를 하였으며, 휴대성을 높이기 위해 광섬유 끝부분에 펜형의 작동 스위치 및 디스플레이

레이 모듈을 장착하였다고 보고하였다. 휴대용 과일품질 판정기의 예측모델은 부분최소자승법을 이용하여 개발하였으며, 미지의 시료에 대해 검증한 결과 당도, a-value, b-value가 각각 0.90, 0.90, 0.86의 높은 상관도를 나타내어 현장에서 사용함에 무리가 없다고 보고하였다.

McGlone 등(2005)은 Braeburn 사과 내부의 결함을 비파괴적으로 측정하기 위해 근적외선 분광분석법을 이용하였으며, 한 번에 여러 샘플을 측정하는 TDIS 시스템과 한 샘플씩 측정하는 LAS 시스템을 개발하였다. LAS 시스템의 결정계수가 0.9, 변동계수가 4.1%로 TDIS 시스템보다 비교적 높은 결과를 보여 사과의 온라인 내부 결함 판정에 적합하다고 보고하였다. 김 등(2004)은 현장에서 근적외선 분광분석법을 이용하여 실시간 벌꿀의 수분, 회분, 전화당, 자당, 과당/포도당(F/G)의 비, HMF, 탄소동위원소비율(C12/1C13) 등의 품질측정이 가능한 휴대용 벌꿀 품질측정장치를 개발하였다. 품질평가장치는 리튬-이온 방식의 전원공급부, 텅스텐-할로겐 램프의 광원부, 분광부, 광섬유(optical fiber) 프로브 등으로 구성하였다. 품질평가장치는 벌꿀 시료의 스펙트럼 측정이 용이하도록 광섬유 프로브를 장착하였으며, 마이크로 분광기를 통해 800 ~ 1700 nm의 반사 스펙트럼을 2 nm 단위로 측정한 후에 파장대별로 분리하여 흡광도로 변환하였다. 벌꿀의 휴대용 품질측정장치의 예측모델은 부분최소자승법을 이용하여 개발하였으며, 기존의 실험실용 분광광도계에 비해 다소 낮은 성능을 보여주었으나 현장에서 실시간 벌꿀의 품질측정이 가능하여 고품질 벌꿀 생산을 통한 소비자의 신뢰도 향상이 가능할 것이라고 보고하였다. 또한 정확도 향상을 위해서는 좀 더 많은 벌꿀 시료를 확보하여 다양한 모델을 개발하고, 벌꿀의 채밀기인 5월 ~ 6월경에 현장 적용 시험을 통해 현장 적응력을 높여야 한다고 보고하였다.

Marquez 등(2005)은 근적외선 투과 스펙트럼에 대한 올리브유 성분의 광학적 특성을 구명하여 부분최소자승법을 이용한 예측모델을 개발하였으며, 올리브유 생산 공정에 적용하여 실시간으로 올리브유 성분을 모니터링하는 것이 가능하다고 보고하였다. 또한 온라인 모니터링 장치의 예측성능은 모델 개발을 위해 사용되었던 연구실 장비의 성능과 유사한 결과를 나타내어 올리브유 생산 공정에 적용된 시스템이 안정된 성능을 나타내고 있다고 보고하였다.

Ward 등(2007)은 연속식 변환 반응기에서 반응 시 함수율을 모니터링하고 반응과정에서 함수율을 조절하기 위해 근적외선 분광분석법을 사용하였다. 그 결과 매번 시료 채취 및 분석을 해야 하는 번거로움이 감소되었으며, 사람에 의한 함수율 조절보다 더 효율적으로 시스템을 구동할 수 있어 작업환경이 개선되었다고 보고하였다.

Namkung 등(2008)은 에칭액의 각 성분 H₃PO₄, HNO₃, CH₃COOH, 물의 실시간 모니터링을 위해 근적외선 분광법을 사용하여 각 성분의 예측모델을 개발하였으며, 각 성분에 따라 파장영역을 선택적으로 이용하여 모델의 성능을 향상시켜 온라인 시스템에 적용하였다고 보고하였다.

Brennan 등(2003)은 우유 공정 중에 지방을 실시간으로 모니터링하기 위해 LIGA 기술을

이용한 검출기를 개발하여 장착한 근적외선 분광분석 시스템을 개발하였으며, 우유 공정 중 지방을 실시간으로 모니터링한 결과 800 ~ 1,100 nm에서 높은 상관관계를 얻을 수 있었다고 보고하였다.

Kawasaki 등(2008)은 착유로봇 시스템에 근적외선 스펙트럼 측정 시스템을 적용하여 원유의 지방, 단백질, 유당, 체세포수, 요소질소 실시간으로 측정하였으며, 검증부의 결정계수는 지방이 0.95, 단백질이 0.72, 유당이 0.83, 체세포수가 0.68, 요소질소가 0.53으로 나타났다고 보고하였다. 실시간 근적외선 분광분석 시스템은 원유의 품질판정, 젖소의 사양 관리 등 장점이 있으며, 시료 채취에 의존하는 타 공정에 적용 시 노동력 절감 및 공정 자동화 등의 공정 환경 개선이 가능할 것으로 보인다고 보고하였다.

최 등(2008)은 현장에서 휴대용 측정을 위한 전원장치, 원유와 반응 시약의 공급, 혼합, 온도 제어를 위한 전처리 장치, 품질측정을 위한 광원, 샘플홀더, 검출장치와 전체 시스템 제어를 위한 임베디드 장치를 포함한 휴대용 원유의 실시간 품질측정장치를 개발하였으며, 예측 모델은 부분최소자승법을 이용하여 개발하였다. 유성분 예측 성능의 경우 실험실용 고성능 분광광도계의 정확도는 체세포 90%, 지방 96%, 단백질 96%, 유당 91%, 총고형분 97%로 측정되었으며, 휴대용 품질판정 시스템의 정확도는 체세포 90%, 지방 96%, 단백질 96%, 유당 91%, 총고형분 97%로 다소 낮은 검증 결과를 보였다고 보고하였다. 또한 측정 오차는 고성능 분광광도계의 경우 체세포수 10,863개, 지방 0.38%, 단백질 0.16%, 유당 0.19%, 총고형분 0.27%로 측정되었으며, 휴대용 품질판정 시스템의 경우 체세포수 13,111개, 지방 0.45%, 단백질 0.23%, 유당 0.33%, 총고형분 0.38%로 다소 높은 검증 오차를 보였다고 보고하였다. 그러나 휴대용 품질판정 시스템은 자동으로 전처리가 가능하며, 측정 시간이 실험실용 고성능 분광광도계에 비해 약 1.7배 정도 빨라 축산 농가 및 낙농 현장에서 유용하게 사용될 것이라고 전망하였다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 개요

곡류를 이용하는 전분당 제조는 여러 단계의 공정을 통하여 다양한 당(糖)을 생산하고 있다. 전분당 제조과정에서 효소에 의해 물엿, 저당, 과당 및 포도당 등으로 전환하는 공정에서 단계별로 적절한 농도를 유지했을 때, 다음 공정으로 이송되어야 목적하는 당의 생산효율을 높일 수 있다. 현재 국내 생산현장의 경우 당의 농도나 성분의 측정방법은 작업자가 분해 단계별 대상물을 수작업으로 채취하여 HPLC 또는 분광분석기로 측정, 분석모델 생성, 분석모델 검증 등의 과정을 통해 생산공정을 제어하는 Off-line 방식을 이용하고 있다. 즉, HPLC를 사용한 Off-line 측정기술이 주류를 이루고 있으나, 최근에 분광분석기술을 도입하여 측정시간은 단축할 수 있으나, 공정제어 등 연계성이 없는 Off-Line 측정에 한정되고 있는 실정이다. 또한, 전분당을 생산하는 공정은 연속공정으로 이루어져 있을 뿐만 아니라 생산되는 전분당의 종류도 다양하여 수작업 또는 Off-line 공정에 여러 가지 문제점이 발생하고 있는데 전분당의 종류가 다양하여 생산공정을 제어하기가 어려우며, 생산과정에서 품질 또는 성분기준을 준수하기 위하여 실시간으로 측정이 불가능하며, 시료 측정에 필요한 인력 및 시간이 요구되는 등 생산공정의 효율 및 수율이 저하되어 불필요한 에너지가 발생되고 있는 실정이다.

따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 전분당의 생산 공정에서 기존의 수작업에 의한 탱크의 시간별 시료채취 및 Off-line 공정을 대체하여 실시간 시료수집, 성분측정·분석, 모니터링 및 자동제어가 가능한 비파괴 분광분석 및 Hybrid 분석 기법을 이용한 In-site 자동 제어시스템을 개발하는 것이 본 연구의 목표이다.

이를 위해 본 연구는 전분당 생산 공정의 공정제어인자에 대한 요인분석, 분석모델 Generator 프로그램 개발, 분석모델 검증용 프로그램 개발, 생산공정의 공정인자 제어모듈 개발, In-site 자동제어시스템 1차 시작품 제작, 본기 제작 및 현장적용시험을 통한 산업화체계의 구축이 주요 내용이다.

1차년도(2009)에서는 전분당의 분광특성 측정, 표준방법(HPLC 방법)의 재현성을 비교 분석, 전분당 생산현장을 방문하여 공정제어 요인을 조사하고, 생산현장에서의 분석 및 공정제어를 위한 시료수집제어모듈, 셀 제어모듈, Multiplexer 제어모듈, PLC 제어모듈 등의 공정인자 제어모듈의 설계와 In-site 제어시스템의 핵심 프로그램인 분석모델 Generator 프로그램, 검증용 프로그램 및 공정제어프로그램을 개발하였다. 2차년도(2010)에서는 In-site 자동제어시스템 설계인자 구명을 위해 당 신호분석모델 개발 및 원료채취모듈 설계와 1차 시작품 공정 설계를 수행하여 생산공정의 네트워크 모니터링 모듈 개발 및 Multiplex system, Fiber line, 구동컨트롤러 등으로 구성되는 1차 시작품을 제작하고 성능평가 및 보안을 수행하였다. 3차

년도(2011)에서는 In-site 자동제어시스템 본기 공정설계 및 제작을 하여 현장적용시험과 보완을 통해 산업화체계를 구축하였다.

본 연구의 주요 연구성과는 다음의 표 3-1-1과 같다. 표에서와 같이 In-site 자동제어시스템의 핵심기술에 대하여 특허를 출원(2010년 12월 30일)하였으며, 출원된 특허를 기반으로 참여기업인 센서아이와 유상 기술이전(19,600천원, 전용실시권, 8년, 2011년 12월)을 실시하였다.

주요 연구내용에 따른 연구결과는 다음의 표 3-1-2와 같다.

표 3-1-1. 주요 연구성과

구 분	내 용
시작품	전분당 생산공정의 In-site 자동제어시스템
특허출원	1. 실시간 분광분석장치 및 분광분석방법 ○ 출원번호 : 10-2010-0139091 ○ 출원일자 : 2010. 12. 30
	2. 전분당 생산을 위한 공정운영 ○ 2012년 5월 출원예정
기술이전	1. 전분당 실시간 성분분석 기술 ○ 이전일자 : 2011. 12. 20 ○ 기술료 : 19,600천원(일시납) ○ 실시권유형 : 전용실시권 ○ 이전업체 : 센서아이 ○ 실시기간 : 8년

표 3-1-2. 주요 연구내용에 따른 연구결과 요약

연구 내용	연구수행 방법	구체적인 내용
전분당의 조성성분별 분광특성 구명	전분당 3종을 조성비율로 혼합(24점)하여 근적외선분광분석기를 이용하여 가시광선 및 근적외선 영역의 스펙트럼 400nm~2500nm의 파장범위에서 2nm 간격으로 반사 및 투과 스펙트럼을 측정하였고, 다중회귀분석법, 부분최소지승법 등을 이용하여 분석을 완료하였음	<ul style="list-style-type: none"> - 전분당 3종을 조성비율로 혼합(24점)하여 근적외선분광분석기를 이용하여 가시광선 및 근적외선 영역의 스펙트럼 400nm~2500nm의 파장범위에서 2nm 간격으로 반사 및 투과 스펙트럼을 측정하였음 - 다중회귀분석법(Multiple linear regression, MLR), 부분최소지승법(Partial least square, PLS) 등을 이용하여 분석을 완료하였음
표준방법과 분광분석측정과의 재현성에 영향을 미치는 인자 구명	포도당 함량 0~45% 범위의 총 10점(0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45%) 10점의 시료를 각각 15회씩 150회 측정하였으며, 이를 5회 반복하여 재현성을 평가하였음	<ul style="list-style-type: none"> - 5회 예측치의 결정계수는 0.998 이상이었으며, SEP는 0.388~0.595 범위로 적정하였으며, Bias도 매우 낮은 수준으로 적정하였음
전분당 생산공정의 공정제어 요인분석	전분당 생산현장 2개소를 방문하여 공정제어 요인 및 기본방향을 결정	<ul style="list-style-type: none"> - 시료의 채취에서부터 생산공정의 제어가 일괄 처리가 가능하도록 공정을 구성함(목표 시간 10분) - 데이터의 재현성을 위해 1~2인으로 공정제어 목표 - 시료 채취과정에서 오염이 발생 차단 - 1회 측정으로 시료에 포함되어 있는 다수의 성분이 동시에 측정 가능하고, 단일시스템으로 측정이 가능 - 온도 및 습도가 매우 불규칙하여 공정제어 시스템에 대한 기밀유지 등이 필요
분석모델 Generator 프로그램 개발	수집된 시료를 이용하여 분석시 분석모델을 생성하는 Generator 프로그램은 Visual C++ 을 이용하여 개발하였으며, 프로그램에 필요한 모든 분석함수 및 전처리 함수는 소스 코드 기반에서 작성 제작하였음	<ul style="list-style-type: none"> - 시료의 근적외선 분광 스펙트럼을 측정하고 분석하기 위하여 다중산란보정(MSC), 베이스라인 이동(baseline), 미분(derivative), 평활화(smoothing) 기능 등이 있는 스펙트럼 전처리 기능과 스펙트럼 통계처리(PLSR, MLR 등) 기능이 가능하도록 개발하였음 - 또한, 성분 분석 모델을 생성하고 저장할 수 있는 기능, 스펙트럼 정렬, 데이터 삽입 및 제거 기능, 그래픽 display 기능, 엑셀 소프트웨어 연동 기능 등이 가능하도록 개발하였음

연구 내용	연구수행 방법	구체적인 내용
분석모델 검증용 프로그램 개발	분석모델의 검증시 최대 20개가 동시에 검증이 가능하도록 개발하였으며, 변동계수 및 검증부오차 알고리즘을 이용하여 개발하였음	<ul style="list-style-type: none"> - 분석모델 검증용 프로그램은 개발된 분석모델 Generator 프로그램에서 생성된 모델을 검증할 수 있도록 개발하였음. - 모델 검증 프로그램은 동시에 최대 20개의 모델을 검증할 수 있도록 개발하였음 - 현장에서 여러 가지 모델을 동시에 테스트가 가능하여 모델간의 상호 비교를 한 번에 할 수 있고 최적 모델을 빠른 시간 안에 구명할 수 있도록 개발하였음 - 각 모델의 성능을 상호 비교하기 위해 변동계수(coefficient of variation, C.V.)를 이용하였고, 검증에 사용된 시료의 측정값의 평균으로 나눈 모델의 오차변위는 검증부 오차(standard error of prediction, SEP)를 알고리즘으로 이용하여 개발하였음
생산공정의 공정인자 제어모듈 개발	제어모듈 개발의 방법은 현장에 적용이 가능하도록 샘플링펌프를 이용한 원료의 정량수집과 수집된 시료는 셀모듈에서 분석한 후 분석자료를 메인컨트롤러와 통신을 거쳐 모니터링 및 종합분석을 실시할 수 있도록 3개의 제어모듈을 개발하였음	<ul style="list-style-type: none"> - 샘플링펌프, 온도측정장치 등으로 시료수집 제어모듈을 개발하였고, 샘플링 펌프는 정회전 및 역회전이 가능한 펌프로서 수동 또는 자동으로 구동이 가능하도록 하였음 - 셀제어모듈은 전분당의 물성이 농도 차에 따라 점도가 변하기 때문에 유로의 형상으로 설계, 제작하였음. 시료공급량은 60ml/min 으로 하였고, 광 투과경로는 광흡입구 →렌즈1→측정홀→렌즈2→광배출구 순으로 설계하였으며, 시료는 시료흡입구→측정홀→시료배출구) 경로로 흐르게 하였음 - 셀제어모듈을 통합 제어하는 multiplexer 제어모듈은 4채널용으로 설계하였음. 주 제어모듈로서 CPU를 자체 보유하고 있으며 고속 USB 또는 RS232를 이용하여 통신이 가능하도록 하여, 네트워크를 통해 다수의 공정제어가 가능하도록 설계하였음
In-site 공정제어 프로그램 개발	In-site 제어시스템의 모든 장치에 대한 구동, 현장 공정제어요인 및 분석결과 모니터링 등을 위해 분석모델 Generator 프로그램, 검증용 프로그램 및 공정제어프로그램과 연계가 가능한 알고리즘을 개발하고 프로그램을 개발하였음	<ul style="list-style-type: none"> - 시료의 공급 및 샘플링 펌프를 제어하여 시료를 측정셀로 이송시킬 수 있는 공정제어 프로그램으로 개발하였음 - 분광분석 시스템을 제어하여 스펙트럼을 획득하고, 획득된 스펙트럼을 실시간으로 분석하여 성분측정값을 계산할 수 있는 프로그램으로 개발하였음 - 사용자가 공정을 임의로 정의할 수 있도록 공정 스케줄을 작성할 수 있도록 개발하였음 - 측정값을 그래프로 출력하여 현장에서 모니터링이 가능할 수 있도록 개발하였음 - 엑셀을 연동하여 현재 측정값 및 스펙트럼을 DM가 가능하도록 개발하였음

연구 내용	연구수행 방법	구체적인 내용
신호분석모델 개발	전분당 시료 65점을 대상으로 근적외선 분광분석기를 HPLC를 이용하여 분광특성을 구명하고, 실험모델을 개발하여 검증하였음	전분당의 조성 비율에 따른 스펙트럼을 분석하기 위하여 기존의 상용프로그램인 unscrambler (ver 7.5, Camo co., USA)로 부분최소자승법 (Partial least square, PLS) 등을 이용하였음. 흡광도로 표시된 스펙트럼과 그에 해당하는 투명도 값(확산, 평행 및 진)을 입력하고 과장범위, 수학적 처리 및 전처리방법을 설정하여 결정계수, 교정부 오차 등으로 분석하였음
In-site 자동제어시스템 원료채취모듈 설계	원료채취모듈은 전분당 생산공정에서 원료 당의 성분을 측정하고 생산공정을 제어하기 위한 첫 번째 공정으로서 전분당 공정에서 시료(당)를 정량으로 채취하여 오염 없이 측정부로 이송하기 위하여 샘플링용 정량펌프, 온도측정/조절장치, flow cell 등으로 설계하였음	<ul style="list-style-type: none"> - 측정시료가 정량펌프에 의해 채취된 후 시료셀에 통과할 때 시간과 양이 조절되고, 외부로의 오염이 없고 온도조절 등이 가능하도록 설계 - 샘플링용 정량펌프는 RS-232 또는 4~20mA 전류신호를 사용하도록 설계 - 시료 측정용 Flow cell은 직경 5mm인 석영 유리로서 광 경로길이는 5mm로 설계 - 전분당의 물성이 농도 차에 따라 점도가 변화하기 때문에 유로의 형상에 따라 셀 내부에서 시료가 교체되는 효율이 달라지므로 유로의 형상을 최적화하기 위하여 설계 - 시료 공급량이 60ml/min 으로 비교적 적은 양이기 때문에 유로의 형상을 장축이 비교적 긴 타원형으로 설계
In-site 자동제어시스템 1차 시작품 공정설계	생산과정에서 품질 또는 성분기준을 준수하기 위하여 실시간(약 10분이내)으로 측정이 가능하고, 시료의 채취에서부터 생산공정의 제어가 일괄 처리가 가능하도록 공정을 구성하며, 현재는 시료 측정에 많은 이력의 투입으로 데이터의 제한성이 요구되어 1~2인으로 공정제어가 가능하도록 설계하였음	<ul style="list-style-type: none"> - In-site 시스템은 우선적으로 전분당의 원재료가 보관되어 있는 농축 또는 발효 탱크에서 전분당 시료를 수집하도록 구성하였음 - 시료의 수집은 샘플링 펌프를 이용하여 시료를 채취하도록 구성하고, 샘플링과정에서 기포발생방지, 정량샘플링이 가능하도록 샘플링 펌프의 속도를 사용자가 임의대로 조정하도록 구성하였고, 샘플링 펌프에 의해 채취된 시료는 측정용 flow cell로 이송되어지고, 메인측정모듈에서 분광분석기법에 의해 실시간으로 성분이 측정되도록 구성하였음

연구 내용	연구수행 방법	구체적인 내용
In-site 자동제어시스템 1차 시작품 공정설계	공정제어를 위한 시료 채취과정에서 전체 시료에 오염이 발생하지 않고, 공정제어를 해야 하는 저장고(탱크)가 다수(당화 및 액화 탱크)이고 공정제어시스템이 각각 설치되어야 하므로 설치, 운영비용의 절감을 고려하여 설계하였음	<ul style="list-style-type: none"> - 메인측정모듈에서 측정되는 스펙트럼은 분석프로그램에 의해 성분값(당 농도값, w%, g/L)으로 계산되어지며, 측정된 값과 시스템 상태 등의 정보는 Ethernet 네트워크를 통해 중앙공정제어모듈(PLC)로 전송되며 중앙공정제어모듈에서 원료공급량 제어 등을 통해 공정제어를 수행하도록 구성하였음
생산공정의 네트워크 모니터링 모듈개발	기본적으로 Ethernet 기반으로 제작되었으나, 특별히 전송의 안정성을 보장해야 하는 상황에서는 RS-422 또는 RS-485 방식의 통신기법이 사용될 수 있도록 개발하였음	<ul style="list-style-type: none"> - 설치된 in-site 시스템의 데이터 통신 거리는 Ethernet인 경우 250m, 422/485인 경우 1km 이하에서 안정성이 보장되며, 그 이상의 거리는 각각 중계기(repeater)를 설치하여 통신거리를 늘릴 수 있도록 개발하였음 - 네트워크 모듈은 개발에 소요되는 시간과 비용 등을 고려하여 기존에 상용으로 사용되고 있는 모듈을 이용하였으며, 본 연구에서 사용한 모듈은 설치된 in-site 시스템의 데이터 통신 거리는 Ethernet인 경우 250m, 422/485인 경우 1km 이하에서 안정성이 보장되며, 그 이상의 거리는 각각 repeater를 설치하여 통신거리를 늘릴 수 있도록 하였음 - 네트워크에 이용한 Ethernet(유선랜)으로서 시리얼장치를 이용하여 10/100Base-T 통신이 가능하고, -40~+80°C의 온도에서 작동이 가능하여 생산현장에서 사용하기에 충분하다고 판단되었음. 또한 디버깅 기능, DNS, DDNS, Telnet Com port control 등의 다양한 통신기능을 내장하여 생산현장에서 다양한 환경조건에 적용가능할 것으로 판단되었음

연구 내용	연구수행 방법	구체적인 내용
In-site 자동제어시스템 1차 시작품 제작	In-site 자동제어시스템은 위의 설계조건 및 도면을 토대로 1차 시작품을 제작하였으며, 하드웨어부는 분광기, 광케이블, 컨트롤러, 광 분배기 및 케이스 등으로 제작하였으며 주로 스펙트럼의 측정, 시스템 구동 및 제어, 데이터통신 등의 역할을 수행하도록 하였음	<ul style="list-style-type: none"> - 시스템에 사용된 분광분석기는 400~1100nm의 Visible 영역용과 900~1700nm의 NIR 영역용 두 가지를 dual로 사용하였음 - 외기환경조건 등에 의해 분석값의 오류를 방지하기 위하여 분광분석기는 스테인리스 강으로 제작된 밀폐형 케이스를 이용하였으며, 방진, 방습, 부식 등도 발생하지 않도록 제작 - 시스템 구동상태를 모니터링할 수 있도록 8" TFT LCD 모니터를 장착하였으며 D-SUB 단자를 이용하여 외부 모니터를 부착 - 광섬유 케이블은 직경 1000μm의 UV-VIS (200~2400μm) 전용 케이블을 이용하여 방진, 방습, 내마모성에 대비하였음 - 광원으로부터 시료를 거쳐 집광부로 전달된 빛을 이용하여 실시간으로 분광분석이 가능하도록 제작하였음
In-site 자동제어시스템 1차 시작품 성능 평가 및 보완	아미노산 화합물을 생산하는 발효 공정이며 원료로는 자당(sucrose)을 사용하여 발효공정 중 자당의 농도를 측정, 분석하여 시작품의 성능을 평가하였음	<ul style="list-style-type: none"> - 사용된 채널은 모두 3개의 채널로서 세 개의 발효조에 각각의 채널을 적용하였음. In-site 시스템의 동작은 발효 탱크로부터 시료를 추출하였으며, 이 때 샘플링 펌프를 이용하여 시료를 채취하도록 하였으며 기포가 발생하지 않도록 펌프 속도를 적절하게 조절하였음 - 채취한 시료는 측정 flow cell로 보내진 다음 분광분석 시스템에 의해 성분이 측정되고, 여기서, 측정된 스펙트럼은 실시간으로 분석되어 각 성분값이 계산되도록 하였음. 이러한 동작과정은 약 5~10분의 주기로 계속 반복되며 이는 생산 공정기간동안 지속적으로 수행되도록 하였음

연구 내용	연구수행 방법	구체적인 내용
In-site 자동제어시스템 분기 제작	In-site 시스템은 우선적으로 전분당의 원재료가 보관되어 있는 농축 또는 발효 탱크에서 전분당 시료를 채취하고, 분석한 후 피드백 형태로 공정을 제어하도록 구성하였으며, 공정 제어치를 토대로 공정을 제어하게 되며 중앙공정제어모듈에서 원료공급량 제어 등을 통해 공정제어를 수행하도록 제작하였음	<ul style="list-style-type: none"> - 시료의 수집은 샘플링 펌프를 이용하여 시료를 채취하게 되면, 시료는 이송경로에 따라 Flow cell로 흐르게 되며, 이때 분광분석 장치에 의해 시료의 성분을 측정하도록 제작하였음 - 각 성분값을 측정 및 분석 한 후 공정(펌프 등)제어를 위한 제어값을 계산하도록 제작하였음 - 원료채취모듈은 메인컨트롤러와 광 파이버로 연결이 되며, 시스템의 비용을 최소화하기 위하여 Multiplexer를 설치하여 현대의 분광분석기로 광 채널을 연속적으로 변경하면서 분석이 가능하도록 제작하였음 - Multiplexer에 의해 측정된 실험치는 메인 컨트롤러에서 분석모델을 생성하는 프로그램인 Generator 프로그램에 의해 분석되어 제어값을 산출한 후 PLC 제어를 통해 원료공급량을 제어하도록 제작하였음
In-site 자동제어시스템 분기 현장적용시험 및 보완	현장적용시험은 자당과 글루코스 등의 전분당을 원료로 하는 발효공정에 각 2회 적용시험을 실시하였음	<ul style="list-style-type: none"> - 샘플 채취 및 분석과정을 2회 수행하여 2종류의 데이터 세트를 얻었으며, 1번째 데이터 세트를 이용하여 분석모델을 생성하고 2번째 데이터세트로 생성된 모델을 검증하였음 - 전처리 알고리즘을(MSC, 미분, 평활화) 서로 다르게 적용하여 생성된 농도 예측 모델의 성능을 상호 비교하여 최적 모델을 선정한 다음 발효조에 각각 적용하여 발효공정에서 전분당 함량을 예측하였음 - 예측결과 자당의 경우 결정계수는 0.994~0.998, 글루코스의 경우 결정계수는 0.9913~0.9915, 표준편차는 0.064~0.069이었으며, 라이신의 경우 결정계수는 0.9992~0.9996, 표준편차는 0.534~0.786으로 만족한 수준이었음
산업화체계 구축	참여기업과 공동으로 시스템의 운영매뉴얼을 작성하는 등 산업화체계를 구축하였음	<ul style="list-style-type: none"> - 시스템의 재료비 등 비용분석 - 시스템의 운영매뉴얼 개발 - 설제도면, 제작도면 등 산업화를 위한 DB 구축

제 2 절 전분당의 분광특성

1. 조성성분 별 분광특성 구명

가. 공시재료

제조 공정중에 전분당의 조성성분별 분광특성을 구명하기 위하여 전분당 제조공정에서 일정 시간별로 시료를 채취하였다. 채취한 시료(표 3-2-1)는 총 24점이었으며, HPLC (9210-LC, Varian)를 이용하여 당의 조성성분을 측정하였다.

나. 실험장치

전분당의 조성성분 별 분광특성 구명을 위하여 그림 3-2-1의 근적외선분광분석기(Model 6500, NIRSystems Inc, USA)를 이용하여 가시광선 및 근적외선 영역의 스펙트럼 400nm~2500nm의 파장범위에서 2nm 간격으로 반사 및 투과스펙트럼을 측정하였으며, 400~1,100nm에는 Si센서, 1,100~2,500nm에는 Pbs센서를 사용하였다.

석영셀에 시료를 넣고 각각의 시료에 광선을 32회 주사(scan)하여 측정한 후 평균한 스펙트럼은 흡광도($\log(1/R)$)로 변환하여 PC에 저장하여 분석에 사용하였다. 각각의 시료는 10회 반복 측정하였다.

다. 실험방법

전분당의 조성 비율에 따른 스펙트럼을 분석하기 위하여 기존의 상용프로그램인 unscrambler(ver 7.5, Camo co., USA)로 다중회귀분석법(Multiple linear regression, MLR), 부분최소자승법(Partial least square, PLS) 등을 이용하였다. 흡광도로 표시된 스펙트럼과 그에 해당하는 투명도값(확산, 평행 및 전)을 입력하고 파장범위, 수학적 처리 및 전처리방법을 설정하여 결정계수, 교정부 오차 등으로 분석하였다.



그림 3-2-1. 실험에 사용한 근적외선분광분석기

표 3-2-1. 공시재료의 조성 비율

	Fructose(%)	Glucose(%)	Oligosaccharide(%)
1	4.2	90.1	5.3
2	6.2	88.4	5.5
3	10.7	84.1	4.9
4	14.2	80.3	5.4
5	19.0	75.3	6.0
6	20.6	74.1	4.9
7	23.1	71.9	5.0
8	27.9	67.2	4.8
9	28.8	66.1	5.3
10	35.5	59.9	4.8
11	37.3	58.1	4.6
12	39.8	56.0	4.3
13	46.4	49.3	4.4
14	48.7	47.5	3.6
15	50.5	45.6	4.2
16	53.8	42.1	4.2
17	54.5	41.7	3.7
18	59.6	36.7	3.9
19	60.9	34.7	4.0
20	68.3	27.7	4.0
21	70.5	25.6	3.8
22	72.3	23.9	4.1
23	73.0	23.0	3.9
24	80.9	15.7	3.5

라. 실험결과

가시광선 및 근적외선 영역이 포함된 400~2500nm 영역에서 2nm 간격으로 측정된 전분당의 스펙트럼은 다음의 그림과 3-2-2와 같이 가시광선 영역에서는 투과도가 낮게 나타났으며, 투과도가 2000nm까지는 흡광도가 증가하는 경향을 보이다가 이후에는 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타내었다.

과당, 포도당 및 올리고당의 스펙트럼 흡광도를 이용한 모델의 검증결과는 그림 3-2-3~3-2-4와 같이 검증치의 결정계수가 과당과 포도당에서는 모두 0.98 이상이었고, 올리고당은 0.96 이상으로 비교적 만족한 수준으로 판단되었다.

따라서, 실험결과 전분당을 혼합하여 각각의 당(糖) 성분은 근적외선 분광분석기법으로 측정이 가능한 것으로 판단된다.

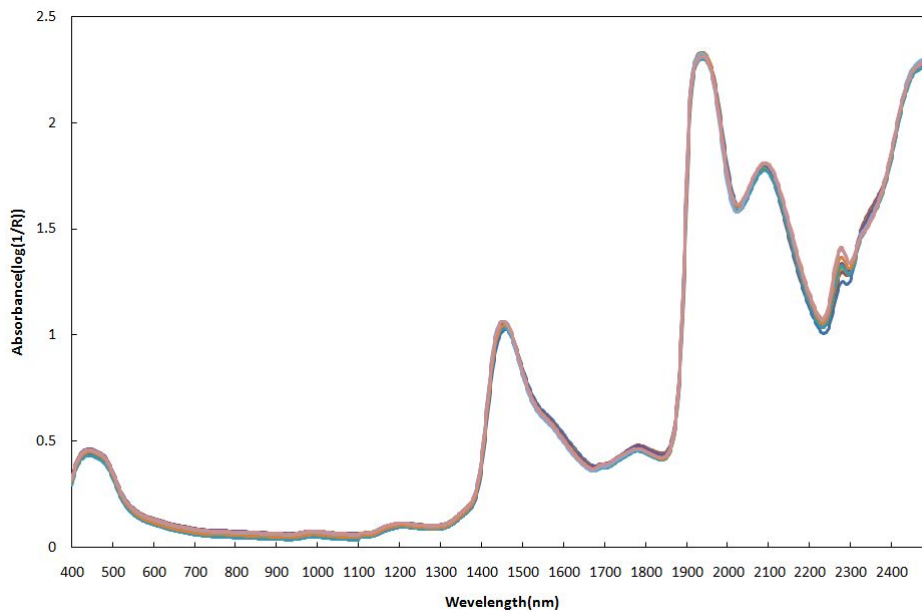


그림 3-2-2. 전분당의 스펙트럼 변화

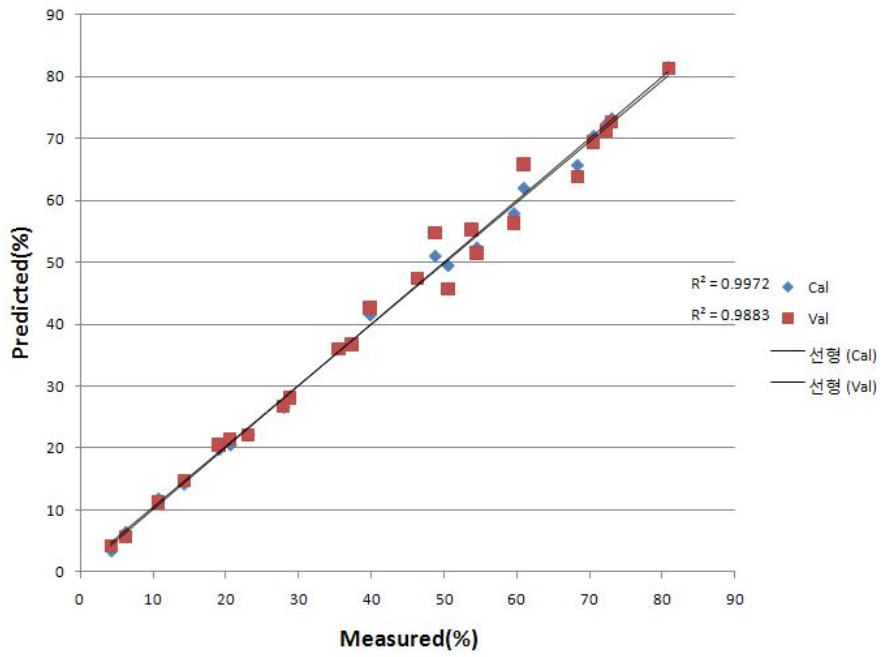


그림 3-2-3. 과당의 측정치와 예측치의 비교

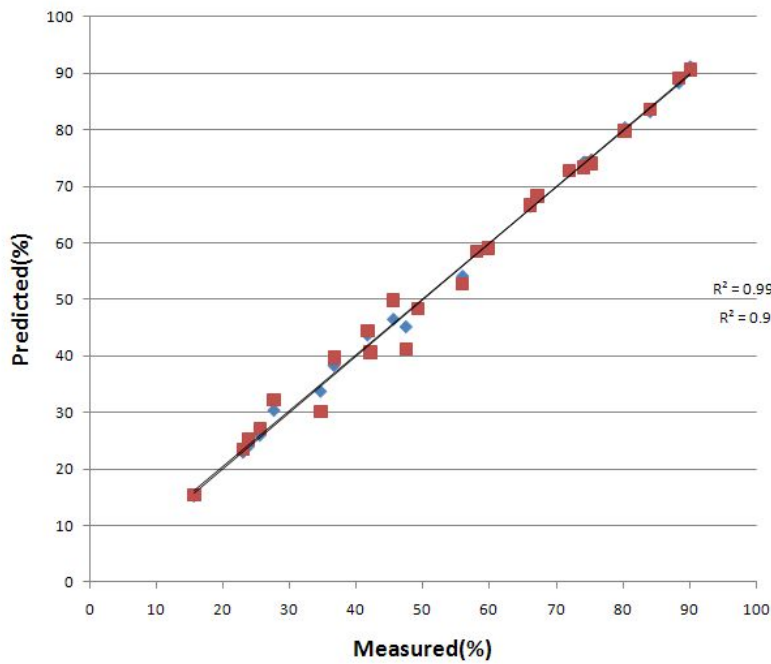


그림 3-2-4. 포도당의 측정치와 예측치의 비교

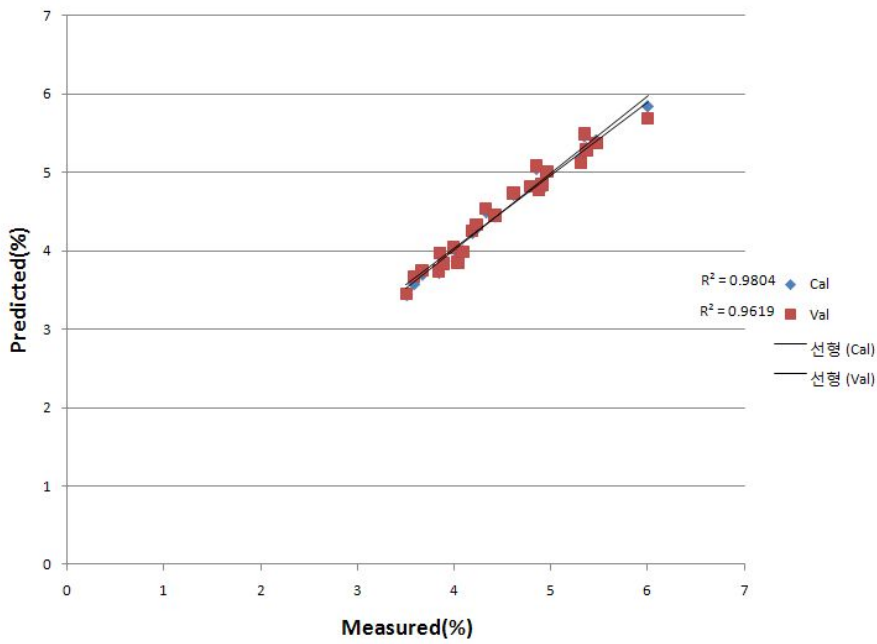


그림 3-2-5. 올리고당의 측정치와 예측치의 비교

2. 표준방법과 분광분석측정의 재현성에 영향을 미치는 인자구명

가. 공시재료

실험에 사용한 공시재료는 시중에 유통되고 있는 정제포도당을 이용하였으며, 시료는 정제 포도당에 중류수를 첨가하여 포도당이 0~45% 범위로 총 10점(0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45%)을 사용하였다.

표 3-2-2. 시료의 제원

공시재료	정제 포도당
제조회사	삼양제넥스
제품품명	큐원. 정제 포도당 1-A
제품형태	분말, 결정 포도당
제조전분	옥수수 전분(100%)
포도당 농도	88%(무게 기준으로 환산, g/L)

나. 실험방법

시료를 스테인리스 스틸로 제작된 용기에 담고, 정량펌프로 일정량의 시료를 샘플링하여 측정 셀을 통과시켜서 펌프의 구동을 정지한 후 스펙트럼 측정하였다. 5% 단위로 제작된 각 시료를 샘플링 펌프의 공급라인에 연결하고, 샘플링 펌프를 구동하여 시료를 셀에 충전하였다. 이후 흡광도 스펙트럼 측정 후 데이터를 저장하였다. 샘플링 펌프를 구동하여 셀에 들어 있는 시료를 교체하였다. 측정은 15회씩 반복하였다. 측정된 시료를 PLSR 을 사용하여 분석한 다음 검증하였다. 총 10점의 시료를 각각 15회씩 150회 측정하였으며, 이를 5회 반복하여 재현성을 평가하였음. 측정된 스펙트럼 중 100개는 분석모델을 생성하는 데 사용하였으며, 나머지 50개는 검증용으로 사용하였다. 측정된 데이터에 대하여 스펙트럼 전처리를 수행하지 않고 프로그램(unsrambler, ver 7.5, Camo co., USA)을 이용하여 PLSR을 적용하였다.

다. 실험결과

포도당 조성비의 측정치와 예측치는 그림 3-2-6에 나타내었다. 그림과 같이 측정치와 예측치는 잘 일치하였으며, 결정계수는 0.99 이상으로서 매우 만족한 수준이었다.

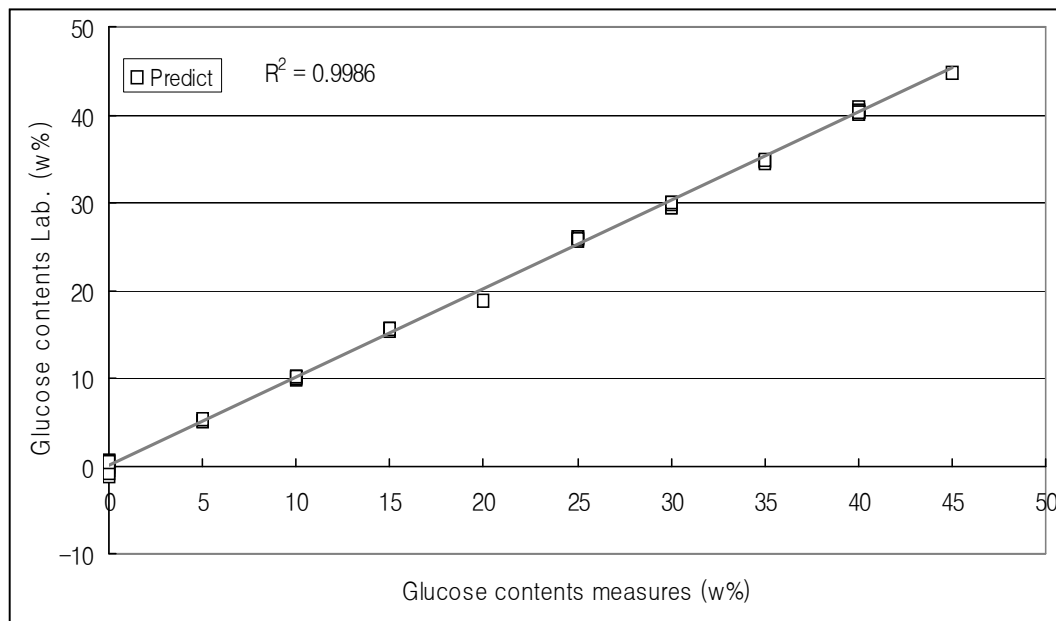


그림 3-2-6. 포도당의 조성비 측정치 및 예측치의 비교

5회 반복하여 재현성을 평가한 결과는 다음의 표 3-2-3과 같다. 표에서와 같이 예측치의 결정계수는 1차에서 5차까지 모두 0.998 이상이었고, SEP는 0.388~0.595 범위로 적절하였으며, Bias도 매우 낮은 수준으로 나타나 반복 측정에 따른 재현성은 만족한 수준이었다.

표 3-2-3. 5회 반복에 따른 측정치의 통계치 비교

	1차	2차	3차	4차	5차
R^2 calibration	0.9989	0.9999	0.9990	0.9997	0.9999
R^2 prediction	0.9986	0.9993	0.9983	0.9995	0.9992
SEC	0.482	0.128	0.462	0.250	0.145
SEP	0.564	0.421	0.595	0.388	0.402
Bias	-0.027	-0.018	-0.004	0.007	-0.006

제 3 절 전분당 생산공정의 제어요인 분석

1. 생산공정의 제어요인 분석

본 연구는 전분당 생산현장에서 당을 제조하는 액화/당화 공정에서 당의 성분을 실시간으로 측정하고, 측정된 데이터를 근거로 공정을 제어할 수 있는 시스템을 개발하는 것이 목표이다. 따라서 국내 전분당 생산현장 2개소를 방문하여 생산현장에서 발생할 수 있는 다양한 공정 제어 인자들을 조사하여, 시스템의 방향설정, 설계 및 개발을 위한 자료로 사용하였다.

전분당(starch sugar)은 전분을 효소 이용하여 전환 또는 가수분해하여 얻어지는 탄수화물로서 물엿에서부터 포도당까지를 총칭하는 용어이다. 전분을 산 또는 효소로 가수분해하면 점차적으로 작은 분자가 되고 최종적으로 단당류인 포도당으로 분해된다. 전분당의 주원료는 옥수수, 타피오카, 감자, 고구마 등 모든 곡류가 이용될 수 있으며, 국내에서는 수급이 안정한 옥수수가 주로 사용되고 있다. 주로 많이 생산되는 전분당의 종류로는 전분을 효소로 가수분해 한 물엿, 전분의 구성단위까지 완전히 가수분해한 포도당, 포도당을 이성화시킨 과당 등이 있으며, 포도당, 과당, 갈락토오스 등의 단당류가 결합된 올리고당 등이 있다. 국내에서 곡류를 주원료로 하는 전분당 공정은 다양한 공정을 통하여 여러 가지 전분 및 전분당을 생산하게 되는데, 주요 생산물은 옥수수 정선과정에서 발생하는 콘플레이크의 원료인 옥분에서부터 전분당까지 매우 다양하다.

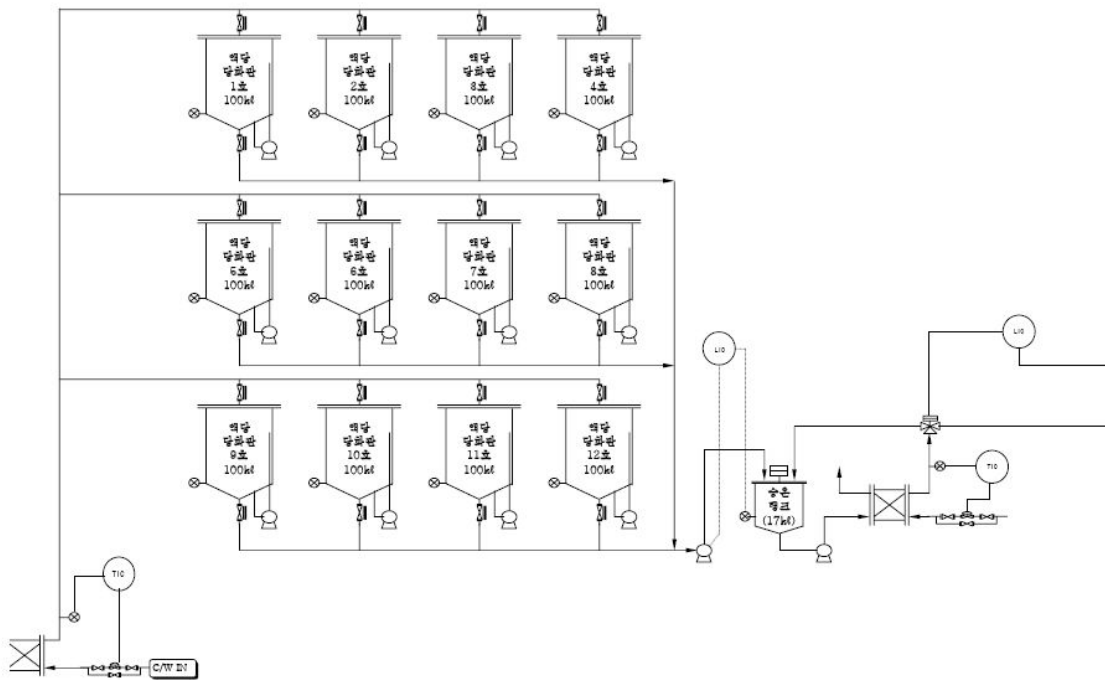


그림 3-3-1. 국내 전분당 생산현장의 액당 생산 및 공정제어방식

특히, 전분당의 제조과정에서 분해정도, 즉 포도당 당량(dextrose equivalent, DE)에 따라 여러 가지 종류의 당을 만들 수 있으며, 분해물의 이화학적 성질, 즉 감미도, 흡습성, 점도 등이 달라지고 있다. 전분당 생산에서 기본공정은 전분자원으로부터 얻어진 전분을 증자(蒸煮)하여 호화시켜 가수분해가 이루어지면 액화당분을 얻게 되고, 이 액화당분을 아밀라아제류로 분해시키면 당도가 낮은 탄수화물 액을 얻게 된다. 또한 액화당분을 다른 성질의 당화효소에 작용시키면 95% 이상의 환원당을 얻을 수 있으며, 이것을 농축·정제하여 포도당이 생산된다. 이러한 포도당을 원료로 하여 단당류를 작용시키면 포도당을 50%까지 과당으로 이성화시켜서 고농도 과당 시럽(물엿)을 생산한다. 이러한 전분당 생산과정에서 물엿, 저당, 과당, 포도당 등을 생산할 때 적정한 성분기준을 만족하여야 하며, 현재 국내 생산현장에서 이 성분기준을 측정하는 방법은 작업자가 대상물을 일정량 채취하여 HPLC 또는 분광분석기를 이용하여 측정, 분석모델 생성, 분석모델 검증 등의 과정을 거친 후 다시 공정에 적용하고 있다.

HPLC를 사용한 Off-line 측정기술이 주류를 이루고 있으나, 최근에 분광분석기술(주로 Foss6500 계열)을 도입하여 측정시간은 단축할 수 있으나, 공정제어 등 연계성이 없는 Off-Line 측정에 한정되고 있다.

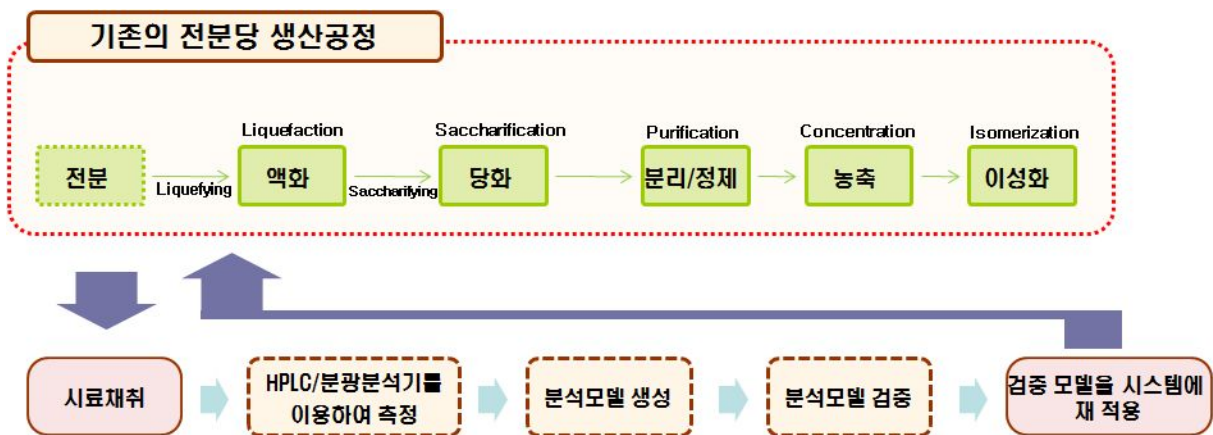


그림 3-3-2. 국내 전분당 생산공정의 제어방식

따라서, 전분당을 생산하는 액화-당화-정제 등의 공정은 연속공정으로 이루어져 있을 뿐만 아니라 생산되는 전분당의 종류도 다양하여 수작업 또는 Off-line 공정에 많은 문제점이 발생하고 있다. 또한, 전분당 생산공정의 In-site 제어시스템을 개발하기 위한 주요 공정제어 요인을 현장에서 검토하였으며, 주요 제어요인은 다음과 같으며, 이를 토대로 제어시스템의 기본방향을 설정하고, 설계를 실시하였다.

- ① 생산과정에서 품질 또는 성분기준을 준수하기 위하여 실시간(약 10분이내)으로 측정이 필요함
 - 시료 채취-전처리-측정-분석-제어에 요구되는 시간을 10분으로 목표
 - 또한, 시료의 채취에서부터 생산공정의 제어까지 일괄 처리가 가능하도록 공정을 구성함
- ② 현재는 시료 측정에 많은 이력의 투입으로 데이터의 재현성이 요구되어 1~2인으로 공정제어가 가능하여야 함
- ③ 공정제어를 위한 시료 채취과정에서 전체 시료에 오염이 발생 가능성이 높음
- ④ 공정제어를 해야 하는 저장고(탱크)가 다수(당화 및 액화 탱크)여서 공정제어시스템이 각각 설치되어야 하므로 설치, 운영비용의 절감이 필요함
 - 1회 측정으로 시료에 포함되어 있는 다수의 성분이 동시에 측정 가능하도록 함
 - Multiplexer 도입을 검토함
- ⑤ 생산현장의 외기조건이 실내이지만 각 단위기기에서 발생하는 열로 인해 온도 및 습도가 매우 불규칙하여 공정제어시스템에 대한 기밀유지 등이 필요함

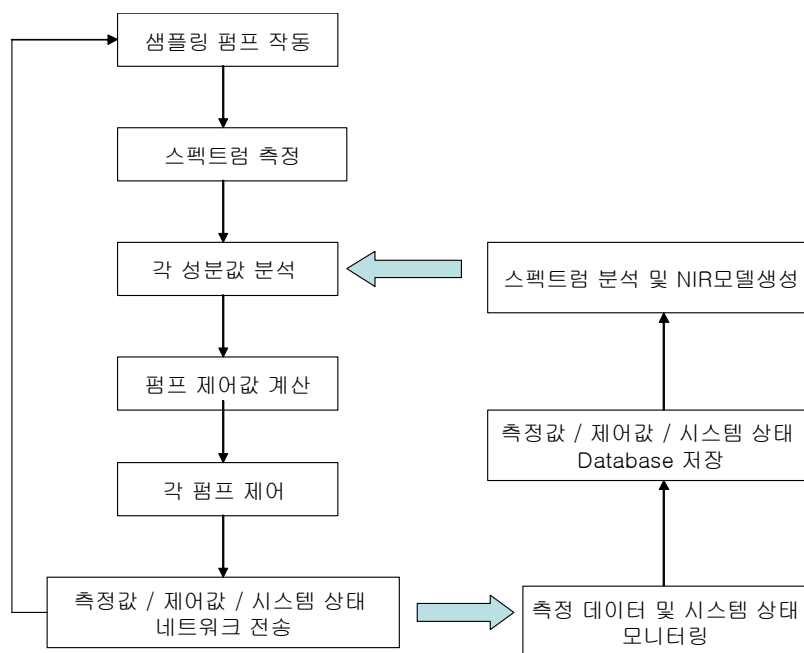


그림 3-3-3. 전분당 생산에서 공정제어 시 일괄처리를 가능한 공정 구성

2. 근적외선 분광분석의 적용 이론분석

빛은 파동성과 입자성을 가지고 있는 전자기 복사선(electromagnetic radiation)의 여러 영역중 가시부에 해당된다. 전자기 복사선은 대단히 빠르게 공간에 전파하는 에너지로서, 전자기 복사선의 공간 전파 성질은 파동의 측면에서 볼 때 속도, 진동수, 파장 및 진폭(amplitude)과 같은 파라미터로 설명할 수 있다. 그러나 파동 모형만으로 복사 에너지의 흡수(absorbance)나 방출(emission)에 관한 현상을 설명하기는 어려우며, 이러한 경우에는 전자기 복사선을 일정한 에너지를 가진 입자인 광자로 볼 수 있다. 전자기 복사선은 공간에 번갈아 나타나는 전기장(electric field)이며, 이 전기장에 직각으로 자기장(magnetic field)이 나타나게 된다. 복사선이 물질에 부딪치면 물질 속에 있는 전자(electron)와 복사선의 전기장이 서로 작용하게 되므로 일반적으로 복사선은 전기장의 벡터만을 생각해도 충분하다. 전파되는 빛의 전기적 성분은 그림 3-3-4와 같으며, 이 파의 x , y , p 및 q 는 전기장에서의 최대 진동을 나타낸 것이다. x 와 y 사이의 거리(또는 p 와 q 사이의 거리)는 파장(wavelength, λ)으로 나타낼 수 있으며, 전자기파는 파장의 길이에 따라 그림 3-3-5와 같이 구분할 수 있다. 또한 각각의 파장에 따라 물질이 대응되는 형태가 다르며 이중 분광학적으로 이용되어지는 영역은 표 3-3-1과 같이 라디오파(radio wave), 마이크로파(micro wave), 적외선(infrared rays), 가시광선(visible rays), 자외선(ultraviolet rays), X-선(X-ray)로 구분할 수 있다.

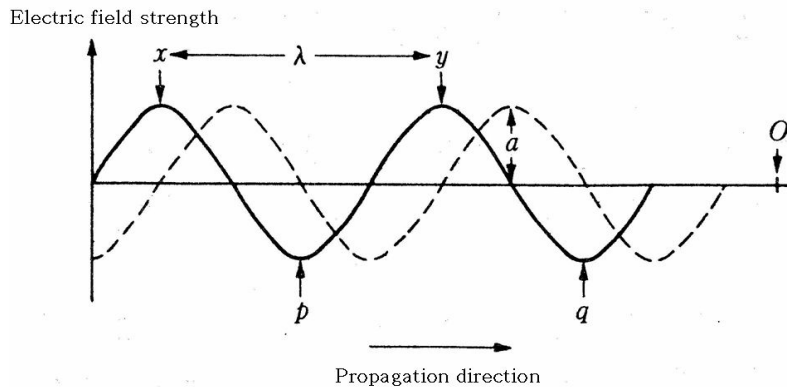


그림 3-3-4. 빛의 전기적 특성

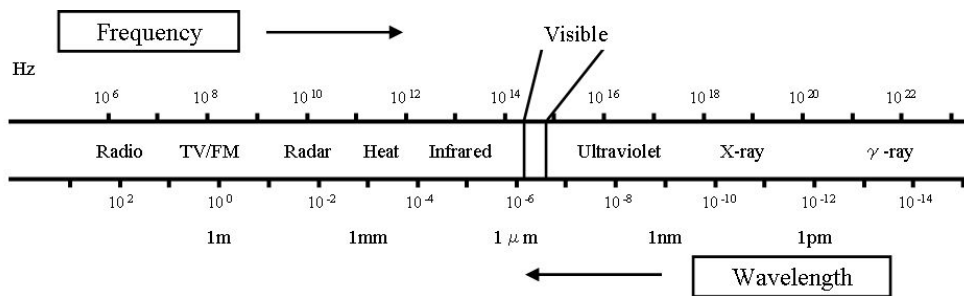


그림 3-3-5. 파장의 길이에 따른 분류

표 3-3-1 스펙트럼의 이용영역

Electromagnetic wave	Wavelength	Molecular level	Spectroscopy
Radio wave	$10^3 \sim 10^{-1}$ m	Spin	NMR
Micro wave	$10^{-1} \sim 10^{-3}$ m	Rotation	Microwave
Infrared rays	$10^{-3} \sim 10^{-6}$ m	Vibration	IR
Visible rays	$10^{-6} \sim 10^{-7}$ m	Outer electron	VIS
Ultraviolet rays	$10^{-7} \sim 10^{-9}$ m	Outer electron	UV
X-ray	$10^{-9} \sim 10^{-10}$ m	Inner electron	X-RAY

적외선은 파장영역에 따라 근적외선(Near InfraRed, NIR), 중적외선(Mid InfraRed, MIR), 원적외선(Far InfraRed, FIR)으로 나누어지며, 이중 근적외선은 가시광선과 중적외선 사이인 700 ~ 2,500 nm에 존재하고 있다. 광원으로부터 근적외선이 시료에 조사되면 시료는 분자 내 결합의 진동에 관련된 파장의 빛을 흡수하여 해당 파장의 세기(intensity)가 감소하게 된다. 이러한 세기의 변화는 시료 내 특정 물질의 농도와 관련이 있으며, 그 차이는 검출기에 의해 검출되고 측정된 연속된 신호(spectrum)는 정량, 정성분석에 사용된다.

가. 가시광선의 흡수원리

다전자 원자(polyelectron atom)의 전자에너지 준위는 그림 3-3-6과 같이 1s 준위보다 높은 다음번의 허용된 에너지 준위는 2s이고, 2s 준위 다음에 높은 에너지 준위는 2p이다. 또한, 2p와 2s 준위 사이의 에너지 차이는 2s와 1s 사이의 에너지 차이보다 적고, 4p와 3d사이의 에너지 차이는 더욱 적은 것을 볼 수 있는데 이것은 3d → 4p로 전이를 일으키는데 필요한 에너지는 2s → 2p 또는 1s → 2s로의 전이를 일으키는 데 필요한 에너지보다 적다는 것을 의미한다.

적외선과 같이 파장의 길이가 긴 복사선이 원자에 투사되면 이 영역에서 광자가 소유한

에너지는 작기 때문에 원자는 $3d \rightarrow 4p$ 같은 가장 약한 전자 전이도 일으키지 못하므로 원자는 이런 광자들을 흡수하지 않고 통과시키게 된다. 원자는 한 에너지 준위에서 다른 에너지 준위로 전자 전이를 일으키는데 충분한 에너지를 가지는 광자만을 흡수한다.

가시광선 영역부터는 광자가 $3s \rightarrow 4p$ 전자 전이를 일으킬 수 있을 정도의 에너지를 가지므로 원자와 상호작용을 하게 된다. 즉, 전자가 $3s \rightarrow 4p$ 전자 전이를 일으키는데 필요한 에너지에 해당하는 진동수의 광자가 원자로 흡수된다.

가시광선 영역에서는 $2s \rightarrow 2p$ 또는 $1s \rightarrow 2s$ 와 같은 전자 전이를 일어나지 않는데, 그 이유는 이들 전이를 일으키기 위해서는 가시광선 영역의 광자가 가지는 에너지보다 큰 에너지를 필요로 하기 때문이다. 일반적으로 $2s \rightarrow 2p$ 전자 전이는 원자외선 영역 이상의 복사선을, $1s \rightarrow 2s$ 전자 전이는 X-선 복사선을 필요로 한다.

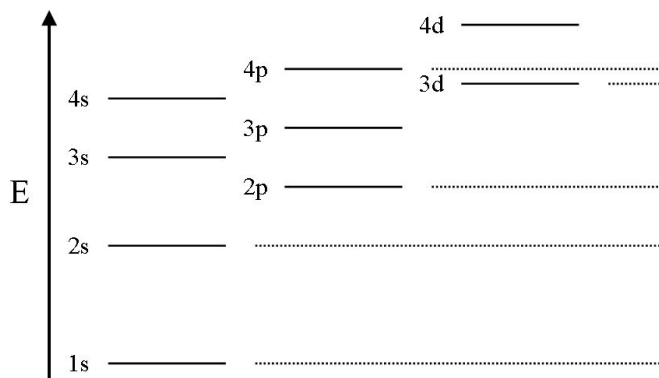


그림 3-3-6. 전자에너지의 준위

나. 근적외선의 흡수원리

시료에 적외선을 조사하면 전자기 복사선의 양자(photon)들은 분자를 여기시켜 즉각적으로 진동하도록 만든다. 분자의 진동을 유발시킨 복사선은 물체에 흡수되며, 이러한 흡수에 의해 스펙트럼에 흡수 파장대역(absorption band)이 발생하게 된다. 대부분의 유기화합물의 분자들은 매우 복잡하게 구성되어 있으므로 빛의 흡수에 따라 생기는 진동 스펙트럼 또한 매우 복잡하다. 유기 화합물의 스펙트럼에 대한 이해를 위해서는 구조가 간단한 이 원자 분자의 진동에 대한 이해가 필요하다. 이 원자 분자의 진동을 고전역학을 적용하여 다음과 같이 가정할 수 있다.

- a) 두 원자의 질량은 각각의 원자 중심에 집중되어 있다(point mass).
- b) 두 원자는 탄성계수가 k 이고, 질량이 0인 용수철로 연결되어 있다.

질량이 각각 m_1 및 m_2 이고, 탄성계수가 k 인 이 원자 분자의 거리(x)에 따른 포텐셜 에너지는 식 1과 나타낼 수 있으며, 진동 주파수(ν)는 Hook의 법칙에 따라 식 2와 같이 나타낼 수 있다.

$$E_x = \frac{1}{2} k x^2 \dots\dots\dots \text{식 (1)}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} \dots\dots\dots \text{식 (2)}$$

식 1에서 진동 주파수는 탄성계수 k 의 제곱근에 비례하며, 원자의 질량이 적으면 적을수록 진동수는 높아진다. 이러한 관계는 스펙트럼의 해석에 응용될 수 있는데, 예를 들어 탄소원자의 결합에서 결합강도는 3중 결합이 2중 결합보다 크고, 2중 결합이 단일 결합보다 크다.

이와 같이 적외선 스펙트럼의 흡수 진동수를 관찰함으로써 대상 시료의 성분에 대한 정성적인 추론이 가능하다. 두 개의 질량이 용수철로 연결되어 있는 조화 진동자(harmonic oscillator)에서는 질량 사이의 거리에 대한 위치 에너지의 모양은 그림 3-3-7과 같다.

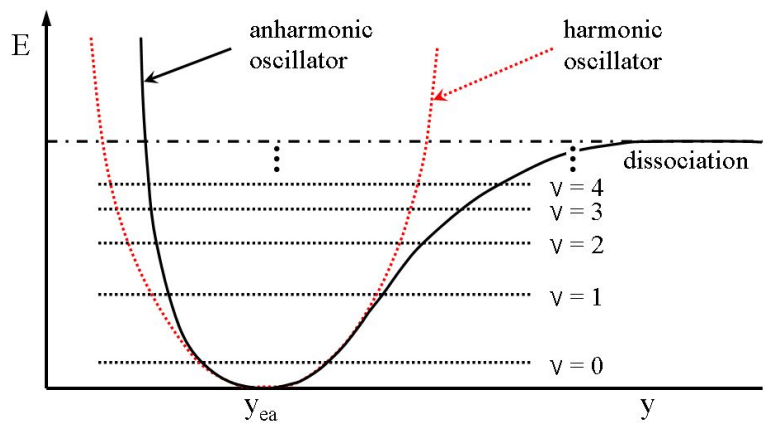


그림 3-3-7. 위치에너지의 모양

이러한 고전적인 이 원자 분자의 진동 모델(조화 진동 모델)은 실제 분자와 잘 일치하지 않는 면이 있다. 왜냐하면, 분자계는 에너지가 연속적이지 않고 불연속적이고 양자화된 상태를 나타내기 때문이다. 분자 운동을 단순 조화 진동자의 운동이라고 가정할 때, 양자 역학적인 취급방법을 써서 허용되는 에너지를 계산하면 식 3과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_v = h \nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \dots\dots\dots \text{식 (3)}$$

- v : 진동 양자수(vibrational quantum number)
- E_v : v번째 진동 양자수에 대한 상태 에너지
- h : 플랑크 상수(Plank's constant, 6.626×10^{-27} erg/s)

실제 분자의 위치에너지 곡선은 쌍곡선이 아니며 진동 에너지 준위가 식 3에서와 같이 균일한 거리로 배열되어 있지 않다. 따라서 위치에너지 곡선은 수렴하게 되는데, 수렴의 정도는 조화 진동(harmonic vibration)에서 비조화 진동(anharmonic vibration)으로 옮겨갈수록 증가한다. 이와 같은 비조화 진동을 설명하기 위한 두 원자의 거리에 따른 포텐셜 에너지에 대한 Morse의 실험식은 식 4와 같다.

$$E = E_D (1 - e^{-\alpha x})^2 \dots\dots\dots \text{식 (4)}$$

- α : 분자의 종류에 따른 상수
- E_D : 해리 에너지(Dissociation energy)

근적외선은 700 ~ 2,500 nm의 파장영역을 가지며, 이 파장대역에서 유기물의 경우 분자의 진동에 의해 광 흡수가 일어난다. 즉, 어떤 분자 결합에 근적외선이 조사되면 그 분자 결합이 가지고 있는 고유 진동에너지에 해당하는 복사선이 흡수된다. 분자가 적외선을 흡수하기 위해서는 그 분자는 진동하면서 이중극자 능률(dipole moment)의 변화가 일어나야만 한다. 이런 결과 때문에 균일한 핵을 가진 이 원자 분자(homonuclear diatomic molecule)는 적외선을 흡수하지 않는다. 이 원리에 의하면 진동하는 동안에 이중극자 모멘트(dipole moment)의 방향이나 크기가 조금이라도 변하면 복사선의 전기적 성분과 적외선이 작용하여 흡수를 일으키게 된다. 이러한 흡수는 다 원자 분자보다는 이 원자 분자에서 더 잘 일어난다. 근적외선은 2,500 nm 이상의 중적외선 영역에서 일어나는 O-H, C-H, N-H 및 C=O 등과 같은 작용기의 기본흡수(fundamental absorptions)에 의한 진동(fundamental vibration)을 일으키며, 이것에 의해 배진동(overtone vibration)과 결합진동(combination vibration)이 나타나는 파장대역이다. 기본진동은 진동 양자수 v가 0에서 1로 증가할 때, 포텐셜 에너지가 증가하면서, 진동수가 v 인 특정 파장의 빛을 흡수함으로써 발생된다. 진동 양자수 v가 0에서 2, 3, 4로 증가할 때, 발생되는 진동을 1차 배진동(first overtone), 2차 배진동(second overtone) 및 3차 배진동(third overtone)이라 한다.

1) 측정방식

근적외선분광법에는 확산 반사(diffuse reflectance)와 투과(transmission)의 두 가지 방법이 있다. 확산 반사는 고체(분말, 알갱이 등) 또는 빛이 투과하기 어려운 액체일 경우에 사용

하며, 투과방식은 대부분 액체 또는 고압/고농도의 기체 측정 시 사용한다.

2) 확산 반사

반사를 이용하여 고체 분말 및 알갱이 등을 측정할 때, 실제로 다양한 현상이 나타나게 된다. 빛을 조사하였을 때 표면에서 반사하는 거울반사(specular reflection), 빛이 시료를 어느 정도 투과한 후 시료 안에서 다시 반사되는 확산 반사, 빛 전체를 시료가 흡수하는 현상, 시료 알갱이 간의 빈 공간으로 빛이 침투되는 현상이 주로 나타나게 된다. 확산 반사는 시료의 화학적 정보를 포함하고 있어 고체 시료 분석에 사용되고 있으며, 확산 반사를 이용한 측정 시 직접 분석과 상관없는 여러 가지 현상이 함께 나타나 스펙트럼의 재현성이 투과를 이용한 액체 측정보다 떨어지게 된다. 확산 반사 스펙트럼의 재현성은 입자 크기, packing 정도 등의 영향을 받기 때문에 시료의 입자가 작을수록 재현성이 우수해지며, 바탕선도 원점에 근접하게 된다. 재현성을 높이기 위한 다양한 장치가 있으며, 일반적으로 시료의 여러 곳을 측정하여 평균 스펙트럼을 얻는 방법을 사용한다.

3) 액체 측정

근적외선을 이용한 액체 측정은 확산 반사를 이용한 고체 측정보다 반복/재현성이 뛰어나며, 경로 길이(path length)의 제한이 비교적 적기 때문에 시료 처리 및 온라인화가 매우 용이하다. 광섬유를 사용하면 분광기에서 최대 1,000 m까지 떨어져있는 시료를 분석하는 원거리 분석(remote analysis) 및 온라인 분석이 가능하며, 분석기는 안전한 실험실 또는 제어실에 놓고, 동시에 광섬유 프로브(probe)를 직접 공정 파이프 내에 설치할 수 있는 장점이 있다. 광섬유를 장거리 사용 시 광섬유 자체가 근적외선의 1,300 및 1,900 ~ 2,500 nm 영역을 흡수하기 때문에, 이 영역을 사용할 경우 분석에 상당한 제한이 있으며, 전체적으로 측정된 근적외선 스펙트럼의 신호 대 잡음비가 떨어지는 어려움이 있다.

4) 기체 측정

근적외선을 이용한 기체 측정은 흡수 감도가 낮고 흡수밴드가 넓기 때문에 많이 사용하지 않고 있다. 일반적으로 기체 혼합물은 농도가 낮은 상태로 존재하기 때문에 감도가 낮은 근적외선으로 측정이 어려우나 조성이 간단하고 기체의 농도가 높을 경우 고압 셀(cell)을 이용하여 측정한다.

제 4 절 전분당 분석 및 공정제어 프로그램 개발

1. 분석모델 Generator 프로그램 개발

가. 개발방법 및 주요기능

수집된 시료를 이용하여 분석 시 분석모델을 생성하는 프로그램인 Generator 프로그램 구동 환경용 OS는 마이크로소프트 윈도우를 기반으로 마이크로소프트 Visual C++ 을 이용하여 개발하였으며, 프로그램에 필요한 모든 분석함수 및 전처리 함수는 소스코드 기반에서 작성 제작하였다.

Generator 프로그램에는 시료의 근적외선 분광 스펙트럼을 측정하고 분석하기 위하여 다중산란보정(MSC), 베이스라인 이동(baseline), 미분(derivative) 및 평활화(smoothing) 기능 등이 있는 스펙트럼 전처리 기능과 스펙트럼 통계처리(PLSR, MLR 등) 기능이 가능하도록 개발하였다. 또한, 성분 분석 모델을 생성하고 저장할 수 있는 기능, 스펙트럼 정렬, 데이터 삽입 및 제거 기능, 그래픽 display 기능, 엑셀 소프트웨어 연동 기능 등이 가능하도록 개발하였다.

나. 데이터 관리

1) 입력방법

데이터의 입력방법은 크게 3가지로 개발하였다. 입력방법은 ① 작업 그리드를 설정하고 수동으로 값을 입력하는 방법, ② 온라인 프로그램에서 획득한 Absorbance 파일을 이용하는 방법, ③ Excel에서 데이터를 이용하는 방법 등 현장에서 사용자의 편의를 고려하였다.

NIR Model Generator Ver. 1.0

파일 입출력
 데이터 파라미터 세팅
 샘플 정렬

스펙트럼 개수: 1
 샘플 개수: 316
 스펙트럼 변수: 512
 Calibration용 샘플 범위: 0 <= 249
 Validation용 샘플 범위: 250 <= 315
 사용할 스펙트럼 변수 범위: 100 <= 500
 Factor 수 지정: 20

스펙트럼 데이터
 스펙트럼 그래프
 전처리 결과데이터
 전처리 결과그래프
 통계처리 결과

전처리 세팅
 통계처리

	Target0	a0	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a8	a9
s0	1,810000	0,032799	0,031749	0,028242	0,027772	0,023388	0,020831	0,018739	0,016452	0,012516	0,0108
s1	1,702000	0,028344	0,028820	0,024279	0,022815	0,020203	0,017718	0,015968	0,011266	0,008721	0,007
s2	1,715000	0,020079	0,018349	0,014161	0,013517	0,010444	0,005871	0,005709	0,000000	-0,002110	-0,00
s3	1,634000	0,016265	0,015460	0,009697	0,008359	0,008608	0,002804	0,000248	-0,002433	-0,003280	-0,00
s4	1,590000	0,016265	0,014638	0,013322	0,011342	0,011232	0,005103	0,003968	0,000244	-0,001876	-0,00
s5	1,421000	0,020667	0,02066	0,016120	0,017608	0,014125	0,009976	0,008951	0,003171	0,000000	-0,00
s6	1,477000	0,019198	0,019007	0,013043	0,014062	0,010969	0,005871	0,003471	-0,000730	-0,002110	-0,00
s7	1,382000	0,015973	0,014883	0,009418	0,010257	0,007038	0,003570	0,000743	-0,003404	-0,002344	-0,00
s8	1,257000	0,015680	0,016615	0,011369	0,010257	0,008870	0,004081	0,002478	-0,001947	-0,003046	-0,00
s9	1,214000	0,013633	0,014306	0,009140	0,008630	0,005470	0,002038	0,000000	-0,004617	-0,004916	-0,00
s10	1,714000	0,013925	0,012579	0,006084	0,006195	0,004947	0,000764	-0,000495	-0,007763	-0,005617	-0,00
s11	1,762000	0,013925	0,014306	0,007194	0,009714	0,005208	0,001273	-0,000742	-0,003647	-0,007715	-0,00
s12	1,756000	0,011591	0,012291	0,007750	0,006465	0,004686	0,001273	-0,000990	-0,005586	-0,009111	-0,00
s13	1,490000	0,011591	0,007128	0,003591	0,005115	0,000780	-0,002542	-0,006661	-0,008971	-0,010273	-0,01
s14	1,396000	0,013925	0,013442	0,006639	0,006195	0,003904	0,002038	-0,001484	-0,006554	-0,006783	-0,00
s15	1,242000	0,011883	0,009706	0,004698	0,004845	0,001820	-0,002542	-0,004632	-0,008247	-0,009809	-0,01
s16	1,178000	0,010717	0,012004	0,003591	0,004845	0,001820	-0,002288	-0,003213	-0,008488	-0,009809	-0,01
s17	1,147000	0,008971	0,008273	0,003591	0,002420	0,000520	-0,005331	-0,006661	-0,010900	-0,010970	-0,01
s18	0,968000	0,029530	0,026192	0,023150	0,022265	0,019938	0,014872	0,013707	0,008070	0,007775	0,005
s19	0,499000	0,015973	0,014306	0,007472	0,006195	0,005470	0,001273	-0,001484	-0,005101	-0,006783	-0,00
s20	0,429000	0,012466	0,010280	0,006917	0,004306	0,001040	-0,003050	-0,004632	-0,009212	-0,008879	-0,01
s21	0,530000	0,013049	0,013730	0,005807	0,008089	0,003382	-0,001526	-0,003706	-0,007280	-0,008879	-0,01
s22	0,797000	0,013341	0,010854	0,005807	0,005115	0,003382	-0,001272	-0,004199	-0,007763	-0,008646	-0,01

그림 3-4-1. 분석모델 Generator 프로그램의 데이터 입력

2) 데이터 입출력

스펙트럼 데이터는 파일의 형태로 입/출력이 가능하도록 하였으며, 지원되는 파일의 형식으로는 '*.spt' 형식과 온라인 구동 프로그램 호환 형식(*.txt, 읽기만 가능) 등의 두 가지 형식으로 개발하였다.

모델링, 제어이력, 현장환경 등의 공정제어 데이터의 효율적인 관리를 위해서 사용자가 Excel과의 연동이 가능하도록 프로그램을 개발하였다. Excel의 버전이 97-2007 사이일 경우 Export 명령으로 전송이 가능하고, Excel 버전이 2003 이하인 경우 Worksheet가 256열 밖에 지원하지 못하므로 스펙트럼의 개수가 256 개를 넘어가는 경우에는 Worksheet 2개를 할당하여 출력하도록 하였다.



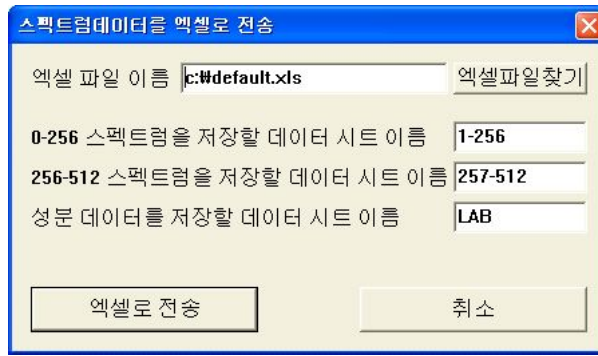


그림 3-4-2. 분석모델 Generator 프로그램의 데이터 입출력 방법

3) 정렬 기능

입력된 데이터의 분석성능을 향상시키기 위해 랜덤정렬 및 순차정렬이 가능하도록 개발하였다. 정렬방법은 메뉴를 이용하거나 그리드에서 바로 실행이 가능하도록 하였다.

다. 파라메타 설정

입력된 데이터를 분석하기 위해서 파라메타를 설정하도록 하였다. 각각의 파라메타에 대한 정의 및 설정방법은 다음과 같이 개발하였다.

- 성분개수 : 분석할 성분의 개수로서 1로 설정할 경우 1개의 성분을 분석함을 의미함
- 샘플개수 : 사용할 총 스펙트럼 및 데이터의 개수
- 총 Spectrum 수 : 사용할 총 스펙트럼 변수의 개수
- Calibration 개수 : Calibration 하기 위해 사용할 샘플의 범위
- Validation 개수 : Validation 하기 위해 사용할 샘플의 범위(>Calibration 범위)
- 사용할 스펙트럼 : 실제 사용할 스펙트럼 변수의 범위를 지정
- Factor 수 : PLSR 분석을 하기 위해 사용할 Factor 개수로서 사용할 스펙트럼 보다 작아야 하며, 일반적으로 20 정도가 최적임

라. 전처리 설정

전처리 알고리즘을 이용하여 스펙트럼의 전처리가 가능하도록 프로그램을 코딩하였다. 프로그램에 사용한 전처리 알고리즘은 MSC, Derivative, Smoothing, Baseline 등을 사용하였으며, 사용자가 우선적으로 선택한 알고리즘을 순차적으로 적용할 수 있도록 개발하였다.

측정 및 분석시간을 고려하여 Derivative를 제외한 나머지 알고리즘들은 중복적용을 제한하였으며, MSC와 Baseline의 동시 사용도 제한하였다. 생산현장에서 전처리 알고리즘을 사용

할 때 아래와 같은 상황 또는 기대효과를 가져올 수 있도록 알고리즘을 적용하였다.

- MSC : Multiplicative Scatter Correction(다분산보정) 이라고 함. 생산현장에서 분석할 검사 대상에 불균일한 요소들이 포함되어 스펙트럼의 편차가 발생할 때 사용
- Derivative : 스펙트럼을 미분함. Y축의 변화에서 오는 오차를 보정할 수 있으며, GAP을 조정할 수 있음(GAP은 미분할 단위 길이)
- Smoothing : 스펙트럼을 평활화하며, 노이즈로 인한 스펙트럼의 불필요한 피크 등을 제거할 때 사용함. GAP은 평활화할 단위 길이를 나타냄
- Baseline : 스펙트럼의 기준점을 설정함. 분석한 그래프의 피크가 한쪽 방향으로만 있을 경우 효과적인 결과를 기대할 수 있음

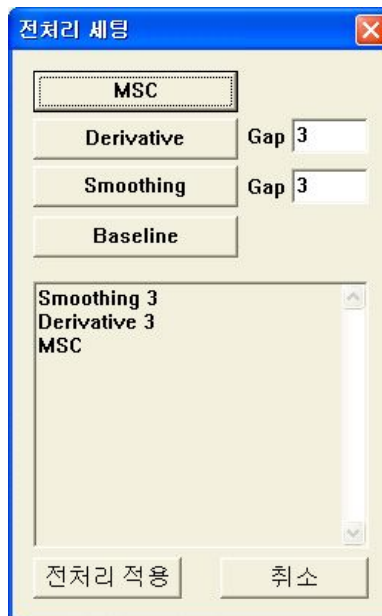


그림 3-4-3. 분석모델 Generator 프로그램의 전처리 알고리즘 명령방법

마. 분석방법(통계처리)

1) 분석대상

당 관련 공정에 적용 가능한 분광분석 시스템의 개발을 위해서는 공정에 사용되는 당 성분
 분에 대한 이해와 당 흡수 스펙트럼의 분광학적 특성을 알아야 한다. 당 관련 공정에 주로 사
 용되는 당에는 포도당(glucose), 과당(fructose), 자당(sucrose) 등이 있으며, 각 당의 화학
 구조식은 그림 3-4-4와 같다. 포도당 분자와 과당 분자는 24개의 원자로 이루어져있으므로
 23개의 신축진동과 43개의 굽힘 진동에 의한 기본 흡수가 발생될 수 있으며, 자당은 45개의
 원자로 이루어져 있어 44개의 신축진동과 85개의 굽힘 진동에 의한 기본 흡수가 발생될 수
 있다. 따라서 400 ~ 1,700 nm의 가시광선 및 근적외선 영역에서 이론적으로 1차 이상의 배
 진동과 결합진동에 의해 수백 개 이상의 파장에서 흡수가 일어날 수 있다. 가시광선 및 근적
 외선 영역에서는 배진동 및 결합진동에 의한 흡수의 세기가 미약하며, 물의 피크가 상대적으
 로 높고 각 피크 간에 중첩이 발생하기 때문에 스펙트럼의 직접 분석하는데 어려움이 있다.

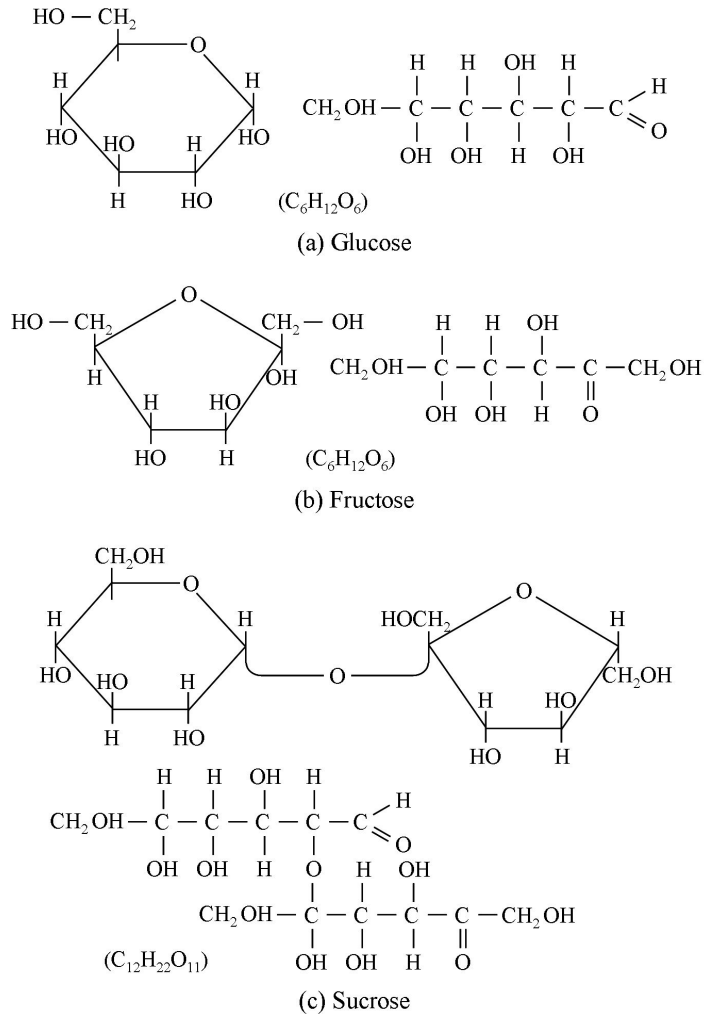


그림 3-4-4. glucose(a), fructose(b), sucrose(c)의 화학적 구성

2) 분석방법

분석모델 Generator 프로그램에서 분석방법은 미지의 성분에 대한 예측모델을 개발하는데 사용되는 정량분석 방법인 다중선형회귀(MLR)와 부분최소자승회귀(PLSR) 등을 이용하였다.

일반적으로 측정된 스펙트럼을 이용한 정량분석은 주로 주성분분석을 이용하여 수집된 데이터의 적정성을 평가한 후에 예측하고자하는 성분과 가장 상관관계가 높은 특정 파장영역을 선정하는 방법으로 수행되어진다. 다중선형회귀모델은 정밀도는 높으나 기기장치의 변동이나 측정된 스펙트럼에 변이가 생기게 되면, 예측 성능이 저하되어 모델이 안정적이지 못하며, 모델 적용 시 변수사이의 다중공산성문제를 고려해야하는 단점이 있다. 또한, 주성분회귀모델은 다중선형회귀모델의 단점을 보완했으나 모델이 X차원에서의 분산만 고려되는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 모델 해석이 어렵지만 다중선형회귀모델으로 분석한 후 모델의 단점에 의해 발생하는 부분은 X와 Y사이의 상관관계를 고려한 모델 개발이 가능한 부분최소자승모델을 이용할 수 있는 hybrid 분석방법을 사용하여 예측모델을 개발하였다.

다중선형회귀모델을 일반화하면 식(1)과 같이 나타낼 수 있으며, 계수 벡터 β 의 추정치인 추정회귀계수 b 는 식(2)로 계산하였음

$$Y = X\beta + \epsilon \text{ 식 (1)}$$

X : 시료의 농도

Y : 시료의 흡광도

ϵ : 오차

$$b = (X^T X)^{-1} X^T Y \text{ 식 (2)}$$

위의 식에서와 같이 X와 Y사이의 선형관계를 이용하여 미지 시료의 성분값 Y를 예측해야 하는데 이를 위해 변수선택법을 이용하여 모델과 가장 부합되는 변수의 조합을 결정하였다. 이때 변수를 많이 고려할수록 만들어진 모델의 정확도는 향상되는 효과는 있으나, 현장에서 기기장치의 변동이나 측정된 스펙트럼에 변이가 생기게 되면, 예측 성능이 저하되어 모델이 안정적이지 못하며, 또한 NIR 데이터에 이 모델을 적용할 때는 변수사이의 다중공산성문제를 고려하여 적용해야 하므로 선택된 변수들 간의 상관관계분석을 할 수 있도록 알고리즘을 개발하였다.

부분최소자승모델은 스펙트럼 데이터 행렬을 고유벡터 집합(eigen vector)과 스코어(score)로 분해하는데, 이때 주성분회귀모델과는 달리 농도 정보를 이용함으로써 고농도의 스펙트럼은 저 농도의 스펙트럼보다 큰 가중치를 가지게 하는 기법이다. 즉, 스펙트럼 데이터 행렬을 고유벡터 집합과 스코어로 분해하고 회귀시키기 전의 분해과정에서 농도정보를 사용함으로써 높은 농도를 가지는 성분의 스펙트럼은 낮은 농도의 것보다 큰 가중치를 가지게 된

다. 부분최소자승 회귀법은 기존에 존재하는 스펙트럼 데이터를 주성분분석으로 분해하여 각각의 주성분과 농도 사이의 상호관계를 이용하는 것으로 식(3)과 같은 모델식을 이용하였다.

$$\begin{aligned}
 X &= TP^T + E \\
 Y &= UQ^T + F \\
 U &= TB + H \quad u_a = b_a t_a + h \quad \dots\dots\dots \text{식 (3)}
 \end{aligned}$$

- X : 스펙트럼 데이터 행렬
- Y : 농도 데이터
- T : 독립변수 X를 설명하는 Score 행렬
- W : X와 U(Y)사이의 상관관계를 나타내는 Weight 행렬
- U : 종속변수 Y를 설명하는 Score 행렬
- Q : Y와 T(X)사이의 상관관계를 나타내는 Weight 행렬
- E, F, H : 잔차 행렬

Generator 프로그램에서 분석이 완료된 모델을 최종적으로 적용하기 위해서 결정계수(식 4)와 교정부 오차(식 5, standard error of calibration, SEC)를 이용하였다. 결정계수는 각 시료의 측정값과 예측모델에 의한 예측값 사이의 연관성의 정도를 표시할 때 적용하도록 하였으며, 사용되는 값으로 $0 < R^2 < 1$ 의 범위에서 존재하며, 1에 가까운 값일수록 예측모델이 잘 적합하는 것으로 적용하였다. 교정부 오차는 각 시료의 측정값과 모델에 의해 예측된 값의 잔차(residual)의 표준편차를 나타낼 수 있도록 하였다.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{c_i} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad \dots\dots\dots \text{식 (4)}$$

- y_i : 분석적 방법에 의해서 측정된 값
- y_{c_i} : 예측모델에 의해서 예측된 값
- \bar{y} : y_i 값들의 평균
- n : 회귀분석에 이용된 샘플의 수

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{c_i})^2}{n - p - 1}} \quad \dots\dots\dots \text{식 (5)}$$

- p : 회귀모델에 이용되는 독립변수의 수

3) 이론적 배경

가) 스펙트럼 전처리

스펙트럼 분석에 이용되는 Beer의 법칙에서는 주어진 파장에서의 흡광도는 절대적으로 시료 내부 성분의 흡수능에 의한 것이라고 가정하며, 시스템의 오차나 시료를 다루는 과정에서의 오차는 무시하고 있다. 따라서 시료의 성분변화와 스펙트럼의 관계를 잘 표현할 수 있는 예측모델을 개발하기 위해서는 바탕선(baseline)의 이동 등으로 나타나는 영향을 제거해야 한다. 근적외선 스펙트럼은 피크가 넓고 중첩되어 있으며, 시료의 밀도, 온도, 입자크기 등의 차이로 인한 산란에 의해 바탕선의 변화가 발생한다. 이러한 바탕선의 변화는 근적외선 스펙트럼 분석 시 많은 오차를 유발하므로 수학적 전처리를 통하여 산란효과를 보정해야 한다. 스펙트럼의 산란 효과에 대한 보정은 스펙트럼 분석 시 스펙트럼의 변화를 줄여 예측모델을 안정되게 하므로 정량·정성 분석에서 필수적인 과정 중 하나이다.

나) 평활화(smoothing)

평활화는 스펙트럼 신호의 외란 요인 중, 주로 측정센서 자체의 잡음을 제거하기 위한 수치 연산으로서 신호값의 단기적 변이를 완화시키는 효과가 있다. 평활화된 스펙트럼 신호는 원 스펙트럼에 포함된 잡음을 제거하지만 피크를 감쇄시키고 넓게 만들며 피크 자체를 사라지게 하는 등 피크 정보의 변형이 생기게 된다. 이와 반대로 중첩된 피크를 분리해 내고 바탕선의 이동을 제거하는 미분은 잡음의 영향을 많이 받는 경향이 있다. 따라서 미분에 앞서 평활화를 하는 것이 일반적이다.

다) 다분산 보정(multiplicative scattering correction, MSC)

다분산 보정은 각각의 스펙트럼을 시료의 이상적 스펙트럼으로 선형화하여 산란효과를 제거하는 방법이며, 모든 스펙트럼이 동일한 이상적 스펙트럼을 통해 보정되어야 한다(Wold et al., 1998). 빛의 산란은 파장에 따라 일정하지 않아서 바탕선의 이동, 기울기 변화, 곡선 형태의 바탕선 발생 등을 원인이 된다. 산란 현상 등이 없는 이상적인 스펙트럼이 있으면 이를 이용하여 보정하면 되지만, 현실적으로 이상적인 스펙트럼을 얻는 것은 불가능하다. 따라서 이상적인 스펙트럼 대신 모든 자료로부터 평균 스펙트럼을 계산하여 사용하며, 평균 스펙트럼을 이용하여 각 파장에서의 흡광도 데이터에 대해 회귀모델을 개발한다. 개발한 회귀모델의 기울기와 절편을 이용하여 스펙트럼을 보정하는 방법으로 다분산 보정을 수행할 수 있다. 다분산 보정 방법은 스펙트럼 변화와 농도 간에 선형 관계가 존재할 때만 사용하여야 하고, 시료가 화학적으로 유사한 경우 좋은 결과를 얻을 수 있다(정 등, 2000).

라) 미분(differential)

스펙트럼 미분의 목적은 측정시의 환경변화나, 측정 장치의 변화 등에 의해 야기된 기준선의 이동을 제거하고, 분석 대상 성분의 스펙트럼 정보가 다른 주성분의 스펙트럼 정보에 파묻혀 잘 보이지 않을 경우, 이를 강조하기 위해 사용된다. 스펙트럼 미분은 1차, 2차, 3차, ... 등 여러 가지 차수에서 행할 수 있으나, 대개의 경우 2차 미분정도만으로도 충분한 경우가 많다. 스펙트럼의 1차 미분은 단순히 모든 파장에서 접선의 기울기를 측정하는 것으로 접선의 기울기는 바탕선의 이동에 영향을 받지 않으므로 효과적으로 바탕선 이동에 따른 영향을 제거할 수 있다. 2차 미분은 스펙트럼 곡선에서의 기울기 변화의 특성을 나타내며, 바탕선 보정과 함께 시스템의 잡음 등으로 나타나는 오차를 제거하는데 효과적이다.

미분법을 이용하여 스펙트럼의 전처리를 수행하면 두 개 이상의 흡수대가 약간의 파장 차이로 중첩된 경우에 흡수대의 확인이 용이하며, 스펙트럼이 파장에 대하여 민감하게 상승하는 부분에 감추어진 약한 흡수대를 확인할 수 있다. 또한 미분치와 농도 간에 직선성이 성립하므로 정량분석이 용이하다. 그러나 미분 스펙트럼은 원 스펙트럼과 달리 스펙트럼 자체의 분석이 어렵고, 미분 간격 등의 변화에 따라 스펙트럼 피크의 위치가 변화하므로 분석 시 상당한 주의를 용하는 단점이 있다. 그리고 잡음이 많은 스펙트럼에 미분법을 사용할 경우 잡음을 증폭시켜서 정량성에 안 좋은 영향을 주기 때문에 이러한 경우에는 사용하지 않는 것이 좋다(안, 2002). 오(1992)는 식품의 근적외선 분광분석의 수학적 처리방법에 관한 연구에서 스펙트럼 데이터 수처리에 미분법 사용 시 사용하지 않은 경우보다 예측모델의 성능이 향상되었다고 보고하였다.

마) SNV(standard normal variate)

SNV는 다분산 보정과 마찬가지로 광의 산란 보정을 위한 방법으로 시료의 밀도, 온도, 입자크기 등의 차이로 인한 스펙트럼 바탕선의 변이를 보정하여 분석 시 발생하는 오차를 제거한다. 다분산 보정과 달리 이상적인 스펙트럼이 필요하지 않으며, 전체 스펙트럼의 평균 스펙트럼과 각 스펙트럼의 차이를 구하여 보정하는 mean centering 방법과 전체 스펙트럼의 표준편차로 정규화 하여 보정하는 auto scaling 방법이 있다. SNV에 의해 광의 경로나 광원의 변동에 따른 스펙트럼의 변이 등이 보정될 수 있다.

바) 예측모델의 개발

스펙트럼을 이용한 예측모델을 개발하는데 사용되는 통계적인 분석 방법에는 특정 성분의 유무를 판단하는 정성분석을 위한 주성분분석(PCA)과 미지의 성분에 대한 예측모델을 개발하는데 사용되는 정량분석 방법인 다중선형회귀(MLR), 주성분회귀(PCR), 부분최소자승(PLS)등이 있다. 스펙트럼을 이용한 정량분석은 주로 주성분분석을 이용하여 수집된 데이터

의 적정성을 평가한 후에 예측하고자하는 성분과 가장 상관관계가 높은 특정 파장영역을 선정하는 방법으로 수행되어 진다. 다중선형회귀모델은 정밀도는 높으나 기기장치의 변동이나 측정된 스펙트럼에 변이가 생기게 되면, 예측 성능이 저하되어 모델이 안정적이지 못하며, 모델 적용 시 변수사이의 다중공산성문제를 고려해야하는 단점이 있다. 주성분회귀모델은 다중선형회귀모델의 단점을 보완했으나 모델이 X차원에서의 분산만 고려되는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 모델 해석이 어렵지만 다중선형회귀모델의 단점을 보완하고 X와 Y사이의 상관관계를 고려한 모델 개발이 가능한 부분최소자승모델을 이용하여 예측모델을 개발하였다.

바. 데이터 결과 출력

분석모델 Generator 프로그램에서 분석한 결과는 사용자에게 스펙트럼 데이터/그래프, 전처리 결과데이터/그래프, 통계처리 결과 등을 제공하도록 개발하였다. 결과는 프로그램내의 명령박스에서 현재 사용자가 보기를 원하는 종류를 선택할 수 있도록 하였다.

분석모델 생성 프로그램은 소스코드 기반에서 제작되었으며 일반적인 경우와 달리 기존 상용 프로그램 및 DLL, ActiveX 등을 사용하지 않았다. 모델 생성시에 cross validation 할 때에 calibration 또는 validation 샘플의 개수 및 순서를 자유롭게 조합이 가능하도록 하였다. 조합의 가지수를 늘리게 되면 경우의 수가 그만큼 증가하기 때문에 많은 연산시간이 필요하지만 모델을 세밀하게 제작할 수 있도록 하였다.

개발한 프로그램은 기존의 상용프로그램과는 달리 알고리즘 수정, 추가 및 업그레이드가 자유롭기 때문에 현장에서 지속적인 성능 향상이 가능하다. calibration 데이터 중에 모델의 성능을 향상시키기 위하여 데이터를 outlier 해야 할 경우가 있는데, 범용 프로그램을 사용하면 가장 일반적인 방법들을 메뉴로서 제공하기 때문에 매우 숙달된 사용자가 아니면 최적 분석모델을 제작하기 어려운 경우가 많다. 또한 데이터의 조합 및 검증에 따르는 반복 작업이 계속될 경우가 있는데 이때에도 이를 임의로 batch화 할 수 없기 때문에 작업량이 증가하게 됨. 본 연구에서 개발한 분석모델 Generator 프로그램은 공정에 관련한 기능을 추가하여 전분당 분석에 최적화되어 현장에서 공정 운영자가 사용 가능하도록 제작하였다.

NIR Model Generator Ver. 1.0

파라미터	Target0	a0	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a8	a9
s0	1.810000	0.032799	0.031749	0.028242	0.027772	0.023388	0.020831	0.018739	0.016452	0.012516	0.010100
s1	1.702000	0.028344	0.028820	0.024279	0.022815	0.020203	0.017718	0.015968	0.011266	0.006721	0.007200
s2	1.715000	0.020079	0.018349	0.014161	0.013517	0.010444	0.005871	0.005709	0.000000	-0.002110	-0.000000
s3	1.634000	0.016265	0.015460	0.009697	0.008359	0.008608	0.002804	0.000248	-0.002433	-0.003280	-0.000000
s4	1.590000	0.016265	0.018638	0.013322	0.011342	0.011232	0.005103	0.003968	0.000244	-0.001876	-0.000000
s5	1.521000	0.020667	0.020667	0.016120	0.017608	0.014125	0.009976	0.008951	0.003171	0.000000	-0.000000
s6	1.477000	0.019198	0.019507	0.013043	0.014062	0.010969	0.005871	0.003471	-0.000730	-0.002110	-0.000000
s7	1.382000	0.015973	0.014889	0.009418	0.010257	0.007038	0.003670	0.000743	-0.003404	-0.002344	-0.000000
s8	1.257000	0.015680	0.016615	0.011369	0.010257	0.008870	0.004081	0.002478	-0.001947	-0.003046	-0.000000
s9	1.214000	0.013633	0.014306	0.009140	0.008630	0.005470	0.002038	0.000000	-0.004617	-0.004916	-0.000000
s10	1.714000	0.013925	0.012579	0.006084	0.006195	0.004947	0.000764	-0.000495	-0.007763	-0.005617	-0.000000
s11	1.762000	0.013925	0.014306	0.007194	0.009714	0.005208	0.001273	-0.000742	-0.003647	-0.007715	-0.000000
s12	1.756000	0.011591	0.012291	0.007750	0.006465	0.004686	0.001273	-0.000990	-0.005586	-0.009111	-0.000000
s13	1.490000	0.011591	0.007128	0.003591	0.005115	0.000780	-0.002542	-0.006661	-0.008971	-0.010273	-0.010000
s14	1.396000	0.013925	0.013442	0.006639	0.006195	0.003904	0.002038	-0.001484	-0.006554	-0.006783	-0.000000
s15	1.242000	0.011883	0.009706	0.004698	0.004845	0.001820	-0.002542	-0.004692	-0.008247	-0.009809	-0.010000
s16	1.178000	0.010717	0.012004	0.003591	0.004845	0.001820	-0.002288	-0.003213	-0.008488	-0.009809	-0.010000
s17	1.147000	0.008971	0.008273	0.003591	0.002420	0.000520	-0.005331	-0.006661	-0.010900	-0.010970	-0.010000
s18	0.968000	0.029530	0.026192	0.023150	0.022265	0.019938	0.014872	0.013707	0.008070	0.007775	0.000000
s19	0.499000	0.015973	0.014306	0.007472	0.006195	0.005470	0.001273	-0.001484	-0.005101	-0.006783	-0.000000
s20	0.429000	0.012466	0.010280	0.006917	0.004306	0.001040	-0.003050	-0.004692	-0.009212	-0.008879	-0.010000
s21	0.530000	0.013049	0.013730	0.005807	0.008089	0.003382	-0.001526	-0.003706	-0.007280	-0.008879	-0.010000
s22	0.797000	0.013341	0.010854	0.005807	0.005115	0.003382	-0.001272	-0.004199	-0.007763	-0.008646	-0.010000

그림 3-4-3. 분석모델 Generator 프로그램의 결과출력(스펙트럼 데이터)

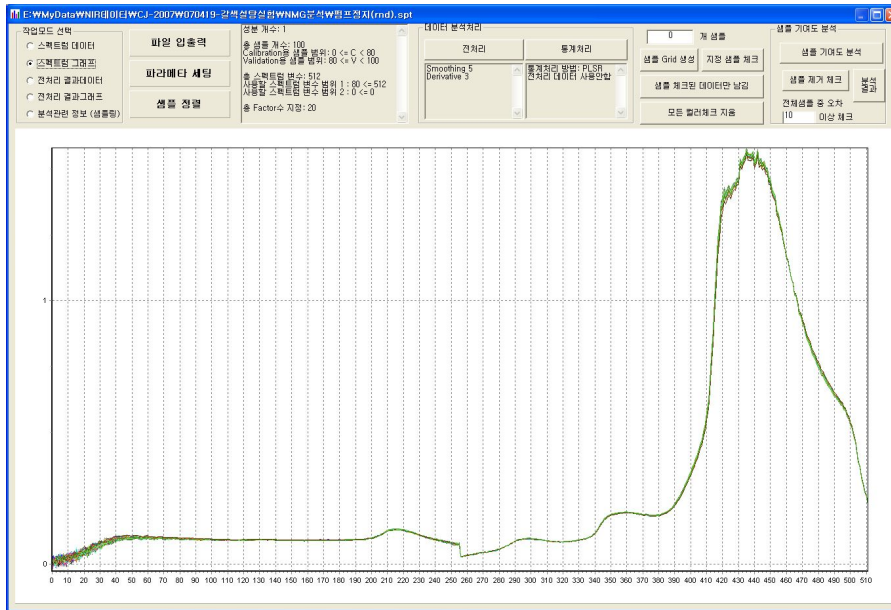


그림 3-4-4. 분석모델 Generator 프로그램의 결과출력(스펙트럼 그래프)

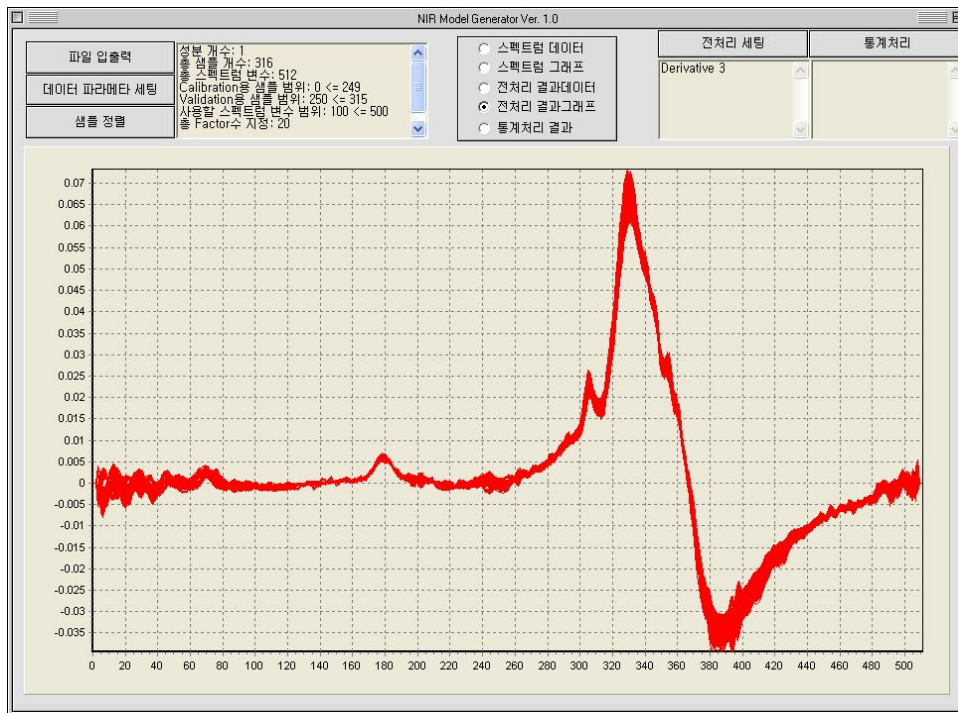


그림 3-4-5. 분석모델 Generator 프로그램의 결과출력(전처리 결과그래프)

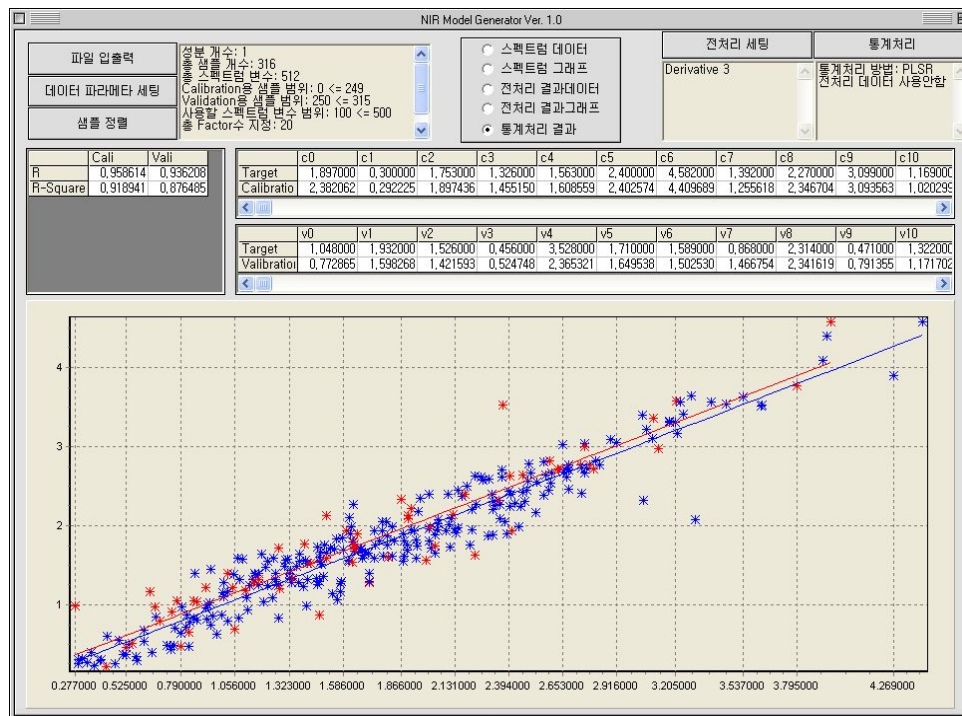


그림 3-4-6. 분석모델 Generator 프로그램의 결과출력(통계처리 결과)

2. 분석모델 검증용 프로그램 개발

분석모델 검증용 프로그램은 개발된 분석모델 Generator 프로그램에서 생성된 모델을 검증할 수 있도록 개발하였다. 검증용 프로그램은 Off-line 공정에서는 calibration 및 prediction 데이터 세트의 개수가 적지만 현장에서는 동시에 많은 수의 공정이 진행되기 때문에 각 공정에서 각각 데이터 세트가 생성되며 그 개수가 매우 많고, 또한 공정 변수가 조금씩 변하기 때문에 그때마다 적용 모델을 바꾸어 주어야 함으로 현장에서 적용이 용이하도록 개발하였다. 기존의 Unscrambler 같은 상용 프로그램들은 일반적으로 한 번에 한 개의 모델만 검증 가능하기 때문에 여러 모델을 검증하려면 시간이 많이 소요된다. 따라서 이러한 제약을 극복하기 위해 본 연구에서 제작된 모델 검증 프로그램은 동시에 최대 20개의 모델을 검증할 수 있도록 개발하였다.

따라서, 현장에서 공정운영자는 현재 측정된 스펙트럼을 대상으로 여러 가지 모델을 동시에 테스트가 가능하여 모델간의 상호 비교를 한 번에 할 수 있고 최적 모델을 빠른 시간 안에 구명하여 공정에 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

검증용 프로그램에 사용한 알고리즘은 분석한 시료집단이 다르거나 분석한 성분이 다른 경우, 각 모델의 성능을 상호 비교하기 위해 식(6)의 변동계수(coefficient of variation, C.V.)를 이용하였고, 검증에 사용된 시료의 측정값의 평균으로 나눈 모델의 오차변위는 식(7)의 검증부 오차(standard error of prediction, SEP)를 이용하였다.

$$bias = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - y_{c_i})}{m} \dots\dots\dots \text{식 (3-12)}$$

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - y_{c_i})^2}{m - 1}} \dots\dots\dots \text{식 (3-13)}$$

y_i : 분석적 방법에 의해서 측정된 값

y_{c_i} : 회귀식에 의해서 계산된 값

m : 검증에 이용되는 샘플의 수

$$C.V.(%) = SEP/\bar{y} \dots\dots\dots \text{식 (3-14)}$$

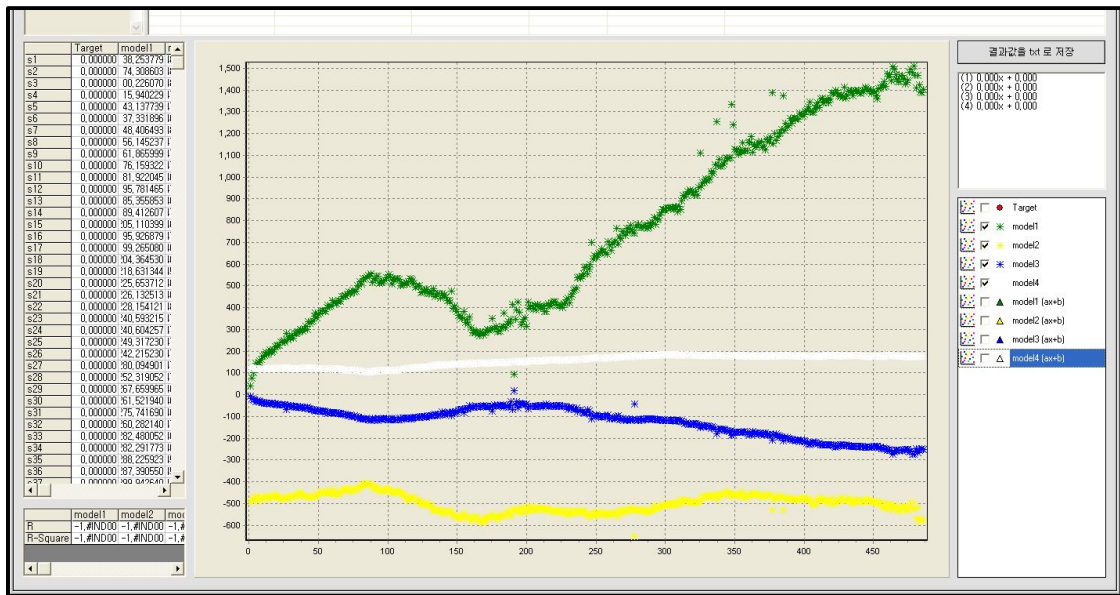


그림 3-4-7. 분석모델 검증용 프로그램의 결과출력

3. In-site 공정제어 프로그램 개발

시스템의 구동과 모니터링 등을 위해 In-site 공정 프로그램을 개발하였다. 프로그램의 주요기능으로는 ①공급 및 샘플링 펌프를 제어하여 시료를 측정셀로 이송시키는 기능, ②분광분석 시스템을 제어하여 스펙트럼을 획득하고, 획득된 스펙트럼을 실시간으로 분석하여 성분측정값을 계산, ③사용자가 공정을 임의로 정의할 수 있도록 공정 스케줄을 작성할 수 있는 기능, ④측정값을 그래프로 출력하여 모니터링 할 수 있는 기능, ⑤엑셀을 연동하여 현재 측정값 및 스펙트럼을 DM하는 기능 등이 가능하도록 개발하였다.

데이터 모니터링		스케줄 세팅 & 결과저장			분석모델세팅		
분석이름	분석파일명	기준값	결편	변수	Moving Avg.		
<input checked="" type="checkbox"/> 모델 사용	LYS	분석파일명	1	0	1	Check <input type="checkbox"/> to PLC	제어출력
<input checked="" type="checkbox"/> 모델 사용	GLU	E:\MODEL\WT-당밀발효\WT당밀_SUC\WSUC2.mdf	1	0	1	Check <input type="checkbox"/> to PLC	제어출력
<input checked="" type="checkbox"/> 모델 사용	AN	E:\MODEL\WT-당밀발효\WT당밀_AN\AN-2-5-0-0-370-950.mdf	1	-2.7	1	Check <input type="checkbox"/> to PLC	제어출력
<input type="checkbox"/> 모델 사용		분석파일명	1	0	1	Check <input type="checkbox"/> to PLC	제어출력
<input type="checkbox"/> 모델 사용		분석파일명	1	0	1	Check <input type="checkbox"/> to PLC	제어출력
<input type="checkbox"/> 모델 사용		분석파일명	1	0	1	Check <input type="checkbox"/> to PLC	제어출력
<input type="checkbox"/> 모델 사용		분석파일명	1	0	1	Check <input type="checkbox"/> to PLC	제어출력
<input type="checkbox"/> 모델 사용		분석파일명	1	0	1	Check <input type="checkbox"/> to PLC	제어출력
<input type="checkbox"/> 모델 사용		분석파일명	1	0	1	Check <input type="checkbox"/> to PLC	제어출력
<input type="checkbox"/> 모델 사용		분석파일명	1	0	1	Check <input type="checkbox"/> to PLC	제어출력
<input type="checkbox"/> 모델 사용		분석파일명	1	0	1	Check <input type="checkbox"/> to PLC	제어출력

그림 3-4-8. 공정제어 프로그램의 분석모델 설정

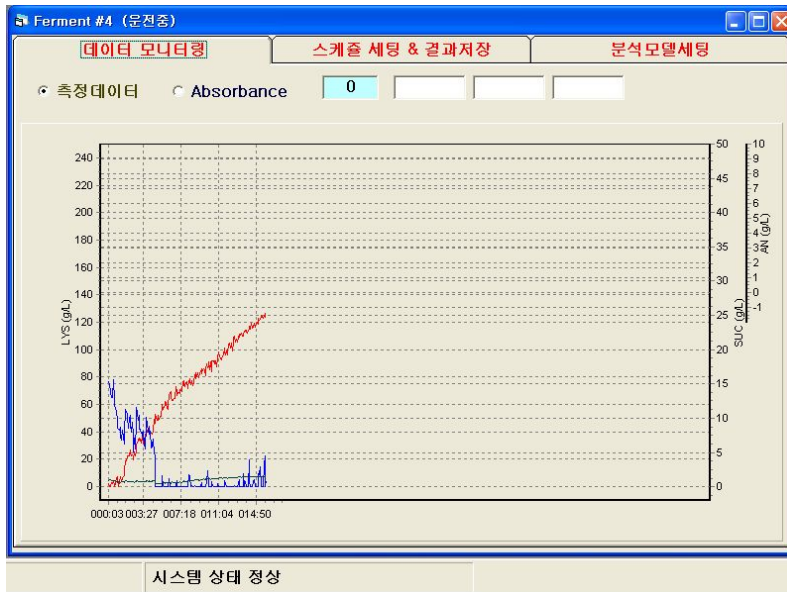


그림 3-4-9. 공정제어 프로그램의 측정결과의 모니터링

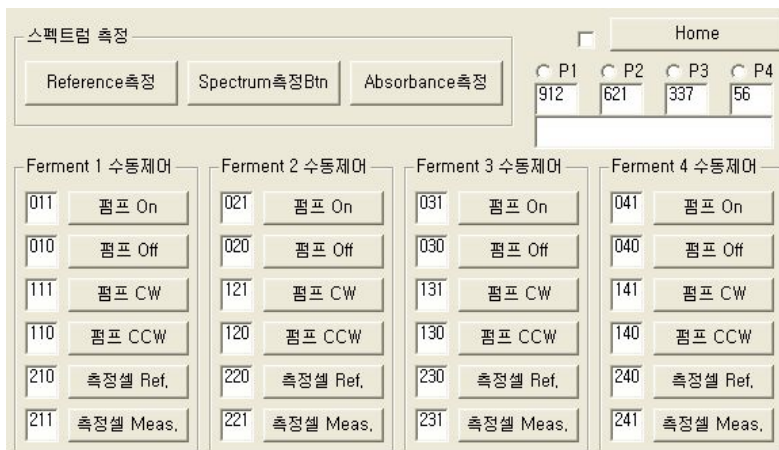


그림 3-4-10. 공정제어 프로그램의 시스템 제어

제 5 절 In-site 자동제어시스템 시작품 개발

1. 생산공정의 공정인자 제어모듈 개발

가. 기본 개발방향

전분당 생산공정의 In-site 시스템의 자동 제어모듈 기본공정은 그림과 같이 구성하였다. In-site 시스템은 우선적으로 전분당의 원재료가 보관되어 있는 농축 또는 발효 탱크에서 전분당 시료를 수집하도록 구성하였다.

시료의 수집은 샘플링 펌프를 이용하여 시료를 채취하도록 구성하고, 샘플링과정에서 기포 발생방지, 정량샘플링이 가능하도록 샘플링 펌프의 속도를 사용자가 임의대로 조정하도록 구성하였고, 샘플링 펌프에 의해 채취된 시료는 측정용 flow cell로 이송되어지고, 메인측정모듈에서 분광분석기법에 의해 실시간으로 성분이 측정되도록 구성하였다.

메인측정모듈에서 측정되는 스펙트럼은 분석프로그램에 의해 성분값(당 농도값, w%, g/L)으로 계산되어지며, 측정된 값과 시스템 상태 등의 정보는 Ethernet 네트워크를 통해 중앙 공정제어모듈(PLC)로 전송되며 중앙공정제어모듈에서 원료공급량 제어 등을 통해 공정제어를 수행하도록 구성하였다.

또한, 전분당 생산공정에서 실시간 제어 및 모니터링을 위해 최소 5~10분 간격을 목표로 공정제어가 가능하도록 구성하였다.

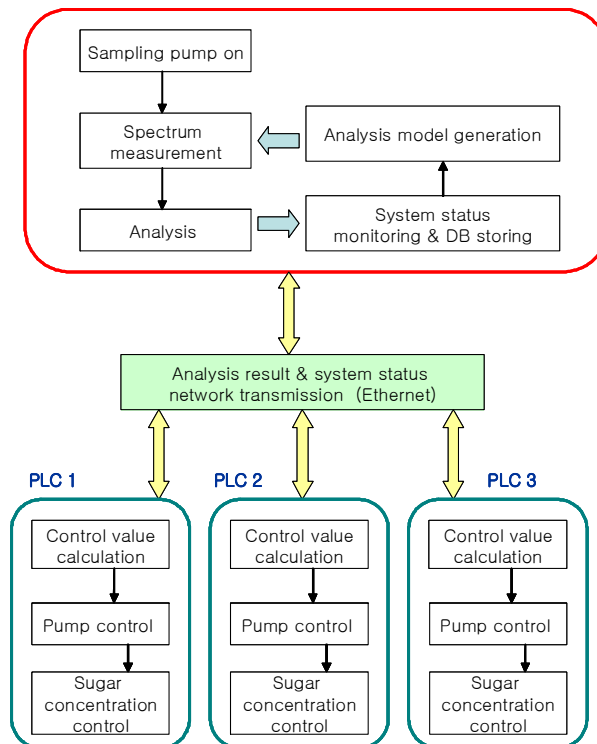


그림 3-5-1. 전분당 생산공정의 In-site 제어시스템 공정의 주요 제어방향

나. 제어모듈 설계 및 개발

전분당 생산공정의 In-site 시스템 제어모듈의 설계방향은 다음의 그림 3-5-2와 같다. 그림에서와 같이 In-site 컨트롤러(메인컨트롤러)에서는 샘플링펌프를 이용한 원료의 정량수집과 수집된 시료는 셀모듈에서 분석한 후 분석자료를 메인컨트롤러와 통신을 거쳐 모니터링 및 종합분석을 실시하도록 하였다. 이후 최종 분석데이터를 근거로 PLC를 기반으로 생산공정을 제어하도록 하였다. 따라서, 전분당 생산공정의 In-site 시스템의 제어모듈은 크게 3가지로 설계하였다.

- ① 샘플링펌프 등으로 구성된 시료수집제어모듈
- ② 수집된 시료의 측정·분석을 위한 셀제어모듈
- ③ 셀제어모듈을 통합 제어하는 multiplexer제어모듈

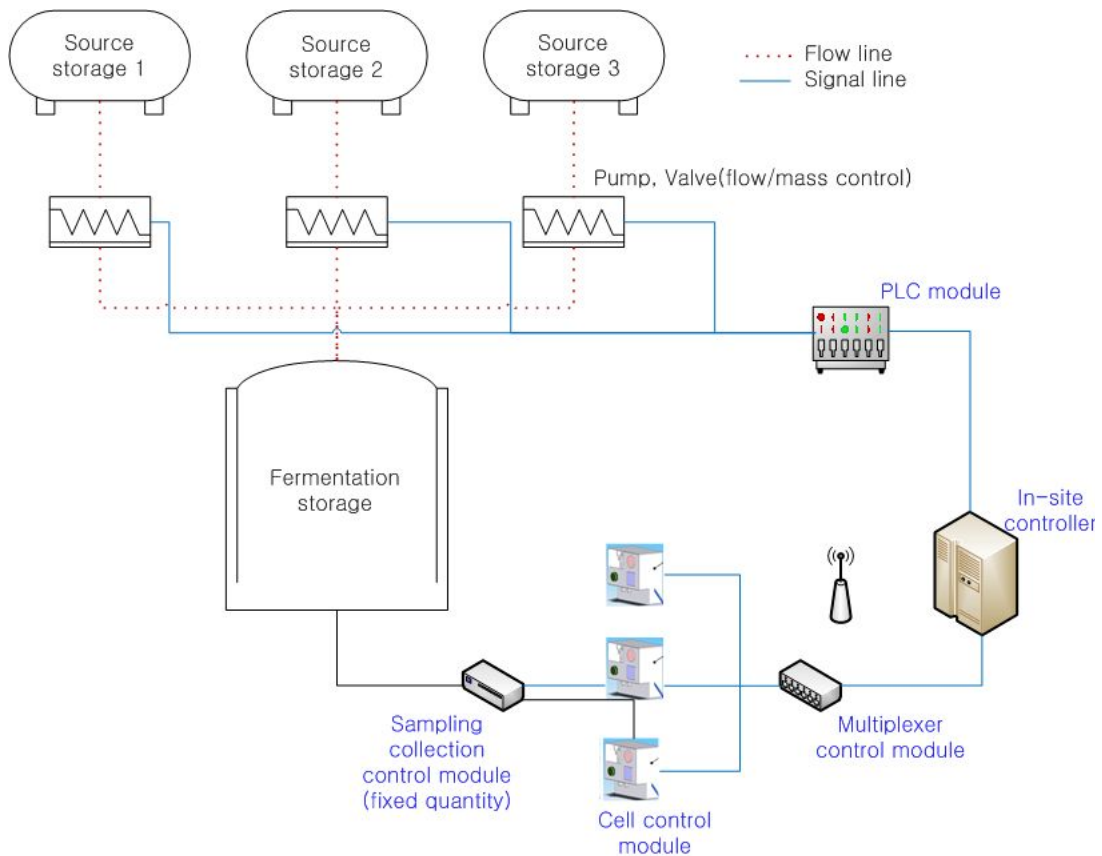


그림 3-5-2. 전분당 생산공정의 In-site 제어시스템의 공정도와 제어모듈의 구성 및 공정

1) 시료채취제어모듈

전분당 시료의 정량수집을 위한 시료수집제어모듈은 펌프, 온도측정장치 등으로 구성되어 제작하였다. 샘플링 펌프는 정회전 및 역회전이 가능한 펌프로서 수동 또는 자동으로 구동이 가능하도록 하였다. 샘플링 펌프는 제어되는 유량의 양과 신호체계 등을 종합적으로 고려하여 제어 신호를 위한 통신 방식으로 RS-232 혹은 4-20mA 전류신호가 가능하고, 채취된 시료의 온도를 측정하고 조절이 가능하며, 분광기의 온도가 약 40℃ 범위로 조절이 가능한 모델로 선정하였다.

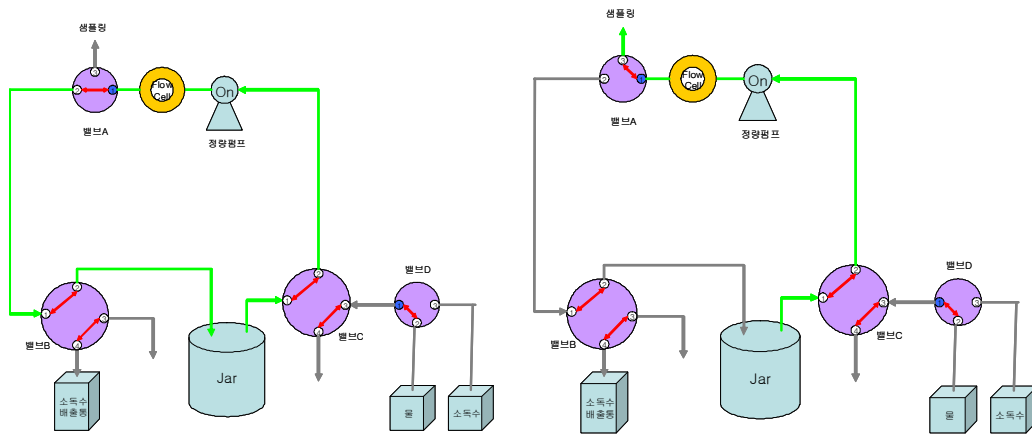


그림 3-5-3. 시료채취제어모듈의 주요 공정



그림 3-5-4. 제작된 시료채취제어모듈의 외관(시작품)



그림 3-5-5. 시료채취제어모듈에 사용된 샘플링 펌프(시작품)

2) 셀제어모듈

시료 측정용 셀은 UV/VIS 흡광도를 측정하기 위하여 사용되는 셀로서 광 경로길이는 3mm를 제작하였다. 재질은 알루미늄을 사용하였으며 렌즈는 석영을 사용하였다.

그림은 셀제어모듈에서 핵심부분인 flow cell의 단면설계도를 나타낸 것으로서 기존의 상용화된 cell의 경우 대부분 일체형으로 제작되어 분해가 되지 않기 때문에 세척 및 렌즈 교환이 불가능하여, 기능 및 유지보수를 위해 기존 상용화된 제품을 사용하지 않고 flow cell을 제작하였다.

또한, 전분당의 물성이 농도 차에 따라 점도가 변화하기 때문에 유로의 형상에 따라 셀 내부에서 시료가 교체되는 효율이 달라지므로 유로의 형상을 최적화하기 위하여 직접 설계 및 제작하였다. 특히, 현장의 상황에 따라 셀의 착탈방식이 달라질 수 있어, 향후 설계변경 요인이 발생하였을 때 보다 효율적으로 대처하기 위하여 설계 및 제작을 하였다.

시료 공급량이 60ml/min 으로 비교적 적은 양이기 때문에 유로의 형상을 장축이 비교적 긴 타원형으로 제작하였으며, 이를 통해 시료가 측정 중심에서만 흐르는 현상을 방지하였다.

시료공급 및 배출 호스가 연결되는 중간판을 기준으로 석영렌즈가 양쪽으로 덮이게 되며, 중간판과 렌즈 사이는 시료가 새지 못하도록 밀폐처리하도록 설계하였다. 그리고 양쪽 렌즈 위로 기구물이 고정되어 시스템 내부에 장착되도록 설계하였다.

광 투과경로는 광흡입구→렌즈1→측정홀→렌즈2→광배출구 순으로 설계하였으며, 시료는 시료흡입구→측정홀→시료배출구) 경로로 흐르게 하였다.

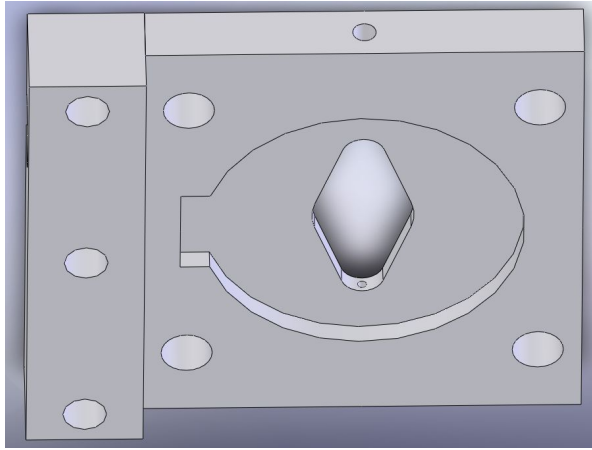


그림 3-5-6. 현장측정용 Flow cell(3D)의 시작품 설계도

3) Multiplexer제어모듈

Multiplexer제어모듈의 주요 기능은 한 세트의 분광분석기를 여러대처럼 사용하기 위함이며, 이에 따라 시스템 제작 비용의 절감효과 가져오게 된다. 상대적으로 고가인 분광분석기에 광 분배기를 부착하면 광 채널을 바꾸면서 여러 개의 공정을 제어할 수 있다.

시작품을 위해 설계된 multiplexer는 4채널용으로 설계하였다. 주 제어 모듈로서 CPU를 자체 보유하고 있으며 고속 USB 또는 RS232를 이용하여 통신이 가능하도록 하였다. 따라서 네트워크를 통해 다수의 공정제어가 가능하도록 설계하였다.

설계된 multiplexer의 채널 변환 기구부로서, Colimate lens를 장착할 수 있는 기구부(구멍 형태)가 두 개 설계되어있으며, 두 개가 한 쌍으로 총 8채널이 가능하도록 하였고, 상부 구멍은 조명에서 광이 나가는 부분이며 하부 구멍은 측정셀에서부터 광이 들어오는 부분으로 설계하였다.

중심에 있는 회전 레버를 움직여서 채널의 이동이 가능하며, 이 때 채널 이송시간은 약 5초 이내가 되도록 설계하였다. 또한, 사용자의 편의를 위하여 자동정렬 및 이상 진단 기능이 가능하도록 설계하였다.

2. 신호분석모델 개발

In-site 자동제어시스템의 신호분석모델을 개발하기 위하여 전분당의 조성성분별 분광특성을 구명하고, 실험모델을 개발하여 검증하였다. 실험에 사용한 시료는 전분당 제조공정에서 일정 시간별로 시료를 채취하여 공시하였으며, 65점의 시료를 이용하였다.

65점 시료의 당성분은 HPLC를 이용하여 측정하였으며, 사용된 column(Aminex 87C, Bio_Rad Inc., .U.S.A.)의 크기는 300mm×7.8mm이며 mobile phase는 0.6 ml/min, column 온도는 80℃, 검출기의 온도는 32℃로 하였다.

전분당의 분광특성 구명을 위한 실험 장치는 근적외선분광분석기(Model6500, NIRSystems Inc, USA)를 이용하여 가시광선 및 근적외선 영역의 스펙트럼 400nm~2500nm의 파장범위에서 2nm 간격으로 반사 및 투과스펙트럼을 측정하였으며, 400~1,100nm에는 Si센서, 1,100~2,500nm에는 Pbs센서를 사용하였다. 석영셀에 시료를 넣고 각각의 시료에 광선을 32회 주사(scan)하여 측정한 후 평균한 스펙트럼은 흡광도($\log(1/R)$)로 변환하여 PC에 저장하여 분석에 사용하였다.

전분당의 조성 비율에 따른 스펙트럼을 분석하기 위하여 기존의 상용프로그램인 unscrambler(ver 7.5, Camo co., USA)로 부분최소자승법(Partial least square, PLSR) 등을 이용하였다. 흡광도로 표시된 스펙트럼과 그에 해당하는 투명도값(확산, 평행 및 전)을 입력하고 파장범위, 수학적 처리 및 전처리방법(MSC, Baseline, Derivative, Smoothing) 등을 설정하여 결정계수, 교정부 오차 등으로 분석하였다.

전처리 없는 PLSR 분석법으로 분석한 결과는 그림 3-5-8과 같다. 이 모델에서의 SEP는 0.091w% 이고 R^2 는 0.994, C.V.는 11.881%로 나타났다. 전처리 없는 모델의 경우 물리적인 측정조건만 안정되어 있다면 가장 좋은 결과를 나타내었다. 다만 당 발효공정의 특성상 초기에 농도가 급격하게 떨어지므로 농도가 높은 샘플 확보가 어려워서 데이터 분포가 치우친 경향이 있으며, 이 때문에 모델의 성능이 상위 샘플 몇 개에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

MSC 전처리 후 PLSR 분석법으로 분석한 결과는 그림 3-5-9와 같다. 여기에서 SEP는 0.814w% 이고 R^2 는 0.510, C.V.는 106.901%로 나타났다. R^2 및 SEP는 기준선에서 멀리 떨어진 샘플 1~2개의 영향으로 낮게 계산되었다. MSC전처리 후 모델의 성능이 급격하게 떨어진 것으로 보아 측정된 스펙트럼에서 산란 효과의 영향이 없는 것으로 판단되었으며, 이는 측정 시료가 액체이며 또한 측정방식도 reflectance probe 가 아니라 flow cell 방식을 사용하기 때문으로 판단되었다.

평활화와 미분 전처리 후 PLSR 분석법으로 분석한 결과는 그림 3-5-10과 같다. SEP는 0.140w% 이고 R^2 는 0.985, C.V.는 16.966%로 나타났다. 평활화와 미분 전처리를 수행한 경우 전체적인 경향은 안정되어 있으나 전처리를 수행하지 않은 경우보다 모델의 성능이 낮

게 나타났다. 이는 전처리가 오히려 스펙트럼의 민감도를 떨어뜨렸기 때문인 것으로 판단되었다.

평활화와 미분 그리고 MSC 전처리 후 PLSR 분석법으로 분석한 결과는 그림 3-5-11에 나타내었다. 이 때 SEP는 0.137w% 이고 R^2 는 0.985, C.V.는 17.937%로서 앞서 사용한 전처리를 복합적으로 사용한 결과 역시 발효공정모델 개발에서 전처리의 효과가 없음을 알 수 있었다.

그림 3-5-12~그림 3-5-15는 개발한 모델을 이용하여 검증한 결과를 나타내는 그래프로서 모델개발의 그래프 그림 3-5-8~그림 3-5-11과 매우 유사한 경향으로서 전처리의 효과와 모델의 적정성 등 시작품의 분석 성능을 분석하였으며, 본기 제작에 이를 반영하였다.

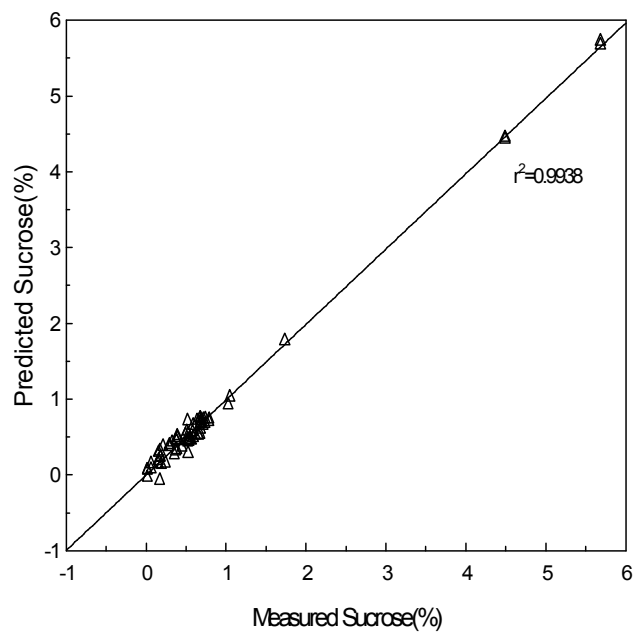


그림 3-5-8. 전분당의 실측치 및 예측치 비교(Cal., PLSR model)

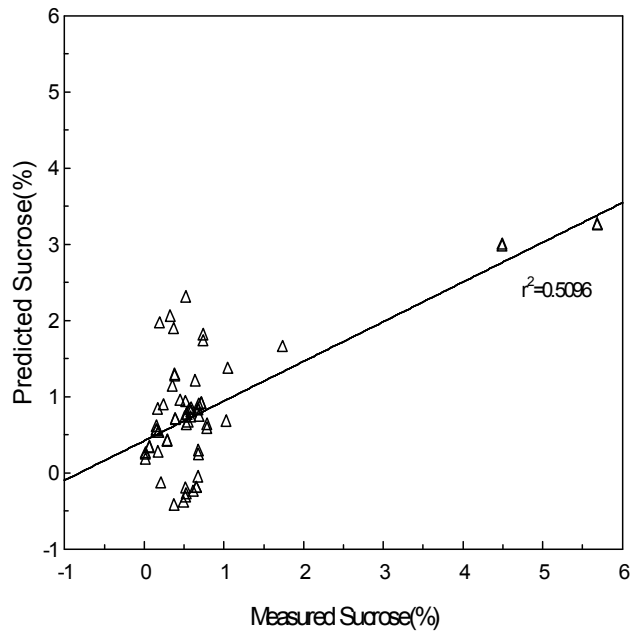


그림 3-5-9. 전분당의 실측치 및 예측치 비교(Cal., PLSR model, MSC)

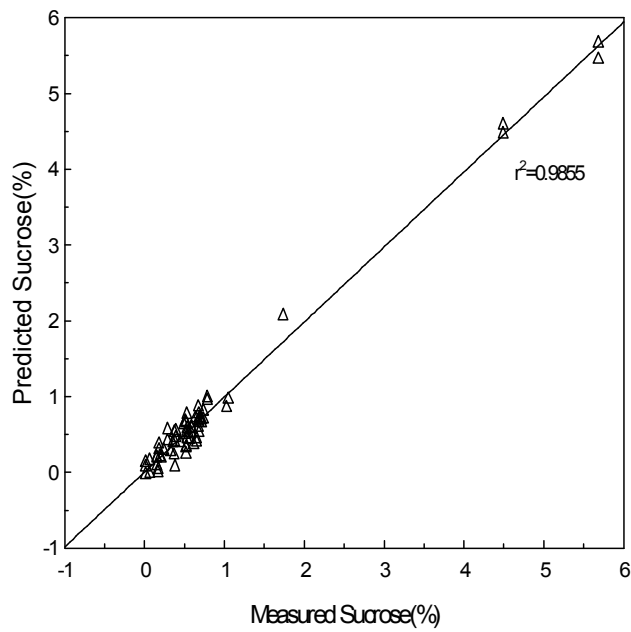


그림 3-5-10. 전분당의 실측치 및 예측치 비교(Cal., PLSR model, smoothing(f 2), Derivative(f3))

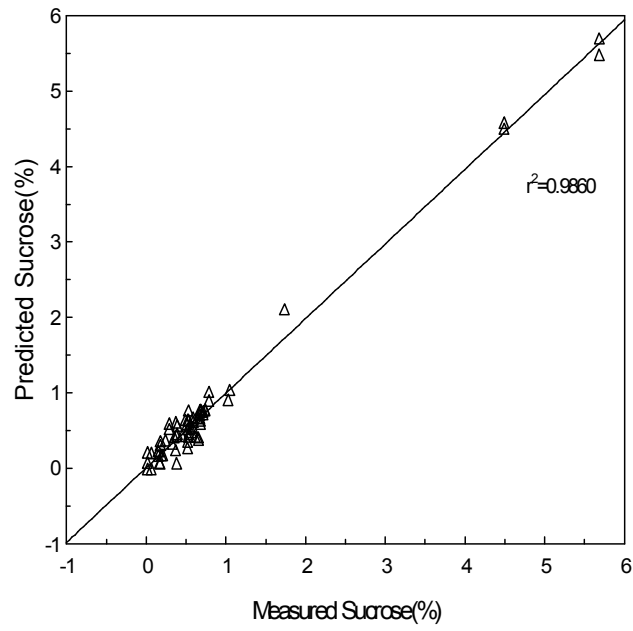


그림 3-5-11. 전분당의 실측치 및 예측치 비교(Cal., PLSR model, smoothing(f 2), Derivative(f3), MSC)

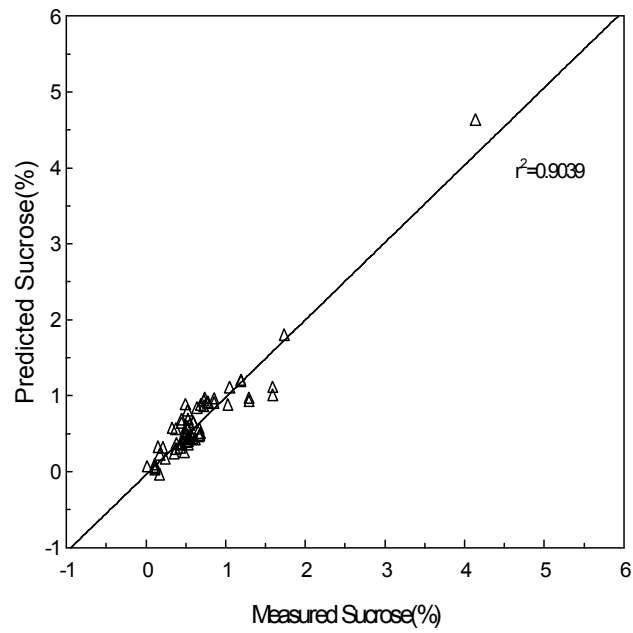


그림 3-5-12. 전분당의 실측치 및 예측치 비교(Val., PLSR model)

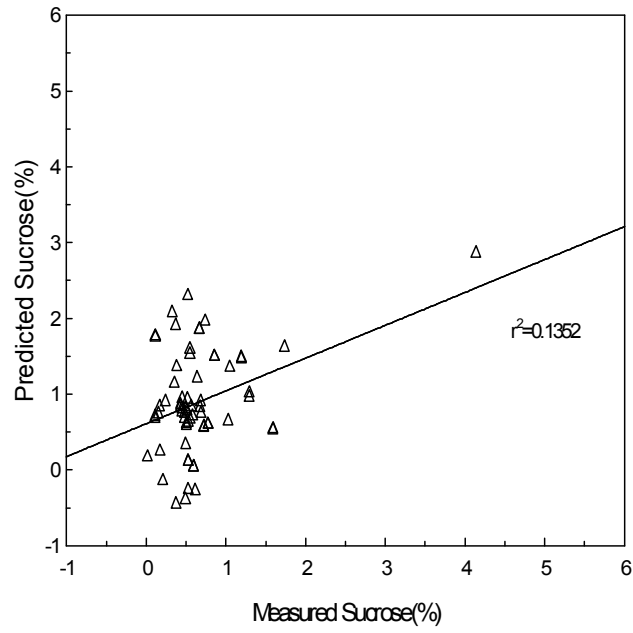


그림 3-5-13. 전분당의 실측치 및 예측치 비교(Val., PLSR model, MSC)

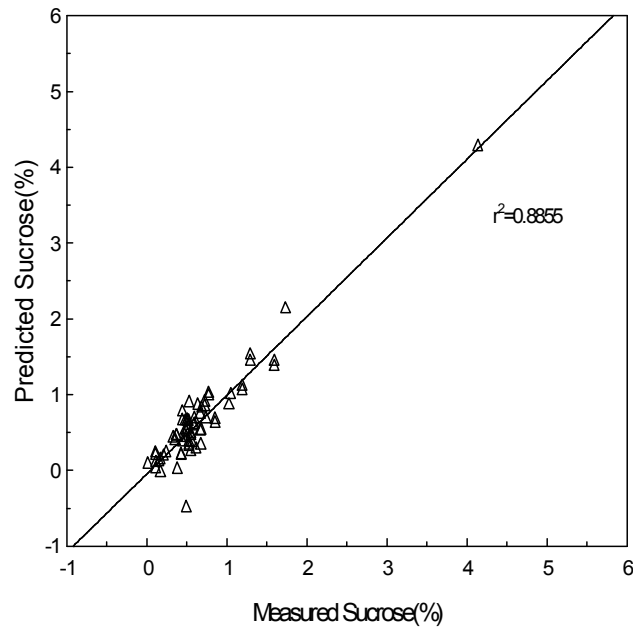


그림 3-5-14. 전분당의 실측치 및 예측치 비교(Val., PLSR model, smoothing(f 2), Derivative(f3))

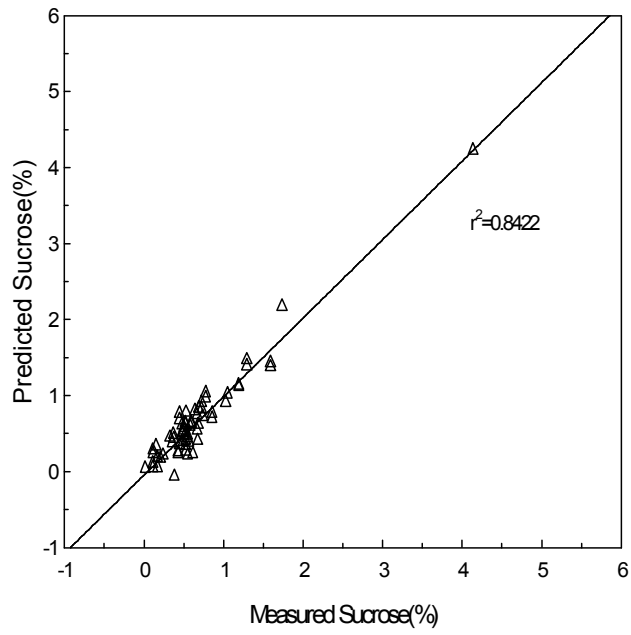


그림 3-5-15. 전분당의 실측치 및 예측치 비교(Val., PLSR model, smoothing(f 2), Derivative(f3), MSC)

제 6 절 In-site 자동제어시스템 본기 개발

1. 기본설계방향

전분당 생산과정에서 물엿, 저당, 과당, 포도당 등을 생산할 때, 적정한 성분기준을 만족해야 하며, 현재 이들 성분기준의 측정방법으로는, 작업자가 대상물로부터 일정량 시료를 채취하고, HPLC(고성능 액체 크로마토그래피) 또는 분광분석기를 이용하여 성분기준을 측정하고 있다.

구체적으로 채취된 시료를 갖고 시료로부터 특정 파라미터를 측정한 후, 분석모델을 생성하고, 다시 분석모델을 검증하는 복잡한 과정을 통해 성분기준을 측정하고 있으며, 이 중에서 HPLC를 사용한 오프라인 측정기술이 주류를 이루고 있다.

이러한 측정방법은 작업자 또는 관리자에 의한 수동제어 방식으로서, 측정 시간이 장시간(약 2시간 정도) 소요되며, 2시간에 1회 정도만 채취하기 때문에 시료의 대표성에 대한 신뢰도가 떨어지고, 성분기준 또는 품질기준에 미흡하면 다량의 전분당 또는 분해물을 폐기하거나 다른 용도로 처리해야 하기 때문에 과다한 손실이 발생할 수 있다.

전분당의 종류는 다양하여 생산공정을 제어하기 어렵고, 생산과정에서 품질 또는 성분기준을 준수하기 위해서 1회 검사에 약 2시간이 소요되는 기존의 방법은 문제점이 많이 발생하고 있다. 또한, 시료 측정에 필요한 인력도 요구되는 것은 물론, 시료를 채취하는 과정 자체에서 전체 시료에 오염이 발생할 수도 있고, 전체적으로 생산 효율 및 수율이 저하되어 불필요한 에너지가 소요된다는 문제점도 있다.

따라서 전분당 생산현장에서 당을 제조하는 액화/당화 공정에서 당의 성분을 실시간으로 측정하고, 측정된 데이터를 근거로 공정을 제어할 수 있는 시스템을 개발하기 위하여 다음과 같은 기본공정을 설정하였다.

- ① 생산과정에서 품질 또는 성분기준을 준수하기 위하여 실시간(약 10분이내)으로 측정
 - 시료 채취-전처리-측정-분석-제어에 요구되는 시간을 10분으로 목표
 - 또한, 시료의 채취에서부터 생산공정의 제어가 일괄 처리가 가능하도록 공정을 구성
- ② 현재는 시료 측정에 많은 이력의 투입으로 데이터의 재현성이 요구되어 1~2인으로 공정제어가 가능
- ③ 공정제어를 위한 시료 채취과정에서 전체 시료에 오염이 발생하지 않을것
- ④ 공정제어를 해야 하는 저장고(탱크)가 다수(당화 및 액화 탱크)이고 공정제어시스템이 각각 설치되어야 하므로 설치, 운영비용의 절감을 고려
 - 1회 측정으로 시료에 포함되어 있는 다수의 성분이 동시에 측정 가능하도록 함
 - Multiplexer를 이용하여 다수의 공정을 분석 및 제어함

⑤ 생산현장의 외기조건이 실내이지만 각 단위기기에서 발생하는 열로 인해 온도 및 습도가 매우 불규칙하여 공정제어시스템에 대한 기밀유지 등을 고려함

전분당 생산공정의 In-site 본기 시스템의 기본설계인자 및 제어인자는 다음의 그림 3-6-1과 그림 3-6-2와 같이 설정하였다. In-site 시스템은 우선적으로 전분당의 원재료가 보관되어 있는 농축 또는 발효 탱크에서 전분당 시료를 채취하고, 분석한 후 피드백 형태로 공정을 제어하도록 구성하였다.

시료의 수집은 샘플링 펌프를 이용하여 시료를 채취하게 되면, 시료는 이송경로에 따라 Flow cell로 흐르게 되며, 이때 분광분석장치에 의해 시료의 성분을 측정하도록 하였다. 각 성분값을 측정 및 분석 한 후 공정(펌프 등)제어를 위한 제어값을 계산하도록 하였다.

공정 제어치를 토대로 공정을 제어하게 되며 측정값, 제어값 등은 Ethernet 네트워크를 통해 중앙공정제어모듈(PLC)로 전송되며 중앙공정제어모듈에서 원료공급량 제어 등을 통해 공정제어를 수행하도록 설계하였다.

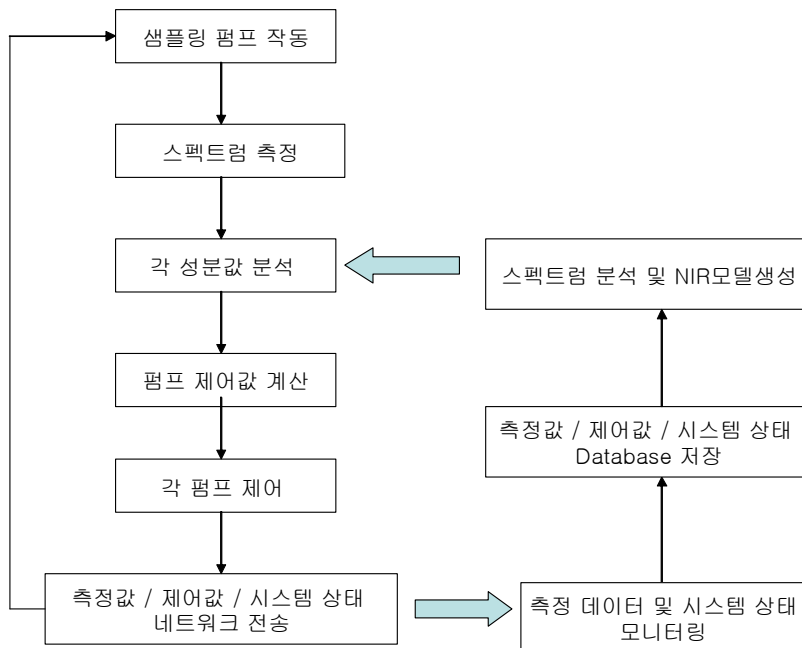


그림 3-6-1. In-site 자동제어시스템 기본 공정인자

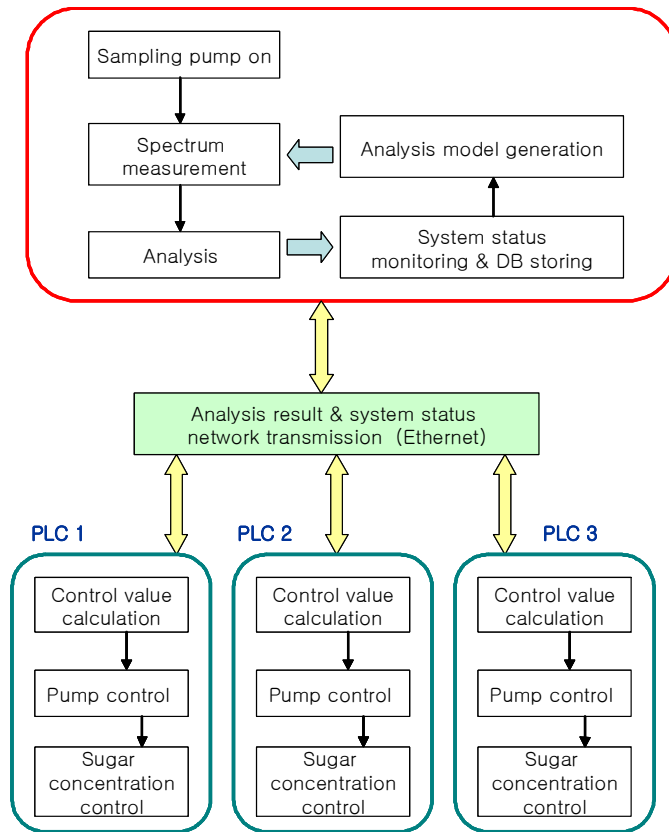


그림 3-6-2. In-site 자동제어시스템 설계인자

2. 공정 및 상세설계

In-site 시스템의 기본 공정은 다음의 그림 3-6-3과 같이 구성하였다. 그림에서와 같이 전분당의 원료 또는 발효 원료를 보관하고 있는 원료저장고에 원료채취모듈을 설치하였으며, 일반적으로 생산현장에서는 원료저장고가 다수개로 설치되므로 각각의 원료저장고에는 원료채취모듈이 각각 설치하게 된다.

원료채취모듈은 메인컨트롤러와 광 파이버로 연결이 되며, 원료채취모듈이 다수대로 설치되기 때문에 분광분석기가 각각 설치되어야 하나 시스템의 비용을 최소화 하기 위하여 Multiplexer를 설치하여 한대의 분광분석기로 광 채널을 연속적으로 변경하면서 분석이 가능하도록 설계하였다.

Multiplexer에 의해 측정된 실험치는 메인컨트롤러에서 분석모델을 생성하는 프로그램인 Generator 프로그램에 의해 분석되어 제어값을 산출한 후 PLC 제어를 통해 원료공급량을 제어하도록 설계하였다.

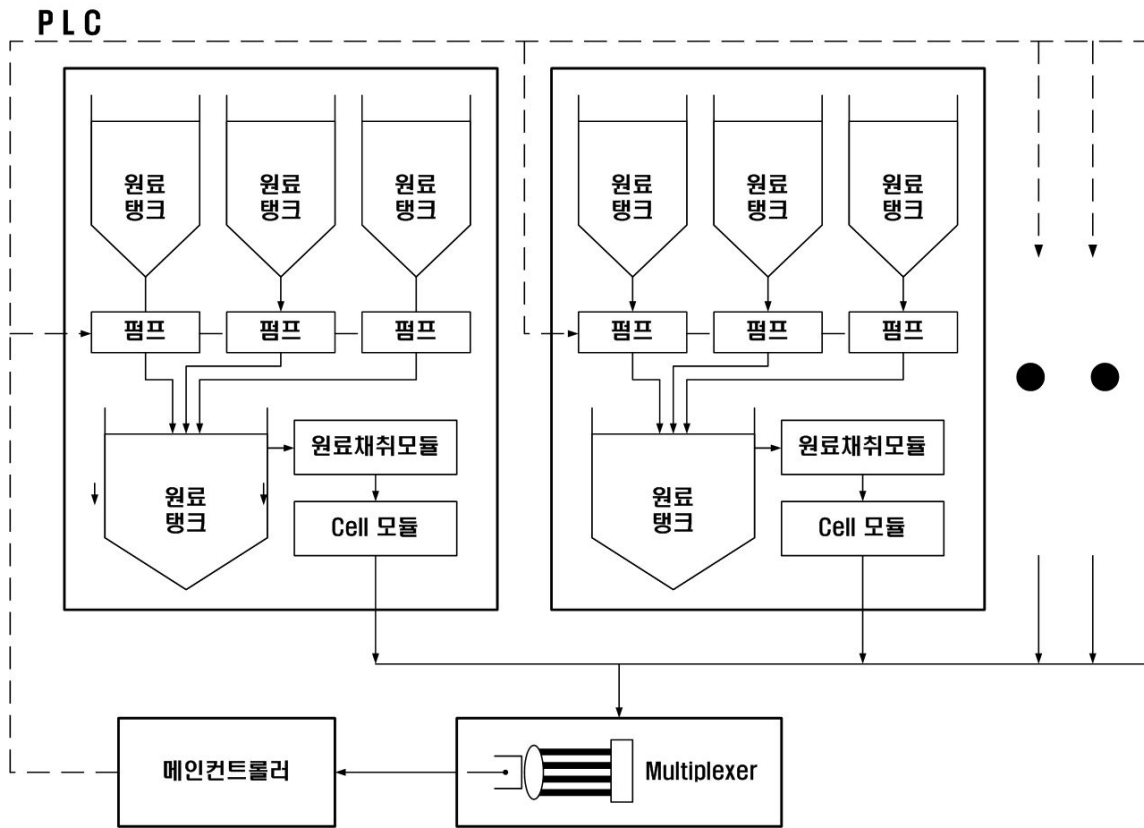


그림 3-6-3. In-site 제어시스템 기본 공정도

위의 공정도에서와 같이 In-site 시스템은 우선적으로 전분당의 원재료가 보관되어 있는 농축 또는 발효 탱크에서 전분당 시료를 수집하도록 구성하였다. 시료의 수집은 샘플링 펌프를 이용하여 시료를 채취하도록 구성하고, 샘플링과정에서 기포발생방지, 정량샘플링이 가능하도록 샘플링 펌프의 속도를 사용자가 임의대로 조정하도록 구성하였고, 샘플링 펌프에 의해 채취된 시료는 측정용 flow cell로 이송되어지고, 메인측정모듈에서 분광분석기법에 의해 실시간으로 성분이 측정되도록 구성하였다.

메인측정모듈에서 측정되는 스펙트럼은 분석프로그램에 의해 성분값(당 농도값, w%, g/L)으로 계산되어지며, 측정된 값과 시스템 상태 등의 정보는 Ethernet 네트워크를 통해 중앙 공정제어모듈(PLC)로 전송되며 중앙공정제어모듈에서 원료공급량 제어 등을 통해 공정제어를 수행하도록 구성하였다.

가. 분광분석기(Spectroscopy)

분광분석모듈은 독립적으로 장착된 광량 조절기를 이용하여, 각 분광센서로 전달되는 광량

을 조절할 수 있도록 하였으며, 사용하는 파장대에 따른 적합한 광량을 독립적으로 제어할 수 있도록 하였다. 또한, 각 분광분석모듈은 유지, 보수 및 관리의 편의성을 위하여 상호 보완적으로 사용이 가능하도록 하였다.

현재 사용되고 있는 CCD, InGaAs, PbS를 이용한 광검출기(detector)는 서로 소자가 다르기 때문에 동일 광량에 대한 감도에서 차이가 발생하고 있다. 이러한 차이발생을 해소하기 위하여 본 연구에서는 각각 다른 특성을 갖는 다수의 분광분석모듈을 이용하였으며, 각 분광분석모듈에 사용되는 분광센서에 따라 적절한 광량을 조절하였다.

또한, 감도차이 뿐만 아니라 상위 영역 및 하위 영역의 분광분석결과를 상호 보완함으로써 렌즈 결함이나 이물질 침착 등 유지, 보수가 비교적 쉽게 설계하였다.

광섬유 경로는 각 분광분석모듈로 전달되는 광 경로로서, 단독 또는 2개 이상의 광섬유를 이용하여 제공이 가능하도록 하였다. 즉, 본 연구의 분광분석장치는 분석 정확도를 높이기 위해, 모노크로메타를 사용하였으며, 300~1100nm 파장대를 위한 분광분석모듈, 900~1700nm 파장대를 위한 분광분석모듈 및 900~2100nm 또는 900~2500nm 파장대를 위한 분광분석모듈을 별개로 사용할 수 있도록 설계하였다.

따라서, 설계한 In-site 시스템은 전분당 생산공정의 제어가 일괄처리 및 신속하게 성분을 측정할 것으로 판단되었다. 또한, 1회 측정으로 시료에 포함된 다수의 성분을 동시에 측정이 가능하며, 측정자료에 대한 데이터베이스화가 가능하며, 유지 및 보수가 용이할 것으로 판단되었다.

그림 3-6-4와 그림 3-6-5는 In-site 시스템의 분광분석장치의 설계도로서, 그림에서와 같이 분광분석장치는 광원, 콜리메이팅 렌즈, 집광부, 광전달부 및 3개의 분광분석모듈로 구성하였다. 광원으로부터 빛이 발생하게 되면, 콜리메이팅을 통과하면서 평행광으로 전환되도록 설계하였다. 평행광은 시료를 통과한 후 집광부로 향하며, 집광부에서 빛의 초점은 광전달부의 단부에 위치하도록 조절이 가능하도록 하였다.

광섬유의 단부가 집광부에 의해서 모여진 초점에 위치하도록 하였으며, 초점에서 광전달부는 빛을 수광하여 각 광섬유 경로로 빛을 전달할 수 있도록 하였다. 광섬유는 여러개로 구성이 가능하며, 3개, 6개 등 다양한 조합으로 제공이 가능하며, 광섬유 역시 동일 소재 또는 다른 소재로 제공되는 것도 가능하도록 하였다.

콜리메이팅 또는 집광부를 구성하는 렌즈의 구성은 기존의 광학장치의 렌즈 구성이나 동일한 기능을 제공하는 렌즈가 공통으로 사용되도록 설계하였다.

광전달부를 구성하는 광섬유 경로 각각에는 분광분석모듈이 제공되며, 각 분광분석모듈은 광량 조절기 및 광학센서부로 구성하였다. 각 광학센서부는 CCD, InGaAs, PbS를 이용한 광검출기(detector)를 이용할 수 있으며, 경우에 따라서는 특정 파장의 빛만 통과시키기 위한 필터 외에도 렌즈, 거울, 반거울 구조 등 다양한 기기가 포함이 가능하도록 범용적으로 설계

하였다.

기존의 grating 기술의 특성상 각 분광분석모듈이 정확한 파장대와 일치하기는 불가능하므로, 분석모듈을 생성 및 검증하는 과정에서 300~1100nm 파장대를 위한 분광분석모듈, 900~1700nm 파장대를 위한 분광분석모듈 및 900~2100nm 또는 900~2100nm 파장대를 위한 분광분석모듈과 같이 사용이 가능하도록 하였다.

300~1100nm 파장대를 위한 분광분석모듈은 CCD소자를 이용한 광검출기를 이용하였으며, 900~1700nm 파장대를 위한 분광분석모듈은 InGaAs소자를 이용한 광검출기를 이용하였고, 약 900~2100nm 파장대를 위한 분광분석모듈은 PbS소자를 이용한 광검출기를 본기 설계에 이용하였다.

측정시료는 콜리메이팅 및 집광부사이를 통과하면서 연속적으로 측정이 가능하며, 분광분석장치는 측정 시간을 현저하게 단축시켜 정밀제어가 가능하도록 하였다. 특히, 발효속도가 빠르고 샘플링 속도가 빠른 액체일수록 분석효율을 높아질 것으로 판단되었다.

광량 조절기는 각 광학센서부로 유입되는 광량을 독립적으로 제어할 수 있으며, CCD, InGaAs, PbS 광검출기 등에 따라 기본적인 물리적 감도 차이를 보정도 가능하도록 하였다. 기존의 광 감쇠기의 경우 각 센서에 따른 차이 구별이 어렵고 작동시간이나 누적시간(integration time)을 조절하는 방식을 적용하기도 하지만, 이러한 방법은 소프트웨어적인 제어로서 오차가 발생할 수도 있다. 콜리메이팅 렌즈의 결함이나 렌즈의 이물질 점착 등은 대체로 하위 영역의 분광분석모듈에서 검출이 가능한데 본 연구에서는 하위 영역의 분광분석모듈에서 이러한 검출을 보완할 수 있으며, 각 파장대에 따라 각 분광분석모듈은 다른 추가적 기능을 통해 상호 보완이 가능하도록 하였다.

현재, 모노크로메타 방식에서도 파장대 별로 개별 측정이 가능하지만, 이를 위해서는 필터링을 위한 모터가 회전해야 하기 때문에 측정시간이 비교적 길어 1회 측정 시간을 단축하는데는 한계가 있을 것으로 분석되었다. 따라서, 본 연구에서 설계한 분광분석장치는 파장대 별로 독립된 분광분석모듈을 사용하고, 각 광학센서 및 분광분석방식에 맞게 광량을 독립적으로 제어가 가능하며, 각 모듈의 결과를 상호 보완하여 정밀한 분석이 가능할 것으로 판단되었다.

그림 3-6-5는 주로 투과방식의 그림 3-6-4와 달리 주로 반사방식의 분광분석장치 설계도로서 생산현장의 분석대상에 따라 그림 3-6-4 및 그림 3-6-5의 방식을 선택적으로 사용이 가능하도록 하였다.

그림 3-6-5와 같이 분광분석장치는 광원, 집광부, 광전달부 및 3개의 분광분석모듈로 구성하여 그림 3-6-4와 동일하게 시스템을 구성하였다. 그림 3-6-4의 방식과는 달리 광원으로부터 빛이 발생하게 되면, 빛은 시료를 반사 또는 굴절(투과도 가능)되고, 반사된 빛은 다시 집광부로 향하게 된다. 여기서 집광부는 빛의 초점이 광전달부의 단부에 위치하도록 조절이 가능하였다.

광원으로부터의 빛 역시 광섬유를 통해 제공되며, 광전달부의 입광부 중심에 위치하도록 하였다. 이때 여러개의 광섬유의 단부가 집광부에 의해서 모여진 초점에 위치하도록 제공이 가능하며, 초점에서 광전달부는 빛을 수광하여 각 광섬유 경로로 빛을 전달하도록 하였다. 광섬유는 주로 다수개로 구성이 되며, 3개, 6개 등 다양한 조합으로도 구성이 가능하도록 설계 하였다.

광전달부를 구성하는 광섬유 경로 각각에는 분광분석모듈이 구성되며, 각 분광분석모듈은 광량 조절기 및 광학센서부로 구성하였다. 각 광학센서부는 CCD, InGaAs, PbS를 이용한 광검출기(detector)를 이용할 수 있으며, 경우에 따라서는 특정 파장의 빛만 통과시키기 위한 필터 외에도 렌즈, 거울, 반거울 구조 등의 조합이 가능하도록 하였다.

시료는 정지하여 있거나 연속적으로 통과하면서 측정이 가능하며, 시료에 의해 굴절 또는 반사된 빛은 집광부, 광전달부를 통해 각 분광분석모듈로 전달되도록 설계하였다. 광량 조절기는 각 광학센서부로 유입되는 광량을 독립적으로 제어가 가능하도록 설계하였으며, CCD, InGaAs, PbS 광검출기 등에 따라 기본적인 물리적 감도 차이를 보정이 가능하도록 하였다.

본 연구에서 개발한 In-site 시스템용 실시간 분광분석장치는 아래와 같은 청구항으로 특허를 출원하였으며, 구체적인 청구내용은 다음과 같다.

- ① 광원 및 집광부를 포함하며, 상기 광원으로부터 시료를 거쳐 상기 집광부로 전달된 빛을 이용하는 실시간 분광분석장치에 있어서, 상기 집광부의 초점위치에 대응하여 복수의 광섬유 경로를 형성하는 광전달부 및 상기 각 광섬유 경로에 제공되며, 각각 광량 조절기 및 분광센서를 포함하는 복수의 분광분석모듈을 포함하며, 상기 복수의 분광분석모듈은 독립적으로 상기 분광센서에 적합한 광량을 조절하며, 각 다른 파장대의 빛을 분석대상으로 하는 것을 특징으로 하는 실시간 분광분석장치
- ② 상기 광섬유 경로는 하나 또는 2이상의 광섬유를 이용하여 제공되는 것을 특징으로 하는 실시간 분광분석장치
- ③ 상기 광량 조절기는 상기 각 광섬유 경로를 통해 전달되는 빛의 광량 또는 광도를 조절하는 것을 특징으로 하는 실시간 분광분석장치
- ④ 상기 시료를 기준을 상기 집광부에 대항하는 콜리메이팅 부재를 더 포함하며, 상기 광원으로부터의 빛은 상기 콜리메이팅 부재, 상기 시료 및 상기 집광부를 거쳐 상기 광전달부로 전달되는 것을 특징으로 하는 실시간 분광분석장치
- ⑤ 상기 광원으로부터의 빛은 발광용 광섬유를 통해서 상기 시료를 향해 발광되며, 상기 시료로부터 반사된 빛은 상기 발광용 광섬유 주변으로 배치된 상기 광전달부의 광섬유 경로로 집광되는 것을 특징으로 하는 실시간 분광분석장치
- ⑥ 광원 및 집광부를 포함하며, 상기 광원으로부터 시료를 거쳐 상기 집광부로 전달된 빛을 이용하여 실시간으로 분광분석을 하는 방법에 있어서, 상기 집광부의 초점위치에 대

응하여 복수의 광섬유 경로의 단부를 위치시키는 단계 및 상기 각 광섬유 경로에 장착된 광량 조절기를 이용하여 상기 각 광섬유 경로를 통해 전달되는 광량을 독립적으로 제어하는 단계를 포함하며, 각 분광분석모듈의 분광센서를 이용하여 각 다른 파장대의 빛을 분석하는 것을 특징으로 하는 실시간 분광분석장치

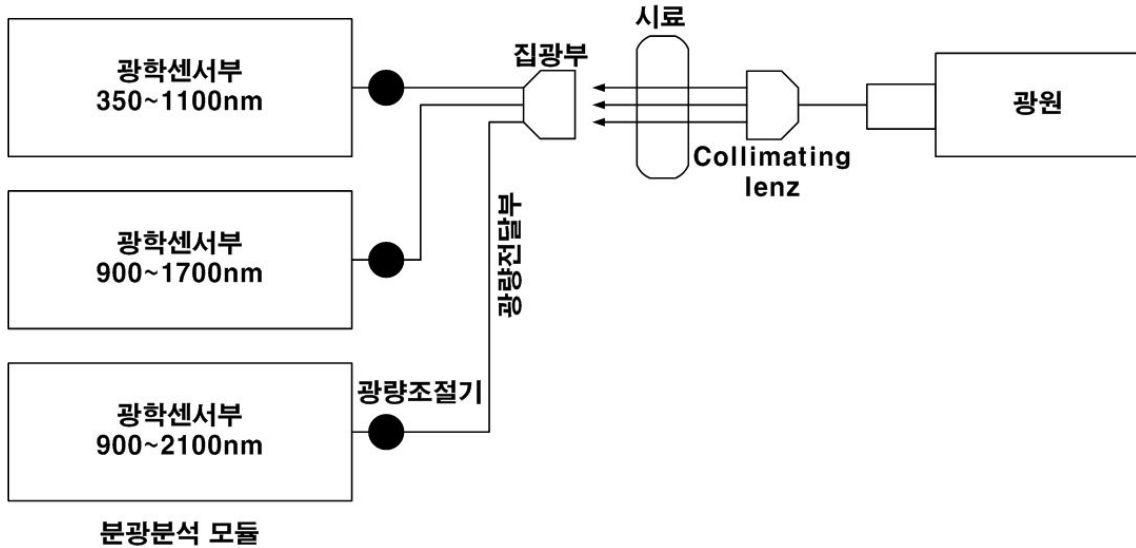


그림 3-6-4. 분광분석장치 설계도(투과)

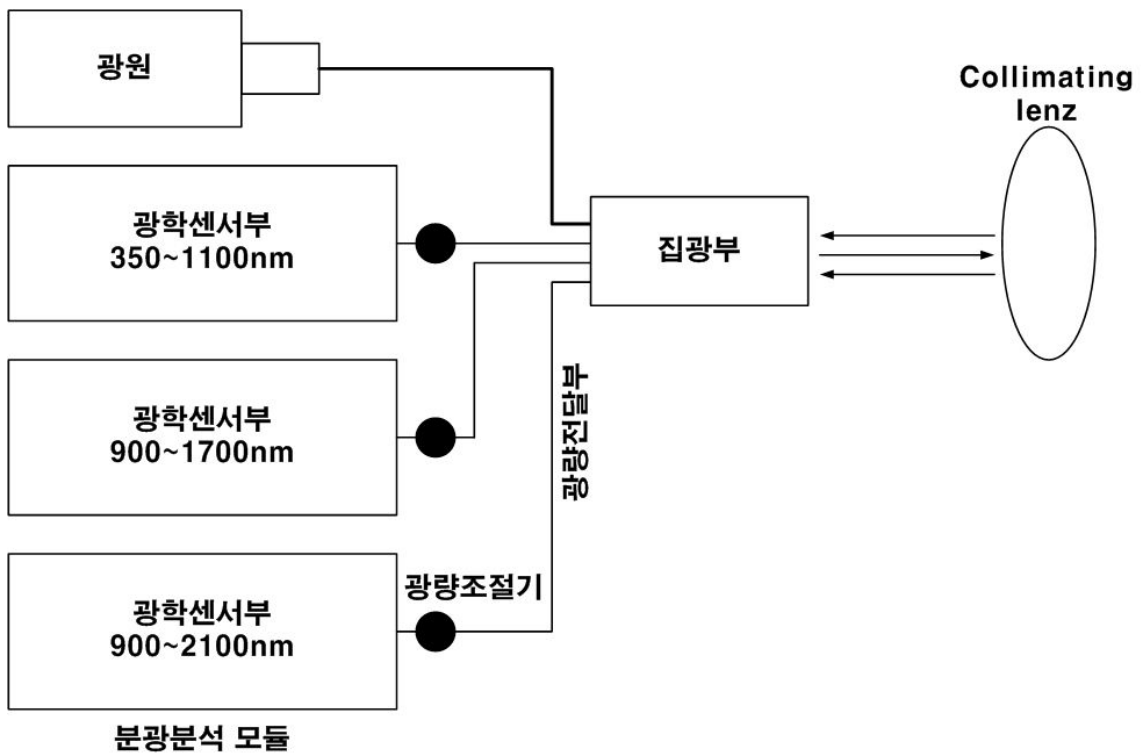


그림 3-6-5. 분광분석장치 설계도(반사)

3. Multiplexer

하나의 분광분석기를 여러대의 분광분석기와 동일하게 사용할 수 있도록 광채널을 임의대로 회전하면서 여러 샘플의 분석이 가능한 Multiplexer를 설계하였다. 시작품은 4채널의 Multiplexer를 설계하였으나, 생산공정에 적용하기 위해서는 8채널이 적정한 것으로 판단되어, 시작품의 주요 설계기술을 이용하여 본기에는 8채널의 Multiplexer를 설계하였다.

Multiplexer의 설계도를 나타낸 것으로 Colimate lens를 장착할 수 있는 구멍이 두 개이며, 두 개가 한 쌍으로 총 8 채널이 가능하도록 하였고, 상부 구멍은 조명에서 광이 나가는 부분이며 하부 구멍은 측정셀에서부터 광이 들어오는 부분으로 설계하였다.

중심에 있는 회전 레버를 움직여서 채널의 이동이 가능하며, 이 때 채널 이송시간은 약 5초 이내가 되도록 설계하였다. 또한, 사용자의 편의를 위하여 자동정렬 및 이상 진단 기능이 가능하도록 설계하였다.

그림 3-6-6은 Multiplexer 모듈로서 전원공급부, 메인컨트롤러, Spectrometer와 주변기기 및 Multiplexer의 기기로 구성되며, 분석에 용이한 구조로 각각의 기기들을 배열하였다.

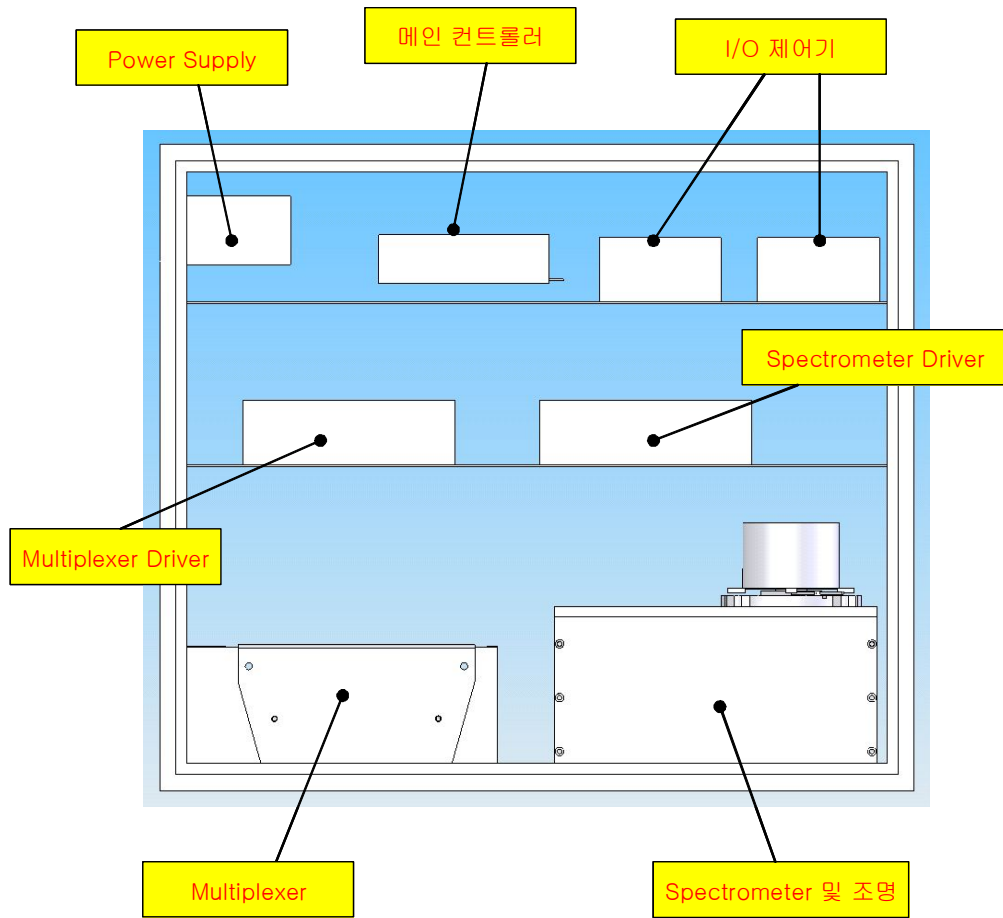


그림 3-6-6. Multiplexer 모듈

4. 원료채취모듈

In-site 자동제어시스템의 원료채취모듈은 전분당 생산공정에서 원료 당의 성분을 측정하고 생산공정을 제어하기 위한 첫 번째 공정으로서 전분당 공정에서 시료(당)를 정량으로 채취하여 오염 없이 측정부로 이송하기 위하여 샘플링용 정량펌프, 온도측정 및 조절장치, flow cell 등으로 구성하였다(그림 3-6-7).

원료채취모듈의 내부구성 설계도로서, 측정시료가 정량펌프에 의해 채취된 후 시료셀에 통과할 때 시간과 양이 조절되고, 외부로의 오염이 없고, 시료의 정밀도를 향상시키기 위해 온도조절 등이 가능하도록 기밀을 유지하였다.

샘플링용 정량펌프는 채취량, 채취시간 등을 자동 또는 수동으로 조절이 가능하도록 하였으며, 채취시료의 이송도 순방향과 역방향이 가능하도록 하였다. 그림 3-6-8과 표 3-6-1은 본기에 사용한 샘플링용 정량펌프의 모습 및 제원으로서 제어신호를 위한 통신 방식으로

RS-232 또는 4~20mA 전류신호를 사용하였으며, 채취된 시료의 온도측정 및 조절이 가능하도록 하였으며, 온도는 최대 40°C로 설계하였다.

시료 측정용 Flow cell은 직경 5mm인 석영 유리로서 광 경로길이는 5mm로 설계하였으며, UV/VIS 흡광도를 측정하기 위하여 사용되는 셀로서 재질은 알루미늄을 사용하였으며 렌즈는 석영을 사용하였다.

기존의 상용화된 cell의 경우 대부분 일체형으로 제작되어 분해가 되지 않기 때문에 세척 및 렌즈 교환이 불가능하여, 기능 및 유지보수를 위해 기존 상용화된 제품을 사용하지 않고 flow cell을 제작하였다.

전분당의 물성이 농도 차에 따라 점도가 변화하기 때문에 유로의 형상에 따라 셀 내부에서 시료가 교체되는 효율이 달라지므로 유로의 형상을 최적화하기 위하여 직접 설계 및 제작하였다. 특히, 현장의 상황에 따라 셀의 착탈방식이 달라질 수 있어, 향후 설계변경 요인이 발생하였을 때 보다 효율적으로 대처하기 위하여 설계 및 제작을 하였다.

시료 공급량이 60ml/min 으로 비교적 적은 양이기 때문에 유로의 형상을 장축이 비교적 긴 타원형으로 제작하였으며, 이를 통해 시료가 측정 중심에서만 흐르는 현상을 방지하였다.

시료공급 및 배출 호스가 연결되는 중간판을 기준으로 석영렌즈가 양쪽으로 덮이게 되며, 중간판과 렌즈 사이는 시료가 새지 못하도록 밀폐처리하도록 설계하였다. 그리고 양쪽 렌즈 위로 기구물이 고정되어 시스템 내부에 장착되도록 설계하였다.

시료 측정용 셀의 설계도로서 시료공급 및 배출 호스가 연결되는 중간판(101)을 기준으로 석영 렌즈가 양쪽으로 덮이며(104, 105) 중간판과 렌즈 사이는 시료가 새지 못하도록 밀폐처리 하였다.

또한, 양쪽 렌즈 위로 기구물이 고정되어(106, 107) 측정시스템 내부에 장착하였다. 광 투과경로는 광흡입구(106a)→렌즈1(104)→측정홀(103)→렌즈2(105)→광배출구(107a) 이며, 시료는 시료흡입구(102a)→측정홀(103)→시료배출구(102b) 경로로 흐르게 하였다.

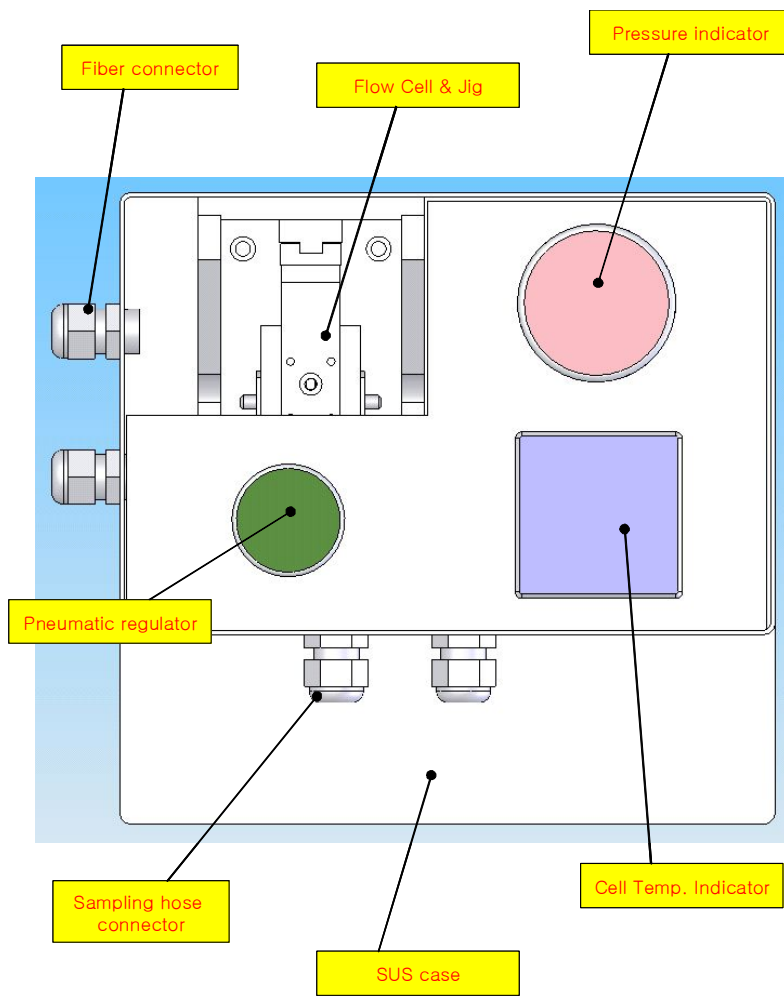


그림 3-6-7. 원료채취모듈 외관구성 설계도

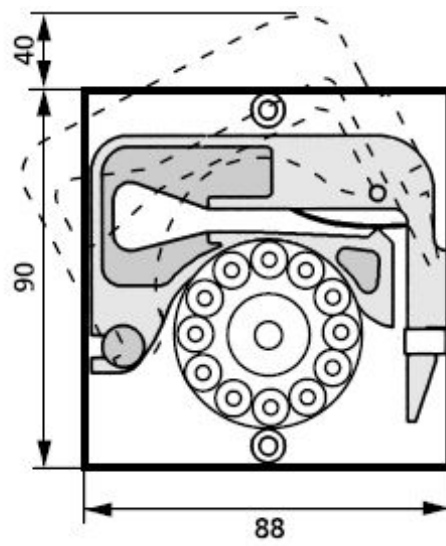
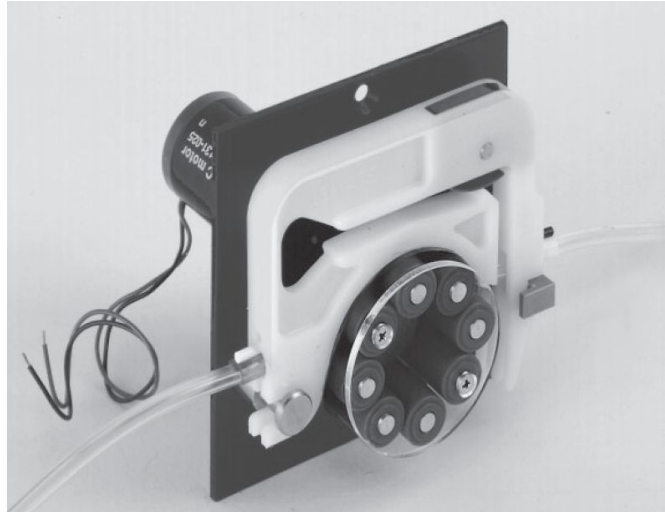


그림 3-6-8. 시료 정량펌프

표 3-6-1. 시료 정량펌프 제원

Items	Specification
Motor type	DC motor
Gear ratio	100:1
Rotation speed	Max 50 rpm
Flow rate	Max 17.5 ml/min
Power	7W
Pump roller	8
Tubing type	3-stop collared tubing
Tubing i.d	0.13~3.17mm

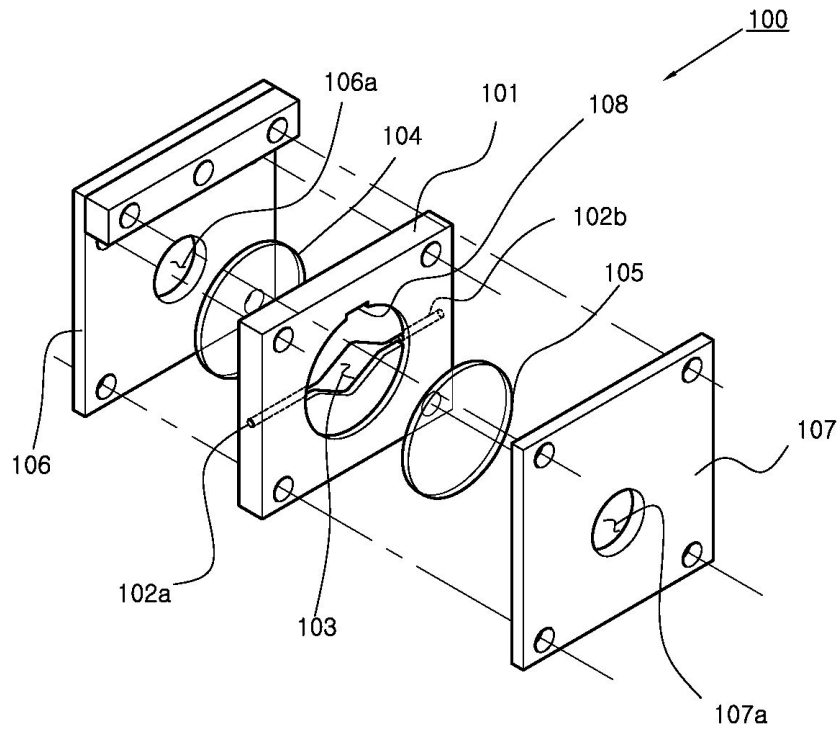


그림 3-6-9. 시료 측정용 셀 설계도

5. 생산공정의 네트워크 모니터링 모듈개발

생산공정의 네트워크 모니터링 모듈은 개발한 네트워크 소프트웨어를 이용하여 측정 결과 값을 메인판넬에 전송하기 위한 통신기능이 주요한 기능으로서, 이는 기본적으로 Ethernet 기반으로 제작되었으나, 특별히 전송의 안정성을 보장해야 하는 상황에서는 RS-422 또는 RS-485 방식의 통신기법이 사용될 수 있도록 하였다.

네트워크 모듈은 개발에 소요되는 시간과 비용 등을 고려하여 기존에 상용으로 사용되고 있는 모듈(그림 3-6-10)을 이용하였으며, 본 연구에서 사용한 모듈은 설치된 in-site 시스템의 데이터 통신 거리는 Ethernet인 경우 250m, 422/485인 경우 1km 이하에서 안정성이 보장되며, 그 이상의 거리는 각각 중계기(repeater)를 설치하여 통신거리를 늘릴 수 있도록 하였다.

그림 3-6-11은 네트워크에 이용한 Ethernet(유선랜)으로서 시리얼장치를 이용하여 10/100Base-T 통신이 가능하고, $-40\sim+80^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 작동이 가능하여 생산현장에서 사용하기에 충분하다고 판단되었다. 또한 디버깅 기능, DNS, DDNS, Telnet Com port control 등의 다양한 통신기능을 내장하여 생산현장에서 다양한 환경조건에 적용가능할 것으로 판단되었다.



그림 3-6-10. 네트워크 모듈



그림 3-6-11. 네트워크에 사용한 Ethernet

6. In-site 자동제어시스템 본기 제작

In-site 자동제어시스템은 위의 설계조건 및 도면을 토대로 본기를 제작하였으며, 하드웨어부는 분광기, 광케이블, 컨트롤러, 광 분배기 및 케이스 등으로 제작하였으며 주로 스펙트럼의 측정, 시스템 구동 및 제어, 데이터통신 등의 역할을 수행하도록 하였다. 소프트웨어부는 측정된 스펙트럼 분석, 모델생성 및 검증/평가를 위한 소프트웨어와 실제 in-site 제어를 수행하고 모니터링하는 소프트웨어로 구성하였다.

In-site 시스템에 사용된 분광분석기는 400~1100nm의 Visible 영역용과 900~1700nm의 NIR 영역용 두 가지를 dual로 사용하였다. Bifurcate Fiber Cable을 사용하여 동일한 광이 동시에 측정되도록 하였다. 광원으로는 텅스텐 할로겐 램프를 사용하고 있으며 연속 사용시 최대 6000시간 사용이 가능하도록 하였다.

외기환경조건 등에 의해 분석값의 오류를 방지하기 위하여 분광분석기는 스테인리스 강으로 제작된 밀폐형 케이스를 이용하였으며, 방진, 방습, 부식 등도 발생하지 않도록 하였으며, 시스템 구동상태를 모니터링할 수 있도록 8" TFT LCD 모니터를 장착하였으며 D-SUB 단자를 이용하여 외부 모니터를 부착 가능하도록 하였다.

또한 사용된 광섬유 케이블은 직경 1000 μ m의 UV-VIS(200~2400 μ m) 전용 케이블로서 방진, 방습, 내마모성이 우수하고 화학약품에 대한 저항성이 우수한 제품을 선정하였다.

In-site 시스템의 분광분석장치는 광원 및 집광부를 포함하며, 기본적으로 광원으로부터 시료를 거쳐 집광부로 전달된 빛을 이용하였다. 광원으로부터 시료를 거쳐 집광부로 전달된 빛을 이용하여 실시간으로 분광분석이 가능하도록 제작하였다.

즉, 집광부의 초점위치에 대응하여 다수의 광섬유 경로의 단부를 위치시키는 단계 및 각 광섬유 경로에 장착된 광량 조절기를 이용하여 각 광섬유 경로를 통해 전달되는 광량을 독립적으로 제어할 수 있도록 하였으며, 각 분광분석모듈의 분광센서를 이용하여 각각 다른 파장대의 빛을 분석할 수 있도록 하였다.

특히, 실시간 분광분석장치는 집광부의 초점위치에 대응하여 복수의 광섬유 경로를 형성하는 광전달부 및 각 광섬유 경로에 제공되며 광량 조절기 및 분광센서를 포함하는 분광분석모듈로 구성하였다.

분광분석시스템은 특성상 측정신호가 광으로 전달되는데 장비와 장비가 연결될 때 마다 연결부에서 광 손실이 발생하게 된다. 광의 전달경로는 조명 → 광 분배기 → 측정셀 → 광 분배기 → 분광분석기 의 순서로 광이 전달되는데, 이론적으로 측정셀에서 시료에 의한 흡광이 발생하는 것 외에는 광 손실이 없어야 하지만 광케이블 연결 시에 광 손실이 발생하게 되는데 그 중 가장 큰 손실이 발생하는 부분이 광 분배기이다.

따라서, 이 손실을 보정하기 위해서는 광원 램프의 용량을 키워서 크게 하는 방법이 있지만 광원이 시스템 내부에 장착되기 때문에 광원에서 발생하는 열을 배출하기가 쉽지 않고 또

한 광원이 커지면 광량을 미세하게 조절하기가 쉽지 않기 때문에 최대한 광원 램프의 용량을 적게 하면서 광 손실을 최소화할 수 있도록 시스템을 제작하였다.

즉, 기존의 상용화 제품에서는 분광분석기 및 광원에서 오는 광케이블이 광 분배기 케이스에 커넥터 형식으로 연결되며 내부에 다시 별도의 광 케이블이 있어 회전 암에 연결되어 채널 변환을 수행하지만, 본 연구에서 제작된 광 분배기는 분광분석기 및 광원에서 오는 광케이블이 광분배기 내부의 회전 암에 직접 연결되도록 설계되어서 광 손실을 최소화할 수 있었다.



그림 3-6-12. 제작된 Flow cell



그림 3-6-13. 1차 시작품 분광분석기(Spectrometer)

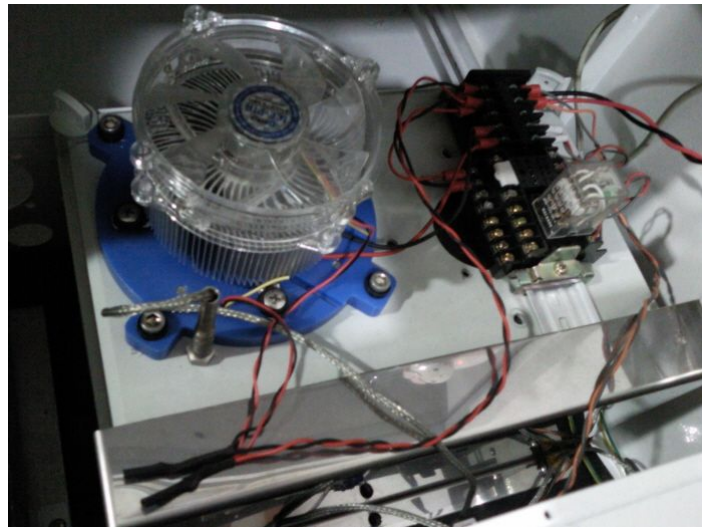


그림 3-6-14. 1차 시작품 분광분석기(Spectrometer) 모듈

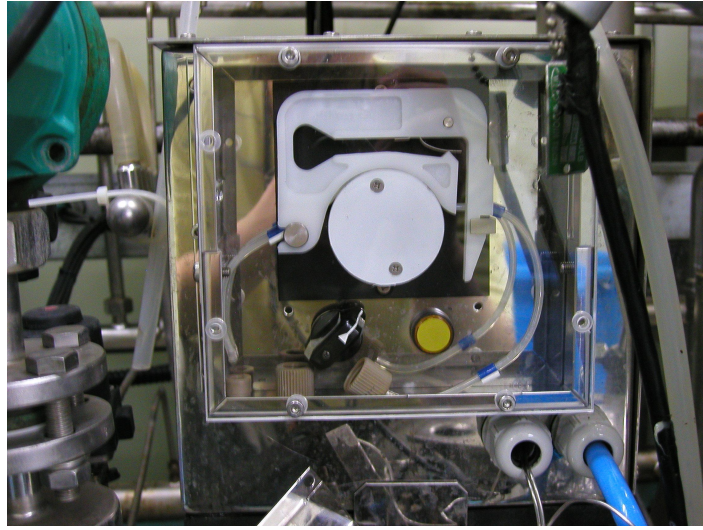


그림 3-6-15. 제작된 시료 정량펌프 등 원료채취부

표 3-6-2. In-site 자동제어시스템에 사용한 기기의 제원

구분	내용	제원
NIR spectrometer	Detector	G9204-512; InGaAs linear array
	Detector range	850-1700 nm
	Pixels	512 pixels
	Pixel size	25 μm x 500 μm
	Focal length	40 mm input
	Entrance aperture	5, 10, 25, 50, 100 or 200 wide slits or fiber(no slit)
	Grating options	1 grating option (N1 Grating)
	HC-1 grating option	No
	Detector collection lens option	No
	OFLV filter options	No
	Other bench filter options	No
	Collimating and focusing mirrors	Standard
	UV enhanced window	No
	Fiber optic connector	SMA 905 to 0.22 numerical aperture single-strand optical fiber
	Wavelength range	900-1700 nm with N1 Grating
	Optical resolution	~3.0 nm FWHM
	Signal-to-noise ratio	4000:1 (at full signal)
	A/D resolution	16 bit
	Dark noise	12 RMS counts
	Dynamic range	5×10^6 (system); 5000:1 for a single acquisition
	Integration time	1 ms to 3 seconds
Corrected linearity	>99.8%	
Operating systems	Windows 98/Me/2000/XP, Mac OS X and Linux with USB port; Any 32-bit Windows OS with serial port	
Computer interfaces	USB 2.0 @ 12 Mbps; RS-232 (2-wire) @ 115.2 K baud	
Peripheral interfaces	I2C inter-integrated circuit; SPI (3-wire)	
VIS spectrometer	Detector	Toshiba TCD1304AP Linear CCD array

	Detector range	200–1100 nm
	Pixels	3648 pixels
	Pixel size	8 μm x 200 μm
	Signal–to–noise ratio	300:1 (at full signal)
	A/D resolution	16 bit
	Dark noise	50 RMS counts
	Corrected linearity	>99.8%
	Sensitivity	130 photons/count at 400 nm; 60 photons/count at 600 nm
	Focal length	42 mm input; 68 mm output
	Entrance aperture	25 μm wide slit
	Grating	Grating #3 (blazed at 500 nm)
	OFLV filter	OFLV–350–1000
	Fiber optic connector	SMA 905 to 0.22 numerical aperture single–strand optical fiber
	Wavelength range	350–1000 nm
	Optical resolution	~1.5 nm FWHM
	Signal–to–noise ratio	300:1 (at full signal)
	A/D resolution	16 bit
	Dark noise	50 RMS counts
	Integration time	4 ms – 10 seconds
	Dynamic range	2 x 10 ⁸ (system), 1300:1 for a single acquisition
	Stray light	<0.05% at 600 nm; 0.10% at 435 nm
	Operating systems	Windows 98/Me/2000/XP, Mac OS X and Linux with USB port; Any 32–bit Windows OS with serial port
	Computer interfaces	USB 2.0 @ 480 Mbps (USB1.1 compatible); RS–232 (2–wire) @ 115.2 K baud
	Peripheral interfaces	SPI (3–wire); I2C inter–integrated circuit
Lamp	Spectral range	360–2500 nm
	Dimensions	9.0 cm x 5.0 cm x 3.2 cm; 3.5" x 2.0" x 1.25"
	Power input	12 VDC/800 mA; 7–20 VDC/0.4–2 amps
	Power output	6.5 watts

	Bulb life	900 hours (standard); 10,000 hours (long-life)
	Bulb color temperature	3100 K (900-hour bulb); 2800 K (10,000-hour bulb)
	Output to bulb	5 volts/1.3 amps
	Output regulation	0.2% voltage
	Time to stabilized output	~20 minutes
	Stability	decay rate is ~0.1%/hour of the output power
	Bulb output	7400 foot-candles (7.4MSCP)
	Connector	SMA 905
Membrane filter & sampling probe	Type	Metal mesh filter
	Membrane hole	10um
	Length	150mm
	Flow rate	0~60ml/min
Fiber cable		1000um cable for light source
		600um for absorbance signal
		400um for bifurcate cable
		Spectral range : 300~2100nm
구동 컨트롤러		7" touch panel
		RS232 communication
		Digital I/O interface
		8bit analog input

시스템의 구동과 모니터링 등을 위해 In-site 공정 프로그램을 개발하였으며, 프로그램의 주요기능으로는 ①공급 및 샘플링 펌프를 제어하여 시료를 측정셀로 이송시키는 기능, ②분광 분석 시스템을 제어하여 스펙트럼을 획득하고, 획득된 스펙트럼을 실시간으로 분석하여 성분 측정값을 계산, ③사용자가 공정을 임의로 정의할 수 있도록 공정 스케줄을 작성할 수 있는 기능, ④측정값을 그래프로 출력하여 모니터링 할 수 있는 기능, ⑤엑셀을 연동하여 현재 측정값 및 스펙트럼을 DM하는 기능 등이 가능하도록 개발하였다.

공정 프로그램은 마이크로소프트 윈도우를 기반으로 마이크로소프트 Visual C++ 을 이용하여 개발하였으며, 프로그램에 필요한 모든 분석함수 및 전처리 함수는 소스코드 기반에서 작성 제작하였다.

프로그램에는 시료의 근적외선 분광 스펙트럼을 측정하고 분석하기 위하여 다중산란보정

(MSC), 베이스라인 이동(baseline), 미분(derivative), 평활화(smoothing) 기능 등이 있는 스펙트럼 전처리 기능과 스펙트럼 통계처리(PLSR, MLR 등) 기능이 가능하도록 개발하였다.

또한, 성분 분석 모델을 생성하고 저장할 수 있는 기능, 스펙트럼 정렬, 데이터 삽입 및 제거 기능, 그래픽 display 기능, 엑셀 소프트웨어 연동 기능 등이 가능하도록 개발하였다.

분석모델 생성 프로그램은 소스코드 기반에서 제작되었으며 일반적인 경우와 달리 기존 상용 프로그램 및 DLL, ActiveX 등을 사용하지 않았다. 따라서, 모델 생성시에 cross validation 할 때에 calibration 또는 validation 샘플의 개수 및 순서를 자유롭게 조합이 가능하도록 하였다. 조합의 가지수를 늘리게 되면 경우의 수가 그만큼 증가하기 때문에 많은 연산 시간이 필요하지만 모델을 정밀하게 제작할 수 있도록 하였다.

개발한 프로그램은 기존의 상용프로그램과는 달리 알고리즘 수정, 추가 및 업그레이드가 자유롭기 때문에 현장에서 지속적인 성능 향상이 가능하다. calibration 데이터 중에 모델의 성능을 향상시키기 위하여 데이터를 outlier 해야 할 경우가 있는데, 범용 프로그램을 사용하면 가장 일반적인 방법들을 메뉴로서 제공하기 때문에 매우 숙달된 사용자가 아니면 최적 분석모델을 제작하기 어려운 경우가 많다. 또한 데이터의 조합 및 검증에 따르는 반복 작업이 계속될 경우가 있는데 이때에도 이를 임의로 batch화 할 수 없기 때문에 작업량이 증가하게 된다. 따라서, 본 연구에서 개발한 프로그램은 공정에 관련한 기능을 추가하여 전분당 분석에 최적화되어 현장에서 공정 운영자가 사용 가능하도록 제작하였다.

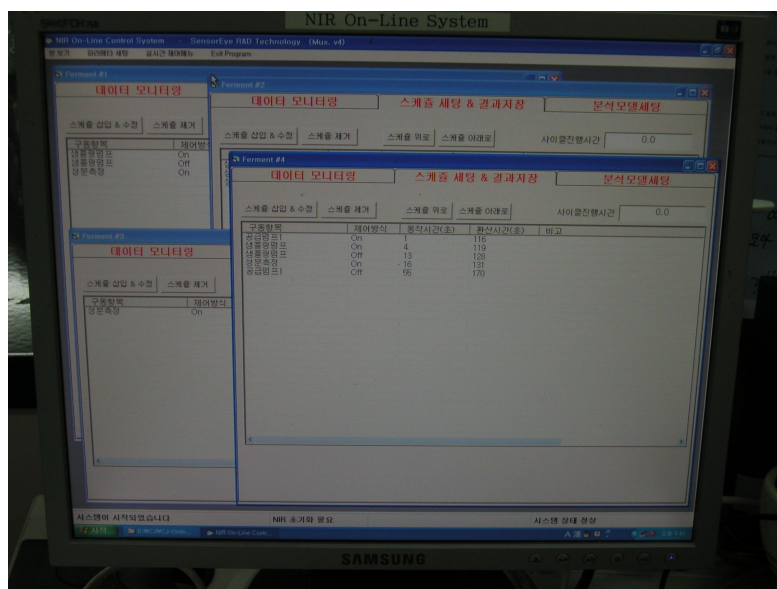


그림 3-6-16. 데이터 모니터링 및 분석프로그램

7. 성능평가 및 보완

가. 실험방법

In-site 자동제어시스템 본기의 성능평가를 위해 실험에 적용된 공정은 아미노산 화합물을 생산하는 발효공정이며 원료로는 자당(sucrose) 및 글루코스를 사용하여 발효공정 중 자당 및 글루코스의 농도를 측정, 분석하여 시작품의 성능을 평가하였다.

그림 3-6-17에서와 같이 제작된 시스템을 발효공정에 설치하고 개발된 발효공정용 분석 모델을 이용하여 발효공정 모니터링 실험을 수행하였다. 성능평가에 사용된 데이터의 개수는 각 716개이며, 데이터의 측정범위는 0~60w% 범위 안에서 모니터링이 수행되었다.

채취한 시료는 측정 flow cell로 보내진 다음 분광분석 시스템에 의해 성분이 측정되고, 여기서, 측정된 스펙트럼은 실시간으로 분석되어 각 성분값이 계산되도록 하였다. 이러한 동작 과정은 약 5~10분의 주기로 계속 반복되며 이는 생산 공정기간동안 지속적으로 수행되도록 하였다.

실험에서는 3개 채널의 발효조를 각각 독립적으로 하여 각각의 발효조에서 당의 농도를 측정하였는데 이 때 광 분배기를 사용하였으므로 발효조사이에는 광 분배기의 동작에 따른 기계적인 편차가 발생하게 된다. 따라서 원칙적으로는 각 발효조별로 시료를 채취하여 당 예측 모델을 생성하는 것이 가장 바람직하지만 현실적으로는 발효공정이 진행되는 도중에 여러 개의 채널에서 동시에 시료를 채취하고 HPLC(표준측정법)를 이용하여 당 농도를 측정하는 것이 현실적으로 어려움이 발생한다.

따라서 본 연구에서는 첫 번째 발효조를 기준으로 시료를 채취하여 당 농도 예측 모델을 생성한 다음 생성된 예측 모델을 다른 발효조에 적용하여 생성된 모델을 검증하는 방법으로 In-site 측정시스템의 성능을 평가하였다.

이를 위하여 발효조 공정 중 일정 주기로 샘플을 채취하고 동시에 샘플에 대한 분광 스펙트럼을 획득하였다. 채취된 샘플은 HPLC를 이용하여 분석 과정을 거쳐서 sucrose의 실험실에서의 분석값(reference data)을 구하였다.

HPLC에서 사용된 column(Aminex 87C, Bio_Rad Inc., .U.S.A.)의 크기는 300mm×7.8mm이며 mobile phase는 0.6 ml/min, column 온도는 80℃, 검출기의 온도는 32℃로 하였다.

이러한 샘플 채취 및 분석과정을 2회 수행하여 2종류의 데이터 세트를 얻었으며, 1번째 데이터세트를 이용하여 분석모델을 생성하고 2번째 데이터세트로 생성된 모델을 검증하였다. 전처리 알고리즘을(MSC, 미분, 평활화) 서로 다르게 적용하여 생성된 농도 예측 모델의 성능을 상호 비교하여 최적 모델을 선정한 다음 발효조에 각각 적용하여 발효공정에서 sucrose 및 글루코스 함량을 예측하였다.

나. 실험결과

개발된 분석모델을 사용하여 발효조에서 1번째 발효공정 중 sucrose 농도 모니터링 실험을 수행하였다. 그림 3-6-18에서 predicted 그래프는 공정 진행 중에 시스템의 모니터링값을 의미하며 HPLC 그래프는 공정 중간에 주기적으로 샘플 시료를 획득하여 HPLC로 분석한 검증값을 나타내었다. SEP는 0.808w% 이고 R^2 는 0.994, C.V.는 7.585%로서 만족한 결과를 얻을 수 있었다.

발효조에서 2번째 발효공정 중 sucrose 농도 모니터링 실험을 수행한 결과는 그림 3-6-19와 같으며, 그림에서와 같이 SEP는 0.815w% 이고 R^2 는 0.998, C.V.는 8.116%의 결과를 나타내었다. 결과에서 시스템의 농도 모니터링 값과 HPLC 검증값 사이의 결정계수가 0.994와 0.998로 비교적 만족한 수준이었다. 이는 공정제어 in-site 시스템이 제어를 보다 효율적으로 할 수 있음을 의미하며 발효조의 모니터링 그래프(그림 3-6-20 및 3-6-21)에 모니터링 수행결과를 나타내었다.

발효조는 분석 모델을 개발한 공정이므로 발효조에서의 검증실험은 물리적인 환경이 같은 상황에서 시스템의 재현성을 담보할 것으로 판단되며, 농도의 상한선이 60w%이므로 발효조에서의 1, 2차 측정 결과의 SEP 0.808 과 0.815w% 은 백분율 기준으로 1.35% 와 1.36% 오차의 성능으로서 만족한 수준으로 판단되었다.

2차 측정시 발생하는 편차를 기울기(slope) 및 절편(offset)을 사용하여 보정하였으며 사용된 보정식은 선형보정식 $1x+10$ 이었다. 결과에서 시스템의 농도 모니터링 값과 HPLC 검증값 사이의 결정계수가 0.994, 0.998로 이는 선형 보정만으로 측정의 재현성을 유지할 수 있을것으로 판단되었다.

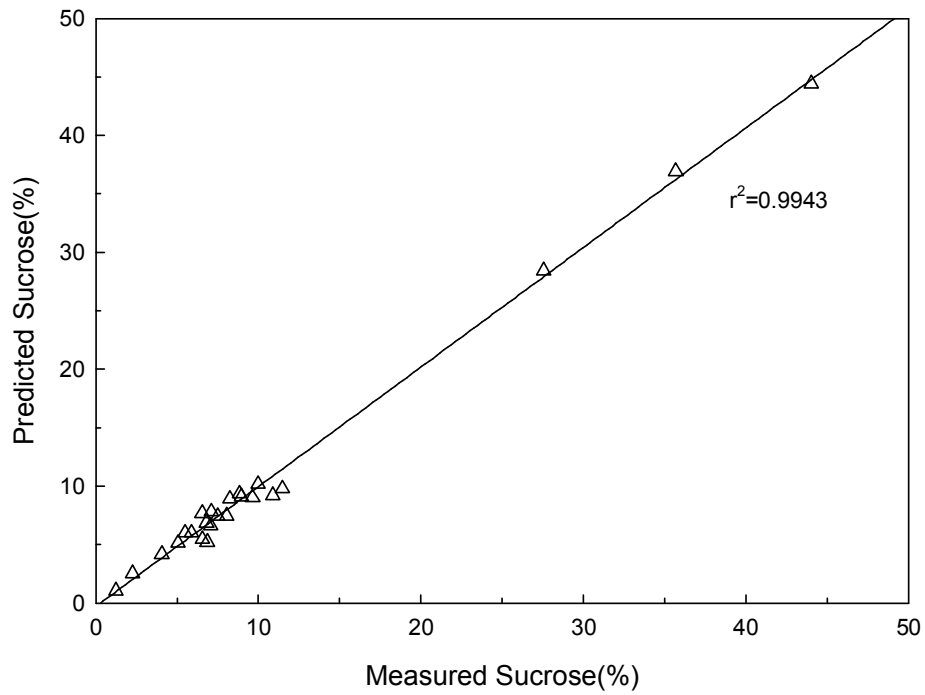


그림 3-6-17. 개발한 모델의 예측치(시작품)와 표준측정법(HPLC)의 비교

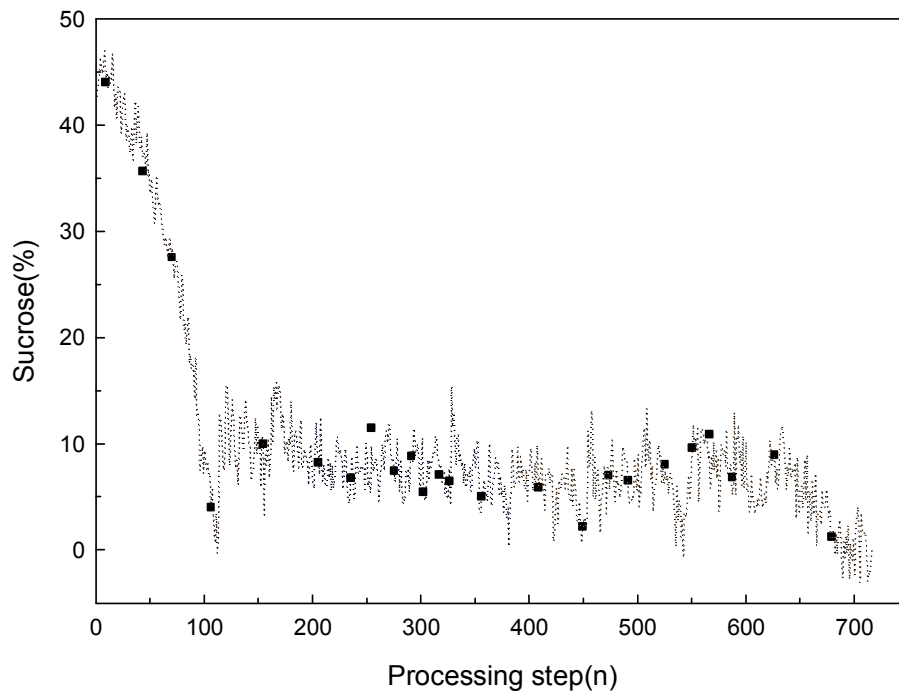


그림 3-6-18. 생산공정에서 개발한 모델에 의한 측정치 비교

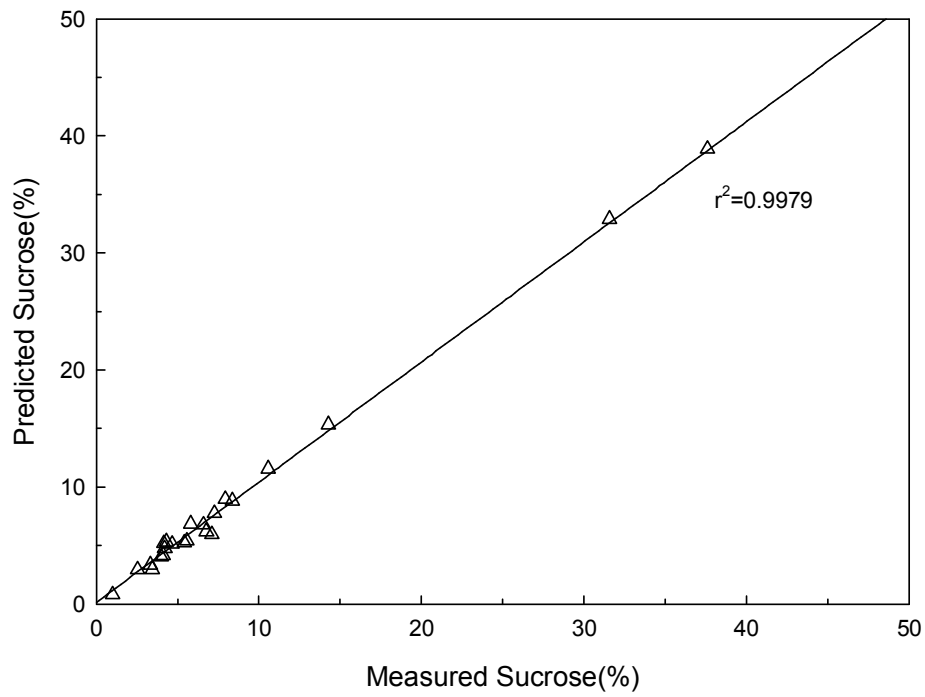


그림 3-6-19. 생산공정에서 개발한 모델의 예측치(시작품)와 표준측정법(HPLC)의 비교(Val)

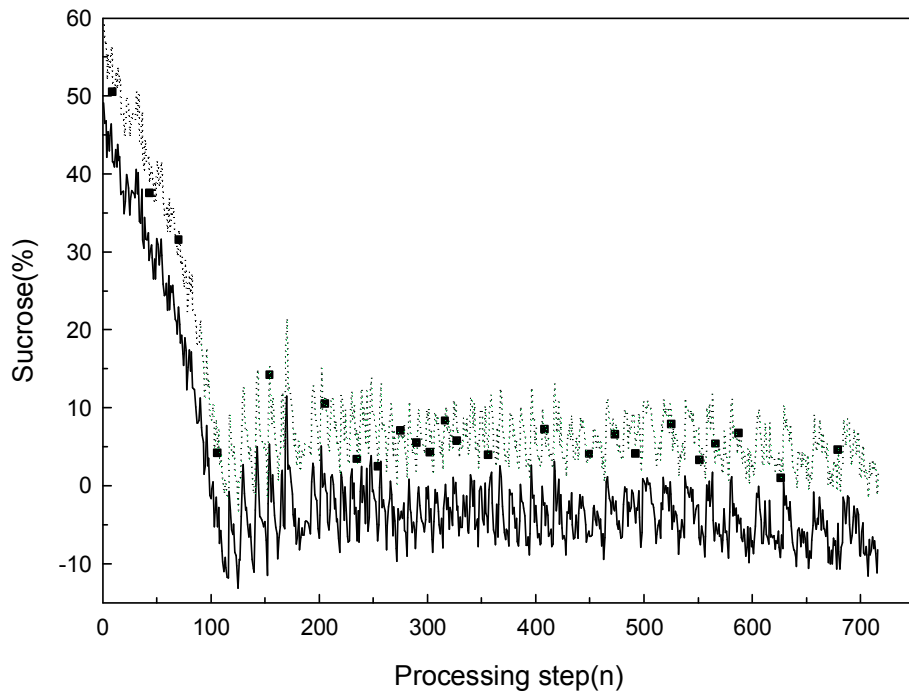


그림 3-6-20. 생산공정에서 개발한 모델에 의한 측정치 비교(Val)

그림 3-6-21은 In-site 자동제어시스템 본기를 이용하여 현장에서 측정한 Glucose의 흡광도를 나타낸 것이다. Glucose는 발효진행과정에서 측정하였으며, 그림에서와 같이 400~500nm 영역에서의 흡광도가 높게 나타났다. 그림 3-6-22는 현장에서 발효진행과정에서 측정한 Glucose 흡광도를 이용하여 Glucose의 농도분석을 위한 예측모델을 개발하고 검증한 결과이다. 그림에서와 같이 예측모델의 결정계수는 0.977 수준으로 현장에서 적용가능한 범위로 판단된다.

그림 3-6-23~3-6-25는 In-site 자동제어시스템을 이용하여 발효과정에서 Glucose 및 Lysine의 농도변화를 모니터링하는 것을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 Lysine의 함량은 발효과정이 진행될수록 증가하고 있으며, Glucose를 발효과정에 투입하면 농도가 높아지고 이후 발효과정이 진행되면 지속적으로 감소하고 있다. 이후 Glucose의 함량이 낮아지면 자동제어시스템에 의해 Glucose를 투입하게 되는 과정이 반복적으로 이루어진다.

그림 3-6-26과 그림 3-6-27은 In-site 자동제어시스템에 의해 현장에서 측정한 Glucose의 함량을 예측한 값과 HPLC를 이용하여 측정한 실측값을 비교한 것이다. 예측치의 경우 2가지 모델을 실측치의 비교하였으며, 그림과 같이 2회 측정하여 각각의 결과를 나타낸 것으로 예측치와 실측치가 매우 잘 일치하였다.

그림 3-6-28은 In-site 자동제어시스템에 의해 현장에서 측정한 Lysine의 함량을 예측한 값과 HPLC를 이용하여 측정한 실측값을 비교한 것으로 위의 Glucose 측정치와 동일하게 예측치와 실측치가 잘 일치하였다.

표 3-6-3은 Glucose 및 Lysine의 현장에서 In-site 자동제어시스템으로 측정한 예측치와 표준측정방법의 실측치와의 결정계수 및 표준편차 비교한 것이다. 표에서와 같이 결정계수는 0.99이상으로 모델의 적합성이 인정되었다.

표 3-6-3. Glucose 및 Lysine의 현장에서 In-site 자동제어시스템으로 측정한 예측치와 표준측정방법의 실측치와의 결정계수 및 표준편차 비교

		R2	표준편차
Glucose	A model	0.998	0.332
	B model	0.995	0.533
Glucose	A model	0.991	0.069
	B model	0.991	0.064
Lysine	A model	0.999	0.786
	B model	0.999	0.534

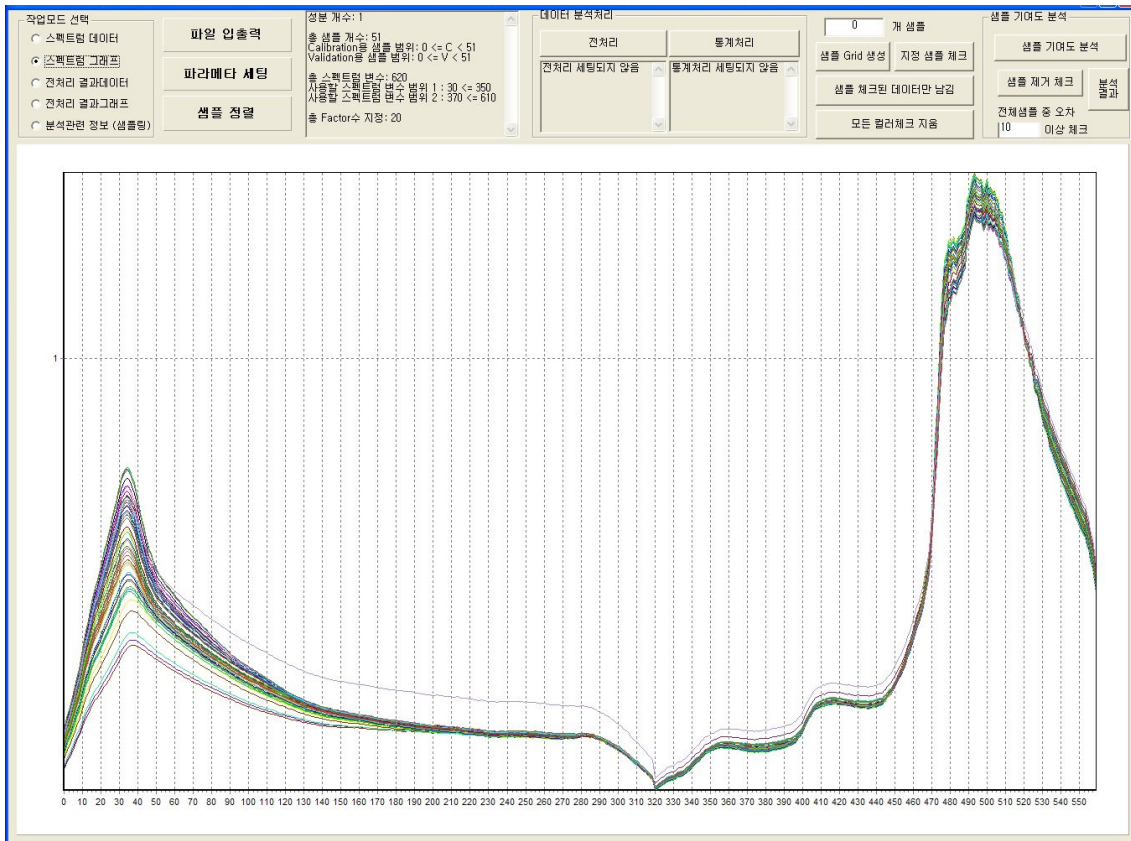


그림 3-6-21. 현장에서 측정한 Glucose의 흡광도 특성

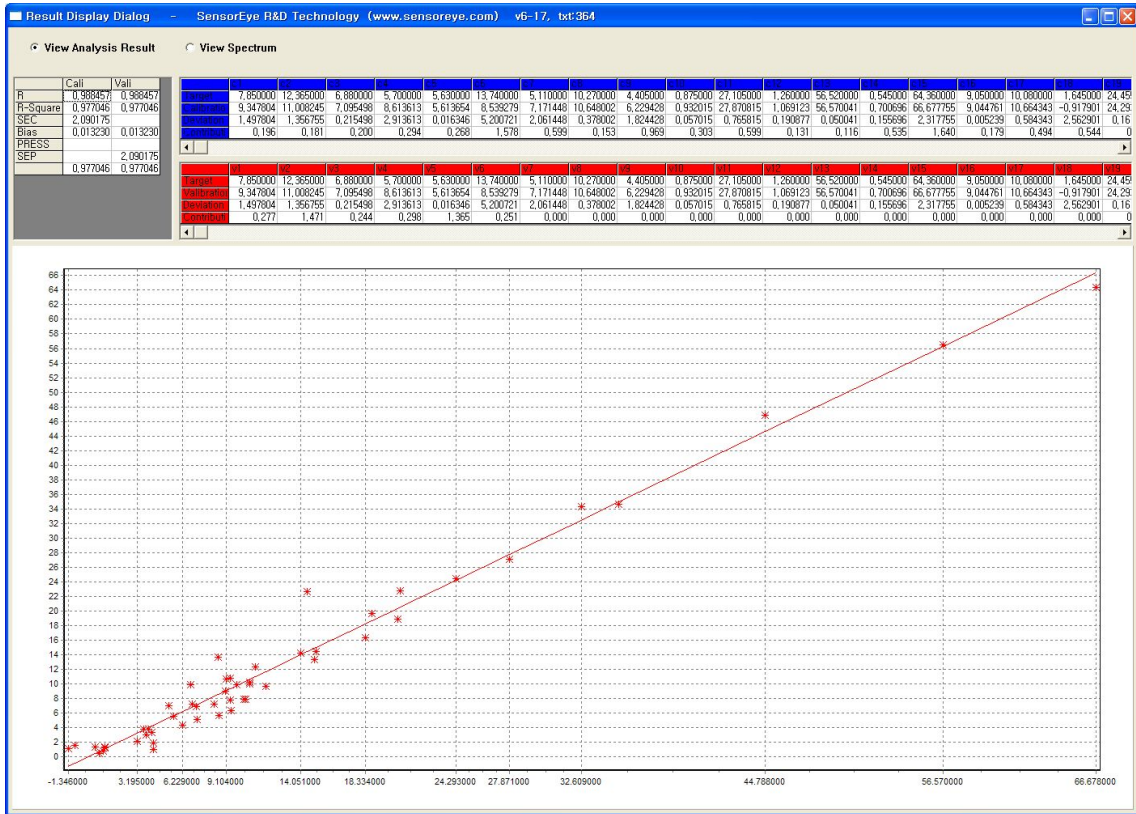


그림 3-6-22. 현장에서 적용한 Glucose 예측모델의 검증

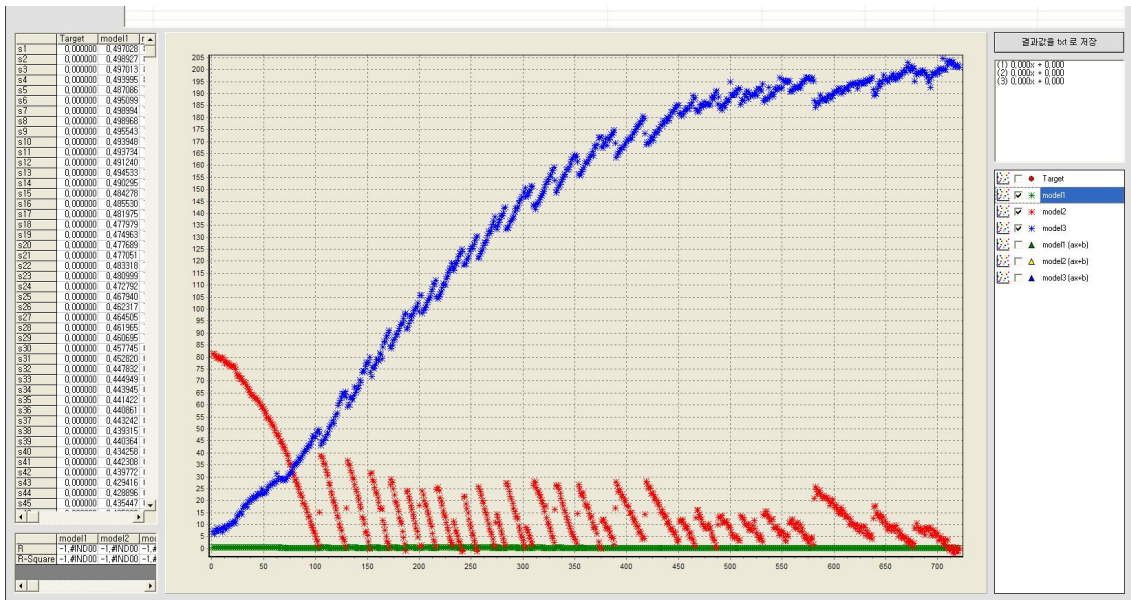


그림 3-6-23. 현장에서 Glucose 측정 모니터링 모습

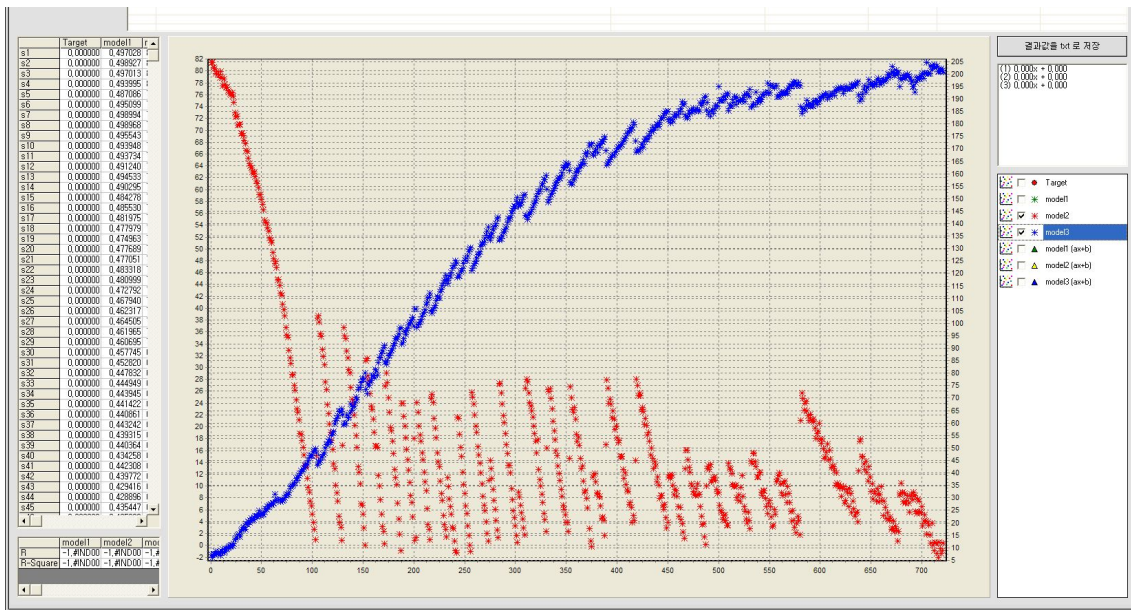


그림 3-6-24. 현장에서 Glucose 측정 모니터링 확대(1) 모습

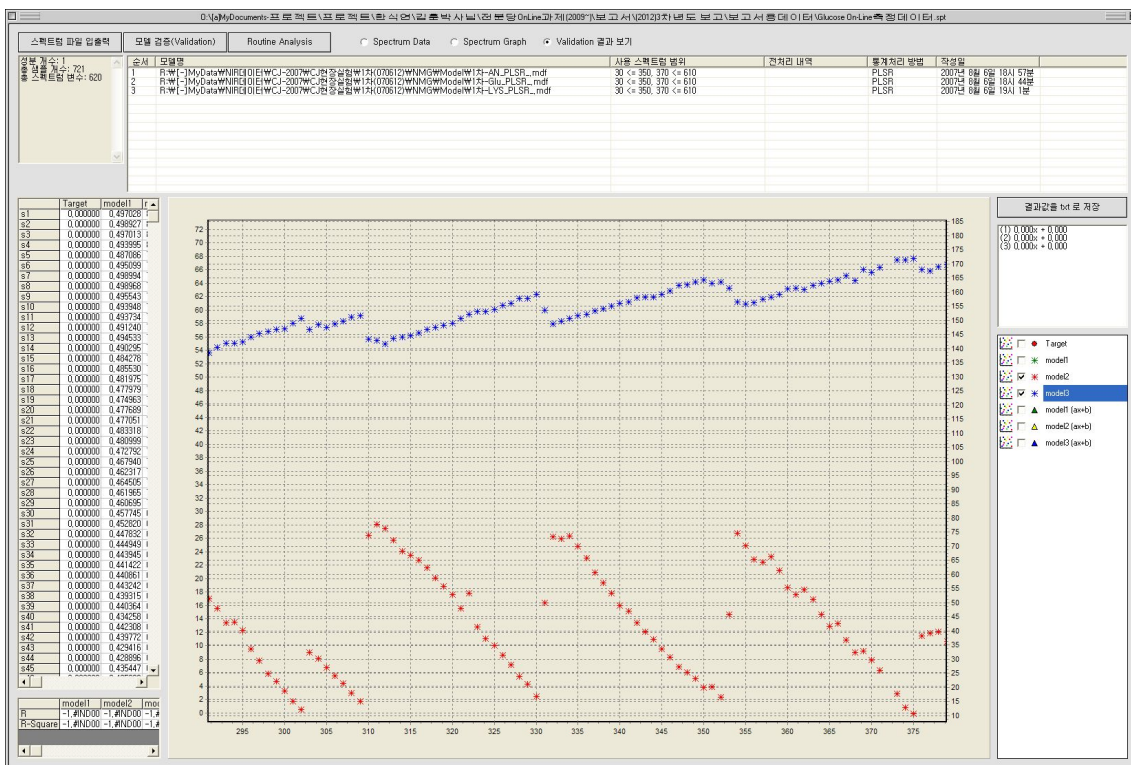


그림 3-6-25. 현장에서 Glucose 측정 모니터링 확대(2) 모습

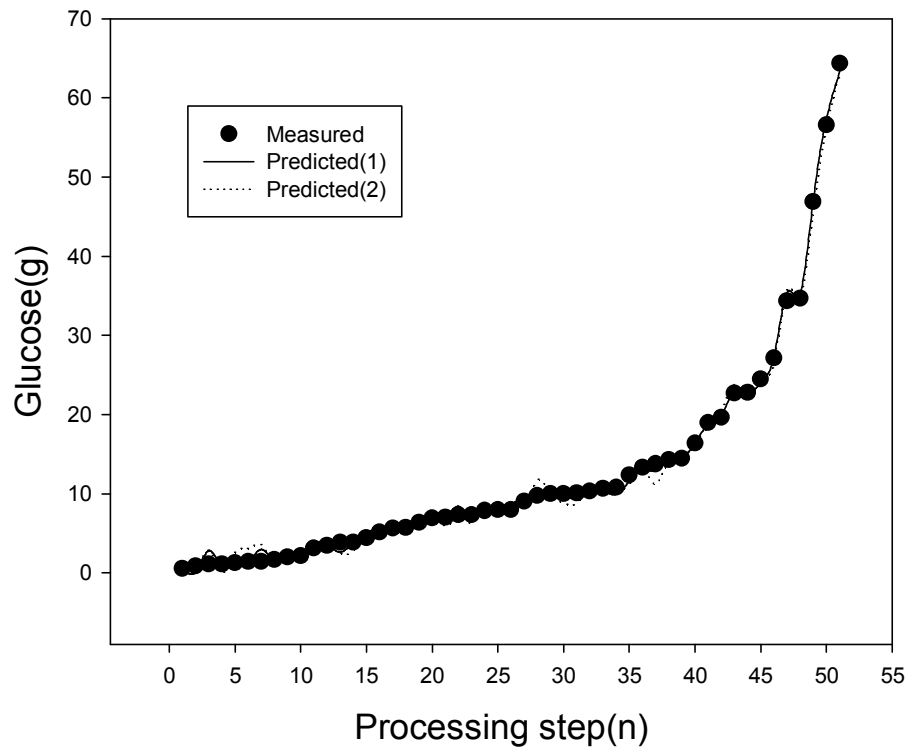


그림 3-6-26. 현장에서 Glucose 측정 예측모델 2개의 예측치와 실측치와의 비교

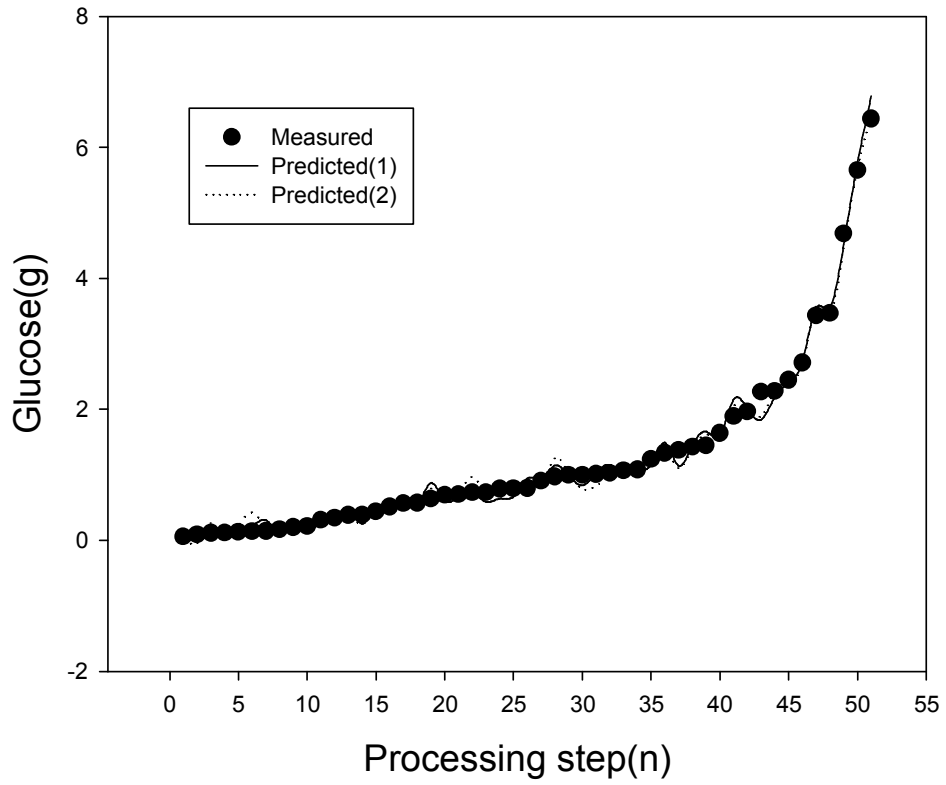


그림 3-6-27. 현장에서 Glucose 측정 예측모델 2개의 예측치와 실측치와의 비교

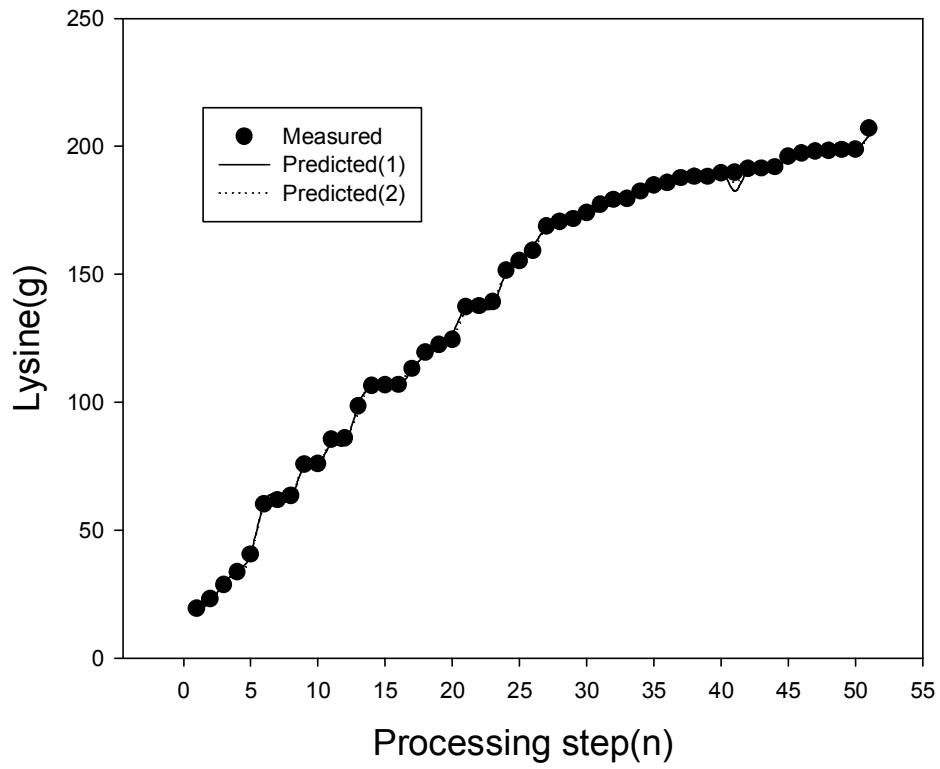


그림 3-6-28. 현장에서 Lysine 측정 예측모델 2개의 예측치와 실측치와의 비교

8. In-site 자동제어시스템 운영매뉴얼

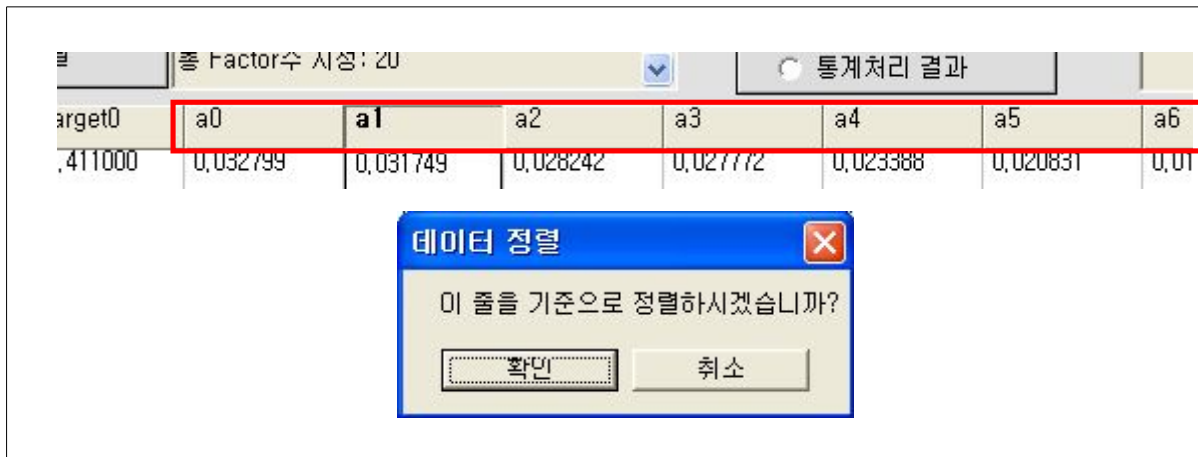
In-site 자동제어시스템의 산업화 체계를 구축하기 위하여 분석프로그램과 제어프로그램의 운영매뉴얼을 작성하였다.

가. 분석프로그램

분석프로그램은 NIR 스펙트럼을 이용하여 분석 모델을 만드는데 사용되는 프로그램이고, NIR Model Validator 는 만들어진 분석 모델을 검증하기 위하여 사용한다. 프로그램의 사용 환경은 Microsoft Windows 98/ME/2000/XP, Pentium-3 이상 PC 권장, 200MB 이상의 하드 디스크 용량으로 한다. 프로그램은 불법복제 방지를 위하여 하드키 장치를 사용한다. 하드키는 두 가지 종류가 있다. USB타입은 'NIR Model Generator' 와 'NIR Model Validator' 프로그램을 사용하기 위한 것이며, Parallel타입(프린터포트)은 OCA-1100과 같은 온라인 소프트웨어를 사용하기 위한 것이다. USB타입과 Parallel타입을 동시에 꽂게 되면 USB타입이 우선적으로 동작하고 Parallel타입은 동작하지 않게 되므로 온라인 프로그램 구동 시에는 반드시 USB타입 하드키를 빼도록 한다.

프로그램 설치하는 먼저 하드키 드라이버를 설치해야 한다. CD를 삽입한 후 HASP Driver -> Signed for Windows Server 2003 -> hdd32.exe를 실행한다. NIR Model Generator 폴더의 setup.exe를 클릭하고, 화면에 나오는 메시지를 따라서 설치한다. NIR Model Validator 폴더의 setup.exe를 클릭하고, 화면에 나오는 메시지를 따라서 설치한다. 데이터를 입력하는 방법은 크게 3가지로 나눌 수 있다. 첫째, 작업 그리드를 설정하고 수동으로 값을 입력하는 방법, 둘째, OCA-1000 또는 OCA-1100과 같은 온라인 프로그램에서 획득한 Absorbance 파일을 읽어 들이는 방법, 셋째, Excel에서 데이터를 이용하는 방법이다. Excel에서 복사할 영역을 선택하여 복사한 후 NIR Model Generator에서 원하는 부분을 클릭한 후 Ctrl-V 키를 눌러 붙여넣기 할 수 있다. 스펙트럼 데이터는 파일의 형태로 입/출력되며, 지원되는 형식으로는 '*.spt' 형식과 OCA-1000 호환 형식 (*.txt, 읽기만 가능) 두 가지 형식이 있다. 만약 사용자의 컴퓨터에 Microsoft Excel (2000 또는 2003버전)이 설치되어 있다면 스펙트럼과 Target데이터를 Excel로 Export할 수 있다. 이 경우 Excel의 Worksheet가 256 열 밖에 지원하지 못하므로 스펙트럼의 개수가 256 개를 넘어가는 경우에는 스펙트럼을 위해 Worksheet 2개를 할당하여 출력하게 된다.

데이터를 섞기 위하여 정렬 기능을 사용할 수 있으며, 메뉴에서 선택할 수도 있고 그리드에서 바로 정렬할 수도 있다. 정렬에는 랜덤정렬과 순차정렬 기능이 있다.



데이터를 입력하기 위해서는 먼저 파라메타를 세팅하여야 한다. 각 파라메타의 의미는 다음과 같다.

- 성분개수 : 분석할 성분의 개수. 1로 고정 세팅되어 있다. (1개 성분을 분석함)
- 샘플개수 : 사용할 총 스펙트럼 및 데이터의 개수.
- 총 Spectrum 수 : 사용할 총 스펙트럼 변수의 개수.
- Calibration 개수 : Calibration 하기 위해 사용할 샘플의 범위.
- Validation 개수 : Validation 하기 위해 사용할 샘플의 범위. Calibration 범위보다 밖에 있어야 한다.
- 사용할 스펙트럼 : 실제 사용할 스펙트럼 변수의 범위를 지정.
- Factor 수 : PLSR 분석을 하기 위해 사용할 Factor 개수. 사용할 스펙트럼 보다 커서는 안된다. 일반적으로 20 정도가 최적이다.

화면 상단 중간에 위치한 박스에서 현재 사용자가 보기를 원하는 종류를 선택할 수 있다.

스펙트럼의 전처리를 위해 전처리 알고리즘을 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 전처리의 종류로는 MSC, Derivative, Smoothing, Baseline 등이 있으며 먼저 선택된 순서대로 차례로 적용된다. Derivative를 제외한 나머지 알고리즘들의 중복 적용은 제한되며, MSC와 Baseline의 동시 사용도 제한된다. 각 알고리즘의 종류와 적용 방법은 다음과 같다.

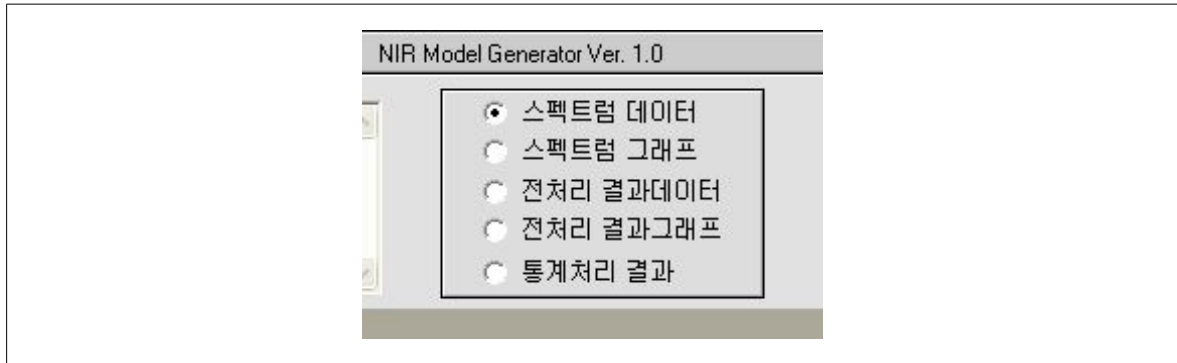
MSC : Multiplicative Scatter Correction. ‘다분산보정’ 이라고 한다. 검사 대상에 불균일한 요소들이 포함되어 스펙트럼의 편차가 발생할 때 사용할 수 있다.

Derivative : 스펙트럼을 미분한다. Y축의 변화에서 오는 오차를 보정할 수 있다. GAP을 조정할 수 있으며, GAP은 미분할 단위 길이를 나타낸다.

Smoothing : 스펙트럼을 평활화한다. 노이즈로 인한 스펙트럼의 불필요한 피크 등을 제거

할 때 사용한다. GAP은 평활화할 단위 길이를 나타낸다.

Baseline : 스펙트럼의 기준점을 설정한다. 피크가 한쪽 방향으로만 있을 경우 효과적인 결과를 기대할 수 있다.

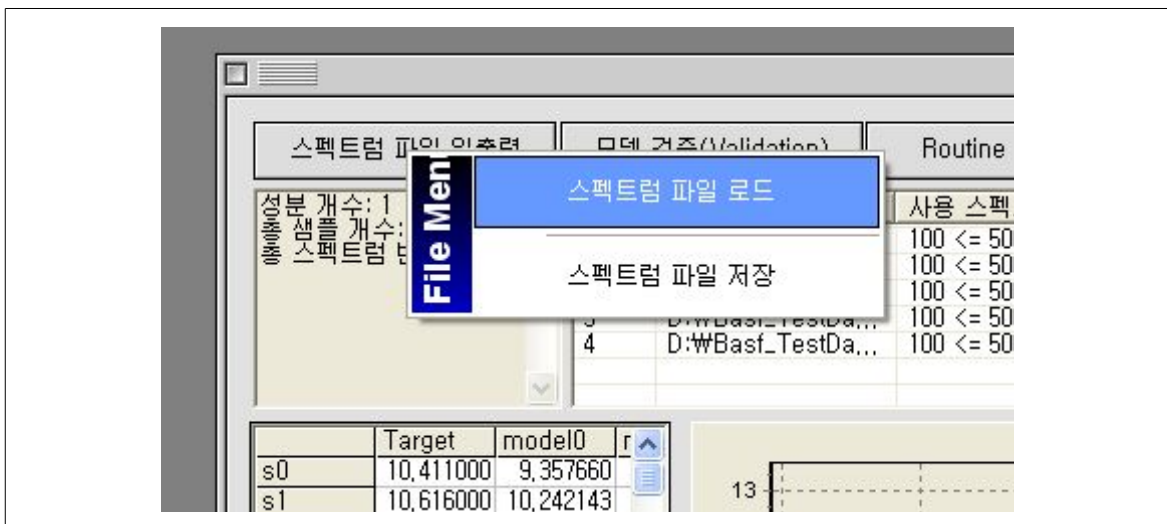
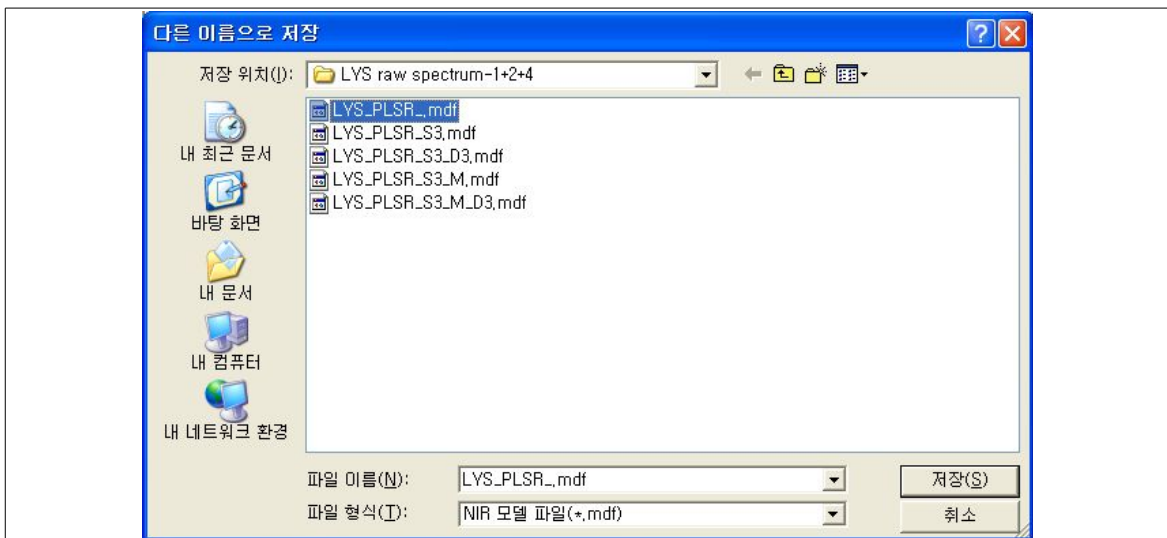
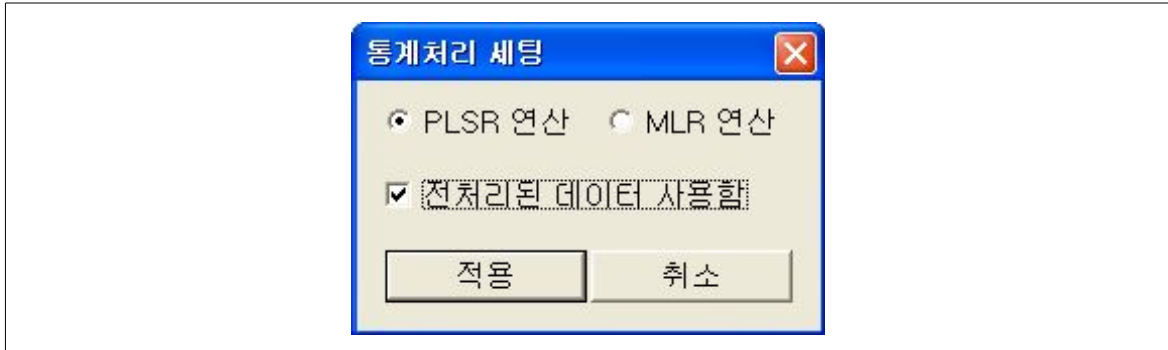


MLR 및 PLSR 통계처리 방법을 사용하여 모델을 생성한다. 전처리된 데이터를 사용할 때는 '전처리된 데이터 사용함' 을 선택하여 사용할 수 있다. 각 알고리즘의 특징과 사용법은 다음과 같다.

- MLR : Multiple Linear Regression. 다중 선형 회귀분석 이라고 한다. 샘플의 개수가 사용할 스펙트럼의 개수보다 많아야 사용가능하며, 특히 성분이 중첩되지 않은 스펙트럼에서 효과적이다.
- PLSR : Partial Least Square Regression. 부분 최소 자승 회귀분석 이라고 한다. 일반적으로 MLR보다 많이 사용되며 성분이 스펙트럼에 중첩되었을 경우 효과적이다. 파라메타 세팅에서 Factor를 설정해야 한다. Factor는 '주성분의 개수'를 의미하며 사용할 스펙트럼의 개수보다 많을 수 없다. 일반적으로 20 정도가 최적이다.

통계처리까지 완료하였으면 모델이 생성되며, 이 모델은 파일로 저장할 수 있다. 모델 파

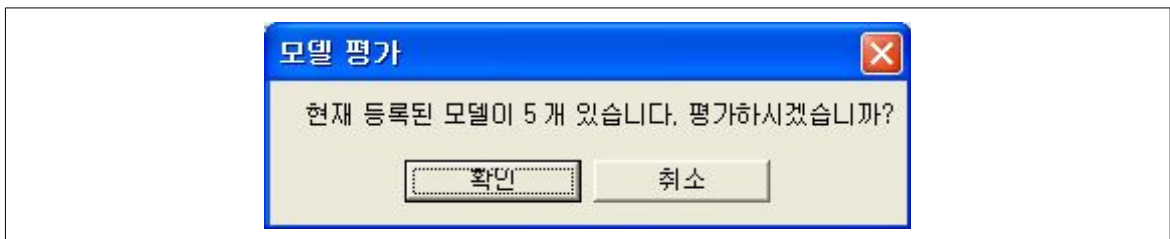
일의 확장자는 '*.mdf' 이며, 차후 NIR Model Validator 프로그램이나 OCA-1000등 온라인 프로그램에서 읽어들이어 바로 사용할 수 있다.



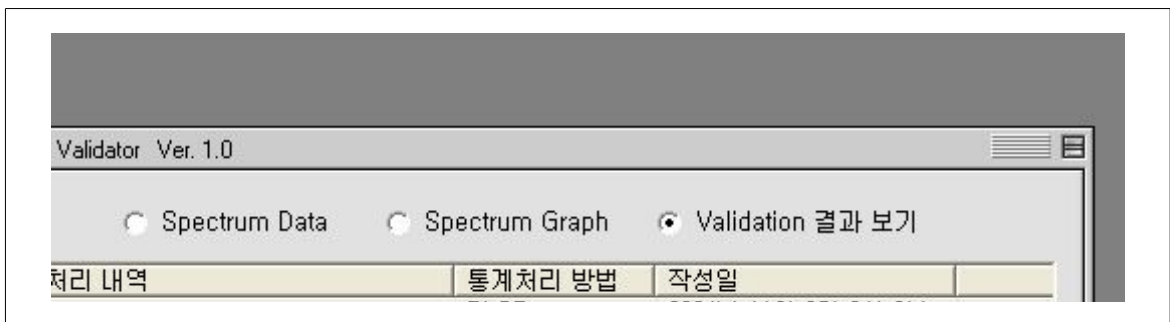
모델 창에서 마우스의 우측 버튼을 누르면 ‘새 모델 파일 추가’ 메뉴와 ‘모델 파일 삭제’ 메뉴가 생성되며, 구체적인 내용은 다음과 같다.

- 새 모델 파일 추가 : 선택하면 모델 파일을 선택할 수 있으며 NIR Model Generator에서 제작한 ‘*.mdf’ 모델 파일을 선택하여 로드할 수 있다.
- 모델 파일 삭제 : 이미 로드된 모델 목록 중 중 제거하기 원하는 모델을 선택하고 마우스 우측버튼을 눌러 ‘모델 파일 삭제’를 선택하면 모델 파일을 메뉴에서 제거할 수 있다.

모델 분석 버튼을 누르게 되면 데이터 창에 로딩된 스펙트럼을 차례대로 분석한다. 분석 순서는 등록된 모델 파일의 순서대로이며, 분석 결과는 결과창에 나타나게 된다. 가장 위의 그래프가 LC데이터이며 그 다음에 모델 순서대로 데이터가 보여지게 된다.



분석된 결과데이터를 텍스트파일(*.txt) 형태로 저장할 수 있으며, 이 파일을 Excel등에서 읽어 들일 수 있다. 차트 오른쪽 상단에 ‘결과값을 txt 파일로 저장하기’ 라는 버튼을 클릭하면 분석 결과를 저장할 수 있다. 다음과 같은 3종류의 차트를 선택하여 볼 수 있다.



온라인 NIR 모니터링 프로그램 OCA-1100은 스펙트로메타와 연동되어 실시간으로 성분 모니터링을 할 수 있도록 제작된 프로그램이다. 앞서 NIR Model Generator를 이용하여 제작된 모델파일(*.mdf)을 로드하여 스펙트럼만 측정하면 바로 구동이 가능하다. OPC서버를 이용하여 PLC와 데이터를 주고받을 수 있다. 사용 환경은 Microsoft Windows 2000/XP, Pentium-3 이상 PC 권장, 200MB 이상의 하드디스크 용량, KEPServerEx OPC 클라이언트 서버 (MODBUS Unsolicited Serial 프로토콜 사용), RS422 통신 컨버터 사용한다. 복제 방지용 하드키 사용하는데, OCA-1100을 구동하기 위해서는 Parallel타입의 하드키가 필요하며 하드키가 꽂혀 있는 상태에서만 모델 로딩이 가능하다. 주의할 점은 하나의 컴퓨터에 USB타입 하드키와 Parallel타입 하드키를 동시에 꽂게 되면 Parallel타입 하드키가 동작하지 않게 된다. 따라서 NIR Model Generator / NIR Model Validator를 사용하고서 OCA-1100을 같은 컴퓨터에서 구동하려면 구동하기 전에 반드시 USB타입 하드키를 빼야 한다. OCA-1100 프로그램을 재 설치하려면 KepServerEx를 비롯한 많은 구성요소들을 설치하고 세팅 하여야 한다.

초기화면은 다음과 같이 구성한다.

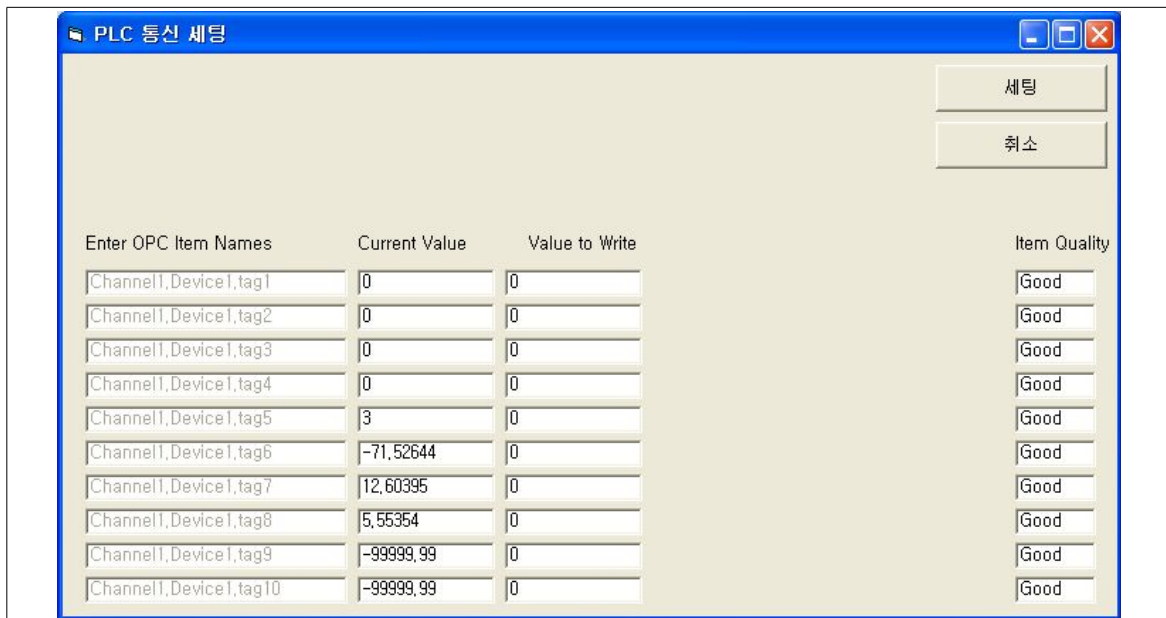
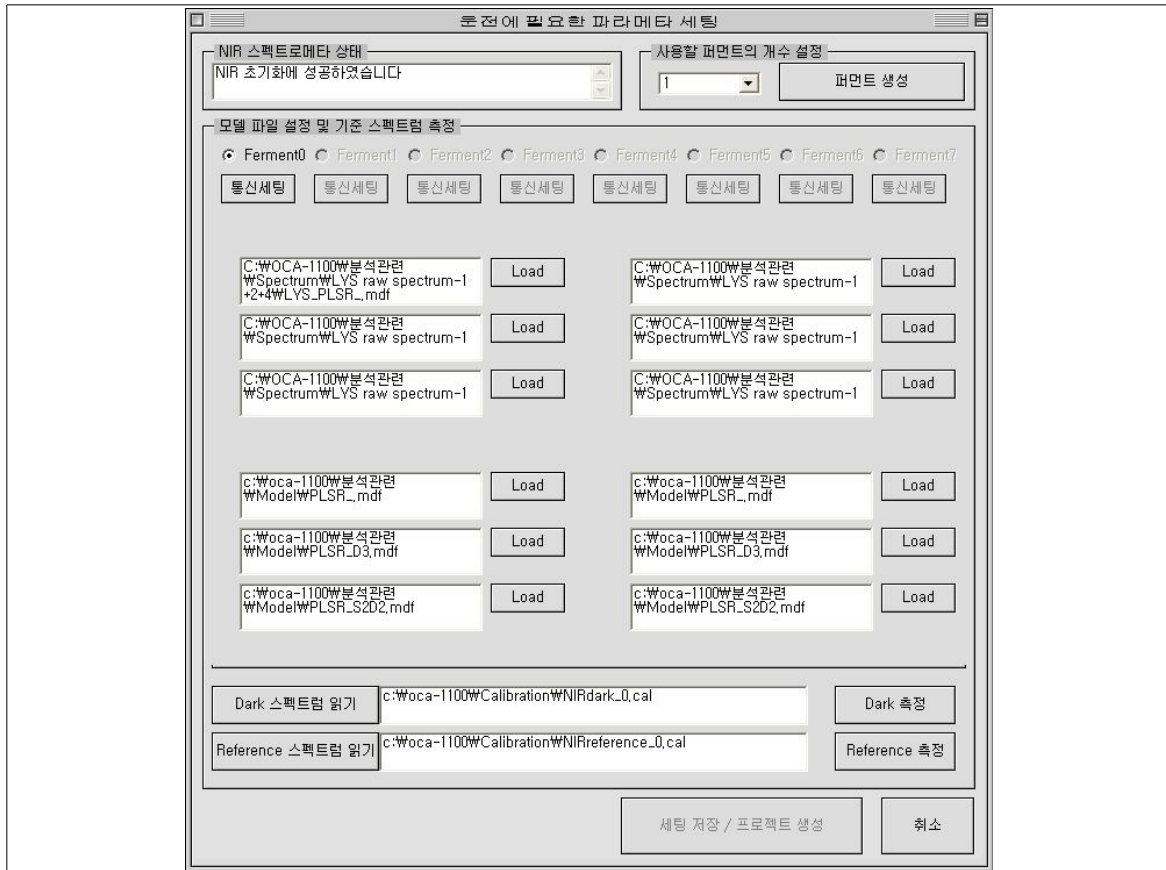
- 상단부 메뉴 : 시스템 세팅 및 구동에 필요한 옵션들을 선택할 수 있다.
- 하단부 상태창 : 시스템의 상태를 모니터할 수 있다. 좌측부터 세팅상태 - 운전상태 - 현재 측정 탱크 - 현재시간 - 에러메시지 순으로 표시된다.

OCA-1100을 구동하기 전에 파라메타 세팅을 실시한다. 세팅 화면의 구성은 다음과 같다.

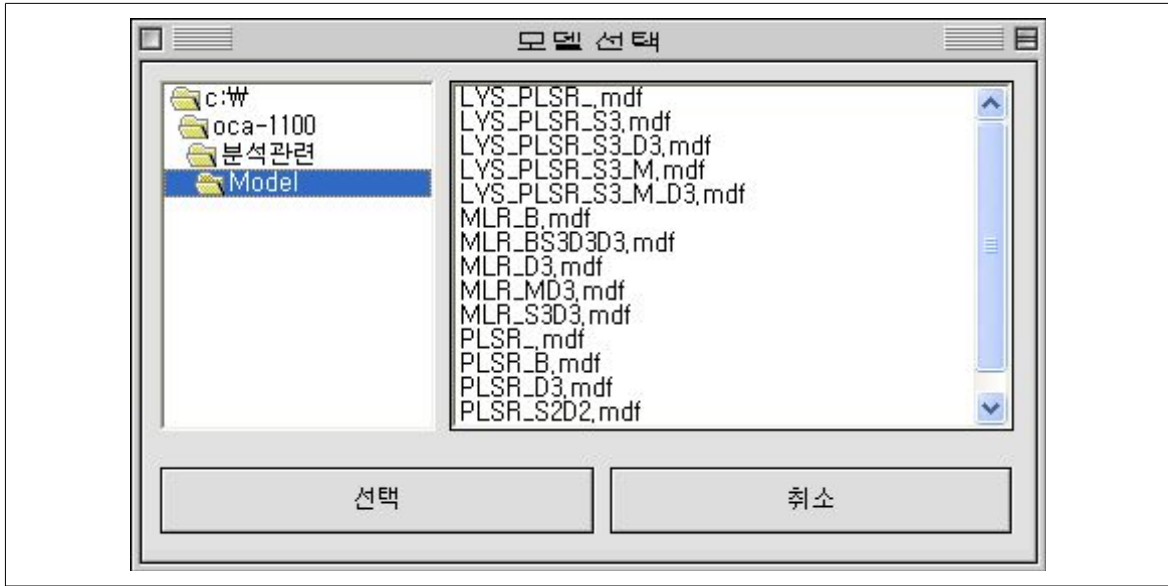
- NIR 스펙트로메타 상태: NIR 분석기의 초기화 및 운전 상태를 디스플레이 한다.
- 사용할 퍼먼트의 개수 설정: 사용할 공정의 개수를 설정하고 각 공정에 해당하는 탱크 및 운전값들을 생성한다. 초기값은 1에 고정되어 있으며 차후 라인을 증설 시에 업그레이드하여 최대 8개 까지의 공정을 관리할 수 있다.
- '퍼먼트 생성' 버튼을 누르면 공정이 생성된다.

모델 파일 설정 및 기준 스펙트럼 측정은 Ferment0 ~ Ferment7 까지 설정 가능한 공정을 선택한다. 공정을 선택하면 공정에 관계되어 저장되었던 값들이 자동으로 읽혀진다.

- 통신 세팅: OPC 서버를 초기화하여 PLC와 연결한다.



- Load : 모델 파일을 선택한다(*.mdf 포맷).



- Dark / Reference 측정: 기준 스펙트럼을 측정하고 파일로 저장한다.

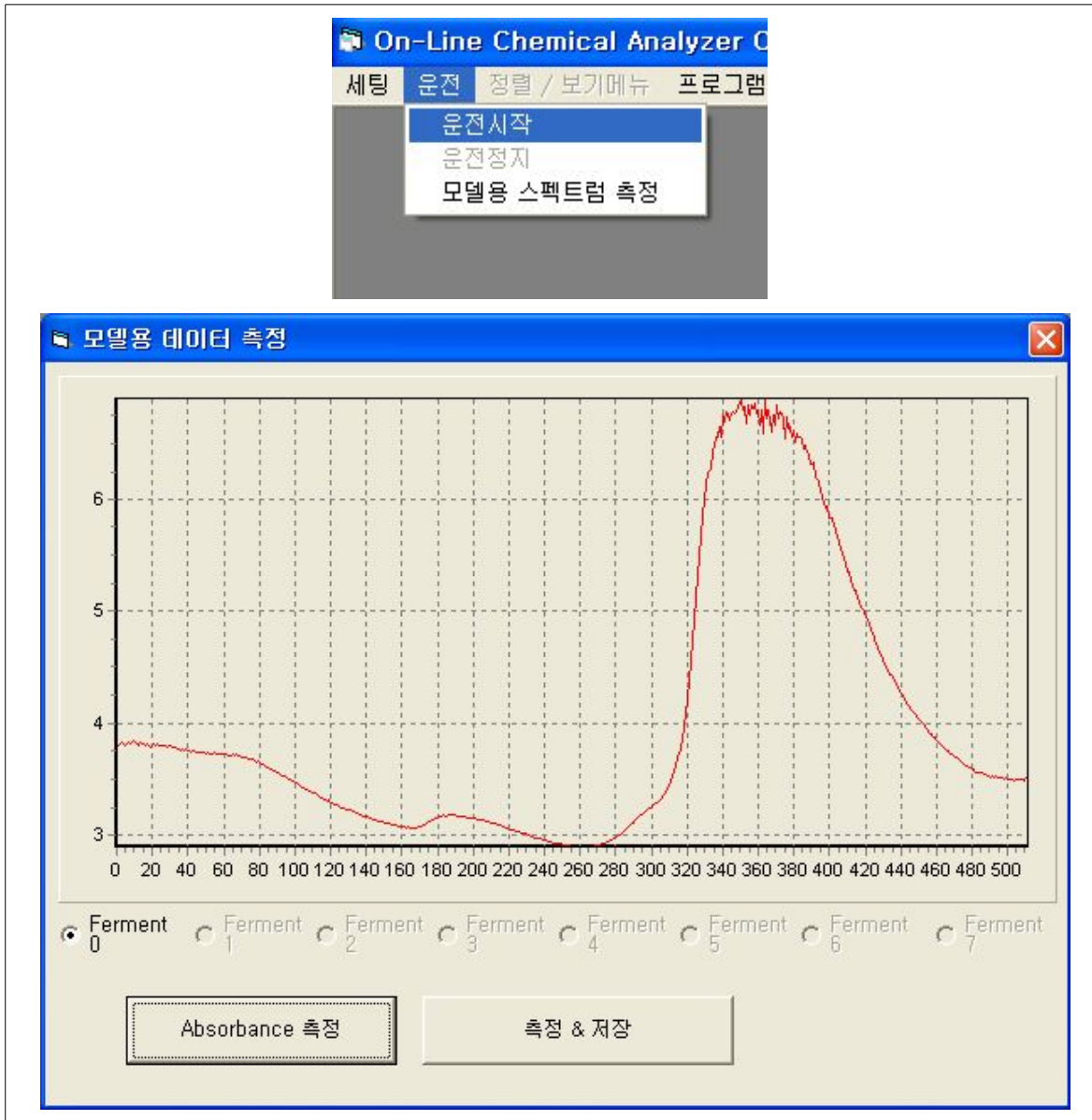
측정 파일은 'C:\OCA-1100\Calibration' 폴더에 저장되며, NIRdark_0.cal 또는 NIRreference_0.cal 형식으로 저장된다. 기준값 측정은 매번 운전시마다 할 필요는 없으며, 새로운 캘리브레이션 시에 한번만 수행하면 된다.

- Dark / Reference 스펙트럼 읽기: 기준 스펙트럼 *.cal 파일을 읽어들인다.

앞서 측정한 캘리브레이션 파일을 선택해 주면 된다. 이 파일은 시스템이 매번 시작될 때마다 로드되어 측정 기준값으로 사용된다.

- 세팅 저장 / 프로젝트 생성: 설정한 세팅값을 적용하고 자동운전을 준비한다.

시스템을 세팅완료하면 자동운전 및 모델용 스펙트럼을 측정할 수 있다. 모델용 스펙트럼은 NIR Model Generator에서 통계모델을 만들기 위해 스펙트럼을 수동 측정할 때 사용한다.



먼저 각 공정에 해당하는 분석기를 선택하기 위해 Ferment0 ~ Ferment7 중 하나를 선택한다.

- Absorbance 측정: 스펙트럼을 측정한다. 파일로 저장하지는 않는다.
- 측정 & 저장: 스펙트럼을 측정하고 파일로 저장한다.

스펙트럼은 'C:\OCA-1100\모델용_스펙트럼' 폴더에 Mchannel_0.txt 와 같은 형태로 저장된다. 이 파일은 NIR Model Generator나 NIR Model Validator에서 바로 읽을 수 있다.

시스템을 세팅완료하면 자동운전 및 모델용 스펙트럼을 측정할 수 있다. 메뉴의 '운전시작'을 선택하면 자동운전을 시작하고, '운전정지'를 선택하면 자동운전을 중단한다.

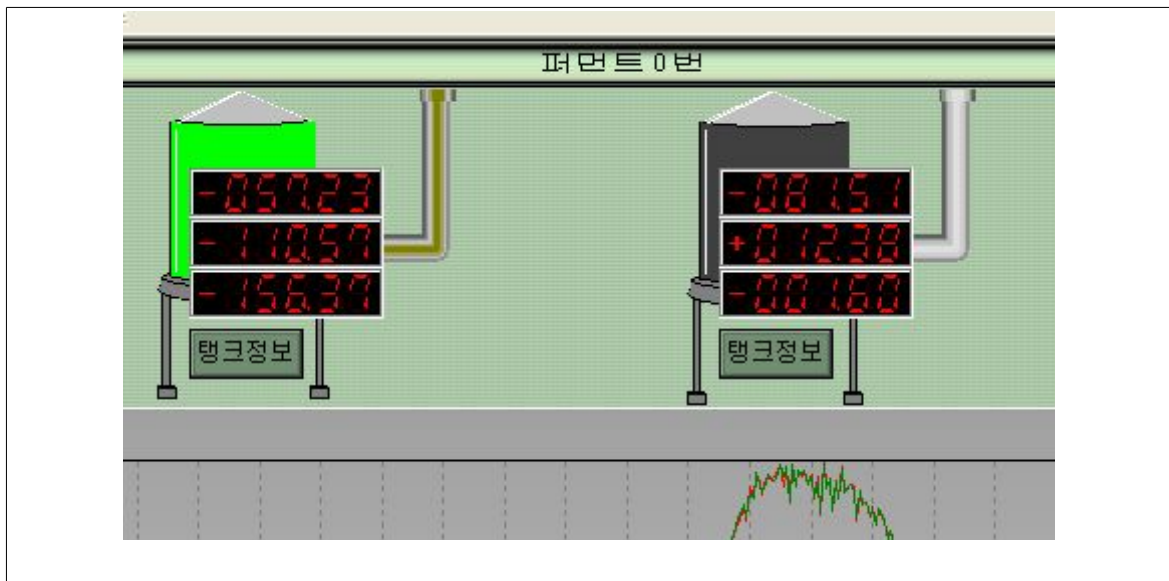
자동운전을 시작할 때는 측정 데이터를 저장하기 위하여 히스토리 경로를 선택 하여야 한다.

히스토리는 'C:\OCA-1100\History'의 하위 경로로 생성되며, 새로운 로그 폴더를 생성하기 위해서는 폴더 이름을 입력하고 '데이터로그 폴더 생성' 버튼을 누른다.

원하는 폴더를 선택하면 '적용' 버튼이 활성화되어 히스토리를 적용할 수 있다.

히스토리 파일은 '퍼먼트(0)_탱크(0).txt' 형식으로 저장되며, 측정시간, 데이터0~2 순으로 저장된다.

자동운전시 OCA-1100은 PLC와 통신하며 샘플을 측정한다. 측정중인 탱크는 깜박거리게 되며, 측정 결과값은 탱크에 부착된 디스플레이에 표시된다.



자동운전 중 사용자는 '정렬 / 보기메뉴'를 통하여 스펙트럼 그래프, 데이터 그래프, 데이터 히스토리 등을 선택하여 볼 수 있다.

- 스펙트럼 그래프 보기 : Absorbance 스펙트럼이 디스플레이 된다.
- 정렬하기 : 공정이 여러 개인 경우 디스플레이 창을 정렬한다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

전분당을 생산하는 액화-당화-정제 등의 공정은 연속공정으로 이루어져 있을 뿐만 아니라 생산되는 전분당의 종류도 다양하여 수작업 또는 Off-line 공정에 여러 가지 문제점이 발생하고 있는데 전분당의 종류가 다양하여 생산공정을 제어하기가 어려우며, 생산과정에서 품질 또는 성분기준을 준수하기 위하여 실시간으로 측정이 불가능하며, 시료 측정에 필요한 인력이 요구되며, 시료 채취-전처리-측정-분석-제어에 요구되는 시간이 많이 소요되며, 시료 채취과정에서 전체 시료에 오염이 발생 가능성이 높으며, 생산공정의 효율 및 수율이 저하되어 불필요한 에너지가 발생되고 있다.

따라서, 본 연구에서 개발한 In-site 자동제어시스템은 시료의 채취에서부터 생산공정의 제어가 일괄 처리가 가능하며, 전분당의 성분 분석시간을 최대한 단축이 가능하며, 시료 채취, 측정, 분석 및 제어 등 전체 분석시간도 단축되며 실시간 감시가 가능하며, 1회 측정으로 시료에 포함되어 있는 다수의 성분을 동시에 측정이 가능하며, 생산시간 및 인력을 절감할 수 있으며, 전분당의 품질향상이 기대되며, 생산공정의 효율 및 수율 향상이 기대되며, 에너지 절감 효과를 기대되며, 관련 자료의 데이터베이스화가 가능하며, 유지보수가 쉽고, 관련자의 교육자료로 활용하여 기술 획득 및 향상이 기대된다.

3년의 연구기간동안 논문발표 2건, 특허출원 1건, 유상기술이전 1건을 완료하였으며, 현재 특허출원 1건과 논문게재 2건을 준비중에 있다.

향후 본 연구결과를 토대로 전분당 생산공정에 적용하기 위하여 상용화 및 사업화를 실시하고 있으며, 금년부터 사업화 실적을 기대하고 있다.

또한, 전분당뿐 만 아니라 식품 등의 첨가물 생산에도 적용할 수 있도록 신규과제의 발굴도 가능할 것으로 기대한다.

따라서, 본 연구는 주관기관, 협동기관 및 참여기업의 성실한 연구를 토대로 목표한 연구결과를 충분히 달성하였다고 판단되며, 향후 사업화를 위해 지속적으로 기술협의를 실시할 계획이다.

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

본 연구에서는 전분당 생산공정에서 적용할 수 있는 In-site 자동제어시스템의 분광분석기, 광케이블, 컨트롤러, 광분배기 및 제어/분석 프로그램을 개발하여 시작품 및 본기의 제작과 현장성능 평가를 통해 산업화를 위한 기술을 개발하여 아래와 같은 주요 연구개발 성과를 달성하였거나, 추진중에 있다.

관련 연구에 대하여 논문발표 2건을 수행하였다.

주요 핵심기술인 전분당 실시간 분광분석장치 및 분광분석방법은 특허를 출원(출원번호 10-2010-0139091, 2010년 12월)하였다.

상용화를 위하여 참여기업인 센서아이와 전분당 실시간 분석기술에 대하여 유상기술이전(2011년 12월)을 실시하였다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

근적외선을 이용한 비파괴 품질측정에 관한 연구는 90년대 초반 실험실용 분광광도계를 이용하여 농식품의 내부 품질인자를 예측하는 연구에서 분광광도계의 소형화 및 고성능화에 따라 현장에서 실시간 비파괴 성분분석이 가능한 농식품의 온라인 품질측정 시스템 개발에 관한 연구가 진행되고 있다. 또한 최근에는 근적외선 스펙트럼이 실시간 정량분석이 가능한 장점을 이용하여 석유 정제 공정, 합성수지의 제조 공정 등의 산업분야에서 펙틴(Pectin) 및 전분당(Starch sugar) 등의 농식품 생산 공정까지의 다양한 분야에서 공정 모니터링 및 제어를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

당 발효 및 농축공정의 온라인 모니터링 및 제어를 위해서는 포도당, 과당, 자당의 비파괴 농도 측정을 위한 최적 예측모델 개발을 통한 온라인 품질측정 시스템 개발과 수율 향상 및 생산비 절감을 위한 공정 제어 알고리즘 개발이 필요하다. 당 발효 및 농축공정의 In-site 농도 측정 시스템에 관한 연구는 미비한 실정이므로 본 연구에서는 문헌 연구로 Choi(2010)의 연구사례를 중심으로 일반적인 당의 농도 예측 모델 개발과 온라인 농도 측정이 가능한 In-site 공정 모니터링 시스템에 관하여 조사하였다.

제 7 장 참고문헌

1. AOAC, Official methods of analysis. 15th ed. 1990. Association of official analytical chemists, washington, DC., pp. 777-784
2. Bhattacharya K.R. and Sowbhagya C.M. 1976. Technical note: An alkali degradation test and an alcoholic alkali bran-staining test for determining the approximate degree of milling of rice. J. fd echnol., 11:309-312
3. Bourne M.C. 1978. Texture profile analysis. Food Technology 32(7):62-66
4. Yadav B.K., and Jindal V.K. 2001. Monitoring milling quality of rice by image analysis. Computers and Electronics in Agriculture 33:19-33
5. Yan T.Y. and Chung J.H. 2004. Development of an internet-based monitoring system of a rice processing complex. J. of Biosystems Engr., 29(3):243-250
6. Bellon, V., J. L. Vigneau, and M. Leclercq. 1993. Feasibility and performance of a new, multiplexed, fast and low cost fiber-optic NIR spectrometer for the on-line measurement of sugar in fruit. Applied Spectroscopy 47():1079-1083.
7. Brennan, D., J. Alderman, L. Sattler, B. O'Connor, and C. O'Mathuna. 2003. Issues in development of NIR micro spectrometer system for on-line process monitoring of milk product. Measurement 33(1):67-74.
8. Corbella, E., and D. Dozzolino. 2005. The use of visible and near infrared spectroscopy to classify the floral origin of honey samples produced in Uruguay. Journal of Near Infrared Spectroscopy 13(2):63-68.
9. Davies, A. M. C., B. Radovic, T. Fearn, and E. Anklam. 2002. A preliminary study on the characterisation of honey by near infrared spectroscopy. Journal of Near Infrared Spectroscopy 10(2):121-135.
10. Downey, G., V. Fouratier, and J. D. Kelly. 2003. Detection of honey adulteration by addition of fructose and glucose using near infared tranflectance spectroscopy. Journal of Near Infrared Spectroscopy 11(6):447-456.
11. Giangiacomo, R. 2006. Study of water-sugar interactions at increasing sugar concentration by NIR spectroscopy. Food Chemistry 96:371-379.
12. Kawano, S., H. Watanabe, and M. Iwamoto. 1992. Determination of sugar content in intact peaches by near infrared spectroscopy with fiber optics in interactance mode.

- J. Jpn. Soc. Hort. Sci. 61(2):445–451.
13. Kawasaki, M. S. Kawamura, M. Tsukahara, S. Morita, M. Komiya, and M. Natsuga. 2008. Near–infrared spectroscopic sensing system for on–line milk quality assessment in a milking robot. *Computers and Electronics in Agriculture* 63(1):22–27.
 14. Kelly, J. D., C. Petisco, and G. Downey. 2006. Potential of near infrared transmittance spectroscopy to detect adulteration of Irish honey by beet invert syrup and high fructose corn syrup. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 14(2):139–146.
 15. Mark, A., Arnold, G., and W. Small. 1990. Determination of Physical levels of glucose in an aqueous matrix with digital filtered fourier transform near–infrared spectra. *Analytical Chemistry* 62(14), 1457.
 16. Marquez, J., M. Diaz, and P. Reguera. 2005. Using optical NIR sensor for on–line virgin olive oils characterization. *Sensors and Actuators* 107(1):64–68.
 17. McGlone, V. A., P. J. Martinsen, C. J. Clark, and R. B. Jordan. 2005. On–line detection of brownheart in Braeburn apples using near infrared transmission measurements. *Postharvest Biology and Technology* 37(2):142–151.
 18. Muller, U. A., Mertes, B., Fischbacher, C., Jagemann, K. U., and Danzer, K. 1997. Non–invasive blood glucose monitoring by means of near infrared spectroscopy : methods for improving the reliability of the calibration models. *Int. J. Artif. Organs* 20, 285.
 19. Namkung, H. K., Y. B. Lee, and H. I. Chung. 2008. Improving prediction selectivity for on–line near–infrared monitoring of components in etchant solution by spectral range optimization. *Analytica Chimica Acta* 606(1):50–56.
 20. Osborne, B. G., T. Fearn, and P. H. Hindle. 1993. *Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis*. Longman Scientific & Technical.
 21. Pan, S., Hoel, C., Mark, A., Arnold, G., and W. Small. 1996. Near–infrared spectroscopic measurement of glucose in a protein matrix. *Analytical Chemistry* 68, 1124.
 22. Pedro, A., M., and K., M., M., C., Ferreira. 2007. Simultaneously calibrating solids, sugars and acidity of tomato products using PLS2 and NIR spectroscopy. *Analytica Chimica Acta* 595:221–227.

23. Qiu, P. Y., H. B. Ding, Y. K. Tang, and R. J. Xu. 1999. Determination of chemical composition of commercial honey by near-infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 47(7):2760-2765.
24. Rodriguez-Saona, L. E., F., S., Fry., M., A., McLaughlin., E. M. Calveyb, 2001. Rapid analysis of sugars in fruit juices by FT-NIR spectroscopy. *Carbohydrate Research* 336:63-74.
25. Small, W., Arnold, G., and Marquardt, L., A. 1993. Strategies for coupling digital filtering with partial least squares regression : application to the determination of glucose in plasma by Fourier transform near-infrared spectroscopy. *Analytical Chemistry* 65(22), 3279.
26. Tewari, J. C., Vivechana D., Chob, B., K., MalikcM K., A. 2008. Determination of origin and sugars of citrus fruits using genetic algorithm, correspondence analysis and partial least square combined with fiber optic NIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A* 1386-1425.
27. Ward, H. W., F. E. Sistare. 2007. On-line determination and control of the water content in a continuous conversion reactor using NIR spectroscopy. *Analytica Chimica Acta* 595(1):319-322.
28. Wold, S., H. Antti, F. Lindgren, and J. Ohman. 1998. Orthogonal signal correction of near-infrared spectra. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 44:175-185.
29. 김재민. 2003. 광학기술을 이용한 휴대용 과일품질 판정기 개발 및 사업화 결과보고서. 한국산업기술평가원.
30. 김재민. 2004 근적외선 분광기술을 이용한 휴대용 벌꿀 품질측정장치 개발. 2004. 중소기업 기술혁신개발 사업 최종보고서.
31. 김종훈. 2001, 벌꿀 채밀 기계 및 등급장치 개발. 농림기술개발 사업 최종보고서.
32. 김효진. 우영아. 장수현. 조창희. 1998. 근적외선 분광법을 이용한 비침투적 혈당 분석법 개발에 관한 기초 연구. *Analytical Science & Technology* 11(1):1-7.
33. 백주현, 강나루, 우영아, 김효진. 2003. 세가지 방식의 근적외선 분광분석기를 이용한 포도당 수용액의 측정. *약학회지* 47(6):461-468.
34. 안지원. 2002. 근적외선분광분석법을 이용한 피부수분 측정. 동덕여자대학교 대학원 석사학위논문.

35. 오은경. 1992. 식품의 근적외선 반사분광분석법에서 균질의 정도가 흡광도에 미치는 영향 및 수작적 처리방법에 관한 연구. 한국식품과학회 24(5):408-413.
36. 이강진, W. R. Hruschka, J. A. Abbott, 노상하, B. S. Park. 1998. 근적외선을 이용한 사과와 당도예측(I) -다중회귀모델-. 한국농업기계학회지 23(6):561-570.
37. 이강진, W. R. Hruschka, J. A. Abbott, 노상하, B. S. Park. 1998. 근적외선을 이용한 사과와 당도예측(II) -부분최소제곱 및 인공신경회로망 모델-. 한국농업기계학회지 23(6):571-582.
38. 전계진, 황인덕, 조혜민, 한상준, 윤길원. 2002. 근적외선 반사를 이용한 인체 팬텀의 글루코즈 농도 측정. Optical Society of Korea Summer Meeting 2002 250-251.
39. 정희일, 김효진. 2000. 근적외선 분광법의 원리. 한국분석과학회 13(1):1-13.
40. 조현중, 하영래. 2002. 근적외선 분광분석법을 이용한 벌꿀의 품질평가. 한국식품과학회지 34(3):356-360.
41. 최규홍, 이강진. 1998. 근적외선을 이용한 과일의 당도측정 기술. 농산물 비파괴 품질평가 기술개발에 관한 국제세미나 발표자료. 농진청 농업기계화연구소 pp.91-123.
42. 최창현, 김기성. 2008. 젓소 원유의 실시간 휴대용 품질관정 시스템 개발. 농림수산식품부 최종 연구보고서.
43. 최태현. 2008. 근적외선을 이용한 당발효 및 농축공정 in-site 농도측정시스템. 성균관대학교 대학원 박사학위논문.
44. 황인근. 2000. VIS/NIR 분광 분석법에 의한 사과(후지)의 온라인 당산도 선별 시스템 개발. 서울대학교 대학원 박사학위논문.
45. 황인근, 노상하. 1998. 가시광 및 근적외선 스펙트럼에 의한 후지사과의 실시간 당도관정. 한국농업기계학회 1998년도 동계 학술대회 논문집 36(1):368-373.

주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.